

TEXTE

140/2024

Abschlussbericht

Prozessintegrierte Maßnahmen und alternative Produktionsverfahren für eine umweltschonendere Herstellung von Chemikalien

Kurztitel: Umweltschonendere Herstellung von Chemikalien (UpChem)

von:

Marian Rosental, Thomas Fröhlich, Axel Liebich, Tobias Deprie, Kalle Hartleif, Marvin Schock
Institut für Energie- und Umweltforschung gGmbH, Heidelberg

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 140/2024

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3719 53 302 1
FB001387

Abschlussbericht

Prozessintegrierte Maßnahmen und alternative Produktionsverfahren für eine umweltschonendere Herstellung von Chemikalien

Kurztitel: Umweltschonendere Herstellung von
Chemikalien (UpChem)

von

Marian Rosental, Thomas Fröhlich, Axel Liebich, Tobias
Deprie, Kalle Hartleif, Marvin Schock
Institut für Energie- und Umweltforschung gGmbH,
Heidelberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Institut für Energie- und Umweltforschung gGmbH
Wilckensstraße 3
69120 Heidelberg

Abschlussdatum:

Oktober 2023

Redaktion:

Fachgebiet III 2.1 Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie,
Feuerungsanlagen
Traute Fiedler, Christopher Proske

Fachgebiet V 3.2 Chemische Industrie und industrielle Feuerungsanlagen
Hans-Jürgen Garvens

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Oktober 2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Prozessintegrierte Maßnahmen und alternative Produktionsverfahren für eine umweltschonendere Herstellung von Chemikalien

Die chemische Industrie ist einer der weltweit größten Industriesektoren und für eine Vielzahl an Produkten und Wertschöpfungsketten praktisch unersetzlich. Doch bereits bei der Chemikalienproduktion können Umweltbelastungen auftreten. Produktionsprozesse benötigen viel Energie und Rohstoffe, setzen eventuell gefährliche Stoffe ein, können Emissionen von Treibhausgasen und von Schadstoffen in Luft, Gewässer und Böden verursachen, es entstehen Abwässer und teils gefährliche Abfälle.

Ziel des Forschungsprojektes ist es, Informationen zum aktuellen Stand der Techniken sowie zu in Entwicklung befindlichen erfolgversprechenden prozessintegrierten Maßnahmen bzw. alternativen Produktionsverfahren zur umweltfreundlicheren Herstellung von Chemikalien in Deutschland zu erhalten. Im Vordergrund der Untersuchungen stehen die jeweils betrachteten Produktionstechniken für Chemikalien und die Umweltaspekte der Industrieemissions-Richtlinie (IER) Anhang III.

Aufstrebende und teils etablierte Techniken sind z. B. die Wasserelektrolyse (H_2 -Herstellung), die „grüne“ Haber-Bosch-Synthese (NH_3 -Herstellung), die Reifenpyrolyse zur Herstellung von Industrieruß, Methanol-to-Olefins (MTO) & -Aromatics (MTA) sowie Fischer-Tropsch-Verfahren. Auch durch die Elektrifizierung von Steamcrackern oder den Einsatz alternativer Feedstocks können Olefine und Aromaten umweltfreundlicher hergestellt werden. Weitere Umweltentlastungspotenziale ergeben sich bei alternativen Verfahren für die Herstellung anderer Chemikalien, wie durch chlorfreie Verfahren, z. B. für die Produktion von Propylenoxid und Polycarbonaten, ebenso durch allgemeine Ansätze für umweltschonendere Synthesen. Beim Einsatz großer Mengen an „grünem“ Strom hat das Thema flexibler Betrieb von Anlagen höhere Bedeutung als bisher.

Abstract: Process-integrated measures and alternative production methods for a more environmentally friendly production of chemicals

The chemical industry is one of the world's largest industrial sectors and is virtually irreplaceable for a wide range of products and value chains. However, even the production of chemicals can have an impact on the environment. Production processes require a lot of energy and raw materials, potentially use dangerous substances, can cause emissions of greenhouse gases and pollutants into the air, water and soil, and generate wastewater and sometimes hazardous waste.

The aim of the research project is to obtain information on the current state of the art and on promising process-integrated measures or alternative production methods currently under development for the more environmentally friendly manufacture of chemicals in Germany. The focus of the investigations is on the respective chemical production techniques under consideration and the environmental aspects of the Industrial Emissions Directive Annex III.

Emerging and partly established techniques include water electrolysis (H_2 production), "green" Haber-Bosch synthesis (NH_3 production), tire pyrolysis for the production of industrial carbon black, methanol-to-olefins (MTO) & -aromatics (MTA) and Fischer-Tropsch synthesis. Olefins and aromatics can also be produced in a more environmentally friendly way by electrifying steam crackers or using alternative feedstocks. Further environmental relief potential is offered by alternative production methods for chemicals such as chlorine-free processes, e.g. for the production of propylene oxide and polycarbonates, as well as general approaches to environmentally friendly synthesis. When using large amounts of "green" electricity, the topic of flexible operation of plants has greater significance than before.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	20
Tabellenverzeichnis.....	25
Abkürzungsverzeichnis.....	33
Zusammenfassung.....	39
Summary	52
1 Einleitung.....	65
2 Methodik der Bearbeitung der Studie und Bewertung der Techniken.....	70
2.1 Metastudie und weitere Recherche zu alternativen Herstellungsverfahren sowie prozessintegrierten Maßnahmen mit Umweltentlastungspotenzialen	70
2.1.1 Ausgewählte Studien für die Metastudie	70
2.2 Bewertung der Techniken.....	71
2.2.1 Industrieemissions-Richtlinie Anhang III.....	71
2.2.2 Methodik zur Bewertung der Techniken	72
2.2.3 Legende zur Bewertungsübersicht	75
2.2.4 Zusammenfassende Bewertung der Techniken bezüglich potenzieller Umweltentlastungen	76
2.3 Technische Möglichkeiten zum flexiblen Betrieb von chemischen Produktionsanlagen.....	77
2.3.1 Begriffsdefinitionen und Einflussfaktoren	77
2.4 Definitionen der Effizienz-Begriffe.....	79
2.5 Daten und Unsicherheiten	80
3 Wasserstoff (H ₂)	81
3.1 Dampfreformierung (Referenztechnik)	81
3.2 Wasserelektrolyse.....	83
3.2.1 Alkalische Elektrolyse (AEL) von Wasser.....	89
3.2.1.1 Verfahrensbeschreibung und -Komponenten	89
3.2.1.2 Technologieparameter	91
3.2.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	92
3.2.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	93
3.2.1.5 Umweltaspekte.....	93
3.2.2 Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse / Proton-Exchange-Membrane-Electrolysis (PEM).....	97
3.2.2.1 Verfahrensbeschreibung und -komponenten	97
3.2.2.2 Technologieparameter	98

3.2.2.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	99
3.2.2.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	100
3.2.2.5	Umweltaspekte.....	100
3.2.3	Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE) / Feststoff-Oxid-Elektrolyse (engl. Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC).....	104
3.2.3.1	Verfahrensbeschreibung und -komponenten	104
3.2.3.2	Technologieparameter	107
3.2.3.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	109
3.2.3.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	109
3.2.3.5	Umweltaspekte.....	109
3.2.4	Vergleich technischer Parameter der AEL, PEM und HTE / SOEC sowie kritischer Anlagenkomponenten und Rohstoffe	112
3.2.5	Ökonomische Aspekte – Investitions- und Produktionskosten von Elektrollysetechniken.....	115
3.2.6	Marktentwicklung der Elektrolyse und Potenzialanalyse zu H ₂ -Produktionsmengen ...	120
3.2.7	Abschätzung der THG-Minderungspotenziale durch Wasserelektrolyse	123
3.2.8	Flexibler Betrieb der Wasserelektrolyse.....	128
3.2.8.1	Alkalische Elektrolyse (AEL)	130
3.2.8.2	Polyelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM)	130
3.2.8.3	Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE).....	131
3.2.8.4	Ökonomische Aspekte der Wasserstoffspeicherung.....	132
3.2.9	Umweltentlastungspotenziale der Wasserelektrolyse.....	134
3.3	Methanpyrolyse	135
3.3.1	Verfahrensbeschreibung.....	135
3.3.2	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	136
3.3.3	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	137
3.3.4	Technologieparameter.....	138
3.3.5	Umweltaspekte.....	139
3.3.6	Umweltentlastungspotenziale der Methanpyrolyse	142
3.4	Weitere Synthesen.....	143
3.4.1	Anion Exchange Membrane Electrolysis (AEM) (TRL 6–7).....	143
3.4.2	Kapillar-Elektrolyse (TRL 2–4)	145
3.4.3	Photoelektrokatalytische Synthese (TRL 2–4)	145
3.4.4	Mikrobielle und Photokatalytische Synthese (TRL 3–4)	145
3.4.5	Thermische Synthese (TRL 2–4).....	146

3.4.6	Herstellung von Wasserstoff aus Abwasser oder Abfall.....	146
3.5	Bewertung der Wasserstoffherstellungsverfahren nach IER Anhang III.....	146
3.6	Effizienz von Wasserstoffspeicher- und transportoptionen	151
3.6.1	Komprimierter oder flüssiger Wasserstoff	151
3.6.2	Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC).....	152
3.6.3	Methanol.....	153
3.6.4	Ammoniak.....	153
3.6.5	Übersicht und Diskussion.....	154
4	Ammoniak (NH ₃).....	158
4.1	Haber-Bosch-Verfahren (Referenztechnik).....	158
4.2	Ammoniak via Power-to-X	158
4.2.1	Verfahrensbeschreibung.....	158
4.2.2	Technologieparameter.....	160
4.2.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	162
4.2.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	163
4.2.5	Umweltaspekte	164
4.2.6	Ökonomische Aspekte – Investitions- und Produktionskosten der PtX-NH ₃ -Synthese..	167
4.2.7	Marktentwicklung der Ammoniaksynthese und Potenzialanalyse der Produktionsmengen.....	170
4.2.8	Abschätzung der THG-Minderungspotenziale	173
4.3	Weitere Synthesen.....	176
4.3.1	Plasma-assistierte Synthese (TRL 1–2).....	176
4.3.2	(Photo)elektrochemische Synthese (TRL 1–2).....	177
4.3.3	Mikrobielle Synthese (TRL 1–2)	177
4.4	Bewertung der Ammoniakherstellung nach IER Anhang III.....	177
4.5	Flexibler Betrieb der Ammoniaksynthese.....	180
4.5.1	Herausforderungen bei der Flexibilisierung der Haber-Bosch-Synthese.....	180
4.5.2	Haber-Bosch-Anlagendesigns für den Power-to-Ammoniak-Prozess / Dynamischer Haber-Bosch-Prozess	181
4.5.3	Erhöhung der Flexibilität durch neue Katalysatoren (Labormaßstab).....	185
4.6	Flexibler Betrieb der Luftseparation	186
4.6.1	Prozessregelungsmethoden.....	188
5	Industrieruß / Carbon Black (CB).....	189
5.1	Ofenruß-Verfahren (Referenztechnik).....	189
5.2	Reifenpyrolyse / Recovered Carbon Black (rCB)	190

5.2.1	Verfahrensbeschreibung.....	193
5.2.2	Technologieparameter.....	194
5.2.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	196
5.2.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	197
5.2.5	Umweltaspekte.....	197
5.2.6	Ökonomische Aspekte – Investitions- und Produktionskosten.....	200
5.2.7	Marktentwicklung der Industrierußherstellung und Potenzialanalyse der Produktionsmengen.....	203
5.2.8	Abschätzung der THG-Minderungspotenziale.....	204
5.2.9	Umwelentlastungspotenziale der Reifenpyrolyse.....	206
5.2.10	Bewertung der Industrierußherstellung nach IER Anhang III.....	208
6	Olefine und Aromaten.....	210
6.1	Steamcracker-Prozess (Referenztechnik).....	211
6.1.1	Spaltreaktionen und Reaktionsbedingungen.....	212
6.1.2	Anlagen- und Prozessbeschreibung.....	213
6.1.3	Umweltaspekte der konventionellen Steamcracker.....	216
6.1.3.1	Rohstoffe, Recycling und Produktspektren.....	216
6.1.3.2	Direkte und indirekte Emissionen.....	219
6.1.3.3	Reduktion von Abfällen und Abwässern.....	220
6.1.3.4	Energieeinsatz und -effizienz.....	221
6.2	Referenztechnik und Alternative Herstellungsverfahren für Olefine (Ethylen / Propylen).....	222
6.2.1	Methanol-to-Olefins (MTO).....	223
6.2.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	223
6.2.1.2	Technologieparameter.....	224
6.2.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	225
6.2.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	226
6.2.1.5	Umweltaspekte.....	226
6.2.1.6	Bewertung nach IER Anhang III.....	229
6.2.2	Methanol und Dimethylether zu Propylen (MTP).....	231
6.2.2.1	Umweltaspekte.....	231
6.2.2.2	Treibhausgasneutrale Route.....	232
6.2.2.3	Fazit.....	232
6.2.3	Dimethylether zu Olefinen (DTO).....	232
6.2.3.1	Umweltaspekte.....	232

6.2.3.2	Treibhausgasneutrale Route.....	233
6.2.3.3	Fazit.....	233
6.2.4	Oxidative Kopplung von Methan (OCM).....	233
6.2.4.1	Umweltaspekte.....	234
6.2.4.2	Treibhausgasneutrale Route.....	235
6.2.4.3	Fazit.....	235
6.2.5	Nicht-oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM)	236
6.2.5.1	Umweltaspekte.....	236
6.2.5.2	Treibhausgasneutrale Route.....	237
6.2.5.3	Fazit.....	237
6.2.6	Fischer-Tropsch zu Olefinen (FTO).....	238
6.2.6.1	Umweltaspekte.....	241
6.2.6.2	Treibhausgasneutrale Route.....	241
6.2.6.3	Fazit.....	242
6.2.7	Methylchlorid zu Olefinen (MCTO).....	242
6.2.7.1	Umweltaspekte der oxidativen Chlorierung von Methan zu Chlormethan	244
6.2.7.2	Umweltaspekte der MCTO-Synthese	244
6.2.7.3	Treibhausgasneutrale Route.....	245
6.2.7.4	Fazit.....	245
6.3	Referenztechnik und Alternative Herstellungsverfahren für Aromaten (BTX).....	246
6.3.1	Methanol-to-Aromatics (MTA)	247
6.3.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	247
6.3.1.2	Technologieparameter	247
6.3.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	248
6.3.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	248
6.3.1.5	Umweltaspekte.....	249
6.3.1.6	Bewertung nach IER Anhang III.....	251
6.3.2	Weitere Synthesen – Fischer-Tropsch zu Aromaten (FTA).....	254
6.3.2.1	Umweltaspekte.....	255
6.3.2.2	Treibhausgasneutrale Route.....	256
6.3.2.3	Fazit.....	256
6.4	Elektrisch beheizte Steamcracker	257
6.4.1	Stand der Entwicklung	257
6.4.2	Elektrischer Energiebedarf.....	258

6.4.3	Zusammensetzung und Mengenpotenzial leichter Gase	260
6.4.4	Umwandlungsmöglichkeiten leichter Gase, insbesondere Methan.....	264
6.4.4.1	Separation von Methan und Wasserstoff.....	264
6.4.4.2	Methanpyrolyse.....	265
6.4.4.3	Methanolsynthese aus Methan via Dampfreformierung	265
6.4.4.4	Oxidative Kopplung von Methan (OCM).....	266
6.4.4.5	Nicht-Oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM).....	267
6.4.4.6	Fazit zu Umwandlungsmöglichkeiten von Methan	268
6.4.5	Verbleib des Kohlenstoffs bei alternativer Nutzung der leichten Gase.....	268
6.5	Alternative Feedstocks.....	269
6.5.1	Technische Anforderungen an den Feedstock	270
6.5.1.1	Aufbereitung des Cracker-Feedstocks	271
6.5.1.2	Methoden zur Optimierung des Feedstocks	271
6.5.2	Recycelte Kunststoffe – Nutzung von Pyrolyseöl.....	272
6.5.2.1	Abfallaufkommen und Recyclingquoten	272
6.5.2.2	Motivation	273
6.5.2.3	Pyrolyseprozess	273
6.5.2.4	Praxisnahe Untersuchungen im Pilotmaßstab – Produktzusammensetzung nach der Pyrolyse von Kunststoffen zur Verwendung als Cracker-Feedstock	273
6.5.2.5	Pyrolyse von Altreifen.....	278
6.5.2.6	Realisierbarkeit und Kritik – Konkurrenz zu werkstofflichem Recycling	278
6.5.2.7	Direkte Gewinnung von Olefinen und Aromaten aus Pyrolyseöl.....	279
6.5.2.8	Umweltaspekte.....	281
6.5.2.9	Fazit.....	282
6.5.3	Fischer-Tropsch-Produkte / Synthetisches Naphtha	283
6.5.3.1	Technologiebeschreibung.....	283
6.5.3.2	Aktuelle FT-Projekte und Stand der Entwicklung	285
6.5.3.3	Umweltaspekte.....	286
6.5.3.4	Fazit.....	288
6.5.4	Biomasse	288
6.5.4.1	Bio-Naphtha aus Tallöl.....	289
6.5.4.2	Bio-Naphtha und Propan aus anderen Pflanzenölen	294
6.5.4.3	Pyrolyseöl aus Lignozellulose via Biomassepyrolyse / Hydrothormaler Verflüssigung	298

6.5.4.4	Bio-Naphtha aus Lignozellulose via Biomasse-Vergasung und Fischer-Tropsch-Synthese.....	302
6.5.5	Produktspektrum der Steamcracker bei Nutzung alternativer Feedstocks.....	304
6.6	Treibhausgasneutrale Herstellungsverfahren von Olefinen und Aromaten ohne Steamcracker	308
6.6.1	Verfahren zur Herstellung der Feedstocks	309
6.6.2	Übersicht und Bewertung auf technischer Ebene	310
6.6.3	Umweltentlastungspotenziale von Methanol-to-Olefins und Methanol-to-Aromatics	314
6.7	Mengenpotenziale der Steamcracker-Produkte bei einer Treibhausgasneutralität im Jahr 2045	315
6.7.1	Treibhausgasneutralität 2045.....	315
6.7.2	Nachhaltige Biomassepotenziale – Biogene Rest- und Abfallstoffe.....	316
6.7.3	Abschätzung der Produktionspotenziale von Steamcrackern mit alternativen Feedstocks	321
6.7.3.1	Synthetisches Naphtha auf Basis von CO ₂ und Wasserstoff via Fischer-Tropsch-Synthese.....	323
6.7.3.2	Synthetisches Naphtha auf Basis von Biomethan via Dampfreformierung und Fischer-Tropsch-Synthese.....	324
6.7.3.3	Bio-Naphtha auf Basis von Stroh via Biomassevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese.....	326
6.7.3.4	Pyrolyseöl auf Basis von Stroh via Biomassepyrolyse und Hydrotreatment.....	328
6.7.3.5	Pyrolyseöl auf Basis von Kunststoffen via Pyrolyse (und Hydrotreatment).....	329
6.7.3.6	Übersicht und Einordnung der Rohstoffe bzw. Prozessrouten für Steamcracker – Kritische Diskussion und Bewertung.....	331
6.7.4	Abschätzung und Vergleich der Mengenpotenziale und Energiebedarfe der Steamcracker-Route gegenüber den alternativen Routen MTO und MTA	336
6.7.5	Fazit – Mengenpotenziale von Steamcracker-Produkten mit alternativen Feedstocks und über alternative Routen.....	338
6.7.6	Literaturvergleich mit anderen Studien und Szenarien.....	339
7	Chlor (Cl ₂) – Herstellung, Nutzung und Vermeidungspotenziale	343
7.1	Übersicht Chlorchemie und Produkte.....	343
7.2	Methodik und Auswahl der Prozesse	345
7.2.1	Datenbasis und Berechnungsgrundlagen	345
7.3	Mengenrelevante Verfahren	347
7.4	Alternative Verfahren zur Herstellung relevanter Chemikalien ohne Chlor.....	352
7.4.1	Propylenoxid (PO).....	353

7.4.1.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	353
7.4.1.2	Chlorfreie Verfahren	354
7.4.1.3	Vergleich der Umweltaspekte der Routen zu Propylenoxid (insb. HPPO)	356
7.4.1.4	Umweltentlastungspotenziale des HPPO-Verfahrens	359
7.4.1.5	Fazit	360
7.4.2	Polycarbonat (PC)	360
7.4.2.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	360
7.4.2.2	Chlorfreie Verfahren	361
7.4.2.3	Vergleich der Umweltaspekte	365
7.4.2.4	Umweltentlastungspotenziale des DPC-Schmelzverfahrens	367
7.4.2.5	Fazit	368
7.4.3	Epichlorhydrin (ECH)	369
7.4.3.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	369
7.4.3.2	Vergleich der Umweltaspekte	371
7.4.3.3	Umweltentlastungspotenziale der Epichlorhydrinsynthese aus Glycerin	374
7.4.3.4	Fazit	374
7.4.4	Tetrafluorethylen (TFE) / Polytetrafluorethylen (PTFE)	375
7.4.4.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	375
7.4.4.2	Chlorfreie Verfahren	377
7.4.4.3	Vergleich der Umweltaspekte	380
7.4.4.4	Fazit	382
7.4.5	Polyurethan (PU)	383
7.4.5.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	383
7.4.5.2	Chlorfreie Verfahren	385
7.4.5.3	Zusammenfassung und Vergleich der Umweltaspekte	388
7.4.5.4	Fazit	389
7.4.6	Chlorierte Methan-Derivate	390
7.4.6.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	390
7.4.6.2	Chlorfreie Verfahren und Verfahren mit geringerem Chlorbedarf	391
7.4.6.3	Alternative Lösemittel	393
7.4.6.4	Fazit	394
7.4.7	Silikone	395
7.4.7.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	395
7.4.7.2	Chlorfreie Verfahren	396

7.4.7.3	Fazit.....	397
7.4.8	Titandioxid	397
7.4.8.1	Verfahren unter Verwendung von Chlor	398
7.4.8.2	Chlorfreie Verfahren.....	399
7.4.8.3	Technische Parameter und Rohstoffbedarf.....	400
7.4.8.4	Vergleich der Umweltaspekte	401
7.4.8.5	Fazit.....	402
7.5	Ansätze für zukünftige Techniken hinsichtlich der Vermeidung von Chlor	403
7.5.1	Neue Katalysatoren.....	403
7.5.2	Mikroemulsionen.....	404
7.5.3	Computational Chemistry und Maschinelles Lernen.....	405
7.6	Vermeidbare Chlormengen und abschließende Bemerkungen.....	407
7.7	Flexibilisierungsoptionen der Chlor-Alkali-Elektrolyse	410
7.7.1	Praktisches Flexibilitätspotenzial	410
7.7.2	Lastreduktion mit Kompensation	411
7.7.3	Chlorspeicher	411
7.7.4	Folgeprozesse	412
7.7.4.1	Speicherung von EDC.....	413
7.7.5	Kapazitätserweiterung.....	414
7.7.6	Schaltbare Sauerstoffverzehrelektrode (SVK)	415
7.7.7	Techno-ökonomischer Vergleich verschiedener Flexibilisierungsoptionen der CAE	415
8	Weitere Techniken für die Herstellung von Chemikalien	418
8.1	Synthesegas / Kohlenmonoxid (CO).....	418
8.1.1	Alternativverfahren CO ₂ -Elektrolyse.....	420
8.1.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	420
8.1.1.2	Technologieparameter	421
8.1.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	422
8.1.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	423
8.1.1.5	Umweltaspekte.....	424
8.1.2	Bewertung der Synthesegas-/Kohlenstoffmonoxidherstellung nach IER Anhang III.....	425
8.2	Kohlendioxid (CO ₂)	429
8.2.1	Großtechnische Abscheidung von CO ₂ (Referenztechniken).....	430
8.2.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	431
8.2.1.2	Technologieparameter	433

8.2.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	435
8.2.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	435
8.2.1.5	Umweltaspekte.....	436
8.2.2	Alternativverfahren Abscheidung aus der Luft (Direct Air Capture)	438
8.2.2.1	Verfahrensbeschreibung.....	438
8.2.2.2	Technologieparameter	440
8.2.2.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	441
8.2.2.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	442
8.2.2.5	Umweltaspekte.....	442
8.2.3	Bewertung nach IER Anhang III.....	445
8.2.4	Exkurs: Vermeidbare und nicht vermeidbare CO ₂ -Quellen, Nachhaltigkeitsbewertung von CO ₂ unter THG-Aspekten und geeignete Abscheidetechniken.....	449
8.3	Harnstoff	452
8.3.1	Alternativverfahren Harnstoff via Power-to-X.....	453
8.3.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	453
8.3.1.2	Technologieparameter	453
8.3.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	454
8.3.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	454
8.3.1.5	Umweltaspekte.....	455
8.3.2	Bewertung nach IER Anhang III.....	456
8.4	Dimethylcarbonat (DMC)	458
8.4.1	Alternativverfahren CO ₂ -basierte Routen zu DMC	459
8.4.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	459
8.4.1.2	Technologieparameter	463
8.4.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	464
8.4.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	465
8.4.1.5	Umweltaspekte.....	466
8.4.2	Bewertung der DMC-Herstellung nach IER Anhang III.....	471
8.4.3	Weitere Synthesen.....	475
8.4.3.1	Direktsynthese aus CO ₂ und Methanol (TRL 3).....	475
8.4.3.2	Elektrochemische Synthese (TRL 1)	475
8.5	Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂).....	475
8.5.1	Alternativverfahren Direkte H ₂ O ₂ -Synthese	477
8.5.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	477

8.5.1.2	Technologieparameter	478
8.5.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	479
8.5.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	479
8.5.1.5	Umweltaspekte.....	479
8.5.2	Bewertung nach IER Anhang III.....	481
8.5.3	Weitere Synthesen.....	484
8.5.3.1	Elektrochemische H ₂ O ₂ -Synthese aus Wasser (TRL 1–3).....	484
8.5.3.2	Biotechnologisches Verfahren	484
8.6	Caprolactam	484
8.6.1	Alternativverfahren Ammoximierung – Oxidation von Cyclohexanon mit NH ₃ und H ₂ O ₂	485
8.6.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	485
8.6.1.2	Technologieparameter	486
8.6.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	487
8.6.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	487
8.6.1.5	Umweltaspekte.....	487
8.6.2	Umweltentlastungspotenziale der Ammoximierung von Cyclohexanon	489
8.6.3	Bewertung nach IER Anhang III.....	490
8.7	Adipinsäure	492
8.7.1	Weitere Synthesen.....	492
8.7.1.1	Synthese aus Butadien (TRL 1–2).....	492
8.7.1.2	Synthese aus Cyclohexen (TRL 1).....	493
8.7.1.3	Synthese aus Cyclohexan mit Ozon (TRL 1)	493
8.8	Methan (CH ₄)	494
8.8.1	Alternativverfahren Methanisierung (Sabatier-Verfahren).....	494
8.8.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	494
8.8.1.2	Technologieparameter	495
8.8.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	496
8.8.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	497
8.8.1.5	Umweltaspekte.....	498
8.8.2	Bewertung nach IER Anhang III.....	501
8.9	Methanol.....	503
8.9.1	Alternativverfahren zur Herstellung von Methanol	504
8.9.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	504

8.9.1.2	Technologieparameter	505
8.9.1.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	506
8.9.1.4	Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme.....	507
8.9.1.5	Umweltaspekte.....	507
8.9.2	Umweltentlastungspotenziale der direkten Methanolsynthese aus H ₂ und CO ₂	511
8.9.3	Bewertung nach IER Anhang III.....	513
8.9.4	Weitere Synthesen.....	515
8.9.4.1	Selektive Methanoxidation (TRL 1–2).....	515
9	Allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen	516
9.1	Biomassennutzung / Weiße Biotechnologie	516
9.1.1	Arten von Biomasse	517
9.1.2	Möglichkeiten zur Verarbeitung von Biomasse zur Herstellung von Chemikalien und biotechnologische Verfahren	518
9.1.3	Herstellbare Chemikalien und Polymere	522
9.1.4	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	523
9.1.5	Umweltaspekte	525
9.1.6	Fazit.....	527
9.2	Elektrochemische / (Photo)elektrokatalytische Prozesse	528
9.2.1	Verfahrensvarianten und Einsatzbereiche.....	528
9.2.2	Herstellbare Chemikalien und Polymere	529
9.2.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	529
9.2.4	Umweltaspekte	530
9.2.5	Fazit.....	530
9.3	Katalyse	531
9.3.1	Arten der Katalyse.....	531
9.3.2	Herstellbare Chemikalien und Polymere	533
9.3.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	533
9.3.4	Umweltaspekte	534
9.3.5	Fazit.....	535
9.4	Lösemittel.....	535
9.4.1	Arten von Lösemitteln	535
9.4.2	Herstellbare Chemikalien und Polymere	537
9.4.3	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	537
9.4.4	Umweltaspekte	539

9.4.5	Fazit.....	540
9.5	Power-to-Heat.....	540
9.5.1	Verfahrensvarianten	540
9.5.2	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	541
9.5.3	Umweltaspekte	541
9.5.4	Fazit.....	542
9.6	Reaktortechniken.....	542
9.6.1	Arten von Reaktoren.....	543
9.6.2	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	545
9.6.3	Umweltaspekte	545
9.6.4	Fazit.....	546
9.7	Separationstechniken	546
9.7.1	Verfahrensvarianten	547
9.7.2	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	548
9.7.3	Umweltaspekte	549
9.7.4	Fazit.....	550
9.8	Unkonventionelle Energieformen.....	550
9.8.1	Energieformen	550
9.8.2	Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL).....	551
9.8.3	Umweltaspekte	551
9.8.4	Fazit.....	552
10	Fazit	554
11	Quellenverzeichnis	556
A	Anhang – Weitere Publikationen und Techniken.....	610
A.1	ICCA – Enabling The Future	610
A.2	IUPAC – Ten Chemical Innovations	614
B	Anhang – Inhalte und Ergebnisse des Abschlussfachgesprächs.....	617
B.1	Zusammenfassungen der inhaltlichen Diskussionen	617
B.1.1	Wasserstoff (AEL / PEM / HTE)	617
B.1.2	Ammoniak.....	618
B.1.3	Industrieruß / Recovered Carbon Black (rCB).....	619
B.1.4	Methanol aus CO ₂	619
B.1.5	Allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen.....	620
B.1.6	Flexibilisierungsoptionen in der chemischen Industrie	620

B.1.7	Propylenoxid (HPPO-Verfahren)	620
B.1.8	Epichlorhydrin	621
B.1.9	Lösemittel	621
B.1.10	Elektrische Steamcracker	621
B.1.11	Steamcracker Feedstocks	622
B.1.12	Alternative Herstellungsverfahren von Olefinen und Aromaten	622
B.1.13	Umweltentlastungspotenziale	622
B.2	Mentimeter-Umfragen	622
B.2.1	Abschlussfachgespräch Tag 1 – Donnerstag	623
B.2.2	Abschlussfachgespräch Tag 2 – Freitag	626
C	Energieeinheiten und Umrechnungsfaktoren	629
C.1	Umrechnung Einheiten für Wasserstoff und Methan	629
C.2	Umrechnungsfaktoren physikalischer Einheiten	630

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Roundtrip-Effizienz verschiedener Wasserstoffspeicheroptionen in Abhängigkeit der Transportdistanz.	40
Abbildung 2:	Vereinfachtes Prozessschema für alternative Routen zu Olefinen und Aromaten.	43
Abbildung 3:	Übersicht über allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen.....	50
Abbildung 4:	Fließdiagramm einiger ausgewählter Techniken zur Produktion von Chemikalien.	68
Abbildung 5:	Schematische Darstellung der fünf verschiedenen Arten von Flexibilitätspotenzialen.....	78
Abbildung 6:	Schematischer Überblick der drei Wasserelektrolyseverfahren Alkalische Elektrolyse (AEL), Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM) und Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE).	83
Abbildung 7:	Energiebedarf für die Herstellung von 1 m ³ Trinkwasser aus verschiedenen Quellen mittels Umkehrosmose (ROS).....	87
Abbildung 8:	Energieverluste durch mehrstufige mechanische Kompression von Wasserstoff.	88
Abbildung 9:	Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle.	90
Abbildung 10:	Anlagenkomponenten eines alkalischen Wasserelektrolyseurs.	91
Abbildung 11:	Aufbau einer Polyelektrolyt-Membran-Elektrolysezelle.	97
Abbildung 12:	Anlagenkomponenten eines PEM-Elektrolyseurs.	98
Abbildung 13:	Spezifischer Energiebedarf eines Elektrolyse-Stacks in Abhängigkeit der Betriebstemperatur. Ab einer Temperatur von 100 °C sinkt der Energiebedarf sprunghaft. Der Arbeitsbereich der SOEC liegt bei 600–900 °C.	105
Abbildung 14:	Aufbau einer Hochtemperatur-Elektrolyse-Zelle (SOEC).	106
Abbildung 15:	Anlagenkomponenten eines HT-Elektrolyseurs.	107
Abbildung 16:	Beispielhafte Strompreise erneuerbarer Energien für Elektrolyseure und verschiedene Strombezugsoptionen in ct / kWh (Stand 2018).....	116
Abbildung 17:	Investitionskosten (CAPEX) von Elektrolyseanlagen heute (\cong 2017) und in Zukunft (2030 / 2050) gemäß Umfragen unter Anlagenherstellern.	118
Abbildung 18:	Jährliche Wartungs- und Instandhaltungskosten (fixe OPEX) von Elektrolyseanlagen (heute \cong 2017) gemäß Umfragen unter Anlagenherstellern.	119
Abbildung 19:	Produktionskosten von Wasserstoff aus AEL und PEM-Elektrolyse (100 MW-Anlage) in Abhängigkeit der Volllaststunden und Stromgestehungskosten von 50 € / MWh (Modellrechnung).....	120
Abbildung 20:	Jährlicher Zubau von Elektrolysetechnologien in GW pro Jahr (Modellrechnung).	123
Abbildung 21:	Treibhausgasemissionen der Wasserstoffproduktion mittels PEM-Elektrolyse in Abhängigkeit der strombedingten Emissionen.	124
Abbildung 22:	THG-Emissionen von erneuerbaren Energieanlagen 2020 und in Zukunft (2050) mit verbesserter Materialbereitstellung (prospektive LCA).....	125

Abbildung 23:	THG-Emissionen der Wasserstoffproduktion 2020 und bei Substitution durch Elektrolyse. Projektion der Leistungserweiterung auf 100–300 TWh und Bandbreite für verschiedene Emissionsfaktoren der Strombereitstellung.....	127
Abbildung 24:	ON/OFF-Betrieb einer HTE-Zelle über die Stromstärke – thermoneutraler Modus.	131
Abbildung 25:	Reaktorschema der thermischen Pyrolyse.....	136
Abbildung 26:	LOHC-System aus Dibenzyltoluol (H ₀ -DBT) und Perhydrodibenzyltoluol (H ₁₈ -DBT).	152
Abbildung 27:	Roundtrip-Effizienz verschiedener Wasserstoffspeicheroptionen (konservative Betrachtung) in Abhängigkeit der Transportdistanz (bezogen auf den LHV von Wasserstoff).	156
Abbildung 28:	Kosten ausgewählter Wasserstofftransportoptionen in Abhängigkeit der Transportdistanz.....	157
Abbildung 29:	Prozessschema der großtechnischen Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch.	158
Abbildung 30:	Power-to-Ammoniak Modellkonfiguration am Standort der Energieerzeugung.	159
Abbildung 31:	Kosten der fossilen Methan-basierten und der grünen Ammoniakproduktion an optimalen Standorten mit einer kumulierten Kapazität von 10 Gt NH ₃ / a.....	169
Abbildung 32:	Ammoniak-Produktionsmenge in t-N (wasserfrei) in Deutschland (2012–2020).	171
Abbildung 33:	Globaler Stickstoffbedarf (Mt-N) nach Marktsegment und pro Kopf.	171
Abbildung 34:	Ammoniakbedarf als Energieträger in einem nachhaltigen Szenario (SDS) und mit Klimaneutralität (NZE) bis 2050.....	172
Abbildung 35:	Kosten der Erzeugung von grünem Ammoniak nach Region und in Deutschland.	173
Abbildung 36:	THG-Emissionen der Ammoniakproduktion 2020 und bei Substitution durch PtX-Synthese. Projektion der Leistungserweiterung auf 3,7–19,8 Mt NH ₃ und Bandbreite für verschiedene Emissionsfaktoren der Strombereitstellung.....	176
Abbildung 37:	Gestehungskosten für Ammoniak aus Power-to-Ammoniak-Synthese in \$ / t NH ₃ für verschiedene Regionen und Energieprofile.....	182
Abbildung 38:	Energiebedarf verschiedener Ammoniakherzeugungsoptionen.....	183
Abbildung 39:	Umsatz und Ammoniakgehalt der kombinierten Ammoniaksynthese und -separation in Abhängigkeit der Position entlang des Reaktors.	184
Abbildung 40:	Typische Zeit- und Längenskalen für relevante dynamische Prozesse in der Katalyse.....	185
Abbildung 41:	Prozessdiagramm einer cryogenen Luftseparationsanlage ohne Argonabtrennung.	187
Abbildung 42:	Vereinfachtes Prozessschema einer möglichen Konfiguration des Furnaceruß-Verfahrens zur Herstellung von Carbon Black.....	189
Abbildung 43:	Mittlere Partikelgröße und typische Anwendungsbereiche von herkömmlichem Industrieruß.....	192
Abbildung 44:	Verteilung der C-Kettenlänge des ThermoTireOil RR von Pyrum.....	193
Abbildung 45:	Prozessschema der Altreifenpyrolyse von Pyrum zur Herstellung von rCB.	194

Abbildung 46:	THG-Emissionen der Industrierußherstellung 2020 und bei vollständiger Substitution durch rCB-Produktion. Bandbreite der Emissionen für verschiedene Emissionsfaktoren einer geringeren rCB-Produktion.....	206
Abbildung 47:	Petrochemische Produktion, Kapazität und Verbrauch von einigen wesentlichen Produkten des Steamcracker-Prozesses in Deutschland im Zeitraum 2015 bis 2019.....	211
Abbildung 48:	Schematische Darstellung des Steamcracking-Prozesses mit anschließender destillativer Aufbereitung der Produktfraktionen.....	214
Abbildung 49:	Schematischer Aufbau eines Steamcracker-Ofens.....	215
Abbildung 50:	Prozentuale Verteilung der Steamcracker Feedstocks in der EU15 und Norwegen (2015–2019).	217
Abbildung 51:	Durchschnittliche Produktzusammensetzung von Steamcrackern der EU im Jahr 2012 (EU27) und 2018 (EU28) sowie Produktzusammensetzung der verschiedenen Crackervarianten mit entsprechenden Feedstocks nach (Zimmermann und Walz 2009).....	218
Abbildung 52:	Vereinfachtes Prozessschema der DMTO-III-Generation.....	224
Abbildung 53:	Schematisches Flussdiagramm des FTO-Prozesses.....	238
Abbildung 54:	Materialflüsse (kg / h) und Wärmeflüsse (kW) für den FTO-Prozess und die Auftrennung von Olefinen und Paraffinen (ASPEN Modellierung).	239
Abbildung 55:	Prozessschema der oxidativen Chlorierung von Methan und Umwandlung zu Ethylen via Methylchlorid.....	243
Abbildung 56:	Vereinfachtes Prozessschema der BTX-Produktion.	246
Abbildung 57:	Verteilung der Wärme und Stoffströme in einem Steamcracker. Der Wärmeverlust durch Abgase wird im elektrischen SC um 5 % verringert.	259
Abbildung 58:	Produktverteilung des FT-Reaktors bei $H_2 / CO = 1,8$ und 210 °C (einfacher Durchgang).	285
Abbildung 59:	Kohlenstoffbilanz der Umwandlung von Pflanzenöl zu Kohlenwasserstoffen.....	296
Abbildung 60:	Prozessschema der hydrothermalen Verflüssigung von Biomasse inklusive Hydrotreatment und Hydrocracking.	301
Abbildung 61:	Übersicht der Syntheserouten zu leichten Olefinen ausgehend von Methan.	309
Abbildung 62:	Vereinfachtes Prozessschema für alternative Routen zu Olefinen und Aromaten.	310
Abbildung 63:	Sankey-Diagramm der Potenziale (ohne umfassende Beachtung von Nachhaltigkeitskriterien) und Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen in Deutschland (Stand 2015).	318
Abbildung 64:	Ungenutztes technisches Biomassepotenzial in Deutschland nach Einzelmassen ohne umfassende Berücksichtigung von Nachhaltigkeitskriterien, Stand 2015 (FNR). Potenziale nach BioRest fallen deutlich kleiner aus.	319
Abbildung 65:	Potenziell nachhaltig nutzbare und bereits energetisch genutzte bzw. übernutzte Biomassepotenziale in Deutschland (BioRest).	320
Abbildung 66:	Relative Produktionsmengen chemischer und pharmazeutischer Endprodukte basierend auf Chlor.	346

Abbildung 67:	Nukleophiler Angriff des BPA-Natriumphenolats (wässrige Phase) auf das Kohlenstoffatom von Phosgen (organische Phase) und Reaktion zum Polycarbonat; n = Zahl der sich wiederholenden PC-Einheiten.	361
Abbildung 68:	Reaktionsschema der Polycarbonatsynthese mit Bisphenol-A (BPA) und Diphenylcarbonat (DPC).	362
Abbildung 69:	Gesamter Reaktionsverlauf der Polycarbonatsynthese (PC) nach dem Asahi Kasei Schmelzverfahren ausgehend von CO ₂ , Ethylenoxid (EO) und Bisphenol-A (BPA).	363
Abbildung 70:	Reaktionsschema der Herstellung von Epichlorhydrin (ECH) aus Propylen über Allylchlorid (CAL) und Dichlorpropanol (DCPol).	369
Abbildung 71:	Reaktionsschema der Herstellung von Epichlorhydrin (ECH) aus Glycerin mit Salzsäure (HCl) über Dichlorpropanol (DCPol).	370
Abbildung 72:	Prozessschema für die TFE-Produktion aus Chlordifluormethan.	377
Abbildung 73:	Reaktion von Toluol-2,4-diamin (TDA) mit Phosgen zu Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Salzsäure.	384
Abbildung 74:	Reaktionen von Ammoniak mit DMC zum Carbamat und Methanol (RG 1) und Nitrobenzol mit CO in Methanol zum Carbamat (RG 2).	385
Abbildung 75:	Synthese von Diaminophenylmethan (MDA) aus Anilin und Formaldehyd.	386
Abbildung 76:	Synthese von Polyurethanen durch Umesterung von Alkylcarbamaten.	387
Abbildung 77:	Herstellung von Hydroxyurethanen aus cyclischen Carbonaten mit Diaminen.	388
Abbildung 78:	Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS) mit n Wiederholungseinheiten.	395
Abbildung 79:	Übersicht und schematischer Prozessverlauf für die Produktion von Titan und TiO ₂	398
Abbildung 80:	Vereinfachtes Prozessschema des ARTS-Verfahrens zur Herstellung von TiO ₂	399
Abbildung 81:	Prozessschema der fortgeschrittenen TiO ₂ -Herstellung im Sulfatverfahren.	400
Abbildung 82:	Flexibilitätspotenziale für Folgeprozesse der CAE in Deutschland in Abhängigkeit zur zugeordneten Flexibilitätskategorie.	413
Abbildung 83:	Übersicht der sieben Flexibilitätsoptionen der CAE.	416
Abbildung 84:	Verschiedene Synthesepfade aus Synthesegas.	419
Abbildung 85:	Übersicht über mögliche Abscheideverfahren und zugehörige Waschmittel, Ab- und Adsorbentien.	430
Abbildung 86:	Schematischer Kreislauf der HT-DAC mit KOH als Sorbens.	439
Abbildung 87:	Prozessschema des zweiten Schrittes der DMC-Synthese aus Propylencarbonat und Methanol.	459
Abbildung 88:	Reaktionsschema der oxidativen Carbonylierung von Methanol.	460
Abbildung 89:	Reaktionsschema der direkten Harnstoff-Methanolyse.	460
Abbildung 90:	Reaktionsschema der indirekten Harnstoff-Methanolyse via Propylencarbonat.	460
Abbildung 91:	Prozessschema der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu DMC, ausgehend von CO ₂ und Wasserstoff.	461
Abbildung 92:	Prozessschema der direkten Harnstoff-Methanolyse zu DMC, ausgehend von CO ₂ und Wasserstoff.	462

Abbildung 93:	Prozessschema der indirekten Harnstoff-Methanolyse via Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC) zu DMC, ausgehend von CO ₂ und Wasserstoff.....	463
Abbildung 94:	Spezifischer Energiebedarf CO ₂ -basierter DMC-Herstellungsverfahren mit Wasserstoff aus Elektrolyse und CO ₂ -Capture.	469
Abbildung 95:	Leistungsparameter der jeweiligen Synthesestufen für die vier beschriebenen DMC-Synthesen ohne CO ₂ und Wasserstoff. Energieimport (positiv) und Energieexport (negativ).	470
Abbildung 96:	Reaktionsschema der direkten Synthese von DMC aus CO ₂ und Methanol.	475
Abbildung 97:	Schematische Darstellung der H ₂ O ₂ -Synthese durch Oxidation des Alkylhydrochinons mit Sauerstoff und anschließender Reduktion von Alkylanthrachinon mit Wasserstoff zurück zum Alkylhydrochinon.	476
Abbildung 98:	Konzeptuelles Prozessdiagramm für die direkte Synthese von H ₂ O ₂ in einem mikrostrukturierten Reaktor.	478
Abbildung 99:	Synthese von Caprolactam aus Benzol über Phenol, Cyclohexanon und das Oxim.	485
Abbildung 100:	Vereinfachtes Prozessschema zur Ammoximierung von Cyclohexanon.....	486
Abbildung 101:	Reaktionsschema der einstufigen Adipinsäuresynthese aus Cyclohexan mit Ozon, katalysiert durch einen Eisen-Katalysator.	493
Abbildung 102:	Wortwolke – Welche Techniken zur Chemikalienherstellung haben das größte Potenzial Treibhausgase in Deutschland einzusparen?	623
Abbildung 103:	Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft eine größere Bedeutung zukommen werden?	624
Abbildung 104:	Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft kaum noch eine Bedeutung zukommen werden?	624
Abbildung 105:	Ranking – Was sind die größten Herausforderungen bei der Einführung neuer/alternativer Herstellungsverfahren für Chemikalien?.....	625
Abbildung 106:	Wortwolke – Welche weiteren Hindernisse gibt es bei der Einführung neuer/alternativer Techniken?.....	625
Abbildung 107:	Wortwolke – Welche Techniken zur Chemikalienherstellung haben das größte Potenzial Treibhausgase in Deutschland einzusparen?	626
Abbildung 108:	Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft eine größere Bedeutung zukommen werden?	626
Abbildung 109:	Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft kaum noch eine Bedeutung zukommen werden?	627
Abbildung 110:	Ranking – Was sind die größten Herausforderungen bei der Einführung neuer/alternativer Herstellungsverfahren für Chemikalien?.....	628
Abbildung 111:	Wortwolke – Welche weiteren Hindernisse gibt es bei der Einführung neuer/alternativer Techniken?.....	628

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Routen und Potenziale für die Produktion von Naphtha bzw. Olefinen und Aromaten aus alternativen Feedstocks oder durch alternative Routen.	45
Tabelle 2:	Abschätzung der potenziell vermeidbaren Chlormenge in Deutschland (Stand 2017) durch alternative Verfahren.	47
Tabelle 3:	Umweltaspekte der IER für die Methanreformierung zu Wasserstoff.	81
Tabelle 4:	Energiegehalt von Wasserstoff (HHV und LHV) in kWh und MJ nach Gasvolumen, Flüssigvolumen und Masse.	82
Tabelle 5:	Überblick über relevante Wasserbehandlungsmethoden zur Trinkwassererzeugung, den Energiebedarf, Wasserverluste und Abfallproduktion.	85
Tabelle 6:	Anlagenspezifikationen der kleinsten (A150) und größten (A3880) alkalischen Elektrolyseanlagen des Herstellers Nel Hydrogen sowie der 10 MW und 20 MW Anlagen von thyssenkrupp.	92
Tabelle 7:	Bedarf ausgewählter Materialien zur Konstruktion des Elektrolyse-Stacks einer 6 MW AEL-Anlage.	94
Tabelle 8:	Technische Parameter kommerzieller PEM-Elektrolyseure verschiedener Hersteller im MW-Maßstab.	99
Tabelle 9:	Geschätzter Materialbedarf einer 1 MW PEM-Container-Anlage. PEM-Stacks und Anlagenbau (BoP), Stand 2017 und in Zukunft.	101
Tabelle 10:	Technische Parameter der Sunfire HYLINK-SOEC.	108
Tabelle 11:	Materialbedarf für die Herstellung eines SOEC-Stacks mit einer Leistungsfähigkeit von 1,5 kW.	110
Tabelle 12:	Zusammenfassung technischer Parameter der AEL, PEM und HTE / SOEC zur Produktion von Wasserstoff (Stand 2018–2021).	112
Tabelle 13:	Übersicht zum Bedarf und der Kapazität verschiedener Herstellverfahren für kritische Anlagenkomponenten der drei Elektrolysetechniken AEL, PEM und HTE in Deutschland.	114
Tabelle 14:	Zusammenfassung der Rohstoff-Kritikalität, Fördermengen und Rohstoffbedarfe für ausgewählte kritische Rohstoffe und Titan.	115
Tabelle 15:	Produktionskosten von Wasserstoff (in € / kg H ₂) in Abhängigkeit der Betriebsstunden des Elektrolyseurs (Anlagengröße 1 MW) und Strombezugskosten.	117
Tabelle 16:	Produktionsmenge von Wasserstoff in Deutschland in den Jahren 2019 und 2020 sowie damit verbundene THG-Emissionsmengen.	121
Tabelle 17:	Übersicht ausgewählter Parameter verschiedener Leitstudien zum Thema Klimaneutralität in der Industrie.	122
Tabelle 18:	Annahmen für die Abschätzung der THG-Emissionen bei einer Substitution von H ₂ -Herstellungsprozessen aus fossilen Rohstoffen durch Elektrolyse sowie für die Leistungserweiterung auf 100–300 TWh H ₂ -Produktion.	126

Tabelle 19:	Entwicklungsstand und technisches Potenzial verschiedener Flexibilisierungsparameter der vier Wasserelektrolysetechnologien AEL, PEM, HTE und AEM.	129
Tabelle 20:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Wasserelektrolyse gegenüber der Dampfreformierung.	134
Tabelle 21:	Vergangene und aktuelle Projekte zur Methanpyrolyse (Stand 2020).	137
Tabelle 22:	Prozessparameter der thermischen Pyrolyse.	138
Tabelle 23:	Prozessparameter ausgewählter Pyrolyseverfahren für die Herstellung von Wasserstoff.....	139
Tabelle 24:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Methanpyrolyse gegenüber der Dampfreformierung.....	143
Tabelle 25:	Technische Parameter kommerzieller oder in Planung befindlicher AEM-Systeme.	144
Tabelle 26:	Bewertung nach IER Anhang III – Wasserstoff (H ₂).	149
Tabelle 27:	Ausgewählte physikalische Parameter und Leistungsmerkmale bezüglich Energie und Konversionseffizienz von verschiedenen H ₂ -Transport- und Speicheroptionen.	155
Tabelle 28:	Technische Parameter der PtX-NH ₃ -Synthese und zu NH ₃ via Methanpyrolyse (bezogen auf 1.000 kg NH ₃).	161
Tabelle 29:	Übersicht verschiedener NH ₃ -Synthesekatalysatoren in der Entwicklung.	162
Tabelle 30:	Ammoniakproduzenten in Deutschland (Stand 2007).	170
Tabelle 31:	Annahmen für die Abschätzung der THG-Emissionen bei einer Substitution der fossilen Ammoniaksynthese durch die PtX-Route sowie für die Leistungserweiterung auf 3,7–19,8 Mt NH ₃ (Bedarf Europa).....	175
Tabelle 32:	Bewertung nach IER Anhang III – Ammoniak (NH ₃).	179
Tabelle 33:	Technische Daten der Pyrum rCB-Produktionsanlage.	195
Tabelle 34:	Investitionskosten (CAPEX) der Altreifenpyrolyse zur Erzeugung von rCB und weiteren Produkten.....	201
Tabelle 35:	Betriebskosten (OPEX) der Altreifenpyrolyse zur Erzeugung von rCB und weiteren Produkten.	202
Tabelle 36:	Gewinne aus dem Verkauf der Pyrolyseprodukte sowie erwartete Rücklauftrate.	202
Tabelle 37:	Verwertungswege von Altreifen in Deutschland (Stand 2019).	204
Tabelle 38:	Jährliches Mengenpotenzial von rCB aus Altreifenpyrolyse in Deutschland.	204
Tabelle 39:	Annahmen für die Abschätzung der THG-Emissionen bei einer Substitution der fossilen CB-Produktion durch rCB aus Altreifenpyrolyse und Kapazitätserweiterung auf 600–1.000 kt rCB.	205
Tabelle 40:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Reifenpyrolyse.	207
Tabelle 41:	Bewertung nach IER Anhang III – Industrieruß (rCB).	209
Tabelle 42:	Chemische Zusammensetzung von leichtem und schwerem Naphtha (in Gew.-%).	216
Tabelle 43:	Luftemissionen von Steamcracker-Öfen.	219

Tabelle 44:	Energiebedarf für Olefinherstellung aus verschiedenen Feedstocks in (fossilen) Steamcrackern.....	222
Tabelle 45:	Parameter der DME- oder Methanol-to-Olefins (DMTO)-Anlage, der DMTO-II Testanlage und der DMTO-III Testanlage.....	224
Tabelle 46:	Technische Parameter der MTO-Synthese von Olefinen ausgehend von Kohle..	225
Tabelle 47:	Betreiber von MTO-Anlagen, jährliche Produktionskapazität und TRL.....	225
Tabelle 48:	Umweltaspekte der IER für die Methanol-to-Olefins-Synthese (MTO).	226
Tabelle 49:	Bewertung nach IER Anhang III – Olefine.....	230
Tabelle 50:	Umweltaspekte der IER für die Methanol und Dimethylether zu Propylen Synthese (MTP).	231
Tabelle 51:	Umweltaspekte der IER für die Synthese von Dimethylether zu Olefinen (DTO).	232
Tabelle 52:	Umweltaspekte der IER für die oxidative Kopplung von Methan (OCM).....	235
Tabelle 53:	Umweltaspekte der IER für die plasma-assistierte nicht-oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM).....	237
Tabelle 54:	Input und Output der Massenströme in kg / h und normiert auf 1 t Ethylen.....	240
Tabelle 55:	Umweltaspekte der IER für die Fischer-Tropsch-zu-Olefin-Synthese (FTO) bezogen auf Ethylen.....	241
Tabelle 56:	Umweltaspekte der IER für die oxidative Chlorierung von Methan zu Chlormethan.	244
Tabelle 57:	Umweltaspekte der IER für die Methylenchlorid-to-Olefin-Synthese (MCTO)....	245
Tabelle 58:	Technische Parameter der Pilotanlage in Yulin, Shanxi Provinz, China.....	248
Tabelle 59:	MTA-Anlagen in China, Kapazität und Entwicklungsstand.....	248
Tabelle 60:	Umweltaspekte der IER für die Methanol-to-Aromatics-Synthese (MTA).....	249
Tabelle 61:	Bewertung nach IER Anhang III – Aromaten (BTX).....	253
Tabelle 62:	Umweltaspekte der IER für die Fischer-Tropsch-zu-Aromaten-Synthese (FTA) bezogen auf Benzol.	255
Tabelle 63:	Installierte Steamcracker-Kapazität in Deutschland (2019) laut Petrochemicals Europe.	260
Tabelle 64:	Installierte Ethylen-Kapazität und Ethylen-Primärproduktion /-Produktionszahlen in Deutschland (2015–2019) laut VCI (in 1.000 t).	261
Tabelle 65:	Menge und Energiegehalt der in Deutschland erzeugten leichten Gase, die bei einer Elektrifizierung von SC anders als zur Beheizung des Steamcrackers genutzt werden könnten sowie daraus resultierender Energiebedarf, der elektrisch zugeführt werden müsste.	262
Tabelle 66:	Anteil der wichtigsten leichten Gase am gesamten Produktspektrum für verschiedene SC-Feedstocks (am Reaktorausgang, ohne Rückführung).	263
Tabelle 67:	Berechnung des Anteils von Methan im Brenngas von Steamcrackern in Deutschland im Jahr 2019.	263
Tabelle 68:	Eigenschaften und Anforderungen gängiger H ₂ -Aufbereitungstechniken.	264
Tabelle 69:	Prozessparameter der thermischen Methanpyrolyse (Demonstrationsanlage BASF).....	265
Tabelle 70:	Prozessparameter der Methanolsynthese inklusive Methanreformierung (kommerzielle Anlagen in China).....	266

Tabelle 71:	Prozessparameter der oxidativen Kopplung von Methan inklusive Methanisierung aus Wasserstoff und CO ₂ (OCM+PtG).....	266
Tabelle 72:	Prozessparameter der plasma-assistierten Non-OCM (Prozessmodellierung)....	267
Tabelle 73:	Typische Spezifikationen für Steamcracker-Feedstocks bezüglich verschiedener Elemente.....	270
Tabelle 74:	Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von Pyrolyseölen aus Kunststoffabfällen und Vergleich mit Spezifikationen für Steamcracker-Feedstocks.	274
Tabelle 75:	Pyrolyseprodukte (Gew.-%) von Polypropylen (PP), Mischungen aus Polyethylen (PE) und PP sowie „realem Abfall“ mit Pyrolysegas als Fluidisierungsgas in einer Demonstrationsanlage.	275
Tabelle 76:	Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte zur Erzeugung eines schweren Treibstoffsubstituts (ASPEN-Modellierung).	276
Tabelle 77:	Feedstock-Recycling von Polyolefinmischungen zu Produkten mit hohem Olefingehalt durch Nutzung von Dampf als Fluidisierungsgas bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.	280
Tabelle 78:	Durchschnittliche Probenzusammensetzung und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α von FT-Ölen aus 51 Proben.	284
Tabelle 79:	Chemische Zusammensetzung von rohem Tallöl (CTO), destilliertem Tallöl (DTO) und Tallölfettsäuren (TOFA).	289
Tabelle 80:	Elementare Zusammensetzung der Tallölfractionen.	291
Tabelle 81:	Produktzusammensetzung (Gew.-%) der organischen Phase nach dem Hydrotreatment von TOFA unter verschiedenen Prozessbedingungen.	292
Tabelle 82:	Bio-Kraftstoff-Produzenten und Produktionsvolumen von Bio-Naphtha.	295
Tabelle 83:	Vergleich der Produktanteile (Trockenbasis) aus dem Cracken von konventionellem Naphtha und aufbereitetem Bio-Öl aus der Pyrolyse mit einer Optimierung hin zu Olefinen (ASPEN Modellierung).	299
Tabelle 84:	Zusammensetzung von Gasöl (AGO) und verschiedenen hydrierten Pflanzenölen (HRSO, HSFO, HUCO).	305
Tabelle 85:	Produktverteilung (Gew.-%) verschiedener Feedstocks Reaktionsbedingungen von 800 °C und 4 bar und einer Durchflussrate von 65 mL / min. Traditionelle Feedstocks (HCVD + AGO), biobasierte Feedstocks (HRSO, HSFO, HUCO) und Mischungen aus 10 Gew.-% HRSO in HCVD / AGO.	306
Tabelle 86:	Charakteristiken der verschiedenen Techniken für die Herstellung von leichten Olefinen ausgehend von Methan.	311
Tabelle 87:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der MTO und MTA.	314
Tabelle 88:	Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten in Deutschland aus synthetischem Naphtha (15,5 Mt) via Fischer-Tropsch-Synthese auf Basis von CO ₂ und Wasserstoff.	323
Tabelle 89:	Parameter zu Frisch- und Trockensubstanz sowie dem Methanertrag von Schweinegülle und Stroh in Biogasanlagen.	324

Tabelle 90:	Umrechnung der Parameter für den Rohstoffbedarf der Fischer-Tropsch-Synthese.	325
Tabelle 91:	Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus synthetischem Naphtha (1,4–1,6 Mt) auf Basis von biogenen Reststoffen (Gülle und Stroh) via Biogaserzeugung, Dampfreformierung und Fischer-Tropsch-Synthese aus Synthesegas.....	326
Tabelle 92:	Input- und Output-Parameter der Bio-Naphtha-Produktion aus Lignozellulose über Biomassevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese für einen Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt / a.....	327
Tabelle 93:	Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus Bio-Naphtha (2,0–2,5 Mt) auf Basis von Stroh via Biomassevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese.	327
Tabelle 94:	Input- und Output-Parameter der Bio-Öl-Produktion aus Lignozellulose über Biomassepyrolyse und Hydrotreatment für einen Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt / a.....	328
Tabelle 95:	Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus Bio-Öl (4,7–6,0 Mt) auf Basis von Stroh via Biomassepyrolyse und Hydrotreatment.....	329
Tabelle 96:	Input- und Output-Parameter der Kunststoffpyrolyse mit Abtrennung von Kohle und Gasen für einen Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt / a...	330
Tabelle 97:	Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus Pyrolyseöl (2,9 Mt) auf Basis von Kunststoffabfällen via Pyrolyse.....	331
Tabelle 98:	Übersicht und Charakteristika der verschiedenen THG-neutralen Routen zu Steamcracker-Produkten mit alternativen Feedstocks (CO ₂ und Wasserstoff, Stroh, Mist, Kunststoffe).....	334
Tabelle 99:	Vergleich der Rohstoffbedarfe zur Herstellung von Olefinen und Aromaten aus Naphtha bzw. MTO / MTA.....	336
Tabelle 100:	Übersicht über Chemikalien mit dem höchsten Chlorbedarf (in Chlor-Äq.) für deren Herstellung in Deutschland (2017).	348
Tabelle 101:	Übersicht der geplanten oder bereits existierenden HPPO-Anlagen (Stand 2019).	355
Tabelle 102:	Vergleich verschiedener Verfahren zur Herstellung von PO.....	356
Tabelle 103:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale des HPPO-Verfahrens.....	359
Tabelle 104:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Propylenoxid.....	360
Tabelle 105:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale des DPC-Schmelzverfahrens.....	368
Tabelle 106:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Polycarbonaten.	369
Tabelle 107:	Rohstoff- und Energiebedarfe der ECH-Produktion (1.000 kg) aus Glycerin.....	371
Tabelle 108:	Emissionen toxischer Substanzen der ECH-Synthese auf Basis von Glycerin (kg / t ECH).....	372
Tabelle 109:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale des Glycerin-Verfahrens.....	374
Tabelle 110:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Epichlorhydrin. .	375

Tabelle 111:	Produktzusammensetzung der elektrochemischen Fluorierung (ECF) von Methan / Ethan und Treibhauspotenzial (GWP ₁₀₀) der Produkte.	379
Tabelle 112:	Ausgewählte Prozessparameter der Plasmapyrolyse zu TFE.	379
Tabelle 113:	Energiewerte und Massenströme der bilanzierten Teilprozesse bezogen auf 1 kg des jeweiligen Produktes (TFE). Links: R-22-Route; Rechts: Plasmakonvertierung.	381
Tabelle 114:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Tetrafluorethylen.	383
Tabelle 115:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Polyurethanen. .	390
Tabelle 116:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von chlorierten Methan-Derivaten und Rifamycin S.	395
Tabelle 117:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Silikonen.	397
Tabelle 118:	Technische Parameter – Vergleich der herkömmlichen Chlorid- und Sulfatverfahren und dem neuartigen ARTS-Prozess.	400
Tabelle 119:	Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Titandioxid.	403
Tabelle 120:	Ausbeuten und PMI der einzelnen Syntheseschritte für die klassische Synthese in organischen LM und in wässriger Lösung sowie Gesamtsynthesezeit in Stunden.	404
Tabelle 121:	Abschätzung der potenziell vermeidbaren Chlormenge (Stand 2017) durch alternative Verfahren.	407
Tabelle 122:	Umweltaspekte der IER für die Dampfmethanreformierung zu Synthesegas.	419
Tabelle 123:	Technische Parameter der Sunfire-Synlink SOEC.	421
Tabelle 124:	Technische Parameter der NT-Elektrolyse von Siemens im Kopernikus P2X Projekt (Technischer Anhang) bezogen auf 1 kg CO ₂	422
Tabelle 125:	Technische Parameter der CO ₂ -Elektrolyse (Technik nicht spezifiziert) und Forschungsziele in 5 und 10 Jahren.	422
Tabelle 126:	Energiebedarf und -effizienz verschiedener CO ₂ -Elektrolysetechniken bei einer spezifischen Stromdichte von 200 ± 30 mA cm ⁻²	425
Tabelle 127:	Bewertung nach IER Anhang III – Kohlenmonoxid (CO).	427
Tabelle 128:	Technische Parameter der Selexol- und MEA-Wäsche.	433
Tabelle 129:	Parameter für 90%ige CO ₂ -Abscheidung aus einem Kohlekraftwerk (550 MW).	433
Tabelle 130:	Technische Parameter der CO ₂ -Abscheidung aus Biogas mit verschiedenen Techniken (DWA, DWW, Selexol, Membran, MEA).	434
Tabelle 131:	Technologieparameter der Hochtemperatur- und Niedertemperatur-DAC.	440
Tabelle 132:	Parameter der Niedertemperatur-DAC von Climeworks.	440
Tabelle 133:	Energiebedarf einzelner Anlagenkomponenten für die Abscheidung einer Tonne CO ₂ in der Hochtemperatur-DAC.	444
Tabelle 134:	Bewertung nach IER Anhang III – Kohlendioxid (CO ₂).	447
Tabelle 135:	Eigenschaften der wichtigsten CO ₂ -Quellen und Energiebedarfe der CO ₂ -Abscheidung.	450
Tabelle 136:	Technische Parameter der klassischen, PtX- und blauen Harnstoffsynthese (1.000 kg).	453
Tabelle 137:	Bewertung nach IER Anhang III – Harnstoff.	457

Tabelle 138:	Reaktionsbedingungen, Rohstoffbedarf und Energieeffizienz für verschiedene CO ₂ -basierte DMC-Herstellungsrouten.....	463
Tabelle 139:	Technische Daten der Carbonylierung von Methanol (Stand 2009).	464
Tabelle 140:	CO ₂ -Emissionen verschiedener DMC-Herstellungsprozesse.....	468
Tabelle 141:	Bewertung nach IER Anhang III – Dimethylcarbonat (DMC).	473
Tabelle 142:	Rohstoff- und Energieeinsatz beim konventionellen Alkylanthrachinon-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid (1.000 kg).	476
Tabelle 143:	Technische Parameter und Reaktionsbedingungen der direkten H ₂ O ₂ -Synthese.	478
Tabelle 144:	Bewertung nach IER Anhang III – Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂).	483
Tabelle 145:	Technische Parameter und Reaktionsbedingungen der „grüneren“ Caprolactam-Synthese (Ammoximierung).	486
Tabelle 146:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Ammoximierung von Cyclohexanon.....	489
Tabelle 147:	Bewertung nach IER Anhang III – Caprolactam.	491
Tabelle 148:	Technische Parameter einer 6.000 kW Methanisierungsanlage, skaliert auf eine Leistung von 6.000 MW.....	495
Tabelle 149:	Technische Parameter der SOEC- und Methanisierungs-Module der HELMETH-PtG-Demonstrationsanlage (Stand 2017).....	495
Tabelle 150:	Power-to-Gas Projekte zur Methanisierung in Deutschland (dena, Stand 2022).	496
Tabelle 151:	Umweltaspekte der IER für die Methanisierung von CO ₂	498
Tabelle 152:	Bewertung nach IER Anhang III – Methan (CH ₄).....	502
Tabelle 153:	Prozessparameter der Methanolsynthese aus Methan, inkl. Dampfreformierung und Luftzerlegung.....	503
Tabelle 154:	Prozessparameter der Methanolsynthese aus Synthesegas (H ₂ :CO = 3:1).	503
Tabelle 155:	Technische Parameter der direkten MeOH-Synthese aus CO ₂ bezogen auf 1 kg MeOH.	505
Tabelle 156:	Energiebedarfe bzw. Leistung einer Methanol-Produktionsanlage auf Basis von CO ₂ mit einer Kapazität von 440 kt MeOH im Jahr.....	506
Tabelle 157:	Ausgewählte Projekte der alternativen Methanolsynthese aus CO ₂	506
Tabelle 158:	Umweltaspekte der IER für die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS).	507
Tabelle 159:	Umweltaspekte der IER für die Methanolsynthese aus CO ₂ und Wasserstoff.....	508
Tabelle 160:	Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Methanolsynthese.....	512
Tabelle 161:	Bewertung nach IER Anhang III – Methanol.....	514
Tabelle 162:	Frage: Welche Technologie zur Wasserstoffherzeugung ist in Zukunft am wichtigsten?.....	618
Tabelle 163:	Frage: Welches Anwendungsfeld für den Einsatz von grünem Ammoniak ist in Zukunft am wichtigsten?	619
Tabelle 164:	Frage: Wie schätzen Sie die Einsatzfähigkeit von rCB ein?	619
Tabelle 165:	Frage: Wie wichtig wird Methanol als Plattformchemikalie in naher Zukunft?... ..	619
Tabelle 166:	Frage: Zukünftige Relevanz des HPPO-Verfahrens in Deutschland?	621

Tabelle 167:	Frage: Zukünftige Relevanz des Glycerin-Verfahrens für Epichlorhydrin in Deutschland?	621
Tabelle 168:	Umrechnungsfaktoren für Mengenangaben von Wasserstoff und Methan.....	629
Tabelle 169:	Energiegehalt von Wasserstoff.....	629
Tabelle 170:	Umrechnungsfaktoren physikalischer Einheiten.....	630

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Begriffe	
ACS	American Chemical Society
AEL	Alkalische Elektrolyse
AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogenide (angegeben als Chlorid)
AP	Versauerungspotenzial (engl. Acidification Potential)
ARTS	Alkalisches Rösten von Titan-Schlacke
ASTM	American Society for Testing and Materials (Standardisierungsorganisation)
ASU	Luftzerlegungsanlage (engl. Air Separation Unit)
BA	Brönstedt-Säure (engl. Brønsted Acid)
bar(g)	Relativer Druck (bar gauge)
BAS	Verzweigte Alkylbenzosulfonate (engl. Branched Alkylbenzene Sulfonates)
BAU	Business As Usual
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BMWK	Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (ehem. BMWi)
BoP	Balance of Plant (Komponenten für den Anlagenbau)
BREF	Referenzdokument für die beste verfügbare Technik (engl. Best Available Technique Reference Document)
CAE	Chlor-Alkali-Elektrolyse
CAGR	Jährliche Wachstumsrate (engl. Compound Annual Growth Rate)
CC	Carbon Capture
CCS	CO ₂ -Abscheidung und Speicherung (engl. Carbon Capture and Storage)
CCU	CO ₂ -Abscheidung und Nutzung (engl. Carbon Capture and Utilization)
CRM	Kritische Rohstoffe (engl. Critical Raw Materials)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (engl. Chemical Oxygen Demand)
CSP	Solarthermie (engl. Concentrated Solar Power)
CV	Chloridverfahren
DAC	CO ₂ -Abscheidung aus der Luft (engl. Direct Air Capture)
DMTO	Dimethylether und Methanol zu Olefinen
DRM	Trockenreformierung von Methan (engl. Dry Reforming of Methane)
DTO	Dimethylether zu Olefinen
DWA / PSA	Druck-Wechsel-Adsorption (engl. Pressure Swing Adsorption)
DWW	Druck-Wasser-Wäsche
ECF	Elektrochemische Fluorierung
ECHA	Europäische Chemikalien Agentur
EEA	Elektrolyt-Elektroden-Einheit

Allgemeine Begriffe	
EE-Strom	Strom aus erneuerbaren Energien
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EoL	Lebensende (engl. End-of-Life)
EoL-RIR	End-of-Life Recycling Input Rate
EOR	Verstärkte Ölgewinnung (engl. Enhanced Oil Recovery)
EP	Eutrophierungspotenzial
F&E	Forschung und Entwicklung
FE	Faraday-Effizienz
FT	Fischer-Tropsch
FTA	Fischer-Tropsch-to-Aromatics
FTO	Fischer-Tropsch-to-Olefins
GHS	Global Harmonisiertes System (Gefahrenkennzeichnung GHS01–GHS09)
GWP₁₀₀	Treibhauspotenzial über einen Zeitraum von 100 Jahren (engl. Global Warming Potential)
HB	Haber-Bosch
HHV	Oberer Heizwert (engl. Higher Heating Value) mit Kondensationsenthalpie von Wasser
HPPO	Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid (engl. Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide)
HT	Hochtemperatur
HTE	Hochtemperaturelektrolyse
HVC	Hochwertige Chemikalien (engl. High Value Chemicals)
IER	Industrieemissions-Richtlinie
IGCC	Kohle-Kombikraftwerk mit integrierter Kohlevergasung (engl. Integrated Gasification Combined Cycle)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISCC	Zertifizierungsstandard (engl. International Sustainability and Carbon Certification)
KEA	Kumulierter Energieaufwand
KI	Künstliche Intelligenz
KSG	Bundes-Klimaschutzgesetz
LA	Lewis-Säure (engl. Lewis Acid)
LCA	Life Cycle Assessment (Ökobilanz)
LCOE	Stromgestehungskosten (engl. Levelized Costs of Electricity)
LHV	Unterer Heizwert (engl. Lower Heating Value) ohne Kondensationsenthalpie von Wasser
LM	Lösemittel
LPG	Verflüssigtes Gas (engl. Liquefied Petroleum Gas)
LVC	Billige Chemikalien (engl. Low Value Chemicals)

Allgemeine Begriffe	
LZA	Luftzerlegungsanlage
MCEC	Flüssigcarbonat-Elektrolyse (engl. Molten Carbonate Electrolysis Cell)
MCTO	Methylenchlorid zu Olefinen
ML	Maschinelles Lernen
MOF	Metal-Organic-Framework
MTA	Methanol zu Aromaten (engl. Methanol-to-Aromatics)
MTO	Methanol zu Olefinen (engl. Methanol-to-Olefins)
MTP	Methanol zu Propylen
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. Multi Wall Carbon Nano Tubes)
NGCC	Gas-und-Dampf-Kombikraftwerk (engl. Natural Gas Combined Cycle)
NIPU	Nicht-Isocyanat-Polyurethane
Non-OCM	Nicht-oxidative Methankopplung
NORM	Natürliche Radioaktive Materialien (engl. Naturally Occuring Radioactive Materials)
NT	Niedertemperatur
NWS	Nationale Wasserstoffstrategie
OCM	Oxidative Methankopplung (engl. Oxidative Coupling of Methane)
ODP	Ozonabbaupotenzial (engl. Ozone Depletion Potential)
OTNOC	Other than normal operation conditions
PCC	Post-Combustion-Capture
PEM	Polyelektrolytmembran-Elektrolyse
PM	Partikelemissionen (engl. Particulate Matter)
PMI	Prozessmassenintensität
ppm	Parts per Million
PtC	Power-to-Chemicals
PtG	Power-to-Gas
PTL	Poröse Transportschicht (engl. Porous Transport Layer)
PV	Photovoltaik
PtX	Power-to-X
QM	Quantenmechanik
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (engl. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
ROS	Umkehrosiose (engl. Reverse Osmosis System)
RWGS	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion
SC	Steamcracker
SMPO	Styrol-Monomer zu Propylenoxid
SMR	Dampfreformierung von Methan (engl. Steam Reforming of Methane)

Allgemeine Begriffe	
SOEC	Feststoff-Oxid-Elektrolyse (engl. Solid Oxide Electrolysis Cell)
SV	Sulfatverfahren
SVHC	Besonders besorgniserregende Stoffe (engl. Substance of Very High Concern)
TLE	Wärmetauscher im Steamcracker (engl. Transfer Line Exchanger)
TOC	Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (engl. Total Organic Carbon)
TON	Umsatzzahl (engl. Turn Over Number)
TRL	Technologie-Reifegrad (engl. Technology Readiness Level)
TWA / TSA	Temperatur-Wechsel-Adsorption (engl. Temperature Swing Adsorption)
u	Molekülmasse (engl. Unit)
USCPC	Ultra-überkritisches Kohlestaubkraftwerk (engl. Ultra-Super-Critical Pulverised Coal)
VE	vollentsalzt (Wasser)
VPSA	Vakuumdruckwechseladsorption (engl. vacuum-pressure swing adsorption)
VSA	Druckwechsel-Adsorption unter Unterdruck (engl. Vacuum Swing Absorption)
WGS	Wasser-Gas-Shift-Reaktion

Chemikalien / Summenformeln	
Al₂O₃	Aluminiumoxid / Alumina
AlCl₃	Aluminiumchlorid
APS	Ammoniumpersulfat
BPA	Bisphenol-A
BTX	Benzol / Toluol / Xylol
C	Kohlenstoff
CaCO₃	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
CB	Industrieruß (engl. Carbon Black)
CFC-11	Trichlorfluormethan
CH₄	Methan
Cl₂	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO₂	Kohlendioxid
COS	Carbonylsulfid
DCM	Dichlormethan
DEA	Diethanolamin
DEG	Diethylenglycol

Chemikalien / Summenformeln	
DMC	Dimethylcarbonat
DPC	Diphenylcarbonat
EB	Ethylbenzol
ECH	Epichlorhydrin
EDC	Ethylendichlorid (1,2-Dichlorethan)
EtMeCO	Ethylmethylketon
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HCl	Salzsäure / Chlorwasserstoff
HF	Flusssäure / Fluorwasserstoff
<i>i</i> -PrOH	<i>iso</i> -Propanol
KOH	Kaliumhydroxid / Kalilauge
LAS	Lineare Alkylbenzosulfonate
LH ₂	Flüssiger Wasserstoff
MDA	4,4-Methyldianilin
MDEA	Methyldiethanolamin
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
MEA	Monoethanolamin
MEG	Monoethylenglycol
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
N ₂ H ₄	Hydrazin
N ₂ O	Lachgas
NaCl	Natriumchlorid
NaOEt	Natriumethanolat
NaOH	Natronlauge / Natriumhydroxid
NH ₂ OH	Hydroxylamin
NH ₃	Ammoniak
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide
O ₃	Ozon
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PC	Polycarbonat
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane

Chemikalien / Summenformeln	
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglycol
PFAS	Polyfluorierte Alkylsubstanzen
PO	Propylenoxid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
R-22	Chlordifluormethan
rCB	Recovered Carbon Black
SAPO	Silica-Alumino-Phosphat (Zeolith)
SG	Synthesegas
Si	Silicium
SNG	Synthetisches Methan (engl. Synthetic Natural Gas)
SiO₂	Siliciumdioxid
SO₂	Schwefeldioxid
TCM	Trichlormethan
TDA	Toluol-2,4-diamin
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TFE	Tetrafluorethylen
TiO₂	Titandioxid
VOCl₃	Vanadiumoxychlorid
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
ZnO	Zinkoxid

Zusammenfassung

Ziel des Forschungsprojektes

Ziel des Forschungsprojektes ist es, Informationen zum aktuellen Stand der Technik (TRL) sowie zu in Entwicklung befindlichen erfolgversprechenden prozessintegrierten Maßnahmen bzw. alternativen Produktionsverfahren zur Herstellung von Chemikalien sowie zu deren Umweltentlastungspotenzialen und ökonomischen Aspekten zu erhalten. Im Vordergrund der Untersuchungen stehen die jeweils betrachteten Produktionstechniken für Chemikalien sowie die Umweltaspekte der Industrieemissions-Richtlinie (IER) Anhang III.

Wasserstoff

Wasserstoff (H_2) wird in Zukunft eine große Rolle als Energieträger und Ausgangsstoff in der chemischen Industrie spielen. Die wichtigsten hochentwickelten Elektrolyseverfahren zur Herstellung von H_2 aus Wasser sind die alkalische Elektrolyse (AEL, TRL 9), Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM, TRL 7–9) und Hochtemperaturelektrolyse (HTE) / Feststoff-Oxid-Elektrolyse (SOEC), TRL 5–7). Die Systemeffizienz von Elektrolyseanlagen (Elektrolyseur inkl. Anlagenperipherie mit Wärmeverlusten) liegt bei ca. 51–60 % (AEL, Energiebedarf 5,0–5,9 kWh / Nm³ H₂), 46–60 % (PEM, Energiebedarf 5,0–6,5 kWh / Nm³ H₂) und 76–81 % (HTE, Energiebedarf 3,7–3,9 kWh / Nm³ H₂) bezogen auf den unteren Heizwert von H₂.

Umweltwirkungen der Wasserelektrolyse sind vor allem an die Stromerzeugung geknüpft. Die Nutzung von erneuerbaren Energien senkt THG-Emissionen bei der Wasserstoffherzeugung. Direkte Emissionen der Wasserelektrolyse sind vor allem Sauerstoff sowie in sehr geringen Mengen Wasserstoff durch Verluste. Auch H₂ hat je nach Studie ein Treibhauspotenzial von 5,8 bzw. 11 CO₂-Äq. (GWP₁₀₀) in der Atmosphäre. Bei großen globalen Produktionsmengen könnte Wasserstoff einen Effekt auf den Klimawandel haben.

Je nach Zubauleistung von Wasserelektrolyseuren bis zum Jahr 2050 werden zwischen 138 TWh und 413 TWh Strom für die Herstellung von Wasserstoff in Deutschland (oder durch Importe) benötigt. Die korrespondierenden THG-Emissionen der Stromerzeugung liegen je nach Emissionsfaktor bei 1,4 Mt CO₂-Äq. (10 g CO₂-Äq. / kWh, Zubau Elektrolyse auf 100 TWh H₂) und 28,9 Mt CO₂-Äq. (70 g CO₂-Äq. / kWh, Zubau Elektrolyse auf 300 TWh H₂). Der Stromverbrauch in Deutschland lag 2020 bei insgesamt 555 TWh.

Der Trinkwasserbedarf für eine ausreichende Wasserqualität zum Einsatz in Elektrolyseuren liegt bei ca. 17 kg / kg H₂; 9 kg Wasser werden zu 1 kg H₂ und 8 kg O₂ gespalten. Die Aufbereitung erfolgt in der Regel durch Umkehrosmose. Der Salzgehalt im Konzentrat (ca. 8 kg Wasser / kg H₂) ist dabei in etwa doppelt so hoch wie im aufzubereitenden Wasser und wird als Abwasser abgeleitet.

Wichtige Rohstoffe bei der Produktion der Elektrolysezellen sind Nickel und Stahl (AEL, HTE), Titan (PEM), Platin und Iridium (PEM) sowie Scandium oder Yttrium (HTE). Insbesondere Metalle für die PEM und HTE gelten als kritische Rohstoffe, da sie entweder selten sind oder eine hohe Abhängigkeit von einzelnen Förderländern besteht.

Eine weitere alternative Technik zur Produktion von Wasserstoff ist die Methanpyrolyse (je nach Technik bis zu TRL 8). Sie erzeugt zusätzlich Kohlenstoff als Nebenprodukt, der stofflich genutzt oder deponiert werden kann und von dessen Lebensweg die letztliche THG-Bilanz abhängt. Relevante Umweltaspekte der Methanpyrolyse sind Methanemissionen der Erdgasförderung und potenzielle Verluste durch Leckagen. Die Energieeffizienz (Energiegehalt von Methan und Prozessenergie zur Pyrolyse) zu Wasserstoff liegt bei etwa 42–48 % (niedrige

Effizienz für thermische, höhere für Plasmapyrolyse), die restliche Energie ist im Nebenprodukt Kohlenstoff gespeichert.

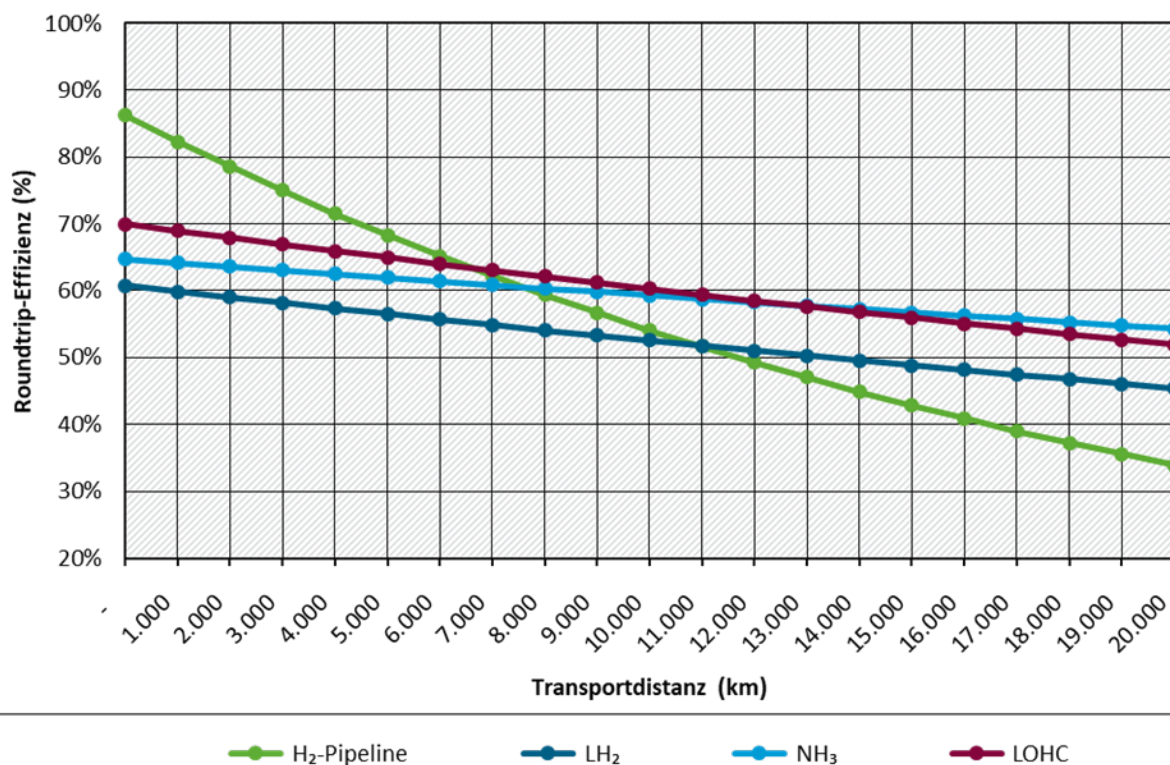
Weitere aufstrebende und potenziell interessante Techniken zur Wasserstoffherstellung sind die Anion Exchange-Membrane Electrolysis (AEM, TRL 6–7) und die Kapillarelektrolyse (TRL 2–4). Photoelektrokatalytische, mikrobielle und thermische Verfahren zur Wasserstoffherstellung sind ebenfalls in Laborentwicklung (TRL 2–4), bisher allerdings durch geringe Ausbeuten und Effizienzen limitiert. Es gibt auch Ansätze Wasserstoff aus Abwasser oder Abfällen herzustellen.

Die Wasserelektrolyse lässt sich vor allem durch den modularen Aufbau der Stacks flexibel regeln. Ganze Stacks können ein- oder ausgeschaltet werden, sodass die Leistung der Anlage praktisch beliebig einstellbar ist. Lastgradienten für AEL und PEM liegen bei 90–100 % / s, die Aktivierungszeit aus dem Hot-Standby liegt bei 10–30 s. Der Lastgradient der HTE liegt bei 12,5 % / min, die Aktivierungszeit aus dem Hot-Standby bei unter 10 min.

Wasserstoffspeicherung und -transport

Wasserstoffspeicherung und -transport sind eine weitere Form der Flexibilisierung von PtX-Prozessen, wenn Wasserstoff in großen Mengen genutzt werden soll. Die Produktion erfolgt nur teilweise in Deutschland, teilweise an günstigeren Energie-Standorten; dort wird Wasserstoff (zwischen)gespeichert und für den Export an Verbrauchsstandorte vorbereitet. Zur Verfügung steht die Kompression zu gasförmigem oder flüssigem Wasserstoff und die Lagerung in Tanks sowie der Transport in Tankern und Pipelines; die Speicherung in Liquid Organic Hydrogen Carriern (LOHC); und die Synthese von Ammoniak und Methanol (oder auch Methan). Für Distanzen bis etwa 7.000 km ist sowohl der Transport in Pipelines als auch mit LOHC (DBT) vorteilhaft, insbesondere wenn Wasserstoff als solcher genutzt werden soll (Abbildung 1).

Abbildung 1: Roundtrip-Effizienz verschiedener Wasserstoffspeicheroptionen in Abhängigkeit der Transportdistanz.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Über sehr weite Distanzen verlieren Pipelines an Effizienz, bleiben jedoch ökonomisch gesehen die günstigste Variante. Der Transport von flüssigem Wasserstoff und Ammoniak ist bereits über sehr kurze Distanzen ineffizient, da die Verflüssigung bzw. NH_3 -Synthese und -Cracking sehr viel Energie benötigt und Wasserstoff verloren geht. Ab einer Transportdistanz von etwa 8.000 km lohnt sich auch der Transport von Ammoniak gegenüber einer H_2 -Pipeline.

Ammoniak

Ammoniak (NH_3) wird durch Haber-Bosch-Synthese hergestellt. In Zukunft wird Ammoniak neben der Hauptanwendung als Ausgangsstoff für die Düngemittelherstellung möglicherweise eine Rolle als Wasserstoffspeicher zum Transport von H_2 und als Schiffstreibstoff spielen. Die Umwandlung von Stickstoff und strombasiertem Wasserstoff aus Elektrolyse zu NH_3 wird als Power-to-Ammoniak bezeichnet (TRL bis zu 9).

Das Haber-Bosch-Verfahren hat einen Energiebedarf von 2,5–3,6 GJ / t NH_3 um Prozesswärme und Druck zu erzeugen. Bei der Reaktion zu Ammoniak wird Wärme freigesetzt und als Dampf exportiert. Eine Kombination mit Hochtemperatur-Elektrolyseuren zur H_2 -Erzeugung ist daher sinnvoll. Ein großer zusätzlicher Energiebetrag muss für die Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse aufgewendet werden, sodass die größten Umweltwirkungen auch hier an die Stromerzeugung gekoppelt sind. Die Gesamteffizienz zu NH_3 inklusive Elektrolyse ist daher auf ca. 58 % beschränkt.

Je nach Zubauleistung von Ammoniakkapazitäten bis zum Jahr 2050 werden zwischen 33 TWh und 179 TWh Strom für die Herstellung von Ammoniak in Europa benötigt. Die korrespondierenden THG-Emissionen der Stromerzeugung liegen je nach Emissionsfaktor bei 0,25 Mt CO_2 -Äq. (10 g CO_2 -Äq. / kWh, 3,7 Mt PtX- NH_3) und 12,5 Mt CO_2 -Äq. (70 g CO_2 -Äq. / kWh, 19,8 Mt PtX- NH_3).

Zu Umweltaspekten in anderen Bereichen, z. B. Reduktion von Abfällen und Abwässern liegen bisher kaum Informationen in der Literatur vor. Es ist zu erwarten, dass Abfälle, z. B. durch verbrauchte Katalysatoren reduziert werden können, da Prozessschritte zur Methanverarbeitung entfallen. Die Vermeidung von Methan als Rohstoffquelle mindert darüber hinaus Emissionen, die während der Dampfreformierung von Methan zur Erzeugung des Wasserstoffs entstehen würden. Dies sind vor allem Emissionen von NO_x , CO_2 und SO_2 in Höhe von 0,18–0,32 kg NO_x / t NH_3 , 2,0–2,6 t CO_2 / t NH_3 (und ca. 1–3 kg SO_2 / t NH_3 bei der partiellen Oxidation von Methan). Zudem werden bei Verwendung von Elektrolysewasserstoff Methanemissionen der Vorkette vermieden.

Weitere Ansätze für die Herstellung von Ammoniak sind Plasma-assistierte Synthesen, photoelektrochemische Synthesen und mikrobielle Synthesen. All diese Ansätze befinden sich in der Laborentwicklung und sind daher nicht industriell einsatzfähig.

Die Ammoniaksynthese ist bisher für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt. Herausforderungen bei der Flexibilisierung bestehen durch hohe Volumenströme, die stark exotherme Reaktion und bei strombasierten Ansätzen durch eine Kopplung an die Teillast der Wasserelektrolyse. Große Ammoniak-Anlagen können unterhalb 50–60 % ihrer nominellen Last wegen des Temperaturanstiegs durch die exotherme Reaktion nicht sicher betrieben werden. Alternative Verfahren können die Flexibilität durch Variation der Inertgasflüsse erhöhen. Der flex-g NH_3 -Prozess soll so eine Auslastung zwischen 10–110 % und eine Anlaufzeit >100 % / h ermöglichen.

Die Luftseparation benötigt Strom zur Kompression und Kühlung von Gasen. In Deutschland sind Luftzerlegungsanlagen mit einer Anschlussleistung von 930 MW in Betrieb. Davon entfallen 30 % auf die cryogene Luftseparation (CLS) mit einem typischen Lastbereich von 75–100 % und

einem Flexibilitätspotenzial von 70 MW. Eine Erweiterung des Lastbereichs der CLS auf 50–100 % könnte ein Flexibilisierungspotenzial von insgesamt 580 MW (280 MW in der Bulk-Produktion, 300 MW in der On-site-Produktion) ermöglichen. Dafür ist die Entwicklung von Regelungskonzepten notwendig. Eine zusätzliche Argon-Abtrennung erhöht die Komplexität durch technische Anforderungen und senkt das Flexibilisierungspotenzial.

Industrieruß

Industrieruß wird auch als Carbon Black (CB) bezeichnet. Die Herstellung bzw. Rückgewinnung von recovered Carbon Black (rCB) kann durch Pyrolyse – insbesondere aus Altreifen – erfolgen (TRL 9). Bisher erfüllt rCB noch nicht die Spezifikationen um alle Industrieruß-Sorten auf dem Markt zu ersetzen; vor allem Hightech-Anwendungen wie Autoreifen und Batterien bleiben auf konventionelles CB angewiesen. Dennoch kann rCB als Ersatzstoff für die Produktion von z. B. Fahrradreifen eingesetzt werden, wodurch spezifische Umweltauswirkungen reduziert werden.

Das Pyrolyseverfahren produziert neben rCB ein Pyrolyseöl, das als Feedstockersatz für Naphtha oder als alternativer Brennstoff verwertet werden kann. Das Pyrolysegas wird beim aktuellen Anlagendesign von Pyrum in Blockheizkraftwerken zu Strom umgewandelt und versorgt die Pyrolyse mit Energie. Ein Energieeinsatz von außen ist dabei nicht nötig.

Umweltauswirkungen werden vor allem durch den Einsatz von Altreifen als Rohstoff und Energieträger reduziert. Das Verfahren benötigt keine fossilen Primärenergieträger. Direkte Emissionen entstehen durch die Verbrennung des Pyrolysegases zur Stromerzeugung.

Herstellung von Olefinen und Aromaten ohne Steamcracker

Olefine und Aromaten lassen sich auch ohne Steamcracker durch alternative Verfahren erzeugen (Abbildung 2). Als Rohstoffe können CO₂ und Wasserstoff bzw. regenerativ gewonnenes Methan z. B. aus Biomassevergasung dienen.

- ▶ **Olefine** (Ethylen / Propylen) lassen sich aus Methanol im Methanol-to-Olefins-Verfahren (MTO) herstellen (TRL 9). Zu den meisten Umweltaspekten liegen bislang keine Informationen in der Literatur vor. DMTO-Anlagen in China erreichen mittlerweile eine hohe Energieeffizienz von bis zu 91% und benötigen 2,64–2,96 t MeOH zur Produktion einer Tonne Olefine. Weitere Routen verlaufen über die Dehydrierung von Propan (TRL 9), Methanol und Dimethylether zu Propylen (MTP, TRL 9), Dimethylether zu Olefinen (DTO, TRL 2–4), die oxidative Kopplung von Methan (OCM, TRL 5–6), die nicht oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM, TRL 2–3) und Methylenchlorid zu Olefinen (MCTO, TRL 2–4). Andere alternative Techniken wie die direkte Herstellung von Olefinen aus Synthesegas befinden sich noch in der Laborentwicklung (TRL 1–3).
- ▶ **Aromaten** (BTX) lassen sich aus Methanol im Methanol-to-Aromatics-Verfahren (MTA) herstellen (TRL 8–9). Zu den meisten Umweltaspekten liegen bislang keine Informationen in der Literatur vor. Anlagen in China benötigen 3,2–4,5 t MeOH zur Produktion einer Tonne Aromaten. Die Energieeffizienz zu BTX liegt bei ca. 60 %. Andere alternative Techniken wie die direkte Herstellung von Aromaten aus CO₂ befinden sich noch in der Laborentwicklung.

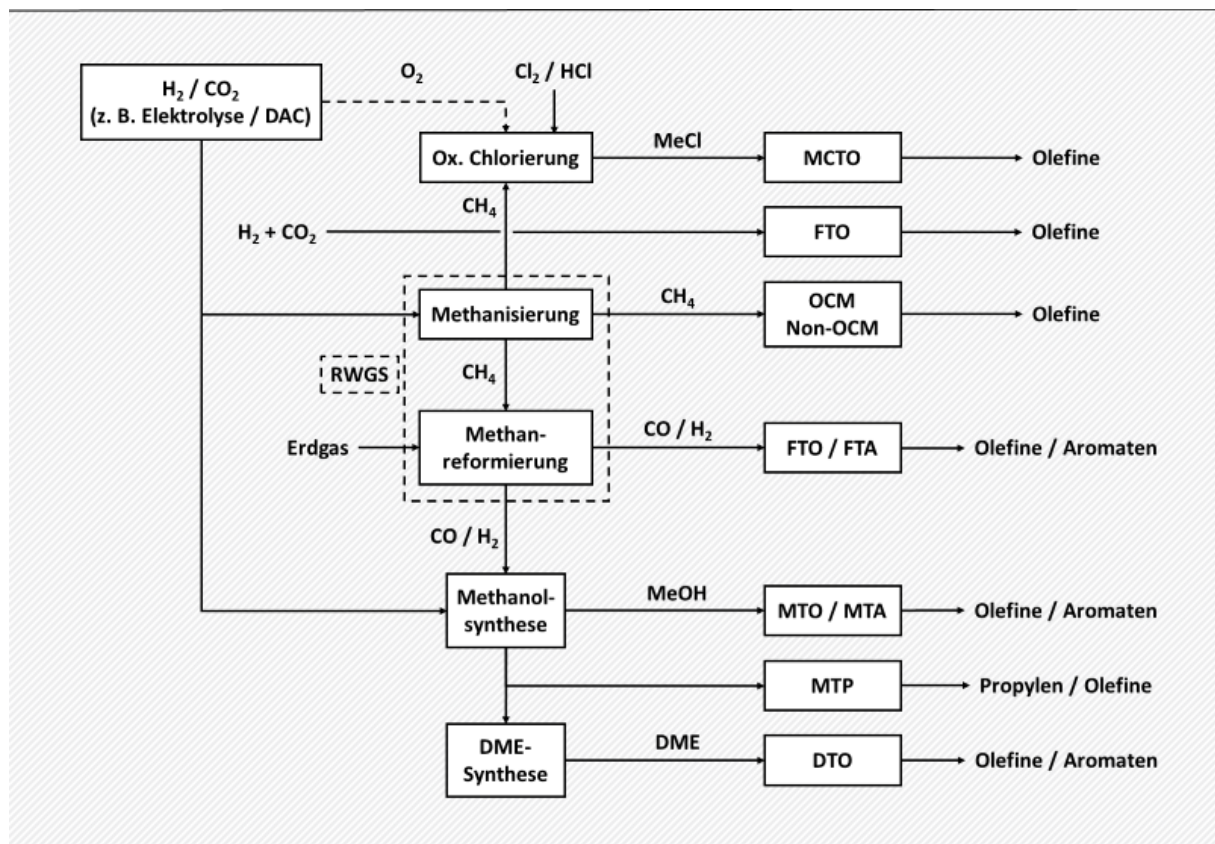
Es zeigt sich, dass vor allem die Methanol-basierten Verfahren weit entwickelt und durch hohe Umsätze (>99 %) und Produktausbeuten (74–90 %) zu technischer Reife gelangt sind. Methanol-to-Olefins (MTO) und Methanol-to-Aromatics (MTA) sowie auch Methanol-to-Propylene (MTP) könnten damit für die Herstellung von Olefinen und Aromaten in Deutschland relevant werden.

Die oxidative Chlorierung von Methan und anschließende Kopplung von Methylchlorid (MCTO) sowie die oxidative bzw. nicht-oxidative Kopplung von Methan (OCM / Non-OCM) sind zum Teil

technisch erprobt, bisher aber nicht kommerzialisiert worden. Ausbeuten sind bislang nicht besonders hoch.

Verfahren basierend auf Synthesegas wie Fischer-Tropsch-to-Olefins (FTO) und Fischer-Tropsch-to-Aromatics (FTA) sind technisch nicht weit entwickelt und besitzen bislang geringe Ausbeuten.

Abbildung 2: Vereinfachtes Prozessschema für alternative Routen zu Olefinen und Aromaten.



Quelle: Eigene Abbildung, ifeu.

Elektrisch beheizte Steamcracker und Techniken für die Verwertung von Methan

Steamcracker werden durch fossile Brennstoffe beheizt. Eine Möglichkeit um Treibhausgasemissionen zu reduzieren, ist die Umstellung auf elektrisch beheizte Steamcracker (TRL 5–6). Bei einer Umstellung könnten leichte Gase wie Wasserstoff, Methan und andere Kohlenwasserstoffe jedoch nicht mehr als Brennstoffe zur Wärmeerzeugung eingesetzt werden.

Die Menge der Brenngase aller Steamcracker in Deutschland entspricht geschätzt etwa einer Wärmeenergie von insgesamt 132 PJ bzw. 37 TWh, die als elektrische Energie für die Beheizung von Steamcrackern zugeführt werden müssten. Insgesamt produzieren Steamcracker in Deutschland geschätzt etwa 2 Mt Methan und 128 kt Wasserstoff, die bei einer Elektrifizierung nicht mehr verbrannt werden könnten und für eine stoffliche Verwertung zur Verfügung stünden. Techniken, die für eine Verwertung von Methan in Betracht gezogen werden und herstellbare Stoffe sind:

- **Methanpyrolyse:** Durch Methanpyrolyse ließen sich aus 2 Mt Methan ca. 0,45 Mt Wasserstoff herstellen. Als Koppelprodukt würden 1,47 Mt fester Kohlenstoff entstehen. Der zusätzliche Strombedarf beläuft sich auf 4,28 TWh.

- ▶ **Methanolsynthese:** Durch Dampfreformierung von 2 Mt Methan und anschließender Methanolsynthese aus Synthesegas ließen sich insgesamt 4,1 Mt Methanol herstellen. Der zusätzliche Strombedarf beliefe sich auf 2,36 TWh.
- ▶ **Oxidative Methankopplung (OCM):** Aus 2 Mt Methan aus freiwerdenden leichten Gasen ließen sich durch die OCM insgesamt 0,38 Mt Ethylen herstellen. Als Koppelprodukt würden ca. 3 kt Wasserstoff entstehen.
- ▶ **Nicht-Oxidative Methankopplung (Non-OCM):** Aus 2 Mt Methan aus freiwerdenden leichten Gasen ließen sich durch die Non-OCM insgesamt 0,7 Mt Ethylen herstellen. Als Nebenprodukte würden Wasserstoff, unreakiertes Methan und Ethan in verschiedenen Zusammensetzungen entstehen (insgesamt ca. 0,6–0,7 Mt). Der zusätzliche Strombedarf beliefe sich auf 19,6 TWh.

Alternative Feedstocks für Steamcracker

Neben herkömmlichen Feedstocks für Steamcracker wie Naphtha aber auch Ethan oder Propan stehen alternative Ressourcen zur Herstellung von Naphthaersatz zur Verfügung:

- ▶ **Kunststoffabfälle** können in ihre Bestandteile (Monomere) zerlegt werden oder in ein Pyrolyseöl, das als Ersatz für Naphtha dienen kann. Pyrolyseöle müssen von Kontaminationen befreit werden, hauptsächlich Metalle und Chlor sowie weiteren Heteroatomen. Insbesondere Chlor (z. B. aus PVC) ist problematisch, wenn Pyrolyseöle in Steamcrackern verwendet werden sollen. Probleme für die Nutzung recycelter Kunststoffe bestehen in der Sammlung der Kunststoffe, da selten ein sortenreines Material erhalten wird und Verfahren unterschiedlich tolerant gegenüber Fremdstoffen sind – das werkstoffliche Recycling sollte nach Möglichkeit bevorzugt werden. Darüber hinaus sind die Ausbeuten der Pyrolyseverfahren bislang nicht sehr hoch. Alternative Routen existieren auch über direkte Kunststoff-zu-Monomer-Verfahren, die in Laborversuchen weitaus höhere Effizienzen und Ausbeuten aufweisen. Nur maximal 6 % (realistisch eher 3–4 %) stünden als Ersatz von Naphtha in Deutschland durch Beimischung von Pyrolyseölen aus Kunststoffen zur Verfügung, wenn alle Verpackungsabfälle (in Deutschland) als Grundlage herangezogen und 50 % werkstofflich recycelt würden.
- ▶ **Fischer-Tropsch-Produkte (FT) / Synthetisches Naphtha** können / kann aus CO₂ und Wasserstoff erzeugt werden. Bei der FT-Synthese werden langkettige Kohlenwasserstoffe gebildet, die als synthetisches Naphtha in Steamcrackern eingesetzt werden können. Für eine vollständige Valorisierung der Produktfraktionen ist ein Hydrotreatment, ggf. Hydrocracking oder eine Raffination nötig. Informationen zur Optimierung der FT-Naphtha-Synthese, ebenso wie konkrete Umweltauswirkungen der FT-Naphtha-Synthese liegen in der Literatur bislang nur vereinzelt vor.
- ▶ **Biomasse** kann als alternativer Feedstock eingesetzt werden, wenn sie Nachhaltigkeitskriterien erfüllt und nicht mit der Nahrungsmittelproduktion in Konkurrenz steht. Dies ist vor allem für biogene Reststoffe der Fall. Biogenes Naphtha kann z. B. durch Behandlung von Tallöl aus der Zellstoffverarbeitung oder alten Speiseölen (UCO) mit Wasserstoff gewonnen werden. Zudem eignet sich Lignozellulose (Restholz und Stroh) zur Herstellung von Bio-Naphtha/Bio-Öl durch Pyrolyse oder Vergasung – die Verfahren sind jedoch deutlich weniger effizient und besitzen hohe biogene CO₂-Emissionen. Biogene Reststoffe liefern allerdings keine nennenswerten Mengen für die Herstellung von Bio-Naphtha, sodass sie lediglich zur Beimischung in kleinen Mengen genutzt werden können und nicht, um fossiles Naphtha vollständig zu ersetzen.

Unklar ist, wie alternative Feedstocks sich auf die Produktzusammensetzung von Steamcrackern auswirken. Während einige Studien davon ausgehen, dass sich die Produktzusammensetzung bei geringen Beimischungsgraden nicht ändert, zeigen andere Studien, dass es nicht-lineare Effekte hinsichtlich der Produktzusammensetzung gibt.

Treibhausgasneutrale Produktionspotenziale von Olefinen und Aromaten

Alternative Feedstocks, die für die Produktion von Naphtha und den Einsatz in Steamcrackern genutzt werden können, sind vor allem CO₂ und Wasserstoff, Kunststoffabfälle sowie die biogenen Reststoffe Stroh und Tiermist. Für die biogenen Reststoffe stehen dabei verschiedene Wege für die Naphthaproduktion zur Auswahl, die mit unterschiedlichen Produktionsmengen von Olefinen und Aromaten einhergehen (Tabelle 1).

Die 2017 in Deutschland verarbeitete Menge Naphtha und andere Erdölderivate lag bei 15,5 Mt. Wird diese Menge auf Basis des Fischer-Tropsch-Verfahrens aus CO₂ und Wasserstoff hergestellt, so würden bis zu 47,4–48,7 Mt CO₂ und 7,44 Mt H₂ bzw. 467–567 TWh Strom benötigt. Das entspricht etwa dem Stromverbrauch von ganz Deutschland im Jahr 2020 (555 TWh). Das größte Potenzial (4,7–6,0 Mt) aus Reststoffen weist die Route über die Pyrolyse von Stroh auf, wobei dies unter der Annahme sehr hoher Umwandlungsgrade zu geeignetem Pyrolyseöl basiert. Die Produktion von Bio-Naphtha aus Stroh und Tiermist über Methanisierung, Dampfreformierung und anschließende FT-Synthese ist sehr ineffizient und weist das geringste Potenzial (1,4–1,6 Mt) zur Herstellung von Steamcracker-Produkten auf. Alternativ lässt sich erzeugtes Biomethan aus Stroh und Tiermist auch direkt nutzen, z. B. für die Dampfreformierung. Das Potenzial liegt bei 2,7–3,1 Mt Biomethan. Aus der Pyrolyse von Kunststoffen überwiegend polyolefinischer Herkunft könnten bis zu 3,1 Mt Naphtha gewonnen werden, allerdings in Konkurrenz zum werkstofflichen Recycling.

Tabelle 1: Routen und Potenziale für die Produktion von Naphtha bzw. Olefinen und Aromaten aus alternativen Feedstocks oder durch alternative Routen.

Feedstock / Route	Feedstockmenge	Herstellbare Menge Naphtha (Mt)	Herstellbare Menge Ethylen und Propylen (Mt)	Herstellbare Menge BTX-Aromaten (Mt)
Synthetisches Naphtha aus CO ₂ + H ₂	47,4–48,7 Mt CO ₂ und 7,44 Mt H ₂	15,0–16,0	6,51–6,95	1,57–1,67
Biomethan + FT aus Stroh und Mist	8,5–11 Mt TS Stroh und 9,1 Mt Mist	1,4–1,6	0,66–0,71	0,15–0,18
Bio-Naphtha aus Stroh	8,5–11 Mt TS Stroh	2,0–2,5	0,87–1,08	0,21–0,26
Pyrolyseöl aus Stroh	8,5–11 Mt TS Stroh	4,7–6,0	2,04–2,61	0,49–0,62
Pyrolyseöl aus Kunststoffen	3,4 Mt Kunststoffe	2,7–3,1	1,17–1,34	0,29–0,32
MTO + MTA	30,4–32,4 Mt CO ₂ und 4,3–4,5 Mt H ₂	22,2–23,6 (Methanol)	6,51–6,95	1,57–1,67

MTO = Methanol-to-Olefins; MTA = Methanol-to-Aromatics; FT = Fischer-Tropsch; BTX = Benzol, Toluol, Xylol; TS = Trockensubstanz.

Die Produktion von Olefinen und Aromaten durch MTO und MTA ist deutlich effizienter als die Fischer-Tropsch-Route in Verbindung mit Steamcrackern. Zur Herstellung derselben Menge Olefine und Aromaten werden dabei nur 30,4–32,4 Mt CO₂ und 4,3–4,5 Mt H₂ bzw. 292–370 TWh Strom benötigt. Dies entspricht einer Reduktion des Bedarfs um 32–38 % für CO₂ und

40–42 % für H₂ gegenüber der FT-Route. Bei der Nutzung von Strom aus zukünftigen Windkraftanlagen würden durch die Produktion von Infrastrukturelementen wie Stahl und Zement dennoch THG-Emissionen in Höhe von 1,2–1,9 Mt CO₂-Äq. entstehen, bei der Nutzung von zukünftigen PV-Anlagen insgesamt 9,3–11,8 Mt CO₂-Äq.

Vermeidung von Chlor bei der Chemikalienproduktion

Die Produktion von Chlor in Deutschland (2019) benötigte rund 9 TWh Strom und verursachte indirekte Emissionen in Höhe von insgesamt 4,25 Millionen Tonnen CO₂-Äq. Viele Chemikalien benötigen Chlor für deren Herstellung, beinhalten aber kein Chlor. Verfahren, die Chlor bei der Chemikalienproduktion vermeiden, können daher Umweltwirkungen reduzieren, indem der Energiebedarf der Verfahren reduziert wird. Zudem wird der Einsatz gefährlicher chlorhaltiger Chemikalien z. B. Phosgen reduziert. Das wichtigste Verfahren für eine chlorfreie Herstellung von mengenrelevanten Chemikalien ist:

- ▶ Das **HPPO-Verfahren** (TRL 9) für die chlorfreie Herstellung von Propylenoxid (PO). Hierbei wird PO aus Propylen und Wasserstoffperoxid hergestellt. Im Vergleich zum in Deutschland etablierten konventionellen Chlorhydrin-Verfahren wird beim HPPO-Verfahren 30 % weniger Energie benötigt, 80 % weniger Abwasser und kein Salz erzeugt.

Ein weiteres wichtiges Verfahren ist das Asahi Kasei Verfahren (DPC-Schmelzverfahren) für die phosgenfreie Herstellung von Polycarbonaten (TRL 9). Edukte sind CO₂, Ethylenoxid und BPA, Produkte sind Polycarbonat, Monoethylenglycol und geringe Mengen Anisol. Als Hilfsstoffe werden ein System aus Methanol / Dimethylcarbonat und Phenol / Diphenylcarbonat im Kreislauf geführt. Das Verfahren verläuft ohne den Einsatz von Lösemitteln, benötigt kein Chlor und erzeugt keine Abfälle. Nachteil des Verfahrens ist der hohe Energiebedarf und eine notwendige Anbindung an eine Ethylenoxid-Wertschöpfungskette.

Der Chlorbedarf bei der Herstellung von Epichlorhydrin (ECH) kann halbiert werden, wenn die Synthese aus Glycerin erfolgt (TRL 9). Glycerin entsteht bislang als Nebenprodukt bei der Herstellung von Biokraftstoffen. Die Atomökonomie in Bezug auf Chlor steigt im Vergleich mit dem Allylchlorid-Verfahren ausgehend von Propylen von 25 % auf 50 %; ein Chloratom verbleibt im Produkt ECH.

Im Bereich der Polyurethan- bzw. der Isocyanat-, NIPU- und MDA-Synthese vermeiden Carbamat-Verfahren, reduktive Carbonylierung, NIPU-Verfahren und HCl-freie MDA-Synthese chlorhaltige Edukte und dementsprechend zu recycelnde chlorhaltige Abfälle. Obwohl die meisten der Verfahren bereits länger erforscht und entwickelt werden, sind diese (bis auf einzelne NIPUs) noch nicht industriell einsatzfähig (TRL <7), so dass die Verfahren bei der Abschätzung der derzeit technisch vermeidbaren Chlormenge nicht berücksichtigt werden.

Ein Viertel des Chlor-Bedarfs verteilt sich auf verschiedene kleinere Produktgruppen wie die Lösemittel Dichlormethan und Chloroform, Alkylierungsmittel Chlormethan und Chlorethan zur Alkylierung und Chloressigsäure. Die in dieser Studie betrachteten alternativen Alkylierungsmittel haben ein TRL <6. Potentiale für den Ersatz chlorhaltiger Lösemittel lassen sich nicht quantifizieren. Teilweise scheint es notwendig ein ganz neues Syntheseverfahren zu entwickeln, um ohne das chlorierte Lösemittel auszukommen.

Ansätze für die zukünftige Vermeidung von Chlor sind neue Katalysatoren, Mikroemulsionen und der Einsatz künstlicher Intelligenz (KI) wie Maschinelles Lernen (ML) z. B. in der pharmazeutisch-medizinischen Chemie. Die neuen KI-Methoden können einen Beitrag leisten, für bestehende Produktionsverfahren alternative Lösemittel zu finden, aber auch die Entwicklung anderer Synthesewege zu beschleunigen.

Insgesamt kann der Chlorbedarf bei der chemischen Synthese in Deutschland, bezogen auf das Jahr 2017 bei den ausgewählten Prozessen, theoretisch mit derzeit bereits kommerziell einsetzbaren Techniken um 36 % reduziert werden (Tabelle 2). Das größte Potenzial besteht bei der Herstellung von Propylenoxid. Für viele Verfahren existieren allerdings keine technisch ausgereiften chlorfreien Alternativen.

Tabelle 2: Abschätzung der potenziell vermeidbaren Chlormenge in Deutschland (Stand 2017) durch alternative Verfahren.

Produkt / Endprodukt	Chlorfreie Alternative vorhanden	Chlorbedarf bisher (1.000 t)	Anteil an Gesamtbedarf (%)	Chlorbedarf nach Umstellung (1.000 t)	Erzielbare Reduktion (%)
Propylenoxid	✓	1.083	26,7	0	100
Polyvinylchlorid	✗	907	22,4	907	0
Phosgen für Polycarbonate	✓	122	3,0	0	100
Phosgen für Polyurethane	✗	686	16,9	686	0
Epichlorhydrin	✗	328	8,1	164	50
Sonstige	✗	639	15,8	639	0
Gesamt		3.765	92,9	2.396	36,4

Quelle: Eigene Berechnung, ifeu.

Flexibilisierung der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse besitzt ein technisches Potenzial zur Lastreduktion von bis zu 50 %. Unterhalb dieser Last treten Chlorid-Verunreinigungen in der Natronlauge auf. Lasterhöhungen sind kaum möglich, da die meisten CAE-Anlagen vollausgelastet betrieben werden. Das größte Hemmnis für eine Lastminderung besteht durch die Abhängigkeit von Folgeprozessen an eine kontinuierliche Chlorbereitstellung. Bei der Herstellung von Chloressigsäure und 1,2-Dichlorethan (EDC) können 33 % des Potenzials (125 MW) ohne Limitierungen umgesetzt werden. Für die Herstellung von Allylchlorid aus Epichlorhydrin und Chlormethanen sind 12 % (44 MW) des Flexibilitätspotenzials bedingt umsetzbar. 49 % (184 MW) der Potenziale sind stark limitiert und 6 % (22 MW) nicht realisierbar. Die Speicherung von EDC könnte als Flexibilitätsoption für die Chlor-Alkali-Elektrolyse eine Rolle spielen.

Alternative Techniken für die Chemikalienherstellung

Neben den im Detail betrachteten Techniken wurden weitere Chemikalien und deren alternative Herstellungstechniken untersucht und bewertet:

- **Synthesegas (H₂ / CO) / Kohlenmonoxid (CO)** kann durch Elektrolyse aus CO₂ hergestellt werden. Die wichtigsten Verfahren sind Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Elektrolysen (TRL 3–4 bzw. TRL 7–8). Emissionen sind wie auch bei der Wasserelektrolyse vor allem strombedingt und können durch den Einsatz regenerativer Energien gesenkt werden. Vor allem die elektrische Effizienz der Hochtemperatur-CO₂-Elektrolyse liegt mit bis zu 92 % vergleichsweise hoch.

- ▶ **Kohlendioxid** (CO_2) dient als Kohlenstoffträger und ist Ausgangsmaterial für viele Power-to-X-Synthesen organischer Grundchemikalien. Es kann durch großtechnische Abscheidung aus (fossilen) Punktquellen gewonnen werden (TRL 9), durch Abtrennung aus Biogas (TRL 9) oder durch Abscheidung aus der Luft (Direct Air Capture, TRL 7–9). Je höher die CO_2 -Konzentration, desto geringer der Energieaufwand für die CO_2 -Gewinnung. Emissionen können z. B. durch aminbasierte Sorbentien und deren Degradationsprodukte entstehen.
- ▶ **Harnstoff** wird aus CO_2 und NH_3 hergestellt. Als alternatives Konzept wurde bislang nur die Power-to-X-Route über „grünen“ Ammoniak bzw. Wasserstoff mit etablierten Techniken vorgeschlagen (TRL 6–8). Entsprechende Umweltauswirkungen der Synthese sind stark stromabhängig.
- ▶ **Dimethylcarbonat** (DMC) kann durch oxidative Carbonylierung aus CO und Methanol (TRL 9), durch Methanolyse von Harnstoff (TRL 7) oder indirekter Methanolyse von Harnstoff via Propylencarbonat hergestellt werden (TRL 7–8). Alle Routen basieren auf CO_2 als Rohstoff. Die oxidative Carbonylierung ist Stand der Technik. Hinsichtlich des Energiebedarfs unterscheiden sich die Synthesen kaum. Die Energieeffizienz liegt bei allen Verfahren zwischen 45 % und 48,5 %.
- ▶ **Wasserstoffperoxid** (H_2O_2) kann durch direkte Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff hergestellt werden (TRL 3–5). Die Synthese verläuft in winzigen z. B. von Methanol umspülten H_2 - und O_2 -Gasblasen oder Mikroreaktoren, die durch ihre hohe Oberfläche eine Knallgasreaktion verhindern. Anlagen wurden nach aktuellem Kenntnisstand jedoch nicht realisiert. Relevante Umweltaspekte sind vor allem die Reduktion von Emissionen ins Wasser, insbesondere organischen Substanzen wie Alkylanthrachinonen. Aufgrund der starken Verdünnung der Gase zu Sicherheitszwecken wird H_2O_2 in geringen Konzentrationen von 2–5 % gewonnen. Ein anderes Verfahren nutzt biotechnologisch modifizierte Enzyme zur Synthese von Wasserstoffperoxid und Gluconsäure aus Glucose und Sauerstoff (TRL 5–6).
- ▶ **Caprolactam** wird für die Herstellung synthetischer Fasern verwendet und kann durch Ammoximierung aus Cyclohexanon hergestellt werden (TRL 9). Das Verfahren nutzt Ammoniak und Wasserstoffperoxid als Reagenzien und wird von Zeolithen katalysiert. Gleichzeitig wird auf den Einsatz von Ammoniumnitrat, Phosphor- und Schwefelsäure verzichtet. Vorteile der Synthese sind hohe Umsätze und Ausbeuten, eine nahezu vollständige Stickstoffnutzung und die vollständige Vermeidung von Ammoniumsulfat, Stickoxid- und Lachgasemissionen (NO_x , N_2O). Über 50 % der weltweiten Caprolactam-Synthese sind bereits auf dieses Verfahren umgestellt.
- ▶ **Adipinsäure** wird durch Oxidation von Cyclohexan bzw. eines Gemisches aus Cyclohexanol und Cyclohexanon mit Salpetersäure hergestellt. Dabei entsteht Lachgas (N_2O), das thermisch oder katalytisch bei hohen Temperaturen zersetzt werden muss. Bisher existieren keine kommerziellen alternativen Verfahren zur Produktion von Adipinsäure. Ansätze über die Hydroformylierung von Butadien oder Oxidation von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid oder Cyclohexan mit Ozon befinden sich noch in der Laborentwicklung (TRL 1–2).
- ▶ **Methan** (CH_4) kann aus CO_2 und Wasserstoff hergestellt werden. Die als Sabatier-Verfahren bezeichnete Technik (TRL 9), heute auch Power-to-Gas genannt, wird vor allem als Option für die regenerative Herstellung von Methan als Energieträger gesehen. Umweltaspekte sind stark an die Bereitstellung der Feedstock CO_2 und H_2 und die jeweilige Energiebereitstellung geknüpft. Die Methanisierung selbst benötigt wenig elektrische Energie und produziert Wärme, die genutzt werden sollte. Die Energieeffizienz der Methanisierung liegt bei 78–

83 %, wenn Abwärme für DAC oder HTE genutzt wird. Wird die Elektrolyseeffizienz von ca. 60 % mit einbezogen, so liegt die Gesamteffizienz zur Herstellung von SNG aus CO₂ bei ca. 50 %.

- **Methanol** (MeOH) kann aus CO oder CO₂ und Wasserstoff hergestellt werden. Die direkte Methanol-Herstellung aus CO₂ wird bereits kommerziell betrieben (TRL 7–9). Umweltaspekte sind stark an die Bereitstellung der Feedstock CO₂ und H₂ und die jeweilige Energiebereitstellung geknüpft. Die Methanol-Herstellung selbst benötigt wenig elektrische Energie und produziert Wärme, die genutzt werden sollte. Die Energieeffizienz des Verfahrens liegt je nach Anlagenkonfiguration mit bis zu 84 % vergleichsweise hoch. Für die Herstellung von Methanol aus Biomassevergasung wird ein TRL von 6–7 genannt.

Allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen für die Chemikalienherstellung

Generell stehen in der chemischen Industrie eine Reihe an Techniken und prozessintegrierten Maßnahmen zur Verfügung (Abbildung 3). Diese können als „Baukasten“ der chemischen Synthese verstanden werden. Elektrochemische Prozesse ermöglichen die Elektrifizierung von Prozessen. Dadurch können direkte Emissionen gemindert werden und eine stärkere Eingliederung von erneuerbaren Energieträgern in chemische Wertschöpfungsketten erfolgen. Die wachsende Bedeutung zeigen z. B. Wasser- und CO₂-Elektrolyse.

Insbesondere lösemittelfreie Verfahren und Power-to-Heat-Techniken haben ein großes Potenzial Umweltauswirkungen in der Chemikalienproduktion zu senken. Der Entwicklung von Reaktionen ohne Lösemittel werden umwelttechnische Potenziale in Bezug auf die Reduktion von Abfällen, Abwässern, Emissionen, Energiebedarf und Risiken bzw. dem Einsatz gefährlicher Stoffe beigemessen, wenn bestehende Prozesse abgelöst werden können. Power-to-Heat-Techniken sollen vor allem fossile Energieträger ersetzen und zu einem effizienteren Energiegebrauch führen.

Die Nutzung von Biomasse bzw. biotechnologische Verfahren bieten vor allem eine gute Möglichkeit um Chemikalien auf Basis von regenerativen Rohstoffen herzustellen, können jedoch gegebenenfalls nicht nur mit Vor-, sondern auch mit Nachteilen für die Umwelt im Vergleich mit herkömmlichen Verfahren verbunden sein. Die Verfügbarkeit von Biomasse ist begrenzt.

Andere Techniken wie die Katalyse, Reaktor- und Separationstechniken führen abhängig von der Art und dem Einsatzgebiet teilweise nur zu inkrementellen Verbesserungen – mit höheren Potenzialen bei grundlegenden Änderungen – von Prozessen. Katalysatoren spielen bereits eine wichtige Rolle zur Entwicklung neuer Techniken und bei der Reduktion von Umweltwirkungen und werden das auch in Zukunft tun. Dabei werden die meisten Umweltaspekte positiv beeinflusst, insbesondere der Energieeinsatz sowie Emissionen, Abfall- und Abwassermengen. Neue Reaktortechniken sollen vor allem einen optimierten Prozessfluss ermöglichen und neue Reaktionspfade eröffnen. Umweltentlastungen werden vor allem durch eine Optimierung der Energieeffizienz und der Reduktion von Abfällen angestrebt. Neuen Separationstechniken wird ein großes Potenzial hinsichtlich einer zukünftigen Transformation der Herstellungsverfahren eingeräumt, mit einem starken Fokus auf eine Reduktion des Energiebedarfs. Der Einsatz unkonventioneller Energieformen befindet sich meist noch in der Entwicklungsphase und ist nur in wenigen Prozessen wie der Biomassevergasung, reaktiven Extrusion oder Katalysatorherstellung etabliert worden.

Abbildung 3: Übersicht über allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen.

- **Biomassenutzung & Biotechnologie**
 - Zellulose, Hemizellulose, Lignin, Stärke und andere
 - Pyrolyse, Vergasung, Verflüssigung, Vergärung, Fermentation, Veresterung
 - Modifikationen, Bioprozess-Entwicklungen
- **Elektrochemische Prozesse**
 - Elektrochemische Reaktoren, Materialrückgewinnung, Photochemie
- **Katalyse**
 - Metallkatalyse, Organokatalyse, Biokatalyse
 - Z. B. Biomasseveredelung, Thermokatalytisches Cracking
- **Lösemittel**
 - Biobasierte LM, Wasser, Superkritisches CO₂, Ionische Flüssigkeiten, keine Lösemittel
- **Power-to-Heat**
 - Elektrische Heizungen, Wärmepumpen, Elektrische Dampferzeugung
- **Reaktortechniken**
 - Prozessintensivierung, Elektrifizierte Reaktoren, Kontinuierliche Verfahren, Mikroreaktoren, Membranreaktoren
- **Separationstechniken**
 - Membranintegration, Reaktive Abtrennung, Adsorption, Filtration
- **Unkonventionelle Energieformen**
 - Plasma, Ultraschall, Mikrowellen

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Fazit

Insgesamt existieren bereits viele technisch erprobte Prozesse, die einen Beitrag zur Entlastung der Umwelt leisten können. Emissionen von Treibhausgasen werden vor allem dann reduziert, wenn strombasierte Techniken wie die Wasserelektrolyse mit erneuerbarem Strom als Grundstein für chemische Wertschöpfungsketten etabliert werden. Aber auch spezifische Umweltaspekte einzelner Techniken wie Emissionen von Lachgas oder Abfälle wie Ammoniumsulfat bei der Herstellung von Caprolactam können durch die jeweiligen alternativen Techniken reduziert werden.

Auch bei den Techniken, die mangels technischer Reife oder fehlender Bewertungsreferenz nicht in die zusammenfassende Bewertung aufgenommen wurden, bestehen weitere Umweltentlastungspotenziale. Techniken, die noch nicht besonders weit entwickelt sind, bzw. nur im Demonstrationsmaßstab getestet wurden, könnten in Zukunft an Bedeutung erlangen. Umweltentlastungspotenziale bestehen z. B. durch den Einsatz alternativer Feedstocks in Steamcrackern und durch die Elektrifizierung von Steamcrackern. Allgemeine Techniken wie der Einsatz von Katalysatoren oder neuen Separationstechniken tragen zur kontinuierlichen Entwicklung der Prozesse bei.

Potenziale bestehen auch bei der Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffträger in der chemischen Industrie, indem fossile Kohlenstoffquellen abgelöst werden. Die Gewinnung von CO₂ aus der Luft oder die Abscheidung aus nicht vermeidbaren Punktquellen erfordert allerdings viel erneuerbare Energie, die zum jetzigen Zeitpunkt noch knapp ist.

Prozesse wie die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff ohne Alkylanthrachinone und die biotechnische Herstellung sind vielversprechend um Emissionen ins Wasser zu minimieren. Jedoch fehlen Informationen zu neueren technischen Entwicklungen. Möglicherweise treten Probleme bei der Entwicklung auf oder finanzielle Hürden beeinträchtigen die weitere Entwicklung.

Prozesse, die sich im Grunde nicht ändern, sondern mit anderen Rohstoffen versorgt werden, tragen ebenfalls zur Umweltentlastung bei. Dazu zählt beispielsweise das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniakherstellung. Wasserstoff wird dann nicht mehr aus Erdgas, sondern durch Elektrolyse bereitgestellt. Eine Bewertung der Umweltaspekte ist damit neben der

Vermeidung bzw. Verringerung der Umweltbelastungen durch die Produktionsprozesse vor allem eine Frage der Wertschöpfungskette.

Das Umweltentlastungspotenzial (insb. der THG-Emissionen) durch den Einsatz von regenerativem Strom ist dabei natürlich nicht nur auf die alternativen Techniken beschränkt, sondern wird auch zu einer Entlastung bestehender Prozesse führen. Die Bewertungen sind daher als Momentaufnahmen zu verstehen, denn auch die bestehenden Prozesse werden kontinuierlich weiterentwickelt und Lösungen zur Reduktion von Umweltwirkungen etabliert.

Ausblick für eine quantitative Bewertung

Eine quantitative Bewertung wird möglich, wenn Produktionsmengen und Umweltaspekte einzelner bzw. aller Anlagen in Deutschland herangezogen würden. Damit könnte dargestellt werden wie die Umstellung eines Prozesses an einem bestehenden Standort zu einer Veränderung der Umweltwirkungen durch den Einsatz einer alternativen Technik führt. Werden alle relevanten Standorte in Deutschland in die Betrachtung mit einbezogen, so ließe sich das Gesamtpotenzial zur Verringerung von Umweltwirkungen in Deutschland bestimmen.

Für eine umfassende und vollständige Bewertung von Umweltentlastungspotenzialen müssen Lebenszyklusanalysen herangezogen werden, bei denen die gesamte Wertschöpfungskette abgebildet wird und entsprechende Produktsysteme miteinander vergleichbar dargestellt werden. Dabei kann auch berücksichtigt werden, welche Umweltauswirkungen ins Ausland verlagert werden (z. B. die Förderung gewisser Rohstoffe) oder welche Auswirkungen effektiv in Deutschland adressiert und reduziert werden könnten.

Solche volkswirtschaftlichen Betrachtungen in Kombination mit prospektiven LCA-Studien werden z. B. in laufenden UBA-Projekten durchgeführt. Studien mit einem solchen Fokus auf die nationale und internationale Chemieindustrie stehen bisher jedoch aus.

Methodik

Für das Projekt wurden eine Vielzahl an Studien und Roadmaps ausgewertet (Metastudie), Pressemitteilungen und andere Publikationen berücksichtigt, Daten des ifeu und Daten aus LCA-Datenbanken genutzt und Fachgespräche mit Expert*innen geführt. Die Ergebnisse des Projektes wurden darüber hinaus in einem Abschlussfachgespräch vorgestellt und mit relevanten Akteuren diskutiert. Beiträge aus dem Abschlussfachgespräch wie auch aus der Kommentierungsphase des Berichtentwurfs sind in die Erstellung dieses Berichts mit eingeflossen. Viele der Daten sind stark abhängig von zugrundeliegenden Annahmen dieser Studie und anderen Quellen und innerhalb einer gewissen Bandbreite zu verstehen.

Summary

Aim of this project

The aim of this research project is to obtain information on the current level of technologies (TRL) and on promising process-integrated measures or alternative production methods for the manufacture of chemicals that are currently being developed, as well as on their environmental relief potential and economic aspects. The investigations focus on the respective production technologies for chemicals and the environmental aspects of the Industrial Emissions Directive Annex III.

Hydrogen

Hydrogen (H₂) will play a major role in the future as an energy carrier and feedstock in the chemical industry. The most important advanced electrolysis processes for the production of H₂ from water are alkaline electrolysis (AEL, TRL 9), polyelectrolyte membrane electrolysis (PEM, TRL 7–9) and high-temperature electrolysis (HTE) / solid oxide electrolysis (SOEC) (TRL 5–7). The system efficiency of electrolysis plants (electrolysis incl. system periphery with heat energy losses) is 51–60 % (AEL, energy consumption 5,0–5,9 kWh / Nm³ H₂), 46–60 % (PEM, energy consumption 5,0–6,5 kWh / Nm³ H₂) and 76–81 % (HTE, energy consumption 3,7–3,9 kWh / Nm³ H₂) related to the lower heating value of H₂.

Environmental impacts of water electrolysis are mainly linked to electricity generation. The use of renewable energies reduces GHG emissions from hydrogen production. Direct emissions from water electrolysis are mainly oxygen and, in very small quantities, hydrogen losses. H₂ also contributes to an atmospheric global warming potential of 5.8 or 11 CO₂-eq. (GWP₁₀₀) in the atmosphere, depending on the study. With large global production quantities, hydrogen could have an effect on climate change.

Depending on the expansion capacity of water electrolyzers until 2050, between 138 TWh and 413 TWh of electricity are required for the production of hydrogen in Germany (or through imports). Depending on the emission factor, the corresponding GHG emissions from electricity generation are 1.4 Mt CO₂-eq. (10 g CO₂-eq. / kWh, expansion of electrolysis to 100 TWh H₂) and 28.9 Mt CO₂-eq. (70 g CO₂-eq. / kWh, expansion of electrolysis to 300 TWh H₂). Electricity consumption in Germany totalled 555 TWh in 2020.

The drinking water requirement for sufficient water quality for use in electrolyzers is approx. 17 kg / kg H₂; 9 kg of water are split into 1 kg H₂ and 8 kg O₂. The water is usually treated by reverse osmosis. The salt content in the concentrate (approx. 8 kg water / kg H₂) is about twice as high as in the water to be treated and is discharged as waste water.

Important raw materials in the production of electrolytic cells are nickel and steel (AEL, HTE), titanium (PEM), platinum and iridium (PEM) as well as scandium or yttrium (HTE). Metals for the PEM and HTE in particular are considered critical raw materials because they are either rare or there is a high dependence on individual producing countries.

Another alternative technology for the production of hydrogen is methane pyrolysis (depending on the technology, up to TRL 8). It additionally produces carbon as a by-product, which can be used as a material or landfilled and on whose life cycle the final GHG balance depends. Relevant environmental aspects of methane pyrolysis are methane emissions from natural gas production and potential losses due to leakage. The energy efficiency (energy content of methane and process energy for pyrolysis) to hydrogen is about 42–48 % (low efficiency for thermal, higher for plasma pyrolysis), the remaining energy is stored in the by-product carbon.

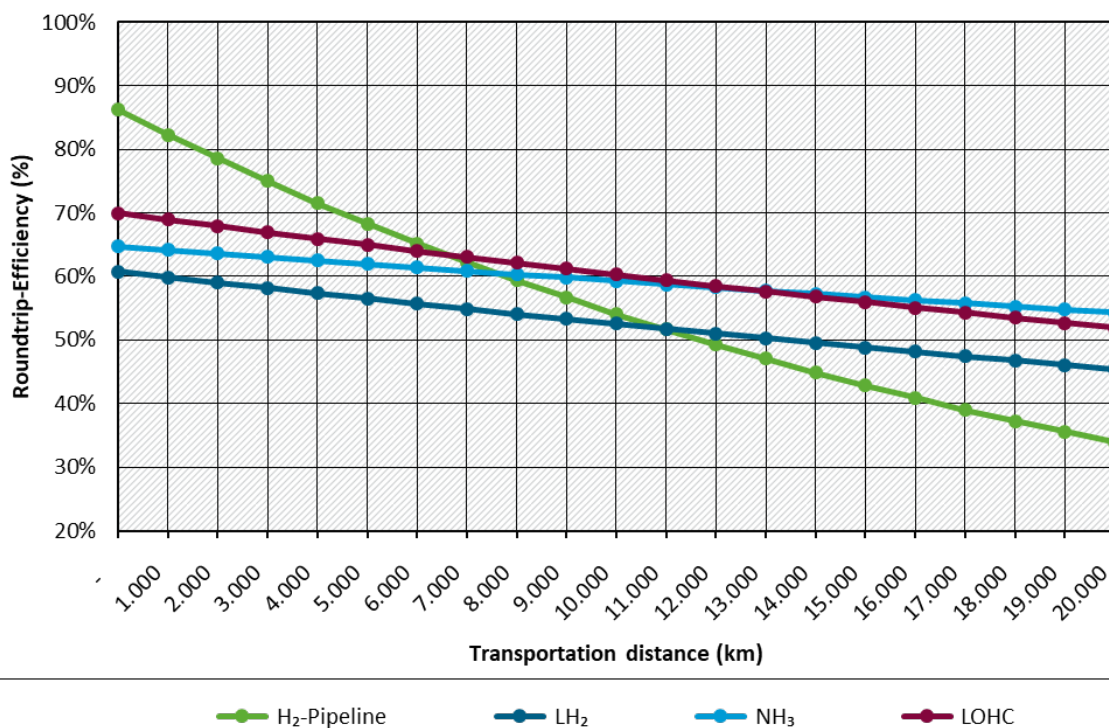
Other emerging and potentially interesting hydrogen production techniques include anion exchange membrane electrolysis (AEM, TRL 6-7) and capillary electrolysis (TRL 2-4). Photoelectrocatalytic, microbial and thermal processes for hydrogen production are also in laboratory development (TRL 2-4), but so far limited by low yields and efficiencies. There are also approaches to produce hydrogen from wastewater or waste.

The water electrolysis can be flexibly controlled, especially due to the modular design of the stacks. Entire stacks can be switched on or off, so that the output of the system can be adjusted practically at will. Load gradients for AEL and PEM are 90-100% / s, activation time from hot standby is 10-30 s. The load gradient of the HTE is 12.5% / min, the activation time from hot standby is less than 10 min.

Hydrogen storage and transport

Hydrogen storage and transport are another form of flexibilisation of PtX processes when hydrogen is to be used in large quantities. Production takes place only partly in Germany, partly at more favourable energy locations; hydrogen is (temporarily) stored there and prepared for export to consumption locations. Available options are compression to gaseous or liquid hydrogen and storage in tanks as well as transport in tankers and pipelines; storage in Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC); and synthesis of ammonia and methanol (or methane). For distances up to about 7,000 km, both transport in pipelines and with LOHC (DBT) are advantageous, especially if hydrogen is to be used as such (Figure 1). Over very long distances, pipelines lose efficiency, but remain the most favourable option from an economic point of view. The transport of liquid hydrogen and ammonia is already inefficient over very short distances, as liquefaction or NH₃ synthesis and cracking requires a lot of energy and hydrogen is lost. From a transport distance of about 8,000 km, the transport of ammonia is also worthwhile compared to a H₂ pipeline.

Figure 1: Roundtrip-efficiency of different hydrogen storage options depending on the transport distance.



Source: Own illustration, ifeu.

Ammonia

Ammonia (NH_3) is produced by Haber-Bosch synthesis. In the future, in addition to its main application as a feedstock for fertiliser production, ammonia may play a role as a hydrogen storage for transporting H_2 and as a marine fuel. The conversion of nitrogen and electricity-based hydrogen from electrolysis to NH_3 is called power-to-ammonia (TRL up to 9).

The Haber-Bosch process has an energy demand of 2.5–3.6 GJ / t NH_3 to generate process heat and pressure. During the reaction to ammonia, heat is released and exported as steam. A combination with high-temperature electrolyzers for H_2 generation therefore makes sense. A large amount of additional energy must be used for hydrogen production by electrolysis, so that the greatest environmental impacts are also linked to electricity production here. The overall efficiency of NH_3 including electrolysis is therefore limited to just under 58 %.

Depending on the expansion of ammonia capacities until 2050, between 33 TWh and 179 TWh of electricity are required for the production of ammonia in Europe. Depending on the emission factor, the corresponding GHG emissions from electricity generation are 0.25 Mt CO_2 eq. (10 g CO_2 -eq. / kWh, 3.7 Mt PtX- NH_3) and 12.5 Mt CO_2 eq. (70 g CO_2 -eq. / kWh, 19.8 Mt PtX- NH_3).

There is little information in the literature on environmental aspects in other areas, e.g. reduction of waste and wastewater. It can be expected that waste, e.g. from spent catalysts, can be reduced, as process steps for methane processing are eliminated. The avoidance of methane as a raw material source also reduces emissions that would arise during the steam reforming of methane to produce hydrogen. These are mainly emissions of NO_x , CO_2 and SO_2 adding up to 0.18–0.32 kg NO_x / t NH_3 , 2.0–2.6 t CO_2 / t NH_3 (and approx. 1–3 kg SO_2 / t NH_3 during the partial oxidation of methane). In addition, methane emissions from the upstream chain are avoided when using electrolysis hydrogen.

Other approaches for the production of ammonia are plasma-assisted syntheses, photoelectrochemical syntheses and microbial syntheses. All these approaches are in laboratory development and are therefore not ready for industrial use.

Up to now, ammonia synthesis has been designed for continuous operation. Challenges in flexibilisation exist due to high volume flows, the highly exothermic reaction and, in the case of electricity-based approaches, coupling to the partial load of water electrolysis. Large ammonia plants cannot be operated safely below 50–60 % of their nominal load due to the temperature rise caused by the exothermic reaction. Alternative processes can increase flexibility by varying the inert gas flows. The flex-g NH_3 process should thus enable a load between 10–110 % and a start-up time >100 % / h.

Air separation requires electricity to compress and cool gases. In Germany, air separation plants with a connected load of 930 MW are in operation. Of this, 30 % is accounted for by cryogenic air separation (CAS) with a typical load range of 75–100 % and a flexibility potential of 70 MW. An extension of the CAS load range of the CAS to 50–100 % could enable a total flexibility potential of 580 MW (280 MW in bulk production, 300 MW in on-site production). This requires the development of control concepts. An additional argon separation increases the complexity due to technical requirements and reduces the flexibilisation potential.

Industrial carbon black

Industrial carbon black is also referred to as carbon black (CB). The production or recovery of recovered carbon black (rCB) can be done by pyrolysis – especially from used tyres (TRL 9). So far, rCB does not yet meet the specifications to replace all industrial carbon blacks on the market; especially high-tech applications such as car tyres and batteries remain dependent on

conventional CB. Nevertheless, rCB can be used as a substitute for the production of e.g. bicycle tyres, reducing specific environmental impacts.

In addition to rCB, the pyrolysis process produces a pyrolysis oil that can be utilised as a feedstock substitute for naphtha or as an alternative fuel. In Pyrum's current plant design, the pyrolysis gas is converted into electricity in combined heat and power plants and supplies the pyrolysis with energy. There is no need for external energy input.

Environmental impacts are reduced primarily through the use of used tyres as raw material and energy source. The process does not require any fossil primary energy sources. Direct emissions result from the combustion of the pyrolysis gas to generate electricity.

Production of olefins and aromatics without steam crackers

Olefins and aromatics can also be produced without steam crackers by alternative processes (Figure 2). CO₂ and hydrogen or regeneratively produced methane, e.g. from biomass gasification, can serve as raw materials.

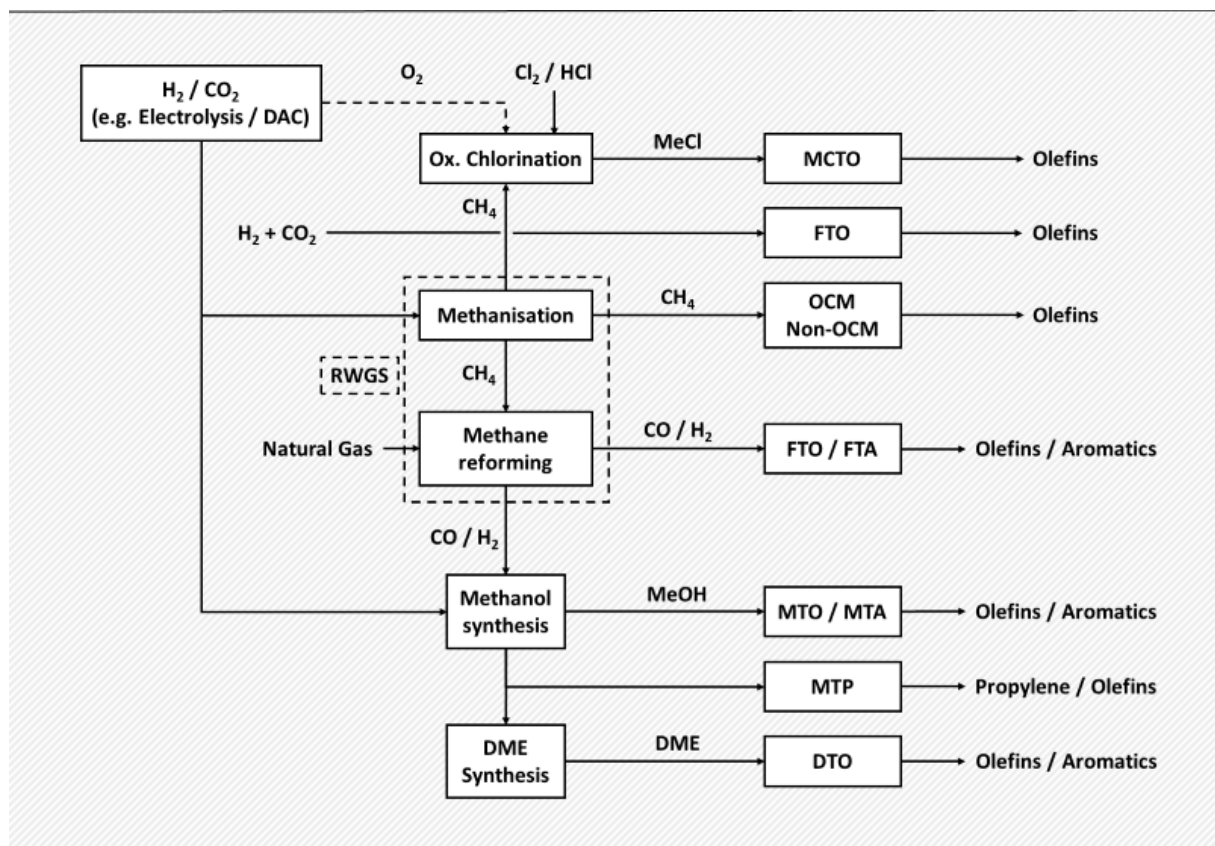
- ▶ **Olefins** (ethylene / propylene) can be produced from methanol in the methanol-to-olefins (MTO) process (TRL 9). There is no information in the literature on most of the environmental aspects so far. DMTO plants in China now achieve a high energy efficiency of up to 91 % and require 2.64–2.96 t MeOH to produce one tonne of olefins. Other routes include dehydrogenation of propane (TRL 9), methanol and dimethyl ether to propylene (MTP, TRL 9), dimethyl ether to olefins (DTO, TRL 2–4), oxidative coupling of methane (OCM, TRL 5–6), non-oxidative coupling of methane (Non-OCM, TRL 2–3) and methylene chloride to olefins (MCTO, TRL 2–4). Other alternative techniques such as the direct production of olefins from synthesis gas are still in laboratory development (TRL 1–3).
- ▶ **Aromatics** (BTX) can be produced from methanol in the methanol-to-aromatics (MTA) process (TRL 8–9). There is no information in the literature on most of the environmental aspects so far. Plants in China require 3.2–4.5 t MeOH to produce one tonne of aromatics. The energy efficiency to BTX is about 60%. Other alternative techniques such as the direct production of aromatics from CO₂ are still in laboratory development.

Methanol-based processes in particular are well developed and have reached technical maturity with high conversion (>99 %) and product yields (74–90 %). Methanol-to-olefins (MTO) and methanol-to-aromatics (MTA) as well as methanol-to-propylene (MTP) could thus become relevant for the production of olefins and aromatics in Germany.

The oxidative chlorination of methane and subsequent coupling of methyl chloride (MCTO) as well as the oxidative or non-oxidative coupling of methane (OCM / Non-OCM) partially have been technically tested, but have not yet been commercialised. Yields are not particularly high so far.

Processes based on synthesis gas such as Fischer-Tropsch-to-Olefins (FTO) and Fischer-Tropsch-to-Aromatics (FTA) are not technically advanced and have low yields so far.

Figure 2: Simplified process diagram for alternative routes to olefins and aromatics.



Source: Own illustration, ifeu.

Electrically heated steam crackers and techniques for the utilisation of methane

Steam crackers are heated by fossil fuels. One way to reduce greenhouse gas emissions is to switch to electrically heated steam crackers (TRL 5–6). However, in a switchover, light gases such as hydrogen, methane and other hydrocarbons could no longer be used as fuels for heat generation.

The amount of fuel gases from all steam crackers in Germany is estimated to correspond to a total thermal energy of 132 PJ or 37 TWh, which would have to be supplied as electrical energy for heating steam crackers. In total, steam crackers in Germany produce an estimated 2 Mt of methane and 128 kt of hydrogen, which could no longer be burnt in the case of electrification and would be available for material recycling. Techniques being considered for methane recycling and chemicals that can be produced are:

- ▶ **Methane pyrolysis:** Methane pyrolysis could produce approx. 0.45 Mt of hydrogen from 2 Mt of methane. The by-product would be 1.47 Mt of solid carbon. The additional electricity demand would amount to 4.28 TWh.
- ▶ **Methanol synthesis:** Steam reforming of 2 Mt of methane and subsequent methanol synthesis from synthesis gas could produce a total of 4.1 Mt of methanol. The additional electricity demand would amount to 2.36 TWh.
- ▶ **Oxidative methane coupling (OCM):** A total of 0.38 Mt of ethylene could be produced from 2 Mt of methane from released light gases through OCM. About 3 kt of hydrogen would be produced as a by-product.

- ▶ **Non-oxidative methane coupling (Non-OCM):** A total of 0.7 Mt of ethylene could be produced from 2 Mt of methane from released light gases by Non-OCM. Hydrogen, unreacted methane and ethane in various compositions would be produced as by-products (approx. 0.6–0.7 Mt in total). The additional electricity demand would amount to 19.6 TWh.

Alternative feedstocks for steam crackers

In addition to conventional feedstocks for steam crackers such as naphtha but also ethane or propane, alternative resources are available for the production of naphtha substitutes:

- ▶ **Plastic waste** can be broken down into its components (monomers) or into a pyrolysis oil that can serve as a substitute for naphtha. Pyrolysis oils have to be freed from contaminants, mainly metals and chlorine as well as other heteroatoms. Chlorine in particular (e.g. from PVC) is problematic if pyrolysis oils are to be used in steam crackers. Problems for the use of recycled plastics exist in the collection of the plastics, since a single-variety material is rarely obtained and processes vary in their tolerance to foreign substances – mechanical recycling should be preferred if possible. Furthermore, the yields of pyrolysis processes are not very high so far. Alternative routes also exist via direct plastic-to-monomer processes, which have shown much higher efficiencies and yields in laboratory tests. Only a maximum of 6 % (realistically more like 3–4 %) would be available as a substitute for naphtha in Germany by blending pyrolysis oils from plastics if all packaging waste (in Germany) were used as a basis and 50 % were recycled.
- ▶ **Fischer-Tropsch products (FT) / synthetic naphtha** can be produced from CO₂ and hydrogen. During FT synthesis, long-chain hydrocarbons are formed that can be used as synthetic naphtha in steam crackers. Hydrotreatment, hydrocracking or refining is then required for complete valorisation of the product fractions. Information on the optimisation of FT-naphtha synthesis, as well as concrete environmental impacts of FT-naphtha synthesis, are only sporadically available in the literature so far.
- ▶ **Biomass** can be used as an alternative feedstock if it meets sustainability criteria and does not compete with food production. This is especially the case for biogenic residues. Biogenic naphtha can be obtained, for example, by treating tall oil from pulp processing or used cooking oils (UCO) with hydrogen. In addition, lignocellulose (residual wood and straw) is suitable for the production of bio-naphtha / bio-oil through pyrolysis or gasification – however, these processes are significantly less efficient and have high biogenic CO₂ emissions. However, biogenic residues do not provide significant quantities for the production of bio-naphtha, so they can only be used for blending in small quantities and not to completely replace fossil naphtha.

It is unclear how alternative feedstocks affect the product composition of steam crackers. While some studies assume that the product composition does not change at low blending levels, other studies show that there are non-linear effects with regard to product composition.

Greenhouse gas-neutral production potentials of olefins and aromatics

Alternative feedstocks that can be used for the production of naphtha and for use in steam crackers are primarily CO₂ and hydrogen, plastic waste and the biogenic residues straw and animal manure. For the biogenic residues, there is a choice of different routes for naphtha production, which are associated with different production quantities of olefins and aromatics (Table 1).

The amount of naphtha and crude oil derivatives processed in Germany in 2017 was 15.5 Mt. If this amount is produced from CO₂ and hydrogen on the basis of the Fischer-Tropsch process, up

to 47.4–48.7 Mt CO₂ and 7.44 Mt H₂ or 467–567 TWh of electricity would be required. This is roughly equivalent to the electricity consumption of Germany in 2020 (555 TWh). The largest potential (4.7–6.0 Mt) from residues is via the pyrolysis of straw, assuming very high conversion rates to suitable pyrolysis oil. The production of bio-naphtha from straw and animal manure via methanation, steam reforming and subsequent FT-synthesis is very inefficient and has the lowest potential (1.4–1.6 Mt) to produce steam cracker products. Alternatively, biomethane produced from straw and animal manure can be used directly, e.g. for steam reforming. The potential is 2.7–3.1 Mt of biomethane. Up to 3.1 Mt of naphtha could be obtained from the pyrolysis of plastics, mainly of polyolefin origin, but in competition with mechanical recycling.

Table 1: Routes and potentials for the production of naphtha for olefins and aromatics from alternative feedstocks or through alternative routes.

Feedstock / Route	Feedstock quantity	Producible quantity of naphtha (Mt)	Producible quantity of ethylene and propylene (Mt)	Producible quantity of BTX aromatics (Mt)
Synthetic naphtha from CO ₂ + H ₂	47.4–48.7 Mt CO ₂ and 7.44 Mt H ₂	15,0–16,0	6,51–6,95	1,57–1,67
Biomethane + FT from straw and manure	8.5–11 Mt dry matter straw and 9.1 Mt manure	1,4–1,6	0,66–0,71	0,15–0,18
Organic naphtha from straw	8.5–11 Mt dry matter straw	2,0–2,5	0,87–1,08	0,21–0,26
Pyrolysis oil from straw	8.5–11 Mt dry matter straw	4,7–6,0	2,04–2,61	0,49–0,62
Pyrolysis oil from plastics	3.4 Mt plastics	2,7–3,1	1,17–1,34	0,29–0,32
MTO + MTA	30.4–32.4 Mt CO ₂ and 4.3–4.5 Mt H ₂	22.2–23.6 (methanol)	6,51–6,95	1,57–1,67

MTO = methanol-to-olefins; MTA = methanol-to-aromatics; FT = Fischer-Tropsch; BTX = benzene, toluene, xylene.

The production of olefins and aromatics by MTO and MTA is significantly more efficient than the Fischer-Tropsch route in combination with steam crackers. To produce the same amount of olefins and aromatics, only 30.4–32.4 Mt CO₂ and 4.3–4.5 Mt H₂ or 292–370 TWh of electricity are needed. This corresponds to a reduction in demand of 32–38% for CO₂ and 40–42% for H₂ compared to the FT route. Using electricity from future wind power plants would still generate GHG emissions of 1.2–1.9 Mt CO₂-eq. due to the production of infrastructure elements such as steel and cement, or while using future PV plants would generate a total of 9.3–11.8 Mt CO₂-eq.

Avoidance of chlorine in chemical production

The production of chlorine in Germany (2019) required around 9 TWh of electricity and caused indirect emissions of 4.25 million tonnes of CO₂-eq. Many chemicals require chlorine for their production, but do not contain chlorine. Processes that avoid chlorine in chemical production can therefore reduce environmental impacts by reducing the energy requirements of the processes. In addition, the use of hazardous chlorine-containing chemicals, e.g. phosgene, is reduced. The most important process for chlorine-free production of volume-relevant chemicals is:

- ▶ The **HPPO process** (TRL 9) for the chlorine-free production of propylene oxide (PO). In this process, PO is produced from propylene and hydrogen peroxide. Compared to the conventional chlorohydrin process established in Germany, the HPPO process requires 30% less energy, produces 80% less waste water and no salt.

Another important process is the Asahi Kasei process (DPC melting process) for the phosgene-free production of polycarbonates (TRL 9). Reactants are CO₂, ethylene oxide and BPA, products are polycarbonate, monoethylene glycol and small amounts of anisole. A system of methanol / dimethyl carbonate and phenol / diphenyl carbonate are circulated as auxiliary materials. The process runs without the use of solvents, requires no chlorine and produces no waste. The disadvantage of the process is the high energy requirement and a necessary connection to an ethylene oxide value chain.

The chlorine requirement in the production of epichlorohydrin (ECH) can be cut in half if the synthesis is carried out from glycerol (TRL 9). Glycerol has so far been produced as a by-product in the production of biofuels. The atomic economy in terms of chlorine increases from 25% to 50% compared to the allyl chloride process starting from propylene; one chlorine atom remains in the product ECH.

In the field of polyurethane or isocyanate, NIPU and MDA synthesis, carbamate processes, reductive carbonylation, NIPU processes and HCl-free MDA synthesis avoid chlorine-containing reactants and chlorine-containing waste to be recycled accordingly. Although most of the processes have been researched and developed for some time, they are not yet ready for industrial use (TRL <7) (with the exception of individual NIPUs), so that the processes are not considered when estimating the amount of chlorine that is currently technically avoidable.

A quarter of the chlorine demand is distributed among various smaller product groups such as the solvents dichloromethane and chloroform, alkylating agents chloromethane and chloroethane for alkylation and chloroacetic acid. The alternative alkylating agents considered in this study stay at TRL <6. Potentials for the replacement of chlorinated solvents cannot be quantified. In some cases, it seems necessary to develop a completely new synthesis process in order to do without the chlorinated solvent.

Approaches for the future avoidance of chlorine are new catalysts, microemulsions and the use of artificial intelligence (AI) such as machine learning (ML), e.g. in pharmaceutical-medical chemistry. The new AI methods can contribute to finding alternative solvents for existing production processes, but also to accelerating the development of other synthesis routes.

Overall, the chlorine demand for chemical synthesis in Germany can theoretically be reduced by 36% for the selected processes, based on the year 2017, using technologies that are currently already commercially available (Table 2). The greatest potential exists for the production of propylene oxide. However, there are no technically mature chlorine-free alternatives for many processes.

Table 2: Estimation of the potentially avoidable amount of chlorine in Germany (as of 2017) through alternative processes.

Product / Final product	Chlorine-free alternative available	Chlorine demand to date (1,000 t)	Share of total demand (%)	Chlorine demand after conversion (1,000 t)	Achievable reduction (%)
Propylene oxide	✓	1,083	26.7	0	100
Polyvinyl chloride	✗	907	22.4	907	0
Phosgene for polycarbonates	✓	122	3.0	0	100
Phosgene for polyurethanes	✗	686	16.9	686	0
Epichlorohydrin	✗	328	8.1	164	50
Other	✗	639	15.8	639	0
Total		3,765	92.9	2,396	36.4

Source: Own calculation, ifeu.

Flexibilisation of chlor-alkali electrolysis

Chlor-alkali electrolysis has a technical potential for load reduction of up to 50 %. Below this load, chloride impurities occur in the caustic soda. Load increases are hardly possible, as most CAE plants are operated at full capacity. The greatest obstacle to load reduction is the dependence of downstream processes on a continuous chlorine supply. For the production of chloroacetic acid and 1,2-dichloroethane (EDC), 33% of the potential (125 MW) can be realised without limitations. For the production of allyl chloride from epichlorohydrin and chloromethanes, 12% (44 MW) of the flexibility potential is conditionally convertible. 49 % (184 MW) of the potential is strongly limited and 6 % (22 MW) is not realisable. EDC storage could play a role as a flexibility option for chlor-alkali electrolysis.

Alternative techniques for chemical production

In addition to the techniques considered in detail, other chemicals and their alternative production techniques were investigated and evaluated:

- ▶ **Synthesis gas** (H₂ / CO) / **carbon monoxide** (CO) can be produced by electrolysis from CO₂. The most important processes are low-temperature and high-temperature electrolysis (TRL 3–4 and TRL 7–8, respectively). As with water electrolysis, emissions are mainly electricity-related and can be reduced by using renewable energies. The electrical efficiency of high-temperature CO₂ electrolysis in particular is comparatively high at up to 92%.
- ▶ **Carbon dioxide** (CO₂) serves as a carbon carrier and is the starting material for many Power-to-X syntheses of organic basic chemicals. It can be obtained by large-scale capture from (fossil) point sources (TRL 9), by separation from biogas (TRL 9) or by direct air capture (DAC, TRL 7–9). The higher the CO₂ concentration, the lower the energy required for CO₂ capture. Emissions can arise, for example, from amine-based sorbents and their degradation products.
- ▶ **Urea** is produced from CO₂ and NH₃. As an alternative concept, only the Power-to-X route via "green" ammonia or hydrogen with established technologies has been proposed so far

(TRL 6–8). Corresponding environmental impacts of the synthesis are strongly electricity-dependent.

- ▶ **Dimethyl carbonate** (DMC) can be produced by oxidative carbonylation from CO and methanol (TRL 9), by methanolysis of urea (TRL 7) or indirect methanolysis of urea via propylene carbonate (TRL 7–8). All routes are based on CO₂ as raw material. Oxidative carbonylation is state of the art. In terms of energy demand, the syntheses hardly differ. The energy efficiency for all processes is between 45% and 48.5%.
- ▶ **Hydrogen peroxide** (H₂O₂) can be produced by direct synthesis from hydrogen and oxygen (TRL 3–5). The synthesis takes place in tiny H₂ and O₂ gas bubbles or microreactors, e.g. surrounded by methanol, which prevent an oxyhydrogen reaction due to their high surface area. However, according to current knowledge, no such plants have been realised. Relevant environmental aspects are primarily the reduction of emissions into water, especially organic substances such as alkylanthraquinones. Due to the strong dilution of the gases for safety purposes, H₂O₂ is obtained in low concentrations of 2–5 %. Another process uses biotechnologically modified enzymes to synthesise hydrogen peroxide and gluconic acid from glucose and oxygen (TRL 5–6).
- ▶ **Caprolactam** is used for the production of synthetic fibres and can be produced from cyclohexanone by ammoximation (TRL 9). The process uses ammonia and hydrogen peroxide as reagents and is catalysed by zeolites. At the same time, ammonium nitrate, phosphoric acid and sulphuric acid are not used. Advantages of the synthesis are high conversions and yields, almost complete nitrogen utilisation and the complete avoidance of ammonium sulphate, nitrogen oxide and nitrous oxide emissions (NO_x, N₂O). Over 50 % of the world's caprolactam synthesis has already been converted to this process.
- ▶ **Adipic acid** is produced by oxidising cyclohexane or a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone with nitric acid. This produces nitrous oxide (N₂O), which must be decomposed thermally or catalytically at high temperatures. So far, no commercial alternative processes exist for the production of adipic acid. Approaches via the hydroformylation of butadiene or oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide cyclohexane with ozone are still in laboratory development (TRL 1–2).
- ▶ **Methane** (CH₄) can be produced from CO₂ and hydrogen. The technology known as the Sabatier process (TRL 9), today also called Power-to-Gas, is primarily seen as an option for the regenerative production of methane as an energy carrier. Environmental aspects are strongly linked to the provision of the feedstock CO₂ and H₂ and the respective energy supply. Methanation itself requires little electrical energy and produces heat that should be used. The energy efficiency of methanation is 78–83 % if waste heat is used for DAC or HTE. If the electrolysis efficiency of approx. 60 % is included, the overall efficiency for producing SNG from CO₂ is approx. 50 %.
- ▶ **Methanol** (MeOH) can be produced from CO or CO₂ and hydrogen. Direct methanol production from CO₂ is already in commercial operation (TRL 9). Environmental aspects are strongly linked to the provision of the feedstock CO₂ and H₂ and the respective energy supply. Methanol production itself requires little electrical energy and produces heat that should be used. The energy efficiency of the process is comparatively high at up to 84 %, depending on the plant configuration. A TRL of 6–7 is given for the production of methanol from biomass gasification.

General techniques and process-integrated measures for chemical production

In general, a number of techniques and process-integrated measures are available in the chemical industry (Figure 3). These can be understood as a "construction kit" for chemical synthesis. Electrochemical processes enable the electrification of processes. This can reduce direct emissions and lead to a stronger integration of renewable energy sources into chemical value chains. The growing importance is shown, for example, by water and CO₂ electrolysis.

Solvent-free processes and power-to-heat technologies in particular have great potential to reduce environmental impacts in chemical production. The development of reactions without solvents is considered to have environmental potential in terms of reducing waste, wastewater, emissions, energy demand and risks or the use of hazardous substances if existing processes can be replaced. Power-to-heat technologies should primarily replace fossil energy sources and lead to more efficient energy use.

The use of biomass and biotechnological processes in particular offer a good opportunity to produce chemicals on the basis of renewable raw materials, but may be associated not only with advantages but also with disadvantages for the environment compared to conventional processes. The availability of biomass is limited.

Other techniques such as catalysis, reactor and separation techniques, depending on the type and field of application, sometimes only lead to incremental improvements – with higher potentials for fundamental changes – of processes. Catalysts already play an important role in developing new techniques and reducing environmental impacts and will continue to do so in the future. In doing so, most environmental aspects are positively influenced, especially energy use as well as emissions, waste and wastewater volumes. New reactor technologies should above all enable an optimised process flow and open up new reaction pathways. Environmental reliefs are targeted through optimisation of energy efficiency and waste reduction. New separation technologies are seen as having great potential with regard to a future transformation of manufacturing processes, with a strong focus on reducing energy requirements. The use of unconventional forms of energy is mostly still in the development phase and has only been established in a few processes such as biomass gasification, reactive extrusion or catalyst production.

Figure 3: Overview of general techniques and process-integrated measures.

-
- | | | |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Biomass & Biotechnology<ul style="list-style-type: none">– cellulosis, hemicellulosis, lignin, starch and others– pyrolysis, gasification, liquification, fermentation, esterefication– modifications, bio-process development• Electrochemichal processes<ul style="list-style-type: none">– electrochemichal reactors, material recovery, photochemistry | <ul style="list-style-type: none">• Catalysis<ul style="list-style-type: none">– metal catalysis, organo-catalysis, bio-catalysis– e.g biomass upgrading, thermocatalytic cracking• Solvents<ul style="list-style-type: none">– bio-based solvens, water, supercritical CO₂, ionic liquids, solvent free reactions• Power-to-Heat<ul style="list-style-type: none">– electric heating, heat pumps, electric steam generation | <ul style="list-style-type: none">• Reactor technologies<ul style="list-style-type: none">– process intensification, electrified reactors, continuous processes, micro-structured reactors, membrane reactors• Seperation techniques<ul style="list-style-type: none">– membrane integration, reactive distillation, adsorption, filtration• Unconventional energies<ul style="list-style-type: none">– plasma, super-sonic, microwaves |
|---|---|--|

Source: Own illustration, ifeu.

Conclusion

Overall, many technically proven processes already exist that can contribute to reducing the burden on the environment. Emissions of greenhouse gases are reduced above all when electricity-based techniques such as water electrolysis with renewable electricity are established as the cornerstone of chemical value chains. Additionally, specific environmental aspects of individual techniques such as emissions of nitrous oxide or waste such as ammonium sulphate in the production of caprolactam can also be reduced by the respective alternative techniques.

There is further environmental relief potential in the technologies that were not included in the summary assessment due to a lack of technical maturity or a lack of assessment reference. Techniques that are not yet very advanced or have only been tested on a demonstration scale could become more important in the future. Environmental relief potentials exist, for example, through the use of alternative feedstocks in steam crackers and through the electrification of steam crackers. General techniques such as the use of catalysts or new separation techniques contribute to the continuous development of the processes.

There is also potential in the use of CO₂ as a carbon carrier in the chemical industry by replacing fossil carbon sources. However, the extraction of CO₂ from the air or capture from unavoidable point sources requires a lot of renewable energy, which is still scarce at the present time.

Processes such as the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen without alkylanthraquinones and biotechnological production are promising to minimise emissions to water. However, information on recent technical developments is lacking. There may be problems in development or financial barriers to further development.

Processes that basically do not change but are supplied with other raw materials also contribute to environmental relief. This includes, for example, the Haber-Bosch process for ammonia production. Hydrogen is then no longer produced from natural gas but by electrolysis. An evaluation of the environmental aspects is thus, in addition to the avoidance or reduction of environmental impacts due to the production processes, primarily a question of the value chain.

The potential for environmental relief (especially GHG emissions) through the use of renewable electricity is of course not limited to alternative technologies, but will also lead to a reduction in the burden on existing processes. The assessments are therefore to be understood as “snapshots”, because the existing processes are also continuously being further developed and solutions for reducing environmental impacts are being established.

Outlook for a quantitative assessment

A quantitative assessment would be possible if production volumes and environmental aspects of individual or all plants in Germany were considered. This would make it possible to show how the conversion of a process at an existing site leads to a change in environmental impacts through the use of an alternative technology. If all relevant sites in Germany were included in the analysis, the total potential for reducing environmental impacts in Germany could be determined.

For a comprehensive and complete assessment of environmental relief potentials, life cycle analyses must be used in which the entire value chain is mapped and corresponding product systems are presented in a comparable manner. This can also consider which environmental impacts are shifted abroad (e.g. burdens for the extraction of certain raw materials) or which impacts could be effectively addressed and reduced in Germany.

Such macroeconomic considerations in combination with prospective LCA studies are carried out, for example, in ongoing UBA projects. However, studies with such a focus on the national and international chemical industry have yet to be conducted.

Methodology

For this project, a large number of studies and roadmaps were evaluated (meta-study), press releases and other publications were considered, data from ifeu and LCA databases were used and technical discussions were held with experts. The results of the project were also presented in a final expert meeting and discussed with relevant stakeholders. Contributions from the final expert meeting as well as from the comment phase of the draft report have been incorporated into the preparation of this report. Much of the data is highly dependent on underlying assumptions of this study and other sources and should be understood within a certain range.

1 Einleitung

Hintergrund und Problemstellung

Die chemische Industrie ist einer der weltweit größten Industriesektoren und für eine Vielzahl an Produkten und Wertschöpfungsketten praktisch unersetzlich. Auf chemischen Produkten basieren heutzutage Gegenstände des alltäglichen Gebrauchs: Kunststoffe, Verpackungen, Möbel, Kleidungsstücke, elektronische Geräte, aber z. B. auch Düngemittel und Pestizide. Mit dem wachsenden Anteil künstlich erzeugter Materialien steigt jedoch auch deren Verbreitung in anthropologischen und in ökologischen Systemen stark an. Nützliche Produkte und Alltagsgegenstände auf der einen Seite stehen steigenden Mengen an Plastikmüll, Mikroplastik und Schadstoffen in Städten, Wäldern und Ozeanen auf der anderen Seite gegenüber. Diese als „Novel Entities“ (sinngemäß „Neuartige Stoffe“) bezeichnete planetare Grenze (früher „Chemical Pollution“) wurde jüngst von (Persson et al. 2022) als weit überschritten quantifiziert. Die Autoren schreiben, dass mit der zunehmenden Geschwindigkeit der Produktion und Freisetzung von großen Mengen und Arten neuer (chemischer) Stoffe mit teils erheblichen Risikopotenzialen die gesellschaftlichen Kapazitäten zur globalen Überwachung und Eindämmung von Gefahren überschritten sind.

Doch bereits bei der **Chemikalienproduktion** können teilweise erhebliche Umweltbelastungen auftreten. Die Gewinnung und Förderung von **Rohstoffen** wie Öl, Gas, Kohle, Metallen und Mineralien ist mit tiefen Eingriffen in die Natur verbunden und hinterlässt nur allzu oft irreversible Schäden in vorher intakten Ökosystemen. Hinzu kommen die bei der Förderung der Rohstoffe und teilweise in den chemischen Produktionsprozessen verursachten **Emissionen** von Schadstoffen in Luft, Gewässer und Böden, die entstehenden **Abfälle und Abwässer**, **gefährliche Stoffe** und nicht zuletzt der hohe **Energiebedarf** für die chemischen Verfahren.

Um die Auswirkungen der Verschmutzung der Umwelt sowie die Gefährdung von Menschen und Natur zu verringern, werden bestehende chemische Verfahren immer wieder optimiert. Rohstoff- und Energiebedarfe werden gesenkt, Grenzwerte für Emissionen verschärft, neue Prozesse entwickelt und erprobt. Viele dieser Maßnahmen und Entwicklungen verlaufen kontinuierlich bzw. inkrementell und während alte Produktionstechniken bereits an technologische Grenzen stoßen, könnten manche Neuentwicklungen ihre Wirkung mitunter disruptiv entfalten und bestehende Techniken ablösen.

Mit dem in jüngster Zeit verstärkt in den Fokus genommenen Problem der Klimaerwärmung durch den Ausstoß anthropogener Treibhausgase (THG) erfährt die chemische Industrie einen weiteren Anstoß in Richtung einer umweltfreundlicheren Chemikalienproduktion. Der Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung¹ (Stand 2016) sieht für die **Industrie eine Verminderung der Treibhausgasemissionen von 49–51 % bis 2030** im Vergleich zum Jahr 1990 vor. In der chemischen Industrie müssen daher sowohl prozessbedingte als auch energiebedingte THG-Emissionen drastisch gesenkt werden. Bis zum Jahr 2045 soll Deutschland komplett treibhausgasneutral sein.

¹ Archivlink:

https://web.archive.org/web/20221104092209/http://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_kurz_f_bf.pdf (04.11.2022).

Zielsetzung

Ziel des Forschungsprojektes ist es, **Informationen zum aktuellen Stand der Techniken** sowie zu in Entwicklung befindlichen erfolgversprechenden **prozessintegrierten Maßnahmen bzw. alternativen Produktionsverfahren zur Herstellung von Chemikalien** sowie zu deren **Umweltentlastungspotenzialen** und ökonomischen Aspekten zu erhalten und positive Fallbeispiele bekannter zu machen. Im Vordergrund der Untersuchungen stehen die jeweils betrachteten **Produktionstechniken für Chemikalien** sowie die Umweltaspekte der **Industrieemissions-Richtlinie (IER) Anhang III**.

Inhalt

In diesem Projekt werden verschiedene Fragestellungen bearbeitet, die für eine umweltfreundliche Chemikalienproduktion relevant sind. Der Bericht ist entsprechend der jeweiligen Chemikalien in die folgenden Abschnitte gegliedert:

- ▶ Relevante Aspekte zu **Wasserstoff (H₂)** werden in **Kapitel 3** behandelt. Dazu zählen insbesondere die **Wasserelektrolyse (Kapitel 3.2)** mit verschiedenen Herstellungstechniken für Wasserstoff, ökonomischen Aspekten, einer Abschätzung von THG-Minderungspotenzialen und Flexibilitätspotenzialen sowie die **Methanpyrolyse (Kapitel 3.3)**. Die **Effizienz von Wasserstoffspeicher- und transportoptionen** wird in **Kapitel 3.6** behandelt.
- ▶ Die Herstellung von **Ammoniak (NH₃)** wird in **Kapitel 4** behandelt. Der Fokus liegt auf **Power-to-X-Techniken** zur Herstellung von Ammoniak aus grünem Wasserstoff (**Kapitel 4.2**). Ökonomische Aspekte, THG-Minderungspotenziale und Flexibilitätspotenziale wurden ebenfalls im Detail untersucht.
- ▶ **Industrieruß bzw. Carbon Black (CB)** wird in **Kapitel 5** behandelt. Als alternative Technik zur Herstellung von CB wird die **Reifenpyrolyse** vertieft untersucht (**Kapitel 5.2**). Auch hier sind ökonomische Aspekte, THG-Minderungspotenziale und Flexibilitätspotenziale Teil der Betrachtung.
- ▶ **Kapitel 6** beschäftigt sich mit der Herstellung von **Olefinen und Aromaten**. Dazu wird zunächst der **Steamcracker-Prozess (Kapitel 6.1)** und anschließend **alternative Herstellungsverfahren von Olefinen (Kapitel 6.2) und Aromaten (Kapitel 6.3)** beschrieben. In **Kapitel 6.4** folgt eine Betrachtung **elektrisch beheizter Steamcracker** und in **Kapitel 6.5** werden verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz **alternativer Feedstocks** in Steamcrackern diskutiert. In **Kapitel 6.6** werden verschiedene **THG-neutrale Routen zu Olefinen und Aromaten betrachtet** und in **Kapitel 6.7 THG-neutrale Mengenpotenziale** zur Herstellung von Olefinen und Aromaten abgeschätzt.
- ▶ In **Kapitel 7** wird der Fokus auf die **Herstellung, Nutzung und Vermeidung von Chlor** bei der Produktion von Chemikalien gelegt; viele Produkte benötigen in der Herstellung Chlor, aber beinhalten kein Chlor. **Mengenrelevante Verfahren** werden identifiziert (**Kapitel 7.3**) und **chlorfreie Alternativen untersucht (Kapitel 7.4)**. Die in Deutschland **vermeidbaren Chlormengen** werden in **Kapitel 7.6** diskutiert. Zudem wird das **Flexibilisierungspotenzial der Chlor-Alkali-Elektrolyse** beleuchtet (**Kapitel 7.7**).
- ▶ In **Kapitel 8** werden **weitere Techniken zur Herstellung von Chemikalien** und deren Umweltaspekte betrachtet. Behandelt werden Synthesegas bzw. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Harnstoff, Dimethylcarbonat, Wasserstoffperoxid, Caprolactam, Adipinsäure, Methan und Methanol.

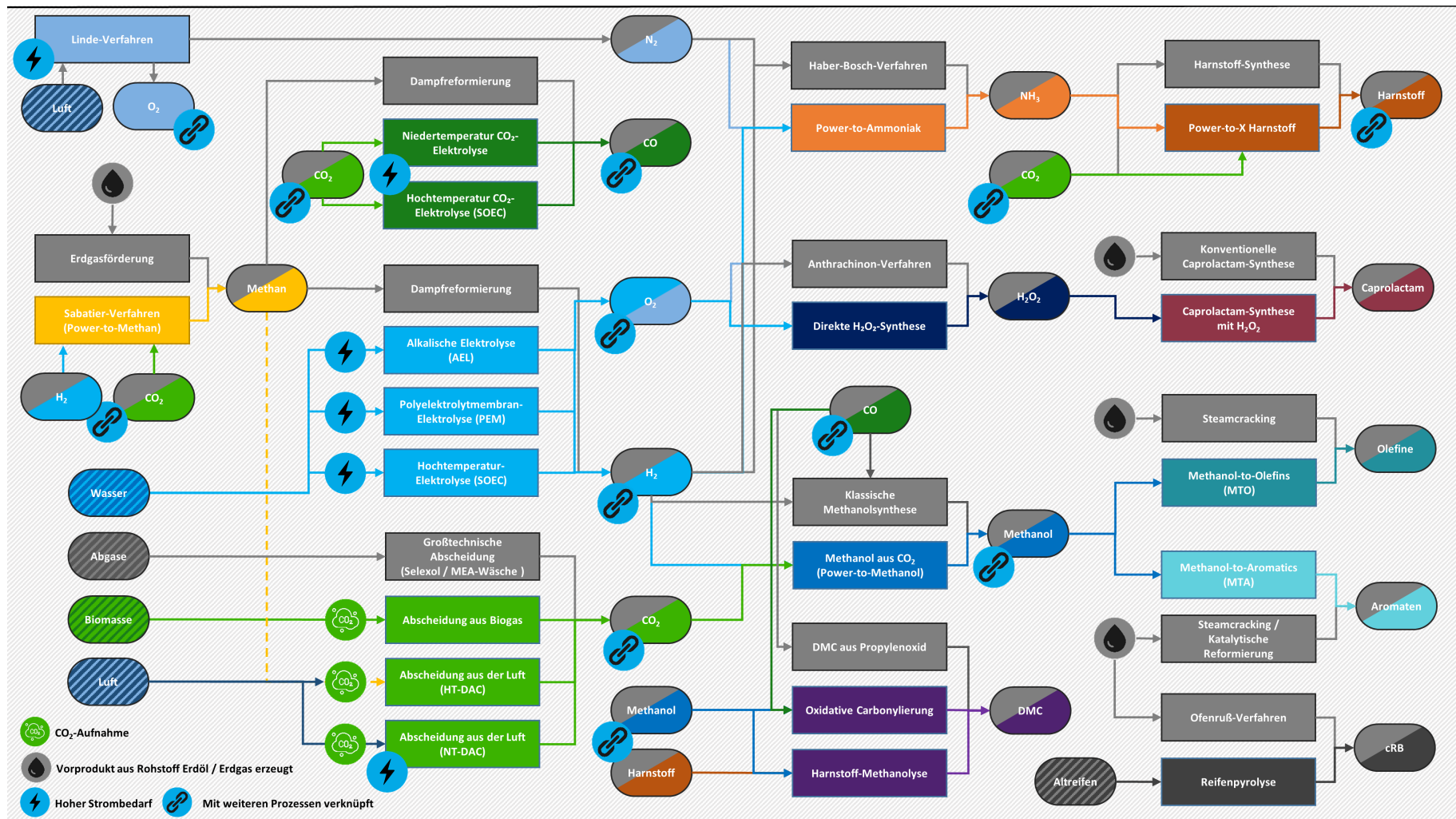
- **Kapitel 9** enthält **allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen**, die in vielen Studien genannt, aber nicht einem spezifischen Produkt zugeordnet werden können. Darunter fallen die Nutzung von Biomasse, elektrochemische Prozesse, Katalyse, Lösemittel, Power-to-Heat, Reaktortechniken, Separationstechniken und unkonventionelle Energieformen.

Übersicht zu Herstellungsverfahren von Chemikalien

Die für diese Studie ausgewählten Chemikalien und Techniken zu deren Produktion sind nur ein kleiner Teil des komplexen Gefüges der chemischen Industrie. Obwohl die Anzahl der ausgewählten Chemikalien gering ist und die alternativen Techniken überschaubar sind, bildet sich ein komplexes Netz von möglichen Produktionsketten und verschiedenen Synthesepfaden aus. Während Chemikalien am Anfang der Prozesskette nur wenige grundlegende Rohstoffe beziehen, benötigen Produkte im fortgeschrittenen Verlauf der Wertschöpfung weitere, bereits synthetisierte Chemikalien. Daraus ergibt sich die Möglichkeit Prozesse miteinander zu verknüpfen und verschiedene Synthesepfade zu eröffnen. Ein schematisches Fließdiagramm von alternativen Techniken ist in Abbildung 4 dargestellt.

Herkömmliche Verfahren zur Synthese sind in grau, alternative Techniken je nach hergestellter Chemikalie verschiedenfarbig eingefärbt. Produktströme sind durch verschiedenfarbige Pfeile gekennzeichnet bzw. durch ein Verknüpfungssymbol markiert, falls diese an einem späteren (oder auch früheren) Punkt der Wertschöpfungskette wieder genutzt werden können. So sind beispielsweise für die Synthese von Kohlenmonoxid (CO) drei Prozesse dargestellt: Dampfreformierung, Niedertemperatur-CO₂-Elektrolyse und Hochtemperatur-CO₂-Elektrolyse – weitere Prozesse sind möglich. Die Dampfreformierung wiederum benötigt Methan, entweder aus der Erdgasförderung, aus Biogas oder aus dem Sabatier-Verfahren (mit weiteren Verknüpfungen). Für die CO₂-Elektrolyseverfahren kann prozessbedingt nicht vermeidbares CO₂ großtechnisch aus Punktquellen abgeschieden, oder aus Biogas bzw. durch Abscheidung aus der Luft gewonnen werden. CO wiederum dient z. B. als Ausgangsstoff für die Methanol-Synthese und die oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat (DMC) und kann in vielen weiteren, hier nicht betrachteten Prozessen, Anwendung finden. Eine detaillierte Analyse aller möglichen Synthesepfade übersteigt den Untersuchungsrahmen und wird in dieser Studie nicht durchgeführt.

Abbildung 4: Fließdiagramm einiger ausgewählter Techniken zur Produktion von Chemikalien.



In grau sind konventionelle Verfahren bzw. dargestellt, farbige Kästen geben alternative Verfahren wieder. H₂ = Wasserstoff, O₂ = Sauerstoff, N₂ = Stickstoff, CO = Kohlenmonoxid, CO₂ = Kohlendioxid, NH₃ = Ammoniak, H₂O₂ = Wasserstoffperoxid, DMC = Dimethylcarbonat, rCB = Recovered Carbon Black (Industrieruß), SOEC = Feststoff-Oxid-Elektrolyse (engl. Solid Oxide Electrolysis Cell). Gestrichelte Linie: Methan zur energetischen Nutzung. Quelle: ifeu, eigene Darstellung.

Methodik

Für das Projekt wurden eine Vielzahl an Studien und Roadmaps ausgewertet (Metastudie), Pressemitteilungen und andere Publikationen berücksichtigt, Daten des ifeu und Daten aus LCA-Datenbanken genutzt und Fachgespräche mit Expert*innen geführt. Die Ergebnisse des Projektes wurden darüber hinaus in einem Abschlussfachgespräch vorgestellt und mit relevanten Akteuren diskutiert. Beiträge aus dem Abschlussfachgespräch wie auch aus der Kommentierungsphase des Berichtentwurfs sind in die Erstellung dieses Berichts mit eingeflossen. Seit der Erarbeitung einiger Textteile im Rahmen der ersten Arbeitspakete gab es weitere Veröffentlichungen, die in diesem Projekt nicht mehr ausgewertet werden konnten. Teilweise wird auf entsprechende Quellen in Fußnoten hingewiesen.

Zielgruppen und Verwertungsmöglichkeiten

Dieser Bericht gibt einen Überblick über alternative Produktionsverfahren und prozessintegrierte Maßnahmen für eine umweltfreundlichere Herstellung von Chemikalien. Ein Ziel der Studie ist, dass die Informationen in diesem Bericht für die Überarbeitung der BVT (Beste verfügbare Technik)-Merkblätter für organische und anorganische Chemikalien mit herangezogen werden können. Zu den Zielen gehört auch einen Überblick über potentielle zukünftige Entwicklungen hinsichtlich Dekarbonisierung, Defossilisierung und anderer Umweltfragen im Zusammenhang mit der Herstellung von Chemikalien für die Politikberatung zu bekommen; ebenso die Unterstützung der Bundesregierung bei der Beurteilung von geplanten Vorhaben der Industrie. Darüber hinaus könnte diese Studie Produzenten von Chemikalien als eine ergänzende Entscheidungshilfe bei der Etablierung neuer Techniken dienen, bei Genehmigungsverfahren genutzt werden und als Ausgangspunkt für weitere relevante Fragestellungen und Diskussionen in und mit der chemischen Industrie verstanden werden.

2 Methodik der Bearbeitung der Studie und Bewertung der Techniken

2.1 Metastudie und weitere Recherche zu alternativen Herstellungsverfahren sowie prozessintegrierten Maßnahmen mit Umweltentlastungspotenzialen

In den vergangenen Jahren wurden viele Studien und Roadmaps veröffentlicht, die sich mit alternativen Techniken rund um die Produktion von Chemikalien befassen. Viele dieser Studien widmen sich Techniken, die eine Reduktion von Treibhausgasen bewirken sollen oder zu einer Transformation hin zu einer treibhausgasneutralen Industrie weisen. Informationen zu diversen Techniken und deren Anwendung, dem Stand der Technik, den jeweiligen Umweltentlastungspotenzialen und einem voraussichtlichen Zeitpunkt für die Kommerzialisierung neuer Anlagen sind oftmals bereits erfasst. In der Metastudie wurden zu Beginn des Forschungsvorhabens (2020) die zu dem Zeitpunkt vorliegenden seit 2017 erschienenen Studien zusammengetragen und ausgewertet.²

Die Metastudie dient zur Identifizierung von alternativen und innovativen Herstellungsverfahren bzw. prozessintegrierten Maßnahmen mit Umweltentlastungspotenzialen für in Deutschland hergestellte Chemikalien und Polymere. Auf Grundlage dieser Metastudie und der weiteren Recherche werden relevante alternative Techniken ausgewählt und anschließend durch weitere Publikationen und Quellen ergänzt. Diese schließen wissenschaftliche Arbeiten, aber auch Pressemitteilungen und andere Quellen wie z. B. Tagungsvorträge ein. Die Informationen werden durch Interviews und Gespräche mit Expert*innen ergänzt.

Die Darstellung der Techniken für die Herstellung von Chemikalien erfolgt systematisch und schließt mit einer übersichtlichen Bewertung anhand der Kriterien der IER Anhang III. Umweltaspekte der allgemeinen Techniken und prozessintegrierten Maßnahmen werden soweit wie möglich beschrieben und ein Fazit zu Umweltentlastungspotenzialen gezogen.

2.1.1 Ausgewählte Studien für die Metastudie

Für die Metastudie wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Dabei wurde vor allem nach Studien und Roadmaps gesucht, die in deutscher oder englischer Sprache verfügbar sind. Von der Suche ausgeschlossen wurden Studien, die vor 2017 erschienen sind (mit Ausnahme relevanter Dokumente wie z. B. BREFs) oder keinen Bezug zu alternativen Techniken für die umweltschonendere Herstellung von Chemikalien haben. Die folgenden Studien zur Auswahl der Techniken wurden für die Metastudie in Betracht gezogen:

- ▶ 2. Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“. Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X-Technologien (Ausfelder und Dura 2019)
- ▶ 3. Roadmap des Kopernikus-Projektes P2X. Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X-Technologien. Transformation – Anwendung – Potenziale (Ausfelder et al. 2021)
- ▶ A.SPIRE – Strategic Research and Innovation Agenda (A.SPIRE 2021)

² Neuere Studien, die nach 2021 erschienen sind, wurden im Laufe der Überarbeitung – wenn relevant – zu punktuellen Ergänzungen hinzugezogen.

- ▶ Best Available Techniques (BAT) Reference Documents (JRC) (LVIC-AAF BREF 2007; LVIC-S BREF 2007; LVOC BREF 2017; REF BREF 2015)
- ▶ Bio-based Chemicals Review (Kohli et al. 2019)
- ▶ Enabling The Future (ICCA 2019)
- ▶ HyTechCycling – New technologies and strategies for fuel cells and hydrogen technologies in the phase of recycling and dismantling (Mori et al. 2019; Quílez et al. 2017; Valente et al. 2016, 2017)
- ▶ IEA Bio-based Chemicals (de Jong et al. 2020)
- ▶ Studie IndWEDe – Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme (Smolinka et al. 2018)
- ▶ Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry (Bazzanella und Ausfelder 2017)
- ▶ Research needs towards sustainable production of fuels and chemicals (Norskov et al. 2019)
- ▶ Roadmap Chemie 2050 (Geres et al. 2019)
- ▶ Roadmap to 2050: A Manual for Nations to Decarbonize by Mid-Century (Carnevale und Sachs 2019)
- ▶ RoadToBio Action Plan (Panchaksharam et al. 2019)
- ▶ Strategic Innovation and Research Agenda (SIRA) – Innovation Priorities for EU and Global Challenges (SUSCHEM) (Filippousi et al. 2020)
- ▶ Systemvergleich speicherbarer Energieträger aus erneuerbaren Energien (SYSEET) (Liebich et al. 2020)
- ▶ Technology Assessment – Chemical Innovation (GAO 2018)
- ▶ Technology Roadmap (Sunrise 2019)
- ▶ The Future of Petrochemicals (IEA 2018)

Für die weitere Themensetzung wurden weitere Publikationen, Studien, Reviews, Konferenzbeiträge, Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, Interviews mit Expert*innen und Pressemeldungen zur Ergänzung der Informationen herangezogen.

2.2 Bewertung der Techniken

2.2.1 Industrieemissions-Richtlinie Anhang III

Die Richtlinie 2010/75/EU des europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) – Industrieemissions-Richtlinie (IER) – gibt in Anhang III Kriterien für die Ermittlung der besten verfügbaren Technik. Diese sind:

1. Einsatz abfallarmer Technologie.
2. Einsatz weniger gefährlicher Stoffe.

3. Förderung der Rückgewinnung und Wiederverwertung der bei den einzelnen Verfahren erzeugten und verwendeten Stoffe und gegebenenfalls der Abfälle.
4. Vergleichbare Verfahren, Vorrichtungen und Betriebsmethoden, die mit Erfolg im industriellen Maßstab erprobt wurden.
5. Fortschritte in der Technologie und in den wissenschaftlichen Erkenntnissen.
6. Art, Auswirkungen und Menge der jeweiligen Emissionen.
7. Zeitpunkte der Inbetriebnahme der neuen oder der bestehenden Anlagen.
8. Für die Einführung einer besseren verfügbaren Technik erforderliche Zeit.
9. Verbrauch an Rohstoffen und Art der bei den einzelnen Verfahren verwendeten Rohstoffe (einschließlich Wasser) sowie Energieeffizienz.
10. Die Notwendigkeit, die Gesamtwirkung der Emissionen und die Gefahren für die Umwelt so weit wie möglich zu vermeiden oder zu verringern.
11. Die Notwendigkeit, Unfällen vorzubeugen und deren Folgen für die Umwelt zu verringern.
12. Von internationalen Organisationen veröffentlichte Informationen.

Von den hier genannten 12 Kriterien werden nicht alle in die Bewertung der Techniken mitaufgenommen: die Punkte 7, 8 und 12 wurden ausgeschlossen, da sie in dieser Studie nicht relevant sind oder nur reinen Informationscharakter besitzen. Punkt 10 hat zwar eine globale Relevanz, kann allerdings in Hinblick auf den Bezugsraum Deutschland nicht abschließend bewertet werden und wird ebenfalls ausgeschlossen. Anhand der restlichen Kriterien werden ausgewählte Techniken einzeln bewertet und die gesammelten Ergebnisse in Übersichtstabellen dargestellt.

2.2.2 Methodik zur Bewertung der Techniken

Für die Bewertung der Techniken nach den in Betracht gezogenen Kriterien der IER Anhang III werden im Folgenden einige genauere Spezifikationen getroffen und beschrieben, um eine möglichst transparente und nachvollziehbare Bewertung zu ermöglichen. Auf Basis der gesammelten Informationen erfolgt die abschließende Bewertung nach der hier beschriebenen Methodik anhand eines Ampelsystems: Grün (+) bedeutet im Allgemeinen eine positive Entwicklung bzw. Reduktion von Umweltwirkungen, gelb (Ø) keine merkliche Verbesserung oder Verschlechterung und rot (-) eine Verschlechterung gegenüber Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen; sind keine geeigneten Informationen vorhanden, so wird das Feld grau (?) markiert. Die einzelnen Kriterien erhalten hier jeweils einen Kurztitel, der für die übersichtliche Darstellung verwendet wird und ein entsprechendes Symbol, welches der Darstellung des jeweiligen Kriteriums in der Gesamtübersicht entspricht.



► Einsatz abfallarmer Technologie.

Kurztitel: Abfallarme Technik

Als Abfälle werden alle Stoffe betrachtet, die bei der Entsorgung als feste Stoffe anfallen – einschließlich Flüssigkeiten und Gasen in Behältnissen – und deren Entsorgung einen zusätzlichen Aufwand bedeutet. Darunter zählen beispielsweise verbrauchte Katalysatormaterialien, Trägermaterialien, Lösemittelreste, Rückstände aus Reaktoren etc., welche nicht ohne weiteres in die Umwelt gegeben werden dürfen. In diesem Kriterium **nicht** bewertet werden Infrastrukturmaterialien (IER Punkt 3) und Emissionen in Luft und Wasser (IER Punkt 6). Die Bewertung erfolgt in Bezug auf Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen, sofern möglich auf quantitativer Ebene, andernfalls auf qualitativer Ebene aus der durch die Technik voraussehbare Reduktion von Abfällen, beispielsweise durch die Nutzung anderer Rohstoffe oder Katalysatoren. Gegebenenfalls wird eine Unterscheidung in

Abfälle, die auf Prozessebene (Vordergrundsystem) entstehen oder in der Produktionsvorkette (Hintergrundsystem) anfallen, vorgenommen.



► **Einsatz weniger gefährlicher Stoffe.**

Kurztitel: Gefährliche Stoffe

Als gefährliche Stoffe werden alle Stoffe bezeichnet, die ein Gefahrensymbol auf Basis der CLP-Verordnung des global harmonisierten Systems (GHS) zur Kennzeichnung von Gefahrstoffen erhalten³, oder Gefahren- und Sicherheitshinweise (H- und P-Sätze, früher R- und S-Sätze) im jeweiligen Sicherheitsdatenblatt vermerkt haben. Darunter zählen brennbare, oxidierende und explosive, toxische, kanzerogene, mutagene, reproduktionstoxische, gesundheitsschädliche, ätzende und umweltgefährdende Substanzen sowie unter Druck befindliche Gase; insbesondere sogenannte „substances of very high concern“ (SVHC), zu denen krebserzeugende, erbgutverändernde und/oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe (CMR), persistente, bioakkumulierbare und toxische Chemikalien (PBT) und sehr persistente und sehr bioakkumulierbare Stoffe (vPvB) gehören, die sich in der Umwelt anreichern und nicht abgebaut werden können. Ähnlich besorgniserregende Chemikalien sind endokrine Disruptoren. Die Nutzung gefährlicher Stoffe zu minimieren, sollte an sich selbstverständlich sein, ist jedoch aufgrund der Prozessanforderungen, der Reaktionsbedingungen oder auch aus anderen Gründen nicht immer möglich. Die Bewertung erfolgt dabei qualitativ (ggf. unterteilt) in Bezug auf die eingesetzten Rohstoffe bzw. reaktiven Komponenten, Katalysatormaterialien, Lösemittel und sonstige Hilfsstoffe gegenüber Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen.



► **Förderung der Rückgewinnung und Wiederverwertung der bei den einzelnen Verfahren erzeugten und verwendeten Stoffe und gegebenenfalls der Abfälle.**

Kurztitel: Recycling

Der Punkt Recycling setzt bei der möglichst vollständigen Verwertung aller eingesetzten Materialien an. Darunter fällt einerseits die Wiederverwendung von nichtreagierten Bestandteilen, also beispielsweise die Rückführung von Gasen in den Reaktor, als auch die Reaktivierung verbrauchter Katalysatoren sowie die Verwertung von Abfällen, z. B. die Zersetzung und Rückführung von ungewünschten Nebenprodukten. Mit eingeschlossen in das Recycling werden entstehende Abfälle (IER Punkt 1), die einer weiteren stofflichen oder thermischen Verwertung zugeführt werden können, wobei allgemein gilt, dass die direkte werkstoffliche Rückführung der sonstigen stofflichen Verwertung gegenüber bevorzugt und die stoffliche der thermischen Verwertung gegenüber bevorzugt werden soll. Infrastrukturmaterialien, die für den Anlagenbau benötigt werden, fließen nicht in die Bewertung mit ein.

³ Die Gefahrenklassifizierungen und Piktogramm-Kodierungen zur Kennzeichnung gefährlicher Stoffe nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-VO) finden sich z. B. hier: <https://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Praxis/Poster/GHS-01.pdf>.

Die Legal-Einstufungen der EU sind in der sogenannten CLP-Verordnung mit deren jeweils aktuellsten Änderungen im Amtsblatt der Europäischen Union zu finden; Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, nicht verbindliche konsolidierte Fassung: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20230731_\(18.09.2023\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20230731_(18.09.2023)).



► **Vergleichbare Verfahren, Vorrichtungen und Betriebsmethoden, die mit Erfolg im industriellen Maßstab erprobt wurden.**

Kurztitel: Vergleichbare Verfahren

Die Bewertung der neuen Verfahren anhand eines Vergleichs mit bestehenden Verfahren und Betriebsmethoden wird hauptsächlich anhand der vorliegenden Informationen zu existierenden industriellen Anlagen bzw. Demonstrations- und Pilotanlagen sowie dem entsprechenden Stand der Technik vorgenommen. Existieren für die entsprechende Technik vergleichbare Verfahren, insbesondere mit hohem TRL (7–9), so ist die Bewertung positiv. Sind keine vergleichbaren Verfahren vorhanden, die Technik jedoch bereits weit entwickelt ($TRL > 5$), ist die Bewertung neutral, bei einem $TRL \leq 5$ negativ.⁴



► **Fortschritte in der Technologie und in den wissenschaftlichen Erkenntnissen.**

Kurztitel: Technikfortschritte

Auch Fortschritte in der Technik sind in der Bewertung mit dem TRL verknüpft. Handelt es sich um eine Technik, die schon lange bekannt und gut erforscht ist, so sind wahrscheinlich keine großen technischen Entwicklungen mehr zu erwarten, insbesondere, wenn thermodynamische Limits der Verfahren weitestgehend ausgeschöpft sind; die Bewertung erfolgt negativ. Eine junge Technik besitzt hingegen ein höheres Entwicklungspotenzial mit der Möglichkeit zu größeren Technologiesprüngen, beispielsweise aufgrund der Katalysatorentwicklung und möglichen Effizienzsteigerungen; die Bewertung erfolgt entsprechend positiv.

Als weiterer Indikator kann zudem die Anzahl der Publikationen in einem gegebenen Bereich dienen, welche als ein Maß für das Tempo der technischen Entwicklung gesehen werden kann. Damit einhergehend ist insbesondere die Finanzierung von F&E-Projekten über (inter)nationale Förderprogramme ein zu berücksichtigender Faktor in der Bewertung des Technikfortschritts, sofern Informationen darüber (z. B. „Horizon 2020“, „IPCEI“, BMWK, BMUV, etc.) verfügbar sind.

Generell ist anzumerken, dass ein geringes TRL zu größeren Unsicherheiten in der Bewertung, auch der anderen Aspekte führt. Bewertungen bei einem sehr geringen TRL 1–3 (Labormaßstab) sind daher nur bedingt aussagefähig, bei einer industriellen Umsetzung könnten größere Abweichungen auftreten.



► **Art, Auswirkungen und Menge der jeweiligen Emissionen.**

Kurztitel: Art / Auswirkungen von Emissionen

Entscheidend für eine ökologische Bewertung sind vor allem die Art und die Menge der entstehenden Prozessemissionen, welche Aufschluss über Umweltbelastungen einzelner Produkte und Prozesse geben können. Dazu zählen Emissionen in Böden, Luft und Wasser, welche nach Möglichkeit getrennt (auf Sachbilanzebene) erfasst werden. Sind keine Daten zu direkten und indirekten Emissionen verfügbar, so können zum Teil ökobilanzielle Daten genutzt werden. Diese fassen einzelne Emissionen in Umweltwirkungskategorien (z. B. Treibhauseffekt) zusammen. Dabei ist insbesondere eine Unterscheidung in direkte Emissionen auf Prozessebene (Vordergrundsystem) und indirekte Emissionen durch die Vorkette (Hintergrundsystem) nötig. Vor allem im Bereich der Power-to-X-Prozesse ist die starke Abhängigkeit von der verwendeten Stromquelle ein entscheidender Faktor bei der ökologischen Bewertung, sodass für die

⁴ Das Technology Readiness Level (TRL) nach Mankins (European Commission 2014; Mankins 2009) beschreibt den technischen und funktionellen Reifegrad einer Technik. Die Skala reicht von TRL 1, der Beschreibung bzw. Beobachtung eines Prinzips, bis TRL 9, der erfolgreichen kommerziellen Anwendung. Im Groben können drei Reifegrade unterschieden werden: Labormaßstab (TRL 1–3), Pilot-/Demonstrationsphase (TRL 4–6) und Kommerzialisierung (TRL 7–9).

entsprechenden Prozesse ein zusätzliches Symbol (siehe Legende) verwendet wird, welches diese Abhängigkeit darstellt. Die Bewertung erfolgt wie zuvor schon in Bezug auf Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen.



► **Verbrauch an Rohstoffen und Art der bei den einzelnen Verfahren verwendeten Rohstoffe (einschließlich Wasser) sowie Energieeffizienz.**

Kurztitel: Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz

Weitere entscheidende Faktoren sind die Nutzung von Ressourcen, Wasser und Energie bzw. für die Bewertung die effiziente Nutzung ebendieser. Auch hier erfolgt die Bewertung unterteilt in Prozessebene (Vordergrundsystem) und Vorkette (Hintergrundsystem). Insbesondere, weil eines der entscheidenden Themen bei der Entwicklung von alternativen Verfahren die Abkehr von fossilen Energieträgern und Rohstoffen ist, wird die Vermeidung fossiler Rohstoffe positiv bewertet. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Verfügbarkeit von Biomasse begrenzt ist und die Nutzung von Anbaubiomasse für energetische Zwecke nicht positiv bewertet wird. Die stoffliche Nutzung von Anbau- und Abfallbiomasse kann ggf. positiv bewertet werden, wenn diese im Vergleich zum Stand der Technik positive Auswirkungen für Mensch und Umwelt hat. Die Bewertung der Energieeffizienz wird auf Basis der verfügbaren Prozessparameter für einzelne Prozessschritte vorgenommen. Sind keine Daten verfügbar, so können LCA-Daten wie der kumulierte Energieaufwand (KEA) herangezogen werden, welcher die Energieaufwendungen eines Prozesses inklusive der jeweiligen Vorkette beschreibt.

Für die Ermittlung der Energieeffizienz (η) wird, sofern keine Angaben vorhanden sind, der Energiegehalt der Produkte (E_{out}) (bezogen auf den LHV) durch den Energiegehalt der Edukte (E_{in}) zusätzlich der benötigten Prozessenergie ($E_{Prozess}$) geteilt. Abwärme wird nicht berücksichtigt; eine möglichst vollständige Wärmenutzung sollte jedoch in allen entsprechenden Fällen angestrebt werden. Weitere Effizienzbegriffe sind im Anhang A aufgeführt.

$$\eta = \frac{E_{out}}{E_{in} + E_{Prozess}}$$










► **Die Notwendigkeit, Unfällen vorzubeugen und deren Folgen für die Umwelt zu verringern.**

Kurztitel: Unfälle / Risiken minimieren

Die Prävention von Unfällen und der gegebenenfalls einhergehenden Exposition von Menschen und Umwelt mit gefährlichen Stoffen ist ebenso wichtig wie die Vermeidung gefährlicher Stoffe (IER Punkt 2). Obwohl Anlagen hohen Sicherheitsanforderungen genügen müssen, kommt es trotzdem immer wieder zu Störfällen und dem Austritt gefährlicher Substanzen. Für die Bewertung der Risiken werden vor allem der Einsatz gefährlicher Stoffe sowie die Thermodynamik der Reaktion, also ob es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt, herangezogen. Auch der Einsatz brennbarer Gase oder explosiver Gasgemische ist ein zu berücksichtigender Faktor. Ergänzende Informationen zur Häufigkeit und Art von Störfällen können beispielsweise über die Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in verfahrenstechnischen Anlagen (ZEMA) herangezogen werden.

2.2.3 Legende zur Bewertungsübersicht

Die folgenden Symbole werden für die tabellarischen Bewertungsübersichten der einzelnen Techniken verwendet und sind in Kürze erklärt:

-  ▶ Negative / neutrale / positive Bewertung gegenüber Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen.
-  ▶ Keine / nicht genügend Informationen für eine Bewertung vorhanden.
-  ▶ Bewertung / Auswirkungen stark stromabhängig bzw. verknüpft mit Rohstoffen oder Prozessen aus der jeweiligen Vorkette.
-  ▶ Bewertung des Wasserverbrauchs gegenüber Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen, gemäß dem Ampelsystem.
-  ▶ Bewertung der Art und Menge des Rohstoffverbrauchs sowie potenziell kritischer Rohstoffe gegenüber Referenzanlagen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen, gemäß dem Ampelsystem.
-  ▶ Bewertung der Energieeffizienz gegenüber Referenzanlagen, die dem heutigen Stand der Technik entsprechen, gemäß dem Ampelsystem.
-  ▶ Mögliche Nutzung von CO₂ und damit potenzielle Defossilisierung erreichbar.

2.2.4 Zusammenfassende Bewertung der Techniken bezüglich potenzieller Umweltentlastungen

Eine zusammenfassende Bewertung wird auf Techniken beschränkt, die bereits ein **hohes Maß an technischer Reife** besitzen (TRL >5). Ein Schwerpunkt bei der Bewertung liegt auf der **De karbonisierung bzw. Defossilisierung** von Prozessen. Chemikalien, die Kohlenstoff enthalten, können grundsätzlich nicht dekarbonisiert werden. In diesen Fällen kann nur die für die Herstellung notwendige Energie dekarbonisiert, die Chemikalien selbst defossilisiert werden. Ziel hierbei ist bis zum Jahr 2045 ohne den Einsatz fossiler Rohstoffe bei der Chemikalienproduktion in Deutschland auszukommen.⁵

Gerade bei der Elektrifizierung von Prozessen wurde gezeigt, dass Umweltlasten von einer Kategorie in die anderen verlagert werden können (Liebich et al. 2020). Minderungen bei Treibhausgasemissionen gehen z. B. mit erhöhten Emissionen in den Kategorien Versauerung und Eutrophierung einher, die an den erhöhten Bedarf an Infrastrukturmaterialien und deren Produktion (Stahl, Kupfer, Zement etc.) für den Ausbau regenerativer Energien geknüpft sind. Ein solches „**Burden-Drifting**“ sollte möglichst vermieden werden. Ein zentraler Aspekt der Bewertung ist, an welchen Stellen im Prozess **direkte Emissionen vermeidbar** oder auch nicht vermeidbar sind.

In die zusammenfassende Bewertung werden die Umweltaspekte **Rohstoffe, Emissionen, Abfälle und Energiebedarf** aufgenommen. Entsprechende Teilaspekte der Techniken werden einzeln bewertet. Die Bewertung erfolgt qualitativ in den Kategorien

⁵ Die UBA-Position zur Speicherung von CO₂ (CCS) besagt, dass CCS den Ausstieg aus fossilen Energien nicht behindern darf. Die aktuelle Position und Veröffentlichung findet sich hier: <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/co2-speicherung-darf-ausstieg-aus-fossilen-energien> (27.09.23).

Umweltentlastungspotenziale oder **Umweltbelastungspotenziale**. Erkenntnislücken werden durch die Beschreibung „keine Informationen“ dargestellt.

2.3 Technische Möglichkeiten zum flexiblen Betrieb von chemischen Produktionsanlagen

Unter Flexibilisierung wird unter anderem die Anpassung des Verbrauchs an elektrischer Energie eines (chemischen) Prozesses z. B. an Strompreise verstanden. Das Flexibilitätspotenzial von Prozessen, die unter Einsatz elektrischer Energie ablaufen, spielt aufgrund der Fluktuationen des zeitlich und örtlich vorhandenen Stromangebots aus erneuerbaren Energien eine zentrale Rolle. Durch ein intelligentes Lastmanagement sollen diese Prozesse optimal in Bezug auf das Angebot an fluktuierenden erneuerbaren Strom bzw. Strompreisschwankungen betrieben werden. An den relevanten Stellen in diesem Bericht geht es hauptsächlich um die technischen Möglichkeiten und Konzepte einer flexiblen Betriebsweise strombasierter Prozesse. Neben den Anlagen, die selbst viel Strom benötigen sind auch die technischen Flexibilisierungspotenziale von Anlagen relevant, die auf die Produkte dieser Anlagen (z. B. Wasserstoff) als Einsatzstoff angewiesen sind.

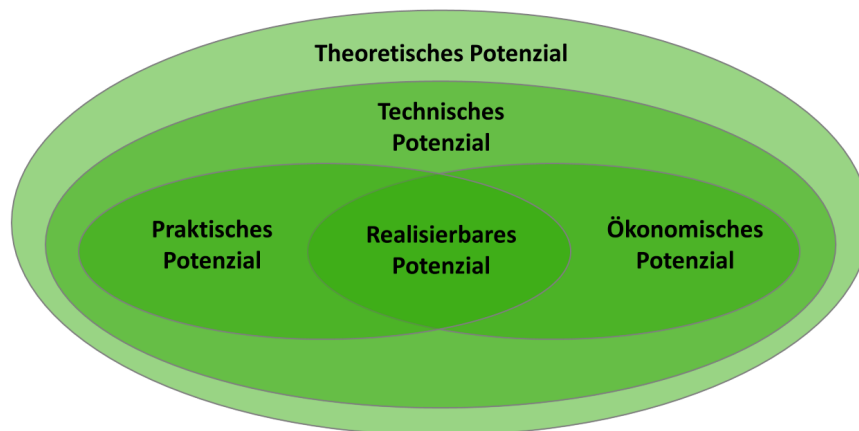
Hintergrund und Relevanz der Betrachtung

Die chemische (inkl. pharmazeutischer) Industrie hatte im Jahr 2020 einen Anteil von 10,5 % (51 TWh) am gesamten deutschen Strombedarf (VCI 2022a). Die aktuell stromintensivsten Prozesse in Deutschland sind die Chlor-Alkali-Elektrolyse (CAE) und die Luftseparation. Die geplante Defossilisierung der Industrie durch Einsatz von PtX-Verfahren, insbesondere der Wasserelektrolyse und eine Dekarbonisierung bzw. Elektrifizierung der Prozesswärmeerzeugung könnte den Strombedarf der chemischen Industrie in den kommenden Jahren stark erhöhen. Umso wichtiger werden daher die technischen Möglichkeiten zur Flexibilisierung stromintensiver Prozesse.

2.3.1 Begriffsdefinitionen und Einflussfaktoren

Begrifflich wird zwischen fünf verschiedenen Arten von Flexibilitätspotenzialen unterschieden (Ausfelder et al. 2018), welche in Abbildung 5 schematisch dargestellt sind. Das theoretische Flexibilitätspotenzial beschreibt die Lastdifferenz einer abgeschalteten Anlage im Vergleich zu einer durchschnittlich betriebenen Anlage, während das technische Flexibilitätspotenzial technische Randbedingungen des Anlagebetriebs berücksichtigt. Weiterhin gibt es das wirtschaftliche und das praktische Flexibilitätspotenzial, deren Schnittmenge das realisierbare Flexibilitätspotenzial ergibt, was für eine gegebene Anlage zugänglich ist.

Abbildung 5: Schematische Darstellung der fünf verschiedenen Arten von Flexibilitätspotenzialen.



Quelle: Nach (Ausfelder et al. 2018).

Dabei bedeutet ein positives Flexibilitätspotenzial eines Produktionsprozesses eine Lastminderung (z. B. +50 MW) und ein negatives technisches Flexibilitätspotenzial eine Lasterhöhung (z. B. -50 MW).⁶ In der Regel sind Reduktion und Erhöhung der Last nicht in gleichem Maße möglich. Das Flexibilitätspotenzial wird strukturiert nach drei Anforderungsprofilen, die sich an den erwarteten Herausforderungen der zukünftigen Stromversorgung orientieren:

- ▶ Anforderungsprofil 1: kurzfristige Schwankungen (15 min),
- ▶ Anforderungsprofil 2: tageszeitliche Schwankungen (mehrere Stunden), sowie
- ▶ Anforderungsprofil 3: mehrere Tage mit entsprechend unterschiedlichen Abrufdauern und Vorankündigungszeiten.

Allgemeine Einflussfaktoren auf das Flexibilitätspotenzial sind neben Wirtschaftlichkeit und Arbeitssicherheit vor allem die anlagentechnischen Prozessparameter sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Substrate, Zwischen- und Endprodukte, welche die Speicherbarkeit und Handhabung der Stoffe beeinflussen.

Generell besteht die Möglichkeit Flexibilisierungspotenziale zu erhöhen, indem größere Produktionskapazitäten vorgehalten werden. Dies führt allerdings zu deutlich höheren Investitionskosten beim Anlagenbau. Der finanzielle Anreiz für Firmen ist an dieser Stelle noch gering und abhängig von den Erlösen am Strommarkt, weshalb auf diesen Aspekt nur punktuell eingegangen wird. In den nächsten Jahrzehnten wird eine Vergütung der Flexibilisierung vermutlich zu einem Bestandteil der Kostendeckung.

Die Anreizsystematik im Entgeltsystem ist bisher auch auf diese zukünftigen Herausforderungen nur begrenzt ausgerichtet. So sind bspw. bei geringerer Auslastung von Elektrolyseuren (<7.000 h) unter Umständen höhere Netzentgelte zu zahlen. Andererseits konnten Elektrolyseure bislang z. B. nur für bis zu 5.000 h im Jahr pauschal von der EEG-Umlage befreit werden (Çam et al. 2022). Mit dem neuen EEG (Stand 07/2023) werden viele Anforderungen an „grünen“ Wasserstoff und mögliche Einspeise- und Ausfallvergütungen neu geregelt.⁷

⁶ Eine Lastminderung erhält ein positives Vorzeichen, da die Flexibilität des Stromnetzes erhöht wird. Eine Lasterhöhung erhält ein negatives Vorzeichen, da dem Stromnetz Leistung entzogen und die Flexibilität gemindert wird.

⁷ Gesetz der Bundesregierung (Stand 07/2023): https://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/EEG_2023.pdf (14.09.2023).

Außergewöhnliche Betriebsbedingungen (engl. other than normal operating conditions (OTNOC)) und beispielsweise An- und Abfahrprozesse bergen oft erhöhtes Gefahrenpotenzial für die Techniken und Produktqualität. Die Lastreduktion bzw. -erhöhung kann z. B. die Speicherung von Stoffen erfordern. Ethylendichlorid (EDC) kann beispielsweise relativ gut gespeichert werden (siehe Kapitel 7.7.4.1), während die Speicherung von Wasserstoff aufwendig ist (siehe Kapitel 3.6). In beiden Fällen ist die maximale Speichermenge in konventionellen Lagertanks jedoch unter Sicherheitsaspekten begrenzt. Während der An- und Abfahrvorgänge werden Reaktanden zudem nicht immer vollständig umgesetzt und teilweise weitere gefährliche Nebenprodukte gebildet, die falls nicht vermeidbar abgefackelt und so zerstört werden. Bei diesen Abfackelvorgängen entstehen dann höhere Emissionen als im Regelbetrieb.

Für maximale Effizienz bzw. dafür, dass ein Prozess überhaupt ablaufen kann, ist die Einhaltung spezifischer Werte von u. a. Temperatur, Druck, stöchiometrischen Verhältnissen und Stoffströmen erforderlich. Beispielsweise läuft eine Destillationskolonne trocken, wenn der Stofffluss oder die Temperatur einen gewissen Grenzwert ab dem zu wenig evaporiert wird unterschreiten. Parameterabweichungen können außerdem zur Degradation von Katalysatoren oder zur Verschiebung von Reaktionsgleichgewichten zuungunsten von Wertprodukten führen. Weiterhin ist auch zu beachten, dass es sich bei vielen Prozessen um Prozessketten handelt; d. h. das Flexibilitätspotenzial vieler Prozesse ist dadurch eingeschränkt, dass das Produkt des Prozesses als Ausgangsstoff eines Folgeprozesses dient, welcher wiederum auf einen minimalen oder maximalen Stoffstrom angewiesen ist.

2.4 Definitionen der Effizienz-Begriffe

Effizienz

Mit Effizienz ohne weiteren Zusatz ist in dieser Studie immer die Energieeffizienz gemeint. Sie wird aus dem Quotienten aus Energie-Output und Energie-Input gebildet. Darunter fallen z. B. die Zell-Effizienz oder Stack-Effizienz von Elektrolyse-Anlagen.

Energieeffizienz & elektrische Effizienz

Die Energieeffizienz oder elektrische Effizienz (η) eines Prozesses wird berechnet, indem der Energiegehalt der Produkte (E_{out}) (bezogen auf den unteren Heizwert, LHV) durch den Energiegehalt der Edukte (E_{in}) zusätzlich der benötigten Prozessenergie ($E_{Prozess}$) geteilt wird. Umgangssprachlich spricht man auch vom Wirkungsgrad. Abwärme wird nicht berücksichtigt; eine möglichst vollständige Wärmenutzung sollte jedoch in allen entsprechenden Fällen angestrebt werden.

$$\eta = \frac{E_{out}}{E_{in} + E_{Prozess}}$$

Systemeffizienz / Gesamteffizienz

Die Systemeffizienz (η_{sys}) eines Prozesses wird berechnet, indem der Energiegehalt der Produkte (E_{out}) (bezogen auf den unteren Heizwert, LHV) durch den Energiegehalt der Edukte (E_{in}) zusätzlich der benötigten Prozessenergie ($E_{Prozess}$) und der Energie für die Anlagenperipherie ($E_{Peripherie}$), z. B. Pumpen und Regelungskomponenten, geteilt wird.

$$\eta_{sys} = \frac{E_{out}}{E_{in} + E_{Prozess} + E_{Peripherie}}$$

Konversionseffizienz

Die Konversionseffizienz (η_{conv}) entspricht der Definition der Systemeffizienz für Stoffumwandlungen, z. B. von Wasserstoff zu Ammoniak. Sie beschreibt wie viel der ursprünglich eingesetzten Energie nach der Stoffumwandlung noch im Produkt verbleibt.

Transporteffizienz

Die Transporteffizienz (η_{trans}) wird berechnet, indem der Energiegehalt des Transportgutes (E_{out}) durch den Energiegehalt des Transportgutes (E_{in}) zusätzlich der benötigten Transportenergie ($E_{Transport}$) geteilt wird, in diesem Fall ist $E_{out} = E_{in}$. Ist das Transportgut gleichzeitig Brennstoff, so wird dessen Energiemenge durch den Transport reduziert, in diesem Fall ist $E_{out} \neq E_{in}$. Die Transporteffizienz beschreibt also den Energieverlust über eine bestimmte Transportstrecke.

$$\eta_{trans} = \frac{E_{out}}{E_{in} + E_{Transport}} = \frac{E_{in} - E_{Transport}}{E_{in}}$$

Roundtrip-Effizienz

Die Roundtrip-Effizienz (η_{round}) beschreibt die Gesamteffizienz aus Konversionseffizienz, Transporteffizienz und Rekonversionseffizienz bei der Umwandlung eines Energieträgers in ein Transportmedium, den darauffolgenden Transport und eine abschließende Rekonversion zum ursprünglichen Energieträger.

$$\eta_{round} = \frac{E_{out}}{E_{in} + E_{konv} + E_{Transport} + E_{rekonv}}$$

Faraday-Effizienz

Die Faraday-Effizienz beschreibt die Effizienz, mit der eine Ladung übertragen wird, um eine elektrochemische Reaktion in einem System zu ermöglichen.

2.5 Daten und Unsicherheiten

Die verwendeten Daten in diesem Bericht stammen aus einer Vielzahl an Studien oder wurden teilweise aus verschiedenen Studien abgeleitet und zusammengestellt. Trotz großer Sorgfalt können Irrtümer bei Übernahme von Daten aus Quellen und bei Berechnungen nicht ganz ausgeschlossen werden.

Abgesehen von wenigen Publikationen, die Unsicherheiten bei der Berechnung von Werten angeben, wurde auf die Darstellung von Unsicherheiten in dieser Studie weitestgehend verzichtet. Dennoch sollen die hier zusammengestellten Daten keinen überaus präzisen Eindruck erwecken. Viele der Daten sind stark abhängig von zugrundeliegenden Annahmen dieser Studie und anderen Quellen und innerhalb einer gewissen Bandbreite zu verstehen. Zudem gibt es große Unterschiede beim Vergleich von Technologien mit niedrigem Entwicklungsstand (Laboranlagen TRL 1–3) gegenüber industriellen Anlagen (TRL 9).

Die technische Reife (TRL) von Prozessen wurde aus Publikationen entnommen bzw. aus enthaltenen Angaben abgeschätzt, sofern dem ifeu nicht eigene aktuelle Informationen zu den Techniken vorlagen. Da manche der verwendeten Publikationen zum Teil nicht mehr aktuell sind, könnten einige TRL ggf. schon etwas höher sein als in dieser Studie angegeben.

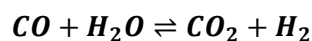
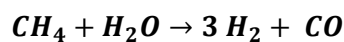
Bei der Bewertung der Alternativverfahren hinsichtlich gefährlicher Stoffe konnte nur eine grobe Einschätzung vorgenommen werden. In diesem Vorhaben war es nicht leistbar, für alle eingesetzten und entstehenden Stoffe alle physikalischen, Gesundheits- und Umweltgefahren zu prüfen und für Referenz- und Alternativverfahren gegenüberzustellen.

3 Wasserstoff (H₂)

Wasserstoff wird zum größten Teil durch Dampfreformierung von Erdgas (engl. Steam Methane Reforming, SMR) hergestellt. Daneben existieren fossile Prozesse wie die Dampfreformierung aus leichten Gasen, Kohlevergasung und die partielle Oxidation von schweren Ölen, welche allesamt Synthesegas, ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid (CO) erzeugen, aus dem sich Wasserstoff abtrennen lässt. Im (LVIC-AAF BREF 2007) wird die alkalische Wasserelektrolyse ebenfalls zur Produktion von Wasserstoff genannt.

3.1 Dampfreformierung (Referenztechnik)

Dampfreformierung aus Methan (Erdgas) besteht aus vier Verfahrensschritten (REF BREF 2015). Zunächst wird der Feedstock von Schwefel befreit, anschließend folgt die Reformierung mit Wasserdampf und eine Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) von Kohlenmonoxid (CO) und Wasser (H₂O) zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasserstoff (H₂):



Die Entschwefelung ist entscheidend, um den hochempfindlichen Nickelkatalysator vor Vergiftung und Deaktivierung zu schützen. Die Reaktion von Methan mit Wasserdampf findet typischerweise bei 750–1.000 °C und 20–40 bar in einem Festbettreaktor statt und wird mit einem Überschuss an Wasserdampf betrieben, um die Bildung von Kohlenstoff zu verhindern. Wärme wird in der Regel durch die Verbrennung von Methan und leichten Gasen erzeugt. Der Wasserstoff wird abschließend über eine Druckwechsel-Adsorption abgetrennt und überschüssiges Methan und CO in den Reaktor zurückgeführt.

Der Methanbedarf für die Herstellung von 1 kg H₂ liegt bei ca. 2,4–3,1 kg CH₄. Zusätzlich werden etwa 16 Liter Wasser benötigt sowie 0,49 MJ Strom zum Anlagenbetrieb (Wood et al. 2010). Der stöchiometrische Wasserbedarf laut Reaktionsgleichung oben liegt bei 2,25 kg bezogen auf 1 kg Methan. Im (REF BREF 2015) werden die Hilfsbedarfe für eine Anlage mit einer Kapazität von 50.000 Nm³ H₂ in der Stunde angegeben. Für die Produktion von einer Tonne Wasserstoff werden 20.000–30.000 MJ Brennstoffe, 200–400 kWh Strom und 25–100 m³ Kühlwasser benötigt. Bei der Produktion entstehen 2.000–8.000 kg Dampf. Die mit der Dampfreformierung verbundenen THG-Emissionen liegen bei 11–13 kg CO₂-Äq. / kg H₂ (Bhandari et al. 2013; Münter et al. 2021). Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Umweltaspekte der IER für die Methanreformierung zu Wasserstoff.

Kriterium	Methanreformierung zu H ₂	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	9	-	
Prozess-Parameter	750–1.000 °C, 20–40 bar	-	(REF BREF 2015; Schreiber et al. 2020)
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	k. A.	-	
Recycling	Rückführung unreakierter Gase, Glycolkreislauf für Dehydratisierung	Katalysatoren werden nicht recycelt und alle 4–5 Jahre ersetzt	(REF BREF 2015)

Kriterium	Methanreformierung zu H ₂	Kommentare	Quelle
Emissionen in Luft	11–13 kg CO ₂ -Äq. / kg H ₂ 20–40 mg NO _x / MJ Brennstoff	Andere Emissionen wie SO _x sind minimal, weil Entschwefelung des Feeds., Emissionen von CO ₂ aus Feedstock-Kohlenstoff (nicht quantitativ)	(Bhandari et al. 2013; Münter et al. 2021), (REF BREF 2015)
Emissionen in Wasser	Wasseremissionen „minimal“	Keine Quantifizierung in Quelle	(REF BREF 2015)
Rohstoffverbrauch	2,40–3,10 kg CH ₄ / kg H ₂ 25–100 kg H ₂ O / kg H ₂ (Kühlwasser)	Stöchiometrischer Wasserverbrauch: Faktor 2,25 zu Methanbedarf; Katalysator 25–40 % Ni-Oxid auf basischem Träger, Menge nicht quantifiziert	(REF BREF 2015)
Energiebedarf	5,56–8,33 kWh / kg H ₂ 0,2–0,4 kWh / kg H ₂	-	(REF BREF 2015)
Energieüberschuss (Abwärme)	2–8 kg Dampf / kg H ₂	Dampf mit Energiegehalt von ca. 3 MJ (0,83 kWh) / kg	(REF BREF 2015)
Energieeffizienz	64–85 %	Eigene Berechnung: 55,6 % (Dampfexport nicht berücksichtigt)*	(REF BREF 2015)

* LHV: H₂ = 120 MJ / kg, CO = 10,2 MJ / kg, CH₄ = 50 MJ / kg

Energieeinheiten für Wasserstoff

In der Literatur werden oftmals verschiedene Einheiten in Bezug auf Wasserstoff und den Energiegehalt angegeben, daher werden einige der gängigen Einheiten in Tabelle 4 aufgeführt.⁸

Tabelle 4: Energiegehalt von Wasserstoff (HHV und LHV) in kWh und MJ nach Gasvolumen, Flüssigvolumen und Masse.

Oberer Heizwert (HHV)	Unterer Heizwert (LHV)	Einheit für Energiegehalt H ₂
3,54	3,00	kWh / Nm ³
2,79	2,359	kWh / l LH ₂
39,41	33,33	kWh / kg
12,75	10,80	MJ / Nm ³
10,04	8,495	MJ / l LH ₂
141,86	120,0	MJ / kg

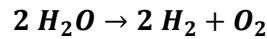
LH₂: 100 % para-Wasserstoff. Normbedingungen für Gase: 273,15 K und 0,1013 MPa. Quelle: Nach (Linde 2013).

⁸ Umrechnungsfaktoren: https://www.linde-gas.at/de/images/1007_rechnen_sie_mit_wasserstoff_v110_tcm550-169419.pdf

3.2 Wasserelektrolyse

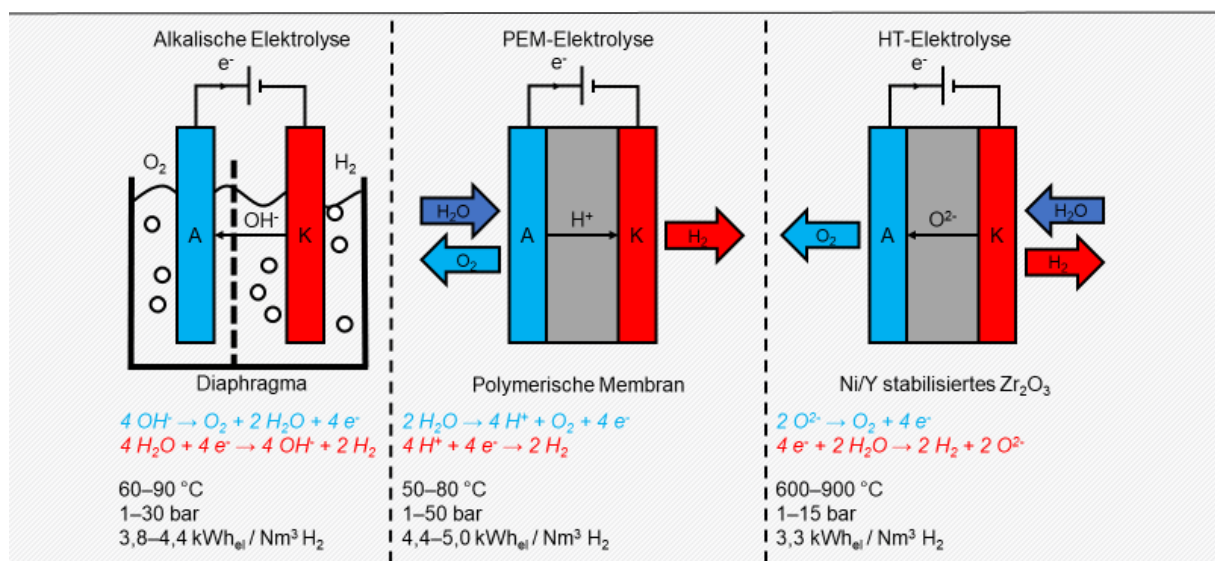
Allgemeines

Die elektrochemische Wasserstoffherstellung wird allgemein als Wasserelektrolyse bezeichnet und beschreibt die Spaltung von Wasser (H_2O) in seine Bestandteile Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) durch Anlegen einer elektrischen Spannung nach der Reaktionsgleichung:



Aus der Stöchiometrie der Elektrolyse ergibt sich ein Wasserverbrauch von 9 kg Wasser pro Kilogramm hergestelltem Wasserstoff. Dabei laufen zwei Teilreaktionen ab, bei der an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff gebildet werden und deren Reaktionsenthalpie $+285 \text{ kJ / mol } H_2$ beträgt. Die Elektroden sind räumlich durch einen Separator voneinander getrennt und der Ladungsausgleich findet durch Ionenleitung über einen geeigneten Elektrolyten statt. Mehrere Elektrolysezellen können parallel oder in Reihe zu einem Stack verschaltet und somit die Leistung der Zellen angepasst werden.

Abbildung 6: Schematischer Überblick der drei Wasserelektrolyseverfahren Alkalische Elektrolyse (AEL), Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM) und Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE).



AEL, PEM und HTE mit Elektrodengleichungen; technische Parameter Betriebstemperatur, Zellspannung und Energieverbrauch am Stack. A = Anode (blau), K = Kathode (rot). Quelle: (Buttler und Spliethoff 2018; Chi und Yu 2018; David et al. 2019; Posdziech 2022; Sapountzi et al. 2017; Shiva Kumar und Himabindu 2019; Sunfire 2021a). Eigene Darstellung, ifeu.

Die Elektrolyse wird allgemein in drei Hauptverfahren, die alkalische Elektrolyse (AEL), Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM) und Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE/SOEC)⁹ unterteilt (Abbildung 6), welche im Folgenden detailliert betrachtet werden.

⁹ Der englische Begriff Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) wird synonym für die HTE verwendet.

Wasserelektrolyseprojekte in Deutschland und Europa (Stand 2021)

Eine detaillierte Auflistung existierender Elektrolyseanlagen und laufender Forschungsprojekte in Europa (Hydrogen Europe 2020b)¹⁰ und weltweit (IEA 2020b) findet sich online. In Europa liefen 2020 247 Projekte (inkl. Brennstoffzellen) und weltweit insgesamt 445 Projekte, die sich mit der Herstellung von Wasserstoff für verschiedene Sektoren beschäftigen. Im Rahmen der deutschen (und europäischen) Wasserstoffstrategie werden zudem zahlreiche Wasserstoffprojekte gefördert. Alleine die Zahl der IPCEI-Fördervorhaben in Deutschland beläuft sich auf 62 Projekte, davon 19 zur Erzeugung von Wasserstoff (BMWK 2021; Göbelbecker 2021).¹¹

Die größte Wasserelektrolyseanlage (Stand 2021) steht in Quebec, Kanada. Es handelt sich um einen PEM-Elektrolyseur mit einer Leistung von 20 MW, der jährlich bis zu 3.000 t Wasserstoff produzieren kann. Betrieben wird die Anlage von der Firma Air Liquide (Air Liquide 2021a).

Historie

Die erste großtechnische alkalische Elektrolyseanlage wurde 1960 in Ägypten fertiggestellt. Die Anlage umfasste 288 Elektrolyseure mit einer Produktionskapazität von je 140 m³ H₂ / h und einer Gesamtkapazität von 40.000 m³ H₂ / h (Lauf 2022). Die Leistung von 200 MW wurde aus dem Kraftwerk am Assuan-Staudamm gespeist. Der Wasserstoff wurde zur Herstellung von Düngemittel verwendet bis sich der Zustand der Anlage verschlechterte und die Dampfreformierung auf Basis von billigem Methan das Verfahren ablöste (Habiba 2022).¹²

Anforderungen an die Wasserqualität, Umweltaspekte der Wasseraufbereitung

In den meisten Elektrolyseuren wird de-ionisiertes Wasser der Qualität ASTM Typ II mit einem elektrischen Widerstand >1 MΩ und bevorzugt des ASTM Typ I mit einem elektrischen Widerstand >10 MΩ verwendet. Die Wasserqualität für die PEM-Elektrolyse sollte der von VE-Wasser entsprechen bzw. de-ionisiertes Wasser aus der Umkehrosmose verwendet werden. Typisch ist eine Leitfähigkeit von 0,3–0,8 μS. Diese wird durch ein mehrstufiges Aufbereitungssystem erreicht, welches einen Enthärter mit Regeneriersalz (NaCl), eine Umkehrosmose und einen Ionentauscher beinhaltet (Wolf 2022).

Prinzipiell ist jede Wasserquelle für die Elektrolyse geeignet, sofern diese entsprechend aufbereitet werden kann. Dies sind Grundwasserquellen, Wasser aus Flüssen und Seen, wiederverwendete oder aufbereitete Abwässer sowie Meerwasser (Holst et al. 2021; Talbot 2015). Der Wasserbedarf für die Produktion von einem Normkubikmeter H₂ aus Leitungswasser, das durch Umkehrosmose aufbereitet wird, liegt bei 1–2 Litern und damit doppelt so hoch wie beim direkten Einsatz von de-ionisiertem Wasser (Holst et al. 2021).

Abfälle und Abwässer fallen bei der Wasserbehandlung an, je nachdem welche Wasserquelle und welche Behandlungsmethode gewählt werden. Eine kurze Zusammenfassung ist in Tabelle 5 gegeben (Simoes et al. 2021). Bei der Behandlung von Grundwasser durch Umkehrosmose würden z. B. bis zu 250 ml / Liter als Permeat verloren gehen, bei Abwasser bis zu 300 ml / Liter und bei Meerwasser bis zu 400 ml / Liter. Die Wasseraufbereitung für Elektrolyseure erfolgt immer in drei Schritten: einer Vorbehandlung, dem „Make-Up“ und einem „Polishing“, abhängig

¹⁰ Die Homepage von Hydrogen Europe wurde mittlerweile umstrukturiert, sodass eine Projektliste nur noch über eine archivierte Version der Website zugänglich ist: <https://web.archive.org/web/20210303163505/https://hydrogeneurope.eu/projects> (03.10.2021).

¹¹ Weiterführende Quellen und Übersichten: <https://wasserstoffatlas.de/> und <https://www.dihk.de/de/themen-und-positionen/wirtschaftspolitik/energie/wasserstoff> (12.06.2023).

¹² Archivlink: <https://web.archive.org/web/20160814220559/http://www.ht-hydrotechnik.de/unternehmen/historie/assuan/> (12.06.2023).

von der Qualität des verwendeten Wassers. Bei Verwendung von Trinkwasser/Leitungswasser wird lediglich eine Osmose durchgeführt. Insbesondere für die PEM-Elektrolyse und die HTE sind zusätzliche Polishing-Schritte notwendig (z. B. Elektro-Deionisation, Ionentauscher), um die erforderliche Qualität des Wassers zu erreichen (Saravia 2022).

Tabelle 5: Überblick über relevante Wasserbehandlungsmethoden zur Trinkwassererzeugung, den Energiebedarf, Wasserverluste und Abfallproduktion.

Methode	Kurzbeschreibung	Energiebedarf (kWh / m ³)	Wasserverlust	Abfälle ¹ (% bezogen auf Input)
Feinsieben	Zur Entfernung feiner Materialien, Größe 1,5–6 mm ²	0,0005–0,0015	Vernachlässigbar	Klärschlamm
Gerinnungs-Flockung und Filtration	Zugabe eines Gerinnungsmittels (Aluminiumsalze mit Polymeren), an dem Partikel binden und anschließend filtriert werden	<0,05	Vernachlässigbar	Klärschlamm
Ultrafiltration	Filtration an kompakten Membranen	0,025–0,1	10 %	7 % des Wasser-Inputs, Klärschlammartiges Salzkonzentrat
Umkehrosmose	Abtrennung von Ionen und Molekülen an einer semipermeablen Membran durch Druckerhöhung	3–6	15–25 % bei Grundwasser, 20–30 % bei Abwasser, 35–40 % bei Meerwasser	14 % bei Grundwasser, 21 % bei Abwasser, Salzkonzentrat mit gelösten Feststoffen bei Meerwasser

¹ Zusätzlich zu Wasserverlusten. Quelle: Nach (Simoes et al. 2021).

Als Emissionen aus der Wasseraufbereitung treten diejenigen Mineralien und Salze auf, die bereits im Wasser vorhanden sind. Bei einer Gleichverteilung von Permeat und Konzentrat (1:1) in der Umkehrosmose ist der Salzgehalt im Konzentrat in etwa doppelt so hoch wie vorher. Zum Schutz der Membran (meist Polyamid mit Polysulfonen) werden zudem Antiscalanten eingesetzt, die verhindern sollen, dass sich Ablagerungen auf der Membran bilden. Einige Antiscalanten besitzen eine entsprechende Trinkwasserzulassung und dürfen i. d. R. ins Abwasser / über den Vorfluter abgeleitet werden. Das bei weitem größte Einsatzgebiet der standardmäßig verfügbaren Wasseraufbereitungstechniken ist die Trinkwassererzeugung; Umweltwirkungen der Wasseraufbereitung für die Elektrolyse sind mit den Umweltauswirkungen von Meerwasserentsalzungsanlagen oder Wasseraufbereitungsanlagen vergleichbar (Saravia 2022).

Wasserbedarf der Elektrolyse und Strombedarf für Entsalzung

Aus der Stöchiometrie der Elektrolyse ergibt sich ein Wasserverbrauch von 9 kg Wasser pro Kilogramm hergestelltem Wasserstoff. In der Praxis werden bei der AEL laut (Koj et al. 2015, 2017) in etwa 10 kg Wasser verbraucht, davon entfallen ca. 0,6 kg auf den Wasserbedarf der Anlagenperipherie und für Hilfsstoffe (Shi et al. 2020).

Auch bei der PEM werden laut Datenblättern in etwa 10 kg Wasser benötigt (Siemens Energy 2020, 2021). Durch die Umkehrosmose wird ein zusätzlicher Wasserbedarf im ROS-Kreislauf von etwa 50 % der stöchiometrischen Menge nötig. Ein zusätzlicher Wasserverlust ergibt sich daraus, dass mit Wasser gesättigter Sauerstoff in die Atmosphäre entlassen wird.

Kondenswasser aus der Kühlung von Wasserstoff wird nicht zurückgeleitet und geht ebenfalls verloren. Insgesamt ergibt sich daraus ein Trinkwasserbedarf¹³ von etwa 17 kg Wasser / kg H₂ (Wolf 2022). Ein mögliches Rückführungs- und Aufbereitungssystem lohnt sich ggf. bei großen Anlagen in trockenen Gebieten, erhöht allerdings auch die Investitionskosten.

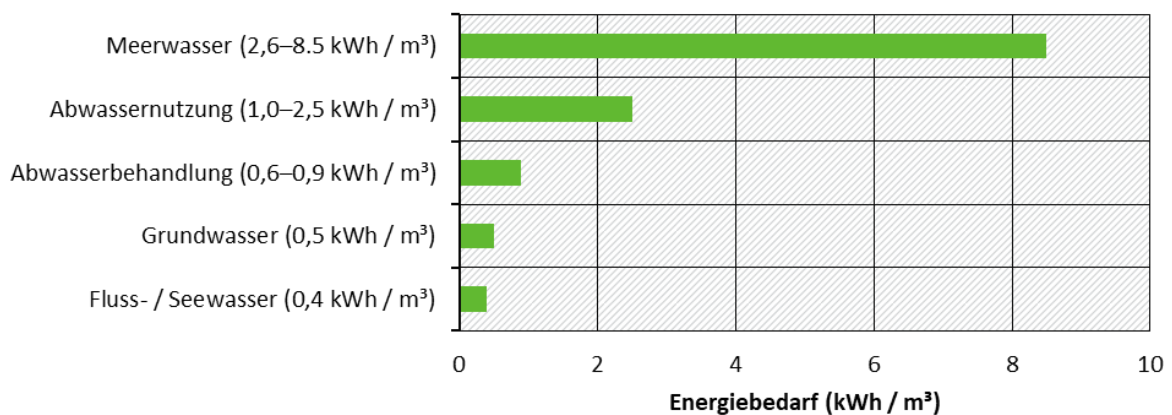
Für die europäische Wasserstoffstrategie würden für die Herstellung von jährlich 10 Mt H₂ bis zum Jahr 2030 stöchiometrisch rund 90 Mt Frischwasser als Rohstoff verbraucht werden. Dies entspricht etwa 0,005 % der jährlichen Wasserreserven in der EU im Jahr 2017 (Hydrogen Europe 2020a). Insgesamt läge der Wasserbedarf bei bis zu 180 Mt, wenn der Mehrbedarf für die Wasseraufbereitung mitberücksichtigt wird (siehe oben), wobei ein Teil des Wassers wieder in die jeweilige Quelle zurückgeleitet wird.

Frisches Wasser ist jedoch gerade in trockenen Regionen knapp, in denen Elektrolyseanlagen in Kombination mit Solaranlagen (PV / CSP) aufgrund der hohen Energieverfügbarkeit attraktiv erscheinen. Eine Lösung zur Vermeidung von Wasserknappheit könnte die Entsalzung von Meerwasser mittels Umkehrosmose (ROS) darstellen (Hydrogen Europe 2020a). Arbeiten von (Pistocchi et al. 2020) zeigen dabei, dass Umweltwirkungen der ROS prinzipiell gut kontrollierbar sind, keine negativen Langzeitwirkungen aufzeigen und vor allem in küstennahen Regionen weitere positive Nebeneffekte zu erreichen sind.

Der Energiebedarf für eine Wasseraufbereitung mittels ROS ist in Abbildung 7 dargestellt. Je höher die Konzentration von Salzen oder Verunreinigungen, desto höher der energetische Aufwand zur Abtrennung der Stoffe (Talbot 2015). Betreiber einer Meerwasser-Entsalzungsanlage in Kalifornien geben einen Energiebedarf von 2,8 kWh / m³ an und bewegen sich damit am unteren Ende des gezeigten Bereichs (Becker 2015). Der genaue Energiebedarf hängt jedoch von der Art der eingesetzten Technik sowie der Qualität des genutzten Wassers ab. Ein Überblick über ROS-Techniken zur Meerwasserentsalzung ist in (Greenlee et al. 2009) gegeben, weitere Möglichkeiten zu verschiedenen Wasserquellen und Behandlungsmethoden werden von (Simoes et al. 2021) aufgegriffen. Im Vergleich zum Energieeinsatz in der Wasserelektrolyse ist der Bedarf für eine Entsalzung jedoch äußerst gering. Aus einem Kubikmeter Wasser können rund 100 kg H₂ gewonnen werden; das entspricht in etwa 1.100–1.200 Nm³ H₂, deren Produktion ca. 5–6 MWh Strom benötigt – im Gegensatz zum Energiebedarf von 0,4–8,5 kWh für die Wasserentsalzung (ca. 0,01–0,1 % der Elektrolyseleistung). Um den ASTM Standard zu erreichen, ist ggf. etwas mehr Energie nötig; die angegebenen Werte eignen sich jedoch gut als Anhaltspunkt für den entsprechenden Energiebedarf.

¹³ Wenn im Folgenden von „Trinkwasserbedarf“ gesprochen wird, ist damit die benötigte Wasserqualität gemeint und nicht, dass Firmen „Trinkwasser“ nutzen.

Abbildung 7: Energiebedarf für die Herstellung von 1 m³ Trinkwasser aus verschiedenen Quellen mittels Umkehrosmose (ROS).



Quelle: Nach (Talbot 2015). Eigene Darstellung, ifeu.

Emissionen aus Elektrolyseanlagen ins Wasser

Informationen zu Emissionen / Elektrolytkonzentrationen im Abwasser von Elektrolyseanlagen liegen in der Literatur bislang nicht vor (Saravia 2022). Hierbei könnten z. B. Schwermetallemissionen aus den Elektroden und Emissionen von Fluorverbindungen durch Degradation der Membranen eine Rolle spielen.

Es konnten keine Informationen gefunden werden, ob Biozide eingesetzt werden und zu Umweltbelastungen führen könnten, ähnlich wie bei dem 2022 genehmigten LNG-Terminal in Wilhelmshaven (DUH 2022).

Gasreinigung, Anforderungen an die Reinheit von Wasserstoff

Die Gasreinigung des Wasserstoffs erfolgt durch Deoxygenierung an einem Palladium-Katalysator auf Aluminiumoxid. Dort reagiert im Gas gelöster Sauerstoff mit H₂ zurück zu Wasser. Das gleiche Prinzip wird für eine optionale Reinigung des Sauerstoffs genutzt. Das Wasser wird an einem Wärmetauscher auskondensiert und das Produktgas über Silica oder Molekularsieben getrocknet (Holst et al. 2021). Für die Entfernung von Sauerstoff und Wasser aus dem Produktgas bei -60 °C (Taupunkt) wird flüssiger Stickstoff benötigt (Wolf 2022).

Der industrielle Reinheitsgrad von Wasserstoff liegt je nach Bedarf bei 99,996 % (Hydrogen 4.6) bis hin zu 99,99999 % (Hydrogen 7.0) mit Verunreinigungen von Wasser und Sauerstoff <5 ppm bis hin zu <50 ppb. Der typische Abfülldruck (bei 15 °C) liegt bei 200 bar (Linde 2022).

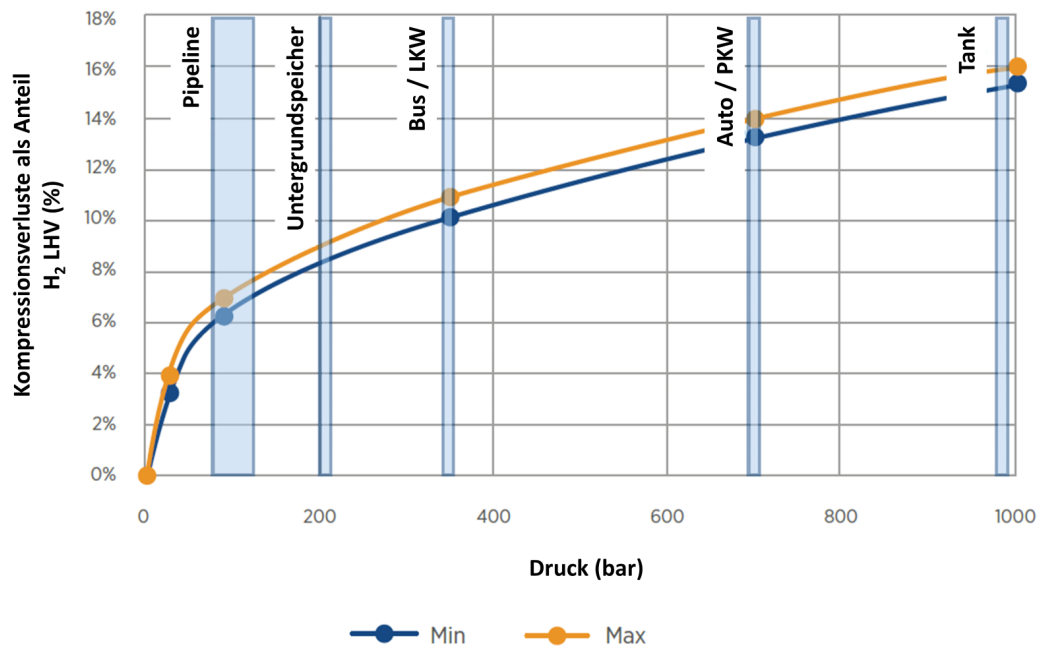
Kompression und Transport von Wasserstoff

Druck entsteht während der Elektrolyse von selbst, da die Entstehung von Gasen in einem geschlossenen System (isochor) unweigerlich zu einer Druckerhöhung führt. Durch die gezielte Regelung der Stoffströme kann somit der Anlagendruck gesteuert werden (Wolf 2022). Hohe Drücke erlauben vor allem einen höheren Durchsatz und reduzieren damit ggf. die spezifischen Investitionskosten. Allerdings werden für Hochdrucksysteme auch robustere Materialien benötigt, die zunächst zu einer Erhöhung der Kosten führen können (Holst et al. 2021).

Als Kompressoren für Wasserstoff sind sowohl Kolbenverdichter als auch Membranverdichter geeignet. Turbokompressoren sind nicht für die Kompression von gasförmigen Wasserstoff geeignet (kryogener Wasserstoff <40 Kelvin schon), da die benötigten Umlaufgeschwindigkeiten aus materialtechnischen Gründen bislang nicht erreicht werden können (Wolf 2022). Als weitere Technik stehen ionische Kompressoren zur Verfügung, die beispielsweise für

Wasserstoff-Tankstellen genutzt werden. Ein kleiner 5-Stufen-Kompressor der Firma Linde (IC90, Max. 34 kg / h) komprimiert Wasserstoff mit einem spezifischen Energiebedarf von 2,7 kWh / kg H₂ von 5 bar auf 900 bar (Mayer 2014). Ein höherer Kompressionsdruck bedeutet jedoch auch einen höheren Energieverlust (Abbildung 8). Weitere Informationen zur Kompression von Wasserstoff sind z. B. in (Gardiner 2009; Stephan 2021) und (Mayer 2014) aufgeführt.

Abbildung 8: Energieverluste durch mehrstufige mechanische Kompression von Wasserstoff.



Quelle: Nach (Taibi et al. 2020). © IRENA 2020.

Je nach Kompressionsniveau stehen verschiedene Transportoptionen für Wasserstoff zur Verfügung. Konventionell ist dies der Transport in Gasflaschen, Tanks oder Pipelines (in Reinform oder dem Erdgasnetz beigemischt). Weitere Optionen bestehen durch die chemische Umwandlung in andere anorganische Substanzen (z. B. Ammoniak, Kapitel 4), oder organische Substanzen die als Transportmoleküle dienen; sogenannte „liquid organic hydrogen carrier“ (LOHC). Das Thema Wasserstoffspeicheroptionen wird in Kapitel 3.6 weiter behandelt. Weitere Informationen finden sich z. B. in (Wulf und Zapp 2018) und (H2-INDUSTRIES 2018).

Nutzung von Sauerstoff als Nebenprodukt

Eine Nutzung von Sauerstoff als Nebenprodukt ist prinzipiell denkbar, allerdings sind hohe Sicherheitsvorkehrungen und die Kosten für Speicherung und Transport zu berücksichtigen. Aufgrund des starken Ausbaus von Elektrolysetechniken würde das Angebot rapide steigen und die Kosten für Sauerstoff senken. Standorte, die den Sauerstoff vor Ort nutzen könnten, z. B. bei der Produktion von Wasserstoffperoxid und Ethylenoxid, der vierten Reinigungsstufe bei Kläranlagen, oder zur Erzeugung hochkonzentrierter CO₂-Abgasströme mittels Oxyfuel-Brennern zur Nutzung von CO₂ (CCU), hätten Vorteile gegenüber dem Bezug aus Luftzerlegungsanlagen. Da die Luftzerlegung jedoch auch betrieben wird, um flüssigen Stickstoff (und Argon) herzustellen und Sauerstoff dort ebenfalls als Nebenprodukt anfällt, kann davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoffmarkt auch durch die benötigte Stickstoffproduktion beeinflusst wird. Eine Analyse der Produktionskapazitäten und Bedarfe der Gase wird in dieser Studie nicht durchgeführt.

Klimawirkung von Wasserstoff

Wasserstoff ist ein indirektes Treibhausgas¹⁴ und trägt mit einem Treibhausgaspotenzial von 5,8 kg CO₂-Äq. / kg H₂ (GWP₁₀₀) zum Klimawandel bei (Derwent et al. 2006). Eine neue Studie geht sogar von einem Treibhausgaspotenzial (GWP₁₀₀) von 11 (±5) kg CO₂-Äq. / kg H₂ aus (Warwick et al. 2022). Wasserstoff ist sehr leicht flüchtig. Bei einem weltweiten Ausbau der Wasserstoffproduktion und -nutzung könnten diese Emissionen zu einem relevanten Einflussfaktor auf den Klimawandel werden.

Effizienz von Elektrolyseuren

Die Effizienz von Elektrolyseuren lässt sich prinzipiell noch weiter steigern, wenn die Abwärme z. B. zur Quartiersversorgung mit Nah-/Fernwärme genutzt wird (Temperaturniveau 60–80 °C, bei HTE höher), sofern sie nicht günstiger z. B. direkt in einem Chemie-Standort genutzt werden kann. In Kombination mit Wärmepumpen könnten weitere Effizienzsteigerungen erzielt werden. Branchenübergreifende Energieeffizienzthemen sind jedoch nicht Teil dieses Forschungsberichtes.

3.2.1 Alkalische Elektrolyse (AEL) von Wasser

3.2.1.1 Verfahrensbeschreibung und -Komponenten

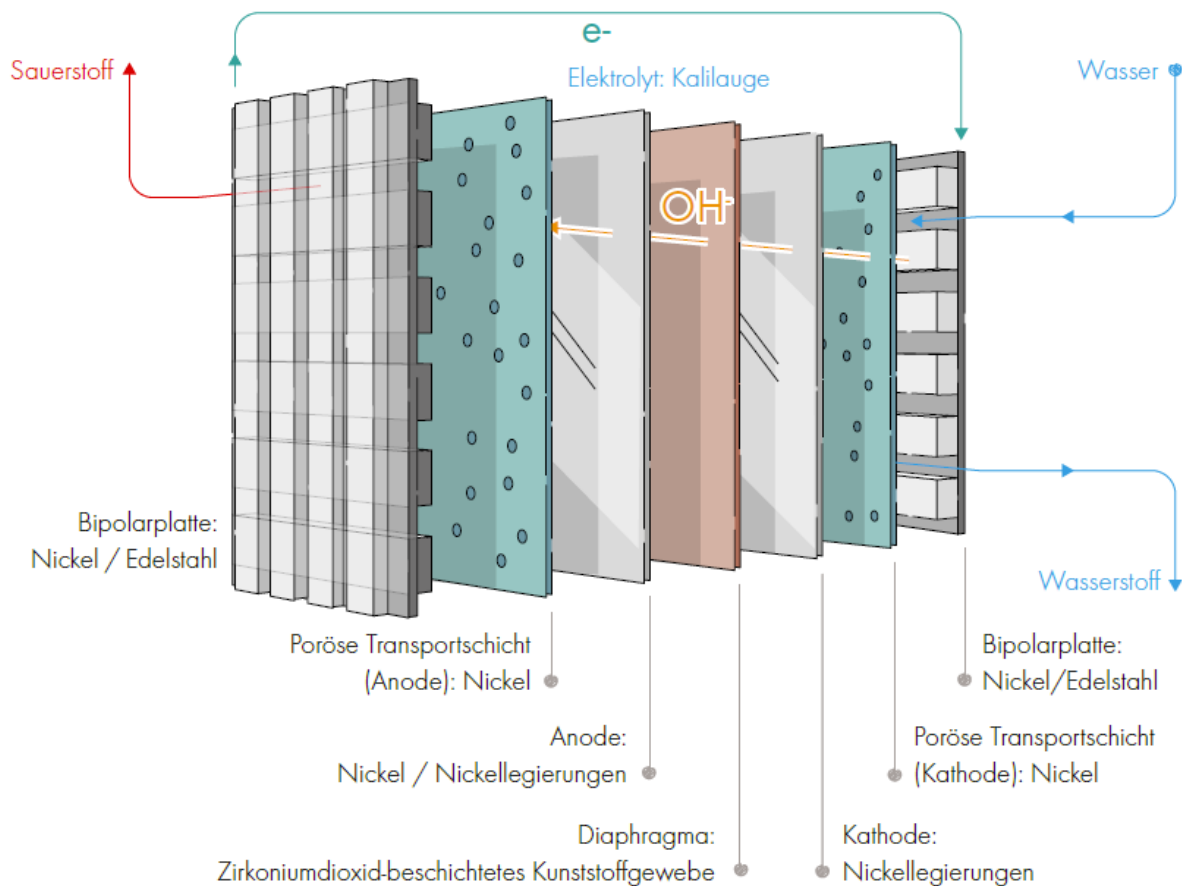
Die alkalische Elektrolyse läuft in einer Elektrolysezelle ab, in der die beiden Elektroden von einer 25–30%igen Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) umgeben sind (David et al. 2019). Die Elektroden sind durch ein für Hydroxidionen (OH⁻) durchlässiges Diaphragma aus einem Zirkoniumoxid-beschichteten Polysulfongewebe voneinander getrennt. Das Diaphragma verhindert eine Durchmischung der Produktgase und ermöglicht die einfache Abtrennung von Wasserstoff aus dem Gasraum. An den Elektroden wird eine Zellspannung von ca. 1,8 V angelegt, die Stromdichte beträgt 0,3–1,2 A / cm² (Holst et al. 2021). Die Elektroden bestehen in der Regel aus Nickel oder nickelhaltigen Materialien. Umgeben sind diese von einer porösen Transportschicht (ebenfalls aus Nickel) sowie leitenden Bipolarplatten aus Nickel und Edelstahl, in denen Strömungskanäle (engl. „Flowfield“) eingearbeitet sind.

Aufgrund der langjährigen Verfügbarkeit von AEL-Systemen existieren viele verschiedene Ausführungen und Zelldesigns (Smolinka et al. 2018). Wichtig zu unterscheiden sind zumindest Systeme mit Naturkonvektion oder Konvektion durch Pumpleistung. Bei Systemen mit Naturkonvektion wird die Umwälzung der KOH-Lösung durch die Entstehung der Gasblasen an den Elektroden hervorgerufen, welche die Flüssigkeit mitreißen. Diese Systeme benötigen weniger Energie, da keine Pumpen benötigt werden und sind weniger anfällig für Wartungsarbeiten; allerdings können die Stacks aufgrund der niedrigen Fließgeschwindigkeit nicht so einfach gekühlt werden. Daher werden weniger hohe Stromdichten und geringere Umsätze erreicht. Pumpsysteme schaffen einen höheren Durchsatz und sind besser regelbar, allerdings auch deutlich wartungsanfälliger, da die Pumpen einem Verschleiß unterliegen und aufgrund der hohen Viskosität der KOH-Lösung eine hohe Arbeitsanforderung haben (Smolinka 2022).

Der schematische Aufbau einer AEL-Zelle ist in Abbildung 9 gezeigt (DERA 2022). Die Betriebstemperatur kommerzieller Systeme liegt bei 60–90 °C und es können Betriebsdrücke von bis zu 30 bar erreicht werden (Buttler und Spliethoff 2018; Holst et al. 2021).

¹⁴ Die Klimawirkung entsteht durch atmosphärische Prozesse. Zweiatomige Gase besitzen kein direktes Treibhauspotenzial.

Abbildung 9: Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle.



Quelle: (DERA 2022).

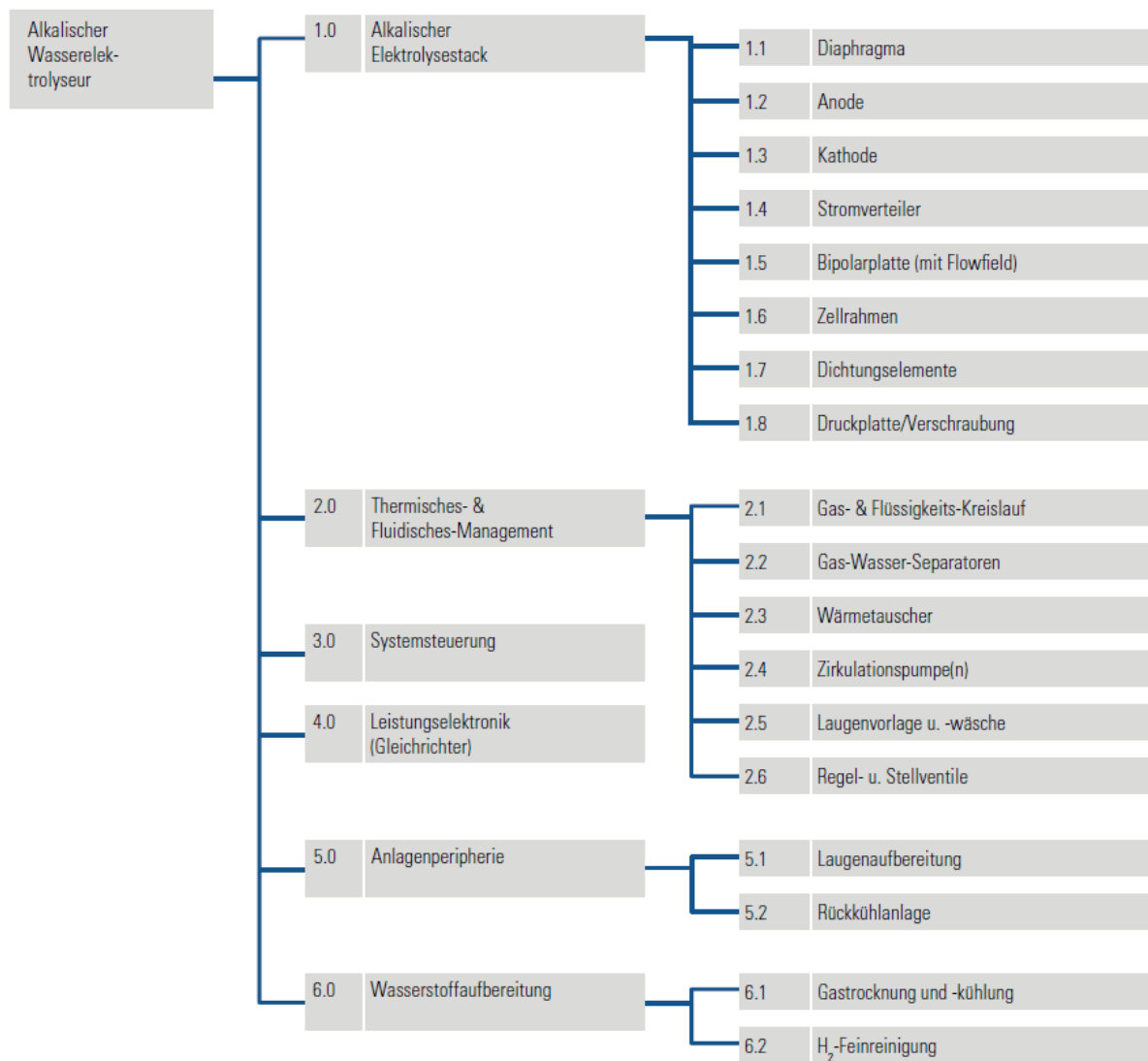
Die in Abbildung 9 gezeigte AEL-Zelle ist innerhalb eines Zellrahmens mit Dichtungselementen und Druckplatten bzw. Verschraubungen eingespannt und bildet somit den Elektrolyse-Stack. Eine alkalische Elektrolyse-Anlage umfasst die folgenden Komponenten (Abbildung 10):

1. Elektrolyse-Stack
2. Thermisches- & fluidisches Management
3. Systemsteuerung
4. Leistungselektronik (Gleichrichter)
5. Anlagenperipherie
6. Wasserstoffaufbereitung

Wichtige Einheiten der genannten Komponenten sind u. a. Wärmetauscher zur Gaskühlung von H₂ und Zirkulationspumpen für die Elektrolytlösung. In der Peripherie spielt die Laugenaufbereitung und -rückführung eine Rolle. Elektronische Bauteile können zudem leitende Edelmetalle wie Silber und Gold enthalten. Produzierter Wasserstoff muss durch eine koaleszente Gas-Flüssig-Trennung von KOH und von Wasser befreit (getrocknet), abgekühlt und einer Feinreinigung unterzogen werden (Smolinka et al. 2018).

Darüber hinaus braucht es Wasserspeicher in Form von Tanks, Wasserpumpen sowie eine Einheit zur Erzeugung von de-ionisiertem / voll-entsalztem (VE) Wasser (Pilenga und Tsotridis 2018). Dies können Systeme zur Umkehrosmose / reversen Osmose (ROS) sowie Ionentauscher oder elektrochemische Systeme sein.

Abbildung 10: Anlagenkomponenten eines alkalischen Wasserelektrolyseurs.



Engl. Flowfield = Strömungskanal. Quelle: (Smolinka et al. 2018).

3.2.1.2 Technologieparameter

Anlagenspezifikationen von AEL-Systemen der Firmen Nel Hydrogen und thyssenkrupp (Nel Hydrogen 2018b; thyssenkrupp 2018a) sind in Tabelle 6 aufgeführt. Der Energiebedarf der kommerziellen AEL-Stacks liegt hier bei 3,8–4,4 kWh / Nm³ H₂ (das entspricht ca. 42–49 kWh / kg H₂). Die Systemeffizienz der AEL beträgt 51–60 % (Buttler und Spliethoff 2018). In (Koj et al. 2015) sind zudem weitere Leistungsparameter einer 6 MW AEL-Anlage aufgeführt. Die Leistung der Pumpe für den KOH-Kreislauf beträgt dort 1,5–3 kW, die Leistung für die VE-Wasser-Pumpe beträgt 10–20 kW (zusammen <0,4 % der Gesamtleistung). Der geschätzte Energiebedarf für Balance-of-Plant (BoP)-Komponenten (Pumpen, Kompressoren, Systemelektronik; Wasseraufbereitung ausgenommen) liegt je nach Anlagendesign bei 3–5 kWh / kg H₂ (Smolinka 2022).

Ein Hilfsstoffbedarf ist in (Kuckshinrichs et al. 2017) und (Koj et al. 2017) aufgeführt. Für die Produktion von einem Kilogramm Wasserstoff werden 0,3–1,9 g 25%ige KOH-Lösung, 0,04–0,11 kg Dampf und 71–290 mg Stickstoff benötigt. Der Zweck der Stickstoff- und

Dampfbereitstellung wird nicht näher erläutert. Es ist jedoch anzunehmen, dass Wärme und Kälte auch über elektrische Systeme und Wärmetauscher zu- bzw. abgeführt werden können.

Tabelle 6: Anlagenspezifikationen der kleinsten (A150) und größten (A3880) alkalischen Elektrolyseanlagen des Herstellers Nel Hydrogen sowie der 10 MW und 20 MW Anlagen von thyssenkrupp.

Parameter	A150	A3880	thyssenkrupp 10 MW	thyssenkrupp 20 MW	Einheit
Produktionsrate (Teillast–Volllast)	50–150 108–324	2.400–3.880 5.180–8.374	2.000 -	4.000 -	Nm ³ / h kg / Tag
Dynamische Auslastung (flexibler Teillastbetrieb)	15–100	15–100	10–100	10–100	%
Energiebedarf Stack	3,8–4,4	3,8–4,4	4,3	4,3	kWh / Nm ³ H ₂
Wasserverbrauch	-	-	<1	<1	l / Nm ³ H ₂
H ₂ Reinheit	99,9	99,9	99,95	99,95	%
H ₂ -Reinheit nach optionaler Aufbereitung	99,999	99,999	99,999	99,999	%
O ₂ -Gehalt in H ₂	<2	<2	-	-	ppmv
H ₂ O-Gehalt in H ₂	<2	<2	-	-	ppmv
O ₂ -Reinheit	99,5	99,5	-	-	%
Ausgangsdruck (ohne / nach optionaler Kompression)	1–200	1–200	0,3	0,3	bar(g)
Anlagendimension	150	770	-	-	m ²
Umgebungstemperatur	5–35	5–35	-	-	°C
Betriebstemperatur	-	-	bis 90	bis 90	°C
Elektrolytkonzentration (KOH)	25	25	-	-	%

Quelle: (Nel Hydrogen 2018b; thyssenkrupp 2018a).

Ein Überblick über weitere kommerzielle Elektrolysesysteme und deren Spezifikationen (Produktionsrate, Leistung, Druck, Energiebedarf, Effizienz, etc.) ist in (Buttler und Spliethoff 2018) aufgeführt.

3.2.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Die alkalische Elektrolyse ist unter den elektrochemischen Verfahren aktueller Stand der Technik und wird an vielen Standorten weltweit im industriellen Maßstab betrieben (TRL 9). Hersteller und Betreiber von AEL-Anlagen in Deutschland sind u. a. HT-Hydratechnik, ETOGAS, Linde AG, thyssenkrupp und McPhy (Buttler und Spliethoff 2018; Smolinka et al. 2018). Die Anlagenleistungen reichen von wenigen Kilowatt bis hin zu Multi-Megawatt-Anlagen der Firma thyssenkrupp (thyssenkrupp 2018a). Der aktuelle Stand von AEL-Anlagen in Deutschland liegt bei 15 Anlagen im Betrieb, 2 Anlagen außer Betrieb, 4 in Planung und 1 Anlage ruhend (DVGW 2022a).

Aufgrund des hohen Entwicklungsstandes sind für die AEL – abgesehen von inkrementellen Verbesserungen – keine großen technischen Entwicklungen mehr zu erwarten (Smolinka et al. 2018).

3.2.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Bei einem extensiven Ausbau der Elektrolysekapazität stellt sich die Frage nach der Ablösung der Dampfreformierung als zentrale H₂-Erzeugungstechnik. Da der Aufbau einer Elektrolyse-Infrastruktur nicht plötzlich von statten geht, wird hier kein disruptives Potenzial zugrunde gelegt. Kapazitäten der Dampfreformierung müssten (bei einem nicht wachsenden Markt) jedoch sukzessive reduziert werden. Prozesse, welche CO₂ aus dem Abgas der Dampfreformierung nutzen (z. B. die Harnstoffsynthese) müssten mit einer alternativen CO₂-Quelle (Kapitel 8.2) versorgt werden.

Alkalische Elektrolyseure lassen sich prinzipiell in alle Anlagen integrieren, welche Wasserstoff für ihren Betrieb benötigen. Dies können in begrenztem Umfang Anlagen zur Ammoniakproduktion sein (siehe Kapitel 4.5.1 zur Flexibilisierung) oder auch die Anwendung von H₂ als Reduktionsmittel in der Stahlerzeugung. Weitere prominent diskutierte Anwendungsbereiche sind die Herstellung von Chemikalien wie Methan, Methanol oder Fischer-Tropsch-Produkte mittels Power-to-X-Verfahren. Die modulare Bauweise von Elektrolyseuren lässt dabei eine einfache Skalierung und eine genaue Anpassung der Produktionskapazität zu, welche bei zusätzlichem Bedarf einfach erweitert werden kann. Ein Trend geht zur modularen Bauweise in standardisierten Containeranlagen (z. B. Nel Hydrogen mit 150 m² bei 150 Nm³ / h, möglicherweise stapelbar). Ab einer Leistung von 5 MW haben zentralisierte Subsysteme (Pumpen, Gasreinigung, Wasseraufbereitung, etc.) jedoch ökonomische Vorteile aufgrund der geringeren Investitionskosten. AEL-Anlagen benötigen mehr Platz im Vergleich zu PEM-Elektrolyseuren. Bei begrenztem Druck und Stromdichten wird eine höhere Zelloberfläche benötigt und die Stacks größer (Holst et al. 2021).

Anforderungen an die H₂-Bereitstellung, z. B. Reinheit (Hydrogen 5.0) oder Druck, lassen sich bei einer Anlagenintegration berücksichtigen. Eine Feinreinigung ist in den meisten Systemen bereits integriert, für höhere Druckniveaus müssten zusätzliche Kompressoren bereitgestellt werden. Druckbetriebene Elektrolyseure (bis 30 bar) könnten diese zusätzliche Arbeitslast zu einem kleinen Teil vorwegnehmen.

3.2.1.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Als Rohstoff der Elektrolyse wird hauptsächlich Wasser bezogen. Der Wasserbedarf liegt bei 9–10 kg Wasser pro kg Wasserstoff nach entsprechender Aufbereitung aus 17 kg Trinkwasser (Wolf 2022), davon ca. 0,6 Liter für die Anlagenperipherie (Shi et al. 2020). Im Gegensatz dazu liegt der Wasserbedarf für die Dampfreformierung (SMR) bei etwa 16 kg pro kg H₂ (Wood et al. 2010). Der zusätzliche Kühlwasserbedarf des SMR liegt bei 25–100 t pro t H₂ (REF BREF 2015). Nel Hydrogen gibt an, dass mindestens de-ionisiertes Wasser der Qualität ASTM Typ II mit einem elektrischen Widerstand >1 MΩ und bevorzugt des ASTM Typ I mit einem elektrischen Widerstand >10 MΩ verwendet werden soll (Nel Hydrogen 2022). Verunreinigungen durch Anionen (z. B. Chlorid, Phosphat) liegen beim ASTM Typ II Standard unterhalb 1 ppm (Merck 2022). Der Vorteil durch den Einsatz von de-ionisiertem Wasser wird vor allem durch die hohen Stack-Lebensdauern von bis zu 120.000 Betriebsstunden deutlich (David et al. 2019).

Für den Betrieb der AEL muss KOH als Elektrolytlösung bereitgestellt werden. Bezogen auf die H₂-Produktion liegt der Bedarf lediglich bei 0,3–1,9 g / kg H₂ (Koj et al. 2017; Kuckshinrichs et al. 2017). Im laufenden Betrieb wird KOH in kleinen Mengen nachgefüllt, um die Konzentration und

Leitfähigkeit der Elektrolytlösung zu regulieren. Ein Austausch der KOH-Lösung erfolgt normalerweise nach einer Betriebsdauer von 5–10 Jahren. Ob ein KOH-Recycling stattfindet, hängt von verschiedenen Faktoren ab, beispielsweise der Anlagengröße, den Bezugskosten und der Umweltauflagen (Smolinka 2022). Für eine moderne 6 MW Anlage wird ein KOH-Tank mit einem Fassungsvermögen von 4.000 kg angenommen (Koj et al. 2017).

Rohstoffe für den Elektrolyse-Stack sind vor allem Nickel für die Elektroden und Titan für die Bipolarplatten. Nickel wird nicht als kritischer Rohstoff eingeschätzt, die Bergwerkproduktionsmenge im Jahr 2019 lag bei ca. 2,54 Mt. Das wichtigste Förderland war Indonesien mit einem Marktanteil von über 33 %. Weitere wichtige Förderländer sind u. a. China und Russland. Die zukünftige Nachfrage nach Nickel, und damit Wachstumstreiber, wird durch den Bedarf für Batterien bestimmt. Titan ist ebenfalls ein häufiges Element der Erdkruste und wird als korrosionsbeständiges Material der leitenden Bipolarplatten genutzt. Die Gesamtproduktion lag bei ca. 210.000 t im Jahr 2019. Hauptförderländer sind China, Japan und Russland. Weltweit werden nur 6 % des geförderten Titans zu metallischem Titanschwamm aufbereitet und zu Legierungen verarbeitet. Die Titanmetallnachfrage ist stark von der Luftfahrtindustrie abhängig (DERA 2022).

Für die Membran / das Diaphragma werden Polysulfone und Zirkonia verwendet. Zirkonia (ZrO_2) wird aus dem Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$) gewonnen; das globale Produktionsvolumen beträgt etwa 1 Mt im Jahr. Förderländer sind vor allem Australien und Südafrika. Der größte Teil des Zirkons wird zur Fliesenherstellung verwendet und nur ein kleiner Teil zu Zirkonia weiterverarbeitet (DERA 2022).

Detaillierte Rohstoffmengen für den Bau eines 6 MW AEL-Stacks sind in (Koj et al. 2017) veröffentlicht worden. Im Folgenden wird der Bedarf der wichtigsten Materialien aufgeführt (Tabelle 7). Der Hauptteil der Materialien entfällt auf Stahl für die Konstruktion des Gehäuses. Für die Elektroden wird neben Nickel noch Aluminium als Trägermaterial sowie Kohlenmonoxid zur Erzeugung von Raney-Nickel benötigt. Die Zirfon-Membran wird aus Polyphenylensulfid, Polysulfonen, Zirkonia und *N*-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt. Weitere eingesetzte Stoffe und Materialien umfassen verschiedene Kunststoffe, organische Substanzen, organische und anorganische Säuren, Wasser sowie Energie in Form von Strom und Wärme. Die Stacks sind in der Regel so gebaut, dass sich die einzelnen Komponenten (Elektroden, Transportschicht, Membran etc.) wieder voneinander lösen und einzeln recyceln lassen.

Tabelle 7: Bedarf ausgewählter Materialien zur Konstruktion des Elektrolyse-Stacks einer 6 MW AEL-Anlage.

Material	Menge	Einheit
Stack-Gehäuse		
Kupfer	2	t
Stahl	200	t
Elektroden		
Nickel	19	t
Aluminium	450	kg
Kohlenmonoxid	150	kg
Membran		

Material	Menge	Einheit
Polyphenylsulfid	340	kg
Polysulfone	260	kg
N-Methyl-2-pyrrolidon	1,3	t
Zirkoniumoxid	1,1	t

Quelle: Nach (Koj et al. 2017).

Angaben zum Recycling von Metallen finden sich im Bericht von (Deloitte Sustainability et al. 2017). Wie bereits erwähnt handelt es sich bei Nickel und Titan um gut verfügbare und nicht kritische Rohstoffe. Die Recyclingquoten (End-of-Life Recycling Input Rate, EoL-RIR) von Nickel und Titan in Europa liegen bei 34 % bzw. 19 %. Nickel aus den Elektroden kann gut gesammelt und recycelt werden und auch metallisches Titan wird vor allem in der Stahl- und Superlegierungsindustrie recycelt (Smolinka et al. 2018). Angaben zum Recycling von Zirkon / Zirkonium aus der Zirfon-Membran finden sich bisher nicht. Der Membranhersteller Agfa gibt an, dass es sich bei benutzten Zirfon-Membranen um industrielle Abfälle zur Entsorgung handelt (Agfa 2020).

Weitere detaillierte Angaben zum Recycling von Elektrolyse-Anlagen an deren Lebensende gehen aus dem „Horizon 2020“ geförderten HyTechCycling-Projekt¹⁵ hervor (Mori et al. 2019; Quílez et al. 2017; Valente et al. 2016, 2017). Prinzipiell stehen für alle AEL-Anlagenkomponenten geeignete Recyclingverfahren zur Verfügung, wobei nach Stack-Komponenten und anderen Anlagenkomponenten (engl. Balance of Plant, BoP) unterschieden wird. Dies sind beispielsweise hydrometallurgische Verfahren für die Elektrodenmaterialien oder thermische / mechanische Verfahren für Kunststoffe und Additive und die anschließende Wiederverwendung der Materialien. Die Recyclingquoten der Szenarien für mögliche EoL-Prozesse für Stahl liegen z. B. bei 88 %, für Nickel bei 92 %, für Übergangsmetalle bei 92 % und für Edelmetalle der Platingruppe bei 50–90 %. Kunststoffe werden zu 100 % thermisch verwertet (Mori et al. 2019). Lediglich für gefährliche Komponenten wie Batterien und Kondensatoren aus Platinen-Bauteilen existieren bisher nur Recyclingverfahren nach einer Zerlegung in Einzelteile (Valente et al. 2016). Mögliche neue Techniken für eine Wiedergewinnung von v. a. Silber und Gold aus diesen Anlagenteilen sind eine milde hydrometallurgische Extraktion, superkritische, biometallurgische oder elektrochemische Verfahren (Valente et al. 2017).

Direkte und indirekte Emissionen

Eine direkte Emission der AEL ist Sauerstoff (8 kg / kg H₂), der als Nebenprodukt in die Atmosphäre entlassen wird. Dies trägt nicht zu negativen Umweltwirkungen bei, spielt jedoch für die Anlagensicherheit eine Rolle. Es kann auch Wasserstoff emittiert werden, beispielsweise durch Leckagen, Undichtigkeiten der Kompressoren oder Verluste beim Abfüllen. Zudem diffundiert ein kleiner Teil H₂ (ca. 0,5 % am Stack) durch die Membran in das Sauerstoffgas. Dieses kann über einem Platinkatalysator zu Wasser rekombiniert werden (auch aus Sicherheitsgründen wichtig), die spezifische H₂-Emissionsmenge ist nicht bekannt (Smolinka 2022). Wie in den übergeordneten Aspekten erläutert, wirkt Wasserstoff als Treibhausgas.

Systemseitig entstehen Wasserverluste nach der Wäsche von Kalilauge, da der gebildete Sauerstoff bei 20–30 °C mit Wasserdampf gesättigt ist. Hierbei gehen 7 g Wasser / kg O₂ über die Luft verloren. Auf der Wasserstoffseite ist der Verlust im atmosphärischen Betrieb

¹⁵ <http://hytechcycling.eu/>.

vernachlässigbar, da der Taupunkt bei rund -70 °C liegt und weniger Wasser im Gas gelöst ist. Bei einem Druck von 30 bar gehen ebenfalls etwa $7\text{ g Wasser / kg H}_2$ über die Luft verloren. Die Höhe des Wasserverlusts ist allerdings auch davon abhängig, ob Trocken- oder Nasskühler verwendet werden (Smolinka 2022).

Indirekte Emissionen werden hauptsächlich durch die Stromerzeugung verursacht und müssen der Elektrolyse angerechnet werden. Daraus ergibt sich, dass eine Minderung der Treibhausgasemissionen für die H_2 -Produktion hauptsächlich durch die Nutzung von EE-Strom resultiert (Koj et al. 2017). Mit Strom aus Onshore-Windkraftanlagen beträgt das Treibhauspotenzial von Wasserstoff via AEL ca. $7\text{ g CO}_2\text{-Äq. / MJ H}_2$ (entspricht $<1\text{ kg CO}_2\text{-Äq. / kg H}_2$) im Gegensatz zu $88\text{ g CO}_2\text{-Äq. / MJ H}_2$ ($11\text{ kg CO}_2\text{-Äq. / kg H}_2$) aus der Dampfreformierung von Erdgas. Gegenüber der Dampfreformierung kann der THG-Ausstoß um über 90 % gesenkt werden (Liebich et al. 2020).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Angaben zu Abwassermengen aus der Erzeugung von de-ionisiertem Wasser innerhalb der AEL-Anlagen liegen nicht vor.

Der Membranhersteller Agfa gibt an, dass es sich bei benutzten Zirfon-Membranen um industrielle Abfälle zur Entsorgung handelt (Agfa 2020). Bei einer 6 MW-Anlage sind dies etwa 600 kg nach einer Lebensdauer von 10–12 Jahren. Sonstige Stack-Materialien können recycelt werden und werden nicht als Abfall gewertet.

Die verwendete Elektrolytlösung aus 25%iger KOH muss nach ca. 5–10 Jahren ausgewechselt werden. Eine Aufbereitung ist prinzipiell möglich. Nach einer Neutralisierung von $4.000\text{ l KOH-Lösung}$ (bezogen auf eine 6 MW-Anlage) mit Salzsäure entstehen schätzungsweise $5.000\text{–}6.000\text{ l}$ einer konzentrierten Kaliumchlorid-Lösung, die verdünnt ins Abwasser geleitet wird oder präferiert innerhalb einer Chlor-Alkali-Elektrolyse recycelt werden kann.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz für die alkalische Elektrolyse erfolgt hauptsächlich durch elektrische Energie. Diese ist nötig, um Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten sowie Anlagenkomponenten wie Pumpen und Wärmetauscher zu betreiben. Die am Stack benötigte Energie für die Elektrolyse beträgt $3,8\text{–}4,4\text{ kWh / Nm}^3\text{ H}_2$ (Nel Hydrogen 2018b; thyssenkrupp 2018a) und entspricht einer Effizienz von 68–79 % (LHV). Der Betrieb weiterer Anlagenkomponenten erhöht den Energiebedarf auf insgesamt $5,0\text{–}5,9\text{ kWh / Nm}^3\text{ H}_2$ und senkt die Systemeffizienz auf 51–60 % bezogen auf den LHV von Wasserstoff (Buttler und Spliethoff 2018).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

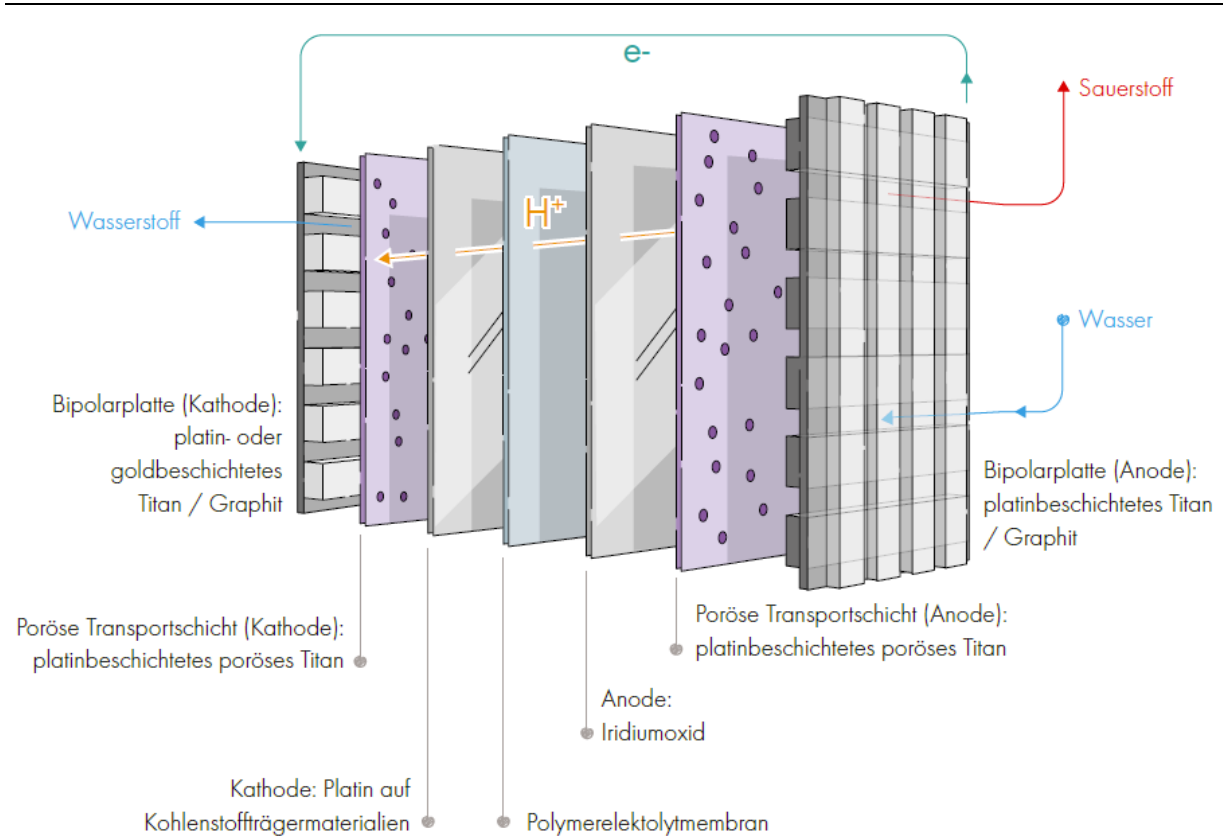
Gegenüber der Förderung von Erdgas und der Dampfreformierung (Kapitel 3.1) kommen bei der AEL deutlich weniger gefährliche Stoffe zum Einsatz. Dies sind beispielsweise Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt bei der Dampfreformierung sowie der Einsatz von Aminen bei der Erdgasförderung und gefährliche Abfälle (Arsen, Quecksilber, NORM-Stoffe). Die Handhabung von Wasserstoff als brennbares und explosives Gas erfordert jedoch in allen Prozessschritten besondere Schutzmaßnahmen. Bei der AEL wird Kalilauge als Elektrolyt verwendet, welche ätzende Eigenschaften besitzt. Durch den Betrieb innerhalb eines abgeschlossenen Pumpsystems ist eine Exposition jedoch äußerst unwahrscheinlich. Ein Entleeren und Wiederbefüllen des KOH-Tanks erfolgt alle 5–10 Jahre.

3.2.2 Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse / Proton-Exchange-Membrane-Electrolysis (PEM)

3.2.2.1 Verfahrensbeschreibung und -komponenten

Die PEM-Elektrolyse funktioniert nach dem gleichen Prinzip wie die AEL. Durch die protonenleitende Membran ist jedoch keine alkalische Elektrolytlösung nötig und es wird Leitungswasser eingesetzt, das durch eine Umkehrosmose zu VE-Wasser aufbereitet und der Anode zugeführt wird. Die Membran besteht aus perfluorierten Sulfonsäurepolymeren (z. B. Nafion), die Kathode aus Platin oder Palladium, die Anode aus Iridium- oder Rutheniumoxid. Die porösen Transportschichten und Bipolarplatten an der Außenseite des Stacks bestehen aus platin- oder goldbeschichtetem Titan und Graphit (Abbildung 11). Die PEM-Elektrolyse zeichnet sich durch eine flexible Betriebsweise und kurze Kaltstartzeiten aus, wodurch die Kopplung mit regenerativen Energien und eine bedarfsgerechte, dynamische Produktion von Wasserstoff ermöglicht wird. Gegenüber der AEL kann die Zellspannung von 1,8 auf 1,5 V gesenkt und die Stromdichte von 0,3–1,2 auf 2,0 A / cm² gesteigert werden, wodurch eine höhere Zell-Effizienz von bis zu 70–78 % erreicht werden kann (Bareiß et al. 2019; Holst et al. 2021). Technische Merkmale sind vor allem der hohe Betriebsdruck, der bis zu 50 bar reicht, wobei die Betriebstemperatur bei 50–80 °C gehalten wird (Buttler und Spliethoff 2018; Shiva Kumar und Himabindu 2019). Eine Erhöhung des Betriebsdrucks auf bis zu 100 bar wird für zukünftige Entwicklungen erwartet (Smolinka et al. 2018).

Abbildung 11: Aufbau einer Polyelektrolyt-Membran-Elektrolysezelle.



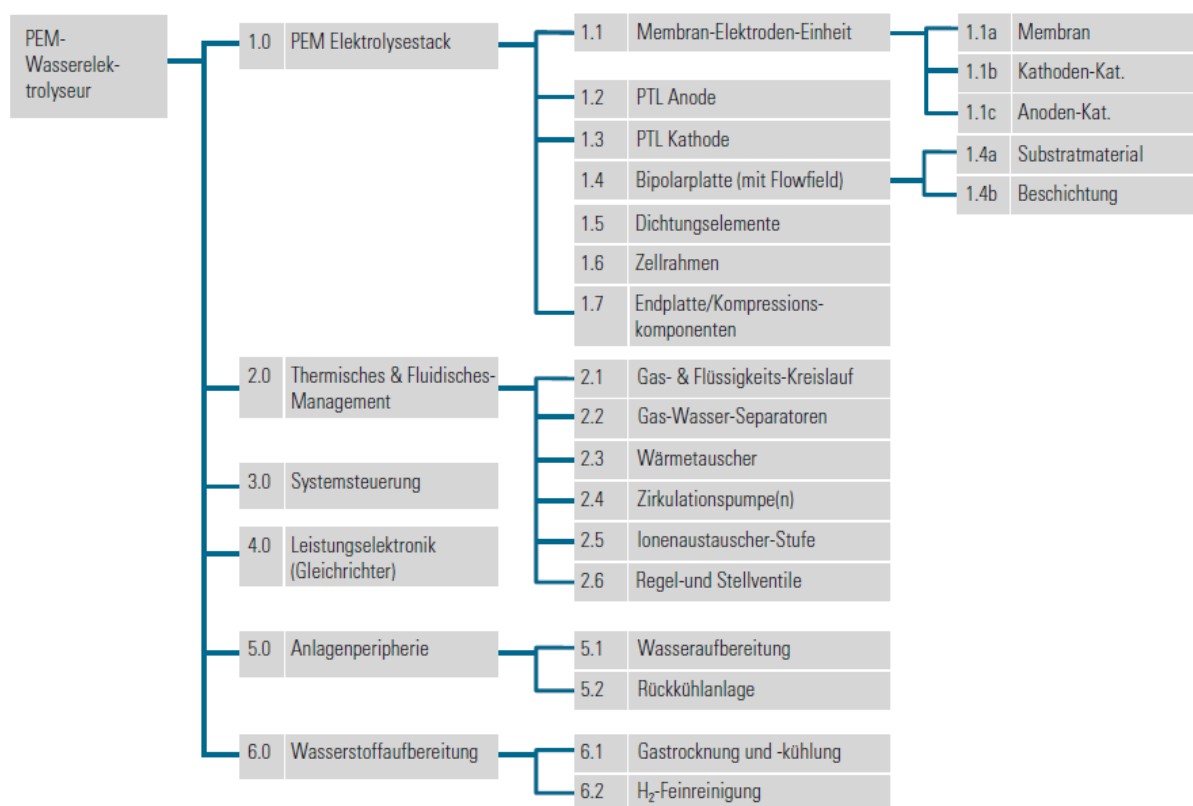
Quelle: (DERA 2022).

PEM-Elektrolyseure können in zwei Betriebsmodi arbeiten: Einem druckausgeglichenen Betrieb und einem Differenzdruckbetrieb. Der Druck wird gängiger Weise auf der Wasserstoff-Seite erzeugt. Hohe Drücke erlauben vor allem einen höheren Durchsatz und reduzieren damit ggf. die

spezifischen Investitionskosten. Allerdings muss die Membran solchem Druck standhalten können ohne beschädigt zu werden. Ein weiterer Aspekt ist die durch hohen Druck induzierte Gaspermeabilität, die dazu führt, dass Wasserstoff durch die Membran in das Sauerstoffgas gelangt (Holst et al. 2021).

Komponenten der PEM-Anlagen sind in Abbildung 12 dargestellt. Auch hier lassen sich prinzipiell dieselben sechs Anlagenkomponenten wie bei der AEL identifizieren (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Wichtige Bauteile sind die Komponenten des Stacks, vor allem die protonenleitende Membran, Elektroden und Materialien für die Bipolarplatten. Im thermischen und fluidischen Management und der Anlagenperipherie sind es Wärmetauscher zur Wasserkühlung und Zirkulationspumpen sowie die ROS-Wasseraufbereitung. Elektronische Bauteile können zudem leitende Edelmetalle wie Silber und Gold enthalten. Im Gegensatz zur AEL braucht es bei der PEM allerdings keinen Tank für die Kalilauge und damit auch keine KOH-Pumpe. Hilfsmaterialien sind Regeneriersalze (NaCl) für die Wasserenthärtung, Ionentauscher für die weitere Aufbereitung des Wassers und Stickstoff als Spülgas für das Anlagensystem. Produzierter Wasserstoff muss von Wasser befreit (getrocknet), abgekühlt und einer Feinreinigung unterzogen werden (Smolinka et al. 2018). Die Reinheit liegt auch hier meist im Bereich des Standards Hydrogen 5.0 (99,999 %).

Abbildung 12: Anlagenkomponenten eines PEM-Elektrolyseurs.



PTL = Poröse Transportschicht, Kat. = Katalysator. Quelle: (Smolinka et al. 2018).

3.2.2.2 Technologieparameter

Die technischen Parameter einiger kommerziell erhältlicher PEM-Systeme sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Anlagenleistung liegt bei 1 MW für Systeme von H-TEC und AREVA, bei 8–22 MW für Systeme von Nel Hydrogen und reicht bis zu 70 MW für Anlagen von Siemens. Dies entspricht Produktionsraten von 450 kg H₂ pro Tag bis hin zu 48 t H₂ pro Tag.

Der Energiebedarf der PEM-Stacks liegt bei 4,4–5,0 kWh / Nm³ H₂ und entspricht einer Effizienz von 70–75 % bezogen auf den oberen Heizwert (HHV) von Wasserstoff. Die Effizienz bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) beträgt 60–68 %, die Systemeffizienz ca. 46–60 % (Buttler und Spliethoff 2018).

(AREVA 2016) gibt einen Kühlwasserbedarf von 24 m³ / h für das 1 MW-System an. Um einen ausreichenden Wasserfluss zu gewährleisten wird für eine 1 MW-Anlage eine Wasserpumpe mit einer Leistung von 10 kW benötigt (Bareiß et al. 2019).

Tabelle 8: Technische Parameter kommerzieller PEM-Elektrolyseure verschiedener Hersteller im MW-Maßstab.

Parameter	Siemens Silyzer 300	AREVA H ₂ Gen E120	Nel Hydrogen M2000	Nel Hydrogen M5000	H-TEC Systems ME450/1400	Einheit
Produktionsrate	- 2.400–48.000	120 -	1.698 4.247	4.920 10.618	210 450	Nm ³ / h kg / Tag
Nominelle Leistung	70	1	7,6	22	1	MW
Dynamische Auslastung	20–100	-	10–100	10–100	20–100	%
Auslastungsänderung	10 % / s	-	-	-	30 s	Min– Max
Energiebedarf	-	4,8	4,5	4,5	4,8	kWh / Nm ³ H ₂
Systemeffizienz	75,5	>70	-	-	74	% HHV
H ₂ Ausgangsdruck	Custom	35	30	30	15–30	bar(g)
O ₂ Ausgangsdruck	-	13	-	-	1	bar(g)
H ₂ Reinheit	99,999	99,999	99,9995	99,9995	99,999	%
O ₂ -Gehalt in H ₂	-	<5	<1	<1	-	ppmv
H ₂ O-Gehalt in H ₂	-	<1	<5	<5	-	ppmv
Wasserverbrauch	10 l / kg	<240	-	-	260	kg / h
Wasserqualität	VE-Wasser	ROS de-ionisiert	-	-	TrinkwV 2020	-
Kühlwasserbedarf	-	24	-	-	-	m ³ / h
Dimensionierung	1.750	-	-	-	52,8	m ²
Umgebungstemperatur	-	3–40	10–40	10–40	-20–+40	°C
Elektrolyt	-	-	PEM	PEM	-	-

VE = Vollentsalz; ROS = Reverses Osmose-System. Quelle: (AREVA 2016; H-TEC Systems 2022; Nel Hydrogen 2018a; Siemens Energy 2020, 2021).

3.2.2.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Die PEM-Elektrolyse wurde beispielsweise in Werlte im Audi E-Gas Projekt betrieben (Audi AG 2016). Mittlerweile wird die Anlage von der Firma atmosfair betrieben und liefert Wasserstoff

zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe (tagesschau 2021). Die PEM-Elektrolyse befindet sich im fortgeschrittenen Reifegrad (TRL 7–9). Kommerzielle Anlagen im Kilowatt und Megawatt-Bereich sind bereits auf dem Markt erhältlich, deutsche Hersteller sind u. a. Greenerity, iGasEnergy, H-TEC Systems, Sylatech und Siemens (Buttler und Spliethoff 2018; Smolinka et al. 2018). Der Stand von PEM-Anlagen in Deutschland lag im Jahr 2022 bei 19 Anlagen im Betrieb, 2 Anlagen außer Betrieb, 13 in Planung und einer Anlage ruhend (DVGW 2022a). Die 2021 weltweit größte PEM-Anlage mit einer Leistung von 20 MW läuft in Kanada.

Die PEM-Elektrolyse befindet sich aktuell in einer „ökonomischen Aufholjagd“ gegenüber der AEL (Smolinka et al. 2018). Dementsprechend stehen höhere Wirkungsgrade zurzeit weniger im Fokus als die Senkung der Investitionskosten (CAPEX). Aus dem hohen Iridiumbedarf ergibt sich zudem ein weiteres Forschungsfeld zum Recycling der verwendeten Edelmetalle bzw. einer Mengenreduktion der Materialien (Smolinka et al. 2018).

3.2.2.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Vor allem die PEM-Elektrolyse bietet durch die flexible Betriebsweise ein großes Potenzial zur Kopplung an Systeme, die auf erneuerbare Energien (EE-Strom) angewiesen sind, bzw. deren Betriebsweise flexibel unter Berücksichtigung des EE-Stromangebots (netzdienlicher Betrieb) reguliert werden soll.

Die Auswirkungen auf und Möglichkeiten zur Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme sind äquivalent zu den bereits für die AEL beschriebenen Aspekte (Kapitel 3.2.1.4) und werden hier nicht nochmals aufgegriffen. Übergreifende Aspekte (Kapitel 3.2) zur Wasseraufbereitung und Reinheit etc. gelten ebenfalls für die PEM. Einen limitierenden Faktor für den Ausbau der PEM-Elektrolyse stellt jedoch der Bedarf an seltenen Erden, hauptsächlich Platin und Iridium, für die Elektrodenmaterialien dar (DERA 2022; Smolinka et al. 2018).

3.2.2.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Als Rohstoff der Elektrolyse wird hauptsächlich Wasser bezogen. Der Bedarf liegt bei 9–10 kg Wasser / kg H₂ (Siemens Energy 2020, 2021), bzw. 17 kg Wasser / kg H₂ (Wolf 2022) nach Berücksichtigung der Verluste der ROS und Gasaufbereitung. Als Qualitätsanforderung der oben genannten Anlagen wird VE-Wasser bzw. mittels Umkehrosmose de-ionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von 0,3–0,8 µS benötigt (AREVA 2016; Siemens Energy 2020, 2021; Wolf 2022). Eine Leitfähigkeit von <0,1 µS / cm wird zum Schutz der Nafion-Membran angestrebt (Bareiß et al. 2019). Details zur Wasseraufbereitung sind in Kapitel 3.2 aufgeführt.

Schwermetall-Ionen, die sich im Wasserkreislauf aus den Anlagenbauteilen lösen, werden in einem Ionentauscher gebunden, sodass diese nicht zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und damit zu einer schnelleren Degradation des Stacks beitragen (Holst et al. 2021). Ionentauscher werden regelmäßig regeneriert, danach jedoch nicht mehr im Elektrolyseur eingesetzt sondern einer Zweitnutzung zugeführt (Wolf 2022).

Hilfsmaterialien sind Regeneriersalze (NaCl) für die Wasserenthärtung, Ionentauscher für die weitere Aufbereitung des Wassers und Stickstoff als Spülgas für das Anlagensystem. Informationen zu den Mengen der benötigten Hilfsstoffe wurden in der Literatur nicht gefunden.

Wichtige Rohstoffe für die PEM-Zelle sind vor allem Titan, Platin und Iridium. Die Bipolarplatten bestehen aus Platin-beschichtetem Titan oder Graphit sowie auch die poröse Transportschicht aus Pt-beschichtetem Titan. Die Kathode besteht ebenfalls aus Platin auf Graphit, die Anode aus Iridiumoxid. Statt Iridiumoxid kann auch Rutheniumoxid verwendet werden, dies ist allerdings deutlich anfälliger gegenüber Korrosion und daher nicht so beständig. Die Membran zur

Trennung der Elektroden besteht aus einem protonenleitenden Polysulfon, meist Nafion. Besonders Iridium ist extrem selten, die jährliche globale Produktionsmenge beläuft sich auf ca. 6–10 Tonnen (DERA 2022). Der Bedarf für Iridium in PEM-Zellen lag bei ca. 2 mg / cm² oder 0,75 g / kW und für Platin bei 0,2 mg / cm² bzw. 0,075 g / kW (Bareiß et al. 2019). Ein höherer Bedarf von 5 g Ir / kW und etwa einem Drittel dieser Menge für Platin wird von (Wolf 2022) für Anlagen von Siemens genannt. Für eine effektive Skalierbarkeit der PEM-Elektrolyse müsste der Iridiumbedarf laut (Norskov et al. 2019) um den Faktor 50 auf 0,01 g / kW gesenkt werden. Experten gehen bei einer optimistischen Betrachtung davon aus, dass die Ir-Beladung bis zum Jahr 2035 auf 0,05 g / kW gesenkt werden kann (Smolinka et al. 2018).¹⁶

Weitere Komponenten des Anlagenbaus (BoP) sind in Tabelle 9 aufgeführt. Hierbei wird deutlich, dass der größte Materialbedarf der BoP zugeschrieben wird (95 %) und nur ein kleiner Teil der Materialien auf die Stacks entfällt (5 %). Die mengenmäßig wichtigsten Materialien sind vor allem Zement und Stahl für die Auslegung des Fundaments, den Container sowie Rohrleitungssysteme (Bareiß et al. 2019).

Tabelle 9: Geschätzter Materialbedarf einer 1 MW PEM-Container-Anlage. PEM-Stacks und Anlagenbau (BoP), Stand 2017 und in Zukunft.

Material	Stand 2017	Zukünftige Systeme (2050)	Einheit
Stack			
Titan	528	37	kg
Aluminium	27	54	kg
Rostfreier Stahl	100	40	kg
Kupfer	4,5	9	kg
Nafion-Membran	16	2	kg
Aktivkohle / Graphit	9	4,5	kg
Iridium	0,75	0,037	kg
Platin	0,075	0,010	kg
BoP			
Stahl (low-alloyed)	4,8	-	t
Stahl (high-alloyed)	1,9	-	t
Aluminium	<0,1	-	t
Kupfer	<0,1	-	t
Kunststoffe	0,3	-	t
Elektronische Komponenten (Leistungselektronik etc.)	1,1	-	t
Prozessmaterialien (Adsorbens, Schmiermittel)	0,2	-	t
Zement	5,6	-	t

¹⁶ Annahmen für 2035: 0,4 mg Ir / cm² bei einer Leistungsdichte von 8 W / cm².

Material	Stand 2017	Zukünftige Systeme (2050)	Einheit
Summe	14,6	-	t
Anteil Stack	5	-	%
Anteil BoP	95	-	%

Quelle: (Bareiß et al. 2019).

Generelle Angaben zum Recycling von Metallen finden sich im Bericht von (Deloitte Sustainability et al. 2017). Bei Iridium und Platin handelt es sich um kritische Rohstoffe mit einem hohen Versorgungsrisiko, deren Verfügbarkeit ausschließlich auf Importen beruht. Platin wird als Primrmetall gefördert, der Großteil davon (77 %) in Südafrika. Iridium wird dagegen ausschließlich als Sekundärrohstoff bei der Förderung von Platin (>95 %) und Nickel (<5 %) gewonnen (Smolinka et al. 2018). Die Recyclingquote in Europa (End-of-Life Recycling Input Rate, EoL-RIR) für Iridium liegt bei 14 % und für Platin bei 11 %. Zum Recycling der Nafion-Membran sind laut Herstellerangaben als präferierte Optionen zunächst ein Recycling und ansonsten eine Deponierung vorgesehen. Eine thermische Verwertung sollte nur dann erfolgen, wenn die Verbrennungsanlage in der Lage ist entstehende saure Gase wie Fluorwasserstoff aus dem Rauchgas zu filtern (The Chemours Company 2016). Eine Forschungsarbeit zum Recycling von Nafion wurde von (Grot und Moore 2021) angekündigt.

Weitere detaillierte Angaben zum Recycling von Elektrolyse-Anlagen an deren Lebensende gehen aus dem „Horizon 2020“ geförderten HyTechCycling-Projekt hervor (Mori et al. 2019; Qulez et al. 2017; Valente et al. 2016, 2017). Prinzipiell stehen für alle PEM-Anlagenkomponenten geeignete Recyclingverfahren zur Verfügung, wobei nach Stack-Komponenten und anderen Anlagenkomponenten (engl. Balance of Plant, BoP) unterschieden wird. Dies sind beispielsweise hydrometallurgische Verfahren für die Elektrodenmaterialien oder thermische / mechanische Verfahren für Kunststoffe und Additive und die anschließende Wiederverwendung der Materialien. Neue Verfahren für eine Auftrennung der Membran- und Elektroden-schichten in eine ionomere Dispersion und konzentrierte Platin-Kohlenstoff-Partikel sind alkoholische Löseverfahren. Alternativ kann Platin durch selektives elektrochemisches Auflösen, transientes Auflösen oder saure Wäschen aus der Kathode zurückgewonnen werden.

In einer Fallstudie wurden mögliche End-of-Life-Prozesse unter anderem von PEM-Elektrolyseuren untersucht. Die Recyclingquoten der Szenarien für Stahl liegen bei 88 %, für Aluminium bei 96 %, für Übergangsmetalle bei 100 %, für Titan bei 40 % und für Platin bei 76 %. Polyethylen, Polypropylen und Thermoplaste können bis zu 84 % recycelt, sonstige Kunststoffe zu 100 % thermisch verwertet werden (Mori et al. 2019). Lediglich für gefährliche (z. B. giftige) Komponenten wie Batterien und Kondensatoren aus Platinen-Bauteilen existieren bisher nur Recyclingverfahren nach einer Zerlegung in Einzelteile (Valente et al. 2016). Mögliche neue Techniken für eine Wiedergewinnung von v. a. Silber und Gold aus diesen Anlagenteilen sind eine milde hydrometallurgische Extraktion, superkritische, biometallurgische oder elektrochemische Verfahren (Valente et al. 2017). Zum Recycling von Iridium werden keine Aussagen getroffen. (Wolf 2022) gibt an, dass die Konstruktion der Stacks so erfolgt, dass alle wichtigen Materialien aufgetrennt, zurückgewonnen und recycelt werden können.

Direkte und indirekte Emissionen

Eine direkte Emission der PEM-Elektrolyse ist Sauerstoff (8 kg / kg H₂), der als Nebenprodukt in die Atmosphäre entlassen wird. Dies trägt laut Aussagen eines Experten nicht zu negativen Umweltwirkungen bei, spielt jedoch für die Anlagensicherheit eine Rolle und wird durch entsprechende Ausbreitungsrechnungen kontrolliert (Peschel 2022). Es kann jedoch auch

Wasserstoff emittiert werden, beispielsweise durch Leckagen, Undichtigkeiten der Kompressoren oder Verluste beim Abfüllen. Zudem wird ein kleiner Teil H_2 (1–2 %) durch Diffusion durch die Membran im Sauerstoff gelöst und mit diesem emittiert, wenn keine stoffliche Nutzung erfolgt (Wolf 2022). Wie in den übergeordneten Aspekten erläutert, wirkt Wasserstoff als Treibhausgas.

Durch Degradation der Membranen könnten PFAS und andere Membranbestandteile (PTFE, Sulfone) ins Abwasser gelangen. Über die Stacklebensdauer verliert eine Membran ca. 20 % ihrer Dicke. Aus dem Volumenverlust lässt sich die Emission von Fluor ableiten und liegt schätzungsweise im ppb-Bereich (Smolinka 2022). Informationen zu Art und Menge der Substanzen liegen in der Literatur nicht vor.

Indirekte Emissionen werden hauptsächlich durch die Stromerzeugung verursacht und müssen der Elektrolyse angerechnet werden. Daraus ergibt sich, dass eine Minderung der Treibhausgasemissionen für die H_2 -Produktion hauptsächlich durch die Nutzung von EE-Strom resultiert. Mit Strom aus Onshore-Windkraftanlagen beträgt das Treibhauspotenzial von Wasserstoff via PEM-Elektrolyse ca. 8 g CO_2 -Äq. / MJ H_2 (entspricht etwa 1 kg CO_2 -Äq. / kg H_2) im Gegensatz zu 88 g CO_2 -Äq. / MJ H_2 (11 kg CO_2 -Äq. / kg H_2) aus der Dampfreformierung von Erdgas. Gegenüber der Dampfreformierung kann der THG-Ausstoß um bis zu 90 % gesenkt werden (Liebich et al. 2020).

Die LCA-Studie von (Bareiß et al. 2019) legt in einem Szenario für das Jahr 2050 einen Strommix aus 65 % Windenergie und 35 % Photovoltaik zugrunde. Bei einer Auslastung der Anlage von 3.000 h im Jahr betragen die THG-Emissionen aus dem Betrieb der Anlage 3 kg CO_2 -Äq. / kg H_2 . 96 % der Emissionen resultieren aus der Strombereitstellung, 4 % aus Anlagenkomponenten (BoP) und 1 % wird durch die Stack-Komponenten verursacht. Die Verwendung eines fossilen Strommix (Stand 2017) hätte hingegen THG-Emissionen in Höhe von 30 kg CO_2 -Äq. / kg H_2 zur Folge.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Abfälle und Abwässer fallen bei der Wasserbehandlung an, je nachdem welche Wasserquelle und welche Behandlungsmethode gewählt werden. Eine kurze Zusammenfassung ist in Tabelle 5 gegeben (Simoes et al. 2021). Abwassermengen aus der Erzeugung von de-ionisiertem Wasser durch ROS innerhalb der PEM-Anlagen liegen bei etwa 50 % des stöchiometrischen Trinkwasserbedarfs. Die Mineralienkonzentration innerhalb dieses Abwassers ist doppelt so hoch wie im bezogenen Trinkwasser, jedoch weiterhin unbedenklich (Wolf 2022). Welche Menge an Regeneriersalz (NaCl) als Abfall anfällt, ist nicht bekannt. Das salzhaltige Abwasser wird üblicherweise in Oberflächengewässer abgeführt, eine Rückgewinnung ist nicht etabliert.

Membranen der PEM-Anlagen können laut Herstellerangaben recycelt werden (The Chemours Company 2016). Sollte ein Recycling aufgrund fortgeschrittener Degradation nicht möglich sein, erfolgt eine Deponierung. Derzeit werden 16 kg der Membran pro MW installierter Elektrolyseleistung verbaut. Bei einer Stack-Lebenszeit von bis zu 10 Jahren entstehen so sehr wenige Abfälle.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz für die PEM-Elektrolyse erfolgt hauptsächlich durch elektrische Energie. Diese ist nötig, um Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten sowie Anlagenkomponenten wie Pumpen und Wärmetauscher zu betreiben. Die am Stack benötigte Energie für die Elektrolyse beträgt 4,4–5,0 kWh / Nm³ H_2 und entspricht einer Effizienz von 60–68 % (LHV). Der Betrieb weiterer Anlagenkomponenten erhöht den Energiebedarf auf insgesamt 5,0–6,5 kWh / Nm³ H_2 und senkt die Systemeffizienz auf 46–60 % bezogen auf den LHV von

Wasserstoff (Buttler und Spliethoff 2018). Pumpen für den Wasserkreislauf beziehen dabei etwa 3 % der Nominalleistung und die Gasverdichtung von atmosphärischem Druck auf 30 bar benötigt ca. 4–5 % der Leistung (Wolf 2022). Der Energiebedarf für die Aufarbeitung von Wasser wurde in Kapitel 3.2.1.5 beschrieben und wird an dieser Stelle nicht erneut aufgegriffen. Im Standby-Betrieb werden etwa 1–2 % der Leistung für eine Aufrechterhaltung des Wasserkreislaufs sowie die Systemelektronik benötigt (Wolf 2022).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Gegenüber der Förderung von Erdgas und der Dampfreformierung (Kapitel 3.1) kommen bei der PEM-Elektrolyse deutlich weniger gefährliche Stoffe zum Einsatz (siehe auch Kapitel 3.1). Dies sind beispielsweise Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt bei der Dampfreformierung sowie der Einsatz von Aminen zur Entschwefelung bei der Erdgasförderung und gefährliche Abfälle (Arsen, Quecksilber, NORM-Stoffe). Die Handhabung von Wasserstoff als brennbares und explosives Gas erfordert jedoch in allen Prozessschritten besondere Schutzmaßnahmen. Bei der PEM sind in der Vorkette die Reagenzien zur Herstellung perfluorierter Nafion-Membranen aus TFE zu berücksichtigen, u. a. Ethylen und Fluorwasserstoff (HF) (s. Kapitel 7.4.4). Ein mögliches anstehendes Verbot von polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) durch die EU könnte zudem dazu führen, dass andere, nicht fluorbasierte Membranen entwickelt werden müssen (ECHA 2022).

3.2.3 Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE) / Feststoff-Oxid-Elektrolyse (engl. Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)

3.2.3.1 Verfahrensbeschreibung und -komponenten

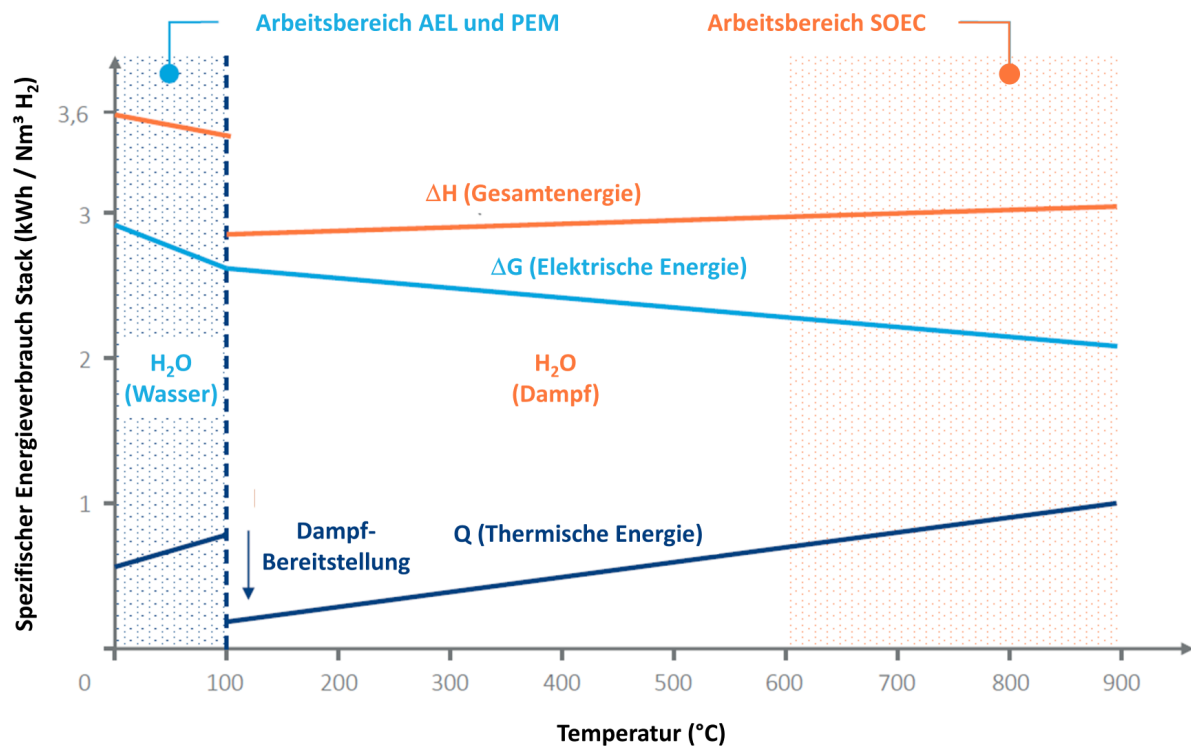
Bei der Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE) oder auch SOEC wird Wasserdampf bei hohen Temperaturen von 600–900 °C elektrolytisch gespalten. Das Funktionsprinzip beruht auf dem geringeren elektrischen Energiebedarf, der für die Spaltung von Wasserdampf benötigt wird. Gleichzeitig muss Energie in Form von Wärme bereitgestellt werden, um Wasser in die Gasphase zu überführen. Die für die HTE benötigte Gesamtenergie zur H₂-Erzeugung ist jedoch deutlich geringer als bei der AEL und bei der PEM (Abbildung 13). Aus den Betriebsbedingungen bei hohen Temperaturen resultieren bessere thermodynamische und kinetische Bedingungen für die Wasserspaltung und eine höhere Effizienz. Bei der Reaktion von Wasserdampf zu Wasserstoff wird die normalerweise benötigte Überspannung reduziert und eine Zellspannung von 1,3–1,5 V erreicht, was zu einer thermoneutralen Effizienz von 100 % führt. Allerdings werden die Stack-Komponenten durch die hohen Temperaturen stärker beansprucht. Degradation der Materialien führt zu geringeren Lebenszeiten der Stacks und größeren Herausforderungen im Anlagendesign (Buttler und Spliethoff 2018; Hauch et al. 2020; Laguna-Bercero 2012).

Durch den Bedarf von Wärme bei hohen Temperaturen eignet sich die HTE besonders in Kombination mit Prozessen, die viel Abwärme erzeugen. Eine Wärmeintegration mit exothermen Prozessen wie der Synthese von Methan, Methanol, Dimethylether oder Fischer-Tropsch-Kraftstoffen wird daher an vielen Stellen diskutiert und erforscht (Ausfelder et al. 2021; Buttler und Spliethoff 2018; Gruber et al. 2018; Hauch et al. 2020; Liebich et al. 2020). Aus Forschungsprojekten geht jedoch auch hervor, dass die Wärmeintegration eine große Herausforderung darstellt und sowohl technisch als auch aus Sicht der Systemoptimierung noch Hindernisse zu überwinden sind (siehe Kapitel 8.8.1.2 zu Methan) (Gruber et al. 2018).

Ein weiteres Merkmal der SOEC ist, dass sie im reversen Betriebsmodus als Brennstoffzelle operieren kann. Dadurch kann Wasserstoff in elektrische Energie umgewandelt werden und somit als Speichermedium für z. B. überschüssigen Strom dienen. Zudem ist auch die Co-

Elektrolyse von CO₂ und Wasserdampf möglich, wodurch ein Synthesegasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt werden kann. Auf diese Technik wird in Kapitel 8.1.1 näher eingegangen.

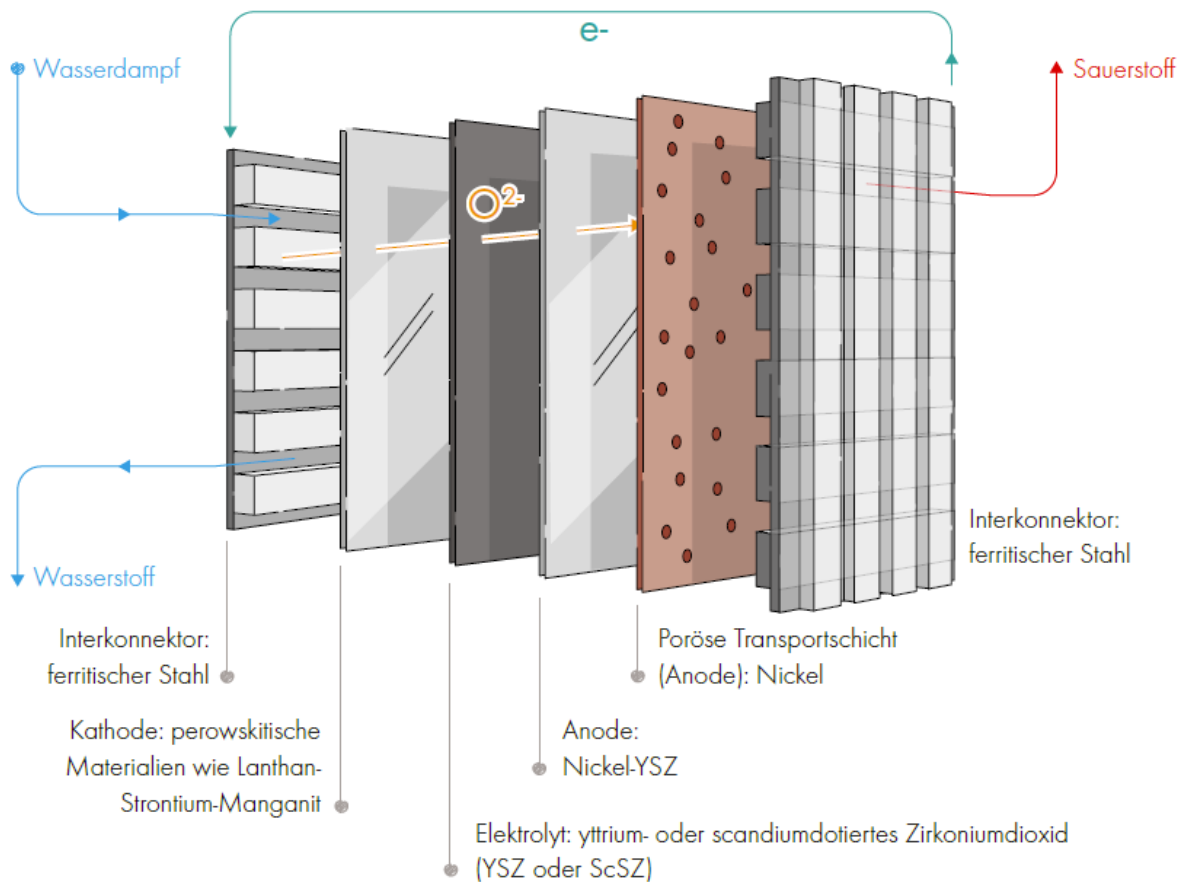
Abbildung 13: Spezifischer Energiebedarf eines Elektrolyse-Stacks in Abhängigkeit der Betriebstemperatur. Ab einer Temperatur von 100 °C sinkt der Energiebedarf sprunghaft. Der Arbeitsbereich der SOEC liegt bei 600–900 °C.



Quelle: Nach (Posdziech 2021).

Der Aufbau einer SOEC ist in Abbildung 14 dargestellt. Die als Elektrolyt verwendete Trennwand besteht aus einer Keramik, meist Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) oder Scandium-Cer-dotiertes Zirkoniumoxid (ScCeSZ), welche bei hohen Betriebstemperaturen (ab 500 °C) für Oxidionen (O²⁻) leitfähig wird. Der Wasserdampf wird an der Kathode (z. B. Lanthan-Strontium-Manganit) gespalten und die Oxidionen durch den Elektrolyten zur Anode (Ni-YSZ) geleitet. Eine poröse Transportschicht aus Nickel trennt die Anode von den Interkonnektoren aus Stahl an der Außenseite der Zelle (DERA 2022).

Abbildung 14: Aufbau einer Hochtemperatur-Elektrolyse-Zelle (SOEC).



Quelle: (DERA 2022).

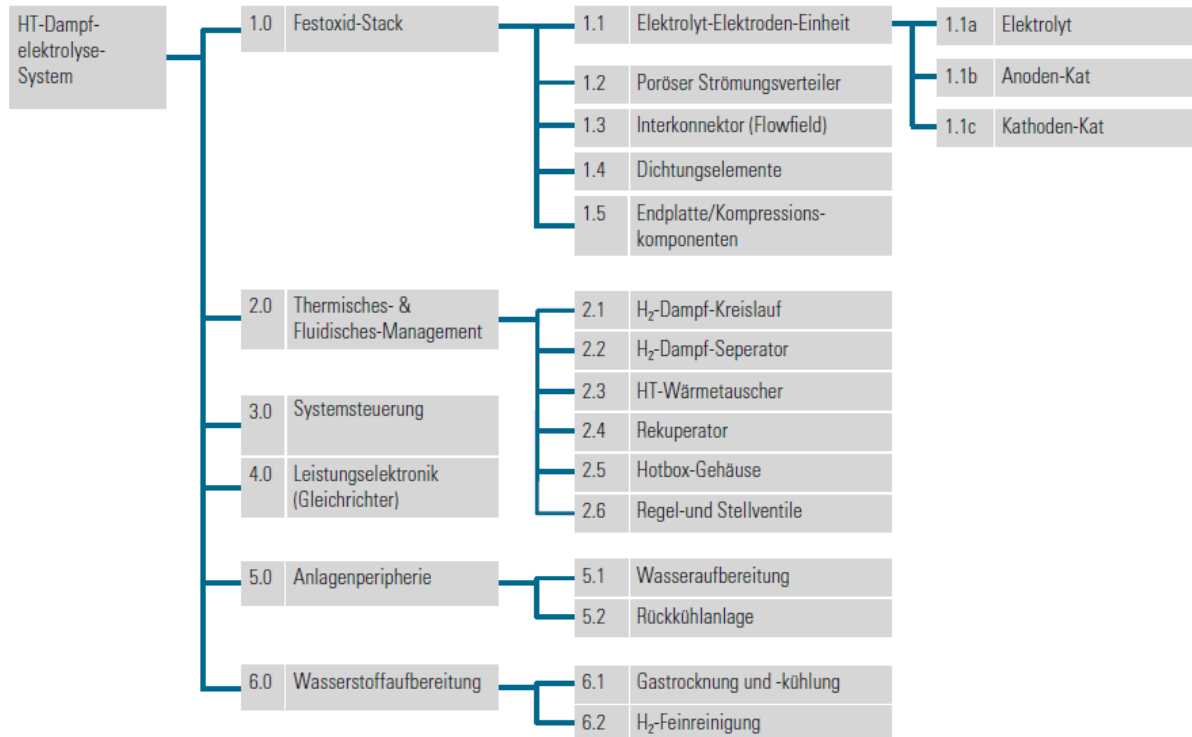
Innerhalb der verschiedenen HTE-Konzepte bestehen die größten Unterschiede bei der Stack- und Anlagenkonfiguration. Zudem unterscheidet sich das Design stark von der AEL und PEM-Elektrolyse, da die hohen Betriebstemperaturen ein ausgeklügeltes thermisches und fluidisches Management benötigen. Die grundlegenden Anlagenkomponenten lassen sich wie folgt unterteilen (Abbildung 15):

1. Festoxid-Stack
2. Thermisches- & fluidisches Management
3. Systemsteuerung
4. Leistungselektronik (Gleichrichter)
5. Anlagenperipherie
6. Wasserstoffaufbereitung

Für das thermische und fluidische Management braucht es in der Regel mindestens zwei Wärmeüberträger. Einen zur Einbindung der HT-Wärme im Stack und einen Rekuperator zur Rückgewinnung von Wärme aus den heißen Produktströmen. Zudem braucht es einen H_2 -Dampf-Kreislauf sowie einen Separator aus dem Wasser durch Kondensation von Wasserstoff getrennt wird. Dadurch geht jedoch auch Energie verloren, wodurch zusätzliche Wärme von außen zugeführt werden muss. Dies geschieht entweder durch Hochtemperatur-Dampferzeuger oder eine elektrische Beheizung. Integriert ist das System innerhalb eines Hotbox-Gehäuses, welches isolierend gegenüber den anderen Anlagenkomponenten wirkt (Smolinka et al. 2018).

Wie auch bei der AEL und der PEM werden in der Anlagenperipherie eine Wasseraufbereitungs- und Rückföhranlage benötigt. Für die H₂-Aufbereitung steht eine Gastrocknung, -kühlung sowie eine Feinreinigung zur Verfügung (Smolinka et al. 2018). Elektronische Bauteile können zudem leitende Edelmetalle wie Silber und Gold enthalten.

Abbildung 15: Anlagenkomponenten eines HT-Elektrolyseurs.



Quelle: (Smolinka et al. 2018).

3.2.3.2 Technologieparameter

Technische Parameter der HTE sind bisher nur für die Anlagen von Sunfire verfügbar. Eine Übersicht ist in Tabelle 10 dargestellt (vgl. auch Abbildung 6). Die Produktionsrate für eine Anlage mit einer Leistung von 2,7 MW liegt bei etwa 750 Nm³ H₂ in der Stunde. Als Energiebedarf für den Stack werden etwa 3,3 kWh / Nm³ H₂ angegeben, was einer Effizienz von 84 % bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) entspricht (Sunfire 2021a). Der Betriebsdruck der HTE liegt bei 1–15 bar, die Stromdichte im Bereich von 0,3–1,0 A / cm². Der spezifische Energiebedarf für die Anlage liegt bei 3,7–3,9 kWh / Nm³ H₂ und entspricht einer Systemeffizienz von 76–81 % (LHV) (Buttler und Spliethoff 2018). Zur Wärmebereitstellung wird Dampf mit einer Temperatur von 150–200 °C und einem Druck von 3,5–5,5 bar(g) benötigt. Bei einer vollen Auslastung der Anlage sind dies etwa 860 kg Dampf in der Stunde. Der produzierte Wasserstoff kann im Nachgang auf bis zu 40 bar komprimiert werden, die Reinheit entspricht dem Industriestandard Hydrogen 4.0 (99,99 %).

Für die Wärmetauscher bzw. die elektrische Beheizung für Gase im HELMETH Projekt werden Systeme mit einer Leistung von jeweils 3,5 kW verwendet. Die Referenzleistung des Stacks beträgt dabei 10 kW (Gruber et al. 2018).

Angaben zum Wasserbedarf (über den reinen Dampfbedarf hinaus) und zur benötigten Qualität wurden in der Literatur nicht gefunden. Im Expertengespräch mit der Firma Sunfire wurde deionisiertes Wasser für die HTE spezifiziert (Posdziech 2021). Aus der Stöchiometrie wird wie auch bei der AEL und der PEM-Elektrolyse ein Wasserbedarf von 9 kg abgeleitet, der reale

Bedarf liegt im Falle einer vorigen Wasseraufbereitung mit bis zu 17 kg wahrscheinlich etwas höher (Wolf 2022).

In den vorliegenden Studien wurden keine Aussagen getroffen, ob Hilfsstoffe für die HTE benötigt werden.

Tabelle 10: Technische Parameter der Sunfire HYLINK-SOEC.

Parameter	Sunfire HYLINK-SOEC	Einheit
Produktionsrate	750	Nm ³ / h
Dynamische Auslastung	5–100	%
Anlaufzeit	<10	min
H ₂ -Ausgangsdruck	1–40	bar(g)
H ₂ -Reinheit	99,99	%
Systemleistung	2.680	kW
Energiebedarf Stack	3,3	kWh / Nm ³
Energiebedarf Anlage	3,6	kWh / Nm ³
Systemeffizienz	84	% LHV
Dampf-Bedarf	860	kg / h
Dampf Temperatur	150–200	°C
Dampfdruck	3,5–5,5	bar(g)
Stack Lebensdauer	40.000	h
Degradationsrate	20	mΩcm ² / kh
Flächenverbrauch	300	m ²
Umgebungstemperatur	-20–+40	°C

Quelle: (Posdziech 2021; Sunfire 2021a).

Weitere Aspekte und Fortschritte bezüglich der HTE / SOEC sind in einem Review von (Hauch et al. 2020) zusammengefasst. Dort wird unter anderem beschrieben, dass die anfangs erwähnte Degradation (Erhöhung der Betriebsspannung über die Zeit) der SOEC-Stacks durch die starke thermische Beanspruchung mittlerweile um den Faktor 100 auf unter 0,5 % pro 1.000 Betriebsstunden gesenkt werden konnte. Ein weiterer Fortschritt wurde in der Robustheit gegenüber An- und Abfahrvorgängen erzielt. So können keramisch unterstützte Zellen bis zu 150 thermische Zyklen (abkühlen und wieder erwärmen) überdauern, metall-unterstützte Zellen überstehen sogar über 2.500 solcher thermischen Zyklen (Boldrin und Brandon 2019; Brandon et al. 2017; Leah et al. 2017). Mittlerweile ist die Stabilität der SOEC so hoch, dass die Unzuverlässigkeit anderer Systemkomponenten wie Kompressoren, Wärmetauscher oder der Energieversorgung für Systemausfälle verantwortlich ist.

Bisher galten auch hohe Drücke aufgrund der porösen Keramiken als schlecht realisierbar. Sofern die Druckdifferenz auf den beiden Seiten der Elektrolysezelle reduziert wird, können auch höhere Betriebsdrücke von bis zu 25 bar erzielt werden. Ebenso wurde der dynamische Betrieb der Zellen demonstriert. Zum einen kann die Betriebslast bei 750 °C innerhalb weniger Millisekunden von null auf 80 % erhöht werden, ohne dass die Stacks Schaden nehmen

(Posdziech et al. 2019). Zum anderen wurde gezeigt, dass die Zellen auch dem Energieerzeugungsprofil einer Windkraftanlage über 1.200 h folgen können, ohne eine nennenswerte zusätzliche Degradation zu erleiden (Mogensen et al. 2019).

3.2.3.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Die SOEC wird aktuell im Labormaßstab und in Pilotanlagen getestet (TRL 5–7), Hersteller ist die deutsche Firma Sunfire. In Kooperation mit dem KIT in Karlsruhe wird die HTE bspw. zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe in Kombination mit einer DAC- und Fischer-Tropsch-Anlage betrieben (Ausfelder et al. 2021). Der aktuelle Stand von SOEC-Anlagen in Deutschland liegt bei zwei Anlagen im Betrieb, einer Anlage außer Betrieb und 2 ruhenden Anlagen (DVGW 2022a).

Seit 2020 wird die größte Anlage von Sunfire in Salzgitter im Rahmen des HELMETH Projektes betrieben. Die Anlage hat eine Kapazität von $40 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 / \text{h}$. Die zweite Generation der Sunfire HYLINK-Systeme soll bis zum Jahr 2024 entwickelt werden. 30 Zellen mit einer Leistung von je $0,125 \text{ kW}$ ergeben einen $3,7 \text{ kW}$ Stack. 60 Stacks werden zu einem 225 kW Modul zusammengesetzt und 12 dieser Module sollen so zu einer $2,7 \text{ MW}$ Anlage kombiniert werden (Posdziech 2021). Der Testbetrieb des ersten Moduls lief bereits erfolgreich (Sunfire 2021b).

Darüber hinaus hat die Firma Haldor Topsoe angegeben eine Produktionsstätte für SOEC-Stacks / HTE-Anlagen mit einer Gesamtleistung von 500 MW im Jahr zu errichten. Eine Erweiterung auf eine Leistung von 5 GW im Jahr soll ebenfalls möglich sein. Die Fertigungsanlage soll bis zum Jahr 2023 betriebsbereit sein (Frøhlke 2021).

3.2.3.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Die Auswirkungen auf und Möglichkeiten zur Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme sind weitestgehend äquivalent zu den bereits für die AEL beschriebenen Aspekte (Kapitel 3.2.1.4) und werden hier nicht nochmals aufgegriffen. Übergreifende Aspekte (Kapitel 3.2) zur Wasseraufbereitung und Reinheit etc. gelten ebenfalls für die HTE.

Durch den Wärmebedarf eignet sich eine Kopplung an Prozesse, welche Wärme auf hohem Temperaturniveau exportieren. Dies sind beispielsweise die Synthesen von Methan, Methanol, Dimethylether, Fischer-Tropsch-Kraftstoffen, Ammoniak und weitere exotherme Herstellungsverfahren (Hauch et al. 2020).

Herausforderungen bestehen vor allem bei der Wärmeintegration hinsichtlich technischer Anforderungen und der Systemoptimierung. Hindernisse sind beispielsweise Schwierigkeiten für präzise Dampf-Massenflüsse bei geringen Volumenströmen am Elektrolyseur-Einlass, welche neue technische Lösungen benötigen (Gruber et al. 2018).

3.2.3.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Wie auch bei der AEL und der PEM-Elektrolyse ist der Hauptrohstoff der HTE Wasser. Der Trinkwasserbedarf liegt ebenfalls bei mind. 9 kg Wasser pro kg Wasserstoff (und bis zu 17 kg (Wolf 2022) bei einer entsprechenden Aufbereitung wie bei AEL oder PEM). Es wird de-ionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von $<3 \mu\text{S}$ benötigt. Details zur Wasseraufbereitung wurden bereits in Kapitel 3.2 aufgeführt.

Wichtige Rohstoffe für die Produktion der SOEC sind Scandium und Yttrium. Scandium wird nur in geringen Mengen gefördert und ist Begleitelement in Lagerstätten für Titan, Wolfram, Zinn, seltenen Erden und Zirkon. Gefördert wird es hauptsächlich aus Bauxit-, Nickel- und Uranlagerstätten. Die globale jährliche Fördermenge beträgt $14\text{--}16 \text{ Tonnen}$, hauptsächlich

gefördert in China, Kasachstan und Russland, womit es ebenfalls zu den kritischen Rohstoffen gezählt wird. Vorteile der Sc-dotierten Materialien sind eine bessere Leitfähigkeit und höhere Stabilität bei niedrigeren Betriebstemperaturen. Der größte Teil der Scandium-Nachfrage (90 %) besteht laut DERA jetzt schon für Brennstoffzellen (DERA 2022). In (Smolinka et al. 2018) wird hingegen die Anwendung in Aluminiumlegierungen (85 %) als Hauptanwendung genannt.

Yttrium gehört zu den am häufigsten vertretenen Seltenerdelementen und wird fast ausschließlich in China gefördert. Damit wird es ebenfalls als kritischer Rohstoff eingestuft. Die aktuell jährlich sinkende Fördermenge beträgt mittlerweile nur noch ca. 6.300 t (2020). Höhere Fördermengen wurden aufgrund von Umweltproblemen und einer zu hohen Produktionsquote reduziert. Der Bedarf für Elektrolyse- und Brennstoffzellenanwendungen lag 2018 bei rund 3 t, könnte in Zukunft jedoch stark steigen (DERA 2022). Zirkonium wurde bereits bei der AEL in Kapitel 3.2.1.5 behandelt.

Der Materialbedarf eines 1,5 kW SOEC-Stacks ist in Tabelle 11 zusammengefasst. Ausgehend von der Gesamtmenge spielt rostfreier Stahl für die Interkonnektoren und das Stack-Gehäuse die wichtigste Rolle. Keramische Materialien machen nur einen kleinen Teil des Stacks aus (Mori et al. 2019).

Tabelle 11: Materialbedarf für die Herstellung eines SOEC-Stacks mit einer Leistungsfähigkeit von 1,5 kW.

Material	Masse (kg)
Cer-Gadolinium-Oxid	0,02
Glaskeramik	0,7
Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisen-gemischte Perovskite	0,83
Nickeloxid	0,7
Yttrium-stabilisiertes Zirkonia (YSZ)	0,6
Rostfreier Stahl	18
Mangan-Kobaltit (MnCo ₂ O ₄)	0,1
Summe	20,95

Quelle: (Mori et al. 2019).

Angaben zum Recycling von Metallen finden sich im Bericht von (Deloitte Sustainability et al. 2017). Der EoL-RIR von Scandium beträgt 0 %, es wird nur in äußerst geringen Mengen aus Batterien, Permanentmagneten und fluoreszierenden Lampen recycelt. Bei einer signifikanten Marktdurchdringung und höheren Rücklaufmengen könnte jedoch auch ein Sc-Recycling aus SOEC-Stacks etabliert werden. Der EoL-RIR von Yttrium beträgt 31 %, weitere Informationen zum Recycling sind nicht vorhanden (DERA 2022).

Aufgrund fehlender Daten gehen aus dem „Horizon 2020“ geförderten HyTechCycling-Projekt – im Gegensatz zur AEL und PEM – keine direkten Angaben zum Recycling bzw. Recyclingquoten von SOEC-Anlagen an deren Lebensende hervor (Quílez et al. 2017; Valente et al. 2016, 2017). Prinzipiell stehen jedoch existierende hydrothermale und hydrometallurgische Recyclingverfahren zur Verfügung, um Metalle, Nickel, Glas, Keramiken, YSZ, etc. aus dem Stack zurückzugewinnen. Aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen der Materialien, wird davon ausgegangen, dass YSZ, Glas und Keramiken in einem Open-Loop-Verfahren recycelt und für

andere Anwendungen als Wasserelektrolyse genutzt werden. Eisen- und Nicht-Eisen-Metalle können in einem geschlossenen Kreislauf zurückgeführt werden. Kathoden und Interkonnektoren mit Lanthan-haltigen Komponenten werden aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften als Sondermüll deponiert (Mori et al. 2019). Lediglich für gefährliche (giftige) Komponenten wie Batterien und Kondensatoren aus Platinen-Bauteilen existieren bisher nur Recyclingverfahren nach einer Zerlegung in Einzelteile (Valente et al. 2016). Mögliche neue Techniken für eine Wiedergewinnung von v. a. Silber und Gold aus elektronischen Anlagenteilen sind eine milde hydrometallurgische Extraktion, superkritische, biometallurgische oder elektrochemische Verfahren (Valente et al. 2017).

Direkte und indirekte Emissionen

Eine direkte Emission der HTE ist Sauerstoff (8 kg / kg H₂), der als Nebenprodukt in die Atmosphäre entlassen wird. Dies trägt nicht zu negativen Umweltwirkungen bei, spielt jedoch für die Anlagensicherheit eine Rolle. Es kann auch Wasserstoff emittiert werden, beispielsweise durch Leckagen, Undichtigkeiten der Kompressoren oder Verluste beim Abfüllen. Zudem wird ein kleiner Teil H₂ (ppm) durch Diffusion durch die Membran im Sauerstoff gelöst und mit diesem emittiert. Wie in den übergeordneten Aspekten erläutert, wirkt Wasserstoff als Treibhausgas. Emissionsmengen sind bisher nicht bekannt.

Indirekte Emissionen werden hauptsächlich durch die Stromerzeugung verursacht und müssen der Elektrolyse angerechnet werden. Daraus ergibt sich, dass eine Minderung der Treibhausgasemissionen für die H₂-Produktion hauptsächlich durch die Nutzung von EE-Strom resultiert. In der LCA-Studie von (Häfele et al. 2016) wurde für die Berechnung der indirekten Emissionen der französische Strommix zugrunde gelegt. Dieser beruht zu über 94 % aus nicht-erneuerbaren Energieträgern, bzw. 73 % Strom aus Kernkraftwerken. Die indirekten THG-Emissionen liegen je nach Szenario bei 42–52 g CO₂-Äq. / MJ H₂ (entspricht etwa 5–6 kg CO₂-Äq. / kg H₂) und damit ebenfalls unterhalb der fossilen Referenz von 88 g CO₂-Äq. / MJ H₂ aus der Dampfreformierung von Erdgas.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Abfälle und Abwässer fallen bei der Wasserbehandlung an, je nachdem welche Wasserquelle und welche Behandlungsmethode gewählt werden. Eine kurze Zusammenfassung ist in Tabelle 5 gegeben (Simoës et al. 2021). Angaben zu Abwassermengen aus der Erzeugung von de-ionisiertem Wasser innerhalb der HTE-Anlagen liegen nicht vor.

Bei der SOEC stellen vor allem die starke Beanspruchung der Materialien und die Degradation Herausforderungen im Rohstoffbedarf dar. Daher können Stacks am Ende der Lebenszeit nicht erneut in einer SOEC verwendet werden und müssen entsprechend entsorgt werden (Mori et al. 2019; Quílez et al. 2017). Für ein Stack mit einer Leistung von 1,5 kW entstehen etwa 2 kg Abfall (versinterte keramische Materialien), wenn der Stahl für das Stack-Gehäuse nicht mitgerechnet wird. Die Menge der Materialien skaliert bei einer modularen Bauweise bisher linear mit der Leistung.

Die Lebensdauer der Stacks betrug bis zum Jahr 2016/2017 2–3 Jahre (Häfele et al. 2016; Hauch et al. 2020). Sunfire nennt bereits eine Stack-Lebensdauer von 5 Jahren (Posdziech 2022).

Energieeinsatz und -effizienz

Energie für die HTE wird in Form von Strom und Wärme eingesetzt. Als elektrischer Energiebedarf für den SOEC-Stack werden etwa 3,3 kWh / Nm³ H₂ angegeben, was einer Effizienz von 84 % bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) entspricht (Sunfire 2021a). Der spezifische Energiebedarf für die gesamte Anlage liegt bei 3,7–3,9 kWh / Nm³ H₂ und entspricht einer Systemeffizienz von 76–81 % (LHV) (Buttler und Spliethoff 2018). Zur

Wärmebereitstellung wird Dampf mit einer Temperatur von 150–200 °C und einem Druck von 3,5–5,5 bar(g) benötigt. Bei einer vollen Auslastung der 2,7 MW-Anlage von Sunfire sind dies etwa 860 kg Dampf pro Stunde.

Der Energieeinsatz für die Fertigung des SOEC-Stacks wurde innerhalb einer LCA von (Häfele et al. 2016) quantifiziert. Energieintensive Arbeitsschritte sind vor allem das Sintern bei der Fertigung der Elektroden. Der Gesamtenergiebedarf für die Fertigung einer 1 kW SOEC liegt bei 280 kWh. Auf die Lebensdauer des Stack bzw. die H₂-Lebenszeitproduktion bezogen, ist dieser Bedarf allerdings sehr gering.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Gegenüber der Förderung von Erdgas und der Dampfreformierung kommen bei der HTE deutlich weniger gefährliche Stoffe zum Einsatz (siehe auch Kapitel 3.1). Dies sind beispielsweise Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt bei der Dampfreformierung sowie der Einsatz von Aminen bei der Erdgasförderung und gefährliche Abfälle (Arsen, Quecksilber, NORM-Stoffe). Die Handhabung von Wasserstoff als brennbares und explosives Gas erfordert jedoch in allen Prozessschritten besondere Schutzmaßnahmen.

3.2.4 Vergleich technischer Parameter der AEL, PEM und HTE / SOEC sowie kritischer Anlagenkomponenten und Rohstoffe

Hier sollen – für einen besseren Überblick – die wichtigsten Aspekte der AEL, PEM und HTE nochmals gegenübergestellt werden. Ein Überblick der technischen Parameter ist in Tabelle 12 zusammengefasst. Dabei handelt es sich um den Stand im Jahr 2018 nach (Buttler und Spliethoff 2018), der durch aktuellere Daten aus den vorigen Kapitel ergänzt wurde.

Tabelle 12: Zusammenfassung technischer Parameter der AEL, PEM und HTE / SOEC zur Produktion von Wasserstoff (Stand 2018–2021).

Technische Parameter	AEL	PEM	HTE / SOEC	Einheit
Betriebsparameter				
Betriebstemperatur	60–90	50–80	600 ^g –900	°C
Betriebsdruck	1–30	1 ^f –50	1–15	bar
Stromdichte	0,25–0,45	1,0–2,0	0,3–1,0	A / cm ²
Flexibilität				
Dynamische Auslastung	10 ^d –100	0–100	-100 / +100	%
Kaltstartzeit	1–2 h	5–10 min	Stunden	Zeit
Warmstartzeit	10–30 ^j s 1–5 min	10–30 ^j s <10 s	<10 min ^h	Zeit
Effizienz				
Stack-Effizienz (LHV)	63–71	60–68	100 ^a	%
Spezifischer Energiebedarf Stack	3,8 ^e –4,4 ^e	4,4–5,0	3,3 ^h	kWh / Nm ³
Systemeffizienz (LHV) ^b	51–60	46–60	84 ^h	%
Spezifischer Energiebedarf Anlage	5,0–5,9	5,0–6,5	3,6 ^h	kWh / Nm ³

Technische Parameter	AEL	PEM	HTE / SOEC	Einheit
Verfügbare Systemgröße				
Max. Leistung pro Stack	6	2	<0,01	MW
H ₂ -Produktionsrate pro Stack	1.400–4.000 ^d	400	<10	Nm ³ / h
Zellfläche	<3,6	<0,13	<0,06	m ²
Beständigkeit				
Lebensdauer	55–120	60–100	(8–20) ^c / 40 ⁱ	kh
Effizienzverlust	0,25–1,5	0,5–2,5	3–50	% / a
Ökonomische Parameter				
Investitionskosten (CAPEX)	800–1.500	1.400–2.100	(>2.000) ^c	€ / kW
Instandhaltungskosten	2–3	3–5	k. A.	% CAPEX / a

^a Betrieb bei thermoneutraler Spannung.

^b Inklusiv Anlagenperipherie und Wärmezufuhr (SOEC).

^c Hohe Unsicherheit aufgrund fehlender Kommerzialisierung der SOEC.

Quelle: Nach (Buttler und Spliethoff 2018); Daten ergänzt aus ^d (thyssenkrupp 2018a), ^e (Nel Hydrogen 2018b), ^f (Holst et al. 2021), ^g (Posdziech 2021), ^h (Sunfire 2021a), ⁱ (Posdziech 2022), ^j (Milanzi et al. 2018).

Eine spannende Fragestellung ergibt sich aus dem prognostizierten starken Zubau von Elektrolyseuren für die angestrebte Wasserstoffstrategie Deutschlands und der EU. Können die Hersteller der einzelnen Komponenten eine rasante Steigerung der Nachfrage bedienen? Dazu haben (Smolinka et al. 2018) die jeweiligen Anlagenkomponenten einer Nutzwertanalyse unterzogen und kritische Komponenten identifiziert. Diese kritischen Komponenten wurden hinsichtlich ihres Bedarfs¹⁷, der entsprechenden Herstellverfahren und der Herstellkapazität untersucht. Eine Übersicht ist in Tabelle 13 dargestellt. Obwohl für alle drei Technologien AEL, PEM und HTE starke Anstiege der installierten Kapazität zu erwarten sind, können die Bedarfe aller Bauteile mit dem Technologiestand 2018 bereits von wenigen Firmen bedient werden. Optimierungspotenziale bezüglich der jeweiligen Fertigungstechniken sowie Synergie- und Skaleneffekte sind dabei noch nicht berücksichtigt. Daher werden Herstellungskapazitäten für Elektrolyse-Komponenten als unkritisch bewertet (Smolinka et al. 2018).

Hohe Herstellungskapazitäten beim Diaphragma der AEL ergeben sich z. B. aus der Beschichtungsbreite von 1,75 m. Bei einem mittleren Vorschub von 3 m / min ergibt sich bereits eine Kapazität von 1.449.000 m² Membran im Jahr (bei 4.600 Betriebsstunden). Überkapazitäten wären somit schon bei einer einzigen großen Herstellungsanlage erreicht. Ähnlich verhält es sich auch bei den Membranen für die PEM sowie EEA für die HTE. Bei der Elektrodenherstellung der AEL werden Streckmetalle genutzt. Exemplarische Maschinen (Brück Expanded Metal line 18-M-STM-005764) besitzen Kapazitäten von 79.200 m² / a, der Bedarf in Deutschland wäre damit bereits mit sieben Anlagen gedeckt (Smolinka et al. 2018).

¹⁷ Eine detailliertere Beschreibung der Annahmen für das entsprechende Szenario ist in Kapitel 3.2.6 zu finden.

Tabelle 13: Übersicht zum Bedarf und der Kapazität verschiedener Herstellverfahren für kritische Anlagenkomponenten der drei Elektrolysetechniken AEL, PEM und HTE in Deutschland.

Technologie	Komponente	Bedarf 2030 (m ² / a)	Bedarf 2050 (m ² / a)	Herstellverfahren (kommerzieller Maßstab)	Kapazität pro Herstanlage (m ² / a)
AEL	Diaphragma	310.000	310.000	Foliengießen	>1.000.000
AEL	Elektroden	520.000	520.000	Schnitt-Stanzen / Plasma-Spritzen	79.200
PEM	MEA	73.000	92.000	Indirekter CCM-Ansatz	<3.000.000
PEM	Bipolarplatte	73.000	92.000	Hydroforming PVD	300.000
PEM	PTL Anode	63.000	63.000	Schnitt-Stanzen / Widerstandsschweißverfahren	79.200 / 3.300
HTE	Stack	1.900.000 (Zellen pro Jahr)	6.000.000 (Zellen pro Jahr)	Manuelle Montage ¹	100.000 (Zellen pro MA und Jahr)
HTE	Interkonnektor	81.000	235.000	Hydroforming	300.000
HTE	EEA	81.000	235.000	Sintern / Foliengießen	>1.000.000

¹ Für Module mit einer Elektrolyseleistung von 0,44 MW: ca. 1.200 Zellen pro Stack, Zellfläche 300 cm²; somit 36 m² pro 0,44 MW (für 100 MW-Anlage ca. 8.200 m²); durchschnittliche Montagezeit ist 62 Sekunden pro Zelle. Im Dreischichtbetrieb mit 22 Arbeitsstunden pro Tag und 220 Arbeitstagen im Jahr.

MEA = Membran-Elektroden-Einheiten; PTL = Poröse Transportschicht; CCM = Katalysator-beschichtete Membran; PVD = Physikalische Gasphasenabscheidung; MA = Mitarbeiter; EEA = Elektrolyt-Elektroden-Einheit. Quelle: (Smolinka et al. 2018).

Anders hingegen sieht es beim Rohstoffbedarf aus. Die Kritikalität von Rohstoffen wird von (Deloitte Sustainability et al. 2017) anhand zweier Dimensionen bestimmt: Dem Versorgungsrisiko (Supply Risk, SR) und der ökonomischen Bedeutung für die EU (Economic Importance, EI). Das Versorgungsrisiko errechnet sich aus den Indikatoren „Herfindahl-Hirschmann Index“ zusammen mit den „World Governance Indicators“ (HHI-GWI), der „End-of-Life Recycling Input Rate“ (EoL-RIR) sowie dem „Substitution Index“ (SI). Rohstoffe mit einem SR > 1 sowie einem EI > 2,75 werden bereits als kritisch eingestuft (Deloitte Sustainability et al. 2017; Smolinka et al. 2018). Ein weiterer Indikator ist die Förderabhängigkeit (Companionality) als Koppelprodukt von anderen Rohstoffen (Nassar et al. 2015). Ein Überblick über ausgewählte Metalle und einige der Indizes sowie Fördermengen und Rohstoffbedarfe ist in Tabelle 14 zusammengefasst (Smolinka et al. 2018).

Eine vollständige Betrachtung rohstofflicher Aspekte erfordert zudem die Einordnung von Ressourcen-Mengen und Reserven. Ressourcen sind die in der Erdkruste vorhandenen und unter bestimmten Bedingungen abbaubaren Materialien. Reserven hingegen sind der Teil der Ressourcen, der unter ökonomischen Bedingungen gewonnen werden kann. Beide Werte ändern sich kontinuierlich durch die Entdeckung neuer Lagerstätten, Entwicklung von Abbautechniken und aufgrund steigender Rohstoffpreise. Die bekannten Ressourcen der Platinmetall-Gruppe (PGM) liegen beispielsweise bei 100.000 Tonnen, die Reserven bei 70.000 Tonnen (Stand 2019). Die jährliche Förderung von PGM liegt derzeit bei rund 450 Tonnen (USGS 2021a; b).

Vor allem die PEM-Elektrolyse bedient sich vieler kritischer Rohstoffe, darunter Platin und Iridium. Insbesondere Iridium wird nur in äußerst geringen Mengen gefördert, der jährliche Bedarf könnte die Förderung durch die stark erhöhte Nachfrage sogar deutlich übersteigen (DERA 2022). Daher besteht ein wichtiges Ziel bei F&E-Vorhaben in der Verringerung des Iridiumbedarfs bis hin zur kompletten Substitution durch andere, weitaus weniger kritischer Materialien. Ein Ir-Recycling aus verbrauchten Elektroden ist in jedem Fall anzustreben. Für die SOEC spielt Scandium eine wichtige Rolle bei der Herstellung der Keramiken. Obwohl es ebenfalls zu den kritischen Rohstoffen gehört, könnte die Fördermenge erweitert und Engpässe vermieden werden oder eine Substitution durch andere Elemente erfolgen (Smolinka et al. 2018). Bei der AEL werden keine kritischen Rohstoffe verwendet.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Rohstoff-Kritikalität, Fördermengen und Rohstoffbedarfe für ausgewählte kritische Rohstoffe und Titan.

	Iridium	Platin	Scandiumoxid (Sc ₂ O ₃)	Titan
Versorgungsrisiko (Supply Risk)	2,8	2,1	2,9	0,3
HHI-WGI	3,4	2,5	3,0	0,4
Förderabhängigkeit (Companionality in %)	100	16,1	-	0
EoL-RIR (%)	14	11	0	19
Jährliche Förderung in kg (Jahr)	7.100 (2016)	190.000 (2013)	10.000 (2013)	290.000.000 (2016)
Bedarf konservativ 2030 (kg)	2.100	1.050	8.000	1.310.000
Bedarf konservativ 2050 (kg)	2.650	1.300	25.500	1.640.000
Bedarf innovativ 2030 (kg)	360	180	1.500	207.000
Bedarf innovativ 2050 (kg)	200	150	2.900	130.000

HHI-WGI = Herfindahl-Hirschmann Index in Verbindung mit den World Governance Indicators; EoL-RIR = End-of-Life Recycling Input Rate. Quelle: (Deloitte Sustainability et al. 2017; Nassar et al. 2015; Smolinka et al. 2018).

3.2.5 Ökonomische Aspekte – Investitions- und Produktionskosten von Elektrolysetechniken

Für eine vertiefende Betrachtung der Wasserelektrolyse sollen auch ökonomische Aspekte¹⁸ berücksichtigt werden. Im Folgenden werden deshalb grundlegende Aspekte beschrieben und erörtert, darunter Investitionskosten (CAPEX), variable und fixe Betriebskosten (OPEX) sowie die davon abhängigen Produktionskosten von Wasserstoff.

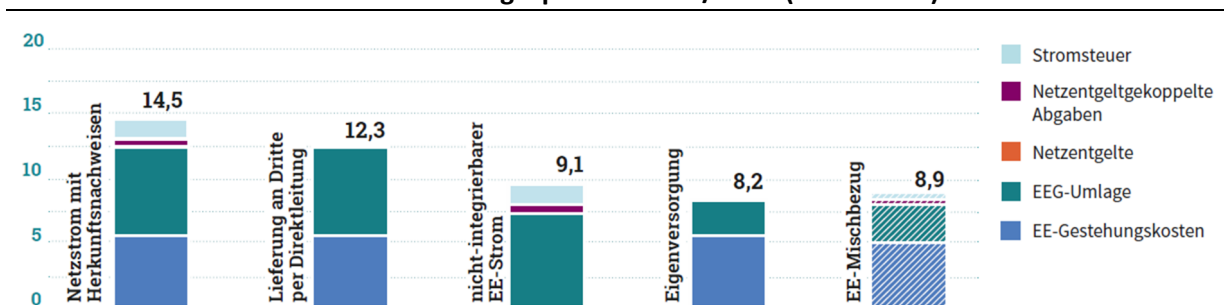
Eine zentrale Rolle spielen die Strombezugskosten (engl. Levelized Cost of Electricity, LCOE). So wie die indirekten Emissionen hauptsächlich von der Strombereitstellung und deren Emissionsfaktoren abhängen, sind auch die Produktionskosten von den Strombezugskosten abhängig. Die Bezugskosten für Elektrolyseure setzten sich 2018 in Deutschland aus verschiedenen Anteilen (allgemein Gestehungskosten und Nebenkosten) zusammen (dena 2018), darunter:

¹⁸ Anmerkung der Autoren: In der Zwischenzeit haben sich viele gesetzliche Rahmenbedingungen geändert und globale Einflüsse wie die Corona-Pandemie und der Krieg gegen die Ukraine auf Strom-, Gas- und Materialpreise ausgewirkt. Auf diese Faktoren kann hier nicht in Gänze Bezug genommen werden.

- ▶ Erzeugungskosten (für EE-Anlagen wie Windkraftträder oder PV-Module)
- ▶ Netzentgelte (Befreiung für die ersten 20 Betriebsjahre)
- ▶ EEG-Umlage¹⁹
- ▶ Netzentgeltgekoppelte Abgaben
- ▶ Stromsteuer

Zudem ergeben sich verschiedene Bezugsoptionen, für die aufgrund gesetzlicher Regelungen unterschiedliche Kosten anzusetzen sind. So sind die Kosten für Strom aus der Eigenversorgung weitaus geringer als der Bezug von Netzstrom mit Herkunftsnachweisen. Exemplarische Strombezugspreise und deren Kostenanteile sind in Abbildung 16 dargestellt (dena 2018).

Abbildung 16: Beispielhafte Strompreise erneuerbarer Energien für Elektrolyseure und verschiedene Strombezugsoptionen in ct / kWh (Stand 2018).



Quelle: (dena 2018).

Weitere Abhängigkeiten der H₂-Kosten ergeben sich zudem aus:

- ▶ Anlagengröße (und z. B. dem Automatisierungsgrad bei der Herstellung),
- ▶ Auslastungsgrad (Betriebsstunden des Elektrolyseurs im Jahr) und
- ▶ Genehmigung (Zeit und Kosten für Verfahren)

Die Produktionskosten für Wasserstoff in Abhängigkeit der Betriebsstunden und Strombezugskosten für Deutschland im Jahr 2019 sind exemplarisch in Tabelle 15 dargestellt (NPM 2019). Der VCI geht in seiner „Roadmap Chemie 2050“ davon aus, dass ein Strompreis von 4 ct / kWh für eine treibhausgasneutrale Chemie in Deutschland notwendig ist (Geres et al. 2019). Zum Vergleich: Laut (Bukold 2020) lagen die Kosten für Wasserstoff aus SMR im europäischen Durchschnitt schätzungsweise bei 1,5 € / kg H₂ (mit einem CO₂-Preis von 100 € / t würde der Preis auf ca. 2,4 € / kg H₂ steigen).

¹⁹ Die EEG-Umlage wurde zum 01. Juli 2022 auf 0 ct / kWh gesenkt und wird zum 01. Januar 2023 abgeschafft. <https://www.bundesregierung.de/breg-de/suche/eeg-umlage-faellt-weg-2011728>

Tabelle 15: Produktionskosten von Wasserstoff (in € / kg H₂) in Abhängigkeit der Betriebsstunden des Elektrolyseurs (Anlagengröße 1 MW) und Strombezugskosten.

Betriebsstunden	200	500	1.000	2.000	4.000	6.000	8.000	Einheit
Strombezugskosten								
0 ct / kWh	27,5	11,0	5,5	2,9	1,7	1,4	1,2	€ / kg H ₂
2 ct / kWh	38,6	12,1	6,6	4,0	2,8	2,8	2,3	€ / kg H ₂
4 ct / kWh	29,7	13,2	7,7	5,1	3,9	3,6	3,4	€ / kg H ₂
6 ct / kWh	30,8	14,3	8,8	6,2	5,0	4,7	4,5	€ / kg H ₂

Quelle: (NPM 2019).

In der Studie von (Smolinka et al. 2018) wurden Hersteller von Elektrolyseanlagen zu Kosten und auch Kostenentwicklungen befragt. Die Investitionskosten (CAPEX) für AEL-, PEM-, und HTE-Anlagen, bezogen auf die H₂-Produktionskapazität in Nm³ / h, sind in Abbildung 17 dargestellt.²⁰

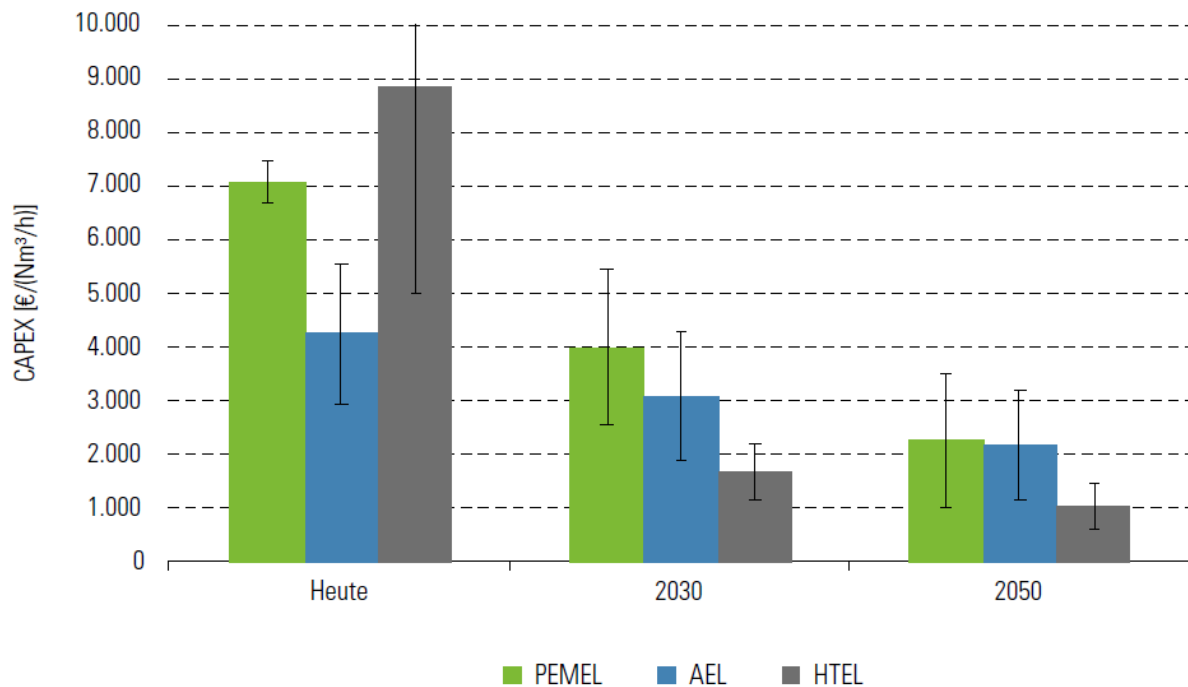
Hierbei wird deutlich, dass die AEL Stand 2017 deutliche Kostenvorteile gegenüber der PEM und HTE hat. Diese Vorteile werden im Laufe der Technologieentwicklung zunehmend geringer. Dennoch ist die AEL in Größenklassen oberhalb von 10 MW deutlich im Vorteil. Eine langfristige Reduktion der Kosten wird vermutlich durch begrenzte Skaleneffekte bei der Anlagenfertigung erzielt. Technologiesprünge sind aufgrund des hohen Reifegrades nicht mehr zu erwarten. Die Autoren der Studie (Smolinka et al. 2018) gehen jedoch davon aus, dass die langfristigen Kosteneinsparungen zu konservativ abgeschätzt wurden, da einige Hersteller schon heute angeben große Anlagen im genannten Kostenrahmen fertigen zu können.

PEM-Elektrolyseure befinden sich am Anfang der Kommerzialisierungsphase, sodass hier größere Kostenreduktionspotenziale realisiert werden können. Die Herstellungskosten nähern sich mittelfristig denen der AEL an. Dafür muss der Ausbau von PEM-Elektrolyseuren in den nächsten Jahren allerdings stark voranschreiten. Die langfristige Entwicklung sieht sogar stärkere Kosteneinsparungen gegenüber der AEL vor. Dies wird durch eine kompaktere Bauart mit weniger spezifischem Materialeinsatz, einer einfacheren Systemtechnik und der Möglichkeit höhere Stromdichten zu ermöglichen begründet (Smolinka et al. 2018).

Angaben zur HTE stützen sich auf wenige Quellen und unterliegen deutlich größeren Unsicherheiten. Prinzipiell besteht die Möglichkeit zur starken Kostenreduktion, eine stichhaltige Begründung wie bei der AEL und der PEM steht bisher allerdings aus (Smolinka et al. 2018).

²⁰ Für die Jahre 2030 und 2050 handelt es sich aufgrund fehlender Differenzierung um gemittelte Werte über verschiedene Größenklassen (1 MW, 10 MW, 100 MW).

Abbildung 17: Investitionskosten (CAPEX) von Elektrolyseanlagen heute (\cong 2017) und in Zukunft (2030 / 2050) gemäß Umfragen unter Anlagenherstellern.



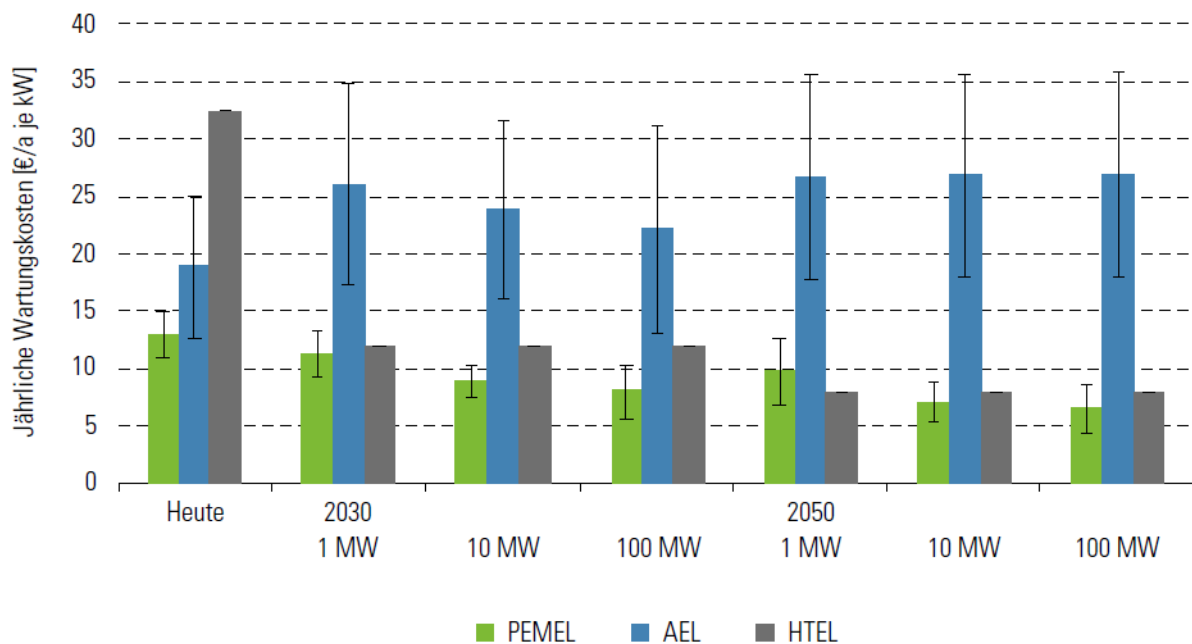
Quelle: (Smolinka et al. 2018).

Betriebskosten (OPEX) werden in variable und fixe Betriebskosten eingeteilt. Die bereits oben behandelten Stromkosten sind variable Kosten, fixe Kosten entstehen durch Wartung und Instandhaltung der Anlagen. Die fixen OPEX für Elektrolyseure verschiedener Größenklassen sind in Abbildung 18 dargestellt (Smolinka et al. 2018).

Bereits seit 2017 hat die PEM-Elektrolyse einen deutlich geringeren fixen OPEX als AEL und HTE. Dies lässt sich relativ simpel mit der einfacheren Systemkonfiguration und Abwesenheit einer Elektrolytlösung gegenüber der AEL begründen, welche die PEM wartungsarm macht. Bei der AEL hingegen gibt es aufgrund der verschiedenen Systemausführungen eine größere Bandbreite bezüglich Wartungs- und Instandhaltungskosten (Smolinka et al. 2018).

Einschätzungen zur HTE unterliegen wiederum großen Unsicherheiten, was aus dem damals niedrigeren Entwicklungsstand der Technik in Zusammenhang mit den Angaben des damals einzigen Herstellers Sunfire resultiert. Dennoch werden für die HTE „überraschend niedrige Betriebskosten“ (variable OPEX) prognostiziert. Die starke Kostenreduktion lässt sich aus Sicht der Autoren (Smolinka et al. 2018) jedoch nur anhand weniger (nicht genannter) Indizien stichhaltig begründen. Aktuelle Angaben zum Entwicklungsstand der HTE sind in Kapitel 3.2.3.3 beschrieben.

Abbildung 18: Jährliche Wartungs- und Instandhaltungskosten (fixe OPEX) von Elektrolyseanlagen (heute \triangleq 2017) gemäß Umfragen unter Anlagenherstellern.



Leistungsklassen für Stand „Heute“ nicht weiter spezifiziert. Quelle: (Smolinka et al. 2018).

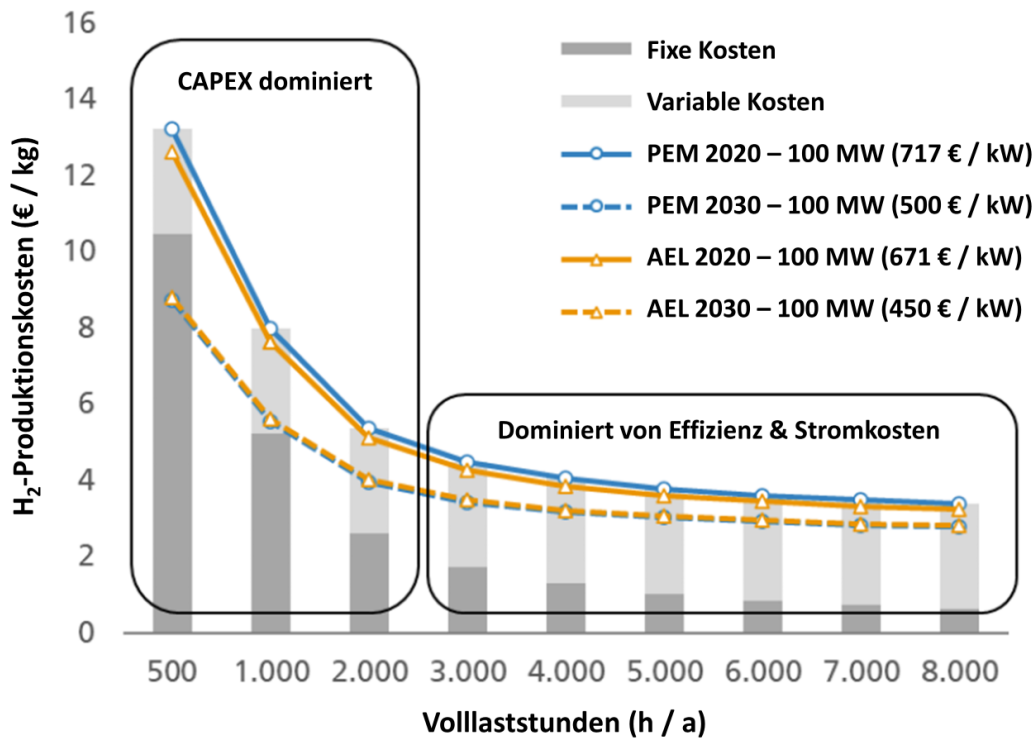
Anhand von CAPEX und OPEX können die Systemkosten von Elektrolyseanlagen beschrieben werden. In (Smolinka et al. 2018) erfolgt eine Aufteilung in Kosten für den Stack, die Stromversorgung, Gasreinigung und den Anlagenbau (BoP). Stack-Kosten für AEL und PEM betragen rund 40–50 %, Stromkosten 10–20 %, Kosten für die Gasreinigung ca. 10 % und BoP-Kosten 10–20 %. Die Höhe der Anteile ist wiederum abhängig von der Anlagengröße, sodass größere Anlagen von zentralisierten BoP-Komponenten wie Gas- und Wasseraufbereitung, Kühlung, und kostengünstigen Transformatoren und Gleichrichtern profitieren. Gleichzeitig nehmen die Kostenanteile für Stacks bei größeren Anlagen wieder zu. Der modulare Bau der Anlagen und die damit einhergehenden Skalierungsmöglichkeiten durch „Numbering-Up“ müssen jedoch nicht zum Nachteil werden. Bei einer Standardisierung und Automatisierung der Lieferketten könnten Kostenvorteile aufgrund der Serienfertigung entstehen. Zum einen könnten große Nachfragen schnell bedient werden und die Skaleneffekte zum anderen positive Auswirkungen auf kleinere Systeme haben (Smolinka et al. 2018).

Ein Gesamtüberblick für die Kosten von AEL- und PEM-Anlagen geht aus der Studie von (Holst et al. 2021) hervor. Detaillierte Modellrechnungen legen nahe, dass der CAPEX für große 100 MW AEL-Anlagen von 663 € / kW in 2020 auf 444 € / kW in 2030 gesenkt werden kann. Für kleine 5 MW-Anlagen reicht das Kostenreduktionspotenzial von 949 € / kW in 2020 auf 726 € / kW in 2030. Ähnliche Trends wurden ebenfalls für PEM-Elektrolyseure abgeleitet. Das Potenzial für große 100 MW-Anlagen reicht von 720 € / kW in 2020 bis hin zu 500 € / kW in 2030. Für kleine 5 MW-Anlagen können die Kosten von 980 € / kW auf 730 € / kW gesenkt werden.

Der Vergleich mit den Investitionskosten nach (Buttler und Spliethoff 2018) zeigt dabei, dass die in Tabelle 12 angegebenen Werte mittlerweile deutlich unterboten werden können. Ein CAPEX von 800–1.500 € / kW für die AEL und 1.400–2.100 € / kW für die PEM scheint demnach nur noch für kleine Anlagen realistisch. Größere Anlagen können schon heute mit deutlich geringeren Investitionskosten realisiert werden. Ein Vergleich mit den Kosten für die HTE kann nicht erfolgen, da (Holst et al. 2021) nur die Niedertemperatur-Elektrolyse betrachten.

Für die Gesamtbetrachtung wurden die Produktionskosten von Wasserstoff (€ / kg) in Abhängigkeit der Betriebsstunden für Anlagen mit einer Leistung von 100 MW dargestellt (Abbildung 19). Die Analyse von (Holst et al. 2021) zeigt, dass der CAPEX bei einer Anlagenauslastung von bis zu 2.000 Stunden dominiert, während die Kosten bei einer höheren Auslastung von Stromkosten und der Effizienz der Anlagen dominiert werden. Zudem wird deutlich, dass sich die H₂-Produktionskosten der AEL und PEM bei vergleichbarer Systemgröße kaum unterscheiden. Dies impliziert, dass die PEM-Elektrolyse unter geeigneten Rahmenbedingungen schon heute konkurrenzfähig gegenüber der AEL ist.

Abbildung 19: Produktionskosten von Wasserstoff aus AEL und PEM-Elektrolyse (100 MW-Anlage) in Abhängigkeit der Volllaststunden und Stromgestehungskosten von 50 € / MWh (Modellrechnung).



Quelle: Nach (Holst et al. 2021).

3.2.6 Marktentwicklung der Elektrolyse und Potenzialanalyse zu H₂-Produktionsmengen

In Deutschland wurden im Jahr 2020 etwa 4,3 Milliarden Kubikmeter Wasserstoff mit einem Gesamtenergiegehalt von 13 TWh produziert (Destatis 2022). Damit verbunden sind Emissionen in Höhe von rund 1,6 Mt CO₂-Äq., die insgesamt etwa 10 % der THG-Emissionen der chemischen Industrie in Deutschland ausmachen (DEHSt 2021).

Der größte Teil der Produktion stammt aus der Dampfreformierung von Erdgas, gefolgt von weiteren fossilen und petrochemischen Prozessen, die weltweit einen Gesamtanteil von über 80 % an der Produktion haben (IEA 2021b). Die gehandelte Produktionsmenge beläuft sich auf etwa 1,8 Milliarden Nm³ bzw. 5,5 TWh H₂ bezogen auf den Energiegehalt (Destatis 2022). Eine Übersicht ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Produktionsmenge von Wasserstoff in Deutschland in den Jahren 2019 und 2020 sowie damit verbundene THG-Emissionsmengen.

Parameter	2019	2020	Einheit
Produktionsmenge	4.530.899	4.347.985	1.000 Nm ³
	0,381	0,366	Mt
	13,6	13,0	TWh
Zum Verkauf bestimmte Produktionsmenge	2.030.277	1.839.710	1.000 Nm ³
	0,171	0,155	Mt
	6,1	5,5	TWh
Emissionen für die Herstellung von Wasserstoff und Synthesegas ^{1,2}	1,715	1,633	Mt CO ₂ -Äq.
Anteil an Gesamtemissionen der chemischen Industrie	10,1	9,7	%

¹ Posten nicht weiter trennbar.

² Daten der DEHSt beziehen sich möglicherweise nicht genau auf Destatis-Daten.

Umrechnungsfaktor von: Nm³ in kg = 0,0841; Nm³ in kWh = 3,00. Quelle: (DEHSt 2021; Destatis 2022).

Die zukünftige Marktentwicklung für Wasserstoff bzw. der Wasserelektrolyse wird hauptsächlich durch politische Rahmenbedingungen bestimmt sein, allen voran der Nationalen Wasserstoffstrategie (NWS) der Bundesregierung und der Wasserstoffstrategie der Europäischen Union. Die Bundesregierung sieht bis zum Jahr 2030 einen Wasserstoffbedarf von 90–110 TWh voraus. Im Rahmen der NWS sollen deshalb Elektrolyseanlagen mit einer Gesamtleistung von 5 GW installiert werden, um zumindest einen Teil dieses Bedarfs (bis zu 14 TWh) durch „grünen“ Wasserstoff aus deutscher Produktion zu decken. Bis zum Jahr 2035 (spätestens 2040) sollen weitere 5 GW zugebaut werden, der restliche Bedarf wird durch Importe gedeckt werden müssen (BMW i 2020). Die EU sieht im Zeitraum von 2020–2024 eine Installation von rund 6 GW Elektrolyseleistung vor. Von 2025–2030 soll diese auf 40 GW erweitert werden und so bis zu 10 Mt „grüner“ Wasserstoff produziert werden (DERA 2022).

Natürlich ist die Marktentwicklung der Elektrolyse auch von weiteren Faktoren abhängig. Darunter fallen die Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom, Investitionsmengen in die jeweiligen Technologien, konkrete und prognostizierte Bedarfe in der Industrie und anderen Sektoren. Diese Themen werden in verschiedenen Studien behandelt, meist vor dem Hintergrund der Treibhausgasneutralität bzw. Defossilisierung der (chemischen) Industrie. Dabei ist zwischen den unterschiedlichen Ansätzen der Studien zu unterscheiden, die entweder „Energiesystemseitig“ oder „Wasserstoffnachfrageseitig“, bzw. an der Schnittstelle „Sektorkopplung“ beider Herangehensweisen ansetzen und somit zu unterschiedlichen Ergebnissen in den entwickelten Szenarien führen können.

Die politischen Rahmenbedingungen, beeinflussen die Annahmen jedoch maßgeblich (Smolinka et al. 2018). Im Bundes-Klimaschutzgesetz²¹ (Stand 2021) sind als Nationale Klimaschutzziele eine Minderung der Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2030 um mindestens 65 % und bis 2040 um mindestens 88 % im Vergleich zu 1990 festgesetzt. Bis zum Jahr 2045 soll eine Netto-Treibhausgasneutralität und nach dem Jahr 2050 sollen negative Treibhausgasemissionen erreicht werden. Der Sektor Industrie hat seine Jahresemissionen von 2020 186 Mio. t CO₂-Äq. auf 2025 157 Mio. t CO₂-Äq. und 2030 118 Mio. t CO₂-Äq. zu mindern.

²¹ Bundes-Klimaschutzgesetz (KSG): <https://www.gesetze-im-internet.de/ksg/KSG.pdf>.

Innerhalb des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) bzw. vorher vom Bundesumweltministerium (BMU) geförderten Projektes „Chemistry4Climate“ vom VDI und VCI wurden einige Studien vergleichend gegenübergestellt. Darunter fallen die Studien:

- ▶ KLIMAPFADE 2.0 – Ein Wirtschaftsprogramm für Klima und Zukunft (BCG 2021),
- ▶ dena-Leitstudie Aufbruch Klimaneutralität (dena 2021),
- ▶ Klimaneutrales Deutschland 2045. Wie Deutschland seine Klimaziele schon vor 2050 erreichen kann (Prognos, Öko-Institut, Wuppertal-Institut 2021), und
- ▶ Ariadne-Report: Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 – Szenarien und Pfade im Modellvergleich (Kopernikus-Projekt Ariadne 2021)

Indikatoren für den Ausbau der Wasserelektrolyse und H₂-Produktion sind unter anderem der Bruttostrombedarf, die Nettostromerzeugung sowie der prognostizierte (bzw. modellierte) H₂-Bedarf in den verschiedenen Referenzjahren (2030 / 2045). Damit verbunden sind unterschiedliche THG-Reduktionsziele, die im Zuge der Sektorkopplung aus Energieerzeugung und Industrie resultieren. Eine Übersicht einiger Parameter aus den genannten Studien ist in Tabelle 17 aufgeführt (Chemistry4Climate 2022).²²

Tabelle 17: Übersicht ausgewählter Parameter verschiedener Leitstudien zum Thema Klimaneutralität in der Industrie.

Parameter	BCG / BDI 2.0	dena	Agora	ARIADNE	Einheit
Bruttostrombedarf 2030 / 2045	-	698 / 910	643 / 1.017	710–775 / 780–1.580	TWh
Nettostromerzeugung 2030 / 2045	753 / 1.095	632 / 843	614 / 992	600 / 630–1.480	TWh
H ₂ -Bedarf 2030 / 2045	43 / 237	263 / 311 (51 / 245 „grün“)	63 / 265	45 / 220	TWh
Davon in Deutschland produziert	43 / 99	-	19 / 96	-	TWh
Sektorziel THG-Reduktion Industrie 2030 / 2045	Von 187 um 69 auf 118 / -	Von 189 um 71 auf 118 / Von 118 um 114 auf 4	Von 191 um 68 auf 123 / Von 123 um 153 auf -30	- / Von 127 um 118 auf 9–11	Mt CO ₂ -Äq.
Quelle / Studie	(BCG 2021)	(dena 2021)	(Prognos, Öko-Institut, Wuppertal-Institut 2021)	(Kopernikus-Projekt Ariadne 2021)	

²² Zwischenzeitlich sind neue Studien erschienen, auf die kein inhaltlicher Bezug mehr genommen werden kann:

https://www.wasserstoffrat.de/fileadmin/wasserstoffrat/media/Dokumente/2023/2023-02-01_NWR_Grundlagenpapier_H2-Bedarf_2.pdf (Stand 22.06.2023).

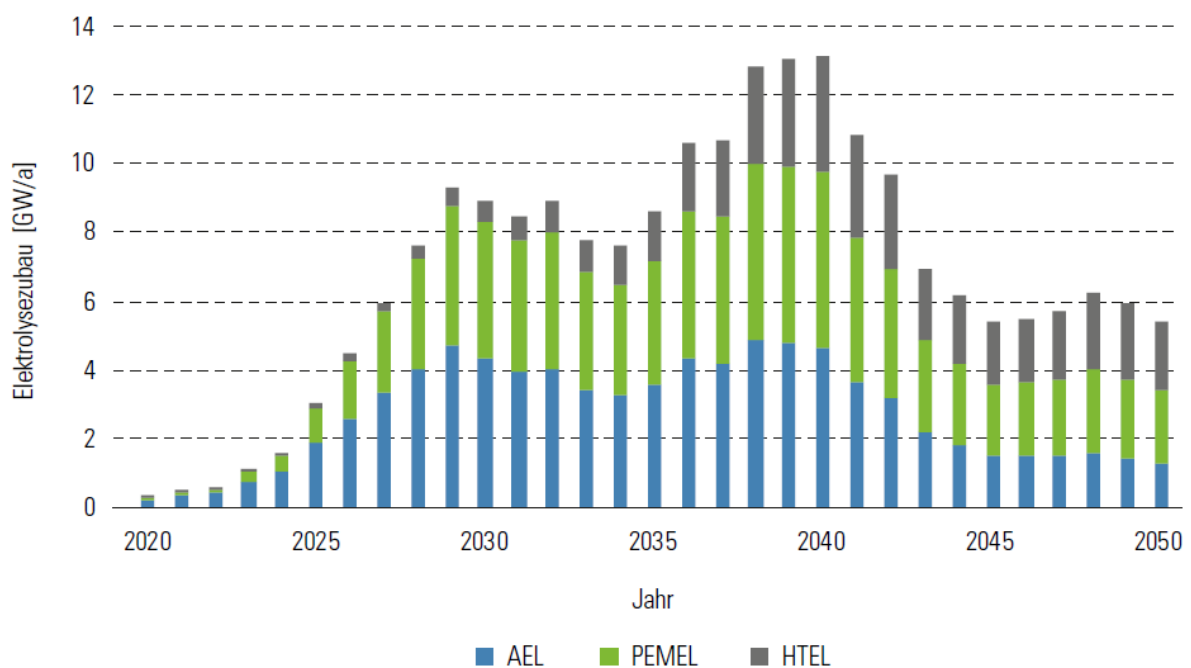
<https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/broschueren-und-faltblaetter/final-c4c-broschure-langfassung.pdf> (Stand 22.06.2023).

Quelle: Nach (Chemistry4Climate 2022).

Die Bandbreite für den industriellen Wasserstoffbedarf in den verschiedenen Studien reicht von 43–63 TWh in 2030 bis hin zu 220–311 TWh im Jahr 2045. Das ist deutlich höher, als in der NWS angestrebt. In den Studien von BCG / BDI und Agora wird zudem der in Deutschland hergestellte Anteil auf 19–43 TWh bzw. 96–99 TWh in 2030 bzw. 2050 geschätzt. Welche Kapazitäten in Deutschland installiert und wie viel Wasserstoff aus dem Ausland importiert werden muss, soll hier jedoch nicht weiter behandelt werden.

Um den Ausbau von Elektrolysetechniken in Deutschland genauer abschätzen zu können, wird die Studie von (Smolinka et al. 2018) beispielhaft herangezogen. Demnach verteilen sich die Anteile der Elektrolysetechniken im Zieljahr 2050 wie folgt: 40 % AEL, 40 % PEM und 20 % HTE. Der jährliche Zubau der Techniken ist in Abbildung 20 dargestellt.

Abbildung 20: Jährlicher Zubau von Elektrolysetechnologien in GW pro Jahr (Modellrechnung).



Quelle: (Smolinka et al. 2018).

3.2.7 Abschätzung der THG-Minderungspotenziale durch Wasserelektrolyse

Ausgehend von den oben beschriebenen Marktentwicklungen wird im Folgenden abgeschätzt, welche THG-Minderungspotenziale durch den Ausbau der Wasserelektrolyse erzielt werden können. Dazu sind in erster Annäherung vier Aspekte zu berücksichtigen:

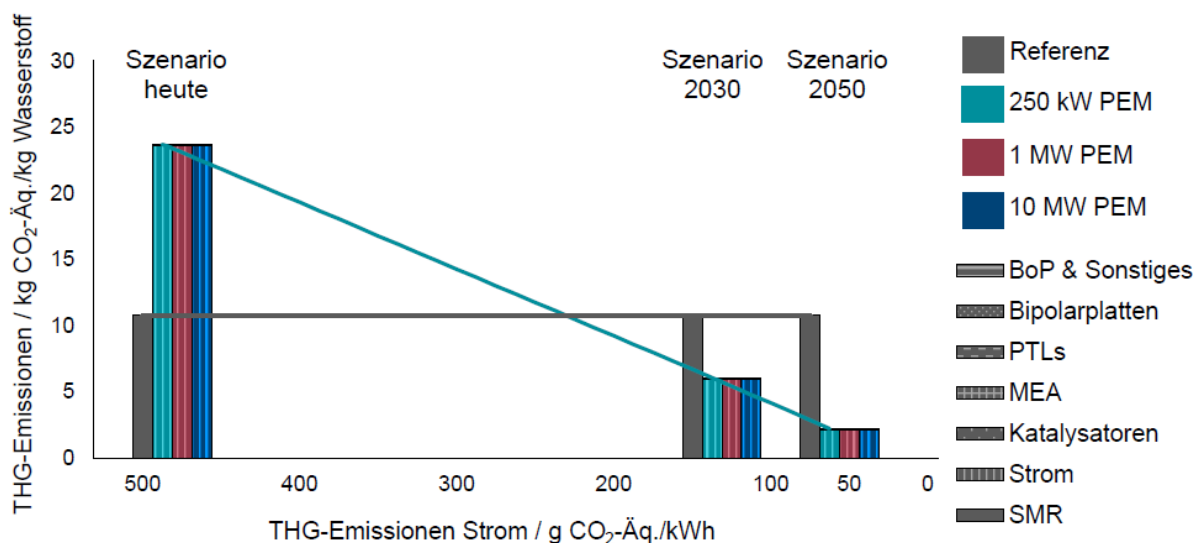
1. Die THG-Intensität der Strombereitstellung, die maßgeblich die Umweltwirkungen der Elektrolyse bestimmt.
2. Die Effizienz der Elektrolyse, die bestimmt wie viel Strom bereitgestellt werden muss.
3. Die Menge der THG-Emissionen, welche durch die herkömmlichen Herstellungsverfahren verursacht werden und durch Substitution mit Elektrolyse reduziert werden können.
4. Die zusätzlichen THG-Emissionen der Elektrolyse, die durch die Erweiterung der Kapazität entstehen.

Der erste Aspekt umfasst die starke Abhängigkeit der THG-Intensität der Elektrolyse durch den bereitgestellten Strom. Je höher die (THG)-Emissionen bei der Stromerzeugung, desto höher die

indirekten Emissionen der Wasserelektrolyse. Die Abhängigkeit wurde im Rahmen des Kopernikus P2X-Projektes aufgegriffen und ist für die PEM-Elektrolyse in Abbildung 21 dargestellt. Die THG-Intensität der Strombereitstellung wird durch eine Energiesystemmodellierung gestützt, die ein Treibhauspotenzial von ca. 52 g CO₂-Äq. / kWh Strom vorhersieht (Kopernikus P2X Strommix in Deutschland für das Jahr 2050). Die damit verbundenen THG-Emissionen der Elektrolyse liegen in diesem Fall bei ca. 2 kg CO₂-Äq. / kg H₂ (Ausfelder et al. 2021).

Dieser Wert kann, je nach Nutzung der Strombereitstellungstechnik, höher oder niedriger liegen. PV-Anlagen verursachen beispielweise höhere THG-Emissionen pro kWh erzeugten Strom als Windkraftträder. Zudem können diese Emissionen in Zukunft weiter sinken, wenn im Zuge der Defossilisierung des Industriesektors prozessbedingte Emissionen in der Rohstoffherstellung weiter reduziert werden. Dieser Sachverhalt wird in prospektiven LCA-Studien wie z. B. (Liebich et al. 2020) genauer untersucht (Abbildung 22).

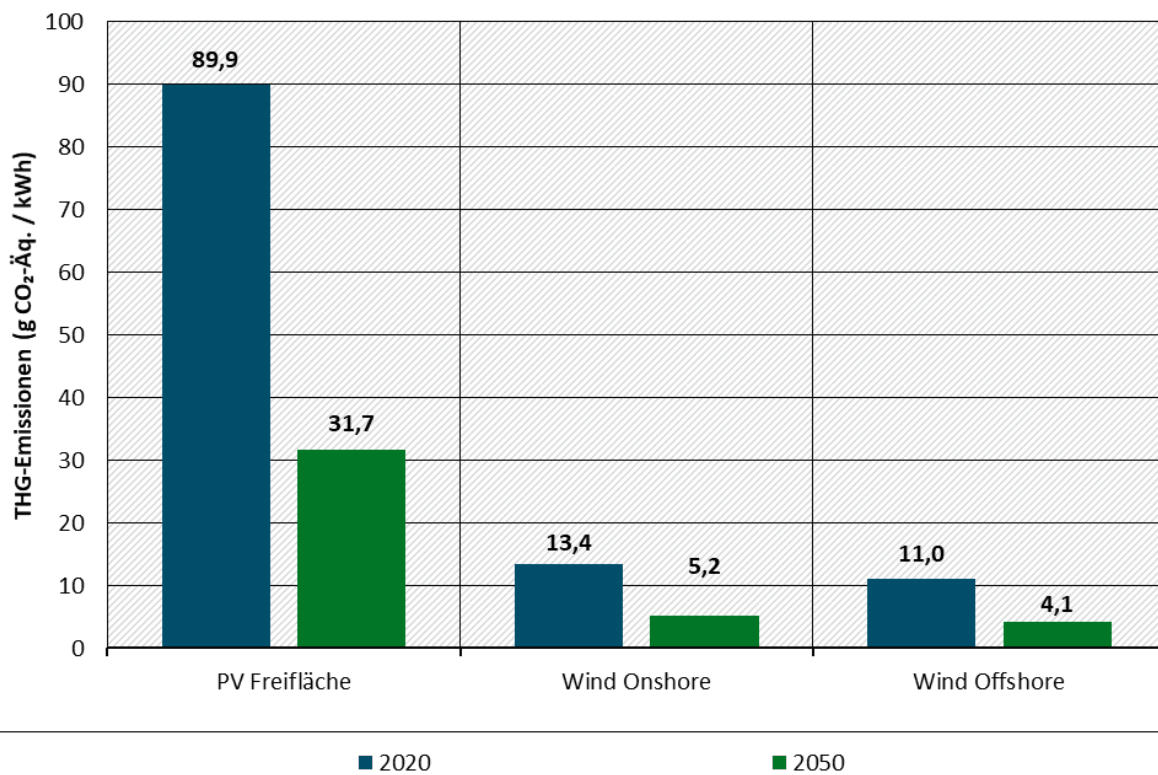
Abbildung 21: Treibhausgasemissionen der Wasserstoffproduktion mittels PEM-Elektrolyse in Abhängigkeit der strombedingten Emissionen.



THG-Emissionen dominiert von „Strom“ (>99 %). „Szenario heute“ entspricht dem Referenzjahr 2020. BoP: Balance of Plant; MEA = Membran-Elektroden-Einheit; PTL = Poröse Transportschicht; SMR = Methan-Dampfreformierung. Quelle: (Ausfelder et al. 2021).

Die Bandbreite der Werte für THG-Emissionen der Elektrolyse schwanken demnach je nach betrachtetem Energiesystem. In (Zhao et al. 2020a) liegen die Emissionen bei 0,55 kg CO₂-Äq. / kg H₂ für AEL und PEM und bei 0,39 kg CO₂-Äq. / kg H₂ für die HTE. Energiequelle ist eine 3 MW Windkraftanlage an einem Standort in Dänemark. In (Liebich et al. 2020) betragen die Emissionen ca. 0,8–1,0 kg CO₂-Äq. / kg H₂ (in 2015) und 0,5–0,6 kg CO₂-Äq. / kg H₂ (prospektiv in 2050) für AEL und PEM mit Onshore-Windenergie in Deutschland. In (Ausfelder et al. 2021) entsteht mit der Nutzung von Netzstrom im Jahr 2050 ein Impact von ca. 2 kg CO₂-Äq. / kg H₂. Dies entspricht einer Reduktion von etwa 80 % gegenüber den Emissionen der Dampfreformierung.

Abbildung 22: THG-Emissionen von erneuerbaren Energieanlagen 2020 und in Zukunft (2050) mit verbesserter Materialbereitstellung (prospektive LCA).



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu. In (Ausfelder et al. 2021). Basierend auf (Liebich et al. 2020).

Darin enthalten ist bereits der zweite Aspekt zur Energieeffizienz. Bei (Zhao et al. 2020a) wird eine Systemeffizienz von 65 % für AEL, 60 % für PEM und 85 % für HTE angenommen. (Liebich et al. 2020) rechnen mit einem Systemwirkungsgrad von 67–72 %. In (Ausfelder et al. 2021) wird für die PEM-Elektrolyse ein Wirkungsgrad von 78 % in 2050 angenommen. All diese Werte bewegen sich im Rahmen der in den jeweiligen Kapiteln beschriebenen Effizienzbereiche bzw. zu erwartenden Technologieentwicklungen.

Als dritter Aspekt wird betrachtet, welches Minderungspotenzial für THG-Emissionen aus der Wasserstoffherstellung existiert. Das Umweltbundesamt gibt Emissionen in Höhe von 1,633 Mt CO₂-Äq. für das Jahr 2020 an (DEHSt 2021).²³ Dort wo Wasserstoff gezielt hergestellt und genutzt bzw. für den Verkauf produziert wird – z. B. in der Dampfreformierung, der Kohlevergasung und der partiellen Oxidation von Schweröl – kann die direkte Substitution durch Elektrolysewasserstoff zu Emissionsminderungen führen (0,155 Mt H₂ entsprechen 0,69 Mt CO₂-Äq.). Die nicht zum Verkauf bestimmte Produktionsmenge (0,211 Mt H₂ entsprechen 0,94 Mt CO₂-Äq.) ist substituierbar, sofern sie gezielt hergestellt wird und nicht als Nebenprodukt anfällt²⁴ (s. Kapitel 6.1). Für die folgende Betrachtung wird auch das Emissionsminderungspotenzial der bedingt substituierbaren Prozesse betrachtet und mit dargestellt, ohne detailliert auf die nötigen Transformationsschritte und Auswirkungen auf Verbundstandorte einzugehen. Für die Chlor-Alkali-Elektrolyse z. B. ergibt sich eine

²³ Hierbei handelt es sich um Emissionen aus der Herstellung von Wasserstoff und Synthesegas. Da der Posten nicht weiter aufgeteilt werden kann, werden die Emissionen im Folgenden gänzlich der H₂-Herstellung zugeschrieben.

²⁴ Ifeu interne Prozessdaten.

Emissionsminderung ebenfalls aus der Nutzung von erneuerbaren Energien, wodurch als Nebenprodukt „grüner“ Wasserstoff entsteht.

Zuletzt werden die in den Potenzialstudien angelegten Szenarien genutzt, um den weiteren Ausbau der Elektrolyse darzustellen. Der Zubau ist mit einer Erhöhung des Strombedarfs verbunden und somit auch mit den entsprechenden THG-Emissionen der Stromerzeugung. Diese zusätzliche Belastung kann – aus heutiger Sicht – nicht als Emissionsminderung gewertet werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass für diese Berechnung angenommen wird, dass kein weiterer Ausbau bzw. eine Erhöhung der Produktionskapazität der fossilen Prozesse erfolgt, da diese dem Ziel einer Emissionsminderung entgegenstehen.

Annahmen für die Berechnung der THG-Minderung sind in Tabelle 18 angegeben. Der Anteil der Elektrolysetechniken wurde analog dem Ausbau in (Smolinka et al. 2018) gewählt. Andere Techniken für eine THG-neutrale Produktion von Wasserstoff werden hier nicht angenommen. Für die AEL und die PEM wird eine optimierte Systemeffizienz von je 70 %, für die HTE wird eine Effizienz von 85 % angenommen. Damit ergibt sich eine durchschnittliche Effizienz von 73 % über alle Elektrolyseanlagen. Durch Substitution der fossilen Prozesse zur Herstellung von H₂ müssen insgesamt 13 TWh Wasserstoff (bezogen auf den H₂-Bedarf 2020) durch Elektrolyse erzeugt werden. Die Leistungssteigerungen für die Produktion von insgesamt 100, 200 und 300 TWh H₂ entsprechen den Angaben in den oben behandelten Leitstudien mit den korrespondierenden Energiebedarfen ausgehend von der Systemeffizienz. Der Anlagenbau wurde in diesem Fall nicht separat berücksichtigt, da dieser in den Emissionsfaktoren für die Energiebereitstellung mit eingerechnet ist und entsprechende Emissionen im Rahmen der Annahmen und Ungenauigkeiten nicht ins Gewicht fallen.

Tabelle 18: Annahmen für die Abschätzung der THG-Emissionen bei einer Substitution von H₂-Herstellungsprozessen aus fossilen Rohstoffen durch Elektrolyse sowie für die Leistungserweiterung auf 100–300 TWh H₂-Produktion.

Parameter	Anteil (%)	Systemeffizienz (%)	Herstellung mit Substitution 13 TWh (2020) (TWh)	Zubau Elektrolyse auf 100 TWh (TWh)	Zubau Elektrolyse auf 200 TWh (TWh)	Zubau Elektrolyse auf 300 TWh (TWh)
Technik						
AEL	40	70	7,4	57,1	114	171
PEM	40	70	7,4	57,1	114	171
HTE	20	85	3,1	23,5	47	71
Strombedarf (TWh)	-	-	17,9	137,8	275,6	413,4
Leistung H₂ (TWh)	-	-	13	100	200	300

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

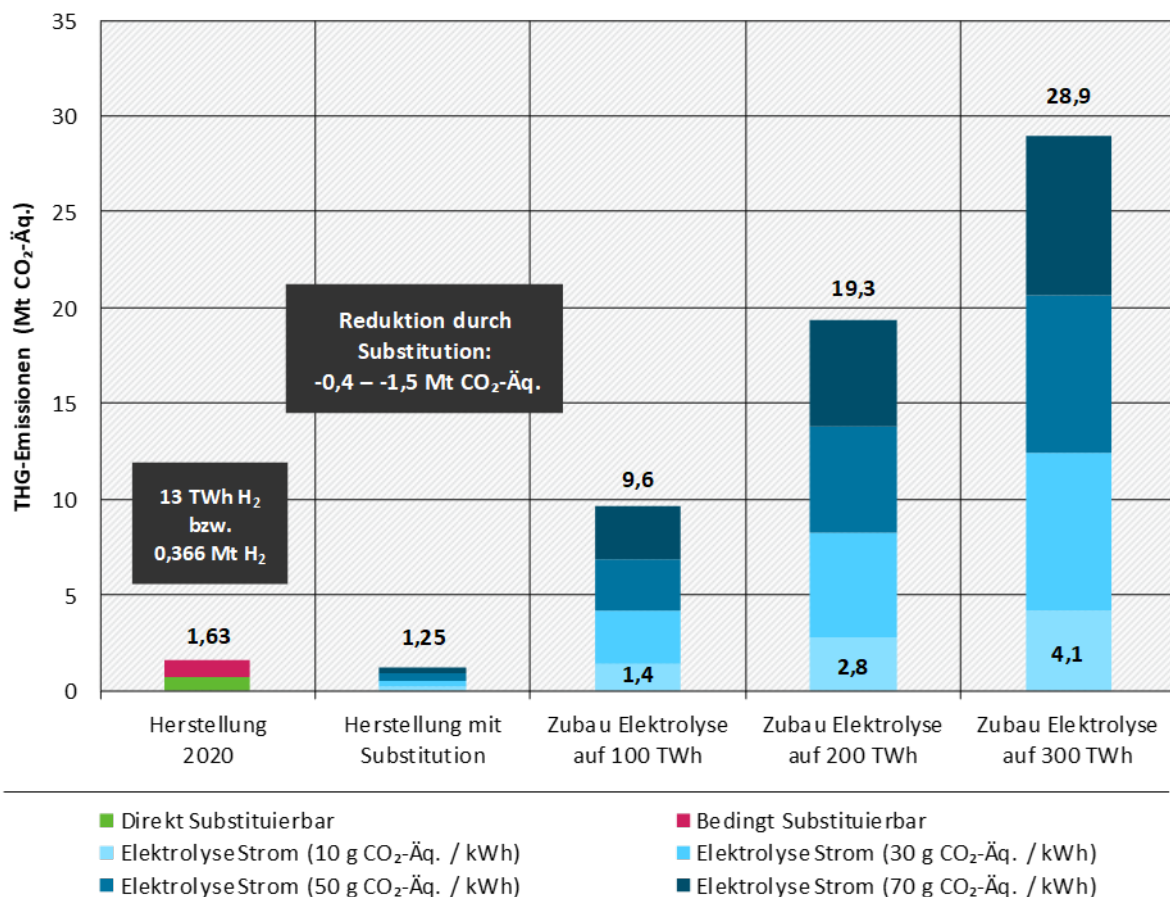
Da die Stromabhängigkeit eine besondere Rolle für die THG-Emissionen der Elektrolyse spielt, wurden insgesamt vier Fälle in Betracht gezogen, welche die THG-Intensität der Strombereitstellung abbilden sollen. Die Emissionen dafür liegen bei:

- ▶ 10 g CO₂-Äq. / kWh Strom (entspricht etwa einer Offshore Windkraftanlage).
- ▶ 30 g CO₂-Äq. / kWh Strom (entspricht etwa einer PV-Anlage im Jahr 2050).

- ▶ 50 g CO₂-Äq. / kWh Strom (entspricht dem deutschen Strommix im Jahr 2050 – Energiesystemmodellierung nach Kopernikus P2X).
- ▶ 70 g CO₂-Äq. / kWh Strom (entspricht einem Strommix in 2050, wenn die ambitionierten Ziele zur CO₂-Reduktion nicht ganz erreicht werden).

Die Ergebnisse der Analyse sind in Abbildung 23 dargestellt. Zunächst kann durch die Substitution der fossil-basierten Herstellung (Bezugsjahr 2020) durch Elektrolyse eine Reduktion der THG-Emissionen um 0,4–1,5 Mt CO₂-Äq. erzielt werden. Dies entspricht einer Minderung um 23–89 % bei einer gleichbleibenden H₂-Produktion. Wird die Produktion jedoch auf 100 TWh ausgeweitet und weitere Elektrolysekapazitäten hinzugebaut, so steigen die Emissionen der Wasserstoffherstellung durch das höhere Stromaufkommen auf 1,4–9,6 Mt CO₂-Äq. Wird die Kapazität auf 200 TWh oder sogar 300 TWh erhöht, so werden die THG-Emissionen mit den oben angenommenen CO₂-Äq. / kWh Strom in jedem Fall das heutige Niveau übersteigen. Die Bandbreite der THG-Emissionen liegt je nach Strombereitstellungstechnik bei 2,8–19,3 Mt CO₂-Äq. (200 TWh) bzw. 4,1–28,9 Mt CO₂-Äq. (300 TWh). Dies macht besonders deutlich, dass ein schneller und starker Ausbau erneuerbarer Energieerzeugungsanlagen entscheidend für eine klimaschonende Produktion von Wasserstoff ist.

Abbildung 23: THG-Emissionen der Wasserstoffproduktion 2020 und bei Substitution durch Elektrolyse. Projektion der Leistungserweiterung auf 100–300 TWh und Bandbreite für verschiedene Emissionsfaktoren der Strombereitstellung.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Die höheren Emissionen, die mit der Herstellung von Wasserstoff verbunden sind, bedingen jedoch auch eine Minderung von Emissionen in anderen Sektoren wie z. B. der Chemie- und Stahlindustrie oder im Verkehr, da dort „grüner“ Wasserstoff anstelle von fossilen Energieträgern eingesetzt werden kann. Dies sind Minderungen von SO_2 , NO_x und Staub (Brinner et al. 2018). Die hier dargestellten höheren THG-Emissionen der Elektrolyse durch Zubau der Kapazität werden der Energiewirtschaft zugeordnet. Sie sollten nicht nachteilig ausgelegt werden, da Emissionen in anderen Sektoren (z. B. Verkehr oder Industrie) durch den Einsatz von „grünem“ Wasserstoff z. B. als Edukt für Herstellung von Chemikalien oder alternativen Kraftstoffen und als Brennstoff (sofern die direkte Nutzung von Strom nicht effizienter möglich ist) gesenkt werden können.

Ein Abgleich der Ergebnisse kann mit der Studie von (Brinner et al. 2018) erfolgen. Dort wurden die jährlich vermiedenen THG-Emissionen durch elektrolytisch hergestellten Wasserstoff gegenüber der Dampfreformierung dargestellt. Je nach Szenarienbereich (80 % oder 95 % Reduktionsziel) ergeben sich unterschiedliche Minderungspotenziale. Bezogen auf die im Jahr 2017 fossil hergestellte Menge H_2 wird für das Jahr 2020 eine Bandbreite von 0,1–0,7 Mt CO_2 -Äq. als vermeidbare Emissionen angegeben; dies ist etwas geringer als hier angenommen (allerdings können aktuell auch keine 13 TWh H_2 mit erneuerbarem Strom produziert werden wie hier angenommen). Für das Jahr 2050 wird eine Bandbreite von 45–114 Mt CO_2 -Äq. als vermiedene Emissionen angegeben. Dieser Wert ist nur möglich, wenn die elektrolytische Herstellung mit einer fiktiven zukünftigen Herstellung mittels Dampfreformierung verglichen wird. Wie oben dargestellt wurde, lagen die Emissionen aus der H_2 -Erzeugung im Jahr 2020 bei ca. 1,6 Mt CO_2 -Äq. Eine größere Menge kann nicht vermieden werden. Zudem liegt bei (Brinner et al. 2018) die Annahme zugrunde, dass Strom aus 100 % erneuerbaren Energien erzeugt wird und damit als „ CO_2 -neutral“ zu bewerten ist. Dementsprechend fällt auch das Minderungspotenzial höher aus.

Aus ökobilanzieller Sicht (attributive LCA) ist diese Annahme kritisch zu werten, da auch bei der Herstellung erneuerbarer Energieanlagen Emissionen entstehen, die über die Lebenszeit der Anlage auf die Stromerzeugung umgelegt werden (s. Abbildung 22). Daraus ergibt sich ein Emissionsfaktor für EE-Strom, auch wenn keine direkten Emissionen beim Betrieb der Anlagen entstehen. Werden die Emissionen bei der Erzeugung der Anlagen (durch Produktion von Zement, Stahl, Nutzung von Kraftstoffen etc.) in den jeweiligen THG-Inventaren der produzierenden Länder und Sektoren angerechnet, so könnte die Strom- (und damit auch Wasserstofferzeugung) als THG-neutral berechnet werden. Eine Vereinbarkeit zur THG-Neutralität der Wasserstoffproduktion mit dem KSG wäre dann abhängig von Produktionsstandorten, -mengen und -technologien der EE-Anlagen (sowie der generellen Verfügbarkeit von EE-Strom zur H_2 -Produktion) in Bezug auf das nationale THG-Inventar.

3.2.8 Flexibler Betrieb der Wasserelektrolyse

Power-to-X-Technologien werden als wichtiges Mittel zur Dekarbonisierung und Defossilisierung diverser Anwendungsbereiche, also auch der Industrie gesehen. Dabei spielt vor allem die Wasserelektrolyse eine zentrale Rolle. Wasserstoff kann Erdgas sowohl als Brennstoff als auch als Rohstoff (wenn es nicht um Kohlenstoff geht) in der chemischen Industrie ersetzen. Da PtX-Verfahren rein mit elektrischer Energie betrieben werden, ist eine hohe Lastflexibilität im Hinblick auf fluktuierende Verfügbarkeit an erneuerbarem Strom von großem Interesse für die Betreiber. Die technischen Flexibilitätspotenziale dreier Wasserelektrolyseverfahren – der alkalischen Elektrolyse (AEL), der PEM-Elektrolyse (PEM) und der Hochtemperaturelektrolyse (HTE) – sind Gegenstand dieses Abschnitts. Zu diesem Thema existieren bereits zahlreiche ausführliche Forschungsberichte. Deshalb soll hier nur eine

kurze Zusammenfassung gegeben werden, die durch einige aktuelle Beispiele aus der Praxis ergänzt wird. Zur Anion Exchange Membrane Elektrolyse (AEM) liegen nur wenige Informationen vor (siehe Kapitel 3.4.1).

Prinzipiell ist die Wasserelektrolyse unabhängig von der eingesetzten Technologie für einen weiten Leistungsbereich einsetzbar. Durch das Parallelschalten von Stacks kann die Gesamtleistung flexibel variiert werden und die Anzahl an Standby-Perioden oder Kaltstarts für einzelne Stacks minimiert werden (Varela et al. 2021). Ein Standby-Betrieb kann z. B erforderlich sein, wenn das Stromangebot kurzfristig gering ist bzw. Strom teuer ist und der Betrieb zeitnah wieder aufgenommen werden soll. Ein Kaltstart erfolgt i. d. R. nach Wartungsarbeiten. Angaben zur Kaltstartzeit und Warmstartzeit (sowie weiteren Flexibilisierungsparametern) sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Elektrolyseure können im Betrieb bei entsprechender Ansteuerung den erforderlichen Leistungsgradienten im Sekundenbereich folgen (Anforderungsprofil 1).

Die Lastwechselgradienten von Elektrolysesystemen werden durch die Reaktionszeiten der peripheren Komponenten begrenzt, denn der elektrochemische Elektrolyseprozess in den Elektrolysezellen reagiert praktisch ohne Verzögerung auf Änderungen der elektrischen Leistungsaufnahme. Meist werden Lastwechselgradienten bezogen auf die Änderung der elektrischen Leistungsaufnahme angegeben. Bei Angaben zur Teil- und Überlastfähigkeit der Elektrolyseure ist zu beachten, dass die Werte in der Regel nur für die Stacks gelten. Bei Betrachtung des Gesamtsystems wird die minimale Teillast begrenzt durch den Eigenverbrauch der Peripherie und liegt beispielsweise für die PEM-Elektrolyse bei minimal 5 % (Smolinka 2014).

Tabelle 19: Entwicklungsstand und technisches Potenzial verschiedener Flexibilisierungsparameter der vier Wasserelektrolysetechnologien AEL, PEM, HTE und AEM.

Technologie	Entwicklungsstand	Quelle	Angestrebtes Potenzial	Quelle
Lastbereich				
AEL	20–150 % 15–100 %	(Milanzi et al. 2018; Smolinka et al. 2011) (OIES 2022)	5–300 %	(OIES 2022)
PEM	0–200 % 5–120 %	(Lehner et al. 2014; Smolinka et al. 2011) (OIES 2022)	5–300 %	(OIES 2022)
HTE	5–100 % 3–125 %	(Peters et al. 2021; Sanz- Bermejo et al. 2015; Sunfire 2021a) (OIES 2022)	0–200 %	(OIES 2022)
AEM	5–100 %	(OIES 2022)	5–200 %	(OIES 2022)
Lastgradient				
AEL	100 % / s	(Milanzi et al. 2018)	k. A.	
PEM	90 % / s	(Milanzi et al. 2018)	k. A.	
HTE	4 % / s 12,5 % / min ¹	(Schäfer et al. 2021) (Schäfer et al. 2021)	k. A.	

Technologie	Entwicklungsstand	Quelle	Angestrebtes Potenzial	Quelle
AEM	k. A.		k. A.	
Aktivierungszeit (Hot-Standby)				
AEL	10–30 s	(Milanzi et al. 2018)	k. A.	
PEM	10–30 s	(Milanzi et al. 2018)	k. A.	
HTE	<10 min	(Sunfire 2021a)	k. A.	
AEM	k. A.		k. A.	
Aktivierungszeit (Kaltstart)				
AEL	10–60 min 30–60 min	(Milanzi et al. 2018) (OIES 2022)	<30 min	(OIES 2022)
PEM	5–40 min 15–28 min	(Milanzi et al. 2018) (OIES 2022)	<15 min	(OIES 2022)
HTE	43 min >60 min	(Petipas et al. 2013) (OIES 2022)	<60 min	(OIES 2022)
AEM	30 min	(OIES 2022)	<30 min	(OIES 2022)

¹ inkl. Restabilisierung der Produktgasmassenströme.

3.2.8.1 Alkalische Elektrolyse (AEL)

Die AEL wird bereits seit Jahrzehnten großtechnisch eingesetzt. Ein dynamischer Betrieb ist möglich, birgt jedoch im niedrigen Teillastbereich bedingt durch den Laugenkreislauf die Gefahr einer erhöhten Fremdgaskonzentration im Produktgas. Der Überlastbetrieb wird durch hohe Zellspannungen und -stromdichten, bei denen eine verstärkte Materialdegradation auftritt, begrenzt (FfE 2016). Für in Demonstrationsprojekten eingesetzte alkalische Elektrolyseure wird ein unterer Lastbereich von 10–40 % der nominellen Leistung und eine Überlastfähigkeit von 110 % der Stacks angegeben.

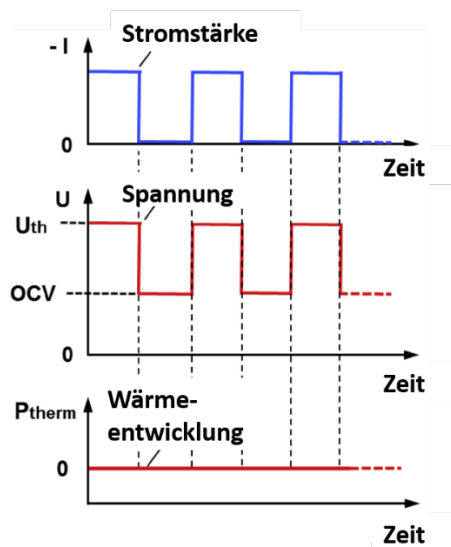
3.2.8.2 Polyelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM)

Die PEM-Elektrolyse bietet mit 10–100 % Leistungsbandbreite der Stacks und kurzen Lastwechselzeiten von 10 % / s bis maximal 100 % / s derzeit die höchste Flexibilität (Air Liquide 2021b). Bei geringerem Lastbedarf ist das Fahren der Stacks in den Hot-Standby gegenüber einem vollständigen Herunterfahren vorzuziehen, da ein manueller Kaltstart mit ca. 30 min deutlich länger als das Hochfahren aus dem Hot-Standby benötigt. Im Standby werden die Betriebsparameter Temperatur und Druck aufrechterhalten und verkürzen deshalb die Aktivierungszeit. Allerdings erfordert dies eine dauerhafte zusätzliche Energiezufuhr. Eine minimale Basislast von ca. 10 % erlaubt reibungslose Lastwechsel und Störungen des Systems werden gegenüber einem Hochfahren von 0 % Last vermieden (Air Liquide 2021b). Unterhalb dieser Auslastung tritt eine erhöhte Diffusion von Wasserstoff durch die Membran auf (bis 4 % H₂ in O₂), wodurch die Notabschaltungseinrichtung der Anlage aktiviert wird (Wolf 2022).

3.2.8.3 Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE)

Die HTE kann im Lastbereich von 5–100 % betrieben werden (Sunfire 2021a). Ein Überlastbetrieb ist nicht möglich. Eine Temperatur von 600 °C sollte nicht unterschritten werden, um ein ausreichend schnelles Anfahren aus dem Stand-by-Zustand zu ermöglichen (Smolinka et al. 2011). Weiterhin gibt es für eine HTE-Zelle drei mögliche Betriebsmodi: sie kann im exothermen, endothermen oder thermoneutralen Modus betrieben werden. Im thermoneutralen Betriebsmodus ist die in der Elektrolysereaktion verbrauchte Wärme genauso so hoch wie die irreversiblen Wärmeverluste (z. B. Ohmsche Verluste) der Anlage. Im endothermen (exothermen) Betriebsmodus sind die irreversiblen Wärmeverluste kleiner (größer) als die durch Elektrolyse verbrauchte Wärme. Lastwechsel sowie An- und Abfahren sind mit temperaturbedingten mechanischen Spannungen verbunden und erfordern eine gute Temperaturregelung. Dies kann beispielsweise über die Heißluftzufuhr erfolgen, was jedoch mit erhöhtem Energieverbrauch des Heißluftgebläses verbunden ist. Alternativ kann ein lastflexibler Betrieb ohne wesentliche Temperaturschwankungen durch ON/OFF-Wechsel realisiert werden. In diesem Ansatz erfolgt der Betrieb der Elektrolysezelle im ON-Modus bei einer Spannung $U_{\text{Zelle}} \approx U_{\text{th}}$, wobei U_{th} die Spannung darstellt, bei der sich die Elektrolysezelle im thermoneutralen Betrieb befindet (Abbildung 24).

Abbildung 24: ON/OFF-Betrieb einer HTE-Zelle über die Stromstärke – thermoneutraler Modus.



I = Stromstärke; U_{th} = Thermoneutrale Spannung; P_{th} = Thermoneutrale Wärmeleistung; OCV = Leerlaufspannung (engl. Open Circuit Voltage). Quelle: Nach (Schefold et al. 2020).

Durch das An- und Ausschalten einer variablen Anzahl von Stacks im Gesamtsystem ist eine quasi-kontinuierliche Variation der eingespeisten elektrischen Leistung möglich. Im Testbetrieb über 8.700 h mit 80.000 ON/OFF-Wechseln und 5.800 h stationärem Betrieb betrug die Spannungsdegradationsrate 0,4 % / 1.000 h. Das bedeutet über einen Zeitraum von 1.000 Betriebsstunden war eine Spannungszunahme um 0,4 % zu beobachten. Zum Vergleich: bei einem der längsten Betriebstests im stationären Betrieb über 23.000 h wurde bisher eine Spannungsdegradationsrate von 0,57 % / 1.000 h gemessen (Schefold et al. 2020).

Ein neuartiger Ansatz nutzt die Möglichkeit, HTE-Stacks in den Brennstoffzellenmodus wechseln zu können und steuert die Temperatur durch schnelle Wechsel zwischen Elektrolyse- und Brennstoffzellenmodus. Dabei wird das Stack in einem sog. AC/DC-Betriebsmodus gefahren, d. h. der zur Elektrolyse angelegte Gleichstrom mit Wechselstrompulsen überlagert (Skafta et al. 2022). Insgesamt zeigen Betriebstests mit häufigen Lastwechseln, dass ein lastflexibler Betrieb

gut möglich ist und nicht zu verstärkter Degradation der Stacks gegenüber dem stationären Betrieb führt (Rao et al. 2020; Schäfer et al. 2021).

3.2.8.4 Ökonomische Aspekte der Wasserstoffspeicherung

Werden Elektrolyseure flexibel betrieben, so könnte eine Wasserstoffspeicherung als Puffer an weiterverarbeitenden Standorten notwendig werden – sofern H₂ nicht direkt aus dem Gasnetz bezogen wird. Bisher wird Wasserstoff hauptsächlich als Gas oder Flüssigkeit in Tanks für mobile und stationäre Anwendungen im kleinen Maßstab gespeichert. Die Wahl eines angemessenen Speichermediums hängt laut (IEA 2019) vom Speichervolumen, der Speicherdauer, der benötigten Bereitstellungsgeschwindigkeit und geographischen Gegebenheiten ab. Generell gilt, dass für eine kurzfristige Speicherung und kleine Maßstäbe Speichertanks besser geeignet sind; für große Mengen und lange Dauer eine geologische Speicherung bevorzugt werden sollte (IEA 2019).

Speichertanks

An Produktionsstandorten werden Speichertanks für eine kurzfristige Zwischenspeicherung von Wasserstoff (oder ein Anschluss an ein Wasserstoffnetz) nötig sein. Neben genehmigungsrechtlichen Fragen spielen dabei besonders Investitionskosten eine Rolle. Ziel ist eine möglichst große Flexibilisierung bei möglichst geringen Kosten. Wasserstoff wird entweder gasförmig oder flüssig gespeichert.

Gasflaschen können je nach intendierter Tragfähigkeit und Material in verschiedene Typen unterschieden werden. Flaschen des Typ I bestehen vollständig aus Metall, Flaschen des Typ IV z. B. aus verstärkten Carbonfasern, Polymeren und Kompositmaterialien.

Je nach Druckniveau variieren die Kosten für die Gasspeicher. Kostenschätzungen (Stand 2013) gehen von 600 \$ / kg bei 160 bar, 1.100 \$ / kg bei 430 bar und 1.450 \$ / kg bei 860 bar aus (USDRIIVE 2013). Dabei ist die Energiedichte bei 700 bar mit knapp 4,8 MJ / Liter relativ gering. Ein typischer industrieller Typ I Zylinder fasst knapp 0,6 kg H₂ bei 156 bar und hat ein Volumen von 54 Litern. Typ IV Zylinder der Firma (MAHYTEC 2022) fassen z. B. 4,2 kg H₂ bei 60 bar in einem Volumen von 850 Litern oder 9,5 kg H₂ bei 500 bar in einem Volumen von 300 Litern.

Angeboten werden auch Gasspeicher-Bündel, bestehend aus 12 Druckgasflaschen mit einem Speichervolumen von je 50 Litern. Die Speicherkapazität beträgt 106 m³ (9 kg bzw. 318 kWh) bei 200 bar Druck oder 151 m³ (12,7 kg bzw. 453 kWh) bei 300 bar Druck. Kosten eines solchen Bündels liegen (in befülltem Zustand) bei 8.500–12.000 € (Gasido 2023).

Flüssigtanks sind zur Reduktion der Oberfläche meist sphärisch oder zylindrisch und haben deutlich größere Volumina. Kapazitäten reichen von 5.700–95.000 Liter. Die Verdampfungsrate pro Tag von flüssigem Wasserstoff ist abhängig vom Speichervolumen und beträgt knapp 0,4 % bei 50 m³, 0,2 % bei 100 m³ und <0,06 % bei 20.000 m³ (USDRIIVE 2013). Die NASA betreibt z. B. einen Flüssigtank mit einem Außendurchmesser von 20 m und einem Füllvolumen von 3.800 m³. Die Speicherdauer für Wasserstoff beträgt mehrere Jahre bei einer Verdampfungsrate von unter 0,03 % / Tag. Angaben zum Investitionsvolumen des Speichers und auch eines neu gebauten Speichers der NASA sind bisher nicht öffentlich verfügbar (Fesmire und Swanger 2021; Swanger 2022).

In einer Studie zu flexiblen Wasserstoff-Wertschöpfungsketten setzen (Reuß et al. 2017) für typische Gasspeichertanks mit einem Druck von 15–250 bar Investitionskosten in Höhe von 500 € / kg H₂ an. Die Kosten nach (Gasido 2023) betragen dagegen um die 1.000 € / kg H₂. Speicher für flüssigen Wasserstoff bei einem Druck von 1 bar kosten dagegen nur 25 € / kg H₂. Die OPEX liegen bei 2 % im Jahr.

Für die Flexibilisierung in der Wasserstoffwertschöpfungskette sind demnach Flüssigtanks am besten geeignet (wenn kein Gasnetzanschluss für Einspeisung und Versorgung vorhanden ist). Ein Elektrolyseur mit einer Leistung von 50 MW kann bis zu 20 t H₂ pro Tag produzieren. Um beispielsweise ein Flexibilitätspotenzial von einer Tagesproduktion durch Flüssigspeicher zu erreichen, wären damit bis zu 500.000 € an zusätzlichen Investitionskosten für Tanks nötig. Hinzu kommen die Aufwendungen zur Verflüssigung von Wasserstoff und weitere Betriebskosten. Eine H₂-Verflüssigungsanlage mit einer Kapazität von 50 t am Tag benötigt nach (Reuß et al. 2017) ein Investment von 105 Mio. €. Bezogen auf eine Anlage mit 20 t am Tag entspricht dies ca. 57 Mio. €. Die OPEX liegen bei 8 % im Jahr. Der zusätzliche Energiebedarf liegt bei ca. 6,8 kWh / kg H₂ für die Verflüssigung, dabei gehen 1,65 % H₂ verloren.

Die Firma Linde realisiert im Verbundprojekt „Energiepark Mainz“ einen Wasserstoffspeicher mit einer Kapazität von 1.000 kg H₂ (Linde Gas 2022). Angaben zur Speichertechnik sind bisher nicht verfügbar.

Kavernenspeicher und Porenspeicher

Für die geologische Speicherung eignen sich Kavernenspeicher und Porenspeicher. Laut (DVGW 2022b) sind alle in Deutschland liegenden Kavernenspeicher geeignet, um bis zu 100 % reinen Wasserstoff zu speichern. Bei Porenspeichern kommen nur vier von 16 Speichern in Frage. Insgesamt beträgt die Speicherkapazität demnach 32,4 TWh. Der zukünftige Kapazitätsbedarf bei einer THG-Neutralität liegt laut Langfristszenarien des BMWK bis 2050 bei 47–73 TWh für die Speicherung von Wasserstoff.

Umstellungskosten von Erdgas auf Wasserstoff werden laut (DVGW 2022b) auf 45 Mio. € pro Kavernenspeicher und 46,5 Mio. € für Porenspeicher beziffert. Neubaukosten für Kavernenspeicher liegen bei bis zu 277 Mio. € pro Speicher. Bis zum Jahr 2050 könnten so bis zu 12,8 Mrd. € an kumulierten Investitionen nötig sein. Die spezifischen Kosten liegen damit bei 174 Mio. € / TWh gespeichertem Wasserstoff (17,4 ct / kWh).

Für die Flexibilisierung von Elektrolyseuren bei begrenzter Stromverfügbarkeit werden geologische Speicher wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dafür müssten Anlagen an ein entsprechendes Wasserstoffnetz angebunden werden und Speicherkapazitäten abrufbar sein. Das Projekt „Concrete Chemicals“ von CEMEX in Rüdersdorf sieht bspw. vor eine Kaverne als Zwischenspeicher für Wasserstoff zu nutzen (Kuhn 2021). Bei einer großen Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom könnten dafür Produktionsüberschüsse eingespeist werden. Wie sich letztlich die Kosten für die Speicherung pro Kilogramm eingespeisten Wasserstoff bilden, ist nicht geklärt.

Fazit

Die Flexibilisierung durch Wasserstoffspeicherung bei der Vorort-Kombination der Elektrolyse mit den industriellen Folgeprozessen ist zusammenfassend betrachtet teuer. Ohne entsprechende regulatorische Maßnahmen und Vergütungsmöglichkeiten werden größere Investitionen in Flüssigtanks oder geologische Speicher von den einzelnen Industrieunternehmen höchstwahrscheinlich nicht vorgenommen. Wenn Wasserstoff zwar flexibel produziert aber nur schlecht in großen Mengen gespeichert werden kann, so müssen nachfolgende Prozesse der Wasserstoffwertschöpfungskette ebenfalls mit einer fluktuierenden Versorgung betrieben werden können. Mit Blick auf eine gesamtsystemische Energieversorgung aller Anwendungsbereiche müssen die Speicheroptionen in den Rahmenbedingungen für die Unternehmen der Energiewirtschaft entsprechend gestaltet werden. Dies macht ergänzend deutlich, dass durch die Aufgabenteile in der Energieversorgung der Anschluss an ein

Wasserstoffgasnetz und damit das Nutzen der Speicherkapazitäten im Gesamtsystem, eine wertvolle Option ist.

3.2.9 Umweltentlastungspotenziale der Wasserelektrolyse

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Bislang erfolgt die Herstellung von Wasserstoff größtenteils durch Dampfreformierung von Methan. Durch die Wasserelektrolyse kann die Herstellung von Wasserstoff defossilisiert werden. Beim Einsatz regenerativer Energien wird auch die Energiebereitstellung defossilisiert, sodass eine vollständig dekarbonisierte Produktion von Wasserstoff prinzipiell möglich ist.

Umweltentlastungspotenziale

Tabelle 20: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Wasserelektrolyse gegenüber der Dampfreformierung.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 3.2, 3.2.1.5, 3.2.2.5 und 3.2.3.5.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Wasser	Umweltentlastungspotenzial durch Substitution von Methan. Erneuerbarer Rohstoff und aus vielseitigen Quellen (Grundwasser, Abwasser, Meerwasser) zu gewinnen. Je nach Elektrolasetechnik höhere Anforderungen an die Reinheit, Wasseraufbereitung ist allerdings kein technisches Problem. Bedarf vor Aufbereitung ca. 17 kg H ₂ O / kg H ₂ .
	Edelmetalle	Umweltbelastungspotenzial durch erhöhten Bedarf bei PEM und HTE für kritische Edelmetalle. Mögliche negative Effekte (lokal) durch verstärkten Abbau.
Emissionen	Treibhausgase	Umweltentlastungspotenzial durch Vermeidung von Treibhausgasen, vor allem CO ₂ .
	Wasserstoff	Umweltbelastungspotenzial durch H ₂ -Emissionen im Umfang von 1–2 %. H ₂ wirkt als indirektes Treibhausgas, Emissionen sollten möglichst reduziert oder vollständig vermieden werden. Bei einer Elektrolyseleistung von z. B. 100 TWh (ca. 3 Mt H ₂) entstünden Emissionen in Höhe von 30–60 kt H ₂ bzw. 150–660 kt CO ₂ -Äq. (siehe Kapitel 3.2 und 3.2.7).
	Sauerstoff	Kein Umweltentlastungspotenzial durch Emissionen von Sauerstoff. Weder positive noch negative Effekte zu erwarten.
	Edelmetalle	Umweltentlastungspotenzial durch Reduktion des Energiebedarfs der Elektrolysezellen. Edelmetalle erhöhen die Effizienz.
Abfälle	KOH-Lösung, Elektrodenmaterialien, Membranen	Umweltentlastungspotenzial durch Minderung der Abfallmengen im Gesamten. KOH-Lösungen (AEL) müssen nur alle 10 Jahre gewechselt werden, Elektrodenmaterialien und Membranen je nach Lebensdauer der Stacks. Sonst keine Abfälle im Prozess.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom (3,6–6,5 kWh / Nm ³ H ₂ je nach Technik). Effizienz der Elektrolyse maßgeblicher Faktor für die Steigerung des Potenzials. Umweltauswirkungen hauptsächlich strombedingt. Bei der Dampfreformierung liegt der Energiebedarf bei 5,56–8,33 kWh /

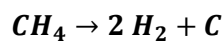
Kategorie	Aspekte	Bewertung
	Wärme	kg H ₂ aus dem Feedstock Methan und 0,2–0,4 kWh Strom / kg H ₂ zur Produktion. Umweltentlastungspotenzial bei Nutzung von Restwärme für HTE. Dabei deutliche Effizienzsteigerung gegenüber AEL und PEM.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

3.3 Methanpyrolyse

3.3.1 Verfahrensbeschreibung

Die Methanpyrolyse ist ein chemisches Verfahren bei dem Erdgas bzw. Methan in seine Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff gespalten wird. Die Reaktionsgleichung der Umwandlung lautet:



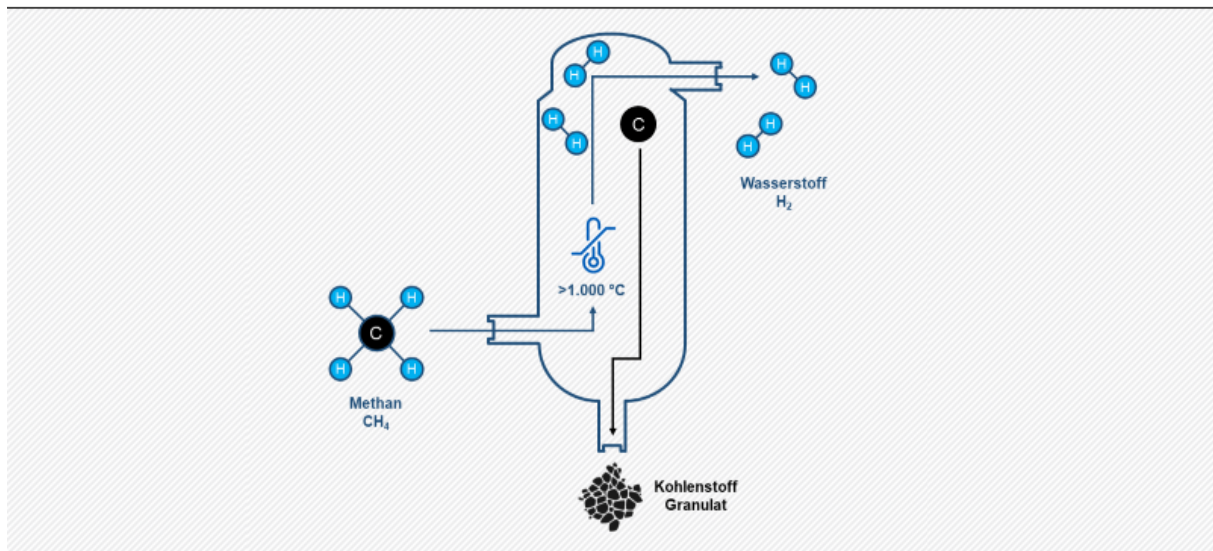
Pro Tonne Methan können so stöchiometrisch bis zu 250 kg H₂ und 750 kg fester Kohlenstoff erzeugt werden. Die Pyrolyse ist ein thermisches, katalytisches oder nicht-katalytisches Verfahren, das bei Temperaturen oberhalb von 1.000 °C abläuft. Die Reaktionsenthalpie ist mit +37 kJ/mol H₂ – im Gegensatz zur Wasserelektrolyse (285 kJ/mol) – relativ klein; der thermodynamische Aufwand ist damit um bis zu 87 % geringer. Im Vergleich zur Dampfreformierung wird überdies kein CO₂ gebildet, wodurch die Methanpyrolyse viel CO₂-emissionsärmer operieren kann. Emissionen durch Methanleckagen und der Bildung von Nebenprodukten können jedoch weiterhin entstehen.

Basierend auf der Art der Methanzeretzung kann die Pyrolyse in drei Techniken eingeteilt werden (Schneider et al. 2020a; b):

► Thermische Pyrolyse

In einem Wanderbettreaktor wird Methan kontinuierlich von unten in den Reaktor eingeleitet, während Kohlenstoff-Granula im Gegenstrom von oben durch den Reaktor herunterrieseln (Abbildung 25). Die Temperatur im Reaktor liegt bei bis zu 1.400 °C, wodurch das einströmende Gas zunächst vom herabfallenden Kohlenstoff vorgewärmt wird, welcher in der Reaktionszone durch Elektroden direkt beheizt wird. Die Zersetzung findet an den Kohlenstoffpartikeln statt, an denen sich der Kohlenstoff ablagert; das heiße Wasserstoffgas verlässt den Reaktor am oberen Ende. Abhängig von der gewünschten H₂-Qualität wird das Produktgas durch Druckwechseladsorption gereinigt und ggf. weitere Nebenprodukte durch eine Abkühlung bzw. Wärmerückgewinnung des Gases auskondensiert. Der Kohlenstoff kann als Feststoff relativ einfach separiert werden und ein Teil dessen wird in einem Kreislauf zurück in den Reaktor geführt.

Abbildung 25: Reaktorschema der thermischen Pyrolyse.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Eine weitere Möglichkeit der Wärmeübertragung besteht in der Nutzung von Blasensäulenreaktoren, in denen Methan durch flüssiges Zinn strömt (Flüssigmetall-Reaktor) und bei 1.200 °C zersetzt wird. Der abgeschiedene Kohlenstoff schwimmt auf der Oberfläche und kann anschließend abgeschöpft werden.

► Katalytische Pyrolyse

Die katalytische Pyrolyse läuft in mehrstufigen Flüssigbettreaktoren ab, in denen Methan von unten eingeleitet wird und einen Druckgradienten von 12 bar, 4 bar und 1 bar Druck bei 850 °C durchläuft. Der Eisenerzkatalysator (Fe₂O₃/Fe₃O₄) läuft im Gegenstrom von oben nach unten hindurch und wird gemeinsam mit dem entstehenden Kohlenstoff abgetrennt. Das Produktgas wird gefiltert, nicht reagiertes Gas recycelt und Wasserstoff durch Druckwechseladsorption gereinigt. Der Methanumsatz liegt bei 92 %. Als Katalysator kann auch Kohlenstoff fungieren.

► Plasmapyrolyse

Die Plasmapyrolyse nutzt elektrische Energie in Form von Mikrowellen zur Erzeugung eines thermischen Wasserstoff-Plasmas mit Temperaturen bis zu 2.100 °C. Das Plasma zersetzt Methan in Wasserstoff und Kohlenstoff, die am unteren Ende des Reaktors austreten. Dort wird der feste Kohlenstoff durch einen Filter abgetrennt. Teile des nicht reagierten Gases können in den Reaktor zurückgeführt werden. Kombinierte Prozesse mit metallischen Katalysatoren sind ebenfalls möglich. Methan strömt zunächst durch ein Nickelkatalysator-Festbett, das durch Mikrowellen auf 300–650 °C erwärmt wird (Galanov et al. 2011). Mikroentladungen zwischen den Katalysatorpartikeln begünstigen die Zersetzung, die im Verlauf der weiteren Reaktion im Plasmareaktor vollständig abläuft. Kohlenstoff und H₂ werden anschließend durch einen Filter separiert.

3.3.2 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Ein Überblick über Projekte zur Methanpyrolyse ist in (Schneider et al. 2020a) sowie in (Timmerberg et al. 2020) zu finden und in Tabelle 21 aufgeführt. Als Zielprodukt wird nicht in allen Projekten Wasserstoff angegeben, da die Methanpyrolyse auch mit dem Ziel durchgeführt wurde, amorphen Kohlenstoff („Carbon Black“, siehe Kapitel 5) oder Kohlenstoffnanoröhrchen

herzustellen. Plasmaverfahren wurden aufgrund von unzureichender Produktqualität des Thermalrußes, wegen Insolvenz oder ohne Angabe von Gründen nicht weiter verfolgt, die katalytische Pyrolyse wird erst seit 2010 wieder weiterentwickelt (Schneider et al. 2020b).

Tabelle 21: Vergangene und aktuelle Projekte zur Methanpyrolyse (Stand 2020).

Prinzip	Entwickler/ Betreiber	Zielprodukt	Zeitraum	Status	TRL
Thermisch	BASF, Linde, ThyssenKrupp	H ₂	2012–	Laboranlage, Pilotanlage realisiert ¹	6
Thermisch	KIT / IASS ²	H ₂	2013–	Labor, F&E für Prozessentwicklung	3
Plasma	Kvaerner, CB&H	Kohlenstoff	1992–2003	Pilotanlage, Scale-up	6
Plasma	Kvaerner, Karbomont Plant	Kohlenstoff	1997–2003	Produktionsanlage, außer Betrieb, abgebaut	8
Plasma	Monolith Materials, Seaport Plant	Kohlenstoff	2014–2018	Pilotanlage, abgebaut mit anschließendem Scale-Up	6
Plasma	Monolith materials, Olive Creek Plant	Kohlenstoff	2016–	Produktionsanlage, Vervollständigung 2020 abgeschlossen, in Betrieb	8
Plasma	Atlantic hydrogen, Carbonsaver	H ₂ /CH ₄ -Mix	2005–2015	Pilotanlage, Projekt wegen Insolvenz gestoppt	5
Katalytisch/ Plasma	Tomsk Universität, TOMSK-GAZPROM	H ₂	2008–	Labormaßstab	3
Katalytisch	UOP, HYPRO Process	H ₂	1963	Labormaßstab, gestoppt	4
Katalytisch	Florida Solar Energy Center	H ₂	2003–2005	Labormaßstab	3
Katalytisch	Hazer Group	H ₂	2010–	Labormaßstab, Anlage 2022 fertiggestellt ³	3
Nicht-Plasma (Mikrowelle)	GasPlas	H ₂	-	-	-
Thermisch	EGT Enterprises	H ₂ / Kohlenstoff	-	Demonstrationsanlage angekündigt	-
Katalytisch	Carbotopia	H ₂ / Kohlenstoff	2010–2011	Pilotanlage	-

¹ (BMBF 2017). ² Seit 2020 entwickelt das KIT ein Verfahren zusammen mit der Firma Wintershall Dea (KIT 2020). ³ (Gillespie 2023). Quelle: (Schneider et al. 2020a; b; Timmerberg et al. 2020).

3.3.3 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Im Gegensatz zu Elektrolyseuren handelt es sich bei Pyrolyseanlagen um zentralisierte Systeme (keine Container-Anlagen), die mit einer nominellen Kapazität aufgebaut werden und daher nicht modular bzw. beliebig skalierbar sind. Eine Integration in bestehende Produktionsstandorte sowie Industriestandorte mit erhöhten Wasserstoffbedarf ist denkbar, beispielsweise zur Erzeugung von CO und Synthesegas durch Reverse-Wasser-Gas-Shift (RWGS) oder zur Direktreduktion von Eisen (DRI). Ersetzt eine Pyrolyseanlage einen Dampfreformer, der (in Kombination mit einer Ammoniaksynthese) zusätzlich CO₂ für eine nachgeschaltete Harnstoffsynthese bereitstellt, so muss dieses CO₂ zusätzlich zugeführt werden (Kapitel 8.2). Informationen über die Anlaufzeit eines Methanpyrolysereaktors sind nicht gegeben, es ist jedoch anzunehmen, dass das Erreichen von Betriebstemperaturen oberhalb von 850–1.400 °C einige Zeit benötigt und die Anlage daher nicht flexibel ein- und ausgeschaltet werden kann. Daher ist eine breite Verfügbarkeit bzw. eine sichere permanente Versorgung mit EE-Strom Voraussetzung für einen umweltschonenden Betrieb. Wärmeenergie aus dem heißen Produktgas sollte soweit wie möglich zurückgewonnen und innerhalb des Prozesses oder gekoppelt mit anderen Prozessen genutzt werden.

3.3.4 Technologieparameter

Ausführliche Technologieparameter für die thermische Methanpyrolyse²⁵ mit elektrischer Wärmebereitstellung sind in Tabelle 22 gegeben (Geres et al. 2019). Der stöchiometrische Methanbedarf von 4 t / t H₂ wird durch Prozessverluste und einen unvollständigen Umsatz um weitere 0,5 t erhöht. Er liegt im Vergleich zur Dampfreformierung mit 2,40–3,10 kg CH₄ / kg H₂ höher, da bei SMR auch Wasserstoff aus Wasser gewonnen wird.

Durch die Verbrennung von Purge-Gasen, Methan und Nebenprodukten entstehen Emissionen in Höhe von 0,26 t CO₂-Äq. In entspricht dies in etwa der Emissionsmenge von 0,3 t CO₂ in der Verkokungsanlage. Bei der Förderung von Methan werden zusätzlich 1,84 t CO₂-Äq. freigesetzt (Machhammer et al. 2016). Die Höhe dieser Emissionen variiert allerdings je nach Förderland, -technik, Erdgasquelle und Transportweg (IEA 2023).

Tabelle 22: Prozessparameter der thermischen Pyrolyse.

Parameter	Menge	Einheit
Methanbedarf stöchiometrisch	3,98–4	t CH ₄ / t H ₂
Methanverluste (zusätzlicher Bedarf)	0,5	t CH ₄ / t H ₂
Strombedarf Beheizung und Kompression	9,5	MWh / t H ₂
Kohlenstoff als Koppelprodukt	3,3	t C / t H ₂
CO ₂ -Emissionen aus Methanverlust durch Verbrennung	Max. 0,26	t CO ₂ / t H ₂
CO ₂ -Emissionen aus Strom (Projektion 2020)	4,56	t CO ₂ / t H ₂
CO ₂ -Emissionen aus Strom (Projektion 2050)*	0,0	t CO ₂ / t H ₂

* Kein LCA-Strommix, siehe auch Abbildung 22. Quelle: Nach (Geres et al. 2019).

Eine Auflistung von Parametern verschiedener Techniken mit elektrischer Beheizung sowie der Nutzung von Wärme durch Verbrennung von Methan sind in Tabelle 23 nach (Timmerberg et al. 2020) zusammengefasst. Ein Methanbedarf von 222,1 MJ / kg H₂ entspricht dem stöchiometrischen Bedarf von 4 kg Methan mit einem oberen Heizwert (HHV) von 55,5 MJ / kg.

²⁵ Ohne Spezifikation weiterer technischer Parameter.

Ein höherer Bedarf resultiert aus der Energiebereitstellung oder dem unvollständigen Umsatz zu Wasserstoff.

Als Nebenprodukt entsteht Kohlenstoff, der ggf. als Industrieruß genutzt werden kann. Die Herstellung von Industrieruß wird in Kapitel 5 genauer behandelt.

Tabelle 23: Prozessparameter ausgewählter Pyrolyseverfahren für die Herstellung von Wasserstoff.

Reaktor-konzept	Katalysator	Wärme-quelle	Kapazität (kg H ₂ / Tag)	C-Ausbeute (kg C / kg H ₂)	Strombedarf (kWh / kg H ₂)	Methanbedarf (MJ / kg H ₂)
TP	-	TP	88.668	3,0	12,2	222,1
TP	-	TP	1.914	3,1	16,1	304,8
TP	-	TP	4.000	3,0	14,3	223,5
TP	-	TP	18.263	3,0	17,8	223,5
TP	-	TP	13.683	2,8	11,7	222,1
TP	-	TP	402.901	3,0	11,1	242,3
FM	-	EA	547.945	3,0	14,3	222,1
FM	Ni-Bi	CH ₄	273.973	3,0	-0,5	272,7
FBR	Nickel	CH ₄	253.950	3,0	2,3	332,5
GR	-	CH ₄	26.344	3,0	0,0	306,3

TP = Thermisches Plasma; FM = Flüssigmetall-Reaktor (thermisch oder katalytisch); FBR = Flüssigbettreaktor (katalytisch); GR = Gasreaktor (thermisch); EA = Lichtbogen (Electric Arc). Quelle: Nach (Timmerberg et al. 2020).

3.3.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Die Pyrolyse nutzt Methan (Kapitel 8.8) als Rohstoff und H₂-Quelle. Dieses kann entweder aus biogenen Quellen, z. B. durch Vergärung in einer Biogasanlage entstehen, oder fossilen Ursprungs sein, also aus Erdgas stammen. Zudem besteht die Möglichkeit zur Methansynthese mittels Sabatier-Verfahren. Eine Kombination der Methansynthese aus Wasserstoff und einer anschließenden Methanpyrolyse zu Wasserstoff ist nur hinsichtlich spezieller Wasserstofftransport Szenarien relevant, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Der Methanbedarf liegt laut (Geres et al. 2019) bei ca. 4,5 kg CH₄ / kg H₂, stöchiometrisch etwa bei 4 kg CH₄ / kg H₂. Er liegt im Vergleich zur Dampfreformierung (2,40–3,10 kg CH₄ / kg H₂) höher, da bei SMR auch Wasserstoff aus Wasser gewonnen wird.

In den bisher genannten Studien und Quellen wird kein besonderer Rohstoffbedarf für die Methanpyrolyse angeführt. Der Anlagenbau erfordert herkömmliche Infrastrukturmaterialien wie Aluminium, Stahl und Zement. Bislang bekannte geeignete Katalysatoren sind gut verfügbare Metalle wie Aluminium, Eisen und Nickel und keine Edelmetalle oder kritischen Rohstoffe nach CRM-Liste der EU-Kommission (Europäische Kommission 2020). Das Recycling kann nach aktuellem Stand der Technik erfolgen. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen werden allerdings widerstandsfähige Materialien für die Reaktoren benötigt. Darunter fällt beispielsweise INCONEL® 617, eine Legierung aus Nickel, Chrom, Kobalt und Molybdän für die katalytische Pyrolyse (Hazer Group 2022). Zur Plasma- und thermischen Pyrolyse liegen keine Informationen hinsichtlich des Rohstoffbedarfs vor.

Nicht reagiertes Methan, das den Reaktor verlässt, kann recycelt werden und in den Reaktor zurückgeführt werden. Ein kleiner Teil des Produktgases enthält Nebenprodukte und wird in den meisten Fällen verbrannt. Zur Art und Menge der Nebenprodukte liegen keine Informationen vor, wobei mechanistische Betrachtungen die Bildung von Ethen, Ethan, Propylen, Propan und höherwertigen Kohlenwasserstoffen vorhersagen (Chen et al. 1976; Sánchez-Bastardo et al. 2021). Die Verbrennung führt zu Emissionen von CO₂ und anderen Substanzen, vermeidet jedoch die Freisetzung von weiterem Methan in die Umwelt. Produzierter Kohlenstoff, der nicht der gewünschten Qualität entspricht (vgl. Kapitel 5.2), kann ebenfalls energetisch genutzt werden, um beispielsweise Prozesswärme bereitzustellen, erzeugt dadurch jedoch zusätzliche CO₂-Emissionen.

Direkte und indirekte Emissionen

Die in den Studien genannten Umweltaspekte beziehen sich meist ausschließlich auf das THG-Minderungspotenzial. So wird in (Geres et al. 2019) von Methanverlusten in Höhe von 0,5 t CH₄ / t H₂ ausgegangen, die zu CO₂-Emissionen von bis zu 0,26 t CO₂ / t H₂ führen sollen²⁶. Weitere 4,56 t CO₂-Äq. / t H₂ resultieren aus den indirekten Emissionen der Strombereitstellung (Projektion 2020), dessen Anteil stark abhängig vom Anteil erneuerbarer Energien im Strommix ist. Bis 2050 wird davon ausgegangen, dass der Strom emissionsfrei erzeugt werden kann und somit keine energiebedingten Emissionen entstehen. Allerdings besitzen auch EE-Anlagen einen – wenn auch geringen – THG-Einfluss, sodass diese Annahme nicht einfach übernommen werden sollte.

In der Studie (ICCA 2019) wird für die Methanpyrolyse ein weltweites CO₂-Minderungspotenzial von 110 Mt CO₂-Äq. / a bis 2050 angegeben. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Minderungspotenzial für die Produktion von Wasserstoff dem Energiesektor angerechnet werden kann (z. B. durch die Nutzung als Treibstoff). Der H₂-Bedarf soll bis 2050 auf 108 Mt/a steigen, die weltweite Bereitstellung von H₂ aus Pyrolyse beträgt dabei 24 %. Ferner wird von einem konventionellen Energiemix ausgegangen, der zugrunde gelegte spezifische CO₂-Ausstoß der Pyrolyse liegt bei 4,4 t CO₂-Äq. / t H₂ im Gegensatz zu 8,9 t CO₂-Äq. / t H₂ für die Dampfreformierung. Zum Verbleib des abgeschiedenen Kohlenstoffs werden keine Aussagen getroffen, für eine THG-Minderung sollte jedoch eine dauerhafte Speicherung erfolgen. Die in (Timmerberg et al. 2020) genannten THG-Emissionen belaufen sich je nach Reaktortyp und Energiequelle auf 6–14 kg CO₂-Äq. / kg H₂ bei der Nutzung von erneuerbaren Energien (untere Grenze) bzw. Methan als Brennstoff (obere Grenze). Emissionen der Energiebereitstellung sind dort eingerechnet. Andere Emissionen und Umweltwirkungskategorien wurden in diesen Studien nicht betrachtet.

Da Methanemissionen bei Nutzung von Erdgas entlang der Vorkette mit einem Beitrag von bis zu 96 % (je nach Förderland, -technik, Erdgasquelle und Transportweg) einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtemissionen der Pyrolyse haben, ist eine entsprechende Reduktion von Vorkettenemissionen von Vorteil für die THG-Bilanz (Timmerberg et al. 2020). Die Abhängigkeit von der Vorkette ist bei der Pyrolyse zudem größer als bei der Dampfreformierung, da mehr Methan benötigt wird und Methanemissionen aufgrund der geringeren Gesamtemissionen (prozessbedingt + Vorkettenemissionen) stärker ins Gewicht fallen (Timmerberg et al. 2020). Grund hierfür ist auch das hohe THG-Potenzial von Methan in einem Zeitraum von 20 bzw. 100 Jahren (GWP₂₀ = 86 kg CO₂-Äq. / kg ; GWP₁₀₀ = 30 kg CO₂-Äq. / kg) bei Freisetzung in die Atmosphäre (IPCC 2013).

²⁶ Würden 0,5 t Methan verbrannt, so ergeben sich stöchiometrische CO₂-Emissionen in Höhe von 1,4 t, eine direkte Emission des Methans mit einem Emissionsfaktor von 30 entspräche 15 t CO₂-Äquivalenten (IPCC 2013).

Aktuelle Studien legen nahe, dass die bisher angenommenen THG- und Methanemissionen der Erdgas- und Erdölförderung deutlich unterschätzt wurden (Hmiel et al. 2020; IEA 2020a; Meili et al. 2021). Für den deutschen Erdgasmix steigen die THG-Emissionen demnach von 0,49 kg CO₂-Äq. / Nm³ (ecoinvent 3.8) auf 0,57 kg CO₂-Äq. / Nm³ (ecoinvent 3.9.1). Der Anteil der Methanemissionen in der Erdgasförderung lag in der vorigen Version der Datenbank bei 187 g CO₂-Äq. / Nm³ und stieg nach dem Update der Daten auf 293 g CO₂-Äq. / Nm³ (Moreno Ruiz et al. 2022). Außer Erdgas könnte bei Elektrifizierung von Steamcrackern auch das nicht mehr zur Befeuerung der Öfen benötigte Methan oder Biogas genutzt werden (siehe auch Kapitel 6.4.4), wobei die entsprechenden Mengen sehr begrenzt sind.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern wurden in der Literatur keine Informationen gefunden. Die Entstehung von Abfällen wird vor allem dadurch bestimmt, welcher Teil des entstehenden Kohlenstoffs als Produkt verwertet werden kann. In der Vergangenheit wurden einige Pyrolyseprojekte aufgrund ungenügender Qualität des Kohlenstoffs aufgegeben. Daraus lässt sich schließen, dass auch die Gewinnung eines wertvollen Nebenproduktes weitere Aufwendungen und optimierte Reaktionsbedingungen benötigt. Mit Blick auf die hohen Prozesstemperaturen kann auch darauf geschlossen werden, dass ein gewisser Kühlwasserbedarf nötig ist. Wasserverluste würden demnach durch Verdampfen von Kühlwasser entstehen. Da die Produkte Wasserstoff und Kohlenstoff jeweils gasförmig und fest vorliegen, ist eine einfache Abtrennung durch Filtration gewährleistet. Wasserstoff kann durch Druckwechseladsorption aufbereitet werden; ein Wasserbedarf hierfür ist nicht nötig, womit auch kein Abwasser entsteht.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz für die Pyrolyse kann auf Basis erneuerbarer Energien in Form von Strom erfolgen, aber auch durch die Verbrennung von Methan (Heizwert ca. 50 MJ / kg). Der stöchiometrische Bedarf von 4 t CH₄ / t H₂ liefert bereits 200 MJ bzw. 56 MWh an Energie auf stofflicher Basis.

Für eine umweltschonendere Produktion von Wasserstoff wird hier insbesondere die elektrische Energiezufuhr betrachtet. Diese wird zur Erzeugung eines thermischen Plasmas oder einer Lichtbogenentladung benötigt, um die hohen Reaktionstemperaturen von 1.000–2.100 °C zu erzeugen. Der elektrische Energiebedarf in (Machhammer et al. 2016) und (Geres et al. 2019) liegt bei 7,2–9,5 MWh / t H₂. Die in (Timmerberg et al. 2020) angegebene Bandbreite für die thermische Pyrolyse reicht von 11,1 MWh / t H₂ (Plasma) bis 17,8 MWh / t H₂ (thermisch). Die Effizienz zu Wasserstoff liegt demnach bei etwa 42–48 %, die restliche Energie ist im Nebenprodukt Kohlenstoff (3 t C / t H₂) gespeichert (Heizwert ca. 32 MJ / kg).

Im Vergleich hierzu liegt die Effizienz der Dampfreformierung bei 64–85 % (REF BREF 2015), ist jedoch auch mit höheren THG-Emissionen verbunden (Sánchez-Bastardo et al. 2021). Effizienzen der Elektrolyse liegen im Bereich von 60–84 %, der Energiebedarf liegt bei 40–56 MWh / t H₂ (siehe Kapitel 3.2.4).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Verglichen mit der Dampfreformierung werden aufgrund der äquivalenten Rohstoffbasis weder zusätzliche gefährliche Stoffe eingesetzt, noch gemindert. Durch die Prozessführung wird in der Pyrolyse kein CO gebildet, welches brennbar und giftig beim Einatmen ist. Risiken durch brennbare und explosive Gase wie Methan und Wasserstoff bleiben allerdings erhalten.

3.3.6 Umweltentlastungspotenziale der Methanpyrolyse

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Bislang erfolgt die Herstellung von Wasserstoff größtenteils durch Dampfreformierung von Methan. Die Methanpyrolyse führt nicht zu einer Defossilisierung der Wasserstoffherstellung, wenn weiterhin Erdgas als Rohstoffquelle genutzt wird.

Eine defossilisierte Produktion von Wasserstoff mittels Methanpyrolyse kann durch folgende Wertschöpfungskette realisiert werden:

- ▶ Erzeugung von Wasserstoff mittels Wasserelektrolyse mit regenerativen Energien.
- ▶ Gewinnung von CO₂ aus der Luft mittels Direct Air Capture (DAC) mit regenerativen Energien.
- ▶ Synthese von regenerativem Methan durch das Sabatier-Verfahren aus CO₂ und Wasserstoff (auch Power-to-Gas).
- ▶ Methanpyrolyse von regenerativ gewonnenem Methan.

In diesem Fall würde die Methanpyrolyse dazu dienen, in Methan gespeicherten Wasserstoff wieder freizusetzen. Die Effizienz der Wasserstofferzeugung sinkt dabei im Vergleich zur direkten Erzeugung mittels Wasserelektrolyse. Alternativ kann auch Biomethan oder Methan aus der Leichtfraktion der Steamcrackerprodukte bei Nutzung treibhausgasneutraler SC-Feedstocks für die Methanpyrolyse eingesetzt werden.

Tabelle 24: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Methanpyrolyse gegenüber der Dampfreformierung.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 3.1 und 3.3.5.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Methan	Umweltbelastungspotenzial durch erhöhten Methanbedarf (stöchiometrisch ca. 4 kg CH ₄ / kg H ₂) im Vergleich zur Dampfreformierung (2,4–3,1 kg CH ₄ / kg H ₂). Damit einhergehend höhere Emissionen bei der Erdgasförderung und dem Transport von Methan (0,57 CO ₂ -Äq. / Nm ³). Mögliche positive Potenziale, wenn regenerativ erzeugtes Methan genutzt wird.
Emissionen	Treibhausgase	Umweltentlastungspotenzial durch Vermeidung von CO ₂ als Treibhausgas bei der Produktion.
	Methan	Umweltbelastungspotenzial durch mögliche Emissionen von Methan im Prozess, welches als starkes Treibhausgas wirkt. Verbrennung von Nebenprodukten und Methan führt ebenfalls zu THG-Emissionen.
Abfälle	Pyrolysekoks	Positives / Kein Umweltentlastungspotenzial durch Anfall von Pyrolysekoks. Je nach Qualität kann es als Industrieruß oder Ersatzstoff für Industrieruß genutzt werden. Wird es thermisch verwertet, so ergibt sich kein Umweltentlastungspotenzial, da der gespeicherte Kohlenstoff als CO ₂ emittiert wird.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Insgesamt deutlich geringerer Energiebedarf als bei der Wasserelektrolyse (0,6–0,9 kWh / Nm ³ H ₂ + Energie aus Feedstock). Dafür auch geringere Energieeffizienz in Bezug auf die Wasserstoffherstellung (42–48 %). Bei der Dampfreformierung liegt der Energiebedarf bei 5,56–8,33 kWh / kg H ₂ aus dem Feedstock Methan und 0,2–0,4 kWh Strom / kg H ₂ zur Produktion.
	Wärme	Umweltbelastungspotenzial durch den Einsatz von fossilen Brennstoffen zur Wärmeerzeugung.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

3.4 Weitere Synthesen

3.4.1 Anion Exchange Membrane Electrolysis (AEM) (TRL 6–7)

Das Funktionsprinzip der AEM kann als Kombination der AEL und PEM-Elektrolyse verstanden werden. Die Polymermembran ist durchlässig für Hydroxidionen, während für die Elektroden keine kritischen Edelmetalle benötigt werden. Die AEM soll so die Vorteile beider Techniken vereinen, indem eine hohe Performance und ein kompaktes Anlagendesign bei hohen Drücken realisiert wird, wobei Materialien wie Membran und Elektroden günstig und gut verfügbar sind (Holst et al. 2021; Pougin et al. 2020; Wang 2020). Obwohl AEM-Systeme teilweise schon kommerziell erhältlich sind (TRL 6–7) (Holst et al. 2021), befinden sich die meisten Entwicklungen noch im F&E-Stadium (TRL 1–3), weshalb die AEM nicht in die detailliertere Betrachtung mit aufgenommen wird (Miller et al. 2020). Technische Aspekte sowie der Entwicklungsstand einiger Systeme werden im Folgenden trotzdem kurz behandelt.

Die wichtigsten Komponenten der Elektrolysezelle stellen Elektroden und Membran dar. Die Membran besteht aus einem für Hydroxid-Ionen leitfähigem Polymer, z. B. Polystyrol,

Polysulfone, Polyethersulfone oder Polyphenylenoxid, an welches quartäre Trialkylammonium-Salze als Ionentauscher-Material gebunden sind. Bei hohen pH-Werten sind diese Polymere jedoch thermisch nicht sonderlich stabil, sodass die Membran schnell degradiert. Eine Stabilität von über 10.000 Betriebsstunden wurde bereits demonstriert (Motealleh et al. 2021). Für die Kathode werden meist Nickel oder Nickel-Legierungen und für die Anode Nickel, Eisen und Kupferoxide verwendet. Es existieren auch Versuche mit Edelmetallen wie Platin als Elektrodenmaterialien, das Ziel ist jedoch gut verfügbare Metalle zu finden. Systeme können entweder mit reinem Wasser oder mit verdünnten Elektrolytlösungen (KOH) arbeiten. Die Betriebstemperatur liegt bei 50–60 °C, der Druck bei 1–30 bar. Zudem wird eine H₂-Reinheit von >99,99 % erreicht (Miller et al. 2020).

Als Technologieentwickler wurden die Firmen Enapter und JA-Gastechnology (JAG) identifiziert. Kommerzielle Systeme dieser Firmen sind verfügbar und technische Parameter der AEM-Anlagen in Tabelle 25 aufgeführt. Der am deutlichsten herausstechende Aspekt ist wohl die Stack-Lebensdauer von >35.000 h der geplanten 1 MW AEM Multicore Anlage von Enapter. Auf Nachfrage teilte Enapter mit, dass die Lebensdauer auf einer großen Anzahl an Testdaten der EL 4.0 Electrolyzer an einem Standort in Italien beruht und auf 35.000 h extrapoliert wurde. Ein erster Prototyp des Multicore-Systems ist in der finalen Bauphase und soll im vierten Quartal 2023 in Betrieb genommen werden. Die restlichen Parameter bewegen sich im Bereich der bekannten Größen von AEL- und PEM-Anlagen. Die Anlagen der JAG können laut Firmenangaben modular auf bis zu 2 MW Leistung erweitert werden. Eine optionale Erweiterung um eine Kompressoreinheit bis 350 bar, Wärmerückgewinnung sowie Sauerstoffaufbereitung werden ebenfalls angeboten (JAG 2021a).

Tabelle 25: Technische Parameter kommerzieller oder in Planung befindlicher AEM-Systeme.

Parameter	Enapter AEM Electrolyzer EL 2.1	Enapter AEM Mutlicore (Draft)	JAG AEM-Elektrolyzer	Einheit
Produktionsrate H ₂	0,5 0,045	210 -	- 0,5–2,25	Nm ³ / h kg / h
Betriebsleistung (Standby)	2,4 (15 W)	1.008	24–120	kW
Energiebedarf	4,8	4,8	-	kWh / Nm ³
Effizienz	-	-	60–75	% LHV
Stack-Lebensdauer	-	>35.000	-	h
Reinheit (Verunreinigungen)	99,9 (1.000 ppm H ₂ O bei 35 bar, >1.500 ppm bei 8 bar)	99,8–99,999 (1.500 ppm H ₂ O ohne Trocknung, <5 ppm H ₂ O und O ₂ mit Trocknung)	99,999 (5 ppm H ₂ O)	%
Ausgangsdruck	1–35	1–35	29–35	bar
Wasserverbrauch	0,4	190	27–50	l / h
Wasserqualität	-	„Purified Water“	Trinkwasser	-
Leitfähigkeit Wasser	<20	-	-	µS / cm
Dimensionierung	Stack-System	40 ft Container	20 ft Container	-

Parameter	Enapter AEM Electrolyzer EL 2.1	Enapter AEM Mutlicore (Draft)	JAG AEM-Elektrolyzer	Einheit
Umgebungstemperatur	5–45	-	-20→+40	°C

Quelle: (Enapter 2021, 2022; JAG 2021b).

Umweltaspekte der AEM gleichen denen der AEL und PEM-Elektrolyse (vgl. Kapitel 3.2.1.5 und 3.2.2.5). Vor allem der Energiebedarf bzw. die Effizienz der Systeme liegt im gleichen Bereich, sodass Umweltwirkungen primär durch die Energiebereitstellung beeinflusst werden. Wie auch bei den anderen Elektrolyseverfahren wurden in der Literatur keine Informationen zu direkten Emissionen, Abfällen und Abwässern gefunden. Der wichtigste Aspekt bei der Entwicklung der AEM ist aktuell die Erhöhung der Stack-Lebensdauer, sodass Membranen und Elektroden nicht zu größeren Abfallmengen führen (Holst et al. 2021; Miller et al. 2020). Informationen darüber, ob Stacks reparaturfähig sind, z. B. ob Membranen ausgetauscht werden können, oder in ihre Einzelbestandteile zerlegt und recycelt werden können, liegen ebenfalls noch nicht vor.

3.4.2 Kapillar-Elektrolyse (TRL 2–4)

Eine komplett neuartige Entwicklung im Bereich der Wasserelektrolyse wurde von (Hodges et al. 2022) vorgestellt. Bei diesem System handelt es sich um eine Kapillar-Elektrolyse, in der Wasser durch einen Kapillar-induzierten Transport zu den Elektroden gelangt. Die Elektroden sind durch einen porösen Separator getrennt, wodurch ein gasblasenfreier Betrieb ermöglicht wird. Dies reduziert die Überspannung an den Elektroden und somit den Energiebedarf. Ein alkalischer Elektrolyseur benötigt im Betrieb mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ A / cm}^2$ bei 85 °C nur eine Zellspannung von $1,51 \text{ V}$. Das entspricht einer elektrischen Effizienz von 98% , bzw. einem Energiebedarf von $40,4 \text{ kWh / kg H}_2$ (bezogen auf den oberen Heizwert, HHV).

Die Firma Hysata treibt die technische Entwicklung der Kapillar-Elektrolyse voran (Hysata 2022). Bis ca. 2025 wollen die Entwickler kostengünstigen Wasserstoff für unter $1,50 \text{ \$ / kg H}_2$ produzieren können.

3.4.3 Photoelektrokatalytische Synthese (TRL 2–4)

Photoelektrochemische Zellen spalten Wasser unter direkter Einstrahlung von Sonnenlicht in Wasserstoff und Sauerstoff. Dazu werden Materialien eingesetzt, die das Licht sammeln, z. B. anorganische und organische Halbleiter, molekulare Farbstoffe oder biologische Pigmente und Elektronen an den jeweiligen Elektroden freisetzen bzw. wiederaufnehmen, um die Reaktion zu H_2 mit geeigneten Katalysatoren zu katalysieren. Da die Elektroden durch eine Membran getrennt sind, können die Gase leicht voneinander getrennt werden. Bis zum Jahr 2030 soll TRL 5–8 erreicht werden (Sunrise 2019).

3.4.4 Mikrobielle und Photokatalytische Synthese (TRL 3–4)

Die mikrobielle/ photokatalytische Synthese nutzt photosynthetische Mikroorganismen (grüne Algen, Cyanobakterien) oder Nanopartikel, welche molekularen Wasserstoff durch direkte Sonneneinstrahlung produzieren. Die grundlegende Anwendung liegt in transparenten Beutelsystemen, in denen Mikroorganismen oder Nanomaterialien (auch in supramolekularen Strukturen), in Lösung oder gebunden an feste Polymere und Oberflächen Wasser spalten. Die Effizienz liegt typischerweise bei 1% und konnte bereits auf 4% gesteigert werden, das theoretische Maximum für die natürliche Photosynthese liegt bei $10\text{--}13 \%$. In Beutelsystemen liegen H_2 und O_2 als Gemisch vor, sodass diese voneinander getrennt werden müssen.

Gleichzeitig führt dies zu Sicherheitsrisiken, da ein explosives Knallgasgemisch vorliegt. Bis zum Jahr 2030 soll TRL 6–8 erreicht werden (Sunrise 2019).

3.4.5 Thermische Synthese (TRL 2–4)

Wasser kann auch thermisch in seine Bestandteile H_2 und O_2 gespalten werden, dazu sind allerdings Temperaturen bis über 2.200 °C notwendig. Auch hier liegen die Gase als Gemisch vor und müssen getrennt werden, z. B. durch keramische Membranen, was bei sehr hohen Temperaturen allerdings noch als Herausforderung gilt. Thermochemische Verfahren setzen auf die Reduzierung der Dissoziationstemperatur auf 900 °C durch gekoppelte chemische Reaktionen, beispielsweise an Metalloxiden oder anderen Trägermaterialien. Diese können in einem Kreislauf bestehend aus Hochtemperatur- und Niedertemperaturschritten zyklisch regeneriert werden. Exemplarisch sind in (Liebich et al. 2020) das Schwefelsäure-Hybrid-Verfahren (Brecher et al. 1977) und der Schwefelsäure-Iod-Prozess (Quantius 2007) angeführt. Die thermische Wasserspaltung befindet sich noch im Versuchsstadium und wurde von der Firma H-Ion Solar Company entwickelt (Herron et al. 2014; Pyle et al. 1994). Neuere Pilotprojekte an der ETH Zürich führen allerdings nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen, sodass der Bau einer Demonstrationsanlage zurzeit nicht in Betracht gezogen wird (Boretti 2021).

3.4.6 Herstellung von Wasserstoff aus Abwasser oder Abfall

Diese Verfahren werden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht näher untersucht, Aussagen zu deren Umwelt- und ökonomischen Aspekten nicht bewertet. Da es jedoch Entwicklungen dazu gibt, werden hier einige Quellen mit Informationen aufgeführt.

Ein Unternehmen nennt als Ausgangsstoffe für die sogenannte Plasmalyse zur Herstellung von Wasserstoff neben Methan, Biogas z. B. auch Schmutzwasser (Graforce 2023a). Auf dem Gelände der Berliner Wasserbetriebe im Klärwerk Waßmannsdorf wurde eine Anlage zur Erzeugung von bis zu 50 kg Wasserstoff pro Tag aus NH_4 -haltigem Abwasser errichtet (3.000 l Abwasser / h). Als Energiebedarf werden für diese Plasmalyse pro Kilogramm Wasserstoff 20 kWh angegeben (Graforce 2023b; Synreform 2023). Laut einer Studie wird bei dieser Plasmalyse Wasserstoff aus den im Abwasser vorhanden Stickstoff- und Kohlenwasserstoffverbindungen gewonnen. Dabei entstehen auch elementarer Stickstoff und Kohlenstoff (Schimek et al. 2020).

Eine ökologische Bewertung unter anderem der Schmutzwasserplasmalyse zur Wasserstoffherstellung wurde vom Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (IÖW) durchgeführt (Dunkelberg und Katner 2022). Der Deutsche Bundestag veröffentlichte 2021 einen Sachstandsbericht „Oranger Wasserstoff: Herstellung von Wasserstoff aus Abfall“ (Deutscher Bundestag 2021).

Ein Übersichtsartikel zum Thema „Waste-to-hydrogen technologies“ wurde von (Wijayasekera et al. 2022) publiziert.

3.5 Bewertung der Wasserstoffherstellungsverfahren nach IER Anhang III

Die Bewertung der drei Elektrolysetechniken AEL, PEM und HTE sowie der Methanpyrolyse erfolgt gegenüber der Dampfreformierung als Referenztechnik und ist in Tabelle 26 zusammengefasst.

Bewertung der Wasserelektrolyse

Aufgrund der Ähnlichkeit der Elektrolysetechniken erfolgt die Bewertung für diese innerhalb einer gemeinsamen Beschreibung. Zum Vordergrundsystem gehört die Elektrolyse von Wasser, zum Hintergrundsystem die Wasseraufbereitung, Material- und Energiebereitstellung.

Der Aspekt abfallarme Technik wird für alle drei Elektrolysetechniken positiv bewertet, da kaum Abfälle bei der Produktion von H_2 entstehen. Lediglich verbrauchte Membranen und KOH bei der AEL fallen an. Für das Hintergrundsystem erfolgt die Bewertung ebenfalls positiv, da nur Abfälle aus der Wasseraufbereitung zu betrachten sind (Klärschlämme, konzentriertere Abwässer), deren Menge geringer als bei der Dampfreformierung sind. Die höheren Reinheitsanforderungen der Wasserelektrolyse spielen dabei keine Rolle, da Abfälle aus der Wasseraufbereitung generell als unkritisch betrachtet werden.

Die Bewertung zum Einsatz gefährlicher Stoffe erfolgt positiv bis neutral. Positiv, da der Einsatz brennbaren Methans und die Bildung von giftigem CO vermieden wird, neutral, da weiterhin Wasserstoff entsteht, der unter entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen produziert und gelagert werden muss. In der Elektrolyse entstehender Sauerstoff wirkt oxidierend bzw. brandfördernd, wird in der Regel aber nicht gespeichert, sondern in die Umwelt entlassen; eine stoffliche Nutzung ohne Emission ist ebenfalls möglich. Im Hintergrundsystem erfolgt die Bewertung für die AEL positiv (es wird nur eine kleine Menge Chlor als Hauptprodukt bei der Bildung von KOH berücksichtigt), für die AEL und PEM positiv bis neutral, da Fluorwasserstoff (HF) und PFAS für die Herstellung der Membranen benötigt wird. Zur HTE liegen keine Informationen vor.

Der Punkt zum Recycling wird für alle Techniken neutral bewertet, da die meisten Materialien entsprechend dem Stand der Technik recycelt oder thermisch verwertet werden können. Membranen können recycelt werden, kommen jedoch nicht mehr in Hi-Tech-Anwendungen zum Einsatz. Eine thermische Entsorgung ist nur möglich, wenn saure Gase wie HF in der Anlage entfernt werden können, falls keine Verwertung oder Verbrennung möglich ist müssen Membranen deponiert werden. Auch Materialien bei der Gasreinigung wie Silica oder Molekularsiebe können aufbereitet und recycelt werden. Der Aspekt vergleichbare Verfahren wird in allen Fällen positiv bewertet. Die AEL ist Stand der Technik, für die PEM existieren ebenfalls große Anlagen im MW-Maßstab und bei der HTE fungieren Brennstoffzellen als etabliertes Bezugssystem. Fortschritte in der Technik werden für die AEL neutral bewertet, da nur inkrementelle Verbesserungen zu erwarten sind. PEM und HTE werden aufgrund der vielen F&E-Projekte positiv bewertet.

Die Art und Auswirkungen von Emissionen lassen sich grundsätzlich positiv bewerten, da bei der Elektrolyse neben Sauerstoff keine direkten Emissionen entstehen sollen. Allerdings liegen zu möglichen Verlusten von Wasserstoff (z. B. durch Venting), das ebenfalls als THG wirkt, sowie potenziellen PFAS-Emissionen aus den Membranen bisher keine Informationen vor. Bei der HTE kann eine zusätzliche neutrale Bewertung möglich sein, falls die Hochtemperaturwärme aus der Verbrennung fossiler Rohstoffe (z. B. Methan) erfolgt. Bei der Nutzung von Abwärme oder EE-Strom bleibt die Bewertung positiv. Durch die korrespondierenden THG-Emissionen bei der Methannutzung gehen die Vorteile gegenüber der Dampfreformierung verloren (qualitative Bewertung). Im Hintergrundsystem besteht die starke Abhängigkeit der Emissionen von der Strombereitstellung in allen Umweltwirkungskategorien.

Rohstoffaspekte werden ebenfalls positiv bewertet, da der Hauptrohstoff Wasser erneuerbar ist, aus verschiedenen Quellen bezogen werden kann und deutlich weniger Wasser (9–17 Liter / kg H_2 je nach Wasserquelle und Aufbereitungsmethode, bei Meerwasserentsalzung ggf. mehr) als bei der Dampfreformierung (16 Liter / kg H_2 und zusätzlich 25–100 Liter Kühlwasser) benötigt wird. Die Energieeffizienz im System ist für AEL und PEM mit 50–60 %

allerdings sehr gering und wird negativ bewertet, da Dampfreformer eine Effizienz von 64–85 % erreichen. Die HTE wird neutral bewertet, da eine etwas höhere Systemeffizienz von 80–84 % möglich ist. Im Hintergrundsystem (BoP) erfolgt für die AEL eine neutrale Bewertung auf qualitativer Basis, da vorerst nur fossile Materialien (z. B. kunststoffbasierte Membranen, Metalle) bezogen werden. Für die PEM und HTE werden kritische Rohstoffe (PEM: Platin, Iridium; HTE: Yttrium) benötigt, sodass die Bewertung negativ erfolgt.

Der letzte Punkt zur Minimierung von Risiken und Unfällen wird positiv bis neutral bewertet, da kein giftiges CO produziert wird, durch Wasserstoff und Sauerstoff allerdings weiterhin eine Brand- und Explosionsgefahr besteht, durch die keine Risiken gemindert werden.

Bewertung der Methanpyrolyse

Zum Vordergrundsystem der Methanpyrolyse gehört die eigentliche Pyrolyse, zum Hintergrundsystem die Methan-, Material- und Energiebereitstellung.








































Die Methanpyrolyse wird größtenteils neutral bewertet, was hauptsächlich durch den Einsatz von Methan als Rohstoff bedingt ist. Dies trifft vor allem auf die Bewertung der Hintergrundprozesse zu, insbesondere bei den Punkten: Abfallarme Technik, Gefährliche Stoffe sowie Art und Auswirkungen von Emissionen (insbesondere Erdgasförderung: Quecksilber, Arsen, NORM-Stoffe etc.). Im Vordergrundsystem liegen zur Reduktion von Abfällen (z. B. Pyrolyserückstände und Pyrolysekoks) keine Informationen vor. Die Menge wird unter anderem davon abhängen, welcher Teil des erzeugten Kohlenstoffs verwertet werden kann; die Bewertung erfolgt deshalb zunächst neutral. Eine positive Bewertung beim Einsatz gefährlicher Stoffe erfolgt durch die Vermeidung von CO, sonstige brennbare und explosive Stoffe bleiben erhalten und werden neutral bewertet.

Auch das Recycling wird neutral bewertet, da nicht reagierte Gase in den Reaktor zurückgeführt und Katalysatoren entsprechend dem Stand der Technik potenziell regeneriert und recycelt werden können. Der Einsatz vergleichbarer Verfahren wird positiv bewertet, da bereits eine große kommerzielle Anlage auf hohem technischen Entwicklungsstand existiert und betrieben wird. Technikfortschritte werden neutral bewertet, denn obwohl es einige laufende F&E-Projekte gibt, sind große technische Hürden in Bezug auf die Qualität der (Neben)produkte, Energiezufuhr, Lebensdauer der Materialien bei hohen Temperaturen sowie Effizienzsteigerungen zu berücksichtigen, deren Überwindung tendenziell viel Zeit beansprucht.

Die Bewertung der Art und Auswirkungen von Emissionen ist etwas komplexer, da zunächst keine Informationen zu direkten Emissionen der Methanpyrolyse existieren. Prinzipiell lassen sich CO₂-Emissionen stark senken, was partiell positiv bewertet wird. Allerdings existiert auch die Gefahr von Methanemissionen durch Leckagen, was in Bezug zur Dampfreformierung neutral bewertet wird. Im Hintergrundsystem existiert darüber hinaus eine Abhängigkeit von der Energiebereitstellung. Die Rohstoffbasis wird durch den höheren Methanbedarf (4,0–4,5 kg CH₄ / kg H₂ gegenüber 2,4–3,1 kg CH₄ / kg H₂ bei SMR) negativ bewertet. Zum Wasserbedarf sind keine Informationen vorhanden. Die Effizienz der Pyrolyse hinsichtlich der Wasserstofferzeugung ist relativ gering, sodass diese negativ bewertet wird. Im Hintergrundsystem ergibt sich wiederum eine starke Energieabhängigkeit, Wasserbedarfe der Methanföderung werden neutral bewertet; der Rohstoffbedarf negativ, da ein höherer Methanbedarf auch zu höheren Emissionen in der Vorkette führt. Der abschließende Punkt zur Reduktion von Risiken und Unfällen wird aufgrund der CO-Vermeidung partiell positiv gewertet, die Gefahr von Bränden und Explosionen durch Gasaustritte bleibt allerdings vorhanden.

Tabelle 26: Bewertung nach IER Anhang III – Wasserstoff (H₂).

Chemikalie: Wasserstoff (H ₂)		Dampfreformierung Kapitel 3.1 / 8.1	Alkalische Elektrolyse (AEL) Kapitel 3.2.1	Polyelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM) Kapitel 3.2.2	Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE) Kapitel 3.2.3	Methanpyrolyse Kapitel 3.3				
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Katalysatoren und Sorbentien, z. B. aus der Entschwefelung von Erdgas, Gasreinigung, Entsäuerung	+	KOH-Lösung muss alle 10 Jahre gewechselt werden, Zirfon-Membran nach EoL	+	Verbrauchte Membranen und Elektroden	⊕ ?	Erzeugt Kohlenstoff, der entweder genutzt werden kann oder entsorgt werden muss, ggf. Katalysatoren		
	Hintergrundsystem	Abfälle der Wasseraufbereitung und Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)	+	Abfälle aus der Wasseraufbereitung und Chlor-Alkali-Elektrolyse für Elektrolyte (KOH)	+	Abfälle aus der Wasseraufbereitung	⊕	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)		
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	CO sehr giftig Methan und H ₂ brennbar/explosiv	⊕ ⊕	KOH-Lösungen ätzend H ₂ brennbar/explosiv O ₂ oxidierend	⊕ ⊕	Keine gefährlichen Stoffe außer H ₂ brennbar/explosiv O ₂ oxidierend	⊕ ⊕	Kein CO Methan und H ₂ brennbar/explosiv		
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf, Amine für Entschwefelung	+	Chlor Nebenprodukt aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse für KOH	⊕ ⊕	Reagenzien (HF) für die Herstellung perfluorierter Materialien, PFAS	?	O ₂ oxidierend Keine Informationen	⊕ ⊕	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf, Amine für Entschwefelung
3. Recycling	Vordergrundsystem	Gasrückführung im Reaktor, Recycling von Glycol in der Methanföderung	⊕	Recycling von Elektrodenmaterialien	⊕	Recycling von Elektrodenmaterialien zwingend nötig, Ionentauscherharze zur Wasseraufbereitung	⊕	Recycling von keramischen Materialien und Chromstahl	⊕	Gasrückführung im Reaktor, ggf. Katalysatoren, Besondere Legierungen, z. B. Chromstahl
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	+	AEL bereits auf hohem TRL (7–9), im Bereich der Elektrolyse SdT	+	PEM bereits kommerzialisiert, TRL hoch (7–9) mit Anlagen im MW-Bereich	+	Brennstoffzelle als vergl. Verfahren, TRL hoch (5–7)	+	Pyrolyse bereits auf hohem TRL (8) erprobt
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	⊕	Inkrementelle Fortschritte zu erwarten,	+	Große Fortschritte zu erwarten, Steigerung der	+	Große Fortschritte zu erwarten, Steigerung	⊕	Einige laufende F&E-Projekte, moderate

Chemikalie: Wasserstoff (H ₂)		Dampfreformierung	Alkalische Elektrolyse (AEL)	Polyelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM)	Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE)	Methanpyrolyse
		Kapitel 3.1 / 8.1	Kapitel 3.2.1	Kapitel 3.2.2	Kapitel 3.2.3	Kapitel 3.3
			weit entwickelte Technik mit großer F&E-Förderung	Effizienz, Senkung des Edelmetallbedarfs, F&E	der Effizienz und Lebensdauer, F&E	Entwicklung bei Produktqualität, Effizienz und Lebensdauer der Materialien angenommen
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Emissionen in Luft, durch Abfackeln von Methan, insbesondere CO ₂ , NO _x Wasseremissionen minimal	  Keine direkten Emissionen bekannt, falls keine Nutzung O ₂ -Emissionen	  Keine direkten Emissionen bekannt, falls keine Nutzung O ₂ -Emissionen	  Keine direkten Emissionen bekannt, (außer bei Bereitstellung thermischer Energie durch z. B. Methan), falls keine Nutzung O ₂ -Emissionen	  Prinzipiell Minderung der CO ₂ -Emissionen, Direkte Emissionen durch Methanverluste und ggf. Wärmebereitstellung, Keine Informationen
	Hintergrundsystem	Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf	 Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig	 Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig	 Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig	  Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf Indirekte Emissionen energieabhängig
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Erdgas (fossil), Dampf / Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt Effizienz bis 85 %	   Hauptrohstoff Wasser erneuerbar, Verfügbarkeit standortabhängig, Effizienz bis 68 % 5,0–5,9 kWh / Nm ³ H ₂	   Hauptrohstoff Wasser erneuerbar, Verfügbarkeit standortabhängig, Effizienz bis 60 % 5,0–6,5 kWh / Nm ³ H ₂	   Hauptrohstoff Wasser erneuerbar, Verfügbarkeit standortabhängig, Effizienz bis 84 % 3,6 kWh / Nm ³ H ₂	   Mehr Methan (fossil), Keine Informationen zum Kühlwasserbedarf Effizienz bei 42–48 % zu H ₂ 0,6–0,9 kWh / Nm ³ H ₂
	Hintergrundsystem	Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt	 Fossile Rohstoffe	 Kritische Rohstoffe	 Kritische Rohstoffe	   Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan oder Strom gedeckt
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Risiko von unkontrollierten Gasaustritten, Explosionsgefahr	  Kein CO, Risikofaktor KOH und brennbare/explosive Gase	  Kein CO, Risikofaktor brennbare/explosive Gase	  Kein CO, Risikofaktor brennbare/explosive Gase	  Kein CO, Risikofaktor brennbare/explosive Gase

3.6 Effizienz von Wasserstoffspeicher- und transportoptionen

Für die Speicherung und Transport von Wasserstoff werden unterschiedliche Optionen diskutiert. Wichtige Kriterien sind Kosten, Sicherheit und potenzielle Umweltauswirkungen. Diese hängen ab von den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Energieträgers, insbesondere dessen Handhabbarkeit und Energiedichte, sowie von der Effizienz des Speicher- bzw. Umwandlungsprozess, Verlusten beim Transport und den chemischen Gefahrenpotenzialen.

Elementarer Wasserstoff unterliegt als Energieträger gewissen physikalischen und sicherheitstechnischen Limitierungen. So ist die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff unter Normalbedingungen mit $3,00 \text{ kWh} / \text{Nm}^3$ um mehr als das Dreifache geringer als die von Methan oder Erdgas. Des Weiteren ist Wasserstoff zwar nicht toxisch, aber im Gemisch mit Luftsauerstoff hochexplosiv. Außerdem ist Wasserstoff ein indirektes Treibhausgas und trägt mit einem Treibhausgaspotenzial von $5,8 \text{ kg CO}_2\text{-Äq.} / \text{kg}$ (GWP_{100}) (Derwent et al. 2006) bzw. $11 (\pm 5) \text{ kg CO}_2\text{-Äq.} / \text{kg}$ (Warwick et al. 2022) zum Klimawandel bei. Insbesondere aufgrund seiner geringen Energiedichte ist gasförmiger Wasserstoff unter Normalbedingungen als Energieträger für den Transport ungünstig.

Es existieren diverse Wasserstoffspeicheroptionen, welche bezüglich der oben erwähnten Kriterien für Speicherung und Transport vorteilhaft sein können und die im Folgenden diskutiert werden. Dabei wird die Prozesskette Wasserstoff-Speichermedium-(Transport)-Wasserstoff betrachtet, d. h. sowohl die Konversion zum H_2 -Speicher (oder einer komprimierten Variante) wie auch die Rekonversion zurück zu Wasserstoff und ggf. der dazwischenliegende Transport. Ein relevanter Umweltaspekt ist die Energieeffizienz („Roundtrip-Effizienz“). Je geringer die Effizienz, desto mehr Energie geht in der Wertschöpfungskette verloren und desto mehr Anlagen zur Stromerzeugung und Wasserelektrolyse müssen gebaut werden, um die gewünschte Menge Wasserstoff nutzen zu können. Damit wird auch der Energie- und Rohstoffbedarf drastisch erhöht. Ein effizienter Umgang mit Wasserstoff muss daher hohe Priorität haben.

3.6.1 Komprimierter oder flüssiger Wasserstoff

Eine naheliegende Strategie zur Erhöhung der Energiedichte von Wasserstoff ist dessen Kompression (engl. compressed gaseous hydrogen, CGH₂) oder Verflüssigung (engl. liquid hydrogen, LH₂). Die Energiedichte steigt mit Erhöhung des Drucks nicht linear an. Bei typischen Drücken von 350 bar beträgt diese $0,767 \text{ kWh} / \text{l}$, bei 700 bar $1,3 \text{ kWh} / \text{l}$. Die erforderliche Energie zur Kompression liegt zwischen 5 und 15 % des unteren Heizwerts von Wasserstoff (siehe auch Abbildung 8 in Kapitel 3.2), also zwischen $1,67$ und $5 \text{ kWh} / \text{kg H}_2$ (Makridis 2016; Taibi et al. 2020). CGH₂ wird in Gastanks gespeichert und transportiert und gilt derzeit als Stand der Technik, z. B. für Brennstoffzellenfahrzeuge.

Eine noch höhere Energiedichte von $2,54 \text{ kWh} / \text{l}$ kann durch Verflüssigung des Wasserstoffs bei -253 °C und Atmosphärendruck erreicht werden. Allerdings beträgt der Energieaufwand hierfür bei derzeitigem Technikstand mit $10,8\text{--}12,7 \text{ kWh} / \text{kg}$ mehr als ein Drittel des unteren Heizwerts von Wasserstoff (Ohlig und Decker 2014). Des Weiteren sind zur Lagerung und für den Transport Kryotanks erforderlich, um Abdampfverluste gering zu halten. Die nötige Isolierung der Kryotanks senkt die Energiedichte des Speichersystems, sodass diese mit $1,2 \text{ kWh} / \text{l}$ nur noch 25 % höher gegenüber Kompressionstanks ist (Ohlig und Decker 2014).

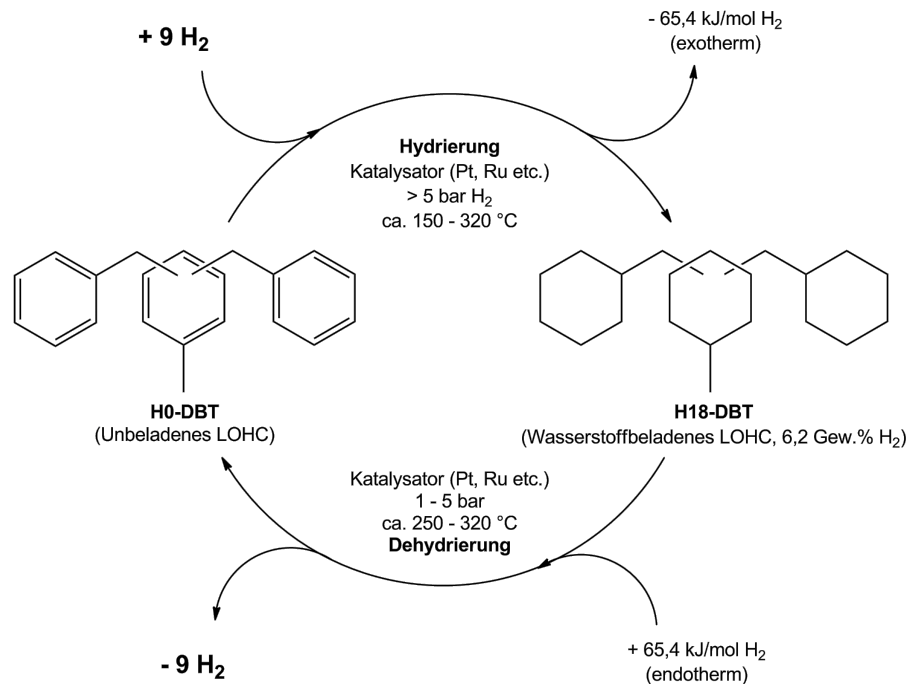
Die Transporteffizienz von LH₂ über eine Distanz von 12.000 km liegt bei 84 % (Chatterjee et al. 2021). Aufgrund der Abdampfverluste, die bei längeren Standzeiten sowie bei der Betankung

auftreten, wird der Einsatz von LH₂ in Brennstoffzellenfahrzeugen trotz höherer Energiedichte nicht als praktikabel angesehen.

3.6.2 Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)

Verschiedene Moleküle eignen sich zur chemischen Absorption von Wasserstoff. Hierunter fallen sog. flüssige organische Wasserstoffträger (engl. liquid organic hydrogen carriers, LOHC), welche Wasserstoff unter Hydrierung speichern bzw. unter Dehydrierung abgeben können. Die Hydrierung ist eine exotherme Reaktion, während die Dehydrierung endotherm verläuft.

Abbildung 26: LOHC-System aus Dibenzyltoluol (H₀-DBT) und Perhydrodibenzyltoluol (H₁₈-DBT).



Quelle: (Bösmann 2018).

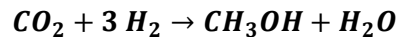
Ein mögliches LOHC-System ist das System Dibenzyltoluol (H₀-DBT) / Perhydrodibenzyltoluol (H₁₈-DBT), welches in Abbildung 26 gezeigt ist. Die Energiedichte liegt bei ca. 2 kWh / kg bzw. 2 kWh / l H₁₈-LOHC (Sterner et al. 2017). Das beladene LOHC hat einen Massenanteil von 6,2 Gew.-% H₂. Laut Experten des Energie Campus Nürnberg liegt „der Wirkungsgrad der LOHC Freisetzung [...] bei etwa 70 % für DBT. Das bedeutet, 30 % der in Form von gespeichertem Wasserstoff eingebrachten Energie wird für den Betrieb benötigt. Genauer gesagt, zum Beheizen des Freisetzungsreaktors.“ (Energie Campus Nürnberg 2022) In einer Arbeit von (Wulf und Zapp 2018) wird der spezifische Energiebedarf der Konversion zu H₁₈-DBT mit -9,5 kWh / kg H₂ und der Rekonversion zu H₀-DBT mit +9,5 kWh / kg H₂ angegeben. Da Konversion und Rekonversion konzeptuell nicht am selben Standort, also lokal voneinander getrennt stattfinden sollen, ist eine anderweitige Nutzung der Hydrierungswärme für eine hohe Effizienz des Gesamtprozesses ausschlaggebend.

Der LOHC ist sehr gut lagerfähig und gilt nicht als Gefahrgut. Allerdings ist der LOHC gewässergefährdend. Für den Transport lässt sich die bereits bestehende Infrastruktur über Tanklastwagen nutzen. Aufgrund der relativ geringen Energiedichte ist der LOHC jedoch eher für den Kurzstreckentransport geeignet (Scheuermann 2022). Dabei sollte beachtet werden, dass auch nicht mit H₂ beladener LOHC i. d. R. zurücktransportiert werden muss und somit zusätzliche Aufwendungen entstehen.

Eine erste Anlage in Deutschland wird von Covestro in Dormagen errichtet (Chemie Technik 2021). Dort wird Benzyltoluol als LOHC eingesetzt. Die Anlagenkapazität soll 1.800 t H₂ im Jahr betragen. Die Inbetriebnahme wird im Jahr 2023 erwartet. Weitere internationale Projekte werden von der Firma Hydrogenious geplant und realisiert. Auch andere Stoffe wie Methylcyclohexan (Tullo 2022) und Dimethylether (Schühle et al. 2023) werden als Wasserstoffträger diskutiert.

3.6.3 Methanol

Methanol kann per Direktsynthese aus CO₂ und Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung gewonnen werden (s. auch Kapitel 8.9.1):



Die Reaktion von CO₂ mit Wasserstoff zu Methanol ist exotherm. Die energetische Effizienz der PtX-Methanolsynthese liegt unter Abwärmenutzung bei 86 % und ist damit relativ hoch (s. Kapitel 8.9.1.5). Der absolute Energiebedarf für die Speicherung von 1 kg H₂ in Form von Methanol (ca. 8 kg MeOH) liegt bei 16,25 bzw. 29,25 kWh / kg H₂ unter der Berücksichtigung der Gewinnung von CO₂ durch Post-Combustion-Capture (1,0 kWh / kg CO₂) bzw. Direct Air Capture (2,1 kWh / kg CO₂) (Gabrielli et al. 2020).

Unter den hier diskutierten Wasserstoffspeicheroptionen besitzt Methanol mit 97,6 % die höchste Transporteffizienz (Niermann et al. 2019). Dies ist insbesondere seiner hohen Energiedichte von 4,67 kWh / l und seiner einfachen Transportfähigkeit in Flüssigtanks zu verdanken. Methanol ist brennbar und giftig, besitzt aber dennoch ein geringes Gefahrenpotenzial. Zudem existiert bereits eine weitreichende Infrastruktur für den Transport von MeOH.

Soll am Ende der Prozesskette Wasserstoff zur Verfügung stehen, ist Methanol nur bedingt geeignet. Laut (Zhao et al. 2020b) ist die thermokatalytische Reformierung von Methanol der einzige Prozess, der es zur industriellen Reife gebracht hat. Angaben zum Energiebedarf oder der Effizienz sind bisher allerdings nicht vorhanden. Die photokatalytische Methanolreformierung und photokatalytische Wasserreduktion mit Methanol sind bisher Gegenstand aktueller Forschungen. Aber auch die Reformierung von Methanol wird in laufenden Forschungsprojekten optimiert (Fraunhofer IMM 2022). Wird Methanol nicht zwingend als Wasserstoffträger benötigt, kann es genauso wie Wasserstoff direkt als Brennstoff sowie zur Verstromung in Brennstoffzellen verwendet werden. Dann ist die Herkunft des CO₂ wiederum für die Emissionsbilanz entscheidend.

3.6.4 Ammoniak

Ammoniak wird derzeit als der vielversprechendste Wasserstoffspeicher für eine Vielzahl von Anwendungen gesehen (Scheuermann 2022). Dies liegt zum einen an der hohen Energiedichte von 4,32 kWh / l, die nur geringfügig unter der von Methanol liegt. Zum anderen erfolgt seine Herstellung aus Wasserstoff und Stickstoff im Haber-Bosch-Verfahren bereits seit über einem Jahrhundert in großem Maßstab. Ammoniak ist bei Raumtemperatur gasförmig, toxisch, brennbar und wassergefährdend. Es hat kein Ozonabbaupotenzial und kein Treibhauspotenzial. Ammoniak wird bei -33 °C flüssig und kann in Kryotanks transportiert werden.

Der absolute Energiebedarf für die Speicherung von H₂ in Form von Ammoniak liegt bei 4,2–5,7 kWh / kg H₂ (Fasihi et al. 2021), die Konversionseffizienz beträgt demnach 83–87 % bezogen auf den LHV von Wasserstoff. Es existieren zudem mehrere Ammoniakpipelines und eine große Verladestruktur an vielen Häfen weltweit (IEA 2021a). Die Transporteffizienz über eine Distanz

von 12.000 km beträgt 90 %, das heißt 10 % des Ammoniaks werden als Treibstoff verwendet (Chatterjee et al. 2021).

Wasserstoff kann durch einen stark endothermen Crackingprozess zurückgewonnen werden. Das Cracken von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff sowie die anschließende Separation und Aufreinigung des Wasserstoffs erfordern 4,7 GJ / t NH₃ (Chatterjee et al. 2021) und damit insgesamt 7,33 kWh / kg H₂ wenn ein H₂-Bedarf von 0,178 kg pro kg NH₃ zugrundegelegt wird. Der Prozess verläuft mit einer Effizienz von 78 % bezogen auf den LHV von Wasserstoff. Daraus ergibt sich eine Roundtrip-Effizienz von 65–67 % für die Prozesskette Wasserstoff-Ammoniak-Wasserstoff. Wird kein Wasserstoff benötigt, kann Ammoniak direkt als Treibstoff für Verbrennungsmotoren sowie zur Verstromung in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Steht keine H₂-Pipeline zur Verfügung und soll Wasserstoff dennoch in großen Mengen und über weite Strecken effizient transportiert werden und am Ende wieder als Wasserstoff zur Verfügung stehen, ist Ammoniak laut (Scheuermann 2022) die derzeitige geeignetste Wasserstoffspeicheroption. Der Diskussion im folgenden Abschnitt kann diese Aussage jedoch nicht standhalten.

3.6.5 Übersicht und Diskussion

Für den direkten Vergleich der oben beschriebenen Wasserstoffspeicheroptionen wurden die wichtigsten Kennzahlen in Tabelle 27 zusammengefasst. Diese umfassen sowohl physikalische Parameter wie Transportdruck und -temperatur, den Heizwert (LHV) und die Energiedichte der Energieträger sowie den Gewichtsanteil von Wasserstoff am jeweiligen Träger. Für die gesamtsystematische Betrachtung wurde zudem der Energiebedarf bzw. die Energieeffizienz für die Konversion und Rekonversion sowie die Transporteffizienz gegenübergestellt. Darüber hinaus finden sich Angaben zur Lagerform, Sicherheit und Volumenkonzentrationen der Gase, die zu einer explosiven Mischung an der Luft führen.

Aus den zusammengetragenen Effizienzdaten lässt sich die sogenannte „Roundtrip-Effizienz“ für die Umwandlung von Wasserstoff-Transportmedium-Transport-Wasserstoff ermitteln. Dabei wurde eine „konservative“ Betrachtung mit den jeweils niedrigsten Werten der Konversions- und Rekonversionseffizienz herangezogen. Bei der Transporteffizienz wird der jeweilige H₂-Träger (Ausnahme: LOHC) auch als Kraftstoff zugrunde gelegt, Verdampfungsverluste sind mit eingerechnet. Der Transport von H₂ via Pipeline erfolgt bei 200 bar im Erdgasnetz mit entsprechenden H₂-Kompressoren.

In Abbildung 27 ist die Roundtrip-Effizienz für den Transport von H₂-Gas in der Pipeline, als flüssiger Wasserstoff (LH₂), Ammoniak (NH₃) und LOHC (DBT) über verschiedene Distanzen dargestellt. Der Transport als komprimierter Wasserstoff (CGH₂) sowie Methanol wurde nicht betrachtet, da keine Angaben zur Transporteffizienz bzw. Rekonversionseffizienz ermittelt werden konnten.

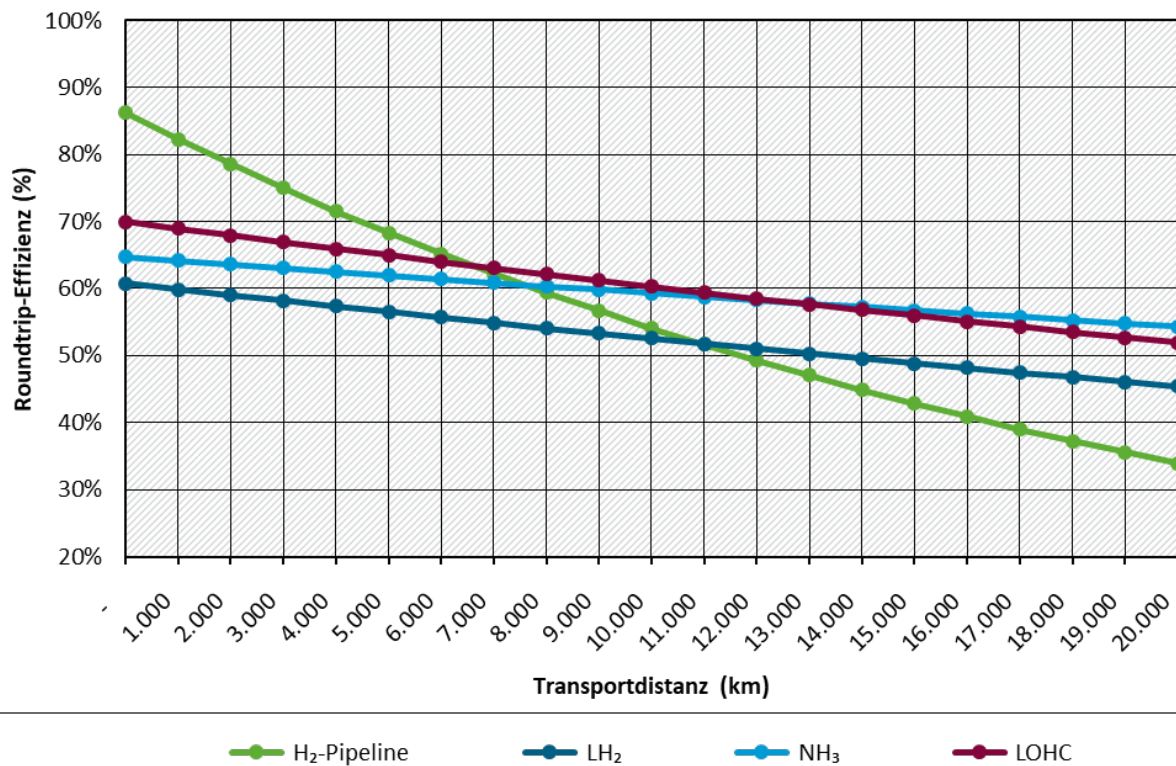
Tabelle 27: Ausgewählte physikalische Parameter und Leistungsmerkmale bezüglich Energie und Konversionseffizienz von verschiedenen H₂-Transport- und Speicheroptionen.

Parameter	GH ₂	H ₂ -Pipeline	CGH ₂	LH ₂	NH ₃	MeOH	LOHC ¹ (Dibenzyltoluol)	Einheit
Druck	1,013	200	700	2	1,013	1,013	1,013	bar
Temperatur	15	15	15	-253	-33	15	15	°C
Unterer Heizwert (LHV)	33,33	33,33	33,33	33,33	5,88	5,5	2,5 ^g	kWh / kg H ₂
Energiedichte	0,003	0,5	1,3	2,54	4,32	4,67	1,9 ^g	kWh / l
H ₂ -Anteil	100	100	100	100	17,8	12,5	6,2 ^g	Gew.-%
Energiebedarf Speichervorgang bzw. Umwandlung	-	ca. 4 ^a	ca. 6 ^a	10,8–12,7 ^b (ideal: 3,3)	4,2–5,7 ^j	16,3 ^{2,d} / 29,3 ^{2,d}	-9,5 ^c	kWh / kg H ₂
Konversionseffizienz	-	ca. 88–95	ca. 82–90	62–68	83–87 ^j	86 ^{3,d,i}	100 ^e	%
Energiebedarf Bereitstellung bzw. Rückumwandlung	-	-	-	-	7,33 ^h	k. A.	+9,5 ^c	kWh / kg H ₂
Rekonversionseffizienz	-	98–100 ⁶	98–100 ⁶	98–100 ⁶	78 ^h	k. A.	70 ^e	%
Transporteffizienz	-	79,2 ^{4,f}	k. A.	84 ^{5,h}	90 ^{5,h}	97,6 ^{4,f}	92,8 ^{4,f}	%
Lagerform	Gastank	Pipeline	Gastank	Kryotank	Kryotank	Flüssigtank	Flüssigtank	-
Sicherheit	extrem entzündbar	extrem entzündbar	extrem entzündbar	extrem entzündbar	aquatoxisch, entzündbar,	toxisch, leicht entzündbar	aquatoxisch, gesundheitsgefährdend	-
Explosiv an Luft	4–75	4–75	4–75	4–75	15–28	6,7–36	-	Vol.-%

1) Bezogen auf einen Massengehalt von 1 kg H₂ im Speichermedium; ohne Berücksichtigung des Energiebedarfs zur H₂-Herstellung. 2) Inkl. Energiebedarf bei Gewinnung von CO₂ durch Post-Combustion Capture vs. Direct Air Capture. 3) Effizienz exkl. CO₂-Abscheidung und mit Abwärmenutzung. 4) Transportdistanz 5.000 km. 5) Transportdistanz 12.000 km. 6) Unter der Annahme, dass die Expansion der Gase von selbst erfolgt und Wärme aus der Umgebung zur Verfügung steht.

Quellen: a) (Makridis 2016); b) (Ohlig und Decker 2014); c) (Wulf und Zapp 2018); d) (Gabrielli et al. 2020); e) (Energie Campus Nürnberg 2022); f) (Niermann et al. 2019); g) (Sternner et al. 2017); h) (Chatterjee et al. 2021); i) (Liebich et al. 2020); j) (Fasihi et al. 2021).

Abbildung 27: Roundtrip-Effizienz verschiedener Wasserstoffspeicheroptionen (konservative Betrachtung) in Abhängigkeit der Transportdistanz (bezogen auf den LHV von Wasserstoff).



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu. Basierend auf: (Makridis 2016); (Ohlig und Decker 2014); (Wulf und Zapp 2018); (Gabrielli et al. 2020); (Energie Campus Nürnberg 2022); (Niermann et al. 2019); (Sternner et al. 2017); (Chatterjee et al. 2021); (Liebich et al. 2020); (Fasihi et al. 2021).

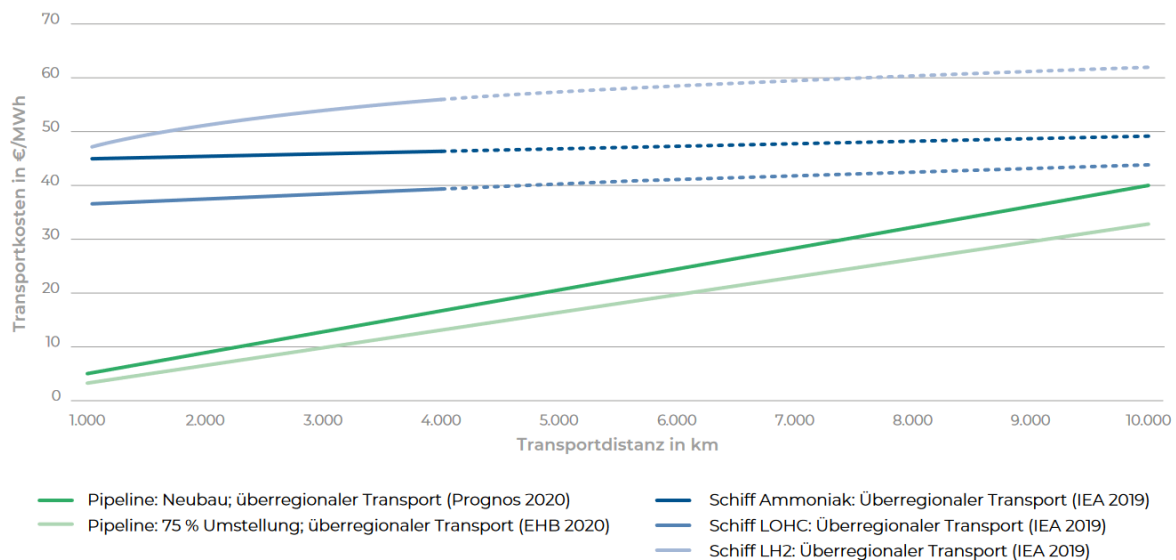
Für Distanzen bis etwa 7.000 km ist sowohl der Transport in Pipelines als auch mit LOHC vorteilhaft (s. Abbildung 27), insbesondere wenn Wasserstoff als Endenergieträger genutzt werden soll. Über sehr weite Distanzen verlieren Pipelines an Effizienz. Der Transport von flüssigem Wasserstoff und Ammoniak ist bereits über sehr kurze Distanzen ineffizient, da die Kompression und Verflüssigung bzw. NH₃-Synthese und -Cracken sehr viel Energie benötigt und Wasserstoff verloren geht. Der Transport als Ammoniak wird ab einer Distanz von etwa 8.000 km vorteilhaft gegenüber der Pipeline. Flüssiger Wasserstoff erreicht einen Vorteil gegenüber Pipelines ab etwa 11.000 km, bleibt jedoch ineffizienter als Ammoniak.

Letztlich ist jedoch nicht alleine die Frage nach der Transporteffizienz ausschlaggebend für die Realisierung einzelner Transportoptionen. Auch ökonomische Faktoren sowie die Verfügbarkeit bereits bestehender Infrastruktur (z. B. für NH₃) spielen eine Rolle. Darüber hinaus ist entscheidend in welchem Tempo neue Infrastruktur (Wasserstoff-Pipelines) zugebaut werden kann und welche Optionen auch kurzfristig verfügbar sind (z. B. die Umwidmung von Methan-Pipelines). Der Nationale Wasserstoffrat hat ein Positionspapier herausgegeben, in dem die Transportkosten für verschiedene Transportoptionen gegenübergestellt wurden; eine Übersicht ist in Abbildung 28 dargestellt (Nationaler Wasserstoffrat 2021).

Demnach sind die Kosten für den Transport per Pipeline deutlich geringer als andere Optionen, sowohl was den Neubau von Pipelines als auch die Umstellung bestehender Pipelines angeht. Beim Transport mit Schiffen ist der Transport von LH₂ die teuerste Option. Es folgt der Transport von NH₃, am günstigsten ist der Transport von LOHC per Schiff (inkl. Rücktransport

des entladenen LOHC). Aus dieser Perspektive ist der Wasserstofftransport via Pipeline sowohl die günstigste als auch effizienteste Option. Allerdings muss eine entsprechende Infrastruktur zunächst aufgebaut und dann erfolgreich betrieben werden. Der Preis für den H₂-Transport via Pipeline (voll ausgelastet) liegt nach (Creos et al. 2021) bei rund 0,16 € / kg je 1.000 km.

Abbildung 28: Kosten ausgewählter Wasserstofftransportoptionen in Abhängigkeit der Transportdistanz.



EHB = European Hydrogen Backbone (Creos et al. 2021). Quelle: (Creos et al. 2021; IEA 2019; Kreidelmeyer et al. 2020; Nationaler Wasserstoffrat 2021).

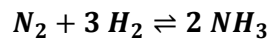
Für den LH₂-Transport existiert bisher nur ein einziges Tankschiff weltweit. Die erste Testfahrt der „Suiso Frontier“ von Australien nach Japan erfolgte Anfang des Jahres 2022 (ndion 2022). Das Testschiff besitzt eine Kapazität von 1.250 m³ LH₂. Ein großskaliger Transport von LH₂ im globalen Maßstab scheint daher aktuell noch nicht realistisch. Eine detaillierte Analyse des LH₂- und NH₃-Transports von Norwegen nach Japan wurde von (Ishimoto et al. 2020) publiziert.

Der Transport von LOHC wird hingegen in vielen Studien betrachtet und scheint sowohl energetische als auch ökonomische Vorteile aufzuweisen (Wulf et al. 2018; Wulf und Zapp 2018). Entgegen der Behauptung von (Scheuermann 2022) LOHC hätten eher auf kurzen Strecken Vorteile, sehen (Wulf et al. 2018) vor allem ökonomische Vorteile von LOHC insbesondere bei weiten Transportdistanzen. Allerdings ist es angesichts des geringen Massenanteils von 6,2 Gew-% H₂ im LOHC nicht sonderlich erstrebenswert große Mengen des Trägermoleküls Dibenzyltoluol über weite Distanzen zu transportieren.

4 Ammoniak (NH₃)

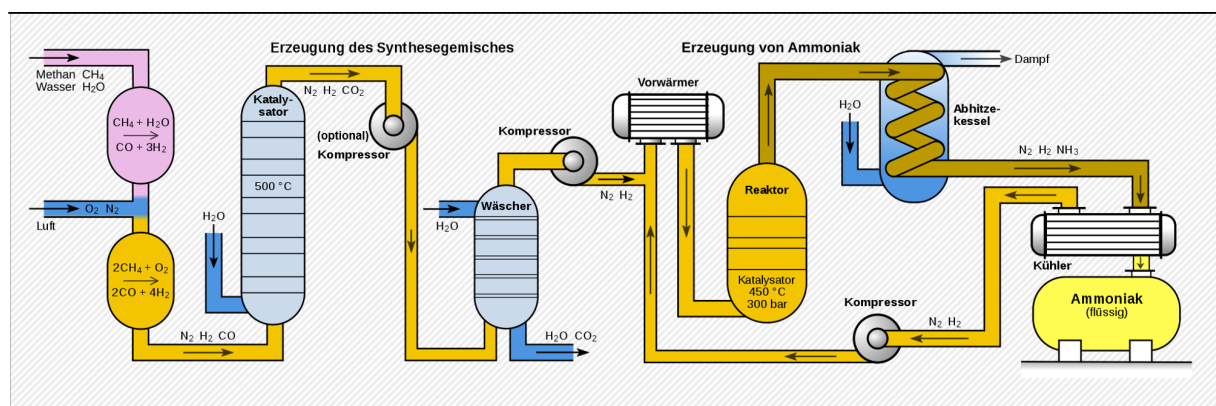
4.1 Haber-Bosch-Verfahren (Referenztechnik)

Der Stand der Technik zur Synthese von Ammoniak (NH₃) ist das zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelte Haber-Bosch-Verfahren, ein vereinfachtes Prozessschema ist in Abbildung 29 gezeigt. Die Reaktion aus Stickstoff- (N₂) und Wasserstoffgas (H₂) erfolgt nach folgender Gleichung:



Zur Umsetzung sind hohe Drücke von 150–350 bar und Temperaturen von 450–550 °C erforderlich; beschleunigt wird die Reaktion von Eisenkatalysatoren (α-Fe). Im Haber-Bosch-(HB)-Verfahren wird der Wasserstoff für die Reaktion hauptsächlich durch Dampfreformierung (SMR) aus Erdgas bereitgestellt (Kapitel 3.1 und 8.1) und in einem geringen Teil der Anlagen durch partielle Oxidation. Die HB-Synthese mit SMR gilt als Referenzverfahren. Die entsprechenden Prozessschritte der Entschwefelung, Reformierung und partiellen Verbrennung von Methan sowie WGS und Gaswäsche gehen der Ammoniaksynthese voraus. Das entstehende CO₂ wird teilweise zusammen mit Ammoniak in der Harnstoffsynthese verwertet oder emittiert (Kapitel 8.3). Durch die partielle Verbrennung des Methans mit Luft, wird dem Synthesegasgemisch der benötigte Stickstoff zugeführt, während Sauerstoff verbraucht wird. Nach der Entfernung von Wasser und CO₂ in der Gaswäsche verbleiben nur N₂ und H₂ im Gas, welches in den Reaktor geleitet wird und zu Ammoniak reagiert. Das heiße Ammoniakgas wird abgekühlt und durch Kompression verflüssigt; nicht umgesetztes Gas zurück in den Reaktor geleitet (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019; LVIC-AAF BREF 2007). Der letzte Abschnitt der Gasrückführung wird auch als „Haber-Bosch-Loop“ bezeichnet.

Abbildung 29: Prozessschema der großtechnischen Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch.



Quelle: Eigene Abbildung, ifeu. Nach: Wikipedia, 2007. Lizenz: CC-BY-SA 4.0.

4.2 Ammoniak via Power-to-X

4.2.1 Verfahrensbeschreibung

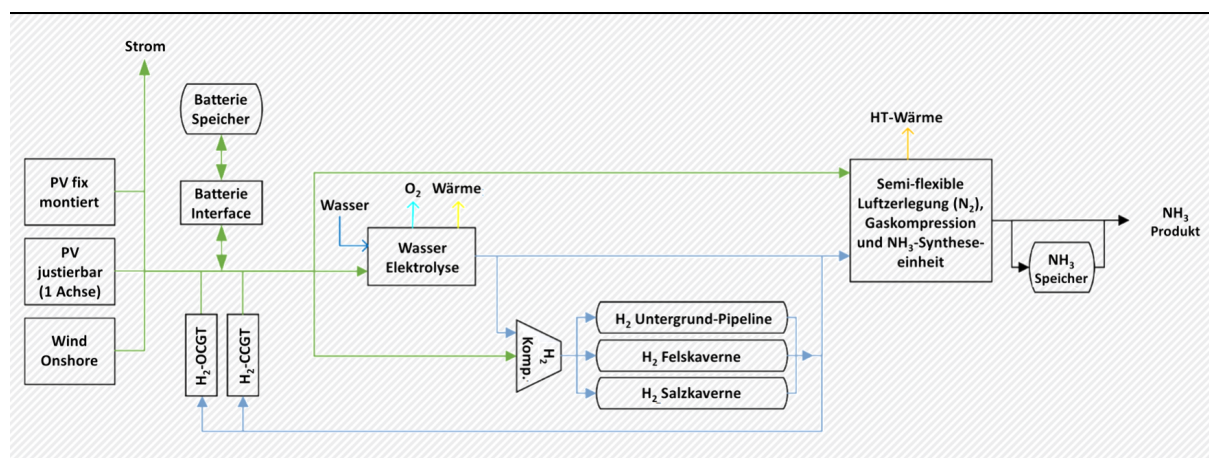
Ammoniak über Power-to-X herzustellen, zielt weitestgehend darauf ab strombasierte Möglichkeiten der Wasserstoffsynthese („grüner Wasserstoff“) zu nutzen und für die Haber-Bosch-Synthese zugänglich zu machen („grüner Ammoniak“). Das Konzept wird in vielen aktuellen Studien aufgegriffen, u. a. (Bazzanella und Ausfelder 2017; Fasihi et al. 2021; Filippousi et al. 2020; Geres et al. 2019; ICCA 2019; IEA 2018; Norskov et al. 2019; Sunrise 2019).

In der PtX-Prozesskette wird H_2 beispielsweise über Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) mit Strom aus erneuerbaren Energien oder Methanpyrolyse (Kapitel 3.3) hergestellt. Der benötigte Stickstoff müsste in einer Luftzerlegungsanlage durch cryogene Luftzerlegung oder Druckwechseladsorption (DWA) von Sauerstoff befreit werden (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019). Eine entsprechende Kompression und Erhitzung der Gase auf die Reaktionsbedingungen für die Haber-Bosch-Synthese (150–350 bar und 450–550 °C) ist anschließend nötig, da H_2 den Elektrolyseur nur bei moderaten bis hohen Drücken von 30–50 bar verlässt und der Stickstoff nach der Abtrennung von Sauerstoff verflüssigt bei niedrigen Temperaturen und einem Druck von 8 bar vorliegt. Die abschließende Reaktion zu Ammoniak und die Aufbereitung unterscheiden sich nicht von der herkömmlichen Synthese.

Falls Elektrolyseure nur im netzdienlichen Betrieb arbeiten und H_2 nicht dauerhaft für die Ammoniaksynthese zur Verfügung stellen, könnte eine Zwischenspeicherung von Wasserstoff nötig werden. Dazu kämen Druckspeicher oder Kavernen in Frage. Eine Einspeisung in ein geeignetes Pipeline-Netz ist ebenfalls denkbar, sodass ein Transport über größere Distanzen bzw. die Verteilung von H_2 möglich wird. Gleichzeitig könnten H_2 -Gasturbinen genutzt werden, um Wasserstoff als speicherbaren Energieträger zur Stromerzeugung zu nutzen, falls die Verfügbarkeit erneuerbaren Stroms limitiert ist. Die Effizienz solcher Gasturbinen ist mit knapp 64 % jedoch relativ gering (Pasquariello 2020). Alternativ könnten auch H_2 -Brennstoffzellen mit höherer Effizienz genutzt werden.

Eine schematische Modellkonfiguration ist in Abbildung 30 gezeigt (Fasihi et al. 2021). Im Gegensatz zur fossilen Produktion aus Methan fallen in der PtX-Route alle entsprechenden Prozessschritte weg, die der Dampfpreformierung von Erdgas oder partiellen Oxidation vorangehen (Entschwefelung, Reformierung, WGS, Gaswäsche etc.).

Abbildung 30: Power-to-Ammoniak Modellkonfiguration am Standort der Energieerzeugung.



H_2 -OCGT = H_2 -betriebene Gasturbine mit offenem Kreislauf (engl. H_2 -Fueled Open Cycle Gas Turbine); H_2 -CCGT = H_2 -betriebene Gas- und Dampfturbine (engl. H_2 -Fueled Combined Cycle Gas Turbine). Quelle: Nach (Fasihi et al. 2021).

Folgende Komponenten werden für einen PtX-Prozess für die Produktion von Ammoniak aus grünem Wasserstoff benötigt, dessen Elektrolyseure nicht in Vollast betrieben werden (Fasihi et al. 2021):

- ▶ PV- und Windkraftanlagen
- ▶ Batteriespeicher und Steuerungssysteme
- ▶ H_2 -Gasturbinen zur Rückverstromung (optional)

- ▶ Elektrolyseure (AEL, PEM, HTE)
- ▶ H₂-Kompressoren (von 30 bar auf 150 bar)
- ▶ H₂-Pipelines, Speicher und / oder Kavernen
- ▶ Luftzerlegungsanlagen (cryogen oder DWA)
- ▶ NH₃-Synthesereaktoren (Haber-Bosch-Reaktor)
- ▶ NH₃-Wäscher und -Kühler / Wärmetauscher
- ▶ NH₃-Speicher

Die entsprechenden Stromleitungen, H₂- und NH₃-Leitungssysteme sowie Wärmetauscher sind ebenfalls zu berücksichtigen. Aufgrund der hohen Prozesstemperatur und dem Wärmeexport des Synthesereaktors könnte eine Kopplung der Hochtemperaturelektrolyse (HTE) an die Ammoniaksynthese erfolgen. Dies würde eine direkte Nutzung der Reaktor-Abwärme und gleichzeitig eine Effizienzsteigerung in der Elektrolyse ermöglichen. Gleichzeitig könnte H₂ im „heißen“ Zustand in den Reaktor geführt werden. Da die HTE bisher hauptsächlich bei atmosphärischem Druck betrieben wird (s. Kapitel 3.2.3), wäre ein zusätzlicher Energiebedarf für die H₂-Kompression von 1 bar auf 150 bar nötig.

Ein weiteres konzeptuelles Hybridverfahren wird in (Bazzanella und Ausfelder 2017) genannt, bei dem der Wasserstoffbedarf über Elektrolyse und der Stickstoffbedarf aus der partiellen Oxidation von Methan gedeckt werden kann. So würde keine Luftzerlegungsanlage benötigt und weiterhin eine Wärmeintegration aufrechterhalten werden. Allerdings würden auch entsprechende CO₂-Emissionen aus der partiellen Oxidation von Methan mit Luft zur Erzeugung von reinem Stickstoff entstehen und Vorkettenemissionen an Methan. Dieses Konzept wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

4.2.2 Technologieparameter

Technische Parameter der PtX-NH₃-Synthese finden sich in Tabelle 28 (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) bezogen auf die H₂-Erzeugung nach Elektrolyse (und Methanpyrolyse – dies ist allerdings keine PtX-Route).

Tabelle 28: Technische Parameter der PtX-NH₃-Synthese und zu NH₃ via Methanpyrolyse (bezogen auf 1.000 kg NH₃).

Parameter	NH ₃ via Elektrolyse	NH ₃ via Methanpyrolyse	Einheit
Strom Elektrolyse (AEL / PEM)	9,17	-	MWh
CH ₄ -Bedarf Pyrolyse	-	1,5**	t
Strombedarf Syntheseanlage	1,72	3,4	MWh
Emissionsfaktor Strom (Projektion 2020 / 2030)	528 / 270	528 / 270	g CO ₂ -Äq. / kWh
Emissionen Strom (Projektion 2020 / 2030 / 2050)	5,16 / 2,89 / 0*	1,62 / 0,90 / 0*	t CO ₂ -Äq.
CO ₂ -Prozessemissionen (Methanverluste)	0	0,05	t CO ₂ -Äq.

* Annahme in Quelle Geres et al. 2019 nicht realistisch, siehe auch Abbildung 22. ** Wird ein Methanbedarf von 4,5 kg CH₄ / kg H₂ und ein Wasserstoffbedarf von 0,18 kg H₂ / kg NH₃ angenommen, so ergibt sich stöchiometrisch ein Methanbedarf von nur 0,81 kg CH₄ / kg NH₃. Quelle: Nach (Geres et al. 2019).

Der größte Energiebedarf entsteht durch die Bereitstellung von Wasserstoff durch AEL bzw. PEM (nicht näher spezifiziert). Bei der Herstellung aus Elektrolyse werden 9,17 MWh (39 GJ) / t NH₃ benötigt, was einem stöchiometrischen Bedarf von 178 kg H₂ / t NH₃ entspricht. Der Methanbedarf für die Pyrolyse liegt bei 1,5 t / t NH₃, dies entspricht einem Energiegehalt von 75 GJ (Geres et al. 2019); stöchiometrisch würden allerdings nur 0,81 t Methan pro Tonne Ammoniak benötigt werden. Das klassische Haber-Bosch-Verfahren mit einer Dampfreformierung benötigt nur 28–32 GJ / t NH₃ in Form von Methan (LVIC-AAF BREF 2007).

Durch den Wegfall der Dampfreformierung verliert der PtX-Prozess einen netto Dampfexport von 4,3 GJ / t NH₃, der bei einer äquivalenten Betrachtung zusätzlich erzeugt werden muss. Der Energiebedarf für Kühlung und Kompressoren liegt bei ca. 5 GJ / t NH₃, für die Abtrennung von Stickstoff aus der Luft werden 1,2 GJ / t NH₃ geschätzt (Bazzanella und Ausfelder 2017). Bei der PtX-Ammoniakanlage werden nach Angaben von thyssenkrupp 1,00 t überhitzter Mitteldruckdampf / t NH₃ bei 395 °C und 45 bar produziert. Die Abwärme stammt nur aus dem Haber-Bosch-Loop (Renk 2022).

Daten aus der Modellierung von (Fasihi et al. 2021) sehen einen Gesamtumsatz von 99 % bezüglich der eingesetzten Gase vor. Dementsprechend liegt der Bedarf für H₂ bei 179,4 kg / t NH₃ und der Stickstoffbedarf bei 839,7 kg / t NH₃. Der Energiebedarf für den NH₃-Reaktorkreislauf liegt bei 648 kWh / t NH₃ inkl. dem Energiebedarf für die Kompression von Wasserstoff (1 bar) und Stickstoff (8 bar) auf 150 bar. Eine cryogene Luftzerlegungsanlage benötigt 90 kWh / t NH₃, der Energiebedarf für eine Speicherung von NH₃ wird als vernachlässigbar angesehen. Angaben zur Beheizung des Reaktors und Kühlwasserbedarfen wurden in der gesichteten Literatur nicht gemacht. Ebenfalls liegen keine Informationen zu möglichen Hilfsstoffen vor.

Der Vollständigkeit halber wird hier noch der technische Stand einiger moderner Katalysatorsysteme aufgegriffen. Kommerziell erhältlich und auch für die Synthese von Ammoniak aus „grünem“ Wasserstoff geplant, ist der AmoMax® 10 Plus Katalysator von Clariant (Clariant 2020; O'Reilly 2022). Laut Clariant zeigt der Katalysator im Vergleich zur vorigen Generation eine um 8 % gesteigerte Aktivität, benötigt eine um 10–15 °C geringere Reaktionstemperatur und zeigt verbesserte Resistenz gegenüber Wasser und Vergiftung durch

Sauerstoff. Dies führt auch zu einer Reduktion des Synthesedrucks um 10 bar und einer um 3 % gesteigerten Ammoniakproduktion. Der Katalysator basiert auf dem Mineral Wüstit (Fe(II)oxid) und ist mit optimierten Promotoren ausgestattet. Die Ausbeute zu Ammoniak für einen Reaktordurchlauf beträgt 25–35 % (Chehade und Dincer 2021).

Der Stand einiger weiterer Katalysatorsysteme und deren technische Spezifikationen sind in einem Review von (Chehade und Dincer 2021) zusammengefasst (Tabelle 29). Die meisten Katalysatoren befinden sich allerdings noch in der Laborentwicklung. Aussichtsreiche Materialien basieren vor allem auf dem Edelmetall Ruthenium, einem Element der Platingruppe.

Tabelle 29: Übersicht verschiedener NH₃-Synthesekatalysatoren in der Entwicklung.

Katalysator	Support	NH ₃ -„Ausbeuten“	Temperatur (°C)	Druck (bar)
Wüstit Konventionell*	Al ₂ O ₃	25–35 %	-	-
Ruthenium	Graphitischer Kohlenstoff	11,5 %	400	90
Ruthenium	Aktivierter Kohlenstoff	40–50 %	370–400	50–100
Ruthenium	CNT und MgO	4.453 µmol NH ₃ / h / g Kat. (Aktivität)	400	2
NH ₄ ReO ₄ / Al ₂ O ₃	Rhenium	0,2 mol NH ₃ / h / g Kat. (Aktivität)	600	3
Molybdän	KNO ₃ oder CsNO ₃	15,0 mmol (Absolut)	400	31
Wüstit A301	Al ₂ O ₃	27 Vol.-% (In Lösung)	425	150
Mn _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄	MWCNT	24,9 %	28	1

CNT = Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. Carbon Nano Tube); MWCNT = Multi-Wand Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Quelle: (Chehade und Dincer 2021). * Ergänzt nach (Clariant 2020; O'Reilly 2022), für einen Durchlauf.

4.2.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

In der Praxis wurde bis 1990 nur ein sehr geringer Teil des Ammoniaks (0,5 %) aus Elektrolyse hergestellt (LVIC-AAF BREF 2007). Grund dafür sind die hohen Investitionskosten für Elektrolyseure und Luftzerlegungsanlagen, aber auch der bis 2022 niedrige Erdgaspreis und die weite Verfügbarkeit fossiler Energieträger.

Laut (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) war das Verfahren bereits 2017 weit entwickelt (TRL 7). In (Filippousi et al. 2020) wird von einer Demonstrationsanlage (TRL 5–6) ausgegangen, die 20 kg PtX-Ammoniak am Tag in einem von der japanischen JGC Corporation betriebenen Verfahren herstellt, das Ruthenium- und Rheniumoxidkatalysatoren (Ru/ReO₂) verwendet (Brown 2019).

Integrierte Anlagen für eine gekoppelte Wasserstoff- und Ammoniaksynthese werden von der Firma ThyssenKrupp beworben: kleinste Anlagen mit einer Elektrolysekapazität von 20 MW und 50 t Ammoniakproduktion am Tag oder von 120 MW und 300 t Ammoniakproduktion am Tag (thyssenkrupp 2021). Der Entwicklungsstand der Anlagen beträgt demnach TRL 8–9. Mittlerweile werden auch größere Kapazitäten von mehreren 1.000 t Ammoniak am Tag angefragt, Anlagen wurden bisher allerdings noch nicht realisiert (Renk 2022).

Eine Reihe von Projekten zur Erzeugung von „grünem“ Ammoniak ist aus verschiedenen Pressemitteilungen zu entnehmen. In Europa (Dänemark) läuft seit 2021 ein Projekt (REDAPP –

Renewable Distributed & Dynamic Ammonia Plant) zur Erzeugung von Ammoniak im flexiblen Betrieb bei Lasten zwischen 5 % und 100 %. Eine elektrische Leistung von 62 MW soll für eine PtX-Leistung von 10 MW sorgen (Haldor Topsoe 2021; Han 2021).

Die Firmen ACME und KBR haben einen Vertrag zur Produktion von 300 t NH₃ pro Tag im Duqm im Oman geschlossen. Insgesamt sollen bis zu 2.400 t NH₃ pro Tag hergestellt werden (0,9 Mt pro Jahr), wozu eine elektrische Leistung von 3 GW PV-Anlagen und 0,5 GW Onshore Windkraftanlagen installiert wird. Der Betriebsbeginn der Anlage soll im Jahr 2022 stattfinden (Atchison 2021).

In Saudi-Arabien soll bis 2025 ein Projekt zur Erzeugung von 1,2 Mt NH₃ aus grünem Wasserstoff realisiert werden. Dazu wird eine entsprechende Versorgung mit Wind- und Solarstromanlagen mit einer Leistung von insgesamt 4 GW aufgebaut (Tullo 2021).

Ein weiteres Großprojekt ist in Südafrika angesiedelt. Dort sollen 3,2 GW erneuerbarer Solar- und Windkraftanlagen zur Entsalzung und PEM-Elektrolyse von 3,4 Millionen Litern Meerwasser genutzt werden, um aus dem gewonnenen Wasserstoff bis zu 0,78 Mt NH₃ im Jahr zu produzieren. Der Export soll zudem mit Ammoniak-betriebenen Frachtschiffen erfolgen. Die volle Betriebsauslastung soll bis zum Jahr 2026 erreicht sein (Creamer 2022).

Die chinesische Firma Kapsom hat im Frühjahr 2022 die Realisierung der weltweit ersten „grünen“ Ammoniakanlage bekanntgegeben (Kapsom 2022). Diese produziert im Nordosten Indiens etwa 1.500 t Ammoniak im Jahr. Wasserstoff wird durch Elektrolyse und Stickstoff durch DWA aus Luft gewonnen. Die Synthese mittels Haber-Bosch-Verfahren verläuft bei 400 °C und 90 bar mit einem Umsatz von 14 % pro Durchlauf.

4.2.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine expliziten Informationen zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen ableiten.

Die Umstellung einer integrierten Syntheseanlage auf alternative Rohstoffquellen würde den Aufbau entsprechender Infrastruktur zur Deckung der nötigen H₂-Mengen erfordern. Dies wären vor allem genügend Elektrolyseure – je nach Kapazität modulare Containeranlagen oder zentralisierte Systeme – sowie eine (Zwischen)speicher- und ggf. Transportinfrastruktur (Lkw, Pipelines, etc. bei Import) für die Bereitstellung von H₂ für die Ammoniaksynthese. Für die Speicherung können Drucktanks aber auch Kavernenspeicher dienen. Speichersysteme sind vor allem dann notwendig, wenn die Wasserstoffherzeugung im netzdienlichen Betrieb, also an die Erzeugung erneuerbaren Stroms gekoppelt, verläuft. Damit ließen sich Produktionsengpässe vermindern, die aus der beschränkten Flexibilisierung der Ammoniaksynthese resultieren. Wie von (Fasihi et al. 2021) beschrieben, liegt die minimale Auslastung bei ca. 50 % der Kapazität. Eine Lastreduktion der Anlage kann zügiger erfolgen (20 % pro Stunde) als eine Lasterhöhung (2 % pro Stunde), weshalb eine kurzfristige Leistungsminderung vermieden werden sollte. Eine ausführliche Betrachtung der Flexibilisierungsoptionen erfolgt in Kapitel 4.5.

Die Erzeugung von grünem Wasserstoff müsste durch ausreichend zusätzliche erneuerbare Energieanlagen, der Stickstoffbedarf wird größtenteils über Luftzerlegungsanlagen gedeckt werden. Für ein Start-Up des Reaktors kann zudem nicht auf die Prozesswärme der Dampfreformierung zurückgegriffen werden, weshalb eine initiale Reaktorbeheizung elektrisch erfolgen müsste. Der sonst in der Dampfreformierung entstehende Dampf steht damit auch nicht für andere Prozesse an Verbundstandorten zur Verfügung. Die Ammoniaksynthese verläuft weiterhin exotherm, sodass entstehende Abwärme aus dem Reaktor genutzt werden kann.

Eine potenzielle Nutzungsmöglichkeit stellt die Integration mit der Hochtemperaturelektrolyse dar, deren gesteigerte Effizienz (gegenüber AEL und PEM) bei der Wasserstoffproduktion von Vorteil für den Gesamtprozess sein könnte (Han 2021). Bei einer Herstellung von Wasserstoff durch Hochtemperaturverfahren (HTE oder auch Methanpyrolyse) könnte der Wasserstoff zudem in noch heißem Zustand der Synthese zugeführt werden. Eine Voraussetzung dazu ist allerdings, dass die Kompressoren auch mit heißen Gasen betrieben werden können.

Eine Umstellung der Wasserstoffquelle hätte auch Auswirkungen auf die der Ammoniaksynthese nachgeschalteten Harnstoffsynthese (Kapitel 8.3). CO₂ aus der Dampfreformierung wird dort stofflich verwertet und stünde nicht mehr zur Synthese bereit. Demnach müsste es durch eine alternative Quelle ersetzt werden, z. B. durch die großtechnische Abscheidung aus Zementwerken und Biogasanlagen (Kapitel 8.2.1) oder durch Direct Air Capture (Kapitel 8.2.2).

Wird Ammoniak als Transportmedium für Wasserstoff genutzt, so kann die bestehende Infrastruktur für den Ammoniaktransport weiterhin verwendet werden. Hierfür steht eine große Flotte von Übersee-Ammoniaktankern sowie Umfüllstationen an großen Häfen weltweit zur Verfügung (IEA 2021a). Gegebenenfalls wird ein Ausbau der Kapazität oder eine Umrüstung von Export- / Importterminals nötig (Yara 2023). Der Vorteil besteht darin, dass Ammoniak mit 18 Gew.-% H₂ eine 50 % höhere Energiedichte als komprimierter oder flüssiger Wasserstoff aufweist (s. Kapitel 3.6.4). Vorteile im Transport müssen allerdings Nachteilen (z. B. Effizienzverlust) beim zusätzlichen Umwandlungsschritt gegenübergestellt werden (Chehade und Dincer 2021).

4.2.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Für das PtX-Ammoniak-Verfahren werden hauptsächlich Luft für die Bereitstellung von Stickstoff und zum anderen Wasser (oder Methan) für die Bereitstellung von Wasserstoff als Rohstoffe eingesetzt. Der Wasserstoffbedarf liegt bei etwa 180 kg / t NH₃ (Fasihi et al. 2021), woraus ein Wasserbedarf von etwa 1,8 t / t NH₃ resultiert (siehe Kapitel 3.2). Wasser für die Elektrolyse kann prinzipiell aus allen Quellen bereitgestellt werden, solange eine entsprechende Vorbehandlung und Entsalzung stattfindet (siehe Kapitel 3.2.1.5). Der Stickstoffbedarf liegt bei ca. 840 kg / t NH₃ (Fasihi et al. 2021), wobei es sich bei Stickstoff um eine praktisch unbegrenzte Ressource handelt.

Der Netto-Prozesswasserbedarf für eine herkömmliche Haber-Bosch-Synthese liegt bei 0,7–1,5 t / t NH₃ (LVIC-AAF BREF 2007), dieselbe Menge wird für den PtX-Prozess angenommen. Die im Kreislauf geführte Kühlwassermenge für PtX-Ammoniak-Anlagen von thyssenkrupp mit einer Kapazität von 50–1.200 t am Tag liegt nach eigenen Angaben bei etwa 500–7.000 m³ / h (Renk 2022).

Die klassische Ammoniaksynthese ist laut (LVIC-AAF BREF 2007) ein nahezu abgeschlossenes Kreislaufsystem. Im Rahmen der besten verfügbaren Technik wird die Rückführung von nicht reagierten Gasen auch für das PtX-Verfahren zugrunde gelegt und im Anlagendesign realisiert. Verbrauchte Eisen-Katalysatoren werden normalerweise von den Herstellern regeneriert und wiederverwertet oder deponiert. Die Austauschrate des Synthesekatalysators für eine Anlage mit einer Produktionskapazität von 1.500 t am Tag liegt bei 10 m³ im Jahr. Die Firma thyssenkrupp gibt an, dass Katalysatoren ca. alle 5 Jahre gewechselt werden (Renk 2022). Der Austausch weiterer Katalysatoren für die Entschwefelung, Methanreformierung und WGS-Reaktion in der klassischen Synthese liegt bei ca. 50 m³ im Jahr (LVIC-AAF BREF 2007) und entfällt in der PtX-Synthese.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass moderne und neuartige Katalysatoren auf Basis des Edelmetalls Ruthenium entwickelt werden. Noch sind diese nicht technisch etabliert und mengenmäßig relevant. Bei einem Einsatz in größeren Mengen könnte dies jedoch zu einem Problem werden. Ruthenium gehört mit einem Versorgungsrisiko (SR) von 3,4 und einer ökonomischen Bedeutung für die EU (EI) von 3,5 zu den kritischen Rohstoffen. Europa ist zu 100 % von ausländischen Importen, vor allem aus Südafrika abhängig. Auf globaler Ebene werden nur etwa 11 % des Rutheniums recycelt und wieder als Rohmaterial verwendet (EoL-RIR) (Deloitte Sustainability et al. 2017). Zudem wird Ruthenium zu 100 % als Sekundärrohstoff bei der Förderung von Platin gewonnen (Nassar et al. 2015).²⁷

Direkte und indirekte Emissionen

Indirekte Emissionen im klassischen Haber-Bosch-Verfahren resultieren hauptsächlich aus der Dampfreformierung und den in der Erdgasverarbeitung verbundenen Prozessschritten der Entschwefelung, Reformierung und Wasser-Gas-Shift-Reaktion (Vorkettenemissionen der Haber-Bosch-Synthese). Dies sind vor allem Stickoxide (NO_x) in Höhe von 0,18–0,32 kg NO_x / t NH_3 und Prozessschritt. Es entstehen weitere Emissionen von CO , SO_2 , H_2S , CH_4 , MeOH , verschiedenen organischen Substanzen und Feinstaub etc. Die mengenmäßig höchste Relevanz hat SO_2 mit Emissionen von 1–3 kg / t NH_3 durch die partielle Oxidation von Methan. Das konventionelle Haber-Bosch-Verfahren mit Dampfreformierung bzw. partieller Oxidation führt laut (LVIC-AAF BREF 2007) zu CO_2 -Emissionen in Höhe von jeweils 1,15–1,40 kg CO_2 / kg NH_3 bzw. 2,0–2,6 kg CO_2 / kg NH_3 auf Anlagenebene. All diese Emissionen werden bei der PtX-Synthese vermieden, da vorweg keine Dampfreformierung stattfindet. Bei H_2 aus Wasserelektrolyse entfallen auch die Methanemissionen aus der Vorkette durch Erdgasförderung und -transport.

Auch die Entstehung von Stickoxiden (NO_x) könnte in der PtX-Haber-Bosch-Synthese deutlich reduziert sein, wenn reiner Stickstoff verwendet wird. Verglichen zum Gaseinsatz nach der partiellen Oxidation von Methan mit Luft enthält Stickstoff aus der Luftzerlegung einen deutlich geringeren Sauerstoffanteil (<5 ppm) (Linde 2022). Die Firma thyssenkrupp gibt an, dass Stickoxide bei der Verbrennung des Flash-Gases entstehen, das aus 66 % H_2 und 33 % N_2 mit einem Anteil von 93 ppm NH_3 besteht. Unterschiede zwischen dem klassischen und dem PtX-Verfahren soll es dabei nicht geben (Renk 2022). Genauere Informationen hierzu liegen allerdings nicht vor, da keine Anlagen existieren, an denen Messungen vorgenommen werden könnten.

Nach der Wäsche des Purge-Gases in der klassischen Syntheseeinheit entstehen laut Datensammlung verschiedener Anlagen im (LVIC-AAF BREF 2007) unter anderem Luftemissionen in Höhe von 75 mg NH_3 / Nm^3 bzw. 40 g NH_3 / t NH_3 , sowie geringe Mengen von CO (6 g / t NH_3) und Kohlenwasserstoffen (9 g / t NH_3). Der nach TA Luft 5.2.4²⁸ zulässige Maximalwert für NH_3 -Emissionen liegt bei 30 mg / m^3 ; für Ammoniakanlagen dürfen 350 mg NO_x / m^3 generell nicht überschritten werden. Anlagen mit fortschrittlichem konventionellen Reforming-Verfahren und Verfahren mit reduzierter Primärreformierung dürfen 300 mg NO_x / m^3 nicht überschreiten; Anlagen mit Autothermreformer und Wärmetauscher dürfen 100 mg NO_x / m^3 im Abgas der Prozessluft der Öfen nicht überschreiten sowie Abgase von Hilfskesseln 30 mg NO_x / m^3 nicht überschreiten. Die Firma CASALE gibt für ihre Anlagen einen NO_x -Ausstoß von 110 mg / m^3 an und verweist auf ein Limit von 140 mg / m^3 für neu zugelassene Anlagen in der EU (CASALE 2022a; b).

²⁷ Für nähere Erläuterungen der Indikatoren siehe Kapitel 3.2.4.

²⁸ https://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvwbund_18082021_IGI25025005.htm

Informationen zu Emissionen ins Wasser (z. B. Stickstoff) wurden in der Literatur nicht gefunden.

Emissionen von CO und Kohlenwasserstoffen könnten in der PtX-NH₃-Synthese durch die höhere Reinheit des H₂-Feedstocks und der Abwesenheit von Methan als Kohlenstoffträger vermieden werden. Genaue Informationen hierzu liegen nicht vor.

Indirekte Emissionen in der PtX-Synthese entstehen durch die jeweiligen Vorketten für die Energiebereitstellung und Nutzung des Stroms für die Herstellung von H₂ mittels Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) oder Methanpyrolyse (Kapitel 3.3). Strombedingte Emissionen nach (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) sind in Tabelle 28 gegeben. Diese übersteigen die THG-Emissionen der klassischen Synthese durch die starke THG-Intensität der korrespondierenden Stromerzeugung der Jahre 2020 und 2030. Lediglich die Erzeugung mit H₂ aus der Methanpyrolyse ab 2030 könnte geringere Emissionen aufweisen. Aufgrund der neu bewerteten höheren Methanemissionen bei der Erdgasförderung (Bussa et al. 2021; Meili et al. 2021) müsste diese Einschätzung jedoch neu bewertet werden.

Die in (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) für das Jahr 2050 als „klimaneutral“ (ohne CO₂-Emissionen) angenommen THG-Level sind nicht realistisch, da auch erneuerbare Energieanlagen einen indirekten THG-Ausstoß durch die Gewinnung der Rohstoffe, die Herstellung und den Transport etc. besitzen (siehe Kapitel 3.2.7, Abbildung 22). Die spezifische THG-Intensität hängt vom Zustand des zukünftigen Energiesystems ab und wird in Kapitel 4.2.8 behandelt.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Feste Abfälle im Haber-Bosch-Verfahren sind vor allem verbrauchte, nicht-regenerierbare Katalysatoren (70–90 g / t NH₃) und Molekularsiebe (200 g / t NH₃) aus der Dampfreformierung. Zu anderen Abfällen und Abwässern werden im (LVIC-AAF BREF 2007) keine Angaben gemacht. Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern durch die PtX-Routen wurden in der Literatur keine Informationen gefunden. Es ist zu erwarten, dass Abfälle, z. B. durch verbrauchte Katalysatoren reduziert werden können, da die Prozessschritte zur Methanverarbeitung entfallen. Die Elektroden, welche als Katalysatoren in der Wasserelektrolyse dienen, sind langlebig (5 Jahre (HTE) bis 20 Jahre (AEL)) und verursachen daher weniger (recyclbaren) Abfall. Bei der Methanpyrolyse liegen keine genauen Informationen zur Lebensdauer der Katalysatoren vor, sie ist aufgrund der hohen thermischen Beanspruchung wahrscheinlich geringer.

Abwasser entsteht in kleinen Mengen durch Kondensate aus dem Reaktor (CASALE 2022a; b). Informationen zu quantitativen Mengen liegen in der Literatur nicht vor.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz (Feedstock und Prozessbedarf) bei der Haber-Bosch-Synthese aus Methan mittels Dampfreformierung beträgt 28–32 GJ / t NH₃ (LVIC-AAF BREF 2007). Wird Wasserstoff aus Elektrolyse hergestellt, erhöht sich der Gesamtenergiebedarf laut (Bazzanella und Ausfelder 2017) auf 39 GJ (10,8 MWh) / t NH₃, mit einer Methanpyrolyse beträgt dieser sogar 87 GJ (24,2 MWh) / t NH₃ inkl. des Energiegehalts von Methan (Geres et al. 2019). Der hohe Energiebedarf resultiert vor allem aus der geringeren Effizienz bei der Bereitstellung von Wasserstoff. Während bei der klassischen Herstellung praktisch der gesamte Wasserstoff aus fossilem Methan und zusätzlich aus Wasserdampf im Produkt Ammoniak verbleibt, ist die Elektrolyse durch ihre elektrische Effizienz von rund 60 % limitiert, die Methanpyrolyse durch die Methanverluste in Höhe von 0,5 t CH₄ / t H₂ (Geres et al. 2019).

Der Energiebedarf für Kühlung und Kompressoren liegt bei ca. 5 GJ (1,4 MWh) / t NH₃, für die Abtrennung von Stickstoff aus der Luft werden 1,2 GJ (0,3 MWh) / t NH₃ geschätzt (Bazzanella und Ausfelder 2017).

Die Modellierung von (Fasihi et al. 2021) sieht für die Syntheseinheit einen Energiebedarf von 648 kWh (2,3 GJ) / t NH₃ inkl. dem Bedarf für die Kompression von Wasserstoff (1 bar) und Stickstoff (8 bar) auf 150 bar vor. Hinzu kommt ein Bedarf von 90 kWh (0,3 GJ) / t NH₃ für die cryogene Luftzerlegung zur Gewinnung von Stickstoff. Die Firma thyssenkrupp gibt einen elektrischen Energiebedarf von 700–1.000 kWh (2,5–3,6 GJ) / t NH₃ für die Syntheseinheit (Prozesswärme und Druck) an (Renk 2022).

Informationen zum Wärme- bzw. Dampfexport werden von der Firma thyssenkrupp wie folgt beschrieben: Bei der konventionellen Anlage mit SMR werden 3,91 t Dampf / t NH₃ überhitzter Hochdruckdampf bei 510 °C und 115 bar produziert. Davon stammen 1,18 t Dampf / t NH₃ gesättigter Dampf bei 329 °C und 127 bar aus dem Haber-Bosch-Loop. Bei der PtX-Ammoniakanlage werden 1,00 t Dampf / t NH₃ überhitzter Mitteldruckdampf bei 395 °C und 45 bar produziert, der nur aus dem Haber-Bosch-Loop stammt (Renk 2022).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Verglichen mit der herkömmlichen Ammoniaksynthese werden einige gefährliche Stoffe vermieden. Bei der Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse kann bei der Feedstock-Bereitstellung auf Methan verzichtet werden. Dadurch entfallen die Produktion von Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt bei der Dampfreformierung sowie der Einsatz von Aminen bei der Erdgasförderung und gefährliche Abfälle (Arsen, Quecksilber, NORM-Stoffe). Die Handhabung von Wasserstoff als brennbares und explosives Gas erfordert jedoch in allen Prozessschritten besondere Schutzmaßnahmen.

4.2.6 Ökonomische Aspekte – Investitions- und Produktionskosten der PtX-NH₃-Synthese

Die Realisierung „grüner“ Ammoniak-Produktionsanlagen wird letztendlich auch von den Herstellungskosten bzw. dem auf dem Markt erzielbaren Preis für Ammoniak abhängen. Grundlegende Aspekte der ökonomischen Betrachtung sind auch hier die Investitionskosten (CAPEX) sowie variable und fixe Betriebskosten (OPEX). Je nach betrachtetem System und getroffenen Annahmen variieren die Kosten in den verschiedenen Studien, sodass hier eine Bandbreite der Kostenabschätzungen präsentiert wird.²⁹

Die Hauptkomponenten, die in den CAPEX einfließen, sind die Elektrolyseeinheiten für die Wasserstoffherzeugung, die Luftzerlegungsanlage zur Stickstoffgewinnung sowie die Syntheseinheit zur Ammoniaksynthese.

Eine Studie von (Alfa Laval et al. 2020) geht davon aus, dass CAPEX und fixe OPEX bei einer Anlagengröße von 100 MW im Bereich von 375–475 \$ / t NH₃ und bei einer Anlagengröße von 1 GW bei 190 \$ / t NH₃ liegen; jeweils für den Zeitraum 2025–2030. Der niedrigere CAPEX bei größeren Anlagen resultiert aus der relativen Kosteneffizienz von Systemkomponenten (z. B. Kompressoren, Systemtechnik, Aufbereitung) bei der Hochskalierung, während Kosten für Stacks als linear steigend betrachtet werden. Im Jahr 2040 werden die Kosten durch effizientere Produktion auf 150–190 \$ / t NH₃ reduziert.

Die entsprechenden variablen OPEX sind Kosten für die Strombereitstellung. Je nach Elektrolysetechnik werden laut (Alfa Laval et al. 2020) 10–10,5 MWh / t NH₃ für AEL und PEM,

²⁹ Wirtschaftliche Faktoren und globale Krisen haben Einfluss auf die Investitions- und Betriebskosten und werden auszugsweise weiter unten diskutiert. Ein direkter Vergleich zwischen Währungen (z. B. € vs. \$), ökonomischen Analysen bei verschiedenen Bezugsländern oder auch Inflationsbereinigungen gehören nicht zu den nachfolgenden Betrachtungen.

bzw. 7,6–7,8 MWh / t NH₃ für die HTE benötigt. Die Angenommenen Energiepreise werden auf 30 €/ MWh in 2030 und 20 € / MWh in 2040 geschätzt.

Aus CAPEX und OPEX resultieren für grünen Ammoniak Produktionskosten von 650–850 \$ / t NH₃ im Jahr 2025, die im Zuge größerer Anlagen auf 400–600 \$ / t NH₃ im Jahr 2030 fallen. Bis zum Jahr 2040 sinken die Produktionskosten dann weiter auf 275–450 \$ / t NH₃. Der Referenzwert für fossil produziertes Ammoniak liegt bei 250 \$ / t NH₃ (Alfa Laval et al. 2020).

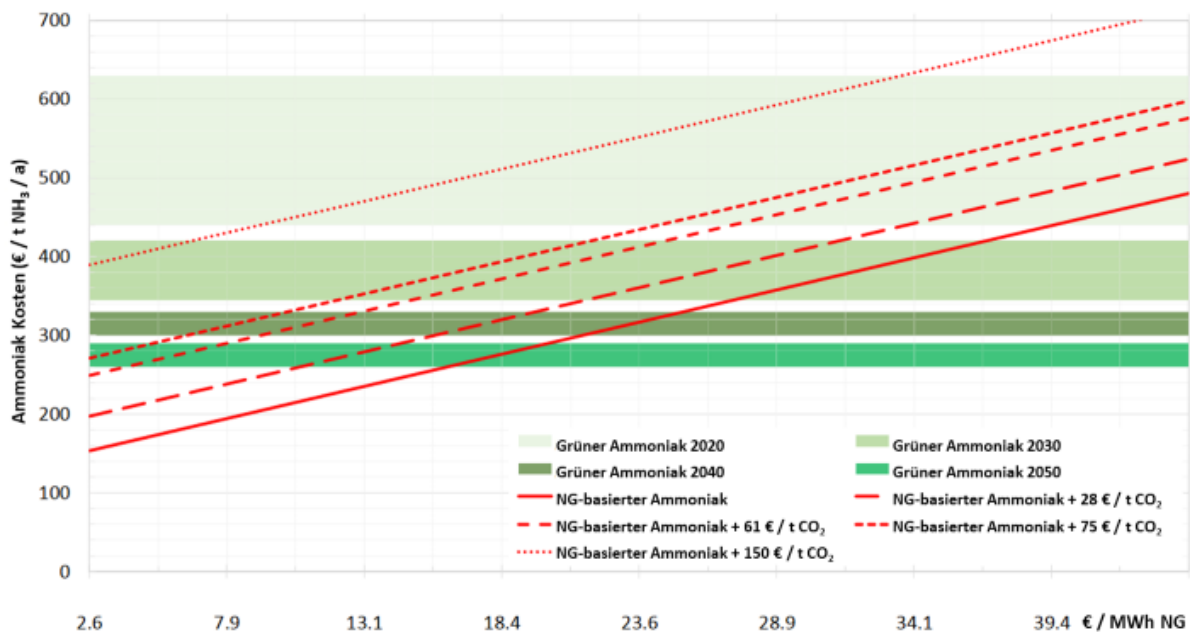
In (Bazzanella und Ausfelder 2017) wird nur die starke Abhängigkeit von den Stromkosten betont, allerdings keine genaueren Angaben zu CAPEX und fixem OPEX gemacht. Je nach Stromgestehungskosten (LCOE) liegen die Produktionskosten für Ammoniak bei 255–380 € / t NH₃ (10 € / MWh), 450–590 € / t NH₃ (30 € / MWh), oder 735–800 € / t NH₃ (50 € / MWh). Der Referenzpreis für fossil erzeugtes Ammoniak aus Erdgas in der EU liegt bei 350 € / t NH₃. Der entsprechende Preis für Erdgas liegt bei 443 € / t in Europa (Boulamanti und Moya 2017).

Eine weitere detaillierte techno-ökonomische Analyse wurde von (Zhang et al. 2020) veröffentlicht. Dort wird unter anderem die PtX-Synthese mit der fossilen Synthese verglichen. Als Basis dient eine Anlage mit einer Produktionskapazität von 50.000 t im Jahr. Dabei wird deutlich, dass der CAPEX mit einer Summe von 139 Mio. \$ für die PtX-Anlage die Investitionen für eine fossile Anlage von 111 Mio. \$ übersteigt. Kostenfaktoren sind hauptsächlich die HTE-Anlagen und deren SOEC-Stacks zur Wasserstoffherzeugung (ca. 50 Mio. \$), die Haber-Bosch-Einheit (ca. 50 Mio. \$), gefolgt von Wärmetauschern (ca. 20 Mio. \$) sowie der Luftzerlegungsanlage und Dampfturbine (je 5–10 Mio. \$). Die variablen OPEX liegen bei 26,5 Mio. \$ im Jahr für den Import von Strom (73 \$ / MWh), während die Kosten für fossiles Methan lediglich 9,5 Mio. \$ im Jahr betragen. Dementsprechend werden, obwohl die PtX-Synthese von Ammoniak mit 74 % (LHV) die höchste Effizienz der betrachteten Systeme aufweist, trotzdem Produktionskosten in Höhe von 550–650 \$ / t NH₃ erreicht. Durch die Senkung der Stack-Kosten und Stromkosten auf 35 \$ / MWh könnten Produktionskosten von 300–500 \$ / t NH₃ erzielt werden. Die Kosten für den fossilen Referenzprozess liegen bei 350–400 \$ / t NH₃. Der entsprechende Preis für Erdgas liegt bei 17,7 \$ / MWh (ca. 200 \$ / t CH₄).

Interessanterweise wird von (Zhang et al. 2020) eine Sensitivitätsanalyse für einen Strompreis von 0 \$ / MWh durchgeführt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass aufgrund hoher Verfügbarkeit von erneuerbaren Energien in Deutschland zeitweise negative Strompreise am Markt für Spitzenstrom verfügbar waren. Auch wenn diese Zeiten nur sehr kurzweilig sind, lässt sich Wasserstoff und folglich Ammoniak so sehr günstig produzieren. Die entsprechenden Produktionskosten für Ammoniak lägen demnach unter 50 \$ / t NH₃.

Global betrachtet kann grüner Ammoniak auf Basis von Windkraft und PV-Anlagen bereits im Jahr 2030 produziert werden und mit fossilem Ammoniak konkurrieren. Die bereits oben behandelte Studie von (Fasihi et al. 2021) legt dazu ortsspezifische Wetterdaten zugrunde, aus denen entsprechende Stromkosten abgeleitet werden. An den besten geeigneten Standorten (Küstenregionen mit viel Windkraft) kann Ammoniak zu einem Preis von jeweils 440–630 € / t (2020), 345–420 € / t (2030), 300–330 € / t (2040) und 260–290 € / t (2050) produziert werden und in Nischenanwendungen zum Einsatz kommen. Der Preis für fossiles Ammoniak liegt bei 300–350 € / t. Wird ein CO₂-Emissionspreis für den fossilen Prozess in Höhe von 75 € / t CO₂ zugrunde gelegt, würden auch sinkende Erdgaspreise kompensiert werden, sodass die grüne Ammoniaksynthese im Jahr 2040 konkurrenzfähig gegenüber der fossilen Synthese sein kann. Eine grafische Darstellung der fossilen Erzeugungskosten in Abhängigkeit des Erdgaspreises sowie der grünen Synthese für verschiedene Bezugsjahre ist in Abbildung 31 gezeigt.

Abbildung 31: Kosten der fossilen Methan-basierten und der grünen Ammoniakproduktion an optimalen Standorten mit einer kumulierten Kapazität von 10 Gt NH₃ / a.



NG = Erdgas (engl. Natural Gas); MBtu = Million British Thermal Units. Quelle: Nach (Fasihi et al. 2021).

Kosten fossiler Energieträger im Kontext der Corona-Pandemie und Energiekrise

Das Bewusstsein für die starke Abhängigkeit der fossilen Ammoniakproduktion von Erdgas bzw. den Erdgaspreisen ist aktueller denn je. Die Preise für wasserfreies Ammoniak sind von durchschnittlich 290 \$ / t im Juni 2020 auf über 1.350–1.375 \$ / t im Januar 2022 gestiegen. Grund hierfür ist der starke Anstieg der Erdgaspreise von 2,71 \$ / kcft auf 9,33 \$ / kcft (engl. 1.000 cubic feet) im selben Zeitraum (Wongpiyabovorn et al. 2022). Inzwischen sind auch die Erdgaspreise am Europäischen und deutschen Markt weiter gestiegen, sodass im August 2022 Spitzenpreise von über 9 \$ / MBtu (engl. million British thermal units) auftraten – im Gegensatz zu noch 1,5 \$ / MBtu im Juni 2020 (Onvista 2022).

Verschiedene Faktoren beeinflussen diese Kostensteigerung. Auf globaler Ebene trägt die anhaltende Covid-19 Pandemie bei, in den USA sind es beispielsweise extrem kalte Wetterlagen in Texas und Naturkatastrophen wie Hurricane Ida, die einen Großteil der im Süden der USA befindlichen Ammoniakproduktion trafen. Zum einen konnten geplante Wartungsarbeiten an Anlagen nicht ausgeführt werden, zum anderen fehlt Feedstock durch die reduzierte Erdgasförderung (Wongpiyabovorn et al. 2022).

Durch den Einmarsch des russischen Militärs in die Ukraine am 24. Februar 2022 (tagesschau 2022a) kommt eine weitere komplexe Ebene zu den bereits bestehenden Problemen hinzu. Themen rund um steigende Energiepreise, die Versorgungssicherheit am Energiemarkt und in der Industrie konkurrieren nun mit finanziellen, geopolitischen und militärischen Entscheidungen; Sanktionen der europäischen Staaten und der USA gegen Russland sowie Forderungen eines Gas-Embargos von einigen Akteuren europäischer Seite standen der drohenden Einstellung russischer Erdgaslieferungen seitens Russlands gegenüber (tagesschau 2022b; Tagesspiegel 2022). Seit Januar 2023 bezieht Deutschland kein Öl, keine Kohle und kein Gas mehr aus Russland (tagesschau 2023).

Dementsprechend ist auch deutlich geworden, dass die viel beschworenen niedrigen Preise, beruhend auf einer fossilen Produktion, keinesfalls gegeben sind, sondern u. a. ein Produkt langjähriger internationaler Handels- und Friedensbeziehungen. Die rasant gestiegenen Preise fossilen Erdgases und Ammoniaks lassen die oben genannten Berechnungen bereits überholt wirken. Sogar die für 2025 prognostizierten Produktionskosten grünen Ammoniaks von über 650–850 \$ / t NH₃ (Alfa Laval et al. 2020) könnten konkurrenzfähig gegenüber fossilem Ammoniak sein. Gleichzeitig macht die Krisensituation deutlich, dass ein weitgehend autarkes Energiesystem mit erneuerbaren Energien nicht nur für eine Versorgungssicherheit mit erneuerbarem Strom, sondern auch zu einer reduzierten Abhängigkeit von Öl- und Gas-exportierenden Staaten sowie stabilen Preisen am Markt beitragen kann.

4.2.7 Marktentwicklung der Ammoniaksynthese und Potenzialanalyse der Produktionsmengen

In Deutschland wurde Ammoniak an fünf Standorten in insgesamt sieben Anlagen produziert (Tabelle 30). Die Gesamtkapazität der Produktion lag bei 10.000 t am Tag, das entspricht einer möglichen Jahresproduktion von etwa 3,65 Mt. Inzwischen wird am Standort in Gelsenkirchen kein Ammoniak mehr produziert (bp 2022).

Tabelle 30: Ammoniakproduzenten in Deutschland (Stand 2007).

Standort	Firma	Kapazität (t / Tag)	Betriebsbeginn
Ludwigshafen	BASF ¹	1.200 / 1.360	1971 / 1982
Köln	INEOS	900	1969–1970
Brunsbüttel	YARA	2.000	1978
Wittenberg	SKW Piesteritz	2 × 1.650	1974–1975
Gelsenkirchen ²	Ruhr Öl GmbH	1.250	1973

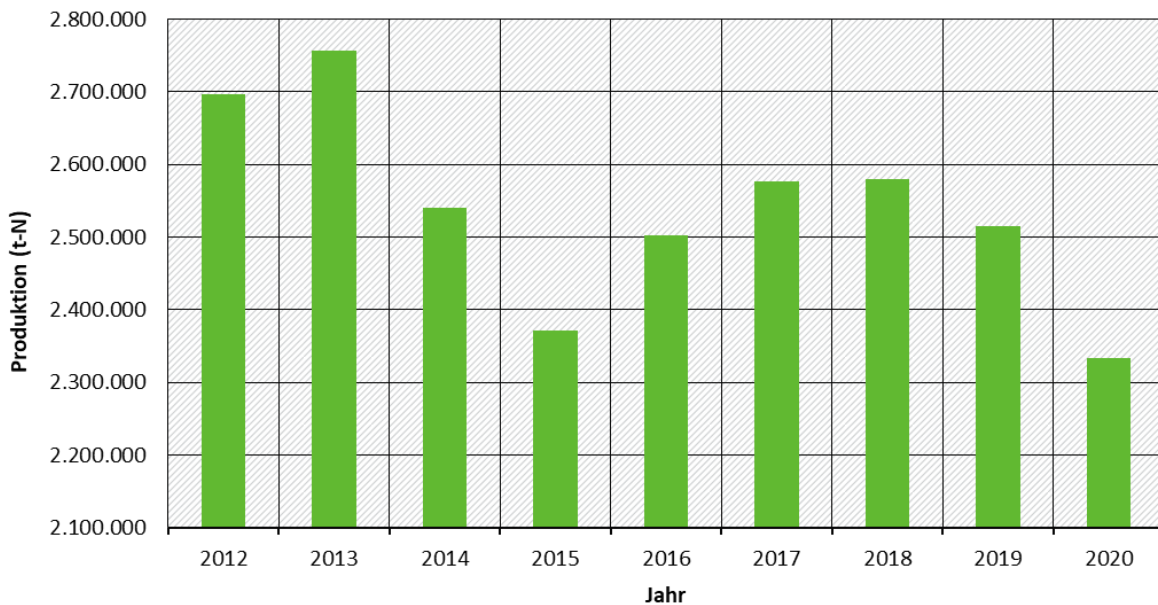
¹ Eine der Anlagen wird bis 2026 geschlossen (BASF 2023). ² Produktion inzwischen eingestellt.

Quelle: Aktualisiert nach (LVIC-AAF BREF 2007).

Der zeitliche Verlauf der Produktionsmenge von Ammoniak in Deutschland ist in Abbildung 32 dargestellt. Seit 2013 ist der Produktionstrend etwas rückläufig. Von den ca. 2,3 Mt-N (entspricht 2,8 Mt Ammoniak) im Jahr 2020 waren nur 0,67 Mt-N für den Verkauf bestimmt. Der Rest wurde weiterverarbeitet, z. B. in Düngemittel und andere Stickstoffverbindungen (Destatis 2022).

Im Zuge der steigenden Gaspreise (siehe oben) reagierte die Firma SKW Piesteritz bereits im Oktober 2021 mit einer Drosselung der Ammoniakproduktion um 20 % (SKW Piesteritz 2021). Solche Begebenheiten haben natürlich einen Einfluss auf die Marktentwicklung, können im Folgenden aber nicht detailliert berücksichtigt werden.

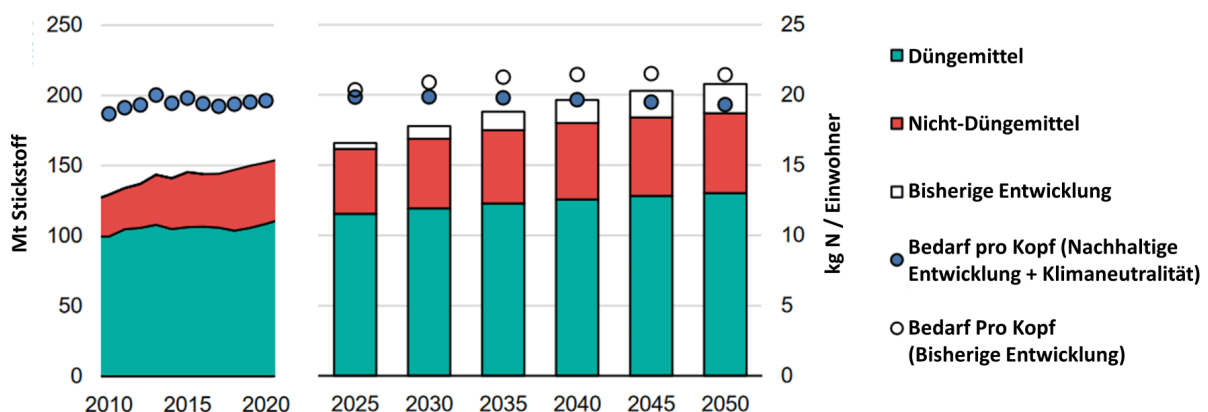
Abbildung 32: Ammoniak-Produktionsmenge in t-N (wasserfrei) in Deutschland (2012–2020).



Quelle: (Destatis 2022; VCI 2020). Eigene Darstellung, ifeu.

Der Großteil der globalen Ammoniakproduktion (70 %) wird für die Herstellung von stickstoffhaltigen Mineraldüngern eingesetzt. Hinzu kommen weitere Anwendungsfelder wie die Produktion von Sprengstoffen, Kunststoffen und Textilien, Pharmazeutika, Farben etc. (insgesamt 30 %). Ausgehend von den bislang existierenden Anwendungsfeldern legt die Ammoniak-Roadmap der (IEA 2021a) nahe, dass der globale Markt von 152 Mt Stickstoff (2020) um 40 % auf über 208 Mt Stickstoff im Jahr 2050 wachsen wird. Dies entspricht einer Wachstumsrate von ca. 1,0 % im Jahr, größtenteils getrieben durch ökonomisches- und Bevölkerungswachstum. Eine Darstellung der prognostizierten Entwicklung unter den aktuellen politischen Rahmenbedingungen („Business as Usual“) sowie einem nachhaltigen Szenario mit Klimaneutralität (jeweils mit Stickstoffbedarf pro Kopf) ist in Abbildung 33 gezeigt.

Abbildung 33: Globaler Stickstoffbedarf (Mt-N) nach Marktsegment und pro Kopf.



Quelle: Nach (IEA 2021a).

Die Entwicklung des Ammoniakmarktes wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Die (IEA 2021a) geht davon aus, dass aufgrund des steigenden Bevölkerungsdrucks eine Intensivierung der Landwirtschaft und ein dementsprechend höherer Düngerbedarf resultiert. Dies wird durch

eine wachsende Nachfrage an Fleisch und Milchprodukten aufgrund des steigenden Wohlstands der Bevölkerung begleitet. Tierische Produkte haben einen höheren Ressourcenverbrauch, benötigen also mehr Wasser und Nahrungsmittel pro Kalorie und belegen größere Anbauflächen als pflanzliche Nahrungsmittel.

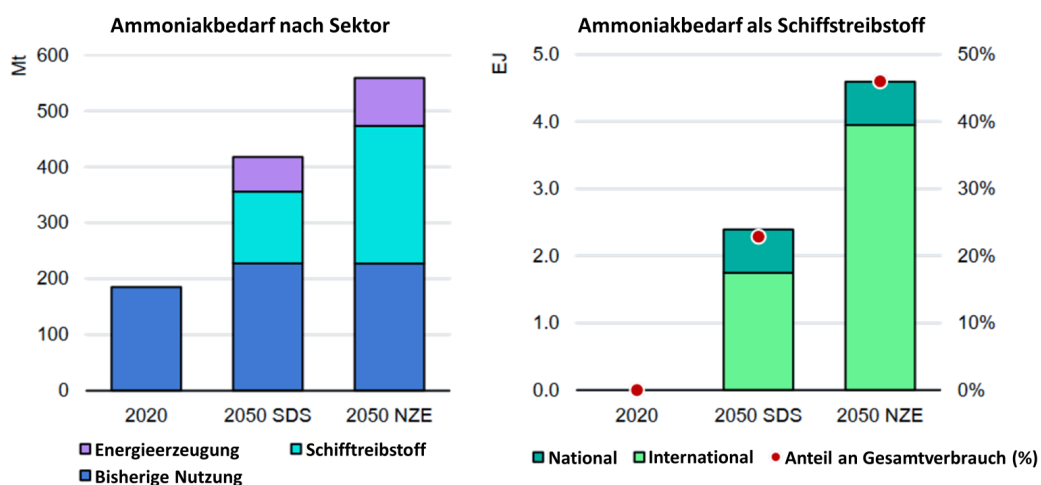
Gleichzeitig wird das Wachstum der Ammoniakproduktion begrenzt, indem Düngemittel effizienter eingesetzt werden oder Umweltregularien den Einsatz von Stickstoffdüngern (vor allem in den Industriestaaten des globalen Nordens) limitieren. Eine Ausweitung von biologischen Ackerflächen würde ebenfalls zum reduzierten Einsatz von Mineraldüngern führen. Zudem kann der Primärbedarf von Ammoniak durch Plastikrecycling und andere Maßnahmen bezüglich der Materialeffizienz gesenkt werden. In Summe werden so allerdings nur 15–25 Mt NH₃ im Jahr 2050 eingespart, sodass der allgemeine Wachstumstrend nur leicht abgeschwächt wird.

Werden Ziele der nachhaltigen Entwicklung in Hinblick auf eine Treibhausgasreduktion mitberücksichtigt, ergeben sich weitere Verschiebungen auf dem Markt für die Düngemittelherstellung. Der Einsatz von Harnstoff als Mineraldünger führt zu einer unweigerlichen Emission von CO₂, welches nach dem Ausbringen und der Hydrolyse freigesetzt wird. Global werden so rund 130 Mt CO₂ (Stand 2020) emittiert, die dem landwirtschaftlichen Sektor zugeschrieben werden. Um Netto-Null-Emissionen zu erreichen, wird daher angenommen, dass die Produktion von Harnstoff reduziert und stattdessen Ammoniumnitrat sowie Calcium-Ammoniumnitrat produziert und eingesetzt werden. Diese enthalten keinen Kohlenstoff bzw. CO₂ und führen damit zu einer Reduktion der CO₂-Emissionen (IEA 2021a).

Neben den konventionellen Anwendungsfeldern für Ammoniak werden sich neue Märkte bilden, die auf den Einsatz von Ammoniak als Energieträger abzielen. Dies sind vor allem der Einsatz als kohlenstofffreier Treibstoff in der Schifffahrt sowie als Speicher- und Transportmedium für Wasserstoff. Hintergrund hierzu ist die höhere Energiedichte von Ammoniak im Vergleich zu Wasserstoff sowie die bereits vorhandene Infrastruktur für den (maritimen) Transport von Ammoniak. Aussagen zum (nötigen) Ausbau der Infrastruktur werden nicht getroffen.

Der Gesamtbedarf ist in Abbildung 84 dargestellt und liegt bei rund 400–650 Mt im Jahr 2050. In der Schifffahrt entsprechen die eingesetzten Mengen je nach Szenario einem Anteil von ca. 20–50 % am Gesamtenergieverbrauch (IEA 2021a).

Abbildung 34: Ammoniakbedarf als Energieträger in einem nachhaltigen Szenario (SDS) und mit Klimaneutralität (NZE) bis 2050.

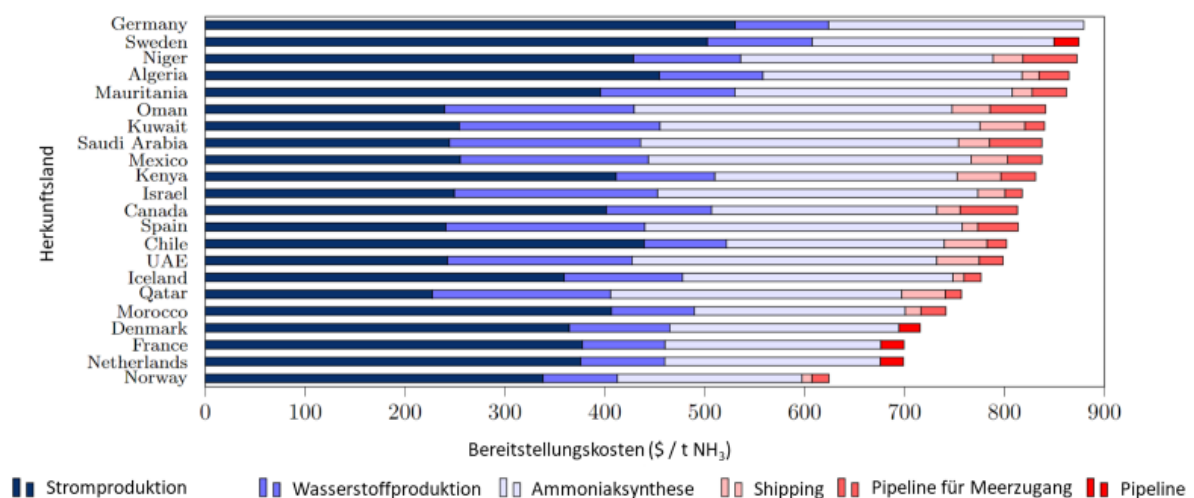


SDS = Sustainable Development Scenario; NZE = Net-Zero Emissions. EJ = Exajoule. Quelle: Nach (IEA 2021a).

Weltweit wurden im Jahr 2020 etwa 180–220 Mt NH₃ produziert (IEA 2021a; Kohnke 2021). Der größte Teil entfällt auf China, das mit über 500 der etwa 900 Produktionsanlagen die weltweite Produktion dominiert. Marktprognosen gehen letztlich von einer NH₃-Produktion von 400 Mt bis hin zu 700 Mt im Jahr 2050 aus (IEA 2021a; Kohnke 2021). Auch diese wird von den asiatisch-pazifischen Staaten, insbesondere China dominiert werden. Die Produktion in anderen Ländern konzentriert sich zudem auf Staaten, die einen guten Zugang zu Erdgas als Rohstoff der Ammoniaksynthese besitzen. Dementsprechend wird europäischen Staaten – und in dieser Betrachtung Deutschland – keine wachsende Rolle bei der Herstellung von Ammoniak zugeschrieben (IEA 2021a).

In der Eurostat PRODCOM-Datenbank sind keine Daten zum Import und Export von Ammoniak in Deutschland hinterlegt. Diese Informationen könnten einen ersten Anhaltspunkt liefern, inwieweit Deutschland eine Rolle bei der zukünftigen Produktion von grünem Ammoniak spielen wird – also ob primär der eigene Bedarf bedient wird, oder Deutschland als Importeur oder Exporteur fungiert. Eine Studie des EWI (Energiewirtschaftliches Institut an der Universität zu Köln gGmbH) zeigt auf, dass die Produktion von grünem Ammoniak in Deutschland deutlich teurer als der Import aus anderen Regionen der Welt ausfällt (Abbildung 35). Aus diesem Grund wäre es wahrscheinlich, dass Deutschland seinen zukünftigen Bedarf an grünem Ammoniak durch Importe decken wird (Moritz et al. 2021, 2022). Diese Einschätzung deckt sich ebenfalls mit der Ankündigung des Energiekonzerns RWE ein Terminal für den Import von grünem Ammoniak in Brunsbüttel zu errichten. Ab dem Jahr 2026 sollen darüber jährlich 300.000 t NH₃ importiert werden (RWE 2022). Eine große Importabhängigkeit kann jedoch auch Nachteile für einen Industriestandort wie Deutschland bedeuten und ist daher auch eine politische Fragestellung.

Abbildung 35: Kosten der Erzeugung von grünem Ammoniak nach Region und in Deutschland.



Quelle: (Moritz et al. 2022).

4.2.8 Abschätzung der THG-Minderungspotenziale

Für die Abschätzung des THG-Minderungspotenzials der „grünen“ Ammoniaksynthese wird analog dem Prozedere aus Kapitel 3.2.7 für die Wasserstoffherzeugung vorgegangen. Die mit der NH₃-Produktion verbundenen THG-Emissionen belaufen sich auf 4,363 Mt CO₂-Äq. im Jahr 2019 und 4,488 Mt CO₂-Äq. im Jahr 2020 (DEHSt 2021). Interessanterweise steigen bei dieser

Betrachtung die Emissionen im Jahr 2020 gegenüber 2019, obwohl die Produktionsmenge laut (Destatis 2022) deutlich abgenommen hat (vgl. Abbildung 32).³⁰

Im (LVIC-AAF BREF 2007) wird angegeben, dass für die Produktion von einem Kilogramm NH₃ insgesamt 1,15–1,40 kg CO₂ durch Dampfreformierung emittiert werden. Der Emissionsfaktor (GWP₁₀₀) für die herkömmliche Produktion von Ammoniak entlang der gesamten Wertschöpfungskette beträgt 2,53 kg CO₂-Äq. / kg NH₃ (Münter et al. 2021). Bei einer Produktionsmenge von 2,8 Mt NH₃ entstehen dementsprechend 7,1 Mt CO₂-Äq. entlang der Produktionskette von der Rohstoffextraktion bis zum Produkt. Dieser Wert wird als Referenzwert für die folgende Abschätzung der THG-Minderungspotenziale herangezogen.

Dem gegenüber steht die Produktion von NH₃ aus grünem Wasserstoff und Stickstoff aus der Luft mittels Haber-Bosch-Synthese. Material- und Energiebedarfe werden auf Basis der Studie von (Fasihi et al. 2021) zugrunde gelegt. Für die Produktion einer Tonne Ammoniak braucht es 180 kg H₂ und 840 kg N₂ bzw. 46 MWh / t H₂ (mittlerer Energiebedarf bei einem Technologiemix von AEL, PEM und HTE; vgl. Kapitel 3.2.7), 90 kWh / t NH₃ für die Luftzerlegung und 648 kWh / t NH₃ für die Synthese im Reaktor. Im Gesamtsystem werden somit 92 % der Energie für die Wasserstofferzeugung, 1 % der Energie für die Stickstoffgewinnung und 7 % für die Ammoniaksynthese verwendet. Die Nutzung der Abwärme wird nicht weiter betrachtet. Die Parameter sind in Tabelle 31 aufgeführt. In Summe ergibt das einen Energiebedarf von ca. 9 MWh / t NH₃, wenn bereits ein weit entwickelter Elektrolysewirkungsgrad zugrunde gelegt wird. Mit einem Heizwert von 5,2 MWh / t NH₃ liegt die Systemeffizienz der grünen Ammoniaksynthese demnach bei 58 %.

Auch hier wird die Abhängigkeit von der Strombereitstellung und den aus der Stromerzeugung resultierenden Emissionen für vier verschiedene Fälle berücksichtigt: 10, 30, 50 und 70 g CO₂-Äq. / kWh Strom (vgl. Kapitel 3.2.7). So ergibt sich eine gestaffelte Übersicht der Emissionen der grünen Ammoniaksynthese in Abhängigkeit der Strombereitstellung.

Für die Projektion der benötigten Ammoniakmengen im Jahr 2050 werden drei Szenarien der Studie „Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry“ von (Bazzanella und Ausfelder 2017) herangezogen. Die drei Szenarien beschreiben unterschiedliche Ambitionslevel für eine Defossilisierung des Chemiesektors in Europa und damit verbundene Technologieänderungen:

- ▶ **Intermediat:** Ein moderates Ambitionslevel mit einer langsamen, aber stetigen Installation von CO₂-armen Technologien. Hier werden 3,7 Mt (von 19,8 Mt) Ammoniak aus Elektrolysewasserstoff erzeugt.
- ▶ **Ambitioniert:** Ein hohes Ambitionsniveau mit starker Unterstützung aller Akteure, um möglichst alle Beschränkungen auszuräumen. Hier werden 7,6 Mt Ammoniak aus Elektrolysewasserstoff erzeugt.
- ▶ **Maximum:** Beschreibt das theoretische Potenzial, also die maximal mögliche CO₂-Reduktion bei einer Einführung neuer Technologien. Hier werden 19,8 Mt Ammoniak aus Elektrolysewasserstoff erzeugt.

Diese Szenarien werden der heutigen Produktionsmenge von 2,8 Mt Ammoniak in Deutschland gegenübergestellt (Stand 2020). Dabei wird davon ausgegangen, dass alle fossil betriebenen

³⁰ Grund hierfür sind verschiedene Zuordnungen der Produktionsanlagen, die zum Teil an Raffineriestandorten betrieben und somit diesen zugeordnet sind, wodurch gewisse Produktionsmengen nicht in der Destatis-Datenbank gelistet werden. Gleichzeitig entsprechen die im VET-Bericht genannten Emissionen nicht den spezifischen Emissionen der Ammoniaksynthese, da bei der Berechnung der spezifischen Emissionen weitere Faktoren wie Wärme- und Strombezug, bzw. -abgabe sowie Reststoffe und Abgase berücksichtigt werden. Die VET-Emissionen bilden nur die direkten Emissionen der Anlagen ab.

Anlagen stillgelegt und durch grüne Ammoniaksynthesenanlagen ersetzt werden. Die THG-Emissionsreduktion wird für diesen Substitutionsfall berechnet.

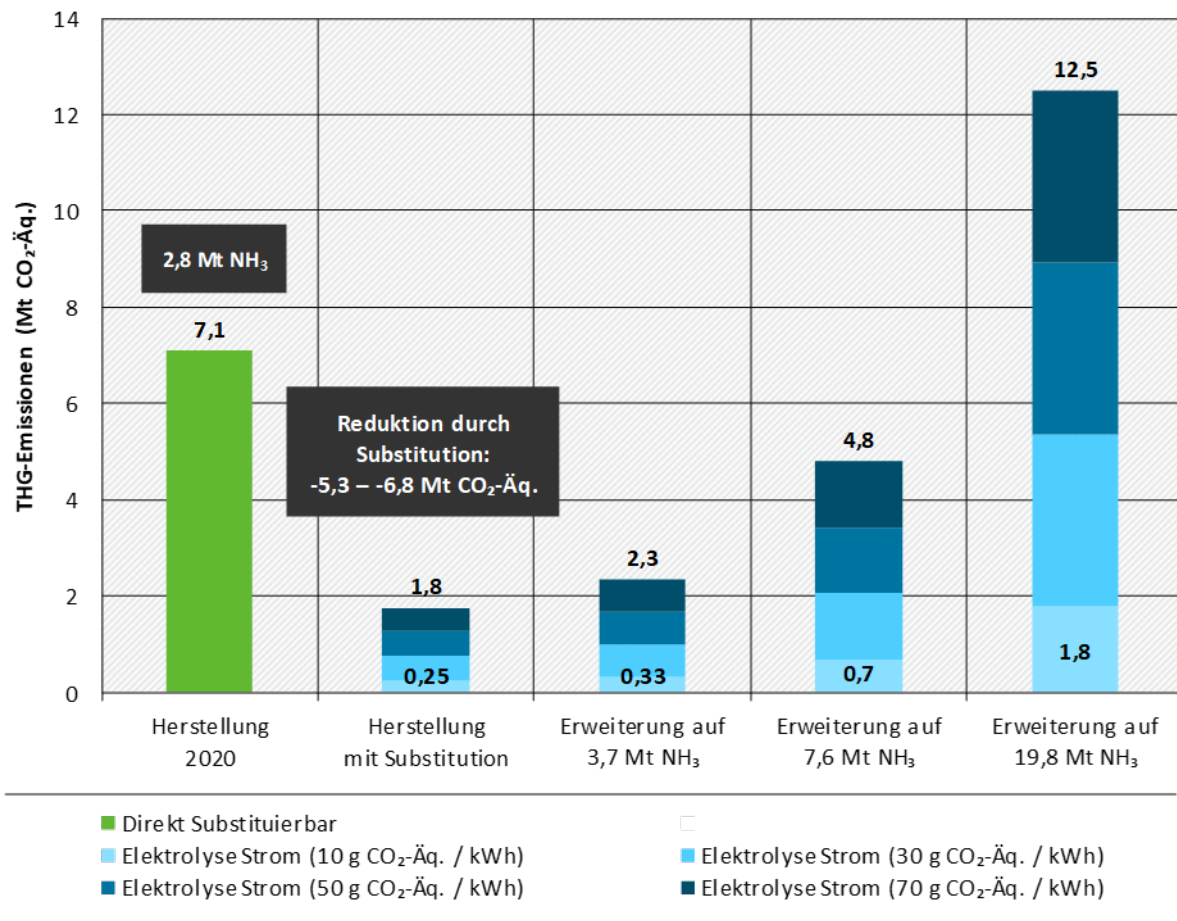
Tabelle 31: Annahmen für die Abschätzung der THG-Emissionen bei einer Substitution der fossilen Ammoniaksynthese durch die PtX-Route sowie für die Leistungserweiterung auf 3,7–19,8 Mt NH₃ (Bedarf Europa).

Parameter	Bedarfe für Synthese	Herstellung mit Substitution (2,8 Mt NH ₃)	Erweiterung auf 3,7 Mt NH ₃	Erweiterung auf 7,6 Mt NH ₃	Erweiterung auf 19,8 Mt NH ₃
Einheit	kg / kg NH ₃	Mt	Mt	Mt	Mt
H ₂ -Bedarf	180	0,5	0,7	1,4	3,6
N ₂ -Bedarf	840	2,4	3,1	6,4	16,6
Einheit	kWh / t H ₂	TWh	TWh	TWh	TWh
Energiebedarf H ₂	46.000	23,2	30,6	62,9	163,9
Energiebedarf N ₂	90	0,3	0,3	0,7	1,8
Energiebedarf NH ₃ -Synthese	648	1,8	2,4	4,9	12,8
Summe Energiebedarf (TWh)		25,3	33,4	68,5	178,6

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Durch die Multiplikation des Energiebedarfs mit den oben genannten Emissionsfaktoren für die Stromerzeugung ergeben sich abschließend die mit der grünen Ammoniaksynthese verbundenen THG-Emissionen. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Abbildung 36 dargestellt. Insgesamt lässt sich eine maximale Emissionsreduktion von 7,1 Mt CO₂-Äq. auf etwa 0,25 Mt CO₂-Äq. erreichen, das entspricht einem THG-Minderungspotenzial von 96 %. Wird der (hier) höchste Emissionsfaktor von 70 g CO₂-Äq / kWh Strom zugrunde gelegt, so betragen die THG-Emissionen bei der grünen Ammoniaksynthese insgesamt 1,77 Mt CO₂-Äq., was einer Reduktion von 75 % entspricht. Bei einer Erweiterung der Kapazität steigen die Emissionen wieder an, wobei das heutige Emissionsniveau auch bei einer Verdreifachung der Produktionsmenge noch unterschritten wird. Der „Maximalfall“ einer Produktion von ca. 20 Mt Ammoniak mit einem Strommix mit dem höchsten Emissionsfaktor würde Emissionen in fast doppelter Höhe im Vergleich zum Stand Deutschland von 2020 bedeuten. Diese sind allerdings bezogen auf die gesamteuropäische Produktion im Vergleich zur alleinigen Deutschen Produktion.

Abbildung 36: THG-Emissionen der Ammoniakproduktion 2020 und bei Substitution durch PtX-Synthese. Projektion der Leistungserweiterung auf 3,7–19,8 Mt NH₃ und Bandbreite für verschiedene Emissionsfaktoren der Strombereitstellung.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Diese höheren Emissionen bei der Herstellung von Ammoniak können jedoch ebenfalls Entlastungen in anderen Sektoren bedeuten, wenn dadurch beispielsweise fossile Brennstoffe (z. B. in der Schifffahrt) ersetzt werden. Durch die Substitution der Energieträger verlagern sich die Emissionen in den chemischen Sektor und sollten daher nicht nachteilig für diesen ausgelegt werden. Bezogen auf den Energiegehalt des Energieträgers werden bei der Produktion letztlich weniger Treibhausgase emittiert, sodass auch das Gesamtsystem eine THG-Reduktion erfährt.

4.3 Weitere Synthesen

Insbesondere in der Roadmap (Sunrise 2019) und auch in (Norskov et al. 2019) werden viele weitere alternative Herstellungsverfahren für Ammoniak genannt, die möglicherweise die konventionelle Synthese über das Haber-Bosch-Verfahren ablösen können. Die Verfahren werden hier kurz beschrieben, sind allerdings noch nicht weit ausgereift, sodass keine Prozessdaten zur Bewertung der Techniken erhoben werden können.

4.3.1 Plasma-assistierte Synthese (TRL 1–2)

Die Plasma-assistierte Synthese zielt auf die Spaltung der stabilen Dreifachbindung im N₂-Molekül ohne Katalysatoren ab. Das elektrisch generierte Plasma spaltet Stickstoff und Wasser in seine atomaren Bestandteile, die anschließend zu NH₃ und Sauerstoff rekombinieren. Das

Gasgemisch muss im Anschluss aufgetrennt werden. Eine aktuelle Studie von (Hawtof et al. 2019) berichtet bereits eine Faraday-Effizienz³¹ (FE) von bis zu 100 % für NH₃ mit der Erzeugung eines Stickstoffplasmas unter Standardbedingungen³². Bis zum Jahr 2030 soll TRL 4–5 erreicht werden (Sunrise 2019).

4.3.2 (Photo)elektrochemische Synthese (TRL 1–2)

Die elektrochemische bzw. photoelektrochemische Synthese von Ammoniak beruht auf einer N₂-Co-Elektrolyse mit geeigneten Katalysatoren für eine protonengekoppelte N₂-Reduktion. An der Anode wird Wasser oder erneuerbar hergestellter Wasserstoff oxidiert und stellt Protonen bereit. An der Kathode reduzieren geeignete Katalysatoren (z. B. Feststoffmaterialien, Nitrogenasen oder an deren aktives Zentrum angelehnte Imitate) den Stickstoff in einem 6-Elektronen-/6-Protonen-Transfer. Eine protonenleitende Membran separiert die Elektroden voneinander. Typische Zellspannungen liegen bei >2,5 V, wenn Wasser genutzt wird. Bei der Verwendung von Wasserstoff sinken diese auf 0,2–0,4 V. Erste Arbeiten von (Lan et al. 2013) nutzten Pt/C-Elektroden als Katalysatoren. Aktuelle Studien um (Song et al. 2018) erreichen mit N-dotierten Kohlenstoff-Nanospikes eine Energieeffizienz von 5,25 % und eine Faraday-Effizienz von 11,56 %, ganz ohne den Einsatz von Edelmetallen.

Photoelektrolytische Systeme sind integrierte Anlagen, welche das einfallende Sonnenlicht direkt für die Reaktion nutzen. Dazu werden Materialien eingesetzt, die das Licht sammeln, z. B. anorganische und organische Halbleiter, molekulare Farbstoffe oder biologische Pigmente und Elektronen an den jeweiligen Elektroden freisetzen bzw. wiederaufnehmen, um die Reaktion zu NH₃ zu katalysieren. Bis zum Jahr 2030 soll für beide Systeme TRL 4–5 erreicht werden (Sunrise 2019).

4.3.3 Mikrobielle Synthese (TRL 1–2)

Einige photoautotrophe Mikroben sind in der Lage mit Hilfe von Sonnenlicht atmosphärisches N₂ über das Enzym Nitrogenase zu binden und in Ammoniak umzuwandeln. Diese Mikroben reagieren meist empfindlich auf Sauerstoff, sodass spezielle Zellen, auch Heterozysten genannt, eingesetzt werden, die eine simultane Sauerstoffproduktion tolerieren. Dabei kommen Beutelsysteme oder Photobioreaktoren zum Einsatz, die unter Standardbedingungen operieren und dezentral eingesetzt werden können, beispielsweise in Aquaponicanlagen oder in der Landwirtschaft. Bis zum Jahr 2030 soll TRL 4–6 erreicht werden (Sunrise 2019).

4.4 Bewertung der Ammoniakherstellung nach IER Anhang III

Die Bewertung der Power-to-X Ammoniaksynthese erfolgt gegenüber der Haber-Bosch-Synthese mittels Dampfreformierung aus Methan als Referenztechnologie und ist in Tabelle 32 zusammengefasst. Zum Vordergrundsystem gehört die Haber-Bosch-Synthese, zum Hintergrundsystem die Wasserstoff-, Stickstoff-, Material- und Energiebereitstellung.

Der Punkt Abfallarme Technik kann im Vordergrundsystem nicht bewertet werden, da keine festen Abfälle bekannt sind (mit der Annahme, dass Katalysatoren recycelt werden). Abfälle im Hintergrundsystem werden positiv bewertet, da Katalysatorabfälle aus der Methanverarbeitung potenziell vermieden werden. Sie sind zudem von der Wasserstoffherstellung mittels Elektrolyse oder Pyrolyse abhängig.

³¹ Beschreibt die Effizienz zum Übertragen elektrischer Ladung (Elektronen) in elektrochemischen Reaktionen.

³² Raumtemperatur (25 °C) und Umgebungsdruck (1 bar).

Der Einsatz gefährlicher Stoffe im Vordergrundsystem wird neutral bewertet, da Wasserstoff und Ammoniak bestehen bleiben; im Hintergrundsystem können Methan und CO durch Elektrolyse vermieden werden. Auch das Recycling wird neutral bewertet, da die Katalysatoren in der NH_3 -Synthese dieselben sind und dementsprechend recycelt werden können.

Die Punkte vergleichbare Verfahren und Technikfortschritte werden positiv bewertet, da auch die PtX- NH_3 -Synthese den etablierten Stand der Technik nutzen kann und viele Demonstrationsprojekte realisiert werden, die auf eine schnelle weitere Entwicklung der Technik hindeuten.

Zur Art und Auswirkung von Emissionen liegen dagegen keine konkreten Informationen vor. Eine positive Bewertung im Vordergrundsystem erfolgt hier, da potenzielle Emissionen von Kohlenwasserstoffverbindungen durch die Substitution von Methan als H_2 -Feedstock vermieden werden können, sind aber abhängig von der Wasserstoffquelle. Im Hintergrundsystem ist die Bewertung stark davon abhängig welche Wasserstoffherstellung und Energieträger genutzt werden; bei Methanpyrolyse würde Methan nicht substituiert, sondern wäre im Hintergrundsystem vorhanden.

Gleiches gilt für die Bereitstellung des Rohstoffs Wasser. Der Prozesswasserverbrauch wird im Vordergrundsystem neutral bewertet, da sich dieser für die beiden Syntheseprozesse nicht unterscheidet. Der Energieverbrauch ist im Vordergrundsystem der PtX- NH_3 -Synthese identisch mit der klassischen HB-Synthese. Im Hintergrundsystem gelten in allen Bereichen die Abhängigkeiten von der Rohstoff- und Energiequelle. Da weiterhin brennbare bzw. explosive Gase sowie giftiges Ammoniak produziert werden, erfolgt die Bewertung bei der Vermeidung von Risiken neutral.

Tabelle 32: Bewertung nach IER Anhang III – Ammoniak (NH₃).

Chemikalie: Ammoniak (NH ₃)		Haber-Bosch-Verfahren mit SMR		Power-to-Ammoniak
		Kapitel 4		Kapitel 4.2
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Keine festen Abfälle bekannt	?	Keine festen Abfälle bekannt
	Hintergrundsystem	Verbrauchte Katalysatoren bei der Methanaufbereitung Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe) via Dampfreformierung	+ ⚙️	Katalysatorverbrauch reduziert Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff aus Elektrolyse und Stickstoff via Linde-Verfahren Pyrolysekoks ggf. Abfall, falls nicht nutzbar
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	H ₂ brennbar/explosiv Ammoniak giftig, umweltschädlich, ätzend	⚠️	H ₂ brennbar/explosiv Ammoniak giftig, umweltschädlich, ätzend
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf, Amine für Entschwefelung	⚙️	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff aus Elektrolyse und Stickstoff via Linde-Verfahren Kein Methan bei Elektrolyse, Kein CO als Zwischenprodukt
3. Recycling	Vordergrundsystem	Verbrauchte Katalysatoren (Eisen) können recycelt werden	⚠️	Verbrauchte Katalysatoren (Eisen) können recycelt werden
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	+	Nutzt Referenztechnik
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	+	Viele Demonstrationsprojekte in Planung und Umsetzung, daher weitere Fortschritte zu erwarten, vor allem bei Systemintegration und Effizienz
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Diverse Luftemissionen (NH ₃ , CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x)	⚙️ + ?	NH ₃ und NO _x Luftemissionen vergleichbar, keine Informationen Sonstige Emissionen womöglich deutlich reduziert, da keine fossilen Rohstoffe genutzt werden
	Hintergrundsystem	Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf aus Dampfreformierung oder partieller Oxidation	⚡ ⚙️	Stark energieabhängig Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff aus Elektrolyse und Stickstoff via Linde-Verfahren
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Hoher Prozesswasserbedarf, Hoher Energiebedarf	💧 ⚡	Hoher Prozesswasserbedarf, Hoher Energiebedarf
	Hintergrundsystem	Methan und Luft als Rohstoffe Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt, Wasserbedarf für SMR	⚡ ⚙️	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff aus Elektrolyse und Stickstoff via Linde-Verfahren, Erdgas bei Methanpyrolyse
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	H ₂ brennbar/explosiv, Ammoniak giftig, Reaktion unter hohen Drücken und Temperaturen	⚠️	H ₂ brennbar/explosiv, Ammoniak giftig, Reaktion unter hohen Drücken und Temperaturen

4.5 Flexibler Betrieb der Ammoniaksynthese

Die Ammoniaksynthese findet derzeit nach dem Haber-Bosch (HB)-Verfahren statt. Hier wird die Wasserelektrolyse (AEL) in Kombination mit anschließender Haber-Bosch-Synthese – Power-to-Ammoniak – als ausgewählte Route für eine strombasierte Ammoniaksynthese untersucht. Für die Bereitstellung des Wasserstoffs per alkalischer Elektrolyse werden 9,2 MWh / t NH₃ und für die cryogene Luftzerlegung und Kompression von Stickstoff 1,7 MWh / t NH₃ benötigt (Geres et al. 2019). Das ergibt einen elektrischen Energiebedarf von 10,9 MWh / t NH₃ (s. Kapitel 4.2.2).

Die Auslastung und Flexibilität einer PtX-Ammoniaksynthese wird z. B. von (Fasihi et al. 2021) aufgegriffen. Nach einer Befragung von Industrieexperten gehen sie von einer Minimalauslastung von 50 %, einer Laststeigerung von 2 % pro Stunde und einer Lastreduktion von 20 % pro Stunde aus, ohne dass Effizienzverluste oder größere zusätzliche Kosten bei der Produktion entstehen (Anforderungsprofil 2–3, siehe Kapitel 2.3.1). Die Firma thyssenkrupp plant eine Teilauslastung der Anlagen von unter 10 % zu erreichen, wobei Wasserstoffspeicher ebenfalls eine Rolle spielen werden (Renk 2022).

4.5.1 Herausforderungen bei der Flexibilisierung der Haber-Bosch-Synthese

Der HB-Prozess gehört zu den Kreislaufprozessen, bei denen die Volumenströme deutlich oberhalb derer von Durchlaufprozessen liegen. Das ist für den Teillastbetrieb von Bedeutung, da hier die im Kreis geführte Menge sinkt. Dies wirkt sich negativ auf die erforderlichen Strömungseigenschaften im Reaktor aus, kann aber durch eine bewusst herbeiführte Vergrößerung der spezifischen Kreislaufmenge kompensiert werden (Beerbühl et al. 2014).

Der Teillast-Betrieb solcher Anlagen ist nur in einem begrenzten Umfang möglich und führt ggf. zu steigenden spezifischen Energieverbräuchen. Der Reaktor benötigt einen Zufluss der Reaktionsgase H₂ und N₂ in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis, Druck und Temperatur.

Entgegen der in der Literatur überwiegend anzutreffenden Ansicht die HB-Synthese lasse sich schwer flexibilisieren, wurde das Flexibilitätspotenzial des Ammoniak-Herstellers Yara in Brunsbüttel in einem Expertengespräch differenziert dargestellt (Kohnke 2023). Die HB-Synthese sei dementsprechend einfach zu flexibilisieren – die Schwierigkeit für Anlagen mit Dampfreformierung bestehe darin den Wasserstoffzustrom zu regeln. Die Wasserstoffproduktion eines Dampfreformers lässt sich nur um 10–20 % herunterregeln, worunter gleichzeitig das Verhältnis von H₂ zu N₂ leidet. Bis zu 10 % H₂ könnten aus Fremdanlagen gedeckt werden, das Flexibilitätspotenzial ist also sehr gering. Gleichzeitig müsste zusätzlicher Stickstoff durch eine (meist nicht vorhandene) ASU bereitgestellt werden. Da fast alle HB-Anlagen weltweit den Wasserstoff aus Dampfreformierung von Erdgas beziehen, betrifft dieses Problem auch einen Großteil der NH₃-Anlagen. Im Gegensatz dazu wird bei der Anlage in Brunsbüttel eine partielle Oxidation (POX) eingesetzt. Die vier POX-Reaktoren stellen je 25 % des Wasserstoffs bereit und können einzeln abgeregelt werden (je 70–100 % der Last). Die gesamte Anlage kann damit stufenlos zwischen 50 % und 100 % der Last geregelt werden. Stickstoff wird aus einer bereits bestehenden ASU zugeführt und der Bedarf kann beliebig eingestellt werden. Demnach ließe sich die Anlage in Brunsbüttel schon heute zu 100 % mit grünem Wasserstoff lastflexibel betreiben (Kohnke 2023).

Vorgelagerte Wasserstofferzeugung

Bei der Erzeugung von Wasserstoff über eine Wasserelektrolyse mit erneuerbaren Energien können immer wieder Zeitintervalle auftreten, in denen die Elektrolyseure unter Teillast

gefahren werden. Ein Ausgleich dieser Teillastperioden würde einen unverhältnismäßig großen, selten voll ausgelasteten und daher unrentablen H₂-Pufferspeicher benötigen. Gleichzeitig wäre ein Elektrolyseur mit einer dem Volllastverbrauch übersteigenden Kapazität nötig, um den Speicher befüllen zu können. Die Zuflussrate von H₂ in den HB-Reaktor kann jedoch nicht so schnell verändert werden wie die H₂-Produktion des Elektrolyseurs (s. Kapitel 3.2.8), d. h. ein Pufferspeicher oder der Anschluss an ein Wasserstoffnetz wäre erforderlich. Eine höhere Lastflexibilität des HB-Prozesses ist daher wünschenswert, um den Puffer so klein wie möglich zu halten.

Wärmemanagement

Vor allem auf die Einlasstemperatur reagiert der Ammoniakoutput des Reaktors sensibel. Große HB-Anlagen können laut (Verleysen et al. 2021) unterhalb 50–60 % ihrer nominellen Last wegen des Temperaturanstiegs durch die exotherme Reaktion und der beim Teillastbetrieb begrenzten Wärmeabfuhr nicht sicher betrieben werden. Ein Lösungsweg für dieses Problem sieht vor den Auslass von Purge-Gasen zu verringern, sodass die Konzentration der Reaktanden im Reaktor reduziert und somit weniger Wärme produziert wird (Ostuni und Zardi 2016). Das zweite Konzept besteht darin den Wärmetauscher durch eine weitere Leitung zu umgehen, sodass die Reaktanden mit einer geringeren Temperatur in den Reaktor gelangen.

Materialbeanspruchung

Eine weitere Einschränkung des technischen Flexibilitätspotenzials ist die zu erwartende Materialermüdung bei Temperatur- und Druckschwankungen. Die Kombination der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichte und der spezifischen Reaktionswärme erfordert ein wohl dosiertes Wärmemanagement bei Lastreduktionen und ggf. ein „Hot-Standby“ in dem die Prozesstemperatur aufrechterhalten wird. Das Temperaturintervall ist durch Katalysatoreigenschaften, möglichen Nebenreaktionen und die Reaktionskinetik begrenzt. Das technische Flexibilitätspotenzial ist damit deutlich geringer als das der H₂-Elektrolyseure.

Flexibilitätspotenziale alternativer Anlagendesigns

Allerdings werden alternative Designs von HB-Anlagen für Power-to-Ammoniak mit wesentlich höherem technischem Flexibilitätspotenzial von bis zu -67 % in Bezug auf den nominellen H₂-Zufluss sowie von -73 % bis +24 % in Bezug auf die Ammoniakproduktion entwickelt. Das größte Potenzial zur Reduktion des H₂-Zuflusses lässt sich dabei über die Verkleinerung des H₂-zu-N₂-Verhältnisses (-67 %), der Erhöhung der Inertgaskonzentration³³ (-36 %) und der Reduktion des Feedstockmassenstroms (-16 %) erzielen (Cheema und Krewer 2018).

Realisierbare Konzepte

Einige der vorgestellten Konzepte, z. B. die Kopplung der Wasserstoffelektrolyse an die HB-Synthese, scheinen bereits realisierbar zu sein. Industrielle Demonstrationsprojekte wurden mehrfach angekündigt (siehe Kapitel 4.2.3), bislang jedoch nicht realisiert. Welche Strategien zur Lösung der oben genannten Herausforderungen letztlich angewendet werden, kann zu diesem Zeitpunkt somit nicht abschließend geklärt werden.

4.5.2 Haber-Bosch-Anlagendesigns für den Power-to-Ammoniak-Prozess / Dynamischer Haber-Bosch-Prozess

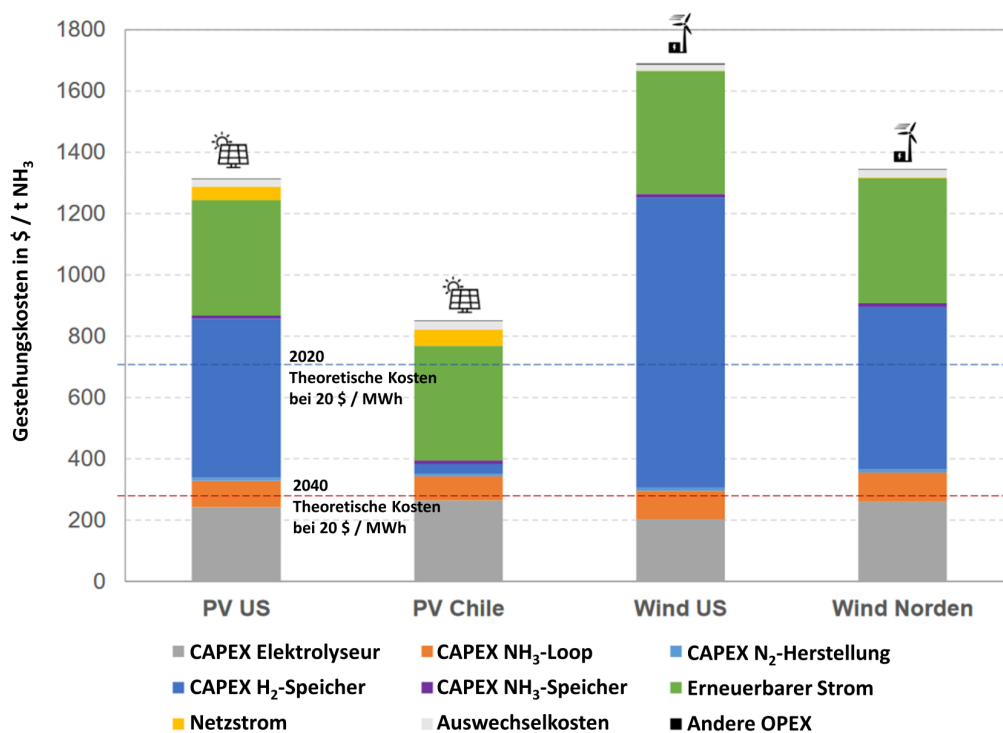
Es stehen verschiedene Steuerungsstrategien zur Laständerung zur Verfügung: (1) Variation des Drucks, (2) Parallelisierung von Produktionsschleifen und (3) Variation des Inertgasflusses. Bei

³³ Inertgas im Power-to-Ammoniak-Verfahren ist Argon aus der Luftzerlegung, im klassischen Verfahren sind es Argon und Methan.

Strategie (1) wird der Druck über die Leistungsregulierung des Recycle-Kompressors an die Last angepasst. Das hat jedoch den großen Nachteil der schnellen Materialermüdung des Kompressors. Strategie (2) erfordert eine Anlage mit parallelen Reaktoren und einem geeigneten Steuersystem, was mit hohen Kapitalkosten einhergeht.

Die Firma Casale (Ostuni et al. 2021) setzt auf Strategie (3) und entwickelt mit „flex-gNH₃“ einen flexiblen Ammoniaksyntheseprozess auf Basis von Wasserelektrolyse in Kombination mit einem H₂-Speicher, der dieselbe Kapazität wie konventionelle Großanlagen (3–6.000 m³ flüss. NH₃ / d) ermöglichen soll. Auf Basis des Solarenergieprofils der USA können die Gesteungskosten gegenüber einer nicht-flexiblen Anlage demnach von ca. 1.300 \$ / t NH₃ um 35 % auf ca. 850 \$ / t NH₃ reduziert werden (Ostuni et al. 2021). Abbildung 37 zeigt die Gesteungskosten für verschiedene Regionen und Profile erneuerbarer Energien.

Abbildung 37: Gesteungskosten für Ammoniak aus Power-to-Ammoniak-Synthese in \$ / t NH₃ für verschiedene Regionen und Energieprofile.



„Wind Norden“: Region nicht weiter beschrieben. Quelle: Nach (Ostuni et al. 2021).

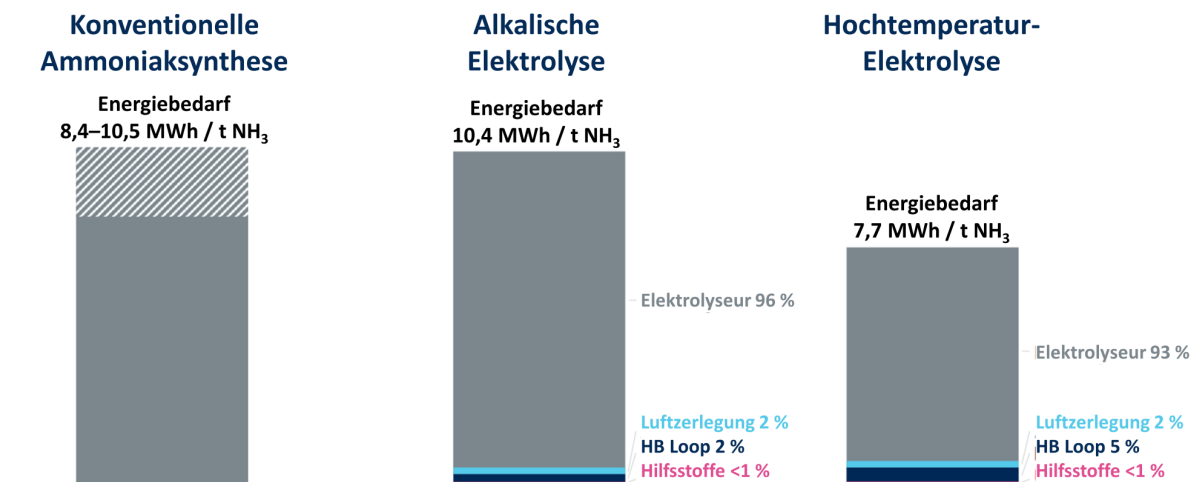
Casale gibt an, dass der H₂-Speicher in drei der vier untersuchten Profile 39–56 % der Gesteungskosten ausmacht. Die Größe der Speicher wurde nicht genannt. Laut eigenen Angaben soll der flex-gNH₃-Prozess eine Auslastung zwischen 10–110 % und eine Anlaufzeit größer 100 % / h ermöglichen (Ostuni et al. 2021); das entspricht dem Anforderungsprofil 2.

Das von Casale patentierte Verfahren zur Lastregulation ermöglicht einen minimalen Teillastbetrieb von 10 % der Nominallast, indem der Purge-Flow bei Teillast erniedrigt wird und dafür der Anteil an Inertgas (z. B. Argon) im Reaktor auf das bis zu 5-fache (50 Vol.-%) der normalen Konzentration (10 Vol.-%) erhöht wird. Dadurch wird die Temperatur im Reaktor bei gleichbleibendem Druck konstant gehalten. Eine derartige Anlage hat bezogen auf Ammoniak bei 10%iger Auslastung nur einen um 10–15 % höheren nominellen Energiebedarf pro kg NH₃ zufolge – im Gegensatz zu konventionellen Anlagen, bei denen sich der Bedarf bereits bei 50 % Teillast fast verdoppelt (Ostuni und Zardi 2016). Casale und Clariant bemühen sich dabei

anhaltend den bereits etablierten AmoMax™-Katalysator für den flexiblen Betrieb zu optimieren (Ostuni et al. 2021).

Die Firma Haldor Topsoe hat ein Konzept zur Ammoniaksynthese auf Basis der Hochtemperaturelektrolyse mit Feststoffoxidzellen entwickelt, das ohne H₂-Speicher auskommt (Han 2021). Der Energiebedarf sinkt dabei um 25 % auf 7,7 MWh / t gegenüber 10,4 MWh / t unter Verwendung der alkalischen Wasserelektrolyse (Abbildung 38). Ein dynamischer Betrieb soll im Lastbereich von 10–100 % möglich sein. Eine Anlage wurde nach aktuellem Kenntnisstand noch nicht realisiert.

Abbildung 38: Energiebedarf verschiedener Ammoniakherzeugungsoptionen.



Quelle: Nach (Han 2021).

Ein anderes Konzept ermöglicht sowohl einen Teillastbetrieb von 20 % der Nominallast als auch einen Standby-Betrieb unter bevorzugter Verwendung eines Quench-Reaktors mit mindestens zwei hintereinander geschalteten Katalysatorbetten. Dabei wird bei geringer Verfügbarkeit von Strom bzw. Eduktgasen die Austrittstemperatur des Kondensators zum Ausschleusen des Produktgases erhöht. Die höhere Kondensationstemperatur führt zu einem höheren Ammoniakanteil im Recycle-Strom und damit zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts und der Senkung der Partialdrücke der Eduktgase im Gasgemisch. Außerdem sieht das Konzept durch eine teilweise Umgehung des Katalysators ein schnelles Fahren in den Standby-Betrieb ohne starke Temperaturwechsel-Belastungen des Konverters vor (Kolbe et al. 2019).

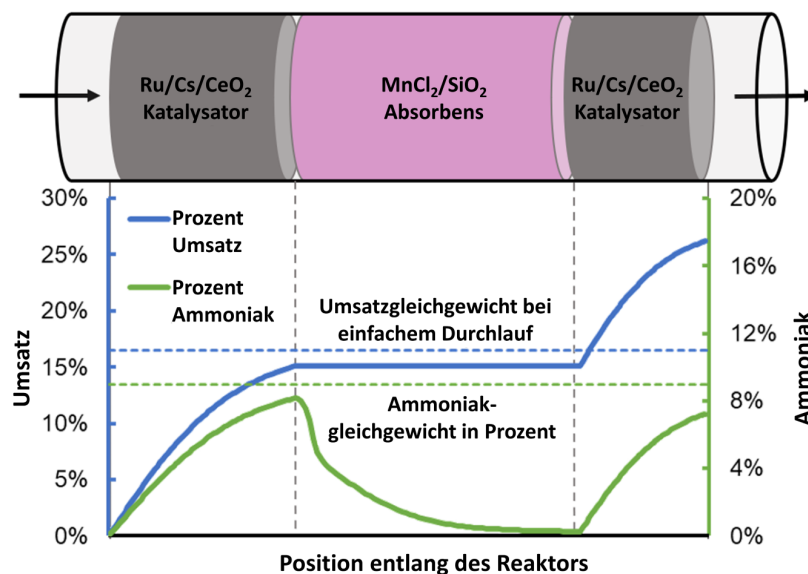
Laborentwicklungen / Simulationsstudien

Das in Abbildung 39 dargestellte Design von (Smith und Torrente-Murciano 2021) kombiniert die Ammoniaksynthese und -separation in einem gemeinsamen Reaktor (TRL 1). Dadurch entfällt die Notwendigkeit eines Recyclingkreislaufs und des Wärmeaustauschers, der den Ammoniak von 400 °C auf 0 °C zur Separation mittels Kondensation abkühlt. Dafür wird Mangan(II)chlorid als Adsorbens von Ammoniak bei hohen Temperaturen (>300 °C) und ein modifizierter Ruthenium-Katalysator mit hoher Aktivität bei niedrigen Temperaturen (<300 °C) und geringer Anfälligkeit für Vergiftung durch H₂ oder NH₃ verwendet. Die Höhe der Ammoniakumwandlung, die Ammoniakproduktionsrate und die Anzahl an Reaktorbetten wurde für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse von N₂:H₂ (1:3, 1:1, 2:1), die für eine Umwandlung >95 % des H₂ nötig sind, berechnet. Das Maximum an Ammoniakproduktion wird bei einem nicht-stöchiometrischen Verhältnis von N₂:H₂ (1:1) bei 310 °C und 20 bar(g) erreicht.

Für eine Umwandlung >95 % des H₂ wären hierfür 18 der in Abbildung 39 dargestellten Reaktorbetten in Reihe erforderlich.

Der Hauptvorteil des vorgestellten Systems ist, dass es flexibler in der Anpassung des Gleichgewichtszustandes ist und nicht reagiertes N₂ und H₂ nicht recycelt werden müssen. Ein Nachteil ist der deutlich höhere Preis des Adsorbens Mangan(II)chlorid im Vergleich zu anderen Adsorbentien (Smith und Torrente-Murciano 2021). Zudem ist Ruthenium ein sehr teures Katalysatormaterial (15.000–16.000 \$ / kg³⁴ gegenüber 900–1.000 \$ / t für Eisenkatalysatoren; Stand Februar 2023). Weiterhin reduziert sich bei nicht-stöchiometrischen Reaktandengasmischungen der Ammoniakpartialdruck zum Ende des Reaktors ab einer bestimmten Reaktionstemperatur soweit, dass keine >95 %ige H₂-Umwandlung mehr möglich ist. Der essentielle Schritt der Sorbensregeneration wurde in dieser Studie nicht modelliert.

Abbildung 39: Umsatz und Ammoniakgehalt der kombinierten Ammoniaksynthese und -separation in Abhängigkeit der Position entlang des Reaktors.



Quelle: Nach (Smith und Torrente-Murciano 2021).

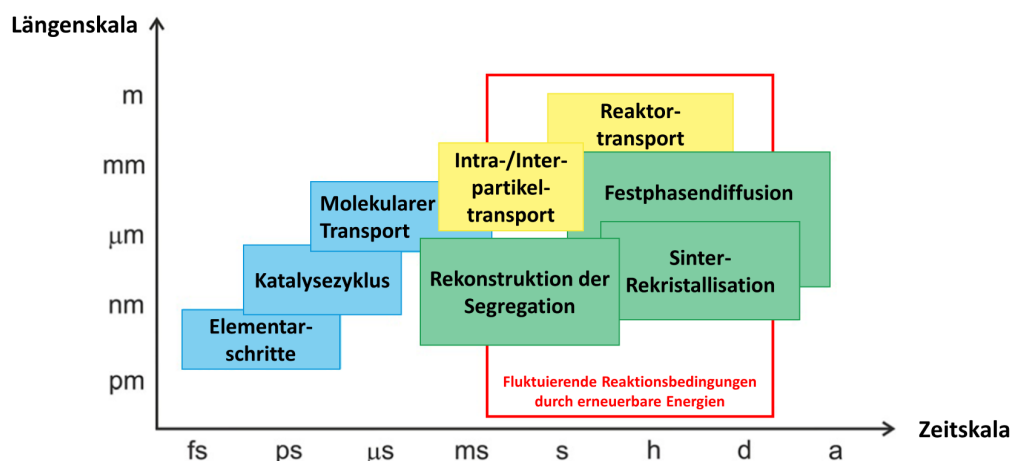
Eine Simulationsstudie von (Gullberg 2018) hat mehrere Prozessregelungsstrukturen im HB-Prozess untersucht, die die Flexibilität der Anlage erhöhen können. Open-Loop-Simulationen haben gezeigt, dass der dynamische Betrieb des HB-Prozesses ungewollte Temperaturosillationen im Reaktor verursachen kann, die nach einer Lastreduktion der Kompressoren um 33 % bzw. einer daraus resultierenden Reduktion der Make-up-Gasmenge um 7 % des Nominalwerts beobachtet wurden. Es wurden zwei Regelungsstrategien vorgeschlagen, um dies zu verhindern. (1) den Prozess an einen instabilen Open-Loop-Arbeitspunkt bringen und mit einer Temperatursteuerungseinheit stabilisieren oder (2) das System in einem stabilen Open-Loop-Betrieb halten und den Druck durch Drucksteuerungseinheit und Temperatursteuerungseinheit zu stabilisieren. Beide Strategien ermöglichen eine Lastflexibilität von 30–100 % der nominellen Kapazität, wobei die zweite zwar komplexer ist, aber von der Autorin aus folgenden Gründen favorisiert wird: Zum einen ermöglicht sie, den Prozess an einen stabilen Open-Loop-Arbeitspunkt zu fahren. Zum anderen kann die Energieeffizienz des Syntheseloops leicht optimiert werden.

³⁴ <https://pmm.unicore.com/en/prices/ruthenium/>.

4.5.3 Erhöhung der Flexibilität durch neue Katalysatoren (Labormaßstab)

Neue Katalysatormaterialien werden in erster Linie mit dem Ziel der Erhöhung von Aktivität und Lebensdauer oder zur Senkung der erforderlichen Reaktionstemperatur oder des Reaktionsdrucks entwickelt, da sich so die Prozesskosten senken lassen. Die heutigen Katalysatoren sind auf einen steady-state Betrieb ausgelegt. Ein dynamischer HB-Prozess stellt neue Anforderungen an die Katalyse. Neue Katalysatoren können das technische Flexibilitätspotenzial des HB-Prozesses erhöhen, indem sie beispielsweise eine geringere Empfindlichkeit gegenüber dynamischen Betriebsbedingungen zeigen. Dazu zählen eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Temperatur- und Druckschwankungen, schwankende Zusammensetzung der Reaktanden- und Produktgase, die Funktionsfähigkeit in einem erweiterten Temperatur- und Druckfenster und die schnelle Einstellung eines neuen Reaktionsgleichgewichts. Für die Katalyse unter dynamischen Betriebsbedingungen sind Zeit- und Längengrößenordnungen von Femtosekunden und Picometern hin zu Jahren und Metern relevant (Kalz et al. 2017). Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 40 gezeigt.

Abbildung 40: Typische Zeit- und Längenskalen für relevante dynamische Prozesse in der Katalyse.



Blau: Molekulare Prozesse an der aktiven Bindestelle; Grün: Prozesse mit Feststoffkatalyse; Gelb: Transportprozesse von Reaktanden und Produkten. Der relevante Zeitrahmen für dynamische Prozesse beinhaltet mikroskopische und makroskopische Längenskalen (indiziert durch die rote Box). Quelle: Nach (Kalz et al. 2017).

Es wurde gezeigt, dass dynamische Betriebsbedingungen sogar höhere Ausbeuten liefern können als ein steady-state Betrieb. So haben (Rambeau und Amariglio 1981) für die Ammoniaksynthese eine um den Faktor 1.000 erhöhte Reaktionsrate des Rutheniumkatalysators beobachtet, wenn die Reaktandengase Stickstoff und Wasserstoff abwechselnd periodisch in den Reaktor eingespeist werden. Auch Mehrbettreaktoren mit verschiedenen Katalysatoren können das Flexibilitätspotenzial erhöhen: In einer Prozesssimulation konnte gezeigt werden, dass ein Dreibettreaktor mit zwei Wüstit-Reaktorbetten gefolgt von einem Ru/C-Reaktorbett die Ammoniakausbeute unter nicht-idealen Gleichgewichtsbedingungen erhöhen kann, z. B. wenn aufgrund von Strommangel die Elektrolyseleistung gedrosselt und dadurch das $H_2:N_2$ -Verhältnis verringert wird (Tripodi et al. 2021). Ru/C-Katalysatoren werden durch H_2 , aber im Gegensatz zu Wüstit nicht durch Ammoniak inhibiert. Da die Ammoniakkonzentration in aufeinanderfolgenden Reaktorbetten weiter ansteigt, ist ein Reaktorbett mit Ru/C am Ende der Syntheseeinheit eine Möglichkeit, um die Ammoniakausbeute gegenüber einem aus nur Wüstit-Reaktorbetten bestehenden Reaktor zu erhöhen. Der vorgestellte Prozess wurde bei 200 bar und einem Temperaturbereich von 400–450 °C für die Wüstit-Betten und 340–390 °C für das Ru/C-Reaktorbett simuliert (Tripodi et al.

2021). Hierbei muss beachtet werden, dass unterhalb eines gewissen Drucks die Kondensation des produzierten Ammoniaks nicht mehr mit Kühlwasser, sondern nur cryogen erfolgen kann. Aus ökonomischer Sicht wurde ein Optimum von 155 bar Betriebsdruck ermittelt (Rossetti 2020).

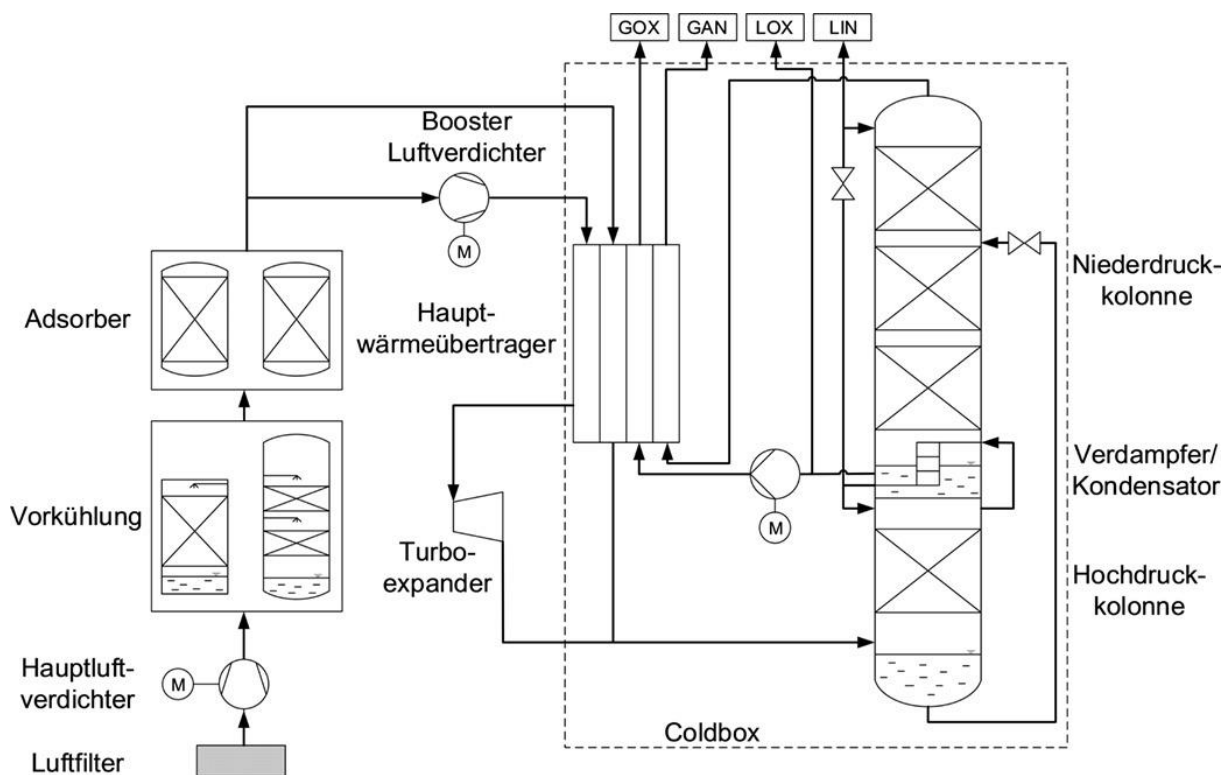
Dennoch gibt es solche Konzepte derzeit nur im Labormaßstab. Dies liegt u. a. daran, dass die Katalyse unter dynamischen Bedingungen noch nicht ausreichend erforscht ist und daher grundlegendes Verständnis der auftretenden Effekte fehlt, was ein sicheres Hochskalieren auf industriellen Maßstab behindert. Die erforderlichen Änderungen der Regelungsprozesse und nötige Investitionen zur Umstellung stationär betriebener Anlagen mögen ein weiteres Hindernis für Anlagenbetreiber darstellen. Eine detaillierte Diskussion der heterogenen Katalyse unter dynamischen Betriebsbedingungen bietet (Kalz et al. 2017).

4.6 Flexibler Betrieb der Luftseparation

Die cryogene Luftseparation (CLS) dient der Gewinnung der Gase Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Helium in hochreiner Form. Abbildung 41 zeigt ein beispielhaftes Prozessdiagramm einer Luftzerlegungsanlage (LZA). Eine LZA benötigt zur Kompression und Kühlung der Luft große Mengen elektrischer Energie. In Deutschland sind 25 LZA mit einer geschätzten akkumulierten Anschlussleistung von 930 MW in Betrieb (Sauer et al. 2019). Der hohe Energiebedarf und die Möglichkeit der Speicherung der Energie in Form cryogener Flüssigprodukte verleiht der cryogenen Luftseparation einen wesentlichen Flexibilisierungshebel in der Industrie. Bei der Betrachtung der Flexibilisierungsoptionen muss zwischen zwei Produktklassen unterschieden werden, die sich hinsichtlich ihrer verfügbaren Lastflexibilität unterscheiden: die Bulk-Produktion (Flüssigkeitsproduktion mit Lagerung in Tanks) und die On-site-Produktion (Gasproduktion für Großabnehmer mit Transport per Pipeline). Erstere lässt sich durch Nutzung der Produkttanks als Pufferspeicher einfacher flexibilisieren. Die On-site-Produktion erfordert dagegen eine Flexibilität des Kunden in seinem Gasbedarf.

In Deutschland entfallen ca. 30 % der elektrischen Anschlussleistung von LZA auf die Flüssiggasproduktion. Unter der Annahme eines typischen Lastbereichs der CLS von 75–100 %, stünde ein direktes Flexibilisierungspotenzial von ca. 70 MW im Anforderungsprofil 2 zur Verfügung (Sauer et al. 2019). Ein synergetisches Verhalten zwischen Gasproduktion und Gaskunden vorausgesetzt, stünden weitere 150 MW zur indirekten Flexibilisierung im On-site-Geschäft zur Verfügung. Eine Erweiterung des Lastbereichs der CLS auf 50–100 % und die Möglichkeit zum temporären Produktionsstopp könnte ein Flexibilisierungspotenzial von insgesamt 580 MW (280 MW in der Bulk-Produktion, 300 MW in der On-site-Produktion) ermöglichen. Für die chemische Industrie ist nur die On-site-Produktion relevant und wird daher im Folgenden betrachtet (Sauer et al. 2019).

Abbildung 41: Prozessdiagramm einer cryogenen Luftseparationsanlage ohne Argonabtrennung.



GOX: Sauerstoffgas; GAN: Stickstoffgas; LOX: Flüssigsauerstoff; LIN: Flüssigstickstoff. Quelle: (Klein et al. 2020)

Der flexible Betrieb von CLS-Anlagen wurde bereits in zahlreichen Studien untersucht, u. a. im Rahmen des Kopernikus-Projekts "SYNERGIE" (Klein et al. 2020; Sauer et al. 2019). Die Ergebnisse werden hier zusammengefasst und durch weitere Studien ergänzt. Das größte Potenzial zur Erhöhung des technischen Flexibilitätspotenzial von CLS-Anlagen liegt in der technologischen Weiterentwicklung der Hauptwärmetauscher und der Kompressoren als Schlüsselkomponenten der CLS. Weiteres Potenzial bieten fortgeschrittene Regelungskonzepte. Für die Flexibilisierung essenziell ist außerdem die Entwicklung dynamischer Modelle, die den gesamten Lastbereich einer Anlage darstellen können. Bei der Betrachtung des technischen Flexibilitätspotenzial von CLS-Anlagen muss außerdem unterschieden werden, ob in diesen Anlagen zusätzlich Argon abgetrennt wird oder nicht. Die Argonabtrennung erhöht die technischen Anforderungen an die Anlage, da die Siedepunkte von Argon und Sauerstoff eng beieinanderliegen und senkt das Flexibilisierungspotenzial.

Der dynamische Betrieb einer LZA erfordert eine hohe mechanische Belastbarkeit der Anlagenkomponenten, die bisher ausschließlich für einen stationären Betriebspunkt ausgelegt wurden. Die Firma Linde hat im Rahmen des Kopernikus-Projekts "SYNERGIE" das Konzept „FlexASU“ zur lastflexiblen Luftseparation entwickelt. Der Fokus lag dabei sowohl auf technologischen Weiterentwicklungen auf Ebene der Schlüsselkomponenten als auch auf dynamischen Prozesssimulationen auf Ebene des Gesamtprozesses. Die technologische Weiterentwicklung betrifft die Auslegung des Hauptwärmetauschers für starke thermische Belastungen wie sie bei Lastwechseln auftreten sowie der Erweiterung des verlustarmen Lastbereichs der Turbomaschinen als größte Stromverbraucher. Die erste genutzte Luftzerlegungsanlage auf Basis des FlexASU-Konzepts hat im August 2020 ihren Betrieb aufgenommen und läuft seither erfolgreich (EEP 2021).

(Caspari et al. 2019) präsentieren in ihrer Studie ein Prozessdesign (TRL 1) basierend auf einem Zweisäulen-Rektifikationsverfahren mit einem zusätzlichen integrierten Verflüssiger und einer

Flüssiggassteuerung (engl. liquid assist operation). Der zusätzliche Verflüssiger dient der Bereitstellung großer Mengen verflüssigten Gases. Die Flüssiggassteuerung führt der Destillationskolonne gespeicherten Flüssigstickstoff zu, falls der Verflüssiger inaktiv ist. Ziel war es, einen Prozess mit hohem Anteil an flüssiger Produktfraktion zu entwickeln, weil dies für einen dynamischen Betrieb günstig ist. Die Argonabtrennung war nicht vorgesehen. Die vorgestellte Modell-Anlage kann in zwei Modi betrieben werden:

1. mit aktivem zusätzlichem Verflüssiger und ohne Flüssigkeitssteuerung; oder
2. mit inaktivem zusätzlichem Verflüssiger und mit Flüssigkeitssteuerung.

Da sich bei aktivem Verflüssiger der Energieverbrauch der Anlage erhöht, wird dieser in Phasen niedriger Strompreise angeschaltet. Die Flüssiggassteuerung muss nicht aktiviert werden, weil die Kolonnen Flüssigstickstoff vom Verflüssiger erhalten. Bei hohem Strompreis wird der Verflüssiger abgestellt und die Flüssiggassteuerung aktiviert. Der Energieverbrauch sinkt dabei. Allerdings kann diese nur solange aktiv sein, solange noch Flüssigstickstoff im Tank ist. Ein optimaler Betrieb der Anlage erfordert einen Kompromiss zwischen den beiden Betriebsmodi, abhängig von Strompreisen und Prozessdynamiken. Die Autoren zeigen, dass mit diesem Prozessdesign ein flexibler Anlagebetrieb zwischen 3,5 MW und 88 MW Leistung möglich ist. Eine Realisierung ist in nächster Zeit jedoch noch nicht zu erwarten.

4.6.1 Prozessregelungsmethoden

Ein weiterer wichtiger Aspekt für den flexiblen Betrieb von Luftzerlegungsanlagen ist die Entwicklung von Regelungskonzepten, welche für die volatile Energieverfügbarkeit durch erneuerbare Energien geeignet sind. Um diese realitätsnah testen zu können, können sog. digitale Zwillinge eingesetzt werden. Darunter wird das virtuelle Abbild einer Anlage verstanden, welches ein zur Anlage nahezu identisches stationäres und transientes Verhalten simuliert. Dies erlaubt die Quantifizierung und Visualisierung der Effekte von Betriebsstrategien auf den Anlagenbetrieb während Lastwechseln.

(Kender et al. 2022) entwickelten einen digitalen Zwilling für eine CLS-Anlage mit Argonabtrennung zur Untersuchung von den Szenarien einer Lastreduktion von 50 % ausgehend von 100 % Last sowie und einer Lasterhöhung von 50 % ausgehend von 50 % Last. Es wurde eine Laständerungsrate von 8 % / min verwendet, was deutlich höher ist als im derzeit üblichen Betrieb. Bei der Lastreduktion entsteht ein temporärer Überschuss, bei der Lasterhöhung ein Mangel an Flüssigkeit in den verschiedenen Destillationskolonnen. Es wurden zwei Konzepte zum Flüssigkeitsmanagement während dieser Lastwechsel verglichen. „Smartes Flüssigkeitsmanagement“ und „kein Flüssigkeitsmanagement“. Das smarte Flüssigkeitsmanagement erlaubt schnelle Lastwechsel durch präventive und systematische Flüssigkeitsverlagerung in die Kolonnensümpfe der Druckkolonne und der Rohargon-Kolonne bei der Lastreduktion. Dieser Flüssigkeitspuffer wird dann verwendet, um den Kondensator mit der nötigen zusätzlichen Flüssigkeit während der Lasterhöhung zu versorgen. Ohne Flüssigkeitsmanagement würde für 24 h ein Produktverlust entstehen. Dies verdeutlicht den Einsatz eines virtuellen Zwillings als wichtiges Instrument zur Untersuchung von Lastwechselszenarien.

5 Industrieruß / Carbon Black (CB)

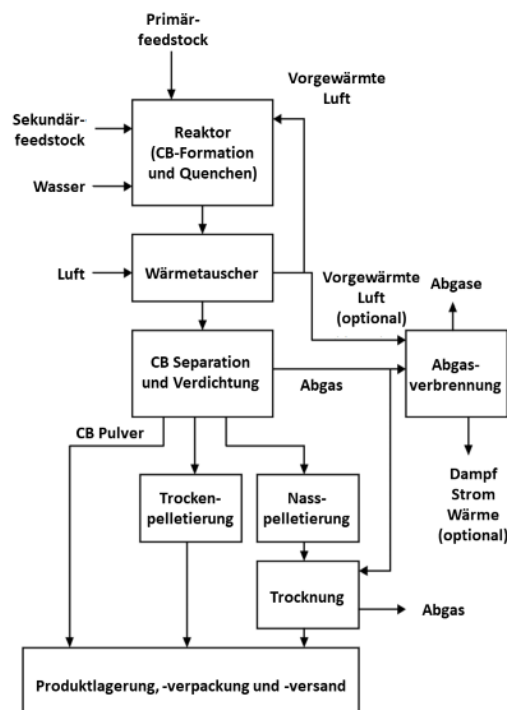
Ruß entsteht durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Industrieruß, auch „Carbon Black“ (CB) genannt, ist ein zu 80–99,5 % aus Kohlenstoff bestehendes Pulver, das gezielt in industriellen Prozessen hergestellt wird. Industrieruß wird vor allem als Füllstoff bei der Produktion von Autoreifen und zur Herstellung von Gummi-Produkten verwendet. Insgesamt 90 % der CB-Produktion werden dort eingesetzt, die restlichen 10 % entfallen auf nicht-Gummi-Produkte wie Farben, Pigmente, Beschichtungen und andere Anwendungen (LVIC-S BREF 2007; Voll und Kleinschmit 2010).

5.1 Ofenruß-Verfahren (Referenztechnik)

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von CB ist das Furnaceruß- oder Ofenruß-Verfahren (engl. Furnace Black). Über 95 % des weltweit hergestellten CB werden damit produziert. Darüber hinaus existieren das Gasruß- (Gas Black, Channel Black), Flammruß- (Lamp Black), Spaltruß- (Thermal Black), Acetylenruß- (Acetylen Black) und weitere Verfahren, die zusammen 5 % der Produktion abdecken. Die Verfahren unterscheiden sich durch den Einsatz des Feedstocks sowie die Qualität des produzierten CB. Im Weiteren soll auf die großtechnische Produktion von CB durch das Furnaceruß-Verfahren eingegangen werden.

Der schematische Prozessverlauf ist in Abbildung 42 dargestellt. Zu Beginn wird der Primärfeedstock (Erdöl oder Schweröl) in die Brennkammer bzw. dem Reaktor zugeführt. Dies erfolgt durch sprühen bzw. zerstäuben des Feedstocks in kleine Tröpfchen. Der Sekundärfeedstock (Erdöl, Erdgas, Koksofengas, etc.) wird mit Luft verbrannt, um die ausreichende Reaktionswärme von 1.200–1.900 °C im Ofen zu erreichen. Der Sauerstoffgehalt in der zugeführten Luft reicht allerdings nicht aus, um den Primärfeedstock vollständig zu verbrennen, sodass eine Pyrolyse zu CB einsetzt.

Abbildung 42: Vereinfachtes Prozessschema einer möglichen Konfiguration des Furnaceruß-Verfahrens zur Herstellung von Carbon Black.



CB = Carbon Black. Quelle: Nach (LVIC-S BREF 2007).

Die Reaktionsmischung aus CB und Gasen wird mit Wasser gekühlt (Quenchen) und durch weitere Wärmetauscher geleitet, die gleichzeitig Luft für die Brennkammer auf 500–700 °C vorwärmen. In einer Filteranlage werden CB und Gase voneinander getrennt. Das Tailgas besteht hauptsächlich aus Wasser, Stickstoff, geringen Anteilen an CO₂ sowie brennbaren Gasen wie Kohlenwasserstoffen, CO, Schwefel- und Stickstoffverbindungen mit einem Heizwert von etwa 1,7–3,8 MJ / m³. Die Tailgase werden anschließend verbrannt, um weitere Wärme, Dampf oder Strom zu gewinnen, wobei gängige Emissionen wie CO₂, SO_x, NO_x und Staub entstehen. Stickstoff und Schwefel haben ihren Ursprung zum Teil im jeweiligen Feedstock (Stickstoff auch aus der Luft) und bestimmen die Höhe der NO_x- und SO_x-Emissionen, wobei ein Teil des Schwefels auch im Produkt CB verbleibt.

Das pulverförmige CB muss für die bessere Handhabung verdichtet werden. Im ersten Schritt wird es deshalb im Vakuum entgast, sodass es weiterhin als Pulver vorliegt. Die Pelletierung kann trocken oder nass erfolgen. Bei der Trockenpelletierung werden kleine CB-Kugeln in rotierenden Trommeln geformt. Die Nasspelletierung wird für den Großteil des produzierten CB genutzt. CB, Wasser und geringe Mengen geeigneter Additive (Molasse, Lignosulfonate) werden in Pelletierungsanlagen gemischt und mit CB verpresst. Die CB-Pellets besitzen die 10-fache Dichte des ursprünglichen CB und einen Wasseranteil von ca. 50 %. Die Trocknung erfolgt indirekt bei 150–250 °C, wodurch das CB weiter modifiziert werden kann. Das fertige Produkt besitzt eine Dichte von 250–500 g / l (LVIC-S BREF 2007; Voll und Kleinschmit 2010).

Das Furnaceruß-Verfahren ist das technisch am weitesten ausgereifte und ökonomischste der CB-Produktionsverfahren (Stand 2010). Im Prozess werden unter normalen Betriebsbedingungen keine festen oder flüssigen Nebenprodukte gebildet. Tailgase, die Spuren von CB, Wasserstoff und Kohlenmonoxid beinhalten und früher in die Atmosphäre entlassen wurden, werden heutzutage zur Energieerzeugung verbrannt, sodass keine toxischen und entflammaren Substanzen emittiert werden (Voll und Kleinschmit 2010).

In Deutschland betrug die Produktion von CB etwa 488.618 t (Stand 2021). Im Jahr 2019 lag die Produktion mit über 512 kt noch etwas höher. In der Datenbank (Destatis 2022) werden aktuell 6 Unternehmen gelistet, die CB industriell erzeugen. Relevante Erzeuger sind DGW in Dortmund und Orion in Köln. Weitere Anlagen gibt es zur Nachbehandlung (z. B. Mahlen) und in Verkehr bringen von CB.

5.2 Reifenpyrolyse / Recovered Carbon Black (rCB)

Die Herstellung von „recovered carbon black“ (rCB) durch Rückgewinnung des Kohlenstoffs aus Abfällen wurde in den letzten Jahren verstärkt entwickelt und etabliert. Prinzipiell sind die Pyrolyseverfahren zur Gewinnung von rCB nicht auf ein spezielles Material limitiert. Neben Altreifen kommen auch Matten und Isolierungen aus Bitumen und anderen Elastomeren, Polyethylen (PE) und Polyethylenterephthalat (PET) sowie Ölschiefer und Ölsande als Eingangsstoffe in Frage (Pyrum 2022). Forschungsarbeiten zeigen auch die Eignung von Speiseresten wie Tomaten- oder Eierschalen als potenzielle Rohstoffe für eine rCB-Herstellung (Hutsteiner 2017; Ren und Cornish 2019).

An dieser Stelle wird explizit auf die Reifenpyrolyse zur Gewinnung von recovered Carbon Black (rCB) – insbesondere der Firma Pyrum – eingegangen, da Altreifen eine der größten Rohstoffquellen für das Verfahren darstellen. Im (LVIC-S BREF 2007) ist die Pyrolyse bisher nicht als Technik zur Erzeugung von CB aufgeführt. Andere Verfahren zur Methanpyrolyse, bei der ebenfalls Kohlenstoff entsteht, wurden in Kapitel 3.3 aufgeführt. CB-Produkte der Firma Monolith können laut Firmenangaben in verschiedenen Produktklassen für Reifen, Dichtungen, Schläuche, Kunststoffe, Druckfarben, Batterien und viele weitere Materialien genutzt werden

(Monolith 2021). Informationen zu chemischen oder physikalischen Eigenschaften und Produktqualitäten werden allerdings nicht gegeben.

Das Thema Pyrolyse von Kunststoffen, z. B. zur Erzeugung von Steamcracker-Feedstocks, wird in Kapitel 6.5.2 nochmals in Teilen aufgegriffen und ist ansonsten Forschungsgegenstand des parallel laufenden Refoplan-Vorhabens des Umweltbundesamts „Abschätzung der Potenziale und Bewertung der Techniken des thermochemischen Kunststoffrecycling“, (FKZ 3720 34 302 0).

Limitierungen bei der Verwendung von rCB – Vergleich von CB und rCB

Das im Prozess erzeugte rCB von Pyrum besitzt nach dem Mahlen laut Firmenangaben eine Korngröße von 7–36 µm (Pyrum 2020a). Für die Anwendung in Pigmenten und Gummis werden jedoch hauptsächlich Partikelgrößen im Nanometerbereich benötigt (Abbildung 43). Weitere Limitierungen resultieren z. B. aus dem hohen Aschegehalt (18–26 Gew.-%) und Schwefelgehalt (19–22 g / kg rCB), der für Gummianwendungen weniger geeignet ist (Pyrum 2020a). Daher sind die Anwendungsmöglichkeiten für rCB bisher limitiert und entsprechen vor allem einem „Down-cycling“. Eine Nutzenäquivalenz – und damit ein Vergleich mit herkömmlichem Industrieruß – ist nur in ausgewählten Fällen gegeben. Hinzu kommt, dass für den Vergleich der THG-Emissionen (s. Kapitel 5.2.5 und 5.2.8) bislang keine einheitlichen Emissionsfaktoren für CB existieren. Die THG-Emissionen von herkömmlichem Industrieruß unterscheiden sich je nach Ausbeute und Qualität um den Faktor 5–6 (Orion Carbon und DGW 2022).

Pyrum verkauft rCB an den Fahrradreifenhersteller Schwalbe. Schwalbe gibt an im Jahr 2023 einen Reifen vorzustellen, bei dem ausschließlich rCB als Füllmaterial verwendet wird (Schwalbe 2022). Aus Datenschutzgründen werden keine Auskünfte über Materialangaben oder Füllstoffspezifikationen gegeben. Zudem laufen bei Pyrum Gespräche über Kooperationen mit Reifenherstellern wie Michelin und Goodyear, mit Continental wurde 2023 ein Liefervertrag abgeschlossen (Pyrum 2023). Mit dem Reifenhersteller Continental wird angestrebt ein Substitut für Industrieruß des Typs N550 zu etablieren (Ellermann 2022). Eine Nutzenäquivalenz für Hightech-Materialien (z. B. in der Elektronik oder Batterietechnik) ist bisher nicht gegeben.

Pyrum vertreibt sowohl rCB als auch Pyrolyseöl kommerziell, sodass eine Marktfähigkeit prinzipiell gegeben ist. Bei einem Umsatz von 5.000 t Gummigranulat im Jahr entstehen 2.000–3.000 t rCB. Das entspricht weniger als 1 % des Marktanteils von CB (vgl. Kapitel 5.2.7). Für so eine „geringe“ Menge rCB auf dem Markt gibt es technisch gesehen genügend Anwendungsfelder und Substitutionsmöglichkeiten. Zudem versuchen einige Abnehmer von CB ihre THG-Emissionen durch den Einsatz von rCB zu senken und fördern damit die Marktfähigkeit von rCB.

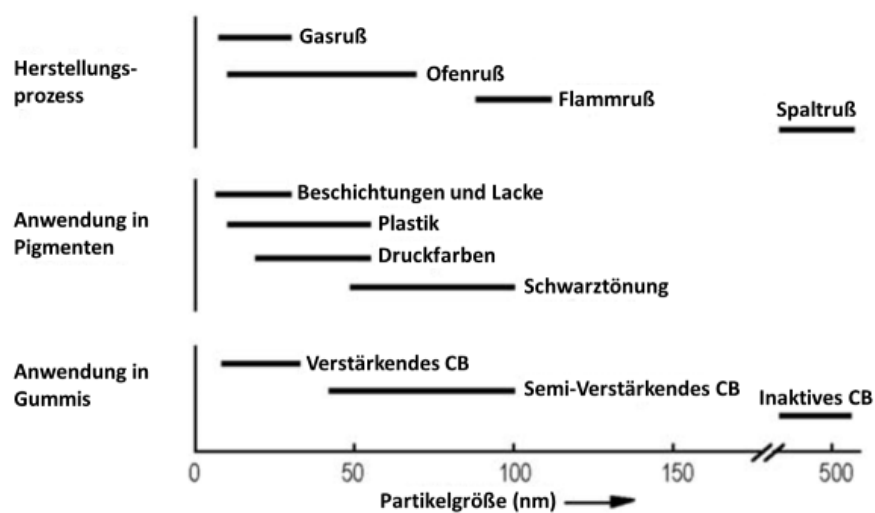
Bezogen auf die Reifenherstellung sind vor allem die mechanischen Eigenschaften der Reifen entscheidend. Als Verbildlichung wird das sog. „magische Dreieck“ aus Rollwiderstand, Nasshaftung und Abriebfestigkeit angeführt. Carbon Black verringert den Rollwiderstand und erhöht die Abriebfestigkeit. Beim Rollwiderstand und der Nasshaftung werden Reifenhersteller keine Kompromisse durch unzureichende Materialqualität eingehen (Olofsson 2022). Eine geringere Abriebfestigkeit hätte einen Einfluss auf die Lebensdauer des Reifens. Umweltseitig bedeutet eine geringere Abriebfestigkeit auch, dass mehr Gummipartikel in die Umwelt gelangen, also die Belastung durch Mikroplastik zunehmen könnte. Praxisbeispiele für den rCB-Einsatz in Autoreifen sind bislang nicht bekannt. Ein weniger anspruchsvoller Anwendungsfall wären z. B. Traktorreifen.

Analysen von (Dwivedi et al. 2020) haben z. B. gezeigt, dass die Qualität (mechanische Eigenschaften) von Produkten wie Förderbändern mit rCB geringer ausfällt, Limitierungen jedoch

durch Mischungen von konventionellem CB und rCB überkommen werden können. Akzeptable Ergebnisse wurden für rCB-Beimischungen von 30 % und 50 % zu herkömmlichem Industrieruß gefunden.

Die Klassifizierung von Industrieruß erfolgt über den ASTM-Standard D 1765. Übersichten über die jeweiligen Klassifizierungen, Eigenschaften und Anwendungsbereiche von Industrieruß sind in (Voll und Kleinschmit 2010) aufgeführt. Ein Komitee arbeitet seit 2017 an der Erstellung eines ASTM-Standards für rCB (ASTM 2017), wobei einige der gängigen Standards übernommen werden können. Dazu zählen z. B. Testmethoden für Aschegehalt, Erhitzungsverlust, pH-Wert, Schwefelgehalt, morphologische Charakterisierung sowie die Terminologie für herkömmliches Industrieruß (Weibold 2021).

Abbildung 43: Mittlere Partikelgröße und typische Anwendungsbereiche von herkömmlichem Industrieruß.



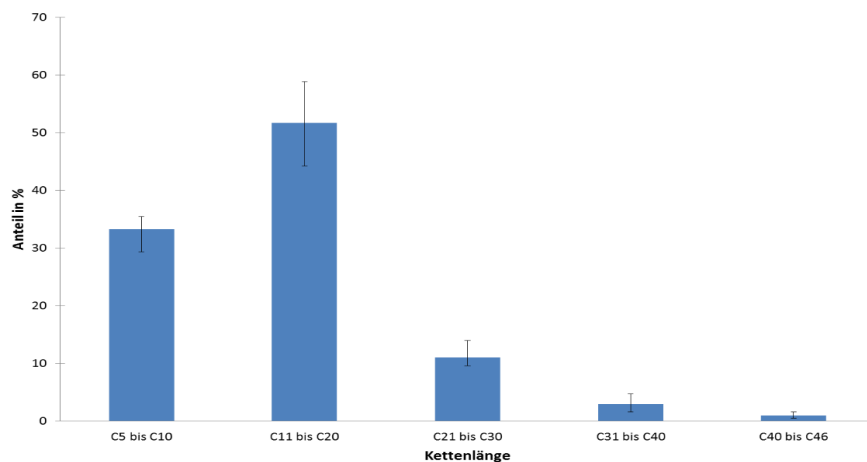
CB = Carbon Black. Quelle: Nach (Voll und Kleinschmit 2010).

Pyrolyseprodukte

Das von Pyrum erzeugte rCB wird als „Thermolysekoks“ vermarktet. Die Eigenschaften sind in einem Produktdatenblatt ausgewiesen (Pyrum 2020b). Als mögliche Anwendungsbeispiele werden Füllstoffe für die Gummiherstellung, Ersatz von Carbon Black und Brennstoff zur Energieerzeugung genannt. Eine Anwendung in Hightech-Produkten ist bisher nicht möglich, da die Qualität von rCB nicht an industriell erzeugtes Industrieruß heranreicht.

Das im Prozess als weiteres Produkt erzeugte Pyrolyseöl wird von der Firma Pyrum unter dem Namen „ThermoTireOil RR“ verkauft. Angaben zur Zusammensetzung, den chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in einem technischen Datenblatt ausgewiesen (Pyrum 2020c). Das Öl besteht vor allem aus aromatischen Verbindungen sowie Olefinen und Paraffinen. Die jeweiligen Anteile der Kohlenstoff-Kettenlängen im Pyrolyseöl sind in Abbildung 44 dargestellt. Als Anwendungsbeispiele werden Brennstoffe für Asphaltbrenner, Rohölersatzstoff für die Verarbeitung in einer Raffinerie und Brennstoff zur Energieerzeugung genannt. Die Abnahme erfolgt aktuell von BASF zur nicht energetischen Verwendung in Steamcrackern, um Teile des fossilen Naphthas zur Herstellung organischer Chemikalien zu substituieren (Ellermann 2022).

Abbildung 44: Verteilung der C-Kettenlänge des ThermoTireOil RR von Pyrum.



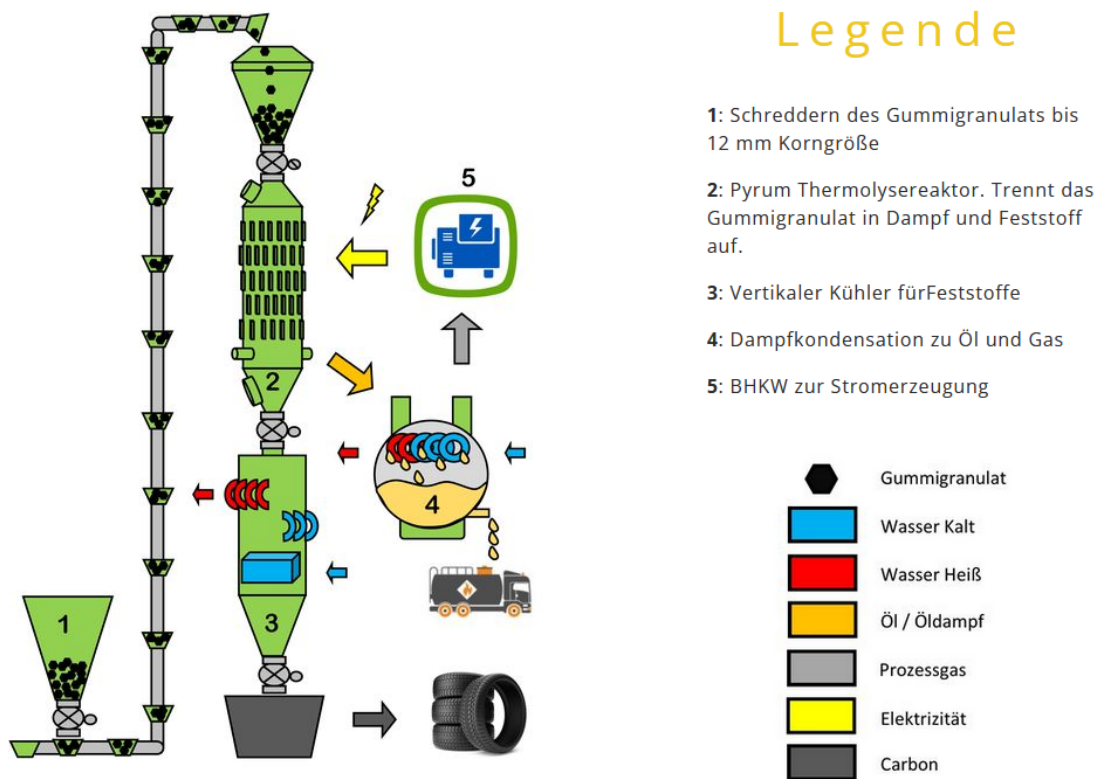
Quelle: (Pyrum 2020c).

5.2.1 Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren von (Pyrum 2022) zur Herstellung von rCB aus Altreifen verläuft in mehreren Schritten. Als Ausgangsmaterial können sowohl Pkw- als auch Lkw-Reifen verwendet werden. Die Reifen müssen zunächst in eine geeignete Größe zur Weiterverarbeitung gebracht werden, weshalb an erster Stelle des Prozesses eine Zerkleinerung steht. Im Shredder werden die Altreifen zu einem Granulat mit einer Größe von 1–12 mm verarbeitet. Gleichzeitig müssen Metall- und Textilteile zur Wiederverwendung separiert werden.

Im zweiten Schritt erfolgt die Thermolyse des Gummigranulats in einem Vertikalreaktor. Durch Zufuhr von elektrisch erzeugter Wärme zersetzt sich das Granulat bei bis zu 750 °C zu Dampf und Koks. Der Dampf wird von den festen Bestandteilen abgetrennt und kondensiert, sodass auch Pyrolyseöl und Pyrolysegas getrennt voneinander vorliegen. Das Prozessgas wird in einem Generator oder Blockheizkraftwerk (BHKW) verstromt und Energie für den Prozess zurückgewonnen. Die Abluft der Gasverbrennung wird durch geeignete Reinigungsverfahren auf gesetzlich vorgeschriebene Grenzwerte gebracht. Gewonnenes Öl wird rektifiziert und zur weiteren Verwertung nach Sorten getrennt gelagert. Der entstandene Koks wird schließlich abgekühlt, gesiebt und pelletiert, sodass es als handelsübliches rCB weiterverkauft werden kann. Ein schematischer Aufbau des Prozesses ist in Abbildung 45 dargestellt.

Abbildung 45: Prozessschema der Altreifenpyrolyse von Pyrum zur Herstellung von rCB.



Quelle: (Pyrum 2022).

Als Prozesskomponenten werden demnach mehrere Stufen zur Zerkleinerung der Altreifen benötigt. In der Pyrum-Anlage kommen dafür eine rotierende Schneide-Mühle und ein Granulator sowie eine Feinmühle zum Einsatz. Das Granulat besitzt eine Größe von 50 × 100 mm nach der ersten Stufe, 10–12 mm (Pkw-Reifen) bzw. 20–25 mm (Lkw-Reifen) nach der zweiten Stufe und <6 mm nach der dritten Zerkleinerungsstufe (Pyrum 2019). Der Reaktorturm hat eine Höhe von etwa 25 m und umfasst die Einfüllvorrichtung, den Reaktor, das Filtersystem und Kühlsystem für entstehendes Koks. Die Co-Generierung von Energie aus Pyrolysegas erfolgt in einem 40-Zoll-Container. Zur Energieerzeugung werden zwei 12-Zylinder-Motoren der Firma MAN betrieben. Zudem wird ein Kompressor für die Verdichtung von Luft im Reaktor benötigt (Pyrum 2019). Bis auf den Gasmotor werden alle Prozesskomponenten elektrisch betrieben.

Pyrolyseverfahren anderer Firmen wie enviro Systems in Schweden oder Klean Industries in den USA verlaufen sehr ähnlich. Die Verfahren werden deshalb nicht erneut im Detail dargestellt. Unterschiede ergeben sich meist aus der Anlagengröße sowie die jeweilige Nutzung oder Weiterverarbeitung der entstehenden Produkte. So wird in einigen Anlagen z. B. der Stahl aus den Autoreifen zurückgewonnen, in anderen Anlagen wird das Pyrolyseöl ebenfalls zu Koks pyrolysiert (ähnlich dem Furnaceruß-Verfahren).

5.2.2 Technologieparameter

Technische Parameter der Reifenpyrolyse zu rCB sind in Teilen durch die jeweiligen Firmen veröffentlicht worden und in technischen Datenblättern zusammengestellt. Eine Übersicht der technischen Daten der Produktionsanlage von Pyrum ist in Tabelle 33 dargestellt.

Die Anlage besitzt eine Nennkapazität von 5.000 t Altreifen-Gummigranulat im Jahr und wird dauerhaft betrieben. Bei einer Betriebszeit von ca. 7.800 Stunden können jährlich 2.075–2.964 t rCB, 2.730–3.900 t Pyrolyseöl und 655–936 t Pyrolysegas produziert werden (Pyrum

2019). Der Betrieb der Anlage erfordert eine Leistung von rund 200 kW, sodass ein Energiebedarf von ca. 1.560 MWh im Jahr entsteht (Pyrum 2021). Der spezifische Energiebedarf läge demnach bei 0,52 kWh / kg rCB. Der Wasserbedarf der Anlage von Pyrum liegt bei 0,84 m³ / t Altreifen, hauptsächlich für die mechanische Aufbereitung. Bei den zukünftigen Recyclinganlagen soll eine neue Schreddertechnologie eingesetzt werden, wodurch der Bedarf weiter reduziert werden soll (Ellermann 2022).

Das Pyrolysegas hat einen relativ hohen Wasserstoffgehalt von 30–40 vol.-% (Ellermann 2022). Bisher wird er im BHKW mitverbrannt, es wird allerdings bereits daran gearbeitet den Wasserstoff aus dem Pyrolysegas abzutrennen.

Tabelle 33: Technische Daten der Pyrum rCB-Produktionsanlage.

Parameter	Menge	Einheit
Kapazität (Granulat)	5.000	t / a
Massenfluss (Granulat) ^{1,2}	650–1.000	kg / h
Granulatgröße	3–15	mm
Betriebsstunden	7.800	h / a
Betriebstemperatur	350–750	°C
Produkt rCB ¹	266–380	kg / h
Produkt Pyrolyseöl ¹	350–500	kg / h
Produkt Pyrolysegas ¹	84–120	kg / h
Flächenbedarf Anlage	4.000	m ²
Flächenbedarf Lagerung	mind. 1.000	m ²

¹ Abhängig von der Granulatgröße. ² Je kleiner das Granulat, desto höher die Kapazität. Quelle: (Pyrum 2019).

Kennzahlen der Komponenten zur Zerkleinerung lauten wie folgt: Die Leistung der Schredder für Pkw- und Lkw-Reifen liegt bei je 57 kW, die Leistung des Granulators (je nach Typ) bei 117,5 bzw. 167,5 kW und die Leistung der Feingranulierung bei 112 kW (Pyrum 2019).

Die Co-Generation von Energie im Gasmotor erfolgt mit einer elektrischen Leistung von 400 kW und thermischen Leistung von 500 kW (Gesamteffizienz des Motors beträgt 89,7 %). Die Leistung des Kompressors liegt bei mind. 2 kW und max. 12 kW (Pyrum 2019).

Anlagen der Firma enviro Systems in Schweden besitzen eine Kapazität von 30.000 t Altreifen pro Jahr (enviro 2021a). Daraus lassen sich 9.000 t rCB, 15.000 t Pyrolyseöl und 4.500 t Stahl gewinnen. Die Leistung des Transformers zur Erzeugung von Strom aus Pyrolysegas liegt bei 8 MW. Zudem besteht die Möglichkeit 1–2 MW Warmwasser zu exportieren. Der Frischwasserbedarf der Anlage liegt laut Firmenangaben bei 10.000 m³ pro Jahr, der Flächenbedarf bei insgesamt 25.000 m². Das Hauptgebäude nimmt dabei Maße von etwa 66 × 40 × 20 m ein (enviro 2021a).

Die Firma No Waste Technology gibt an aus einer Tonne Altreifen insgesamt 380 kg rCB, 300 kg Pyrolyseöl, 170 kg Stahl und 150 kg Pyrolysegas mit einem Methangehalt von ca. 40 % zu produzieren. Die Kapazität des Reaktors, der Batch-weise betrieben wird, liegt bei 4 t pro Tag, also 1.460 t im Jahr (No Waste Technology 2021).

5.2.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Der Einsatz der Altreifenpyrolyse in der Praxis sowie der Entwicklungsstand der Technik sind mittlerweile weit fortgeschritten und kommerzialisiert (TRL 9). Die Technik wurde bereits in den 70er Jahren in Japan entwickelt und wird seitdem immer weiter verfeinert.

Eine der größten Anlagen wird in den USA von der Firma Klean Industries bzw. Klean Carbon betrieben. Die Anlage steht in der Nähe von Portland und belegt eine Fläche von 4.000 m². Die Verarbeitungskapazität liegt bei 160 t Altreifen pro Tag, sodass jährlich etwa 60.000 t Altreifen verarbeitet werden können. Auf einer benachbarten Reifen-Deponie lagern etwa 5 Mio. t Altreifen, sodass genügend Feedstock für die Anlage vorhanden ist. Jährlich werden so 22.000 t rCB, 32.000 t Pyrolyseöl, 10.000 t Stahl und 6 MW elektrische Leistung produziert (Klean Carbon 2016; Klean Industries 2021). Eine weitere Firma in den USA mit Sitz in Maryville, Missouri gibt an, etwa 2 Mio. Altreifen verarbeiten zu können, das sind geschätzt etwa 200.000 t Reifen pro Jahr (Bolder Industries 2021). Der reale Durchsatz der Anlage ist jedoch nicht bekannt.

Die Firma enviro Systems betreibt seit 2012 eine Anlage in Åsensbruk, Schweden und verarbeitet 30.000 t Altreifen im Jahr (enviro 2021a). Eine weitere Anlage mit einer Kapazität von 60.000 t ist in West-Schweden geplant und soll den Betrieb im Jahr 2023 starten. Die Energieerzeugung dort soll rein elektrisch erfolgen (nicht durch die Verbrennung von Pyrolysegas). Die Firma macht jedoch keine Angaben dazu, ob das Pyrolysegas stofflich genutzt werden soll. Transportdistanzen für Reifen werden durch die Standortwahl deutlich verkürzt (Olofsson 2022).

Die Recyclingfirma No Waste Technology GmbH in Bad Oeynhausen betreibt eine rCB-Anlage mit einer Kapazität von 1.460 t im Jahr (No Waste Technology 2021). Weitere Informationen zur Anlage und dem Verfahren sind nicht vorhanden.

Der deutschen Firma Pyrum in Dillingen an der Saar gelang der Durchbruch, nachdem die BASF im Jahr 2020 insgesamt 16 Mio. € in die Firma investierte (Jendrischik 2021a; Sauer 2021). Die Anlage von Pyrum besitzt eine Kapazität von 5.000 t Gummigranulat pro Jahr. Zudem sollen zwei weitere Reaktoren am selben Standort erbaut werden, die Produktionskapazität noch im Jahr 2023 verdreifacht werden (Pyrum 2023). Das Pyrolyseöl setzt die BASF an einem Verbund-Standort im Steamcracker ein.

Ein weiteres Großprojekt ist im Hafen von Sunderland (UK) geplant (wastefront 2021). Dort soll eine Anlage mit einer Kapazität von 73.000 t errichtet werden, die an die Infrastruktur des Hafens angebunden ist und die gewonnenen Produkte direkt verschifft werden können.

Weitere Arbeiten von (Martínez et al. 2019) und Forschungsarbeiten vom Fraunhofer Institut für Bauphysik (Fraunhofer IBP 2021) haben gezeigt, dass auch die mineralischen Bestandteile wie Silica und Zinkoxid aus den Altreifen zurückgewonnen werden können. Die Firma RCB Nanotechnologies entwickelt daraus aktuell einen industriellen Prozess (RCB Nanotechnologies 2021).

Herausforderungen bei der Herstellung von rCB sind das Entfernen von Fremdstoffen und Verunreinigungen und die Partikelgröße. Das Verfahren von Pyrum liefert bspw. rCB mit Partikeln im Mikrometerbereich, für die meisten Anwendungen werden jedoch Partikel im Nanometerbereich benötigt (vgl. Abbildung 43). Forschungsarbeiten von (Gómez-Hernández et al. 2019) haben gezeigt, dass durch die Pyrolyse von Altreifen und einen entsprechenden Mahlprozess in einem Achat-Mörser auch rCB mit einer mittleren Partikelgröße von 22 nm produziert werden können. Die Ausbeute lag bei 80 % und ist damit deutlich höher als traditionell berichtete rCB-Ausbeuten im Bereich von 26–30 %. Das Mörsern des Produktes ist aktuell jedoch nicht auf großtechnische Prozesse übertragbar. Bisher sind keine Techniken

bekannt, um industriell relevante Mengen rCB so zu vermahlen, dass Partikel im Nanometer-Maßstab entstehen. Mahlprozesse und die entsprechenden Partikelgrößen sind von einer Reihe von Parametern abhängig, die z. B. in einer Arbeit von (Mende 2004) beschrieben sind.

5.2.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Anlagen zur Reifenpyrolyse sind eigenständige Systeme und benötigen den Aufbau einer entsprechenden Infrastruktur. Dementsprechend beanspruchen die Anlagen eine gewisse Fläche, die auf bestehenden Verbundstandorten zur Verfügung gestellt oder neu ausgewiesen werden muss. Das rCB-System benötigt ausschließlich Altreifen als Rohstoff, Wasser für Kühlsysteme und Strom als Energiequelle. Sobald die Anlage läuft, kann sie durch Verbrennung des Pyrolysegases genug Strom und Wärme erzeugen, um autark betrieben zu werden.

Die Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme ist maßgeblich durch die Nutzung der weiteren Produkte Pyrolysegas und Pyrolyseöl gegeben. Pyrolysegas kann auch an anderen Stellen eines Verbundstandortes zur Wärme- oder Stromerzeugung genutzt werden, der entsprechende Energiebedarf der rCB-Anlage muss dann aus anderen Quellen gedeckt werden. Das Pyrolyseöl wird weiterverkauft. Möglichkeiten zur Integration bestehen in der Anwendung des Öls als Rohölersatzstoff für die Verarbeitung in Raffinerien oder als Feedstock für Steamcracker (vgl. Kapitel 6.1). Das Pyrolyseöl aus der Pyrum rCB-Anlage setzt die BASF an einem Verbund-Standort im Steamcracker ein (Jendrischik 2021a; Sauer 2021). Pyrolyseöl kann auch als alternativer Feedstock im Furnaceruß-Verfahren genutzt werden, um weiteres CB und daraus Busreifen herzustellen, wie im „BlackCycle“-Projekt demonstriert wurde (BlackCycle 2022).

5.2.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Als Rohstoff in der Pyrolyse zu rCB werden Altreifen eingesetzt. Damit ergibt sich die prinzipielle Möglichkeit Stoffkreisläufe zu schließen und den Einsatz von Primärmaterialien zu reduzieren.

In Deutschland fielen laut Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V. (wdk) im Jahr 2019 ca. 571.000 t Altreifen an (wdk 2020; ZARE 2020). Davon wurde nur ein kleiner Teil erneuert (31.000 t), ein Großteil zu Granulaten und Gummimehl verarbeitet (251.000 t) bzw. als Brennstoff in Zementwerken eingesetzt (175.000 t) und der Rest zur energetischen Verwertung, Erneuerung oder Weiterverwendung exportiert (109.000 t). Eine Deponierung ist in Deutschland und der EU nicht zulässig. Dementsprechend gleicht der Einsatz von Altreifen in der Pyrolyse einem stofflichen Recycling sowie in Teilen einer thermischen Verwertung. Pro Tonne Altreifen werden bei Pyrum insgesamt 266–380 kg rCB produziert, 350–500 kg des Materials werden als Pyrolyseöl exportiert (Pyrum 2019). Zudem fallen bis zu 150 kg Stahl als weiteres Recyclingprodukt an (enviro 2021a).

Der Frischwasserbedarf der Firma enviro Systems liegt bei 10.000 m³ im Jahr für eine Anlage mit einer Kapazität von 30.000 t Altreifen. Im Schnitt sind dies also etwas 0,33 m³ / t verarbeitete Altreifen. Bei Pyrum wird Wasser während der Reifenzerkleinerung eingedüst, damit es aufgrund der Wärmeentwicklung nicht plastiziert und verklebt. Zudem wird Wasser für die Kühlung von rCB im Gegenstrom und für die Agglomeration von rCB genutzt. Der Bedarf liegt insgesamt bei 0,84 m³ / t Altreifen (Ellermann 2022). Zum Wasserbedarf der herkömmlichen Industrierußherstellung liegen im (LVIC-S BREF 2007) keine Informationen vor.

Im Gegensatz zur herkömmlichen Herstellung von CB durch das Furnaceruß-Verfahren werden keine fossilen Rohstoffe und Energieträger bei der Produktion von rCB benötigt. Pyrolyseöl aus

der Altreifenpyrolyse kann auch als alternativer Feedstock im Furnaceruß-Verfahren genutzt werden, um weiteres CB und daraus Busreifen herzustellen, wie im „BlackCycle“-Projekt demonstriert wurde (BlackCycle 2022).

Direkte und indirekte Emissionen

Direkte Emissionen der Altreifenpyrolyse entstehen im regulären Prozessbetrieb durch die Verbrennung des Pyrolysegases im Blockheizkraftwerk zur Wärme- und Stromerzeugung, sofern das Gas dafür genutzt wird. Da aktuell keine Berichterstattung über diese Emissionen verfügbar sind, können keine genauen Angaben zu Art und Menge der Emissionen gemacht werden. Verbrennungsprodukte sind überwiegend Wasser und CO₂, zudem gängige Emissionen wie NO_x, SO_x, CO, VOC und Feinstaub entsprechend der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte (TA-Luft). Der hohe Schwefelgehalt in den Reifen kann je nach Verfahren und Standort eine zusätzliche Entschwefelung notwendig machen. In der Anlage von Pyrum kommt ein Festbettfilter zum Einsatz, der H₂S (ca. 1 vol.-%) vor der Verbrennung des Pyrolysegases herausfiltert. NO_x- und CO-Emissionen werden katalytisch reduziert (Ellermann 2022).

Indirekte Emissionen entstehen durch die Nutzung von elektrischer Energie zur Wärmeerzeugung und sind gekoppelt an die entsprechenden Emissionsfaktoren aus der Stromerzeugung (bei Pyrum mittels BHKW). Bei einer Nutzung von erneuerbaren Energien kann die Pyrolyse daher auch indirekte Emissionen reduzieren. Weitere Emissionen entstehen durch den Transport der Altreifen zur Pyrolyseanlage, weshalb die Standortwahl einen besonderen Einfluss auf die indirekten Emissionen besitzt. Im Gegensatz zur herkömmlichen Industrieruß-Herstellung aus fossilen Brennstoffen, werden jedoch Emissionen entlang der Erdgas- und Erdölförderung vermieden, die einen hohen Anteil an den Vorkettenemissionen des fossilen CB besitzen (LVIC-S BREF 2007).

Vergleiche auf LCA-Basis legen nahe, dass rCB einen deutlich geringeren CO₂-Fußabdruck besitzt, als herkömmliches CB. Die Firma enviro Systems gab für ihr rCB einen partiellen (cradle-to-gate) CO₂-Fußabdruck von etwa 0,4 kg CO₂-Äq. / kg rCB an; gegenüber 1,8–2,4 kg CO₂-Äq. / kg CB aus der herkömmlichen Produktion (siehe auch Kapitel 5.2.8). Dies entspricht einer THG-Reduktion von 78–84 % (Evans 2019). Im Folgejahr ließ sich enviro Systems ISCC-zertifizieren, wobei ein Wert von ca. 0,18 kg CO₂-Äq. / kg rCB für das Produkt errechnet wurde. 95 % der Emissionen sind dabei prozessbedingt, 5 % entstehen durch den Transport der Altreifen (enviro 2021b). Zudem sind Emissionsfaktoren für die weiteren Produkte der Pyrolyse angegeben. Das Pyrolyseöl besitzt demnach einen Emissionsfaktor von 1,630 kg CO₂ / kg und das Pyrolysegas einen Emissionsfaktor von 1,292 kg CO₂ / kg bei der Verbrennung. Der Emissionsfaktor für den elektrischen Energiebezug (in Schweden) liegt bei 383 g CO₂-Äq. / kWh.

Die Firma Bolder Industries gibt an mit ihrem rCB 97 % weniger CO₂ zu produzieren als im herkömmlichen Verfahren (Bolder Industries 2021). Diese Angabe lässt sich jedoch nicht weiter überprüfen.

Fraunhofer UMSICHT hat eine LCA-Studie für Pyrum angefertigt (Maga et al. 2022). Hier werden verschiedene End-of-Life-Optionen für rCB und auch die weiteren Produkte der Altreifenpyrolyse von Pyrum mit der direkten Altreifenentsorgung verglichen. Herkömmliches Industrieruß und rCB werden dabei äquivalent betrachtet und bewertet. Dem Pyrolyseprozess werden THG-Einsparungen von 33 % bzw. 72 % gegenüber der Referenz zugeschrieben (jeweils ohne oder mit einer Wärmenutzung). Referenz für die THG-Intensität von herkömmlichem Carbon Black ist ein deutlich höherer Emissionsfaktor von 3,4 kg CO₂-Äq. / kg CB entsprechend einer ökonomischen Allokation (nach Marktwert der Produkte). Eine Sensitivität mit dem niedrigeren Emissionsfaktor oder anderen Allokationsmethoden wurde nicht berechnet. Ebenso

wurden keine weiteren Wirkungskategorien neben der Klimawirkung betrachtet. Eine Veröffentlichung zur vollständigen LCA erfolgt wahrscheinlich im Jahr 2023.

Insgesamt sind LCA-Ergebnisse und THG-Emissionsfaktoren für die Industrierußherstellung kritisch zu betrachten. Zunächst gibt es große qualitative Unterschiede in den verschiedenen CB-Sorten. Diese sind mit unterschiedlich hohen Aufwendungen zur Herstellung verbunden. Zudem sind ja nach Qualität große Abweichungen in den Produktausbeuten üblich, weshalb Emissionsfaktoren letztlich um den Faktor 5–6 variieren können (Orion Carbon und DGW 2022). Für einen konsistenten Vergleich müssen sowohl Produktqualität- als auch Nutzenäquivalenz gegeben sein, sodass bisherige LCAs nur wenig belastbare Aussagen zu THG-Minderungen von rCB liefern können.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Laut (LVIC-S BREF 2007) werden bei der herkömmlichen CB-Herstellung bereits sehr wenige Abfälle produziert. Die Menge nicht-gefährlicher Abfälle liegt im Bereich 0,02–0,1 % der CB-Produktion. Ähnliches gilt für gefährliche Abfälle, die z. B. bei der Reinigung von Öltanks anfallen oder im Rahmen von Laboruntersuchungen.

Als Abfälle der Altreifenpyrolyse können beispielsweise Textilfasern (0–100 kg / t Altreifen), Stahldraht (150–250 kg / t Altreifen), Mineralasche aus Füllmaterialien wie Zinkoxid und Silica angeführt werden oder auch Destillations- und Pyrolyserückstände, die nicht der gewünschten Qualität des Pyrolyseöls / rCB entsprechen. Asche, Zink und Silica verbleiben bei Pyrum im rCB. Chemische Verfahren zur Reduktion des Aschegehalts, z. B. durch saure oder alkalische Wäsche mit HCl, HNO₃ oder NaOH werden im Labor entwickelt (Cardona-Urbe et al. 2021), ziehen jedoch weitere Umweltaspekte mit sich.

Abwasser und Schlämme aus der Pyrolyse machen bei Pyrum zusammen ca. 3 Gew.-% bezogen auf den verarbeiteten Gummianteil aus. Der Schlamm wird getrocknet und in einer MVA verbrannt (Ellermann 2022). Stahlreste aus der Zerkleinerung werden recycelt und Textilfasern verbrannt.

Im klassischen Verfahren sind Abwassermengen kaum relevant. Es fallen nur geringe Mengen durch Wasch- und Kühlwasser an, ein großer Teil des eingesetzten Wassers verdampft im Prozess. Die Firma Bolder Industries in den USA gibt an, dass der Wassereinsatz um 98 % gegenüber dem herkömmlichen Verfahren reduziert wird (Bolder Industries 2021).

Dementsprechend würden auch Abwassermengen stark reduziert werden. Die Angaben lassen sich allerdings nicht überprüfen.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz für das Furnaceruß-Verfahren zur Herstellung von CB ist im (LVIC-S BREF 2007) beschrieben. Er beträgt 430–550 kWh elektrische Energie / t CB (1,55–2 GJ) je nach Anlagengröße. Als Primärfeedstock werden 57–66 GJ / t CB und als Sekundärfeedstock 11–15 GJ / t CB eingesetzt. Industrieruß besitzt einen Heizwert von 33 GJ / t CB, das entstehende Abgas einen Energiegehalt von 17–38 GJ / t CB und andere Bestandteile einen Energiegehalt von 12–27 GJ / t CB.

Die Altreifenpyrolyse benötigt einen elektrischen Energieeinsatz von 0,52 kWh / kg CB und liegt somit in derselben Größenordnung wie das industrielle Furnaceruß-Verfahren (Pyrum 2019). Der Energieeinsatz erfolgt durch den Primärfeedstock Altreifen, der als Recyclingmaterial jedoch kein Primärenergieträger ist. Die Substitution von Primärenergieträgern ist daher ein großer Vorteil der Reifenpyrolyse. Da pro Tonne rCB ca. 2,63–3,76 t Altreifen eingesetzt werden

müssen, liegt der Energieeinsatz bei der Pyrolyse bei 97–124 GJ / t rCB.³⁵ Ein Teil dieses Energiebedarfs muss jedoch auch auf die weiteren Produkte Pyrolysegas und Pyrolyseöl alloziert werden, sodass der spezifische Energiebedarf und auch die Effizienz in derselben Größenordnung des herkömmlichen Verfahrens liegen.

Die Firma Bolder Industries in den USA gibt an, dass für die Produktion von rCB 61 % weniger Strom bei der Altreifenpyrolyse im Vergleich zur Produktion von herkömmlichen Industrieruß benötigt werden (Bolder Industries 2021). Diese Angabe lässt sich allerdings nicht weiter überprüfen.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Prinzipiell wird durch den Einsatz von Altreifen als Rohstoff der Einsatz gefährlicher Stoffe wie Erdgas, Erdöl oder Schweröl vermieden und damit vor allem gesundheitliche Risiken und Umweltgefährdungspotenziale minimiert. Allerdings entstehen in der Pyrolyse Gase sowie Öl, welche entsprechende Gefahrenpotenziale aufweisen. Das Pyrolyseöl besitzt durch die Anwesenheit von Stoffen wie Benzol und Toluol sowie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) eine weitreichende Gefahreinstufung (leicht entzündbar, gesundheitsschädlich, krebserzeugend, sehr giftig für Wasserorganismen, etc.). Das gewonnene rCB besitzt keine Gefahrenkennzeichnungen, allerdings wurden im Rahmen der Gefahrenprüfung auch die PAK-Konzentrationen gängiger Substanzen nach DIN EN 15527 bestimmt. Diese liegen in der Regel unterhalb 0,1 mg / kg rCB und erreichen z. B. im Falle von Naphthalin bis zu 5,1 mg / kg rCB (Pyrum 2020b).

5.2.6 Ökonomische Aspekte – Investitions- und Produktionskosten

Zu den ökonomischen Aspekten der Altreifenpyrolyse liegen in der Literatur nahezu keine Informationen vor. Prinzipiell existieren viele Studien, die sich mit der Pyrolyse von diversen Feedstocks, z. B. Plastikmüll und Biomasse auseinandersetzen, sowie einige Studien, die eine Pyrolyse von Altreifen zu Pyrolysegas und -öl oder chemischen Wertprodukten wie Limonen untersuchen. Erkenntnisse des Vorhabens „Abschätzung der Potenziale und Bewertung der Techniken des thermochemischen Kunststoffrecycling“ (FKZ 3720 34 302 0) legen nahe, dass die Wirtschaftlichkeit von Pyrolyseverfahren nur dann gegeben ist, wenn alle Produkte verwertet und vermarktet werden können (Vogel 2022).

Die ökonomische Betrachtung der Pyrolyse von Altreifen zu rCB und den entsprechenden weiteren Produkten konnte nur in einer Studie von (Shelley und El-Halwagi 1999) als Sensitivitätsrechnung identifiziert werden. Trotz des hohen Alters der Studie, wird an dieser Stelle auf die Inhalte eingegangen, da ansonsten keine weiteren Quellen vorliegen. Das Produktionssystem ist jedoch nicht unmittelbar mit der oben beschriebenen Anlage vergleichbar (z. B. aufgrund zusätzlicher Komponenten wie Hydrotreatment).

Der von (Shelley und El-Halwagi 1999) beschriebene Prozess ist eine Kombination aus einer Plastikmüllverarbeitung und einer Altreifenpyrolyse. Plastikmüll wird zerkleinert und in einer Schmelzdepolymerisation in seine Bestandteile Kunststoff und Aluminium zerlegt. Gase werden gewaschen und Wasserstoff von leichten Gasen abgetrennt; ein Hydrotreatment veredelt die gewonnenen Produktfraktionen. Die Reifenpyrolyse besteht aus einem Schredder und einer Pyrolyseeinheit, bei der ebenfalls Pyrolysegas, -öl und rCB gewonnen wird, das durch eine Separation von Stahl und Zinkoxid getrennt wird. Pyrolyseöl wird in einem Hydrocracker aufbereitet und durch eine Destillation von nicht gewünschten Reststoffen getrennt. Die beschriebene Anlage bezieht sich auf eine gemeinsame Schredder-Kapazität von ca. 2.700 kg pro

³⁵ Als Annahme dient ebenfalls ein Heizwert von 33 MJ / kg Altreifen, äquivalent zu Industrieruß.

Stunde. In der nachfolgend betrachteten Sensitivitätsanalyse der techno-ökonomischen Evaluation werden ausschließlich Altreifen als Feedstock im beschriebenen System betrachtet.

Die Investitionskosten (CAPEX) der Anlage beziehen sich auf insgesamt 18,5 Mio. \$, eine Übersicht ist in Tabelle 34 dargestellt. Im CAPEX enthalten ist ein 20%iger Anteil an Betriebskapital. Der größte Beitrag zum CAPEX resultiert aus der Einheit für die Reifenpyrolyse, gefolgt von Kosten für den Anlagenstandort. Signifikante Kosten entstehen auch durch das im System betrachtete Hydrotreatment sowie die Aufbereitung von rCB. Kleine Anteile beim CAPEX sind die Reifenzerkleinerung, der Hydrocracker, die Destillationskolonnen und die H₂-Abtrennung.

Tabelle 34: Investitionskosten (CAPEX) der Altreifenpyrolyse zur Erzeugung von rCB und weiteren Produkten.

Parameter	Menge (Mio. \$)
Reifenzerkleinerung	0,207
Reifenpyrolyse	4,500
Hydrotreatment	2,122
Hydrocracker	0,609
Öl-Destillation	0,037
Gasabtrennung	0,110
H ₂ -Abtrennung	0,048
rCB-Aufbereitung	1,360
Kosten für Standort	4,397
Zwischensumme	15,391
Betriebskapital (20 %)	3,078
Gesamtsumme	18,469

Quelle: Nach (Shelley und El-Halwagi 1999).

Betriebskosten (OPEX) machen insgesamt 3,6 Mio. \$ aus, die Übersicht ist in Tabelle 35 dargestellt. Den größten Teil des OPEX machen Personalkosten aus, gefolgt für Kosten für die Wartung und Instandhaltung der Anlage. Der Bezug von Hilfsstoffen ist der größte Posten für Materialien. Zugekaufter Wasserstoff wird in dieser Anlagenkonfiguration im Hydrotreatment bzw. Hydrocracking benötigt. Weitere relevante Beiträge resultieren aus der Zerkleinerung der Altreifen sowie der Entsorgung gefährlicher Abfälle (Rückstände der Destillationskolonnen). Weniger wichtig sind Kosten für sonstige Chemikalien, Wärme und die Abwasserbehandlung, da der Prozess kaum Abwasser produziert und durch die Verbrennung leichter Gase keine weitere Wärmezufuhr benötigt.

Tabelle 35: Betriebskosten (OPEX) der Altreifenpyrolyse zur Erzeugung von rCB und weiteren Produkten.

Parameter	Menge (Mio. \$)
Kosten für Zerkleinerung	0,298
Wartung und Instandhaltung	0,785
Personalkosten / Arbeit	1,472
Hilfsstoffe	0,438
Zugekauftes H ₂	0,169
Feststoffkatalysator (sauer)	0,193
Chemikalien	0,029
Müllentsorgung (gefährliche Stoffe)	0,155
Wärme	0,046
Abwasserbehandlung	0,003
Gesamtsumme	3,589

Quelle: Nach (Shelley und El-Halwagi 1999).

Zuletzt ergeben sich aus den betrachteten CAPEX und OPEX sowie den jeweiligen Verkaufspreisen der Pyrolyseprodukte entsprechende Gewinne und Rücklaufzeiten. Die jeweiligen Werte sind in Tabelle 36 dargestellt. Die größten Einnahmen von 4,5 Mio. \$ entstehen durch den Abnahmepreis für Altreifen in Höhe von 1 \$ / Reifen. Bei einem rCB-Preis von 200 \$ / t rCB wird dieses als Hauptprodukt, gefolgt von Pyrolyseöl als weiterem Produkt verkauft. Recycelter Stahl hat nur einen geringen Anteil an den Erlösen des Verfahrens. Insgesamt können 7 Mio. \$ als Gewinn erzielt werden, die Rücklaufzeit für getätigte Investitionen liegt somit bei ca. 18,5 % im Jahr.

Tabelle 36: Gewinne aus dem Verkauf der Pyrolyseprodukte sowie erwartete Rücklaufzeit.

Produkt	Verkaufspreis	Gewinn
Pyrolyseöl (Syncrude)	20 \$ / Barrel (159 l)	1,066
rCB	200 \$ / t	1,168
Stahl	40 \$ / t	0,203
Altreifen (Abnahmepreis)	1 \$ / Reifen	4,563
Gesamtumsatz	-	7,000
Rücklaufzeit (ROI)	-	18,466 %

ROI = Return of Investment. Quelle: Nach (Shelley und El-Halwagi 1999).

Prinzipiell lassen sich auch Informationen zu ökonomischen Aspekten aus den Bilanzen der Unternehmen ableiten. Der Jahres- und Konzernabschluss 2021 der Pyrum Innovations AG ist

beispielweise auf der Homepage veröffentlicht worden.³⁶ Eine Analyse des Finanzabschlusses führt an dieser Stelle jedoch zu weit und wird nicht durchgeführt.

5.2.7 Marktentwicklung der Industrierußherstellung und Potenzialanalyse der Produktionsmengen

Wie eingangs bereits erwähnt, findet der größte Teil des produzierten Industrierußes (90 %) Verwendung in der Gummiherstellung, davon wiederum über 70 % in der Reifenproduktion (LVIC-S BREF 2007; Voll und Kleinschmit 2010). In Deutschland betrug die Produktion von CB etwa 488.618 t (Stand 2021). Im Jahr 2019 lag die Produktion mit über 512 kt noch etwas höher. Aufgrund der Corona-Pandemie brach die Produktion im Jahr 2020 auf insgesamt 397 kt ein. Die geringere Produktionsmenge im Jahr 2021 gegenüber 2019 könnte noch eine Folge der sich erholenden Industrie sein.

Marktanalysen sehen für die herkömmliche CB-Produktion bis zum Jahr 2030 eine Wachstumsrate von ca. 4,5 % im Jahr (CAGR) voraus. Im (LVIC-S BREF 2007) wurde die Wachstumsrate dagegen noch mit 2–3 % beschrieben. Wird die Produktionskapazität von 365 kt (Stand 2007) mit dieser Wachstumsrate zugrunde gelegt, so wird die aktuelle Produktionskapazität von rund 500 kt (Stand 2021) leicht überschritten. Mit einer Wachstumsrate von 4,5 % würde die CB-Kapazität im Jahr 2030 bereits bei über 700 kt liegen.

Der rCB-Bedarf aus der Pyrolyse von Altreifen oder anderen Feedstocks wird durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen geht der Trend in der Herstellung von Autoreifen seitens der Produzenten zu nachhaltigeren Rohstoffen und damit weg vom herkömmlichen CB. Zum anderen fallen jährlich große Mengen Altreifen an, die nicht deponiert werden dürfen und dementsprechend anderweitig verwertet werden müssen. Der Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V. beschreibt, dass jährlich 571.000 t Altreifen (Stand 2019) anfallen. Der Trend bei der stofflichen Verwertung ist zunehmend, während die thermische Verwertung, z. B. in Zementwerken abnimmt (wdk 2020). Die Gesamtmenge ist über die letzten 10 Jahre etwa konstant.

Marktanalysen von (Grand View Research 2020a) gehen davon aus, dass die Wachstumsrate der rCB-Produktion in den nächsten Jahren bei 32,6 % CAGR liegt. Dieses enorme Wachstum deckt sich auch mit Aussagen eines Mitarbeiters der Firma enviro Systems, das seine Produktion bis zum Jahr 2030 um 800 % steigern möchte (Olofsson 2022). Berichte von (Sauer 2021) zeigen, dass die Firma Pyrum bis zum Jahr 2030 insgesamt 50 Thermolyse-Reaktoren in Europa in Betrieb nehmen möchte, um rCB und Pyrolyseöl herzustellen. Ob diese ambitionierten Ziele jedoch erreicht werden können, kann aktuell nicht abgeschätzt werden.

Inwiefern das starke Wachstum der rCB-Produktion auf geeignete Abnehmer trifft, ist noch nicht klar. Es wurde bereits gezeigt, dass die Qualität und insb. die Partikelgröße des rCB nicht mit den erforderlichen Partikelgrößen in vielen Anwendungsfeldern übereinstimmt (vgl. Abbildung 43).

Die mögliche Produktionsmenge von rCB in Deutschland wird im Folgenden anhand der Altreifenpotenziale bestimmt. Die Mengen mit entsprechendem Verwertungsweg sind in Tabelle 37 dargestellt.

³⁶ https://www.pyrum.net/fileadmin/user_upload/20220520_JA_2021_DE_final.pdf?v=1653031995.

Tabelle 37: Verwertungswege von Altreifen in Deutschland (Stand 2019).

Verwertungsweg	Menge (t / a)
Wiederverwendung im Inland (Gebrauchtreifen)	8.000
Export zur Wieder- und Weiterverwendung	55.000
Export von Runderneuerungen	48.000
Export zur energetischen Verwertung	6.000
Karkassen zur Runderneuerung	26.000
Rezyklierung (Granulate und Mehle)	251.000
Energetische Verwertung (Zementindustrie)	175.000
Verwertung unklar (Differenz)	(2.000)
Gesamt	571.000

Quelle: (Wagner et al. 2022; wdk 2020).

Altreifen, die einer Runderneuerung oder Wiederverwendung zugeführt werden (137.000 t), sind daher gegenüber der Pyrolyse zu bevorzugen. Reifen, die zurzeit energetisch verwertet werden (183.000 t), können hingegen der Pyrolyse zugeführt werden, da somit eine stoffliche Verwertung sichergestellt werden kann. Materialien, die bereits rezykliert werden, z. B. als Gummigranulate oder im Straßenbau (251.000 t), könnten prinzipiell auch für die Reifenpyrolyse verwendet werden, da hier eine mehrfache Nutzung des Kohlenstoffs, im Gegensatz zur einfachen Rezyklierung möglich ist. Diese Menge wird daher als zusätzliches Potenzial betrachtet.

Die Berechnung der rCB-Mengenpotenziale wird mittels der technischen Daten aus Tabelle 33 der Pyrum-Anlage durchgeführt. Dort ist eine rCB-Ausbeute von 266–380 kg pro Tonne Altreifen angegeben. Aus 183 kt Altreifen lassen sich ca. 49–70 kt rCB herstellen. Das zusätzliche Potenzial beträgt 67–95 kt aus bereits rezyklierten Materialien, sodass ein Gesamtpotenzial von 115–165 kt rCB existiert (Tabelle 38). Bezogen auf die Produktionsmenge von 488 kt CB im Jahr 2021 könnten also 23–34 % des CB durch rCB substituiert werden, sofern die Anlagenkapazität vorhanden und eine entsprechende Produktqualität gegeben ist.

Tabelle 38: Jährliches Mengenpotenzial von rCB aus Altreifenpyrolyse in Deutschland.

Feedstock	Menge (t)	Ausbeute rCB (kg / t)	Mengenpotenzial rCB (t)
Altreifen zur energetischen Verwertung	183.000	266–380	48.678–69.540
Altreifen zur Rezyklierung	251.000	266–380	66.766–95.380
Summe	434.000	266–380	115.444–164.920

Weitere Aspekte der Altreifenverwertung sind in der „Evaluation der Erfassung und Verwertung ausgewählter Abfallströme zur Fortentwicklung der Kreislaufwirtschaft“ des Umweltbundesamtes aufgeführt (Wagner et al. 2022).

5.2.8 Abschätzung der THG-Minderungspotenziale

Für die Abschätzung der THG-Minderungspotenziale der Industrierußherstellung werden die Emissionsdaten der (DEHSt 2021) im Jahr 2020 zugrunde gelegt. Der Anteil der

Industrierußherstellung an den THG-Emissionen der chemischen Industrie betrug insgesamt 3,1 % (2020). Die THG-Emissionen im Jahr 2019 betrugen 579 kt CO₂-Äq. (bei einer Produktion von 512 kt CB) und 518 kt CO₂-Äq. im Jahr 2020 (bei einer Produktion von 397 kt CB). Die spezifischen Emissionen würden dementsprechend bei 1,13 kg CO₂-Äq. / kg CB bzw. 1,30 kg CO₂-Äq. / kg CB liegen (gemittelt über alle CB-Sorten).

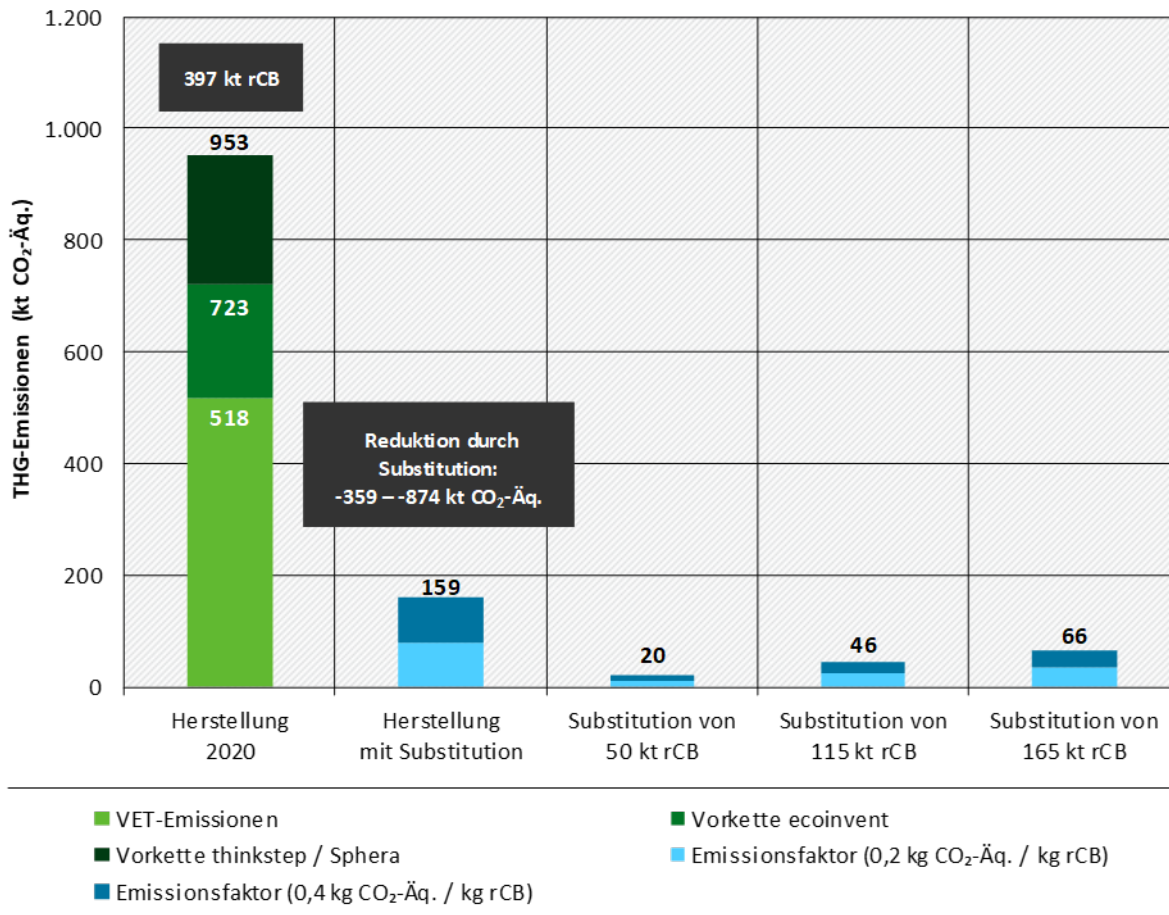
Der Emissionsfaktor (GWP₁₀₀) für die herkömmliche Produktion von CB entlang der gesamten Wertschöpfungskette in der LCA-Datenbank ecoinvent 3.8 (Stand 2021) beträgt 1,82 kg CO₂-Äq. / kg CB (ecoinvent 2007). Darin sind auch die Emissionen aus der Förderung von Erdöl als Feedstock der CB-Herstellung sowie weitere Lebenswegabschnitte enthalten und die Emissionen deshalb höher als im VET-Bericht. Die Emissionen für CB aus der LCA von enviro auf Basis der Daten von thinkstep (heute Sphera) liegen bei 2,4 kg CO₂-Äq. / kg CB und damit etwa doppelt so hoch wie im VET-Bericht (enviro 2021b; Evans 2019). Dagegen betragen die Emissionen für rCB auf Basis der ISCC- und LCA-Daten 0,2 bzw. 0,4 kg CO₂-Äq. / kg rCB (enviro 2021b; Evans 2019). Diese Emissionen werden auch für die folgende Abschätzung in Betracht gezogen. Eine Übersicht der Annahmen ist in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Annahmen für die Abschätzung der THG-Emissionen bei einer Substitution der fossilen CB-Produktion durch rCB aus Altreifenpyrolyse und Kapazitätserweiterung auf 600–1.000 kt rCB.

Parameter	Herstellung 2020	Herstellung mit vollständiger Substitution	Substitution von 50 kt rCB	Substitution von 115 kt rCB	Substitution von 165 kt rCB
CB- / rCB-Produktion (kt rCB)	397	397	50	115	165
rCB-Ausbeute (kg rCB / kg Reifen)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Benötigte Reifenmenge (kt)	1.323	1.323	167	383	550
THG-Emissionen (kt CO ₂ -Äq)	518	-	-	-	-
THG-Emissionen (0,2 kg CO ₂ -Äq / kg rCB)	-	80	10	23	33
THG-Emissionen (0,4 kg CO ₂ -Äq / kg rCB)	-	159	20	46	66

Die Ergebnisse der THG-Minderungspotenziale sind in Abbildung 46 dargestellt. Auf Basis der CB-Produktion von 397 kt CB im Jahr 2020 werden nach VET-Bericht 518 kt CO₂-Äq. emittiert. Werden die LCA-Emissionsfaktoren von 1,82 bzw. 2,4 kt CO₂-Äq. / kg CB herangezogen, wären es sogar 723 bzw. 953 kt CO₂-Äq. Würde die gesamte Produktion auf rCB umgestellt werden (vorausgesetzt es besteht eine Nutzenäquivalenz), so würden die THG-Emissionen der Industrierußproduktion auf 80 bzw. 159 kt CO₂-Äq. fallen (je nach Emissionsfaktor). Dies entspricht einer Reduktion um minimal 359 kt CO₂-Äq. bezogen auf die VET-Emissionen und maximal 874 kt CO₂-Äq. bezogen auf die thinkstep-Emissionen.

Abbildung 46: THG-Emissionen der Industrierußherstellung 2020 und bei vollständiger Substitution durch rCB-Produktion. Bandbreite der Emissionen für verschiedene Emissionsfaktoren einer geringeren rCB-Produktion.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Bislang ist die Produktionskapazität von rCB noch nicht hoch und wie im vorigen Kapitel zur Marktentwicklung diskutiert wurde, sind auch die Altreifenpotenziale begrenzt. Eine anfängliche Substitution von 50 kt rCB hätte noch 10–20 kt CO₂-Äq. an THG-Emissionen zur Folge. Werden die in Tabelle 38 angesetzten Potenziale von 115 bzw. 165 kt rCB substituiert, wären THG-Emissionen von 23–46 kt CO₂-Äq. bzw. 33–66 kt CO₂-Äq. mit der rCB-Produktion verbunden.

Wird von einem weiteren Wachstum des CB- bzw. rCB-Marktes ausgegangen, so wären natürlich auch gesteigerte Produktionsmengen zu berücksichtigen und auch eine größere Menge an Altreifen als Feedstock nötig. Bei einer mittleren rCB-Ausbeute von 0,3 rCB pro kg Altreifen müssten für die heutige Produktion (397 kt CB) über 1.300 kt Altreifen für die Pyrolyse zur Verfügung stehen (ca. 230 % der Kapazität 2020). Gegenüber dem Emissionsniveau von 2020 ist allerdings nicht mit einer Steigerung der THG-Emissionen zu rechnen.

5.2.9 Umweltentlastungspotenziale der Reifenpyrolyse

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Die Herstellung von Industrieruß bzw. recovered Carbon Black benötigt Kohlenstoff, kann also nicht dekarbonisiert werden. Reifen bzw. Altreifen beruhen zum Teil auf biogenen Rohstoffen wie Naturkautschuk und überwiegend auf fossilen/mineralischen Rohstoffen, führen als

Pyrolyse-Feedstock jedoch nicht zu einem Mehrbedarf der fossilen Rohstoffförderung, wenn eine weitestgehende Kreislaufführung des Kohlenstoffs möglich wird.

Eine vollständige Defossilisierung würde erreicht werden, wenn alle organischen Feedstocks in Reifen aus regenerativen Rohstoffen wie Naturkautschuk, CO₂ und Wasserstoff hergestellt werden würden. Für das Gasrußverfahren könnte z. B. synthetisches Methan eingesetzt, für die Produktion von Buten oder Isopren für die Gummiproduktion synthetisches Naphtha im Steamcracker verarbeitet werden. Ein höherer Energiebedarf für die Produktion von CO₂ und Wasserstoff wäre die Folge.

Umweltentlastungspotenziale

Tabelle 40: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Reifenpyrolyse.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 5, 5.2.5 und 5.2.9.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Altreifen	Umweltentlastungspotenzial durch den Einsatz von Altreifen als Recyclingoption. Vermeidung von fossilen Primärmaterialien.
Emissionen	Treibhausgase	Umweltentlastungspotenzial durch Reduktion von THG-Emissionen, vor allem gegenüber der Förderung von fossilen Rohstoffen Erdöl in der Industrierußherstellung. Recovered Carbon Black mit potenziell geringerem CO ₂ -Fußabdruck für äquivalente Rußnutzung.
Abfälle	Abwässer und Schlacke	Umweltbelastungspotenzial durch höhere Abfallmengen (3 %) im Vergleich zur Industrierußherstellung (0,1 %). Thermische Verwertung der Abfälle als positive Nutzungsoption.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Bisher wird Pyrolysegas bei Pyrum in BHKW verstromt und erzeugt Emissionen bei der Verbrennung.
	Wärme	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom zur elektrischen Wärmeerzeugung. Keine Beheizung mit fossilen Brennstoffen.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

5.2.10 Bewertung der Industrierußherstellung nach IER Anhang III

Die Bewertung der Industrieruß-Herstellung aus Altreifen nach IER Anhang III erfolgt gegenüber dem Furnaceruß-Verfahren als Referenztechnik und ist in Tabelle 41 dargestellt. Zum Vordergrundsystem gehört die Pyrolyse der Altreifen, zum Hintergrundsystem die Reifensammlung, Material- und Energiebereitstellung.

Insgesamt erfolgt die Bewertung überwiegend positiv oder neutral. Der Punkt abfallarme Technik wird neutral bis negativ bewertet. Abfälle wie Pyrolyserückstände sind gefährlich und werden in der Regel verbrannt. Da im Referenzprozess noch weniger Abfälle anfallen, erfolgt die quantitative Bewertung negativ. Im Hintergrundsystem der Pyrolyse gibt es keine Abfälle, die Bewertung erfolgt positiv.

Der Verzicht auf fossile Feedstocks mindert den Einsatz gefährlicher Stoffe, allerdings entstehen durch die Pyrolyse ebenfalls Gefahrstoffe. Die Bewertung erfolgt hier positiv bis neutral. Durch den „Cut-off“ der Altreifen im Hintergrundsystem erfolgt die Gefahrenbewertung positiv.

Der Punkt Recycling wird positiv bewertet, da es sich bei der Altreifenpyrolyse per se um ein Recyclingverfahren handelt und alle Produkte verwertet werden (rCB, Öl, Gas thermisch). Rückstände der Produktion (ca. 3 Gew.-% bezogen auf Altreifengranulat) werden thermisch behandelt und gefährliche Stoffe entsorgt.

Auch der Punkt vergleichbare Verfahren wird positiv bewertet, da es sich bei der Pyrolyse bereits um eine Technik auf hohem Entwicklungsstand handelt. Technikfortschritte werden neutral bewertet, da nur moderate Fortschritte, z. B. bei der Rückgewinnung von Mineralien aus dem Produktgemisch, erwartet werden können.

Zu Art und Auswirkungen von Emissionen liegen keine genauen Informationen vor. Einige LCAs zeigen jedoch, dass THG-Emissionen stark reduziert werden, weshalb eine positive Bewertung erfolgt. Im Hintergrundsystem sind nur die Emissionen aus dem Transport der Altreifen relevant und diese deutlich geringer als die mit der Förderung fossiler Rohstoffe verbundenen Emissionen; die Bewertung erfolgt positiv.

Die Punkte Rohstoffe und Energieeffizienz werden durchweg positiv bewertet. Altreifen als Rohstoff sind recycelte Materialien, sodass keine Primärrohstoffe benötigt werden. Gleichzeitig dienen sie auch als Energieinput und vermindern den Primärenergiebedarf. Strom kann zudem aus erneuerbaren Energien bezogen werden; die Effizienz liegt in derselben Größenordnung wie beim Referenzverfahren. Der Wasserbedarf ist laut Firmenangaben deutlich geringer und wird deswegen vorbehaltlich positiv bewertet; quantitative Angaben zum Referenzverfahren liegen bislang nicht vor. Im Hintergrundsystem erfolgt keine Bewertung.

Der letzte Punkt zur Minimierung von Risiken und Unfällen erfolgt neutral, da keine genauen Informationen vorliegen und bei beiden Prozessen gefährliche Stoffe mit ähnlichen Gefahrenpotenzialen zum Einsatz kommen.

Tabelle 41: Bewertung nach IER Anhang III – Industrieruß (rCB).

Diese Bewertung im direkten Vergleich gilt nur für rCB-Produkte mit einer Nutzenäquivalenz in Bezug auf substituiertes Industrieruß.

Chemikalie: Industrieruß (rCB)		Furnaceruß-Verfahren (CB)	Reifenpyrolyse (rCB)	
		Kapitel 5	Kapitel 5.2	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Kaum Abfälle vorhanden, bis 0,1 Gew.-%		3 Gew.-% Abwasser und Schlämme zusammengenommen bei Pyrum, thermische Verwertung
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdöl- und Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)		Keine Abfälle aus der Vorkette („Cut-off“ bei Altreifen)
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Gefährliche Stoffe durch den Einsatz von Erdgas und Erdöl als Primärenergieträger mit ihren jeweiligen Gefahrenpotenzialen, Nebenprodukte Gas und -öl	 	Gefährliche Stoffe entstehen im Prozess durch Pyrolyse, allerdings Reduktion der eingesetzten gefährlichen Stoffe (Altreifen ungefährlich)
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdöl- und Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)		Keine gefährlichen Stoffe aus der Vorkette („Cut-off“ bei Altreifen)
3. Recycling	Vordergrundsystem	Recycling von Materialien innerhalb des Prozesses Verwertung von Gasen als Brennstoffe		Altreifenpyrolyse ist ein Recyclingverfahren und benötigt keine Primärrohstoffe Alle produzierten Stoffe werden verwertet oder thermisch genutzt
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-		Pyrolyse bereits weit entwickelt und Stand der Technik (TRL 9)
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-		Moderate Technikfortschritte zu erwarten durch besseres Recycling von Mineralstoffen und Optimierung der Produktausbeuten F&E zu Verbesserung der Produktqualität, Reduktion Aschegehalt (z. B. saure Wäsche)
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Emissionen von CO ₂ und anderen Gasen (NO _x , SO _x , VOC) sowie Feinstaub	 	Emissionen von CO ₂ und anderen Gasen (NO _x , SO _x , VOC) sowie Feinstaub im Rahmen der Pyrolysegasverbrennung, Menge unterhalb TA-Luft
	Hintergrundsystem	THG-Emissionen durch Venting und Abfackeln von Gasen in der Vorkette Mit Abfällen der Erdöl- und Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)		Deutliche Minderung der CO ₂ -Emissionen Emissionen aus dem Transport von Altreifen geringfügig relevant
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Rohstoffe Erdgas und Erdöl / Schweröl ggf. Pyrolyseöl Keine Informationen zum Wasserbedarf Energie aus Feedstock sowie Strom	 	Rohstoff Altreifen als Abfallverwertung Wasserbedarf potenziell geringer Energiebedarf und -effizienz in derselben Größenordnung wie Referenztechnik, prinzipiell erneuerbare Energien nutzbar, keine Primärenergieträger als Feedstock
	Hintergrundsystem	Keine Informationen		Keine Vorkette („Cut-off“ bei Altreifen)
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Risiken durch Einsatz von Erdgas und Erdöl	 	Risiken durch Pyrolyseprodukte

6 Olefine und Aromaten

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit alternativen Routen zur (treibhausgasneutralen) Herstellung von Olefinen und Aromaten sowie dem Einsatz von alternativen Feedstocks in Steamcrackern (SC) und der Elektrifizierung von Steamcrackern.

Steamcracker gehören zu den größten und teuersten Anlagen, die in chemischen Produktionsanlagen betrieben werden. Jedes Jahr werden in Deutschland etwa 10 Millionen Tonnen Olefine, 3 Mio. t Aromaten und viele andere Stoffe mit Hilfe von Steamcrackern produziert, die in der chemischen Wertschöpfungskette die Basis vieler weiterer Folgeprodukte bilden (VCI 2020). Für die chemische Industrie spielen SC möglicherweise auch dann noch eine entscheidende Rolle für die Produktion von Basischemikalien, wenn eine Treibhausgasneutralität in Deutschland erreicht worden ist. Dazu müssen bis zum Jahr 2045 jedoch entscheidende Transformationen gelingen. In Kapitel 6.1 wird daher zunächst auf den Stand der Technik eingegangen und eingesetzte Rohstoffe sowie gewonnene Produkte behandelt, um im Folgenden die technischen Alternativen zu beleuchten.

Zur Herstellung der typischen Steamcracker-Produkte Olefine und Aromaten, werden neben den SC-Routen auch weitere Synthesemöglichkeiten diskutiert. In der Literatur häufig genannte Verfahren sind Methanol-to-Olefins (MTO), Methanol-to-Aromatics (MTA) und das Fischer-Tropsch-(FT)-Verfahren. In Kapitel 6.2 und 6.3 wird auf diese und weitere Verfahren eingegangen, welche die gewünschten Produkte mit teilweise weniger Umwandlungsschritten erzeugen können. Die vorhandenen technischen Informationen zu den einzelnen Verfahren werden hinsichtlich der Umweltaspekte der Industrieemissions-Richtlinie (IER) Anhang III diskutiert und bewertet.

Den zweiten Schwerpunkt stellt in Kapitel 6.4 die Elektrifizierung von Steamcrackern dar. Mit Elektrifizierung ist der Einsatz elektrisch beheizter SC gemeint, welche ohne die Zufuhr fossiler Brennstoffe auskommen. Dabei wird in Kapitel 6.4.1 und 6.4.2 zunächst kurz auf den Stand der Entwicklung sowie den elektrischen Energiebedarf eingegangen. Durch die Elektrifizierung werden neben der Minderung von Emissionen vor allem Potenziale zur Nutzung leichter Gase freigesetzt, die in bisherigen Anlagen zur Beheizung der SC verwendet wurden. In Kapitel 6.4.3 erfolgt deshalb eine Analyse der freiwerdenden Mengenpotenziale und der Zusammensetzung leichter Gase in Deutschland. In Kapitel 6.4.4 werden anschließend Umwandlungsmöglichkeiten der Gase zu anderen chemischen Wertprodukten analysiert und diskutiert. Für die Treibhausgasneutralität spielt der Verbleib des Kohlenstoffs eine zentrale Rolle, das Thema wird in Kapitel 6.4.5 behandelt. Je nachdem, ob der Kohlenstoff aus fossilen oder biogenen Rohstoffen stammt, beeinflusst die stoffliche oder energetische Verwertung der leichten Gase die Treibhausgasbilanz der Wertschöpfungskette.

Während SC in Deutschland heute hauptsächlich fossiles Naphtha als Ausgangsstoff verwenden und die Beheizung durch die Verbrennung leichter Produktgase wie Methan mit Wasserstoff erfolgt, muss sich vor dem Hintergrund der Defossilisierung und Dekarbonisierung sowohl die Rohstoffbasis als auch die Energiebereitstellung wandeln. Zu den alternativen Rohstoffen zählen unter anderem CO₂ und CO, Abfälle, Biomasse, und zu den Feedstocks synthetisches Naphtha aus CO₂ und Wasserstoff oder Pyrolyseöl aus dem Recycling von Kunststoffen. Diese werden als dritter Schwerpunkt ausführlich in Kapitel 6.5 behandelt, wobei neben dem Fokus auf diverse Feedstocks sowohl auf die technischen Anforderungen der SC, als auch auf mögliche Änderungen des Produktspektrums eingegangen wird.

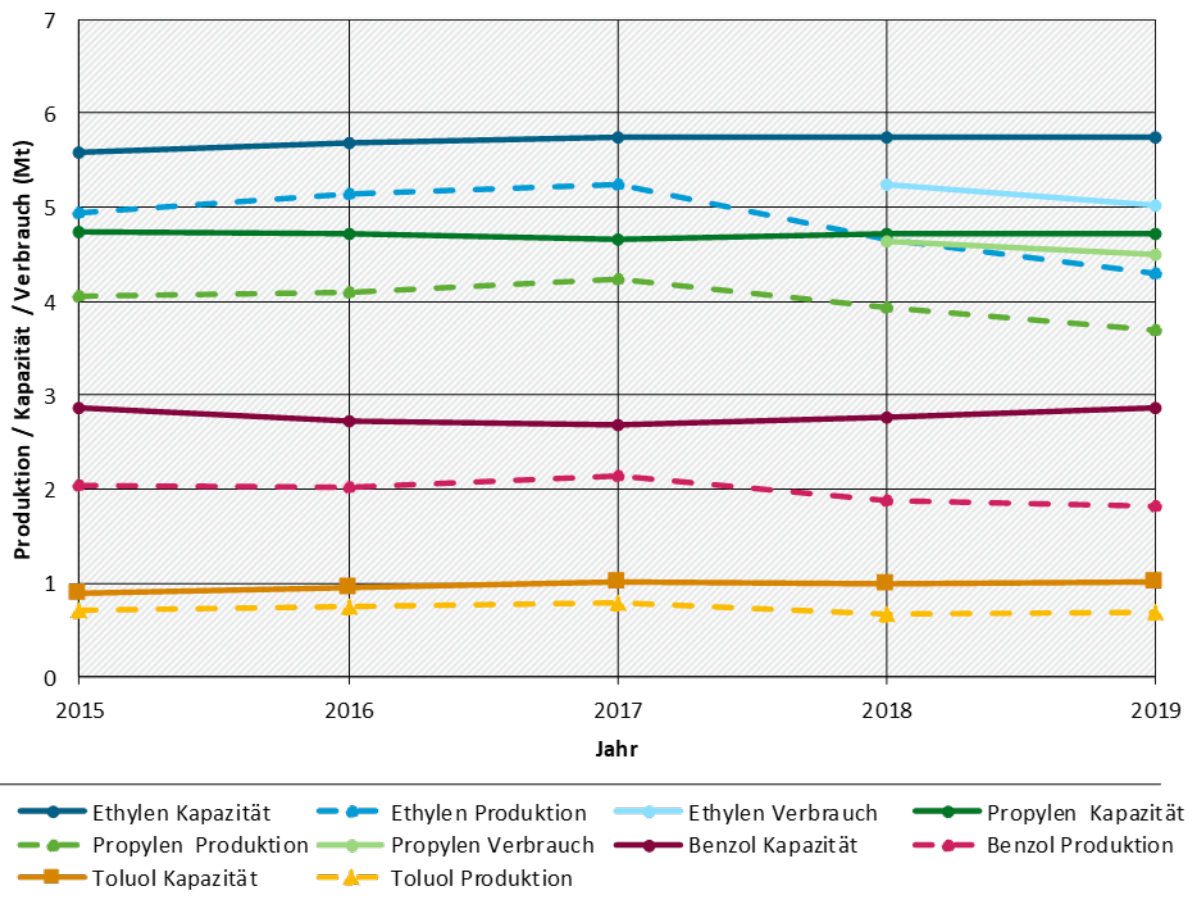
Abschließend werden in Kapitel 6.6 und 6.7 treibhausgasneutrale Routen diskutiert sowie THG-neutrale Mengenpotenziale von Olefinen und Aromaten abgeschätzt.

6.1 Steamcracker-Prozess (Referenztechnik)

Steamcracken ist der Grundprozess der chemischen Industrie zur Erzeugung von Olefinen, Aromaten und anderen Verbindungen, die als Grundstoffe in den verschiedensten Wertschöpfungsketten der Chemischen Industrie dienen. Olefine – auch Alkene genannt – sind eine chemische Stoffklasse der Aliphaten mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} und umfassen eine große Anzahl chemischer Verbindungen. Die Charakteristik von Olefinen liegt im Vorhandensein einer oder mehrerer Doppelbindungen, wobei die Kohlenwasserstoffe linear, verzweigt oder cyclisch sein können; ausgenommen sind aromatische Verbindungen. Aromaten ist die Bezeichnung einer chemischen Stoffklasse, bei der es sich um cyclische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen (alternierenden Einfach- und Doppelbindungen) handelt.

In Abbildung 47 ist die petrochemische Produktion, die Kapazität und der Verbrauch von einigen wesentlichen Produkten des Steamcracker-Prozesses in Deutschland über den Zeitraum von 2015 bis 2019 dargestellt.

Abbildung 47: Petrochemische Produktion, Kapazität und Verbrauch von einigen wesentlichen Produkten des Steamcracker-Prozesses in Deutschland im Zeitraum 2015 bis 2019.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu. Nach (VCI 2020). Ab 2019 neue statistische Abgrenzung.

Laut (VCI 2020) wurden unter den Olefinen in Deutschland im Jahr 2019 vor allem Ethylen (4,5 Mt), Propylen (3,4 Mt) sowie Buta-1,3-dien und Isopren (zusammen 2,1 Mt) produziert. Auf Seiten der Aromaten sind die Hauptprodukte Benzol (1,5 Mt), Toluol (0,5 Mt) und Xylol (0,4 Mt), welche zusammenfassend häufig als BTX-Aromaten bezeichnet werden (die Produkte Buten und Xylol sind in der Grafik nicht dargestellt). Es ist auffallend, dass bei annähernd

gleichbleibenden Kapazitäten zur Erzeugung der Produkte die tatsächliche Produktion von Ethylen, Propylen und Benzol über die Jahre 2017 bis 2019 absinkt³⁷. Dabei liegt sowohl der Verbrauch von Propylen, als auch der von Ethylen oberhalb der jeweiligen Produktionsmenge. Die Differenz zur produzierten Menge wurde durch Importe aus anderen Ländern abgedeckt (PRODCOM 2021).

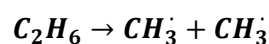
(Pires da Mata Costa et al. 2021) prognostizieren eine Steigerung der weltweiten Polymer-Produktion von 368 Mt im Jahr 2019 auf 1.323 Mt im Jahr 2050, welche dann 20 % des globalen Öl-Verbrauchs beanspruchen würde. Die Internationale Energieagentur (IEA) schätzt den Anteil der Ölproduktion, der im Jahr 2050 für die Erzeugung von Kunststoffen aufgewendet werden müsste, sogar auf 50 %. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass der hohe relative Anteil auch durch die sinkenden Wachstumsraten des Verbrauchs an Öl in anderen Sektoren verursacht wird (IEA 2018). Vor allem in den USA wird Ethylen durch Ethan-Cracker produziert, die sehr hohe Selektivitäten zu Ethylen aufweisen. Ethan ist in den USA ein günstiger und gut verfügbarer Einsatzstoff, der bei der Förderung von Schiefergasen durch sogenanntes Fracking als Nebenprodukt anfällt. Die global dominierende Produktionsweise von Ethylen ist die Erzeugung in Naphtha-Steamcrackern, die sowohl in Europa, als auch in Asien vorrangig zum Einsatz kommen (Amghizar et al. 2017).

6.1.1 Spaltreaktionen und Reaktionsbedingungen

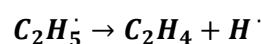
Grundsätzlich kann eine Unterscheidung zwischen den Reaktionen der Ethan-Cracker und den Reaktionen der Naphtha-Cracker, bei denen länger-kettige Kohlenwasserstoffe als Feedstock zum Einsatz kommen, getroffen werden.

Während bei der Ethan-Aufspaltung die Anzahl verschiedener Reaktionen überschaubar ist und eine hohe Selektivität zum Produkt Ethylen vorherrscht, finden im Naphtha-Cracker komplexere Reaktionen statt. Dort wird von hunderten verschiedenen parallel stattfindenden Reaktionen ausgegangen.

Den beiden Anlagenvarianten gemein ist, dass die Aufspaltung (das sog. „Cracken“) sowohl der langkettigen und komplexeren als auch der kurzkettigeren Feedstocks unter der Entstehung von freien Radikalen stattfindet: Nach dem Aufbrechen der C-C-Bindung eines Eduktmoleküls verbleibt bei der Spaltreaktion je ein Bindungselektron als freies Elektron an den beiden Produktmolekülen. In der folgenden Reaktionsgleichung ist beispielhaft die Aufspaltung von Ethan zu zwei Methylradikalen dargestellt:



Die Methylradikale (und andere Spaltprodukte wie z. B. auch H oder R-CH_2) haben ihrerseits das Potenzial H-Atome aus anderen Verbindungen zu reißen wodurch neue Radikale entstehen. Der Vorgang dieser auf Radikalen basierenden Spaltungsreaktionen wird auch „free-radical mechanism“ oder Radikal-Kettenreaktionen genannt. Durch Radikaldekomposition also der Zerlegung eines Radikal-Moleküls entstehen schließlich die gewünschten Doppelbindungen der Zielprodukte. Am Beispiel der Entstehung von Ethylen ist dies im Folgenden abgebildet:



Anhand der beschriebenen Reaktionen lässt sich gut auf einige notwendige Prozessparameter und auf die Auswirkungen der Parameter auf die Produktzusammensetzung schließen.

Weil die Spaltungsreaktionen mit einer Steigerung der Molekülzahl auf Produktseite der Reaktionen einhergehen, werden die Reaktionen durch eine Absenkung des vorherrschenden

³⁷ Ab 2019 neue statistische Abgrenzung, Unterschiede möglicherweise auch daher.

Drucks begünstigt. Im Prozess wird dies durch Einbringen von Wasserdampf erreicht, durch den die Partialdrücke der Produkte abgesenkt werden. Das Einbringen von Wasserdampf hat den weiteren Vorteil, dass auf Grund des Absenkens der Produktkonzentrationen eine räumliche Trennung der Moleküle bewirkt wird und so deren unerwünschte Sekundärreaktionen untereinander unterbunden werden.

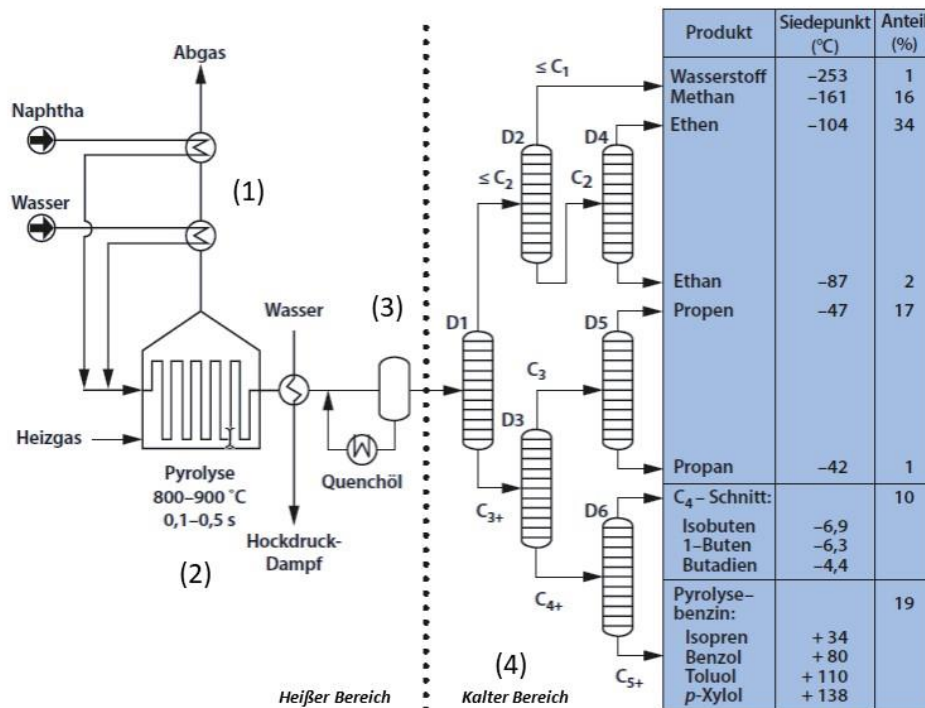
Weiterhin wird durch eine Verringerung des Partialdrucks die Kondensationstemperatur von Kohlenwasserstoffen hoher Molekulargewichte, die in Sekundärreaktionen des Prozesses entstehen können, erhöht. Somit werden unerwünschte Ablagerungen an den Reaktorinnenwänden (auch „Fouling“ oder „Verkokung“ genannt) vermieden. Zuletzt werden durch Wasserdampf Kohlenstoffablagerungen in der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) zu CO₂ und H₂ umgewandelt (Behr et al. 2016).

Neben dem Partialdruck der Produkte, der durch den zu Beginn des Prozesses beigemengten Anteil an Wasserdampf eingestellt wird, sind weitere entscheidende Prozessparameter die Verweilzeit der zu crackenden Gase im Reaktor sowie die Reaktionstemperatur. Nach der Durchmischung mit Wasserdampf wird das zu crackende Gasgemisch in Schlaufen durch eine mit Brennern beheizte Kammer geführt (Kapitel 6.1.2). Diese Art eines Strömungsrohrreaktors ermöglicht das sehr schnelle Aufheizen der Eduktgase. Weil niedrige Temperaturen unerwünschte Sekundärreaktionen wie Oligomerisierung und Verkokung begünstigen (Behr et al. 2016; Zimmermann und Walzl 2009), ist es wichtig, dass das Gemisch sehr schnell auf hohe Temperaturen erhitzt wird. Insgesamt wird die Verweilzeit der Gase im Reaktor möglichst niedrig gehalten, um Sekundärreaktionen zu vermeiden. Sie beträgt je nach Feedstockzusammensetzung lediglich 0,1–0,5 s. Im Anschluss werden die Produktgase durch Quenchen schlagartig von 800–850 °C auf 550–650 °C abgekühlt (Zimmermann und Walzl 2009).

6.1.2 Anlagen- und Prozessbeschreibung

Das Verfahren des Steamcrackens ist ein in der petrochemischen Industrie etablierter Prozess, der sich in den Grundzügen seit dem Jahr 1960 nicht verändert hat (Zimmermann und Walzl 2009). In Abbildung 48 ist der Prozess des Steamcrackens inklusive der Aufbereitung der Produkte in einem Übersichtsschaubild dargestellt. Die dargestellten Produktanteile in der blau hinterlegten Tabelle sind hier nur exemplarisch genannt und können je nach eingesetztem Feedstock und angewendeten Prozessparametern variieren (siehe auch Kapitel 6.1.3.1 und 6.5.5).

Abbildung 48: Schematische Darstellung des Steamcracking-Prozesses mit anschließender destillativer Aufbereitung der Produktfraktionen.

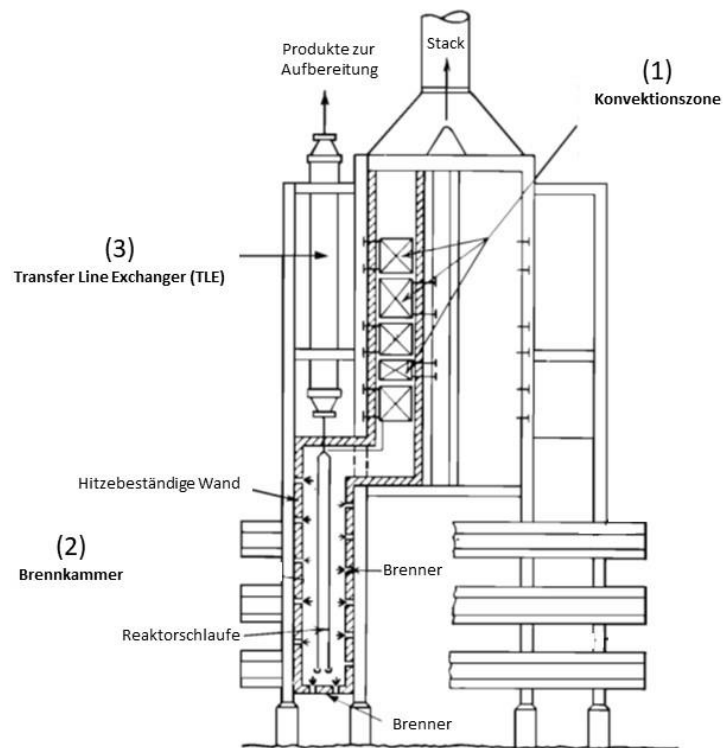


Quelle: Nach (Behr et al. 2016).

Entsprechend des Schaubildes lässt sich der Prozess grob in zwei Bereiche einteilen – die „hot section“ und die „cold section“. In der *hot section* werden zu Beginn des Prozesses die Einsatzstoffe (hier „Naphtha“) mittels Wärmetauscher vortemperiert und mit Wasserdampf in der Konvektionszone vermischt (1). Im Anschluss daran finden in der Pyrolyseeinheit des Crackers (Brennkammer) unter hohen Temperaturen die Spaltreaktionen der Eduktmoleküle statt (2). Es folgt das plötzliche Abkühlen der Produkte durch Quenchen mit Öl (3). Die Wärme der Produktgase wird dort indirekt auf Wasser zur Erzeugung von Hochdruck-Dampf übertragen, welcher in der Konvektionszone weiter überhitzt wird und in den folgenden Down-Stream-Prozessen sowie in Gasturbinen zur Stromerzeugung eingesetzt werden kann (Amghizar et al. 2020; LVOC BREF 2017). Das Gemisch wird von schweren Kohlenwasserstoffen und Ölen getrennt sowie aufgereinigt, um das Produktgas von CO₂ und Sulfoxiden zu befreien (in der Abbildung nicht dargestellt). In der *cold section* erfolgt zuletzt die destillative Fraktionierung und Weiterverarbeitung der verschiedenen Produkte (4). Die Abbildung stellt auch eine exemplarische Produktverteilung der Hauptkomponenten mit ihren jeweiligen Anteilen und Siedepunkten (für Naphthacracker) dar.

Abbildung 49 zeigt den schematischen Aufbau eines Steamcracker-Ofens. Grob lassen sich Steamcracker-Öfen in drei Untereinheiten unterteilen: der Konvektionszone (1), den Brennern im Cracker-Ofen (2) und den sog. „Transfer Line Exchanger“ (TLE) (3).

Abbildung 49: Schematischer Aufbau eines Steamcracker-Ofens.



Quelle: Nach (LVOB BREF 2017).

Auf die Details weiterer Apparaturen und Anlagenkomponenten wird im Folgenden nicht näher eingegangen, da sie für das Verständnis des vorliegenden Berichtes nicht von Bedeutung sind. Relevant ist vor allem die Tatsache, dass Steamcracker in ein aufwendiges System zur Produktaufbereitung und -weiterverarbeitung eingebettet sind, welches stark von den eingesetzten Feedstocks abhängig ist. Da sich eine potenzielle Änderung des Feedstock auch sehr auf die Produktpalette des Prozesses auswirkt (siehe Kapitel 6.1.3.1) müssten auch die sich anschließenden Prozesse aufwendig angepasst werden. Grundsätzlich ist der Umfang von Anlagen zur Aufbereitung der Steamcracker-Produkte stark vom eingesetzten Feedstock abhängig. Weil das Cracken von Naphtha (das in Europa als Feedstock dominiert) ein breites Produktspektrum zur Folge hat, sind auch die Anlagen zur Aufbereitung gemeinhin deutlich aufwendiger und kostspieliger als die der Ethancracker. Im Gegenzug werden wertvolle Koppelprodukte wie z. B. Propylen, Buten und Aromaten (siehe auch Kapitel 6.1.3.1) erzeugt (Amghizar et al. 2017).

In Summe lässt sich konstatieren, dass Steamcracken – insbesondere durch die Integration im bestehenden System – ein sehr komplexer und darüber hinaus ein überaus energieintensiver Prozess ist. Der hohe Energieaufwand beim Steamcracken liegt darin begründet, dass der Prozess stark endotherm ist und die Reaktionen zum Spalten der Eduktgase sehr hohe Temperaturen erfordern (siehe auch Kapitel 6.1.3). Als Folge der hohen Temperaturen bestehen auch besondere Ansprüche an die Materialien der Anlagen (Amghizar et al. 2020). Die Beheizung des Prozesses erfolgt üblicherweise durch die Verbrennung der als Koppelprodukt erzeugten sog. leichten Gase, was hohe THG-Emissionen fossilen Ursprungs und weitere Emissionen zur Folge hat (siehe Kapitel 6.1.3.2).

6.1.3 Umweltaspekte der konventionellen Steamcracker

In Hinblick auf die Bewertung alternativer Feedstocks, Verfahren und elektrisch beheizter Steamcracker hinsichtlich ihrer Umweltauswirkungen werden hier zunächst Umweltaspekte der IER Anhang III der konventionellen Steamcracker hervorgehoben.

6.1.3.1 Rohstoffe, Recycling und Produktspektren

Grundsätzlich kann für den Steamcracking-Prozess ein sehr breites Spektrum an Kohlenwasserstoffverbindungen verwendet werden. Jedoch ist bei Betrachtung einer bestehenden Anlage das Operationsfenster bezüglich variierender Feedstocks sehr gering, weil die Prozessparameter der Anlagen exakt auf die Eigenschaften und Zusammensetzung der Einsatzstoffe abgestimmt sein müssen (LVOC BREF 2017).

Die Auswahl des Feedstocks wiederum ist den vorherrschenden Rohstoffverfügbarkeiten unterworfen. Im Wesentlichen kann zwischen Anlagenvarianten zum Spalten von flüssigen Feedstocks, wie Gasöl und Naphtha, und solchen zum Spalten von gasförmigen Feedstocks (C₂-C₄-Gase) unterschieden werden. In Abhängigkeit von den eingesetzten Feedstocks variieren auch die Produktspektren der verschiedenen Cracker-Varianten stark (und als Folge dessen der Aufbau der Destillationskolonnen für die Aufbereitung). Naphtha wiederum kann in leichtes und schweres Naphtha unterschieden werden, die verschiedenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 42 gezeigt.

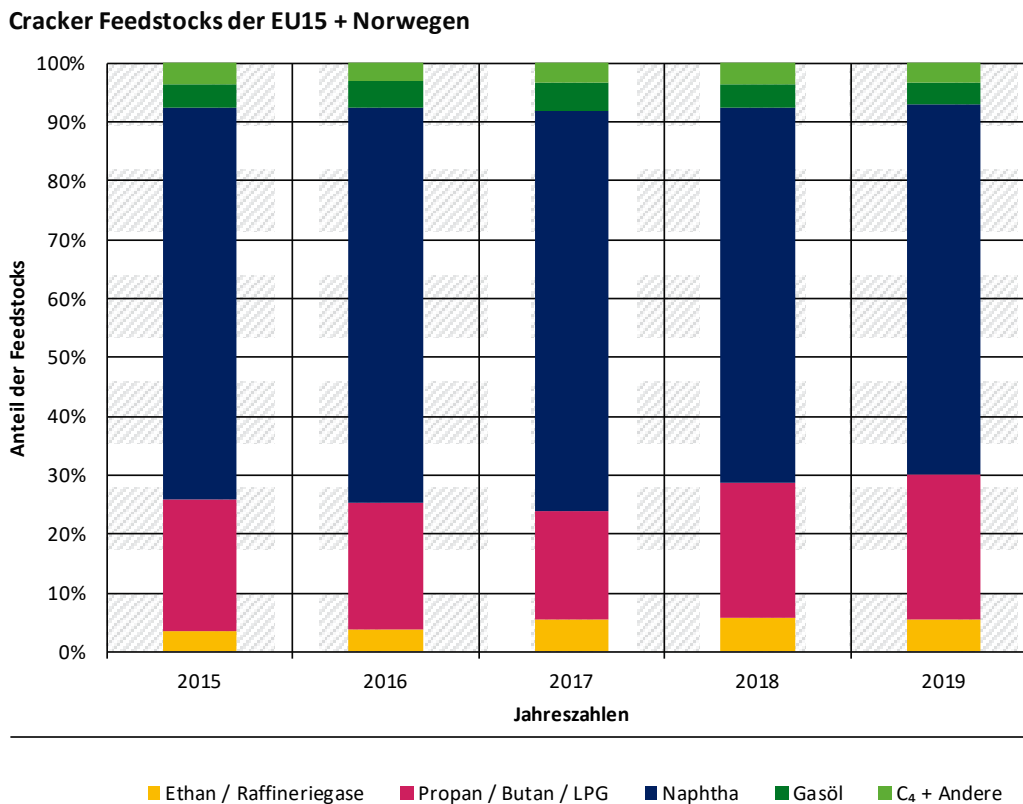
Tabelle 42: Chemische Zusammensetzung von leichtem und schwerem Naphtha (in Gew.-%).

Chemische Komponenten (Gew.-%)	Leichtes Naphtha	Schweres Naphtha
<i>iso</i> -Butan	0,035	0,000
<i>n</i> -Butan	1,061	0,153
<i>iso</i> -Pentan	19,776	0,606
<i>n</i> -Pentan	21,062	0,823
2,2-Dimethylbutan	0,686	0,036
Cyclopentan	2,266	0,145
2,3-Dimethylbutan	1,710	0,140
2-Methylpentan	10,383	0,809
3-Methylpentan	7,096	0,632
<i>n</i> -Hexan	13,24	1,568
Methylcyclopentan	6,683	1,214
Benzol	2,281	0,369
Cyclohexan	2,981	0,986
C ₇₊	10,740	92,519
Summe	100	100

Quelle: (EL-Fattah et al. 2008).

In Europa sind die Haupt-Feedstocks für Steamcracker Naphtha (34 Mt), Propan (LPG) und Butan (13 Mt) sowie kleinere Mengen Ethan, Gasöl und andere Feedstocks (je 1–3 Mt, Stand 2019) (Abbildung 50). Im Jahr 2017 wurden in Europa rund 30 Mt an „High Value Chemicals“ (HVCs) durch Cracken des flüssigen Einsatzstoffes erzeugt, während rund 10 Mt HVCs durch Cracken von Ethan und flüssigem Propangas (LPG) gewonnen wurde (IEA 2018). Diese Zusammensetzung an eingesetztem Feedstock spiegelt sich auch in der Produktzusammensetzung wider.

Abbildung 50: Prozentuale Verteilung der Steamcracker Feedstocks in der EU15 und Norwegen (2015–2019).



LPG: Verflüssigtes Propangas. Quelle: Eigene Abbildung, nach (Petrochemicals Europe 2021).

Die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom Feedstock ist in Abbildung 51 gezeigt. Die Grafik zeigt die Produktzusammensetzungen von vier verschiedenen Cracker-Varianten, sowie die im Durchschnitt erzeugte Produktzusammensetzung von Steamcrackern in den Ländern der EU im Jahre 2012 und im Jahr 2018.

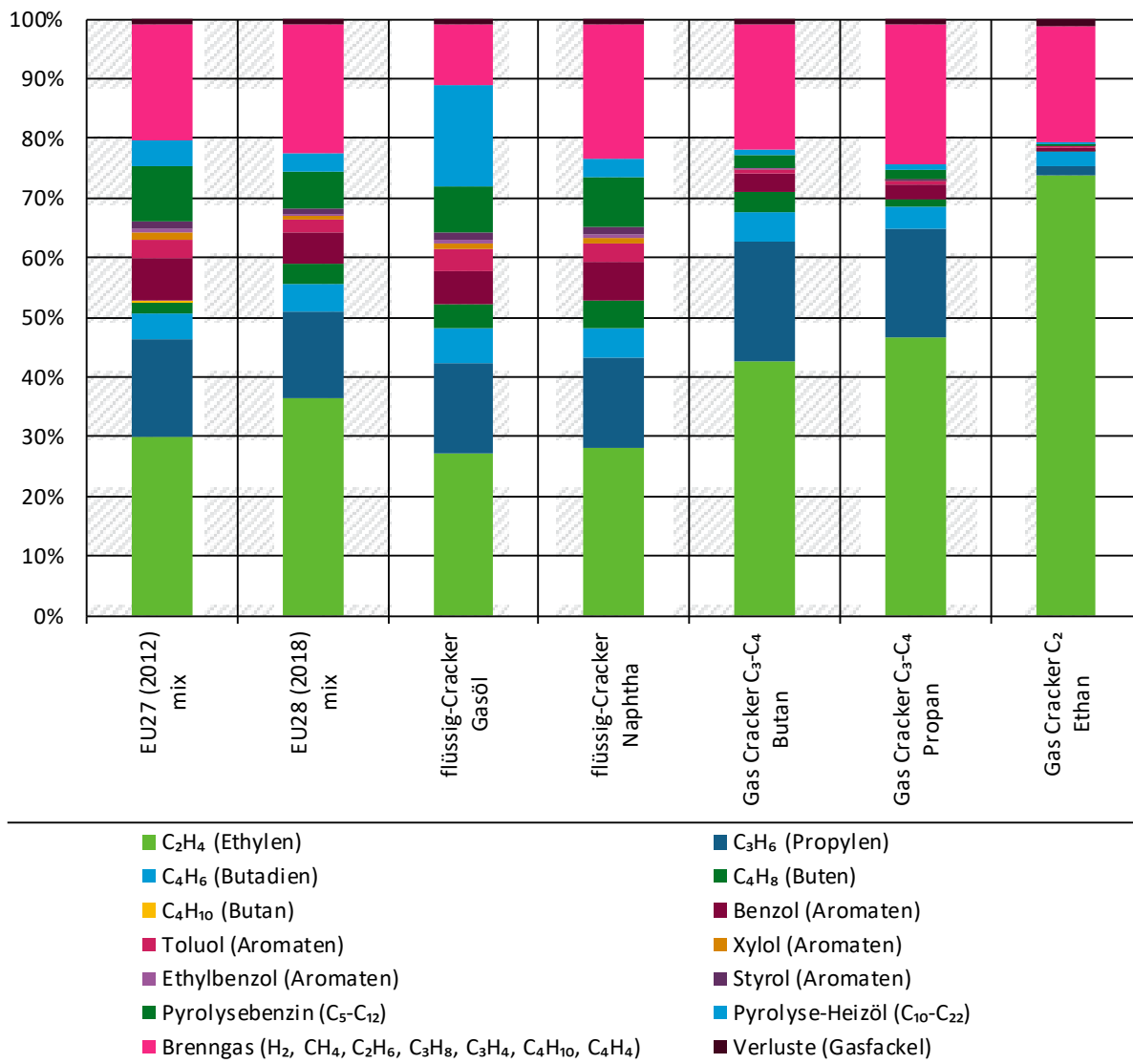
Grundsätzlich ist die Ethylen-Ausbeute bei Feedstocks mit hohen Anteilen von *n*-Alkanen hoch, während durch Spalten von *iso*-Alkanen vermehrt Wasserstoff, Methan, Propylen und länger-kettige Olefine erzeugt werden. Weiterhin werden Aromaten, die vermehrt in flüssig-Feedstocks enthalten sind, zu unerwünschten Verbindungen mit hohen Molekulargewichten umgesetzt (Zimmermann und Walzl 2009).

Ethancracker erzeugen Ethylen mit einer hohen Selektivität von >70 % und es entstehen nur wenige andere Wertprodukte. Das Brenngas, mit dem konventionelle Cracker beheizt werden, besteht hauptsächlich aus Wasserstoff und Methan und hat einen Anteil von rund 20 % an den Produkten. Bei Ethan-Crackern ist der Wasserstoff-Anteil im Brenngas mit etwa 50 %

vergleichsweise hoch, gegenüber 5–6 % bei den anderen Crackern (Zimmermann und Walzl 2009). Mit zunehmender Kettenlänge des Feedstocks nimmt die Selektivität zu Ethylen ab und es werden mehr länger-kettige Olefine (v. a. Propylen und Butene) und Aromaten gebildet. Daneben entstehen das vor allem aus H₂, Methan und kurzkettigen Alkanen bestehende Brenngas, Pyrolysebenzin und ein hochsiedendes Pyrolyseöl (T_s ca. 200–500 °C), das entweder zur Energieerzeugung oder beispielsweise als Rohstoff für die Herstellung von Graphitelektroden oder Industrieruß dient (Zimmermann und Walzl 2009).

Ein Vorteil des Ethancrackens liegt in der Aufarbeitung der Produkte, welche mit weniger Aufwand verbunden ist. Auf Grund der hohen Verfügbarkeit wird – obwohl der Transport von gasförmigen Rohstoffen deutlich teurer ist, als der von flüssigen – Ethan sogar von den USA ins Ausland und auch nach Europa verschifft (Amghizar et al. 2017).

Abbildung 51: Durchschnittliche Produktzusammensetzung von Steamcrackern der EU im Jahr 2012 (EU27) und 2018 (EU28) sowie Produktzusammensetzung der verschiedenen Crackervarianten mit entsprechenden Feedstocks nach (Zimmermann und Walzl 2009).



Gemittelte Werte für verschiedene Verweilzeiten im SC. Quelle: Eigene Abbildung nach (Zimmermann und Walzl 2009), ergänzt mit eigenen Daten (ifeu) und Daten von (PlasticsEurope 2021).

Neben den fossilen Feedstocks zum Betrieb der Steamcracker-Anlagen sind notwendige Materialien für Steamcracker vor allem hitzebeständige Metalllegierungen. Die eingesetzten Materialien müssen Temperaturen von bis zu 1.100 °C – in Ausnahmefällen (insbesondere bei vorangeschrittener Verkokung) sogar bis zu 1.280 °C – standhalten (LVOC BREF 2017). Eingesetzt werden in der Industrie standardmäßig Nickel- oder Chrom-Nickel-Legierungen (Amghizar et al. 2020).

Wasser wird zur Dampferzeugung benötigt, als Verdünnungsdampf für die Spaltreaktionen, und um mit Dampf Turbinen für Kompressoren (über Wärmerückgewinnung) zu betreiben. Öl und/oder Wasser wird auch zum Kühlen genutzt. Zudem gibt es Wäscher zur Abscheidung saurer Gase sowie Wasserbedarf beim Entkoken. Quantitative Angaben werden im (LVOC BREF 2017) nicht getroffen.

6.1.3.2 Direkte und indirekte Emissionen

Aufgrund der stark endothermen Spaltreaktionen ist eine energieaufwendige Beheizung des Prozesses notwendig, die in der Regel durch die Verbrennung der als Koppelprodukt anfallenden „leichten Gase“ im Cracker-Ofen erfolgt. Luft-Emissionen von Cracker-Öfen stellen laut (LVOC BREF 2017) die schwerwiegendsten Umweltwirkungen bei der Erzeugung von kurzkettigen Olefinen dar. 90 % aller CO₂-Emissionen von Cracker-Anlagen können allein der Verbrennung zur Beheizung der Öfen zugeordnet werden (Amghizar et al. 2020). In einer Studie von (Amghizar et al. 2017) wird der CO₂-Ausstoß bezüglich der produzierten Menge an *High Value Chemicals (HVC)* beim Steamcracken auf Basis von Naphtha auf 0,71 t CO₂ / t HVC und auf Basis von Ethan auf 0,81 t CO₂ / t HVC beziffert. Der Benchmark für Steamcracking beim europäischen Emissionshandelssystem (EU ETS) beträgt für die Jahre 2021–2025 0,681 t CO₂-Äq / t, etwas niedriger als die durchschnittliche Treibhausgasemissionsintensität der 10 % effizientesten Anlagen 2016/2017 (European Commission 2021). Bei den Verbrennungsprozessen werden neben klimawirksamen CO₂ auch umweltbelastende Verbrennungsgase wie NO_x, CO und potenziell SO₂ sowie Feinstaub ausgestoßen (LVOC BREF 2017). Die Mengen der umweltwirksamen Emissionen sind in der Regel starken Schwankungen unterworfen. Je nach eingesetztem Feedstock und Prozessspezifikationen finden Verkokungsprozesse in den Reaktorschleifen in unterschiedlich starkem Ausmaß statt. Weil sich diese negativ auf die Wärmeübertragung von Reaktorwand auf Feedstock auswirken, sind bei vorangeschrittener Verkokung weitaus höhere Aufwendungen zum Beheizen notwendig, was sich in gleichem Maß auf die Emissionen des Prozesses auswirkt (Amghizar et al. 2020).

Da der SC-Prozess sehr sensibel ist, können sich nicht nur Verkokungen, sondern auch Prozessstörungen, die durch Änderungen der Brenngas-Zusammensetzung, -Zufuhr, oder Verbrennungsqualität hervorgerufen werden, negativ auf die Produktqualität und Emissionen (z. B. NO_x) auswirken (LVOC BREF 2017).

In Tabelle 43 sind die Luftemissionen von NO_x (als NO₂), CO, SO₂ und Feinstaub von Steamcracker-Öfen aufgeführt. Zudem entstehen diffuse VOC-Emissionen in Höhe von 30–1.925 t pro Jahr und Anlage. Emissionen ins Wasser sind vor allem organische Substanzen und suspendierte Feststoffe (LVOC BREF 2017).

Tabelle 43: Luftemissionen von Steamcracker-Öfen.

Luftemission	Wert in mg / Nm ³	Methodik
NO _x (als NO ₂)	90–160	25. bis 75. Perzentil
CO	5–20	25. bis 75. Perzentil

Luftemission	Wert in mg / Nm ³	Methodik
SO ₂	2,5–38,5	Voller Datensatz
Feinstaub	2,8–7,1	Voller Datensatz

Quelle: (LVOC BREF 2017).

Die Höhe der NO_x-Emissionen ist von den Spalttemperaturen im Cracker-Ofen und dem Sauerstoffüberschuss während der Verbrennung abhängig. Feedstocks mit kürzeren Molekülkettenlängen und hoher Wasserstoffsättigung erfordern hohe Spalttemperaturen (und entsprechend mehr Brenngas) und haben demnach höhere Emissionen zur Folge. NO_x-Emissionen sinken mit niedrigem Sauerstoffüberschuss (gleichzeitig steigert sich die Energieeffizienz des Ofens). Jedoch wird die Senkung des Sauerstoffüberschusses durch die zunehmende CO-Bildung bei Sauerstoffmangel limitiert. Als Brenngas werden die abgetrennten leichten Gase aus dem Cracking verwendet. Obwohl saure Gase wie H₂S vor der Rückführung der Brenngase (zum Zweck der Aufbereitung der Cracker-Produkte) abgetrennt werden, sind SO₂-Emissionen an die Höhe von Schwefelgehalten im Feedstock gekoppelt. Cracker kurzkettiger Feedstocks enthalten wenig Schwefel und kommen ohne Vorkehrungen zur SO₂-Minderung in den Abgasen aus (LVOC BREF 2017). Tatsächlich werden schwefelfreien Feedstocks geringe Mengen von 20 ppm an Schwefel zugesetzt. Schwefel passiviert die aktiven Zentren von Nickel in den Metalllegierungen der Reaktorinnenwand und mindert so die CO-Bildung (Zimmermann und Walzl 2009). Feinstaub und Ruß werden vor allem beim Einsatz von flüssigem Brennmaterial verursacht, jedoch gilt die Verwendung flüssiger Brennstoffe als Ausnahme (LVOC BREF 2017).

Teilweise wird in der Literatur neben den Emissionen unter „normalen“ Betriebsbedingungen auch erhöhtes Augenmerk auf den „außergewöhnlichen“ Betrieb der Anlagen gelegt. Im Englischen wird dies unter dem Begriff „Other than normal operation conditions“ (OTNOC) zusammengefasst. Beim Betrieb von Steamcracker-Anlagen werden z. B. beim „De-coking“ unter Einsatz von Wasserdampf und Luft Ablagerungen an den Rohrrinnenwänden entfernt.

Im Durchschnitt beträgt der Anteil des Entkokens lediglich 3 % der gesamten Laufzeit eines Cracker-Ofens. Zudem werden NO_x-Emissionen während des De-coking als ähnlich zu den Emissionen des gewöhnlichen Betriebs beschrieben. Es treten CO-Emissionen und potenziell erhöhte Staubemissionen (meistens im Bereich 20–90 mg Staub/ Nm³, bis zu 720 mg / Nm³ berichtet) auf, jedoch wird die Datengrundlage als „knapp“ beschrieben (LVOC BREF 2017).

6.1.3.3 Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die Menge der als Abfall zu betrachtenden Produkte des Steamcrackens ist stark von der Einsetzbarkeit der Stoffe am Ort der produzierenden Anlage abhängig. Meistens sind die Downstreamprozesse des Steamcrackens sehr genau auf die Produktspektren der jeweiligen Anlagen angepasst, bzw. die Nachfrage an Produkten ist auf die Produktion der Anlage abgestimmt. Kommt es auf Grund von Variationen in der Feedstockzusammensetzung oder in den Prozessbedingungen jedoch zu Änderungen im Produktspektrum, können zuvor als Wertstoffe betrachtete Produkte als Abfälle anfallen. Neben den (Neben-)Produkten des Steamcrackens fallen weitere prozessbedingte Abfälle an (LVOC BREF 2017):

- Pyrolyseöle und -benzine werden überwiegend stofflich oder energetisch verwertet, während nur ein geringer Anteil als Abfall entsorgt wird. Pyrolysebenzin muss im Unterschied zu Pyrolyseöl vor der Verwendung als Kraftstoffzusatz einer Aufbereitung unterzogen werden (andere Nutzen brauchen ggf. keine Aufbereitung).

- ▶ Alkine und Dialkene können nach Hydrierung erneut in den Prozess rückgeführt werden, wodurch die Gesamtausbeute zu Ethylen und Propylen gesteigert wird. Teilweise wird die genannte Stoffgruppe auch abgetrennt und findet in externen Anlagen Anwendung. Alkane, welche den Cracker verlassen, sind überwiegend Ethan, Propan sowie Butan und finden weitere stoffliche Verwendung. Ein Großteil wird in die Anlagen rückgeführt. 20 der antwortenden Betreiber bei einer Umfrage zur LVOC BVT-Merkblatt-Überarbeitung gaben an, dass sie über Möglichkeiten zur Zwischenspeicherung verfügen. Allerdings gaben nur 3 von 34 Anlagen eine Speichermöglichkeit für Methan an (20 Anlagen speichern kein Methan, zu 11 Anlagen liegen keine Informationen vor).
- ▶ Beim Entkokungs-Prozess, bei dem in regelmäßigen Intervallen Kohlenstoffablagerungen an den Reaktorinnenwänden entfernt werden, fällt Entkokungsschlamm an, dessen Zusammensetzung sich je nach angewandeter Abscheidetechnik (wie z. B. Zyklone oder Filter) unterscheiden kann. Er kann nicht weiterverwendet werden.
- ▶ Aminlösung wird zum Strippen saurer Gase verwendet. Sie wird zum Großteil regeneriert und dem Prozess rückgeführt. Jedoch müssen dem Kreislauf Anteile entzogen werden um Akkumulation von Verunreinigungen zu vermeiden. Ebenso wird der Katalysator zum Hydrieren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den meisten Anlagen rückgeführt. Im Katalysator enthaltene, umweltgefährdende Stoffe sind Palladium, Silber, Molybdän, Kobalt, und Nickel.

Die Autoren nennen keine spezifischen Maßnahmen zur Reduktion von Abfällen. Sie weisen jedoch auf relativ abnehmende Abfallströme bei Steigerung des Ertrags hin (LVOC BREF 2017).

6.1.3.4 Energieeinsatz und -effizienz

Steamcracken gilt als sehr energieintensives Verfahren, dessen hoher Energieaufwand im Wärmebedarf der Crackeröfen begründet liegt, in denen die stark endothermen Spaltreaktionen der Kohlenwasserstoffketten stattfinden. Der Wärmebedarf der Spaltöfen kann in drei Komponenten unterteilt werden:

1. Enthalpie zur Vorbereitung des Feedstocks (Erhitzung + latente Wärme zur Verdampfung).
2. Enthalpie, die für die endothermen Spaltreaktionen aufgewendet wird.
3. Enthalpie zur Erhitzung der Kohlenwasserstoffe im Reaktor.

Je nach Art des eingesetzten Feedstocks reicht der anteilige Wärmebedarf der Enthalpien (1.) und (3.) am Gesamtwärmebedarf für Cracker-Öfen von 25 % bis 60 % (höhere Wärmekapazitäten für flüssige Feedstocks erfordern höhere Enthalpien zur Erhitzung). Die Enthalpien der Spaltreaktionen (2.) sind abhängig von den Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte. Grundsätzlich gilt: je kürzer die Kohlenwasserstoffketten und je höher die Wasserstoffsättigung des Feedstocks, desto größer der Energiebedarf zum Spalten der Moleküle. Die Reaktionsenthalpie zur Spaltung von Ethan beispielsweise beträgt +4.893 kJ/kg, während die zur Spaltung von Propan und höhermolekularen *n*-Alkanen +4.205 kJ/kg bzw. +1.364 kJ/kg beträgt (Zimmermann und Walzl 2009).

Der spezifische Energiebedarf für die Ethylenproduktion (Energiegehalt des Feedstocks ausgeschlossen) liegt (je nach Feedstock Ethan oder Naphtha) laut (LVOC BREF 2017) bei durchschnittlich 26 GJ / t Ethylen: 13,5–16,2 GJ / t Ethylen (55–65 %) zur Beheizung des Feedstocks, Reaktionswärme und den Verdünnungsdampf im Cracker, 3,5–5,2 GJ / t Ethylen (13–22 %) zur Fraktionierung und Kompression der Crackergase und 6,3–7,3 GJ / t Ethylen (20–30 %) für die Produktseparation. Weitere Angaben der (IEA 2007) sind in Tabelle 44 aufgeführt.

Tabelle 44: Energiebedarf für Olefinherstellung aus verschiedenen Feedstocks in (fossilen) Steamcrackern.

Feedstock	GJ / t Ethylen	MWh / t Ethylen	GJ / t HVC	MWh / t HVC
Ethan	15–25	4,1–6,9	12,5–21	3,5–5,8
Naphtha	25–40	6,9–11,1	14–22	3,9–6,1
Gasöl	40–50	11,1–13,9	18–23	5,0–6,4

Quelle: Nach (IEA 2007).

Die Energieeffizienz von Crackeröfen ist laut der von (Zimmermann und Walzl 2009) vorgenommenen Betrachtung typischerweise mit rund 94 % sehr hoch, weil durch Maßnahmen wie der Vorerhitzung des Feedstocks in der Konvektionszone und der Erzeugung von Hochdruckdampf im TLE Abwärme im Prozess zirkuliert wird. Im Durchschnitt werden Crackeröfen mit einer thermischen Leistung von 40 MW betrieben (Zimmermann und Walzl 2009), es gibt aber auch sehr viel größere. Laut (Amghizar et al. 2020) wird ein Anteil von ca. 30 % der Wärmemenge für die endothermen Spaltreaktionen aufgewendet. Die in den Verbrennungsgasen verbleibende Wärmemenge (bis zu 55 %) wird in der Konvektionszone zur Erhitzung des Feedstocks und der Verbrennungsluft sowie zur Erzeugung von überhitztem Hochdruckdampf verwendet. 29 % der insgesamt durch die Brenner eingetragenen Wärme wird im TLE von den Produktgasen auf Hochdruckwasserdampf überführt (Zimmermann und Walzl 2009), welcher in der Konvektionszone weiter überhitzt wird (Amghizar et al. 2020). Wasserdampf wird sowohl als Prozessdampf zur Verdünnung des Feedstocks verwendet, als auch zum Betrieb von Gasturbinen eingesetzt (LVOC BREF 2017).

Im Prozess finden insgesamt bei den von (Zimmermann und Walzl 2009) betrachteten Anlagen lediglich 5 % Wärmeverluste über den Schornstein und 1,2 % Wärmeverlust über die Ofenwand statt. Ein entscheidender Faktor, der zur Energieeffizienz der Öfen beiträgt, ist die Vorerhitzung der Verbrennungsluft. Bei 20 % Luftüberschuss wird, bei vorheriger Erhitzung der Luft auf 270 °C, eine Reduktion an Heizmaterial um 21 % erreicht. Die vorgeheizte Luft wird üblicherweise von einer Gasturbine bezogen, die mit Dampf aus dem TLE betrieben wird. Neben der Bereitstellung von heißer Luft können die Gasturbinen eine elektrische Leistung von 30–60 MW³⁸ erzeugen, mit der Kompressoren und Pumpen betrieben werden (Zimmermann und Walzl 2009).

6.2 Referenztechnik und Alternative Herstellungsverfahren für Olefine (Ethylen / Propylen)

Olefine – auch Alkene genannt – sind eine chemische Stoffklasse der Aliphaten mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} und umfassen eine große Anzahl chemischer Verbindungen. Die Charakteristik von Olefinen liegt im Vorhandensein einer oder mehrerer Doppelbindungen, wobei die Kohlenwasserstoffe linear, verzweigt oder cyclisch sein können; ausgenommen sind aromatische Verbindungen. Laut (VCI 2020) wurden in Deutschland im Jahr 2019 vor allem Ethylen (4.524.215 t), Propylen (3.438.966 t) sowie Buten und seine Isomere Buta-1,3-dien und Isopren (2.128.998 t) produziert.

Die Olefinproduktion in Europa erfolgt in der Regel durch Steamcracking, wobei Erdöl bzw. Naphtha als Feedstock eingesetzt wird; alternativ auch Gasöl, verflüssigtes Propangas oder

³⁸ In der Quelle steht „30–60 mW_{el}“, hier wird von einem Tippfehler ausgegangen (Megawatt statt Milliwatt).

Ethan. Das Funktionsprinzip ist dasselbe wie bei der Dampfreformierung von Methan zur Herstellung von Wasserstoff oder Synthesegas (Kapitel 3.1 und 8.1) und lässt sich in vier Verfahrensschritte einteilen (LVOC BREF 2017). Zunächst wird der gesättigte Kohlenwasserstoff Feedstock vorgeheizt und verdampft bevor dieser mit extrem heißen Wasserdampf in den Reaktor geführt wird. Die Aufspaltung der langkettigen Kohlenwasserstoffe in Olefine und kleinere Moleküle erfolgt bei Temperaturen bis zu 1.100 °C mit zusätzlicher Beheizung durch mehrere Brenner. Das gespaltene Gas wird abgekühlt, komprimiert und in einer primären Fraktionierung von schweren Kohlenwasserstoffen und Ölen getrennt. Anschließend erfolgt eine Aufreinigung, um das Produktgas von CO₂ und Sulfiden zu befreien, meist durch eine alkalische Waschlösung, sowie eine stufenweise Kompression und weitere Entfernung von sauren Gasen und Wasserrückständen. Abschließend werden die verschiedenen Co-Produkte (Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Butan, Buten, Butadien, etc.) fraktioniert und entsprechend weiterverarbeitet.

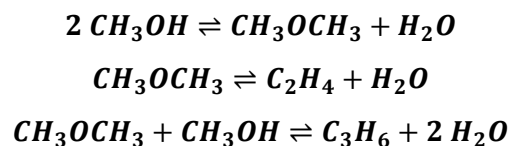
Die Hauptemissionsquelle dieses Verfahrens liegt in der Beheizung des Brenners und den damit verbundenen Luftemissionen.

Weitere gängige Verfahren schließen das katalytische Cracking (engl. fluid catalytic cracking, FCC), Ethanoldehydratisierung, Propandehydrierung und die Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Olefinen ein.

6.2.1 Methanol-to-Olefins (MTO)

6.2.1.1 Verfahrensbeschreibung

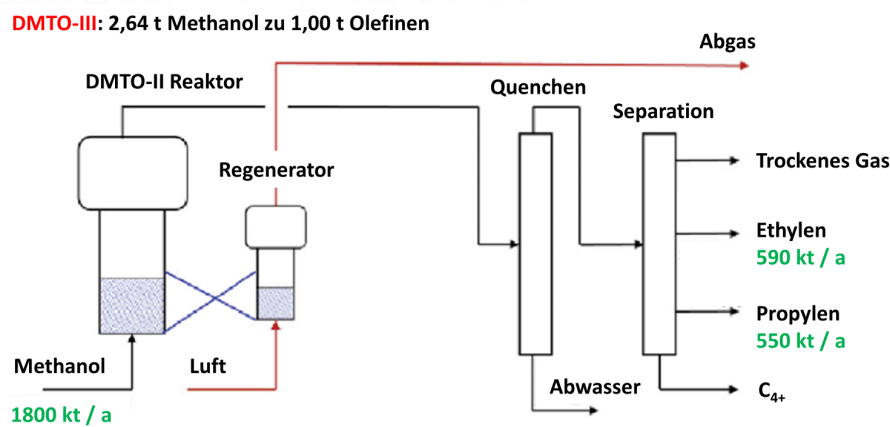
Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Methanol wurde erstmals 1977 von Mobil entwickelt (Chang und Silvestri 1977) und die erste kommerzielle MTO-Anlage 2010 in China eröffnet. Die Reaktion verläuft über die Kondensation von Methanol zu Dimethylether (DME) und anschließender Dehydratisierung zu Olefinen (beispielhaft Ethylen und Propylen) nach folgenden Gleichungen:



Die Reaktionen verlaufen durch die Abspaltung von Wasser exotherm, sodass eine Reaktionswärme von 820 kJ / kg MeOH frei wird.

Der allgemeine Prozess kann in einen Reaktor- und einen Separationsschritt aufteilt werden (Keil 1999). Zunächst wird Methanol in den Reaktor geleitet, wo es bei etwa 495 °C unter Abspaltung von Wasser zu Olefinen reagiert. Als Katalysator dienen SAPO-34 Zeolithe (anorganische, mikroporöse Materialien; SAPO = Silicoalumophosphat), die in einem zweiten Reaktor durch Kreislaufführung kontinuierlich regeneriert werden. Das Produktgas wird zuerst von Wasser und anschließend durch eine alkalische Wäsche von CO₂ befreit und getrocknet. Für die Separation folgt eine mehrstufige Kolonne, bei der zunächst Methan und anschließend die C₂-Fraktion abgetrennt wird. Aus der C₂-Fraktion werden Ethan und Ethylen abgetrennt, aus dem verbliebenen Gemisch erst Propylen und als letztes Propan und die C₄₊-Verbindungen separiert. Die so gewonnenen Olefine (Ethylen, Propylen, Butadien) können anschließend für die Produktion von Polyethylen und Polypropylen verwendet werden. Ein vereinfachtes Prozessschema der modernsten DMTO-III-Generation (DME- oder Methanol-to-Olefins) ist in Abbildung 52 gezeigt.

Abbildung 52: Vereinfachtes Prozessschema der DMTO-III-Generation.



Quelle: Nach (Ye et al. 2021).

6.2.1.2 Technologieparameter

Parameter der Synthese sind vor allem aus dem Betrieb der MTO-Anlage in Shenhua Baotou bekannt und mit Ergänzungen in Tabelle 45 dargestellt (Tian et al. 2015; Ye et al. 2021).

Tabelle 45: Parameter der DME- oder Methanol-to-Olefins (DMTO)-Anlage, der DMTO-II Testanlage und der DMTO-III Testanlage.

Parameter	DMTO	DMTO-II	DMTO-III	Einheit
MeOH-Umsatz	99,42	99,97	mind. 99,97	%
Olefinselektivität (C ₂ +C ₃)	79,21	85,68	85–90	Gew. %
C ₂ / C ₃ Verhältnis Olefine	0,8–1,2	0,7–1,1	-	n / n
MeOH-Bedarf	2,96	2,67	2,64	kg MeOH / kg C ₂ +C ₃

Quelle: (Tian et al. 2015; Ye et al. 2021).

Auf den Energiebedarf der MTO-Synthese wird in den Studien von (Geres et al. 2019) und (Bazzanella und Ausfelder 2017) eingegangen. Der spezifische Energiebedarf für die Produktion von Chemikalien wird dabei auf 5 GJ / t für den Betrieb von Pumpen und Kompressoren etc. geschätzt. Der Energiebedarf für eine PtX-Prozesskette ausgehend von Elektrolyse-H₂ und CO₂ aus DAC mit anschließender direkter Methanolsynthese und Konversion via MTO wird mit insgesamt 95,5 GJ / t, im Gegensatz zu einem Energiebedarf von 42,5 GJ / t basierend auf Steamcracking aus Naphtha, angegeben. Informationen zum Energie- und Rohstoffverbrauch für ein kohlebasiertes MTO-Verfahren sind in einer techno-ökonomischen Analyse und Prozesssimulation in ASPEN von (Xiang et al. 2016) publiziert worden. Die Prozesskette umfasst die Vergasung von Kohle, eine Methanolsynthese aus Synthesegas mit voriger WGS-Reaktion und die MTO-Synthese aus Methanol. Die aggregierten Ergebnisse sind in Tabelle 46 dargestellt. Der Gesamtenergiebedarf (KEA) beträgt hierbei 130 GJ / t und liegt damit sogar deutlich über dem skizzierten PtX-Pfad. Die Systemeffizienz des kohlebasierten MTO-Verfahrens beträgt somit nur knapp 36 %. Zum anlagenspezifischen Energieverbrauch der MTO- bzw. DMTO-Anlagen in China liegen in der ausgewählten Literatur allerdings keine Informationen vor.

Tabelle 46: Technische Parameter der MTO-Synthese von Olefinen ausgehend von Kohle.

Parameter	Menge	Einheit
Input		
Kohle	4,10	t / t
	115,21	GJ / t
Strom	6,02	GJ / t
Dampf	8,75	GJ / t
Gesamtenergiebedarf	129,98	GJ / t
Output		
Ethylen	0,46	t / t
	21,62	GJ / t
Propylen	0,40	t / t
	18,80	GJ / t
C ₄₊	0,14	t / t
	6,58	GJ / t
CO ₂ Emissionen	5,79	t / t
Energiegehalt Produkte	47	GJ / t
Energieeffizienz	36,16	%

Quelle: Nach (Xiang et al. 2016).

6.2.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

MTO-Verfahren befinden sich schon heute auf kommerziellem Technologiestand (TRL 9) und sind vorrangig in China verbreitet und dort Stand der Technik. Die bisher größte Anlage mit einem Produktionsvolumen von 0,8 Mt im Jahr wurde 2018 in Jaingsu in China eröffnet. Das Verfahren wurde dort vor allem deshalb entwickelt, weil China große Kohlevorkommen und einen eingeschränkteren Zugang zu Erdöl hat. Die Methanolherstellung durch Kohlevergasung und anschließende Synthese aus Syngas ist ein etablierter Prozess, deren Wertschöpfungskette durch MTO erweitert werden konnte. Mittlerweile werden über 50 % des in China hergestellten Methanols für MTO-Verfahren verwendet (Gogate 2019). Ein Überblick über MTO-Betreiber ist in Tabelle 47 gegeben, weitere Angaben zu MTO-Anlagen in China finden sich in (Xu et al. 2017) und (Ye et al. 2021). Bis zum Jahr 2019 wurden insgesamt 26 Anlagen mit einer Kapazität von 14 Mt Ethylen und Propylen lizenziert, 14 dieser Anlagen sind bereits in Betrieb (Stand 2019).

Tabelle 47: Betreiber von MTO-Anlagen, jährliche Produktionskapazität und TRL.

Betreiber, Standort	Kapazität (Mt / a)	TRL
UOP, Feluy, Belgien	0,2	9
Shenhua China Energy, Mongolei	0,0006	4–5
Sinopec	0,2	9
Shenhua Group, Ningxia, China	0,5	9

Betreiber, Standort	Kapazität (Mt / a)	TRL
Datang Int'l Power, Mongolei	0,5	9
Jiangsu Sailboat Petrochemical Company, Jiangsu Provinz, China	0,8	9
Wison China Energy, Niangxin Provinz, China	0,3	9

Quelle: Nach (Gogate 2019).

6.2.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Für eine großvolumige Produktion von Olefinen durch MTO muss der entsprechende MeOH-Bedarf gedeckt werden können. Dazu ist entweder eine entsprechende Produktionsinfrastruktur (Kapitel 8.9) oder eine Versorgungsinfrastruktur (z. B. Pipelines) nötig. Die durch MTO hergestellten Olefine können ohne weiteres für die Herstellung von Polyolefinen verwendet werden. Löst die Synthese aus MTO die Herstellung durch herkömmliche Steamcracker ab, so müssen entweder freigewordene Produktionskapazitäten der Olefinherstellung anderweitig verwertet oder der Naphtha-Durchsatz der Steamcracker reduziert werden. Dies hätte auch einen Einfluss auf die Verfügbarkeit anderer Steamcracker-Produkte wie Aromaten oder leichte Gase zur thermischen Verwertung.

6.2.1.5 Umweltaspekte

Die MTO-Synthese beruht auf mehreren modular miteinander verknüpfbaren Prozessketten, deren Umweltwirkungen separat betrachtet und über die gesamte Wertschöpfungskette hinweg den jeweiligen Produkten zugeordnet werden. Würde das Methanol wie in den chinesischen Anlagen aus Kohle produziert werden, so müssten die Umweltaspekte der Kohlevergasung und Methanolsynthese aus Syngas einbezogen werden (Xiang et al. 2016). Bei einer erneuerbaren Produktion auf Basis von Strom, wären die Emissionen entlang der Stromerzeugung, Wasserelektrolyse bzw. Methanpyrolyse (Kapitel 3.2 und 3.3), der CO₂-Abscheidung (Kapitel 8.1.2) und direkten Methanolsynthese (Kapitel 8.9.1) bzw. der Synthese aus Biomasse zu berücksichtigen. An dieser Stelle kann jedoch nicht explizit auf jeden einzelnen Bereitstellungspfad eingegangen werden.

Umweltaspekte der IER für die MTO-Synthese sind in Tabelle 48 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Tian et al. 2015) und (Ye et al. 2021), Angaben zur Energieeffizienz wurden durch eigene Berechnungen ergänzt. Zu Abfällen und Emissionen der MTO-Anlagen liegen keine Informationen vor.

Tabelle 48: Umweltaspekte der IER für die Methanol-to-Olefins-Synthese (MTO).

Kriterium	Methanol-to-Olefins	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	9	Bereits 3. Anlagen-Generation (DMTO-III) mit Kapazität von 1,15 Mt Olefine / a	Für alle: (Tian et al. 2015; Ye et al. 2021)
Prozess-Parameter	495 °C, 1 bar	-	
Abfälle	k. A.	-	

Kriterium	Methanol-to-Olefins	Kommentare	Quelle
Abwasser	k. A.	Abwasser aus der MTO-Reaktion nicht quantifiziert, 1,28 kg H ₂ O / kg Olefine stöchiometrisch	
Recycling	Katalysatorrecycling ist Stand der Technik	Bisher keine Valorisierung von Nebenprodukt C ₄₊	
Emissionen in Luft	k. A.	Verbrennungs-Emissionen aus der Beheizung zu erwarten (CO ₂ , NO _x , SO _x), ggf. elektrische Wärmeerzeugung	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	2,64–2,97 kg MeOH / kg Olefine 93,3 kg Kühlwasser / kg Olefine	2,28 kg MeOH / kg Olefine stöchiometrisch	(Zhao et al. 2021)
Energiebedarf	ca. 0,05 kWh / kg Olefine 4,5 t Dampf / kWh Olefine	Destillation, Strombedarf und Katalysatorregeneration	(Zhao et al. 2021)
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	Reaktion exotherm mit 820 kJ / kg MeOH	
Energieeffizienz*	91 %	Eigene Berechnung	

* LHV: MeOH = 19,9 MJ / kg, Ethylen = 47,1 MJ / kg.

Rohstoffe und Recycling

Das MTO-Verfahren bezieht hauptsächlich Methanol als Rohstoff. Der Bedarf pro Tonne Olefine liegt je nach Anlagengeneration bei 2,64–2,96 t Methanol. Neuere Anlagen reduzieren den Rohstoffbedarf durch die steigenden Umsätze und Selektivitäten zu Ethylen und Propylen. Als Katalysatoren werden Zeolithe verwendet. Bei den in China betriebenen Anlagen wird Kohle als Rohstoff verwendet, es werden bis zu 4 t Kohle pro Tonne Olefine benötigt.

Umweltwirkungen der Rohstoffbereitstellung bei der Olefinsynthese sind größtenteils an die entsprechenden Vorketten geknüpft. Für PtX-Pfade sind dies die Wasserelektrolyse bzw. Methanpyrolyse (Kapitel 3.2 und 3.3), CO₂-Abscheidung (Kapitel 8.2) und direkte Methanolsynthese (Kapitel 8.9.1) bzw. die Synthese aus Biomasse.

Zum Recycling von Materialien finden sich in den vorliegenden Studien nur begrenzt Informationen. Verwendete Katalysatoren (Zeolithe) werden in-situ aufbereitet und wiederverwendet (Ye et al. 2021) und nach einer gewissen Nutzungsdauer meist in Zementwerken verbrannt (Hassan 2003). Nebenprodukte (C₄₊) können, sofern sie als wertvoll erachtet werden (high value chemical, HVC), separiert und weiterverarbeitet werden oder als alternativer Feedstock für Steamcracker sowie andere Verfahren dienen. In den DMTO-II/III Anlagen werden höhere Kohlenwasserstoffe in einem zusätzlichen Hydrocracker umgesetzt, um die Ausbeute zu Ethylen und Propylen zu erhöhen.

Direkte und indirekte Emissionen

Umweltaspekte der MTO-Synthese werden bisher meist im Kontext von THG-Minderungen diskutiert. (Bazzanella und Ausfelder 2017) berechnen dabei die CO₂-Reduktion pro Tonne produziertem Ethylen / Propylen aus MTO, welche die entsprechende Menge an herkömmlichen Produkten aus Naphtha ablösen. Wird die durch DAC entnommene Menge CO₂ aus der Luft mit einberechnet, so ergäbe sich ein partieller CO₂-Fußabdruck von -1,89 t CO₂-Äq. / t Olefine (bei der Nutzung von H₂ aus Elektrolyse, DAC und erneuerbarem Strom mit einem Impact von 0,011 t CO₂-Äq. / MWh im Jahr 2050).

Eine detaillierte LCA-Studie für Olefine aus MTO mit einer direkten Methanolsynthese wurde von (Rosental et al. 2020) veröffentlicht. Die THG-Emissionen der fossilen Olefinsynthese betragen dort 1.448 kg CO₂-Äq. / t Olefine, bzw. 4.591 kg CO₂-Äq. / t, wenn die im Produkt gespeicherte Menge CO₂ (3.143 kg CO₂ / t) durch Verbrennung am Lebensende freigesetzt und mitberücksichtigt wird. Olefine aus MTO mit Strom aus Windenergie liegen je nach CO₂-Quelle (Luft oder Zement) und Hintergrundsystembetrachtung (fossiles oder erneuerbares Hintergrundsystem) bei 127–524 kg CO₂-Äq. / t, also bei 3–11 % der fossilen Emissionen. Da bisher keine experimentellen bzw. anlagenspezifischen Emissionsdaten in der ausgewählten Literatur vorliegen, wurden die stöchiometrischen Emissionen von CO₂ auf Basis des Kohlenstoffgehaltes berechnet. Direkte Emissionen bei der MTO entstehen nur durch eine mögliche Verbrennung von Purge-Gasen (2 % Purge-Gas entspricht ca. 80 kg CO₂-Äq. / t Olefine) und durch die Katalysatorregeneration (keine Informationen) (Rosental et al. 2020).

Mehrbelastungen (>100 %) bzw. Entlastungen (<100 %) in anderen Umweltwirkungskategorien gegenüber der Referenz sind im Folgenden aufgeführt: Versauerungspotenzial (AP) 87–155 %, Eutrophierungspotenzial (EP) 101–242 %, Ozonabbau (ODP) 53–832 % und Feinstaubemissionen (PM_{2,5}) 60–125 % (Rosental et al. 2020). Dabei sind die Emissionen bei der Nutzung von CO₂ aus Punktquellen zumeist niedriger, bei DAC höher. Hauptverursacher sind die Bereitstellung von Strom sowie der Bau von Infrastruktur, also indirekte Emissionen.

CO₂-Emissionen der kohlebasierten MTO-Synthese nach (Xiang et al. 2016) liegen bei 5,79 t CO₂/ t Olefine und damit sowohl höher als Emissionen der klassischen Synthese als auch der PtX-MTO-Synthese basierend auf erneuerbaren Energien.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Aus der Stöchiometrie der MTO-Reaktion geht hervor, dass ca. 1,3 kg H₂O / kg Olefine gebildet werden.

Energieeinsatz und -effizienz

Die MTO-Synthese ist exotherm und hat daher nur einen geringen Energieeinsatz. Der Hauptteil der Energie wird durch den Feedstock bereitgestellt. (Geres et al. 2019) und (Bazzanella und Ausfelder 2017) schätzen einen elektrischen Energiebedarf von 5 GJ / t für den Betrieb von Pumpen und Kompressoren. Der in (Xiang et al. 2016) berechnete Bedarf für Strom liegt bei 6 GJ / t und für Dampf bei 9 GJ / t (insgesamt 15 GJ / t), allerdings für Kohlevergasung, WGS-Reaktion, Methanol- und MTO-Synthese. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der spezifische Energiebedarf für die MTO-Reaktion deutlich unter 5 GJ / t liegt. Genaue Informationen liegen in der ausgewählten Literatur allerdings nicht vor. Zum Vergleich liegt der Energiebedarf für Steamcracker (je nach Feedstock) bei 15–50 GJ / t Ethylen (siehe Kapitel 6.1.3.4, Tabelle 44).

Die Energieeffizienz des MTO-Verfahrens ist aufgrund des geringen externen Energiebedarfs und der hohen Umsätze relativ hoch. Wird die Energiebilanz der eingehenden und ausgehenden

Stoffe und Energieflüsse (basierend auf dem LHV) berechnet, so ergibt sich eine Prozesseffizienz von 91 % (siehe Tabelle 48).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Zum Einsatz gefährliche Stoffe auf Anlagenebene liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Der Feedstock Methanol ist brennbar und giftig, ersetzt jedoch den Einsatz von Naphtha in Steamcrackern. Vor allem vor dem Hintergrund häufiger Ölkatastrophen durch Tankerunfälle, Leckagen oder auf Bohrinseln, ist die Vermeidung von Naphtha eine große Gefahrenreduktion.

6.2.1.6 Bewertung nach IER Anhang III

Die Bewertung des MTO-Verfahrens erfolgt gegenüber der Herstellung von Olefinen aus Steamcracking als Referenz und ist in Tabelle 49 zusammengefasst. Zum Vordergrundsystem gehört das MTO-Verfahren, zum Hintergrundsystem die Bereitstellung von Methanol und Energie.

Zum Einsatz abfallarmer Technik liegen keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung, also Methanol sowie Wasserstoff und CO₂ bei PtX-Pfaden.

Der Einsatz gefährlicher Stoffe (Methanol) wird beim MTO-Verfahren gegenüber Naphtha in SC deutlich reduziert, weshalb eine teilweise positive Bewertung erfolgt. Es bleiben jedoch brennbare Olefine und krebserregende Stoffe wie 1,3-Butadien im Produktspektrum analog der Steamcrackerprodukte. Zur Bildung von Aromaten bei der MTO liegen in der verwendeten Literatur keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung sowie dem Einsatz von H₂ und CO/CO₂.

Das Recycling wird neutral bewertet, da Katalysatoren entsprechend dem Stand der Technik wiederverwendet und Nebenprodukte valorisiert werden.

Der Punkt vergleichbare Verfahren wird positiv bewertet, da die MTO-Technik in China bereits etabliert ist. Gleichzeitig sind aufgrund der hohen technischen Reife keine großen Entwicklungen mehr zu erwarten, Potenziale bestehen bei der Integration von MTO-Anlagen mit der CO₂-Abscheidung und Methanolherstellung, die Bewertung erfolgt neutral.

Zur Art und Menge von Emissionen liegen keine Informationen vor. Im Gegensatz zu Steamcrackern ist die MTO jedoch exotherm, sodass keine fossilen Brennstoffe zur Erzeugung von Prozesswärme eingesetzt werden müssen und eine positive Bewertung erfolgen kann. Durch die Einbindung von DAC in die Wertschöpfungskette lässt sich prinzipiell auch CO₂ aus der Atmosphäre binden. Im Hintergrundsystem besteht eine starke Abhängigkeit von Rohstoffen und der Stromversorgung, insbesondere bei der Nutzung von PtX-Pfaden. Dabei können jedoch auch höhere Emissionen in anderen Wirkungskategorien auftreten.

Die Rohstoffbasis kann vollständig erneuerbar gestaltet sowie eine Nutzung von CO₂ ermöglicht werden. Der Energiebedarf der MTO liegt schätzungsweise bei 5 GJ / t Ethylen, die Energieeffizienz der MTO-Synthese ist mit über 90 % sehr hoch und wird somit positiv bewertet. Der Großteil der Energie wird zusätzlich im Hintergrundsystem zur Herstellung von Wasserstoff, CO₂ und Methanol benötigt. Der Energiebedarf für Steamcracker liegt (je nach Feedstock) bei 15–50 GJ / t Ethylen (ohne Energiegehalt des Feedstocks). Im Hintergrundsystem benötigen Raffinerien weniger Energie zur Aufbereitung von Naphtha (REF BREF 2015) verglichen mit der Bereitstellung von H₂ und CO₂ als Rohstoffe für die Methanol- und MTO-Synthese. Zum Wasserbedarf liegen keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von den Rohstoffbereitstellungspfaden.

Der Punkt zur Minimierung von Unfällen und Risiken wird positiv bewertet, da vor allem der Einsatz von Naphtha aus Erdöl vermieden und somit die Risiken von Ölkatastrophen minimiert werden.

Tabelle 49: Bewertung nach IER Anhang III – Olefine.

Chemikalie: Olefine		Steamcracking Kapitel 6.2	Methanol-to-Olefins (MTO) Kapitel 6.2.1
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Schweröle, mit Öl kontaminierte Feststoffe, Katalysatoren, Rückstände aus Brennern	⊙ Keine Informationen
	Hintergrundsystem	Abfälle aus Steamcrackern und katalytischem Cracking mit Naphtha als Rohstoff, meist energetisch Verwertet	⚡ Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ , Methanol
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Gesundheitsschädliche, giftige & zum Teil krebserregende Stoffe (Aromaten) und umweltgefährdende Substanzen	⊕ Methanol giftig und Olefine wie bei SC, 1,3-Butadien krebserregend
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdölförderung	⚡ Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO/CO ₂ , Methanol
3. Recycling	Vordergrundsystem	Energetische Verwertung von festen Rückständen Katalysatorrecycling	⊕ Katalysatorrecycling bzw. stoffliche Verwertung von Zeolithen
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	⊕ Großskalige kommerzielle Anlagen in China auf hohem TRL
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	⊕ Weit entwickelte Technik, keine großen Fortschritte zu erwarten, ggf. Integration mit CO ₂ -Abscheidung und MeOH-Synthese
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Hauptsächlich THG-Emissionen durch Beheizung mit fossilen Brennstoffen Weitere Emissionen organischer Substanzen (VOC)	⊕ CO ₂ -Aufnahme durch DAC möglich Luftemissionen durch Purge-Gase und Katalysatoraufbereitung ⊙ Keine Informationen zu direkten Emissionen, potenziell geringer (Reaktion exotherm)
	Hintergrundsystem	Emissionen der Erdöl- und Erdgasförderung, Methanschlupf Emissionen durch Venting und Abfackeln von Gasen Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)	⚡ Stark energieabhängig ⚡ Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ , Methanol ⊖ Höhere Emissionen in anderen Umweltwirkungskategorien
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Rohstoffe fossiler Basis Hoher Wasserverbrauch Hoher Energieverbrauch in Steamcracker (15–50 GJ / t Ethylen)	⊕ H ₂ und CO ₂ als Rohstoffe für Methanol auf erneuerbarer Basis möglich ⊕ Energie wird aus Reaktionswärme gedeckt und exportiert, hohe Effizienz >90 % ⊙ Keine Informationen zum Wasserbedarf
	Hintergrundsystem	Geringerer Energiebedarf bei Erdölförderung und Raffinerie zu Naphtha als für Rohstoffe der MTO-Synthese	⚡ Energiebedarf für Rohstoffe, v. a. Wasserstoff ⚡ Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ , Methanol
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Exposition gefährlicher Stoffe Ölkatastrophen durch Förderung und Transport von Erdöl	⊕ Exposition gefährlicher Stoffe Methanol (giftig) und Olefine (brennbar) Keine Gefahr von Ölkatastrophen

6.2.2 Methanol und Dimethylether zu Propylen (MTP)

Auch die Syntheseroute von Methanol und Dimethylether (DME) zu Propylen (MTP) funktioniert nach demselben Prinzip wie die MTO-Synthese, der einzige Unterschied besteht in der höheren Selektivität zu Propylen, dem Hauptprodukt dieses Verfahrens. Es wurde von der deutschen Firma Lurgi (jetzt: Air Liquide Global E&C Solutions Germany) im kommerziellen Maßstab lizenziert (TRL 9) und ist in China mit einer jährlichen Kapazität von über 2 Mt bereits etabliert.

Das Verfahren verläuft in zwei Schritten. Zunächst wird Methanol bei 380 °C zu einer Mischung aus Methanol, DME und Wasser umgesetzt. Im zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung bei 430–450 °C und 3,5 bar zu einem Kohlenwasserstoffgemisch mit hohem Propylengehalt. Die Ausbeute von Propylen liegt bei 65–70 % und der Umsatz von Methanol bei über 99 %. Der Zeolith-Katalysator wird zyklisch regeneriert und von Koks befreit (Kolesnichenko et al. 2020).

Der spezifische Verbrauch von Methanol liegt bei 3,5 t pro Tonne Propylen. Als Nebenprodukte entstehen pro Tonne Propylen weitere 42 kg Ethylen, 77 kg flüssiges Propangas sowie 383 kg hochwertiger Treibstoff (Benzin) (Air Liquide 2017).

6.2.2.1 Umweltaspekte

Umweltaspekte der IER für die MTP-Route sind in Tabelle 50 aufgeführt. Die Daten basieren auf verschiedenen Publikationen, Pressemitteilungen und Modellsimulationen. Angaben zu Abfällen, Emissionen in Luft und Wasser sowie der Energieeffizienz sind nicht verfügbar.

Tabelle 50: Umweltaspekte der IER für die Methanol und Dimethylether zu Propylen Synthese (MTP).

Kriterium	Methanol und DME zu Propylen	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	9	-	
Prozess-Parameter	430–450 °C, 3,5 bar	-	(Kolesnichenko et al. 2020)
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	2 kg / kg Propylen	Prozesswasser für internen Gebrauch	(Koempel und Liebner 2007)
Recycling	Katalysatorrecycling	-	(Kolesnichenko et al. 2020)
Emissionen in Luft	k. A.	Verbrennungs-Emissionen aus der Beheizung zu erwarten (CO ₂ , NO _x , SO _x)	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	3,5 kg MeOH / kg Propylen	2,28 kg MeOH / kg Propylen stöchiometrisch	(Air Liquide 2017)
Energiebedarf	0,2 Wh / kg Olefine 4,6 kg Dampf / kg Olefine	-	(Zhao et al. 2021)
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	Exotherme Reaktion	
Energieeffizienz	k. A.	-	

6.2.2.2 Treibhausgasneutrale Route

Für eine THG-neutrale Route müsste der Rohstoff Methanol z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischem Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

6.2.2.3 Fazit

Das MTP-Verfahren ist eine technisch weit entwickelte und erprobte Technik zur Herstellung von Propylen. Es wurde von der ehem. deutschen Firma Lurgi lizenziert und könnte bei einer entsprechenden Verfügbarkeit von Methanol wesentlich zur Herstellung von Propylen in Deutschland beitragen. Durch eine geschickte Kombination aus MTO und MTP könnte zudem die Produktionsmenge der jeweiligen Grundchemikalien Ethylen und Propylen gut an den in der Kunststoffindustrie benötigten Bedarf angepasst werden.

6.2.3 Dimethylether zu Olefinen (DTO)

Die Umwandlung von Dimethylether zu Olefinen (DTO) ist eine Variante des MTO-Verfahrens, bei dem zunächst DME hergestellt wird. Der Einsatz von DME gegenüber Methanol hat wesentliche Vorteile:

1. Präferierte Thermodynamik der DME-Synthese bei geringerem Druck und höherer Umsatz bei der Bildung aus Synthesegas.
2. Weniger starke exotherme Reaktion bei der Synthese von Olefinen aus DME, da die Eliminierung von Wasser aus Methanol bereits stattgefunden hat.
3. DME ist reaktiver und selektiver bei der Synthese von Olefinen.

Nachteil ist allerdings die schnelle Deaktivierung der Katalysatoren durch eine starke Koksbildung. Dadurch müssen die Katalysatoren bereits nach 1–2 Stunden regeneriert werden. Das Verfahren befindet sich derzeit in Entwicklung (TRL 2–4), insbesondere in China, Japan und Russland, und wird in Pilotmaßstäben von bis zu 4 Tonnen Olefinen im Jahr getestet (Kolesnichenko et al. 2020). Reaktionstemperaturen liegen je nach Verfahren zwischen 340 und 500 °C, Drücke bei 1–1,5 bar. Der Umsatz von DME zu Olefinen liegt bei 96–100 % und die Selektivität zu Olefinen (C₂–C₄) bei 82–90 %. Je nach Verfahren enthalten die Produkte 32–40 % Ethylen und 34–48 % Propylen. Weitere Bestandteile sind Buten, Methan und C₂–C₅-Alkane.

6.2.3.1 Umweltaspekte

Umweltaspekte der IER für die Synthese von DME zu Olefinen sind in Tabelle 51 aufgeführt. Da die Technik aktuell entwickelt wird, sind nur grundlegende Prozess-Parameter beschrieben worden, Angaben zu Umweltwirkungen, Abfällen und Emissionen etc. sind nicht vorhanden.

Tabelle 51: Umweltaspekte der IER für die Synthese von Dimethylether zu Olefinen (DTO).

Kriterium	Dimethylether zu Olefinen	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	2–4	-	Für alle: (Kolesnichenko et al. 2020)
Prozess-Parameter	340–500 °C, 1–1,5 bar	-	
Abfälle	k. A.	-	

Kriterium	Dimethylether zu Olefinen	Kommentare	Quelle
Abwasser	k. A.	-	
Recycling	Katalysatorrecycling	-	
Emissionen in Luft	k. A.	Verbrennungs-Emissionen aus der Beheizung zu erwarten (CO ₂ , NO _x , SO _x)	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	3,0–3,2 kg DME / kg Olefine	2,64 kg DME / kg Olefine stöchiometrisch	
Energiebedarf	k. A.	-	
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	Exotherme Reaktion	
Energieeffizienz	k. A.	-	

6.2.3.2 Treibhausgasneutrale Route

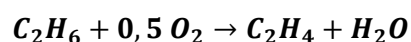
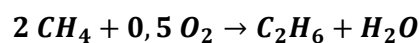
Für eine THG-neutrale Route müsste der Rohstoff DME aus Methanol z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischem Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

6.2.3.3 Fazit

Aufgrund des niedrigen Entwicklungsstandes der DTO-Technik wird diese innerhalb der nächsten Jahre nicht als relevant für die Erzeugung von Olefinen in Deutschland eingestuft. Bei einer entsprechenden Entwicklung könnte sie jedoch ergänzend zu den bereits beschriebenen MTO-, MTA- und MTP-Verfahren eine nicht unerhebliche Rolle bei der Herstellung von Olefinen spielen. Voraussetzung ist eine ausreichende Kapazität zur Herstellung von DME aus Synthesegas oder aus Methanol.

6.2.4 Oxidative Kopplung von Methan (OCM)

Die katalytische oxidative Methankopplung (engl.: oxidative coupling of methane, OCM) nutzt Sauerstoff zur Synthese von Ethylen aus Methan. Dabei wird Wasserstoff aus dem Methan-Molekül abgespalten und oxidiert. Die Reaktion erfolgt bei 500–1.000 °C. Die Reaktionsgleichungen für die Synthese in zwei Schritten lauten wie folgt:



Erste Studien erreichten nur eine geringe Selektivität bis zu 20 % C₂-Komponenten und konnten diese durch eine geeignete Flussrate auf ca. 50 % steigern (Keller und Bhasin 1982). Modernere Katalysatoren basierend auf Alkali- und Erdalkalimetalloxiden schaffen einen Umsatz von bis zu 20 % und Selektivitäten von bis zu 80 % (Lunsford 1995). Eine statistische Analyse aus knapp 1.000 Studien zeigt, dass geeignete OCM-Katalysatoren C₂-Selektivitäten von 72–82 % und Ausbeuten zwischen 16–26 % aufweisen (Zavyalova et al. 2011). Der Großteil der Publikationen zu OCM entfällt auf die Zeit zwischen 1990 und 1995.

Laut einer Pressemitteilung der Firma Siluria begann 2015 eine erste OCM-Demonstrationsanlage (TRL 5–6) ihren Betrieb in LaPorte, Texas (Siluria 2018). Die Produktionskapazität liegt (oder lag) bei einer Tonne Ethylen am Tag. Siluria strebte jedoch die Entwicklung kommerzieller Anlagen in Maßstäben von <250.000 t (im ersten Schritt) bzw. >1.000.000 t Ethylen im Jahr an. Der Fortschritt bei der Demonstrationsanlage ist auf eine spezielle Katalysatorweiterentwicklung zurückzuführen, der bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken operiert. Dadurch verbessert sich die Lebensdauer des Katalysators auf ca. ein Jahr (Degnan 2016). Als Feedstock der OCM wird Methan aus Erdgas genutzt, welches bei hohen Öl- und niedrigen Gaspreisen als konkurrenzfähig gegenüber Steamcracking von Ethan und Naphtha zur Erzeugung von Ethylen angesehen wird. Dabei ist OCM gegenüber Steamcracking effizienter sowohl was die Thermodynamik als auch den Kohlenstoffnutzungsgrad angeht und wird deshalb als potenziell umweltfreundlicher eingestuft (Stangland 2015). Allerdings geht durch den Einsatz von Sauerstoff wertvoller gebundener Wasserstoff als Wasser verloren. Siluria wurde 2019 von McDermott aufgekauft (Tullo 2019), seitdem gibt es keine neuen Informationen mehr zur Entwicklung der OCM oder dem Ausbau der Anlage in Texas.

Ein alternativer Prozessweg für die OCM wurde von (Layritz et al. 2021) untersucht. Das modellierte Verfahren sieht eine alkalische Elektrolyse zur Erzeugung von Wasserstoff vor sowie eine Abscheidung von CO₂ aus der Umgebungsluft. H₂ und CO₂ werden in einer Methanisierungsanlage (Kapitel 8.8) zu Methan umgewandelt und anschließend via OCM zu Ethylen umgesetzt. Der Vorschlag stützt sich auf thermodynamische Modellierungen mit der Software ASPEN. Die Effizienz der Methanisierung bezogen auf den LHV von Methan liegt bei 83 %. Der energetische Gesamtwirkungsgrad für den Power-to-Gas-Prozess (PtG) einschließlich Elektrolyse liegt bei 60 %. Die von (Layritz et al. 2021) errechnete Ausbeute der OCM liegt bei 0,19 t Ethylen pro Tonne eingesetztem Methan. Die niedrige Ausbeute resultiert aus der niedrigen Selektivität, die zur Bildung von Propylen und Benzol führt, die als Nebenprodukte jedoch gut verwertet werden können. Um eine Vergleichbarkeit mit anderen Prozessen herzustellen, wurde für die Prozessbetrachtung eine Systemraumerweiterung angewendet, welche die Erzeugung von Strom und Nebenprodukten einschließt. Die im nächsten Absatz angegebenen Treibhausgasemissionen beziehen sich damit immer auf das Gesamtsystem aus Ethylen (1 t), Propylen (0,55 t), Benzol (0,267 t) und Strom (4,32 MWh).

Wichtige Parameter, welche die Prozessemissionen beeinflussen, sind die Treibhausgasintensität des Stroms sowie der Methanverlust durch flüchtige Emissionen. Mit dem europäischen Strommix des Jahres 2020 läge der OCM-PtG-Prozess nach (Layritz et al. 2021) bei THG-Emissionen zwischen 13,8 und 15,8 t CO₂-Äq / t Ethylen. Eine komplette Defossilisierung der Stromerzeugung würde die Emissionen auf -2,6 bis +1,1 t CO₂-Äq / t Ethylen senken (unter Berücksichtigung der Speicherung von 2,05 t CO₂ / t Ethylen im Produkt). Ein netto treibhausgasneutraler Prozess wird erst bei einem Emissionsfaktor von kleiner als 80 g CO₂-Äq. pro kWh erzeugtem Strom erreicht. Emissionen durch Methanverluste in Höhe von bspw. 0,5 % würden zu einer zusätzlichen Belastung von 0,89 t CO₂-Äq. / t Ethylen beitragen. Die Bandbreite der Emissionen wird letztlich auch dadurch bestimmt, wie die Nebenprodukte verwertet werden (energetisch durch Verbrennung oder stofflich), bzw. wie das Lebensende des Produktes und Recyclingquoten gestaltet werden. Bei einer vollständigen Verbrennung aller Wertprodukte kann auch der CO₂-basierte OCM-PtG-Prozess keine negativen Emissionen erreichen (Layritz et al. 2021).

6.2.4.1 Umweltaspekte

Umweltaspekte der IER für die Herstellung von Methan durch PtG und anschließende OCM sind in Tabelle 52 aufgeführt. Die Daten basieren auf der Publikation von (Layritz et al. 2021) (ASPEN-Modell).

Tabelle 52: Umweltaspekte der IER für die oxidative Kopplung von Methan (OCM).

Kriterium	Oxidative Methankopplung	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	5–6	-	Für alle: (Layritz et al. 2021)
Prozess-Parameter	650 °C, 10 bar	OCM gekoppelt mit PtG	
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	0,84 kg H ₂ O / kg Ethylen	Wasser entsteht in der OCM und wird auskondensiert	
Recycling	Rückführung unreaktierter Gase und Ethan	-	
Emissionen in Luft	1,10 kg CO ₂ / kg Ethylen	Zusätzliche Belastung durch potenzielle Methanemissionen	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	5,26 kg CH ₄ / kg Ethylen (entspricht 2,89 kg CH ₄ / kg HVC) 1,28 kg O ₂ / kg Ethylen	1,14 kg CH ₄ / kg Ethylen stöchiometrisch	
Energiebedarf	1,10 kWh Strom / kg Ethylen	Strom für PtG (ohne Elektrolyse für H ₂) + OCM zusammen, keine Einzelwerte vorhanden	
Energieüberschuss (Abwärme)	5,42 kWh / kg Ethylen	-	
Energieeffizienz	71 %	PtG+OCM zusammen, keine Einzelwerte vorhanden	

6.2.4.2 Treibhausgasneutrale Route

Für eine THG-neutrale Route müsste der Rohstoff Methan z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen.

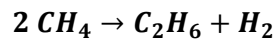
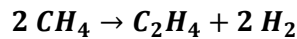
6.2.4.3 Fazit

Die OCM ist ein technisch erprobtes Verfahren, das bereits in relevanten Maßstäben demonstriert werden konnte und zur Synthese von Ethylen, Propylen und Benzol in Betracht gezogen werden könnte. Die Technik wird jedoch noch nicht als industriell überlebensfähig angesehen (Ortiz-Bravo et al. 2021). Für eine Umsetzung in Deutschland wäre eine weitere Hochskalierung bis hin zum industriellen Maßstab sowie der Bau neuer Anlagen nötig. Die Technik zeichnet sich durch einen niedrigen Energiebedarf aus und aufgrund der exothermen Reaktion kann Wärme exportiert werden. Dafür muss viel Energie für die Bildung von Wasserstoff für die Methansynthese durch PtG aufgewendet werden. Die Bildung von CO₂ im Prozess kann aus thermodynamischen Gründen wohl nicht vollständig vermieden werden. Wie

bei allen Methan-basierten Prozessen besteht die Gefahr zusätzlicher Methanbelastungen durch flüchtige Emissionen oder Leckagen, die ein hohes Treibhausgaspotenzial mit sich führen.

6.2.5 Nicht-oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM)

Die nicht-oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM) ist eine Synthese zu Ethylen in nur einem einzigen Reaktionsschritt. Als Nebenprodukt wird Ethan gebildet. Die vereinfachten Reaktionsgleichungen lauten:



Die Abwesenheit von Sauerstoff verhindert die Bildung von Kohlenstoffoxiden und reduziert den Verlust von H_2 in Form von Wasser. Jedoch ist die Bildung von Wasserstoff stark endotherm, weshalb sehr hohe Temperaturen benötigt werden. Aufgrund der Thermodynamik ist es zudem schwierig die Reaktion auf der Reaktionsstufe zu Ethylen zu stoppen. Ethylen reagiert durch Kondensation sehr schnell zu Aromaten weiter oder bildet Koksspezies (Karakaya und Kee 2016; Kondratenko et al. 2017). Deshalb ist es schwierig die Olefine in ausreichender Selektivität zu erzeugen und die Non-OCM wird (im Labormaßstab) häufig in Kombination mit Zeolithen zur Synthese von Aromaten eingesetzt (Kosinov et al. 2017).

Die in (Kolesnichenko et al. 2020) am vielversprechendsten eingestufte nicht-oxidative Konversion von Methan zu Ethylen, Benzol und Naphthalin wurde von (Guo et al. 2014) beschrieben. Die C-H-Bindung des Methanmoleküls wird durch einzelne Eisenatome aktiviert, welche in eine Silica-Matrix eingebettet sind ($\text{Fe}@\text{SiO}_2$). Dadurch wird die Bildung von Methylradikalen angeregt, welche in der Gasphase zu länger-kettigen Molekülen reagieren. Die Reaktion erreicht bei über 1.000 °C eine Methankonversion und Ethylenselektivität von je 48 %, die Ethylenausbeute liegt bei 25 %. Eine Gesamtkonversion zu Kohlenwasserstoffen von über 99 % verhindert die Bildung von Kohlenstoff (Koks) und damit eine Katalysatordeaktivierung. Die Standzeit des Katalysators beträgt etwa 60 Stunden. Die hohe Reaktionstemperatur impliziert einen hohen Energiebedarf, Angaben zum Strom- und Wärmebedarf werden jedoch nicht gemacht, da es sich ausschließlich im Katalysatortests im Labormaßstab handelt (TRL 1) (Kolesnichenko et al. 2020).

Eine plasma-assistierte Non-OCM im Labormaßstab (TRL 2–3) wurde von (Delikonstantis 2019) entwickelt. Das Verfahren kann in einem oder zwei Prozessschritten betrieben werden, entweder zur direkten Erzeugung von Ethylen oder über die Erzeugung von Acetylen mit anschließender Hydrierung zu Ethylen. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 20–26 % Ethylen mit einem Energiebedarf von $1.642\text{--}2.020\text{ kJ / mol CH}_4$. Um gebildete Abgase wie CO und CO_2 zu entfernen wird das Produktgas mit einer wässrigen NaOH-Lösung gewaschen, wobei Natriumsalze als Abfallprodukte entstehen.

6.2.5.1 Umweltaspekte

Umweltaspekte der IER für die plasma-assistierte Non-OCM sind in Tabelle 53 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Delikonstantis 2019; Delikonstantis et al. 2020). Informationen zum Recycling liegen nicht vor, Angaben zur Energieeffizienz wurden durch eigene Berechnungen ergänzt.

Tabelle 53: Umweltaspekte der IER für die plasma-assistierte nicht-oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM).

Kriterium	Nicht-oxidative Methankopplung	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	2–3	-	Für alle: (Delikonstantis 2019; Delikonstantis et al. 2020)
Prozess-Parameter	1.000 °C (Plasma)	Einstufiger Prozess direkt zu Ethylen	
Abfälle	0,6 kg C / kg Ethylen 0,4 kg Na-Salze / kg Ethylen	Salze aus CO ₂ -Wäsche	
Abwasser	24,5 kg H ₂ O / kg Ethylen	-	
Recycling	k. A.	-	
Emissionen in Luft	0,73 / 0,14 kg CO ₂ / kg Ethylen 1,02 kg Dampf / kg Ethylen	Emissionen: Falls Nebenprodukte zur Energieerzeugung vollständig / teilweise verbrannt werden.	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	2,85 kg CH ₄ / kg Ethylen 22,33 kg H ₂ O / kg Ethylen 0,3 kg NaOH + 1,0 kg H ₂ O / kg Ethylen	1,14 kg CH ₄ / kg Ethylen stöchiometrisch	
Energiebedarf	28 kWh Strom 1,17 kWh Wärme	-	
Energieüberschuss (Abwärme)	5,83 / 1,19 kWh	Falls Nebenprodukte zur Energieerzeugung vollständig / teilweise verbrannt werden.	
Energieeffizienz	20 %	Eigene Berechnungen (ohne Nebenprodukte)	

6.2.5.2 Treibhausgasneutrale Route

Für eine THG-neutrale Route müsste der Rohstoff Methan z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischem Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

6.2.5.3 Fazit

Die Non-OCM ist noch nicht weit genug entwickelt, um als relevantes Verfahren zur Herstellung von Olefinen in Deutschland angewendet zu werden. Sowohl die Energieeffizienz als auch die Ausbeute zu den gewünschten Produkten sind gering. Bei einer THG-neutralen Herstellung würde die Effizienz durch Elektrolyse, DAC und PtG noch weiter sinken. Durch die geringe

Selektivität entsteht ein hoher Rohstoffbedarf, der durch die Nutzung anderer Verfahren deutlich geringer ausfallen würde.

6.2.6 Fischer-Tropsch zu Olefinen (FTO)

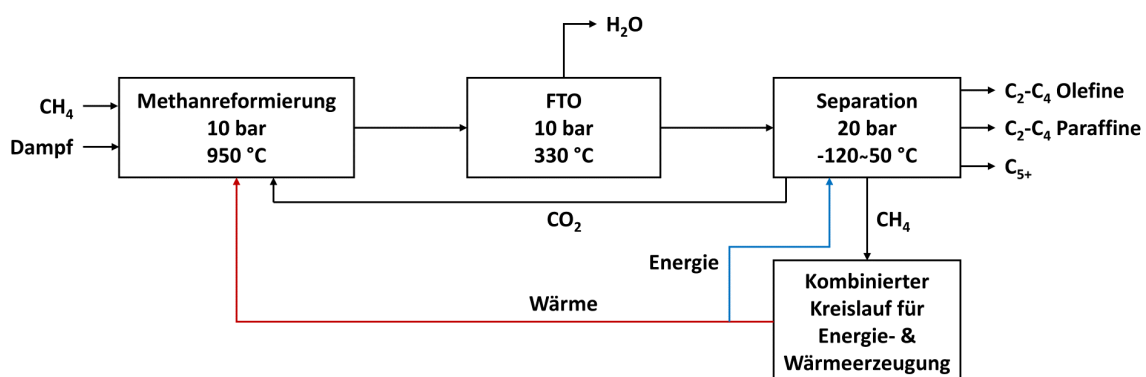
Alle im folgenden beschriebenen Varianten der FTO befinden sich noch im Labormaßstab (TRL 1–2), der Fokus liegt meist in der Entwicklung der Katalysatoren. Ziel ist, eine höhere Olefinausbeute im Vergleich zu herkömmlichen Fischer-Tropsch-Verfahren (siehe Kapitel 6.5.3) zu erreichen (bei FT-Verfahren üblich nur etwa 14–17 % des Produktmixes Olefine). In einigen Publikationen wurden Modellierungen für FTO mit ASPEN vorgenommen, um Verfahren in größerem Maßstab zu simulieren. Die reale Umsetzung der jeweiligen Prozesse steht bisher noch aus.

Der von (Lin et al. 2019) eingesetzte Katalysator basiert auf CoMn und dient als Vorstufe für eine katalytisch aktive, nanoprismatische Cobaltcarbid-Spezies (Co_2C). Wird Synthesegas mit einer Zusammensetzung von $\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$ als Feedgas verwendet, so ergibt sich ein CO-Umsatz von 30,2 %. Die Selektivität zu Olefinen beträgt 37,7 %, zu sauerstoffhaltigen Molekülen (Oxygenaten) 9,4 % und zu Paraffinen 6,2 %. Hauptbestandteil des Produktgases ist jedoch CO_2 mit einem Anteil von 46,8 %. Wird anstelle von Synthesegas ein Gemisch aus CO_2 und Wasserstoff (1:3) eingesetzt, so entstehen als Hauptprodukte Paraffine mit einer Selektivität von 90,3 % (hauptsächlich Methan) und nur 2,4 % CO, 6,7 % Olefine und 0,7 % Oxygenate bei einem CO_2 -Umsatz von 33,1 %. Für beide Reaktionsmodi beträgt die Reaktionstemperatur 265 °C und der Druck 5 bar bei einem Volumenstrom von $2.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Eine selektive Konversion von Syngas zu Olefinen wurde auch von (Jiao et al. 2016) beschrieben und zeigt eine Selektivität von bis zu 80 % für Olefine und 94 % für C_2 – C_4 -Kohlenwasserstoffe, bei einem CO-Umsatz von 17 %. Dabei wird ein System aus zwei Katalysatoren genutzt, einer partiell oxidierten ZnCrO_x -Oberfläche an der CO aktiviert wird und einem mesoporösen SAPO-Zeolithen an dem die C–C-Kopplung stattfindet. Die Katalysatoren zeigen eine Aktivität bis zu einer Dauer von 110 Stunden ohne nennenswert deaktiviert zu werden.

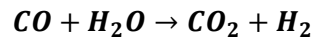
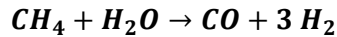
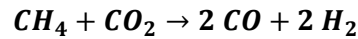
Hierbei zeigen sich zwei Probleme: Wenn CO als Kohlenstoffträger im Feedstock eingesetzt wird, konkurriert die WGS-Reaktion zur Bildung von CO_2 mit den produktbildenden Reaktionen. Da CO_2 häufig Bestandteil von Synthesegas ist, müsste dieses bei einer Anwendung für FTO zuvor aus dem Gasgemisch abgetrennt, bzw. CO_2 , das aus dem Produktgas recycelt wird via RWGS zu CO umgesetzt werden. Wird alternativ CO_2 eingesetzt, so inhibiert es die Olefinbildung und führt stattdessen zur Methanisierung des Kohlenstoffs.

Abbildung 53: Schematisches Flussdiagramm des FTO-Prozesses.



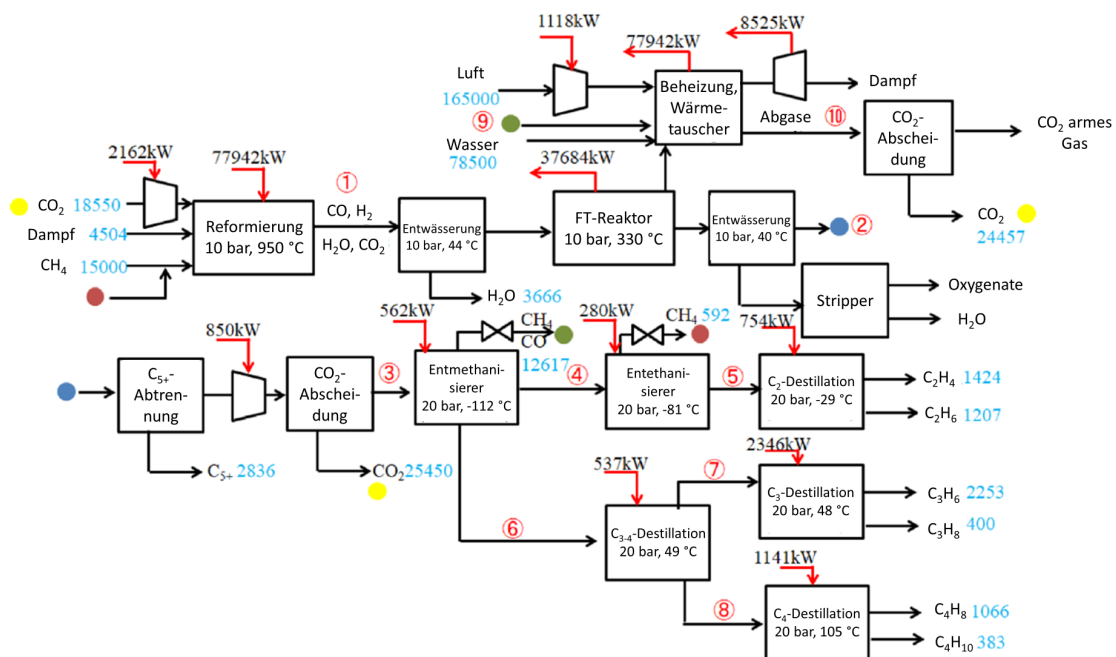
Quelle: Nach (Liu et al. 2020).

Ein weiteres, von (Liu et al. 2020) vorgeschlagenes Verfahren basiert auf der Nutzung von Methan bzw. Erdgas als Rohstoffquelle, welches durch Methanreformierung zu Synthesegas (Kapitel 8.1) und im Anschluss via FTO zu Olefinen umgesetzt wird (Abbildung 53). Die Reaktionsgleichungen der Methanreformierung lauten:



Die in Betracht gezogenen Katalysatoren basieren auf Eisen und Kobalt, der Basisfall wurde mit $Fe_xMn_yCu_zK$ als Katalysator modelliert (CO-Umsatz 90 %, Selektivität zu CO_2 : 27,2 %, Selektivität zu C_2 - C_4 -Olefinen: 21,2 %). Der Prozessvorschlag wird durch eine thermodynamische Modellierung in ASPEN gestützt, aus der Massen- und Energieflüsse für das Verfahren hervorgehen (Abbildung 54 und Tabelle 54).

Abbildung 54: Materialflüsse (kg / h) und Wärmeflüsse (kW) für den FTO-Prozess und die Auftrennung von Olefinen und Paraffinen (ASPEN Modellierung).



Quelle: Nach (Liu et al. 2020).

Auf Grundlage der Prozesssimulation geht hervor, dass für das beschriebene Verfahren (insgesamt) eine elektrische Leistung von 4,6 MW benötigt wird, sowie weitere 8,5 MW durch den Einsatz einer Dampfturbine geleistet werden. Die Energieeffizienz für den FTO-Prozess beträgt 62,2 % (LHV), der Kohlenstoffnutzungsgrad insgesamt 90,1 % zu HVCs. In diesen Angaben enthalten ist eine energetische Optimierung in Form einer Wärmerückgewinnung durch den Einsatz von Wärmetauschern. Energiebedarfe zum Abkühlen von Stoffströmen wurden um insgesamt 45 % gesenkt, der Wärmebedarf kann durch Nutzung von interner Abwärme vollständig gedeckt werden. Durch die Rückführung von CO_2 in den Methanreformer werden überdies 37 % der entstehenden CO_2 -Emissionen gesenkt, welche aus der Verbrennung von Methan zur Energieerzeugung und als Nebenprodukt der FTO-Reaktion entstehen.

Mit einer Produktionsleistung von 1.424 kg Ethylen / h und 330 Betriebstagen betrüge die Anlagenkapazität 11,3 kt Ethylen bzw. 76 kt HVC / a mit einem Methanbedarf von 118 kt / a und einem Energiebedarf von 3,2 MWh / t Ethylen (plus Koppelprodukte).

Tabelle 54: Input und Output der Massenströme in kg / h und normiert auf 1 t Ethylen.

Stoff	Fluss (kg / h)	Normiert auf Ethylen (t)
Methan (Input)	15.000	10,534
CO ₂ („Interner“ Input)	18.550	21,381
Dampf (Input)	4.504	3,163
Wasser (Input)	78.500	55,126
Luft (Input)	165.000	115,871
Ethylen (Output)	1.424	1,000
Ethan (Output)	1.207	0,848
Propylen (Output)	2.253	1,582
Propan (Output)	400	0,281
Buten (Output)	1.066	0,749
Butan (Output)	383	0,269
C ₅₊ (Output)	2.836	1,992
CO ₂ (Output)	30.447	13,027

Quelle: Nach (Liu et al. 2020).

Für eine Herstellung ohne fossiles Methan kämen als Feedstock für diesen Prozess entweder synthetisches Methan für die Synthesegas-Erzeugung oder Synthesegas aus anderen Quellen in Frage. Die Anforderungen an den Gas-Input für den FTO-Reaktor (bzw. der Output aus der Methanreformierung) sehen in der Modellierung eine Gaszusammensetzung (in mol-%) von 44,0 % H₂, 44,1 % CO, 4,2 % CO₂, 6,0 % H₂O und 1,6 % CH₄ vor. Die Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffquelle wäre in Kombination mit einer RWGS-Reaktion zur Erzeugung von Synthesegas möglich. Dann müsste („grüner“) Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt werden (siehe Kapitel 8.9.1.1).

Es bestehen im Wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Weiterentwicklung des Verfahrens (Liu et al. 2020):

1. Steigerung des CO-Umsatzes pro Reaktordurchlauf bei gleicher oder erhöhter Selektivität zu den Olefinen.
2. Unterdrückung der konkurrierenden WGS-Reaktion zu CO₂ und damit Senkung des energetischen Aufwandes für die Abtrennung von CO₂.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist davon abhängig, dass sich alle erzeugten Olefine und Paraffine vermarkten lassen und (in einer fossilen Ökonomie) sowohl der Preis für Erdgas gering, als auch der für Erdöl vergleichsweise hoch ist. Für eine Herstellung basierend auf CO₂ müsste auch der Erdgaspreis hoch sein.

Der im Folgejahr von (Ma et al. 2021) vorgestellte Fe–Zr–Na-Katalysator zeigt höhere Umsätze und Selektivitäten. Bei einer optimalen Beladung mit Natrium von 1 % zeigte der Katalysator eine Kohlenstoff-Selektivität von 23 % zu leichten Olefinen bei einem CO-Umsatz von 95 %. Die Selektivität zu CO₂ beträgt noch 36 %. Der höchste CO-Umsatz wurde bei einem Na-Anteil von 0,5 % festgestellt. Dort beträgt er 98,1 %, während die Umsetzung zu Olefinen allerdings auf 26,8 % sinkt. Die von (Ma et al. 2021) gewählten Reaktionsbedingungen liegen bei einer Temperatur von 320 °C und einem Druck von 15 bar. Das Verhältnis von CO:H₂ beträgt 1:2 bei einem Volumenstrom von 10.000 mL g⁻¹ h⁻¹.

6.2.6.1 Umweltaspekte

Umweltaspekte der IER für die FTO-Synthese zu Ethylen sind in Tabelle 55 aufgeführt. Die Daten basieren auf einer Publikation von (Liu et al. 2020). Zu Recycling, Emissionen, Energiebedarf und -effizienz liegen keine Informationen vor.

Tabelle 55: Umweltaspekte der IER für die Fischer-Tropsch-zu-Olefin-Synthese (FTO) bezogen auf Ethylen.

Kriterium	Fischer-Tropsch zu Olefinen	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	1–2	-	Für alle: (Liu et al. 2020)
Prozess-Parameter	330 °C, 10 bar	-	
Abfälle	k. A.	Nicht verwertbare Nebenprodukte	
Abwasser	k. A.	-	
Recycling	13,0 kg CO ₂ / kg Ethylen	Unreagiertes CO ₂	
Emissionen in Luft	k. A.	Abhängig davon, ob leichte Gase verbrannt werden	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	10,5 kg CH ₄ / kg Ethylen 21,4 kg CO ₂ / kg Ethylen 3,2 kg Dampf / kg Ethylen 55,1 kg H ₂ O / kg Ethylen	-	
Energiebedarf	k. A.	-	
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	FT-Reaktor ist Wärmeexporteur	
Energieeffizienz	k. A.	-	

6.2.6.2 Treibhausgasneutrale Route

Für eine THG-neutrale Route müsste der Rohstoff Methan z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt oder CO₂ und H₂ direkt genutzt

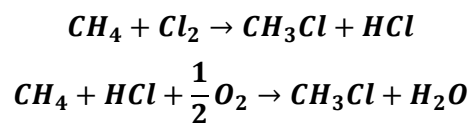
werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischem Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

6.2.6.3 Fazit

Da die FTO-Synthese bisher nicht weit entwickelt ist, wird sie in den kommenden Jahren keine relevante Technik zur Produktion von Olefinen darstellen. Umweltaspekte der FTO sind daher noch nicht erforscht und beschrieben worden. Dabei wäre es jedoch sinnvoll auf möglichst erneuerbare Rohstoffe wie CO₂ aus der Luft und mit erneuerbarem Strom hergestellten Wasserstoff zurückzugreifen. Eine Herstellung von synthetischem Methan und einer anschließenden Dampfreformierung ist energetisch nicht sinnvoll und würde zu stofflichen Verlusten führen.

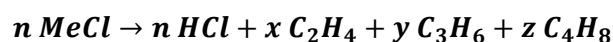
6.2.7 Methylchlorid zu Olefinen (MCTO)

Die Synthese von Olefinen aus Methylchlorid bzw. Methylbromid (Methylhalogenide im Allgemeinen) ist eine alternative Syntheseroute. Sie erlaubt den Ausschluss der teuren und energieintensiven Methanreformierung zu Synthesegas (Kolesnichenko et al. 2020) und nutzt stattdessen Halogene oder Halogensäuren zur Aktivierung von Methan:



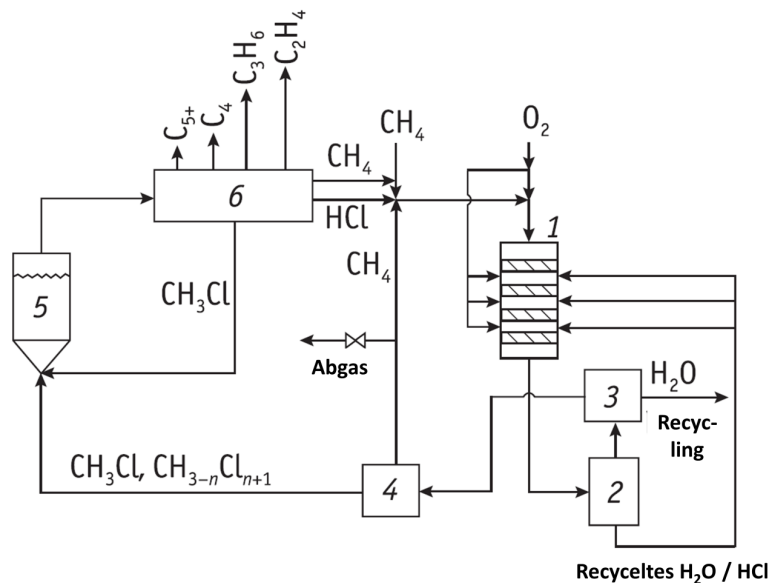
Dazu wird allerdings auch Chlor bzw. HCl benötigt, deren Herstellung energieintensiv ist (es sei denn HCl kann als Koppelprodukt anderer Prozesse verwertet werden).

Als Reaktionsbedingungen werden moderate Temperaturen von 350–500 °C benötigt. Die oxidative Halogenierung von Methan beinhaltet die Interaktion der Halogenwasserstoffsäure mit Sauerstoff, die Funktionalisierung erfolgt bei Temperaturen <480 °C und Normaldruck (Kolesnichenko et al. 2020). Das erzeugte Methylchlorid wird in einem zweiten Reaktionsschritt über Zeolithkatalysatoren wie SAPO-34, ZSM-5 oder ZSM-35 zu einem Gemisch aus Olefinen umgesetzt:



Der zweischrittige Prozess wurde am „Synthesis“ Forschungszentrum in Moskau, Russland demonstriert. Das TRL wird auf 2–4 geschätzt. Dort wird die oxidative Chlorierung in Flüssigbettreaktoren bei 300–400 °C durchgeführt. Der Katalysator besteht aus Kupferchlorid oder eine Mischung aus Kupfer-, Kalium- und Lanthanchlorid auf einem porösen Träger. Die Katalysatorlebensdauer beträgt bis zu 4.000 Stunden. Im zweiten Schritt wird Methylchlorid über einen SAPO-34-Katalysator bei 425–450 °C und 2–5 bar zu leichten Olefinen umgewandelt. Bei einem Methylchlorid-Umsatz von 75–80 %, werden Selektivitäten zu Ethylen und Propylen von jeweils 45 % und 35 % erreicht (Treger et al. 2014). Das freigesetzte HCl wird der oxidativen Chlorierung zurückgeführt und der Katalysator bei 550 °C an Luft regeneriert bis die vollständige Aktivität wieder erreicht wird (Kolesnichenko et al. 2020). Ein Prozessschema ist in Abbildung 55 gezeigt.

Abbildung 55: Prozessschema der oxidativen Chlorierung von Methan und Umwandlung zu Ethylen via Methylchlorid.



1) Methan Oxychlorierungsreaktor, 2) Salzsäurerückgewinnung, 3) Kondensator, 4) Destillation von Methylchlorid, Rückführung von Methan, 5) Pyrolyse-Reaktor, 6) Rektifikation. Quelle: Nach (Treger et al. 2014).

Eine Umwandlung von Methan in Olefine via MCTO in nur einem Schritt wurde von (Batamak et al. 2017) vorgeschlagen. Die Konversion von Methan und Chlor ($\text{CH}_4:\text{Cl}_2 = 10:1$) zu Methylchlorid und anschließend zu Kohlenwasserstoffen läuft in einem einzigen Reaktor mit demselben Katalysator ab. Reaktionsbedingungen sind 350 °C und 1 bar über H-SAPO-34. Die Produktzusammensetzung ist abhängig von der Kontaktzeit und der Versuchsdauer (engl.: „time on-stream“). Bei einer Kontaktzeit von 60 Sekunden wird nach 2 Stunden selektiv Methylchlorid gebildet. Überschreitet die Versuchsdauer 18 Stunden, so beinhalten die Reaktionsprodukte über 40 % Olefine (23 % Ethylen, 14 % Propylen, 6 % Buten). Die Anlaufzeit des Verfahrens zu einer Olefinproduktion betrage demnach 18 Stunden.

Zeolithe wie ZSM-5 mit einer speziellen Porenstruktur zeigen beim MCTO-Prozess bislang die größten Erfolgsaussichten. Bei einer Temperatur von 450 °C wird ein Umsatz von mehr als 98 % und Olefinausbeuten von 68 % erreicht. Gleichzeitig ist die Stabilität des Katalysators 4,5-mal höher als die der konventionellen ZSM-5-Katalysatoren. Die Synthese erfolgt unter kontrolliertem Kristallwachstum einer hydrothermalen Kristallisation in Anwesenheit von Triethoxyvinylsilan, welches das Wachstum von Nanokristalliten inhibiert (Liu et al. 2018a; Wen et al. 2018).

Ursprünglich wurde der MCTO-Prozess für die Synthese von Olefinen an Chloranlagen vorgeschlagen. Eine Machbarkeitsstudie auf Basis von Prozessmodellierungen zeigte profitablere Möglichkeiten im Vergleich zum MTO-Verfahren aufgrund von weniger energie- und materialintensiven Produktionsschritten wie der Abwesenheit der Methanreformierung, der Reduktion von Investitionskosten um 25 % und eine Minderung des Methanverbrauchs von 10 % (Rozanov et al. 2015). Allerdings beinhalten die produzierten Olefine Spuren von chlorhaltigen Verbindungen (Methylchlorid, Dichlormethan, Tetrachlormethan), weshalb sie eher für die Produktion weiterer Organo-Chlor-Verbindungen geeignet sind. Die durch MCTO erzeugten Olefine genügen nicht den Qualitätsansprüchen für Monomere um Polyethylen und Polypropylen herzustellen (Kolesnichenko et al. 2020).

Im Sinne der in Kapitel 7 behandelten Vermeidung von Chlor wäre diese Syntheseroute nicht erstrebenswert. Chlor würde produziert, um Methan als Ausgangsstoff zu funktionalisieren, würde aber nicht im finalen Produkt Ethylen oder Propylen verbleiben. Das entstehende HCl wird zumindest im Prozess im Kreislauf geführt.

6.2.7.1 Umweltaspekte der oxidativen Chlorierung von Methan zu Chlormethan

Umweltaspekte der IER für die oxidative Chlorierung zu Chlormethan sind in Tabelle 56 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Kolesnichenko et al. 2020) und (Treger et al. 2014), Angaben zum Energiebedarf und zur -effizienz liegen nicht vor.

Tabelle 56: Umweltaspekte der IER für die oxidative Chlorierung von Methan zu Chlormethan.

Kriterium	Oxidative Chlorierung	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	2–4	Schätzung	
Prozess-Parameter	300–400 °C	-	(Kolesnichenko et al. 2020; Treger et al. 2014)
Abfälle	k. A.	Nicht verwertbare Nebenprodukte, HCl	
Abwasser	Wasser (nicht quantitativ)	-	
Recycling	ca. 100 % HCl-Recycling	Bei optimaler Kreislaufführung	
Emissionen in Luft	Umwandlung von CH ₄ in CO/CO ₂ ca. 7 %	Keine weitere Spezifizierung	(Treger et al. 2014)
Emissionen in Wasser	k. A.	HCl (evtl. Spuren im Abwasser) oder NaCl nach Neutralisation	
Rohstoffverbrauch	Eduktgas-Zusammensetzung (mol-%): 66 % CH ₄ 10 % HCl 3 % O ₂ 21 % Inertgase (N ₂ , CO, CO ₂)	Stöchiometrischer Bedarf: 0,32 kg CH ₄ / kg MeCl 0,70 kg HCl / kg MeCl 0,32 kg O ₂ / kg MeCl	(Treger et al. 2014)
Energiebedarf	k. A.	-	
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	Exotherme Reaktion (-162 kJ / mol)	
Energieeffizienz	k. A.	-	

6.2.7.2 Umweltaspekte der MCTO-Synthese

Umweltaspekte der IER für die MCTO-Synthese sind in Tabelle 57 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Kolesnichenko et al. 2020) und (Treger et al. 2014), Angaben zu Emissionen, zum Energiebedarf und zur -effizienz liegen nicht vor.

Tabelle 57: Umweltaspekte der IER für die Methylchlorid-to-Olefin-Synthese (MCTO).

Kriterium	Methylchlorid zu Olefinen	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	2–4	Schätzung	
Prozess-Parameter	425–450 °C, 2–5 bar	-	Für alle: (Kolesnichenko et al. 2020; Treger et al. 2014)
Abfälle	2,6 kg HCl / kg Ethylen (stöchiometrisch)	HCl zurück in Oxychlorierung, nicht verwertbare Nebenprodukte	
Abwasser	k. A.	-	
Recycling	Rückführung von unreaktiertem MeCl, Katalysator bei 550 °C reaktiviert	-	
Emissionen in Luft	k. A.	-	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	8 kg MeCl / kg Ethylen 3,6 g SAPO-34 / kg Ethylen	3,6 kg MeCl / kg Ethylen stöchiometrisch (Ausbeute 45 %)	
Energiebedarf	k. A.	Endotherme Reaktion (42 kJ / mol)	
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	-	
Energieeffizienz	k. A.	-	

6.2.7.3 Treibhausgasneutrale Route

Für eine THG-neutrale Route müsste der Rohstoff Methan z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt werden. Auch die CAE müsste mit erneuerbarem Strom betrieben bzw. HCl als Koppelprodukt aus anderen Prozessen bezogen werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischen Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

6.2.7.4 Fazit

Die Herstellung von Methylchlorid aus Methan sowie die Umwandlung zu Olefinen scheint eine weitere technisch realisierbare Möglichkeit zur Herstellung von Olefinen zu sein. Der Entwicklungsstand liegt zwischen Labor- und Demonstrationsmaßstäben, sodass die Technik in naher Zukunft noch nicht von Relevanz zur Produktion von Olefinen in Deutschland sein wird. Entscheidende Umweltaspekte des Verfahrens sind bisher nicht beschrieben, indirekte Wirkungen resultieren aus der Herstellung und Gewinnung der Rohstoffe Chlor bzw. HCl und Methan.

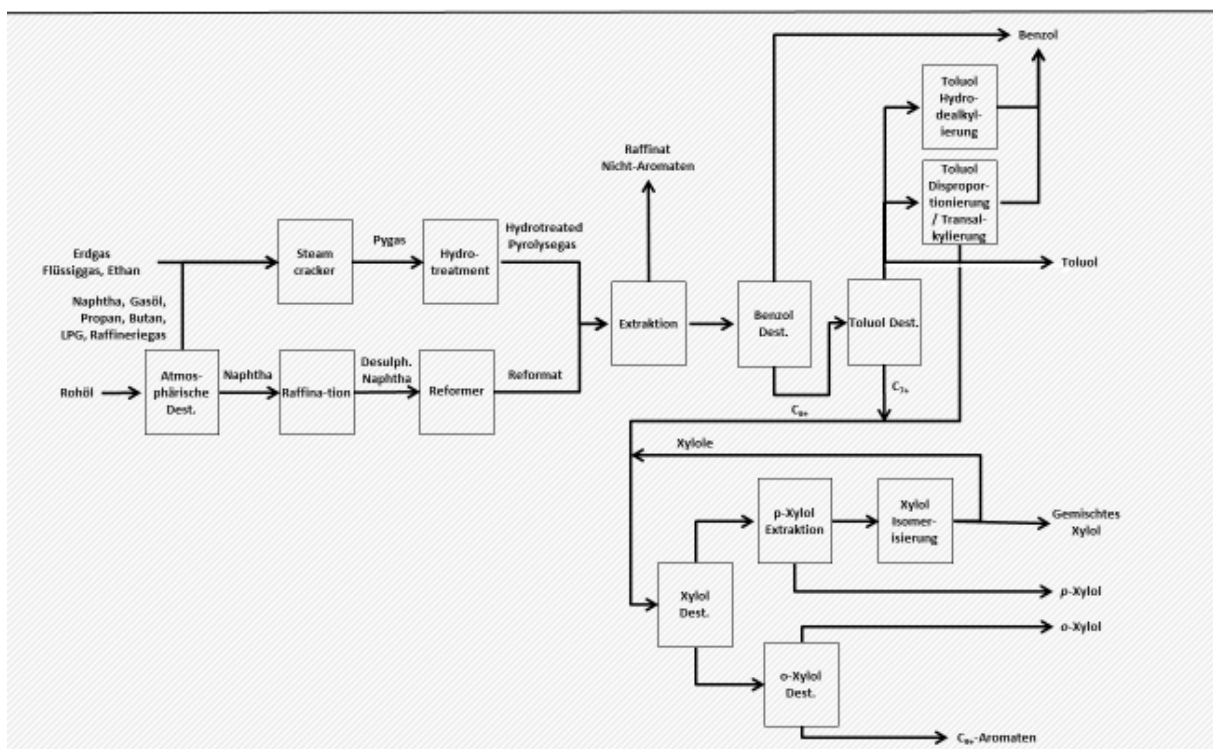
6.3 Referenztechnik und Alternative Herstellungsverfahren für Aromaten (BTX)

Wie die Olefine auch, sind Aromaten eine chemische Stoffklasse, welche eine Vielzahl an Substanzen beinhaltet, die sich durch charakteristische Eigenschaften von anderen Stoffen unterscheiden lassen. Im einfachsten Sinne, handelt es sich bei Aromaten um cyclische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen (alternierenden Einfach- und Doppelbindungen). Ihr bekanntester Vertreter ist das Benzol (C₆H₆). Laut (VCI 2020) wurden in Deutschland im Jahr 2019 insbesondere Benzol (1.514.568 t), Toluol (547.256 t) und Xylole (395.574 t) produziert, welche zusammenfassend häufig als BTX-Aromaten bezeichnet werden.

Die industrielle Produktion von BTX-Aromaten erfolgt hauptsächlich aus drei verschiedenen Feedstocks (LVOC BREF 2017; PlasticsEurope 2013): Pyrolysegas aus dem Steamcracking von Kohlenwasserstoffen (Naphtha, Gasöl, Propan oder Butan), Naphtha aus der katalytischen Reformierung, und aus den kondensierten Fraktionen des Koks-Ofen-Gases aus der Kohlepyrolyse. Steamcracking und katalytische Reformierung werden als Referenzverfahren betrachtet.

Hauptsyntheseschritte sind die Vorbehandlung und Umwandlung des Feedstocks z. B. durch Hydrierung, die Fraktionierung auf Aufbereitung der Reinprodukte sowie die (katalytische) Konversion von wertlosen Nebenprodukten zu HVCs durch z. B. Isomerisierung. Ein vereinfachtes Prozessschema ist in Abbildung 56 gezeigt.

Abbildung 56: Vereinfachtes Prozessschema der BTX-Produktion.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

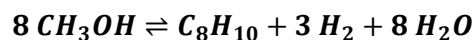
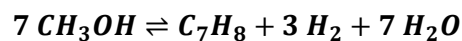
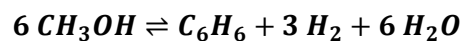
Disaggregierte Daten zu spezifischen Umweltwirkungen der BTX-Produktion sind bei starker Einbindung in Raffinerien und großen Chemiestandorten nicht gut zugänglich. Die am meisten relevanten Punkte sind Emissionen in die Luft aus Verbrennungsprozessen zur Energiebereitstellung (NO_x, SO_x, Partikel, etc.), Emissionen flüchtiger Substanzen (VOC) aus der

Lagerung wie z. B. Benzol, Emissionen von Kohlenwasserstoffen im Abwasser sowie einiger Lösemittel aus Extraktionsprozessen wie z. B. Sulfolan und Dimethylsulfoxid. Abfälle entstehen aus verbrauchten Katalysatoren, Tonerden und Rückständen der Lösemittelrückgewinnung (LVOC BREF 2017).

6.3.1 Methanol-to-Aromatics (MTA)

6.3.1.1 Verfahrensbeschreibung

Die Synthese von Methanol zu Aromaten (MTA) funktioniert nach dem gleichen Prinzip wie die MTO-Reaktion (Kapitel 6.2.1). Als Katalysatoren werden modifizierte ZSM-5 und HZSM-5 Zeolithe mit höherer Acidität eingesetzt, die zu einem veränderten Produktspektrum gegenüber den in der MTO verwendeten Zeolithen führen. Über die Porengröße können Diffusionseigenschaften und Größe der gewünschten Produkte gesteuert werden (Conte et al. 2012). Die Reaktion verläuft ebenfalls exotherm und wird bei Temperaturen von 370–540 °C und Drücken von 20–25 bar durchgeführt. Die Reaktionsgleichungen von Methanol zu Benzol (C₆H₆), Toluol (C₇H₈) und Xylol (C₈H₁₀) können wie folgt beschrieben werden:



Das Reaktorsystem besteht aus mehreren Reaktorstufen. Methanol wird vorgeheizt und verdampft und bei 450–550 °C im MTA-Reaktor zu einem Produktgasgemisch aus Wasser, Aromaten und leichten Kohlenwasserstoffen etc. umgewandelt. Das Gas wird gefiltert, abgekühlt, Wasser und Aromaten auskondensiert und die Phasen voneinander getrennt. Das Restgas wird weiter abgekühlt und komprimiert bis Propan verflüssigt wird. Dieses wird in einen zweiten Reaktor bei 520–550 °C zur Umwandlung zu Aromaten geleitet. Die flüssige Produktmischung wird fraktioniert und in seine Bestandteile Benzol und Toluol, sowie Xylole und Trimethylbenzole aufgetrennt. Überschüssige Gase sind Wasserstoff, Methan und Ethan. Der Katalysator wird in einem separaten Reaktor bei 600–630 °C kontinuierlich regeneriert und zurückgeführt (Qian und Wei 2017).

6.3.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter der MTA-Synthese sind in (Bazzanella und Ausfelder 2017) und (Geres et al. 2019) gegeben und teilweise aus (Chang und Silvestri 1977; Köhler 2014) abgeleitet. Die durchschnittliche Konversionsrate von Methanol beträgt 95–100 % mit einer Aromatenausbeute von 60–70 %, wovon 80 % BTX-Aromaten sind. Laut (Xu et al. 2017) liegt die Selektivität zu BTX-Aromaten bereits bei 90 %. Damit ergibt sich eine BTX-Ausbeute von insgesamt 56–63 %, was zu einem Methanolbedarf von 3,8–4,3 t / t BTX führt, wenn ein durchschnittlicher Methanolbedarf von 7,5 Molekülen pro Molekül BTX angenommen wird.

Die Reaktion findet bei 370–540 °C und 25 bar statt. Der Energiebedarf liegt wie schon bei der MTO-Synthese geschätzt bei 5 GJ / t BTX für den Anlagenbetrieb (Pumpen und Kompressoren) (Bazzanella und Ausfelder 2017). Da auch die MTA-Reaktion exotherm verläuft, muss kaum thermische Energie zugeführt werden. Technische Parameter eine Pilotanlage in China sind in Tabelle 58 aufgeführt (Qian und Wei 2017).

Tabelle 58: Technische Parameter der Pilotanlage in Yulin, Shanxi Provinz, China.

Parameter	Menge	Einheit
Kapazität	30.000	t / a
MeOH-Bedarf*	3,2	t / t Aromaten
Umsatz	>99,99	%
Aromatenausbeute	74,47	%
Katalysatorverbrauch	0,22	kg / t MeOH
Koksbildung	<0,8	%
Temperatur	450–550	°C
Druck	0,4	MPa

* Eigene stöchiometrische Berechnung ausgehend von der Aromatenausbeute. Quelle: Nach (Qian und Wei 2017).

6.3.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

MTA-Anlagen sind in China bereits seit 2013 im kommerziellen Betrieb, eine Auflistung ist in Tabelle 59 (Xu et al. 2017) gegeben. Etwa 6 % der chinesischen Methanol-Produktion werden in der MTA-Synthese verbraucht.

Tabelle 59: MTA-Anlagen in China, Kapazität und Entwicklungsstand.

Betreiber	Kapazität (t / a)	TRL
Tsinghua University, China Huadian Corporation	30.000	6–7
China Inner Mongolia Qinghua Group-MTA	100.000	9
Tsinghua University, Datang Inner Mongolia Duolun Coal Chemical Industry Co., Ltd. Phase II	10.000	4–5
Shaanxi Baodan Group-MTA	100.000	9

Quelle: Nach (Xu et al. 2017).

6.3.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Für eine großvolumige Produktion von Aromaten durch MTA muss der entsprechende MeOH-Bedarf gedeckt werden können. Dazu ist entweder eine entsprechende Produktionsinfrastruktur (Kapitel 8.9) oder eine Versorgungsinfrastruktur (z. B. Pipelines) nötig. Löst die Synthese aus MTA die Herstellung durch z. B. Raffinerien oder herkömmliche Steamcracker ab, so könnten entweder freigewordene Produktionskapazitäten der BTX-Herstellung anderweitig verwertet, Produktionsmengen in Raffinerien gesenkt oder der Naphtha-Durchsatz durch Steamcracker reduziert werden. Dies hätte auch einen Einfluss auf die Verfügbarkeit anderer Steamcracker-Produkte wie Olefine oder leichte Gase zur thermischen Verwertung.

Die in der MTA gewonnenen Produkte müssen wie auch bei der herkömmlichen Synthese durch eine aufwändige Produktseparation voneinander getrennt werden. Dies schließt verschiedene

Destillationsstufen sowie Hydrierungsschritte und Isomerisierungsreaktionen ein (vgl. Abbildung 56).

6.3.1.5 Umweltaspekte

Die MTA-Synthese beruht auf mehreren modular miteinander verknüpfbaren Prozessketten, deren Umweltwirkungen separat betrachtet und über die gesamte Wertschöpfungskette hinweg den jeweiligen Produkten zugeordnet werden können. Würde das Methanol wie in den chinesischen Anlagen aus Kohle produziert werden, so müssten die Umweltaspekte der Kohlevergasung und Methanolsynthese aus Syngas einbezogen werden (vgl. MTO in Tabelle 46 und Kapitel 6.2.1.5). Bei einer erneuerbaren Produktion auf Basis von Strom, wären die Emissionen entlang der Stromerzeugung, Wasserelektrolyse bzw. Methanpyrolyse (Kapitel 3.2 und 3.3), der CO₂-Abscheidung (Kapitel 8.1.2) und direkten Methanolsynthese (Kapitel 8.8.2) bzw. der Synthese aus Biomasse zu berücksichtigen. An dieser Stelle kann jedoch nicht explizit auf jeden einzelnen Bereitstellungspfad eingegangen werden.

Umweltaspekte der IER Anhang 3 für die MTA-Synthese sind in Tabelle 60 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Chang und Silvestri 1977; Jiang et al. 2020; Wang et al. 2021) und wurden durch eigene Berechnungen nach (Rosental et al. 2020) ergänzt. Zu Recycling, Emissionen, Energiebedarf und -effizienz liegen keine Informationen vor.

Tabelle 60: Umweltaspekte der IER für die Methanol-to-Aromatics-Synthese (MTA).

Kriterium	Methanol-to-Aromatics	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	7	Stand 2017	(Bazzanella und Ausfelder 2017)
Prozess-Parameter	370–540 °C, 20–25 bar	-	(Köhler 2014)
Abfälle	k. A.	Nicht verwertbare Nebenprodukte	
Abwasser	3,17 kg H ₂ O / kg BTX	56 % Wasser aus Reaktion bezogen auf MeOH-Input	(Chang und Silvestri 1977; Rosental et al. 2020)
Recycling	Katalysatorrecycling	Valorisierung weiterer Produkte oder Nutzung in anderen Prozessen	(Qian und Wei 2017)
Emissionen in Luft	k. A.	Verbrennungs-Emissionen aus der Beheizung zu erwarten (CO ₂ , NO _x , SO _x), ggf. elektrische Wärmeerzeugung	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	3,2–4,5 kg MeOH / kg BTX Alte Studien noch bei 13,4 kg MeOH / kg BTX	Abschätzung aus Selektivität zu BTX (18–54 %) 2,05–2,42 kg MeOH / kg BTX stöchiometrisch	(Chang und Silvestri 1977; Jiang et al. 2020; Wang et al. 2021)
Energiebedarf	k. A.	-	

Kriterium	Methanol-to-Aromatics	Kommentare	Quelle
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	-	
Energieeffizienz	Ca. 60 %	Ohne Berücksichtigung von Nebenprodukten	

Rohstoffe und Recycling

Das MTA-Verfahren bezieht hauptsächlich Methanol als Rohstoff. Der Bedarf pro Tonne Aromaten liegt je nach Anlage und Katalysator bei 3,2–4,3 t Methanol. Neuere Anlagen reduzieren den Rohstoffbedarf durch die steigenden Umsätze und Selektivität zu BTX-Aromaten. Als Katalysatoren werden Zeolithe verwendet.

Umweltwirkungen der Rohstoffbereitstellung bei der Aromatensynthese sind größtenteils an die entsprechenden Vorketten geknüpft. Dies sind die Wasserelektrolyse bzw. Methanpyrolyse (Kapitel 3.2 und 3.3), CO₂-Abscheidung (Kapitel 8.1.2) und direkte Methanolsynthese (Kapitel 8.9) wenn Methanol aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen wird. Bei der klassischen fossilen Synthese wäre die Gewinnung von Erdgas, Erzeugung von Synthesegas und anschließende Methanolsynthese zu beachten. In China findet die Herstellung aus Kohle mittels Kohlevergasung, WGS und anschließender Methanolsynthese aus Syngas statt.

Zum Recycling von Materialien finden sich in den vorliegenden Studien nur begrenzt Informationen. Verwendete Katalysatoren (Zeolithe) werden laut (Hassan 2003) *in-situ* aufbereitet, wiederverwendet und nach einer gewissen Nutzungsdauer meist in Zementwerken verbrannt, neuere Informationen wurden nicht gefunden. Nebenprodukte können, sofern sie als wertvoll erachtet werden (high value chemical, HVC), separiert und weiterverarbeitet werden oder als alternativer Feedstock für Steamcracker sowie als Brennstoff dienen.

Direkte und indirekte Emissionen

Umweltaspekte der MTA-Synthese werden bisher meist im Kontext von THG-Minderungen diskutiert. (Bazzanella und Ausfelder 2017) berechnen dabei die CO₂-Reduktion pro Tonne produziertem BTX aus MTA, welche die entsprechende Menge an herkömmlichen Produkten aus Naphtha ablösen. Wird die durch DAC entnommene Menge CO₂ aus der Luft mit einberechnet, so ergäbe sich ein partieller CO₂-Fußabdruck von -1,13 t CO₂-Äq. / t BTX (bei der Nutzung von H₂ aus Elektrolyse, DAC und erneuerbarem Strom mit einem Impact von 0,011 t CO₂-Äq. / MWh im Jahr 2050).

Eine detaillierte LCA-Studie für Aromaten aus MTA mit einer direkten Methanolsynthese wurde von (Rosental et al. 2020) veröffentlicht. Die THG-Emissionen der fossilen Aromatensynthese betragen dort 1.296 kg CO₂-Äq. / t Aromaten, bzw. 4.648 kg CO₂-Äq. / t, wenn die im Produkt gespeicherte Menge CO₂ (3.352 kg CO₂ / t) durch Verbrennung am Lebensende freigesetzt und mitberücksichtigt wird. Aromaten aus MTA mit Strom aus Windenergie liegen je nach CO₂-Quelle (Luft oder Zement) und Hintergrundsystembetrachtung (fossiles oder erneuerbares Hintergrundsystem) bei 131–540 kg CO₂-Äq. / t, also bei 3–12 % der fossilen Emissionen. Da bisher keine experimentellen bzw. anlagenspezifischen Emissionsdaten vorliegen, wurden die stöchiometrischen Emissionen von CO₂ auf Basis des Kohlenstoffgehaltes berechnet. Direkte Emissionen bei der MTA entstehen durch eine mögliche Verbrennung von Purge-Gasen (2 % Purge-Gas entspricht ca. 86 kg CO₂-Äq. / t BTX) und durch die Katalysatorregeneration (keine Informationen) (Rosental et al. 2020). Zur Art und Menge von Emissionen aus den Raffinationsschritten nach der MTA liegen keine Informationen vor.

Mehrbelastungen (>100 %) bzw. Entlastungen (<100 %) in anderen Umweltwirkungskategorien gegenüber der Referenz sind im Folgenden aufgeführt: Versauerungspotenzial (AP) 84–116 %, Eutrophierungspotenzial (EP) 100–236 %, Ozonabbau (ODP) 39–574 % und Feinstaubemissionen (PM_{2,5}) 49–104 % (Rosental et al. 2020). Dabei sind die Emissionen bei der Nutzung von CO₂ aus Punktquellen zumeist niedriger, bei DAC höher. Hauptverursacher sind die Bereitstellung von Strom sowie der Bau von Infrastruktur, also indirekte Emissionen. In der Kategorie ODP sticht das DAC durch die Verwendung von halogenierten Lösemitteln bei der Produktion des Adsorptionsmittels hervor. Diese hohen Werte unterliegen jedoch Annahmen in der LCA-Datenbank ecoinvent, die in Folge einer kritischen Prüfung als nicht valide eingestuft wurden (Deutz und Bardow 2021).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Aus der Stöchiometrie der MTA-Reaktion ergibt sich, dass ca. 3,2 kg H₂O / kg BTX gebildet werden. Bezogen auf den MeOH-Input sind dies 56 % der eingehenden Masse.

Energieeinsatz und -effizienz

Die MTA-Synthese ist exotherm und hat daher nur einen geringen Energieeinsatz. Der Hauptteil der Energie (4,3 t Methanol entsprechen 171 GJ pro Tonne Aromaten) wird durch den Feedstock bereitgestellt. (Geres et al. 2019) und (Bazzanella und Ausfelder 2017) schätzen einen elektrischen Energiebedarf von 5 GJ / t für den Betrieb von Pumpen und Kompressoren. Die Prozesseffizienz lässt sich aus dem Verhältnis von Energieeinsatz und -output berechnen (inkl. Brennwert der Edukte und Produkte). Bei einem durchschnittlichen Heizwert (LHV) von 41 MJ / kg Aromaten liegt die Prozesseffizienz bei etwa 60 %. Ein großer Teil der Energie verbleibt in Form von Nebenprodukten (H₂, Methan etc.) und ein Teil der Abwärme von 820 kJ / kg Methanol (ca. 3–4 %) kann exportiert werden.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Zum Einsatz gefährliche Stoffe auf Anlagenebene liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Der Feedstock Methanol ist brennbar und giftig, ersetzt jedoch den Einsatz von Naphtha in Steamcrackern. Vor allem vor dem Hintergrund von Ölkatastrophen durch Tankerunfälle, Leckagen oder auf Bohrinseln, ist die Vermeidung von Naphtha eine große Gefahrenreduktion.

6.3.1.6 Bewertung nach IER Anhang III

Die Bewertung der MTA-Synthese erfolgt gegenüber der herkömmlichen Herstellung von Aromaten in Raffinerien bzw. durch Steamcracking / der katalytischen Reformierung von Naphtha als Referenz und ist in Tabelle 61 zusammengefasst. Zum Vordergrund der MTA-Synthese gehört die Erzeugung der Aromaten, zum Hintergrundsystem die Bereitstellung von Methanol, Energie und Hilfsstoffen.

Zum Einsatz abfallarmer Technik liegen für die MTA keine Informationen vor. Vermutlich werden Rückstände verbrannt oder ggf. thermisch verwertet. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung, also Methanol sowie Wasserstoff und CO₂ bei PtX-Pfaden.

Der Einsatz gefährlicher Stoffe (Methanol) wird beim MTA-Verfahren gegenüber Naphtha deutlich reduziert, weshalb eine teils positive Bewertung erfolgt. Es bleiben jedoch krebserregende Stoffe wie Benzol im Produktspektrum analog der Referenztechnik. Im

Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung sowie dem Einsatz von H₂ und CO/CO₂.

Das Recycling wird neutral bewertet, da Katalysatoren entsprechend dem Stand der Technik aufbereitet und wiederverwendet werden.

Der Punkt vergleichbare Verfahren wird positiv bewertet, da die MTA-Technik in China bereits etabliert ist (TRL 9). Aufgrund vieler laufender F&E-Projekte zur Katalysatoroptimierung sind weitere Technikfortschritte zu erwarten, die Bewertung erfolgt positiv.

Zur Art und Menge von Emissionen liegen im Vordergrundsystem der MTA keine Informationen vor. Durch die Einbindung von DAC in die Wertschöpfungskette lässt sich jedoch prinzipiell CO₂ aus der Atmosphäre binden. Im Hintergrundsystem besteht eine starke Abhängigkeit von Rohstoffen und der Stromversorgung, insbesondere bei der Nutzung von PtX-Pfaden. Dabei können strombedingt auch höhere Emissionen in anderen Wirkungskategorien auftreten.

Die Rohstoffbasis kann vollständig erneuerbar gestaltet sowie eine Nutzung von CO₂ ermöglicht werden. Die Energieeffizienz der MTA-Synthese ist mit 60 % bezogen auf die Zielprodukte eher gering und wird somit negativ bewertet. Zum Wasserbedarf liegen keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von den Rohstoffbereitstellungspfaden.

Der Punkt zur Minimierung von Unfällen und Risiken wird positiv bewertet, da vor allem der Einsatz von Naphtha aus Erdöl vermieden und somit die Risiken von Ölkatastrophen minimiert werden.

Tabelle 61: Bewertung nach IER Anhang III – Aromaten (BTX).

Chemikalie: Aromaten (BTX)		Steamcracking / Katalytische Reformierung Kapitel 6.3	Methanol-to-Aromatics (MTA) Kapitel 6.3.1	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Schweröle, mit Öl kontaminierte Feststoffe, Katalysatoren, Rückstände aus Brennern	?	Keine Informationen
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdölförderung	🔗	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO/CO ₂ , Methanol
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Gesundheitsschädliche, giftige & zum Teil krebserregende Stoffe (Aromaten) und umweltgefährdender Substanzen	+	Methanol giftig, Aromaten teilweise krebserregend analog Referenztechnik
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdölförderung	🔗	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ , Methanol
3. Recycling	Vordergrundsystem	Typischerweise energetische Verwertung von festen Rückständen Katalysatorrecycling	⊕	Typischerweise energetische Verwertung von festen Rückständen Katalysatorrecycling bzw. stoffliche Verwertung von Zeolithen
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	+	Großskalige kommerzielle Anlagen in China auf hohem TRL
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	+	Fortschritte bei Selektivität von Katalysatoren zu erwarten, viel F&E
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Hauptsächlich THG-Emissionen durch Beheizung mit fossilen Brennstoffen Weitere Emissionen organischer Substanzen (VOC)	🌱 ?	CO ₂ -Aufnahme durch DAC möglich Luftemissionen durch Purge-Gase und Katalysatoraufbereitung Keine Informationen zu direkten Emissionen
	Hintergrundsystem	Emissionen der Erdöl- und Erdgasförderung, Methanschlupf Emissionen durch Venting und Abfackeln von Gasen Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)	⚡ 🔗	Stark energieabhängig Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ , Methanol
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Rohstoffe fossiler Basis Hoher Wasserverbrauch Hoher Energieverbrauch	🌱 ⚡ ?	H ₂ und CO ₂ als Rohstoffe für Methanol auf erneuerbarer Basis möglich Energie wird aus Reaktionswärme gedeckt und exportiert Geringe Effizienz ca. 60 %
	Hintergrundsystem	Hoher Energieverbrauch in Steamcrackern und beim katalytischen Cracking, hoher Kühlwasserbedarf	⚡ 🔗	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ , Methanol
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Exposition gefährlicher Stoffe Ölkatastrophen durch Förderung und Transport von Erdöl	+	Exposition gefährlicher Stoffe Methanol und Aromaten Keine Gefahr von Ölkatastrophen

6.3.2 Weitere Synthesen – Fischer-Tropsch zu Aromaten (FTA)

Der Forschungsstand zur Umwandlung von Synthesegas oder CO₂ zu Aromaten via Fischer-Tropsch-Verfahren (siehe Kapitel 6.5.3) mit hybriden Katalysatorsystemen befindet sich in einer ähnlich frühen Entwicklungsphase wie die FTO-Synthesen (TRL 1–2). Als Katalysatoren werden bei FTA ausschließlich hybride Systeme bestehend aus einem FT-Katalysator und einem Zeolithen zur Umwandlung der Intermediate in aromatische Verbindungen genutzt.

Die Arbeit von (Zhang et al. 2017) fokussiert sich auf die Umsetzung von SG zu *para*-Xylol als Hauptbestandteil der aromatischen Produktfraktion. Ermöglicht wird die Reaktion durch einen hybriden Katalysator mit der Bezeichnung Cr/Zn–Zn/Z5@S1. Cr/Zn steht für den metallischen FT-Katalysator aus ZnCr₂O₄ in der Spinell-Struktur zur Umwandlung von Synthesegas, Zn/Zr@S1 bezeichnet einen mit Kern und Hülle strukturierten (engl. core-shell-structured) und mit Zink gedopten HZSM-5-Zeolith. Das Verhältnis von Cr/Zn zu Zeolith beträgt 2:1. Der CO-Umsatz für diesen Katalysator liegt bei 55 %, die Selektivität zu *p*-Xylol bei 28 % und zu *o*-Xylol bei 8 % (36 % Aromaten, 4 % Methan, 34 % C₂–C₅). Die Reaktionsbedingungen sehen eine Temperatur von 400 °C und einen Druck von 50 bar vor, das Verhältnis von CO:H₂ beträgt wie auch bei der FTO ca. 0,5. Grund für die hohe Selektivität zu Aromaten ist die spezielle Kombination und Struktur des hybriden Katalysators durch die eine effiziente Reaktion des Synthesegases ermöglicht wird und die gleichzeitig ungewünschte Nebenproduktbildung unterdrückt.

Eine weitere, von (Xu et al. 2018) veröffentlichte Studie behandelt die Umwandlung von SG zu Aromaten im Allgemeinen. Bei einem CO-Umsatz von 86 % betrug die Selektivität zu Aromaten 34 %. Höhere Selektivitäten von 43 % gelangen unter Einbußen der CO-Konversion auf 40 %. Als Katalysator dient ebenfalls ein bifunktionelles System aus FeMn-HZSM-5. Wird die Zeolith-Komponente weggelassen, so erfolgt stattdessen eine Umwandlung zu Olefinen (C₂–C₄) mit einer Selektivität von etwa 28 %. Reaktionsbedingungen sind in der Regel eine Temperatur von 320 °C, ein Druck von 15 bar und ein CO:H₂-Verhältnis von 1:1. Der Großteil der flüssigen Produktphase besteht aus Aromaten (>95 %), wovon 70–90 % auf Toluol, Xylol und C₃-alkylierte Aromaten entfallen.

Auf sehr ähnliche Weise gelang auch (Weber et al. 2021) die FTA-Synthese aus Synthesegas, allerdings bei mittleren Temperaturen von 250–300 °C und einem Druck von 20 bar. Dazu wurde ein mit Kalium modifizierter Eisenkatalysator in Kombination mit dem HZSM-5-Zeolith eingesetzt. Durch die niedrigere Reaktionstemperatur wird die Bildung von Methan reduziert (Selektivität im Bereich 7–14 %); eine maximale Selektivität zu Aromaten von 18 % wurde bei mittlerem CO-Umsatz von 26–47 % erreicht. Obwohl die Ausbeute zu Aromaten gegenüber (Xu et al. 2018) deutlich geringer ausfällt, könnte die reduzierte Reaktionstemperatur günstigen Einfluss auf den Gesamtenergiebedarf eines potenziellen Verfahrens nehmen. Die Produktausbeute bleibt allerdings der entscheidende Faktor für ein erfolgreiches Verfahren.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Aromaten ist die direkte Konversion von CO₂ zu Aromaten. Von (Wang et al. 2020) wurden Katalysatoren hergestellt, die auf einem pyrolysierten Fe-MOF (Fe@C)³⁹ bestehen, welcher mit Natrium gedopt wird (Na-Fe@C). Dieser Katalysator besitzt eine Olefinselektivität von 71 % bei einem CO₂-Umsatz von 31 %. In Kombination mit HZSM-5 wird die Synthese von Aromaten begünstigt, die durch kurze Diffusionswege zum Zeolithen aus den Olefinen gebildet werden. Gleichzeitig wird durch die ständige Umwandlung das Gleichgewicht so verschoben, dass ein weiterer Umsatz von CO₂ begünstigt wird. Die höchste Selektivität zu Aromaten mit 50 % wurde bei einem CO₂-Umsatz von 33 % erreicht. Dabei wird

³⁹ Fe@C steht für einzelne Eisenatome, die in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet sind.

CO als Nebenprodukt gebildet, die Selektivität hierzu liegt bei 13 % (die restlichen 35 % bestehen aus nicht-aromatischen C₅₊-Komponenten). Typische Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 320 °C und ein Druck von 30 bar. Die Gaszusammensetzung H₂:CO₂ beträgt 3:1 mit einem geringen Teil Argon.

Die Synthese von Aromaten durch Hydrierung von CO₂, hauptsächlich zu Benzol, Toluol, Xylol und Mesitylen, gelang (Wang et al. 2014) mit Hilfe von Fe/Fe₃O₄-Nanopartikeln bei Temperaturen von 380–540 °C. Nanokatalysatoren besitzen besondere Eigenschaften wie z. B. ein großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Gleichzeitig ist der katalytisch aktive Fe-Kern aufgrund der Fe₃O₄-Hülle vor Oxidation geschützt und somit besonders robust. Je nach Temperatur liegt die Selektivität der Reaktion über das Intermediat Kohlenstoff-Suboxid (C₃O₂) für Benzol bei 30–50 % und für Toluol bei 25–35 %, Xylole und Mesitylen entstehen nur in geringen Mengen; als Nebenprodukte werden zudem Propan und Butan gebildet.

6.3.2.1 Umweltaspekte

Umweltaspekte der IER für die FTO-Synthese zu Benzol sind in Tabelle 62 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Wang et al. 2014, 2020; Weber et al. 2021; Xu et al. 2018; Zhang et al. 2017). Zu Abfällen, Recycling, Emissionen, Rohstoffverbrauch, Energiebedarf und -effizienz liegen allerdings keine Informationen vor.

Tabelle 62: Umweltaspekte der IER für die Fischer-Tropsch-zu-Aromaten-Synthese (FTA) bezogen auf Benzol.

Kriterium	Fischer-Tropsch zu Aromaten	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	1–2	-	
Prozess-Parameter	400 °C, 50 bar 320 °C, 15 bar 250 °C, 20 bar 320 °C, 30 bar 380–540 °C, 1 bar	Reaktionsbedingungen für optimales Verhalten der verschiedenen Katalysatoren	(Zhang et al. 2017) (Xu et al. 2018) (Weber et al. 2021) (Wang et al. 2020) (Wang et al. 2014)
Abfälle	k. A.	Nicht verwertbare Nebenprodukte (diverse Alkane)	
Abwasser	k. A.	-	
Recycling	k. A.	Unreagiertes CO / CO ₂	
Emissionen in Luft	k. A.	Abhängig davon, ob leichte Gase verbrannt werden	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	Stöchiometrisch: 2,15 kg CO / kg Benzol 0,23kg H ₂ / kg Benzol oder 3,38 kg CO ₂ / kg Benzol 0,38 kg H ₂ / kg Benzol	CO-/CO ₂ -Umsatz / Aromatenausbeute verschiedener Katalysatoren: CO: 55 % / 25,7 % CO: 86 % / 24 % CO: 47 % / 18 %	(Zhang et al. 2017) (Xu et al. 2018)

Kriterium	Fischer-Tropsch zu Aromaten	Kommentare	Quelle
		CO ₂ : 33 % / 50 % CO ₂ : 30–50 % / 55–85 %	(Weber et al. 2021) (Wang et al. 2020) (Wang et al. 2014)
Energiebedarf	k. A.	-	
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	-	
Energieeffizienz	k. A.	Nicht berechenbar	

6.3.2.2 Treibhausgasneutrale Route

Für eine THG-neutrale Route müsste der „Rohstoff“ Synthesegas z. B. aus CO₂ und Elektrolysewasserstoff mit erneuerbaren Energien erzeugt oder CO₂ und H₂ direkt genutzt werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischem Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

6.3.2.3 Fazit

Die große Herausforderung für alle beschriebenen FTA-Systeme liegt in der Eingrenzung des noch sehr breiten Produktspektrums. Neben den gewünschten Aromaten entstehen weiterhin (gasförmige und flüssige) Paraffine und Olefine mit unterschiedlichen Kettenlängen, sowie CO₂ und Methan, welche als Treibhausgase nicht einfach in die Atmosphäre entlassen werden sollten. Eine Aufarbeitung der Produktgemische durch destillative Verfahren (vgl. Abbildung 54) und andere Methoden (z. B. Xylol-Isomerisierung oder effizientere Trennverfahren) muss der FTA aller Wahrscheinlichkeit nach angeschlossen werden. Die Wirtschaftlichkeit der Verfahren wird dann davon abhängig sein, ob die jeweiligen Produkte in den erzeugten Mengen vermarktet werden können oder das Produktspektrum auf einige wenige Wertprodukte eingeschränkt werden kann. Für die Herstellung von Aromaten in Deutschland hat die FTA in naher Zukunft keine Relevanz.

6.4 Elektrisch beheizte Steamcracker

Eine Technik zur Minderung von SC-Emissionen ist die Elektrifizierung von Steamcrackern. Dabei soll der eigentliche Prozess – das Cracken des Feedstocks bei hohen Temperaturen – nicht wie bisher mit fossilen Brennstoffen beheizt, sondern die Prozesswärme durch eine elektrische Beheizung zugeführt werden.

Ankündigungen zur Entwicklung elektrischer SC kamen 2019 von BASF, SABIC und Linde, die ihre kombinierte Expertise zur Realisierung eines solchen Projektes bündeln wollten (Davis 2019). Ein Jahr später gründeten BASF, Borealis, BP, LyondellBasell, Sabic und TotalEnergies das Konsortium „Cracker of the Future“, um gemeinsam nach Wegen zur Nutzung erneuerbarer Energien anstatt fossiler Brennstoffe für Steamcracker zu suchen (OGCI 2020; Ottewell 2021). Ebenso kündigten Dow und SHELL an, die Entwicklung elektrischer Cracker zu erforschen und zu entwickeln und nahmen 2022 eine experimentelle Einheit in den Niederlanden in Betrieb (Bailey 2022; SHELL 2020). Die 40 in Europa installierten Steamcracker produzieren jährlich eine THG-Menge in Höhe von 31 Millionen Tonnen CO₂, wobei ein Großteil der Emissionen aus der Energiebereitstellung resultiert (OGCI 2020). Laut Pressemitteilungen von BASF sollen die elektrischen Cracker die Treibhausgasemissionen um bis zu 90 % senken (BASF 2021a).

Die Firma Coolbrook arbeitet an der Entwicklung einer neuen Technik des Crackens, die sie „RotoDynamic Reactor“ (RDR) nennen (Coolbrook 2023). Die Technik erzeugt Wärme durch einen Rotor, der den Feedstock auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt, wobei kinetische Energie durch Schockwellen in Wärme bis 1.000 °C umgewandelt wird. Eine Demonstrationsanlage mit einer Kapazität von 400 kg / h ist 2022 in den Niederlanden in Betrieb genommen worden (Coolbrook 2022).

Als Ergänzung zur elektrischen Beheizung ist auch der Einsatz von „low-carbon“-Energieträgern wie Wasserstoff als Brennstoff für Crackeröfen geplant. Ein Projekt hierzu wird von INEOS in Antwerpen vorangetrieben (INEOS 2023b). INEOS will für einen Ethancracker Wasserstoff, der als Nebenprodukt beim Crackprozess anfällt, als Brennstoff nutzen. Ziel ist die viel geringere CO₂-Emission (0,29 t CO₂ / t Produkt) als der Benchmark europäischer Steamcracker (INEOS 2023a). Der neue Cracker soll auch Raum für eine CO₂-Abscheidung (CCS) sowie elektrisch betriebene Brennöfen bieten (Göbelbecker 2023). Mit „grünem“ Wasserstoff aus Elektrolyse würde die Technik CO₂-Emissionen reduzieren; im Vergleich mit einer direkten elektrischen Beheizung ist jedoch mit Effizienzverlusten zu rechnen. Der Ansatz wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

6.4.1 Stand der Entwicklung

Elektrisch beheizte Steamcracker sind bislang noch nicht großtechnisch im Einsatz. Laut (Oliveira und Van Dril 2021) ist noch keine Technologie verfügbar, um fossil beheizte Steamcracker auf industrieller Ebene zu ersetzen. Dies ist hauptsächlich den strengen Anforderungen der Temperaturprofile zur Erzeugung von HVCs in hohen Ausbeuten geschuldet (vgl. Kapitel 6.1). Der Bau einer 6 Megawatt Demonstrationsanlage wurde 2022 in Deutschland begonnen (BASF 2021a, 2022a), daher ist von einem TRL 5–6 auszugehen. Publikationen zum Thema, die Daten realer Produktionsanlagen bzw. Demonstrationsanlagen enthalten, existieren noch nicht. Das „Cracker of the Future“ Konsortium hat deshalb in der ersten Arbeitsphase eine Literatur- und Patentrecherche durchgeführt auf deren Basis ein über 200-seitiger Bericht zu möglichen geeigneten Techniken erarbeitet wurde (Ottewell 2021). Dieser Bericht ist allerdings nicht öffentlich zugänglich.

Ein frühes Patent zur Nutzung von elektrisch beheiztem Feedstock zur Beigabe in einen Steamcracker stammt von (Cahn und Angier 1972). Durch die elektrische Beheizung von Methan

im Lichtbogen wird dieses zu Wasserstoff, Acetylen und anderen Kohlenwasserstoffen gespalten. Wird dieser heiße Dampf zusätzlich zu Naphtha in den Steamcracker geleitet, so erhöht sich die Ausbeute der gewünschten Kohlenwasserstoffe. Allerdings wird dort nicht die Elektrifizierung des SC-Reaktors selbst in Betracht gezogen.

Ein neueres Patent wurde von der Firma Linde angemeldet. Es beschreibt eine Einrichtung und ein Verfahren zum indirekten Heizen eines Fluides in einer Rohrleitung mit Drehstrom (Eder 2020). Damit wäre die Technik prinzipiell dazu geeignet Steamcracker, genauer gesagt den Feedstock innerhalb der Rohre zu beheizen.

Generell werden in der Industrie verschiedene elektrische Beheizungstechniken angewendet. Diese lassen sich unterteilen in indirekte Heizungen (z. B. Heizkessel) durch Nutzung von elektrischem Strom / Widerstand und direkte elektromagnetische Heizungen (Induktion oder dielektrisch). Direkte Beheizung erzeugt die Wärme innerhalb des Materials, ohne dass ein Medium zum Wärmetransfer benötigt wird, indirekte Beheizung erfolgt außerhalb des Materials und benötigt ein Medium zum Wärmetransfer (Schüwer und Schneider 2018).

Bekannte Techniken umfassen Widerstandsheizungen (200–1.800 °C), Lichtbogenöfen (1.200–3.000 °C), Infrarotlicht (300–2.600 °C), Mikrowellen (100–1.300 °C) und Induktion (100–2.500 °C). Keine der bisher in der Industrie etablierten Techniken wurde bisher in großem Maßstab in Steamcrackern angewendet (Oliveira und Van Dril 2021).

Prinzipiell können Widerstandsheizungen und Lichtbogenöfen flexibel betrieben werden und somit an Schwankungen des Strompreises bzw. an die Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom angepasst werden. Heutige Steamcracker sind auf einen konstanten Betrieb ausgelegt, da das Aufheizen bzw. Abkühlen eines Reaktors etwa 3–5 Tage dauert; ein Teillastbetrieb ist in gewissen Grenzen möglich. Lichtbogenöfen erzeugen Temperaturen weit oberhalb der für die Pyrolyse benötigten 850 °C und sind deshalb nicht ideal für den Einsatz in SC.

Widerstandsheizungen hingegen lassen sich einfach automatisieren, benötigen wenige Wartungsarbeiten, liefern einen gleichmäßigen Energiedurchfluss durch das zu erhitzende Medium und lassen sich flexibel installieren sobald eine modulare Bauweise etabliert wird. Dies macht sie zu besonders interessanten Kandidaten, um gasbeheizte Öfen zu ersetzen (BZE 2018).

6.4.2 Elektrischer Energiebedarf

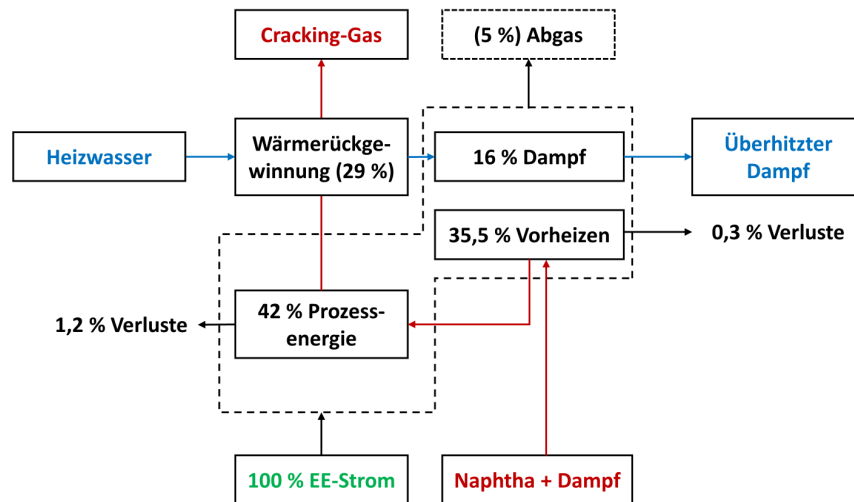
Auch wenn bisher keine Daten aus realen Anlagen und Demonstrationsprojekten verfügbar sind, kann der Energiebedarf für einen elektrisch betriebenen Steamcracker abgeschätzt werden. Dafür werden Wärmebedarfe aus klassisch mit Gas beheizten Steamcrackern herangezogen (vgl. Kapitel 6.1.3.4).

Basierend auf dem allgemeinen Aufbau eines Steamcrackers (siehe Kapitel 6.1) wird Wärme in verschiedenen Bereichen benötigt (Abbildung 57): Von der bereitgestellten Wärme werden bei dem von (Zimmermann und Walzl 2009) betrachteten Beispiel eines Naphtha-Crackers 35,5 % dazu verwendet den Feedstock vorzuheizen. 42 % der Wärme sind nötig um die Reaktions- und Prozesswärme bereitzustellen, weitere 16 % werden genutzt um überhitzten Dampf zu erzeugen. Über die Außenwände des SC gehen ca. 1,5 % der Wärme durch Abstrahlung und die verbleibenden 5 % als Abgaswärmeverlust aus der Ofenfeuerung verloren. „Neue“ Anlagen sind auf eine thermische Effizienz von 93–95 % ausgelegt (Zimmermann und Walzl 2009).

Für einen elektrischen SC, der keine Brennstoffe verwendet, können die Abgaswärmeverluste vernachlässigt werden, wodurch sich die Energieeffizienz von 93,5 % auf 98,5 % erhöhen könnte (Oliveira und Van Dril 2021). Dabei wird nicht angenommen, dass Wärmeverluste durch Abstrahlung in elektrischen Crackern reduziert werden können. Im nicht-regulären Betrieb

entstehen weitere Energieverluste bzw. Feedstockverluste durch das Abfackeln von Gasen, durch das Entkoken der Brennkammer oder andere Störungen.

Abbildung 57: Verteilung der Wärme und Stoffströme in einem Steamcracker. Der Wärmeverlust durch Abgase wird im elektrischen SC um 5 % verringert.



EE: Erneuerbare Energien. Quelle: Nach (Oliveira und Van Dril 2021; Zimmermann und Walzl 2009).

Ein kritischer Punkt in dieser Betrachtung ist die Erzeugung von überhitztem Dampf. Dieser wird normalerweise auch durch Wärmerückgewinnung aus den heißen Abgasen erzeugt. Fallen diese durch eine Elektrifizierung der SC weg, wäre damit die Verfügbarkeit von überhitztem Dampf beeinträchtigt. Aus diesem Grund nehmen (Oliveira und Van Dril 2021) an, dass die Erzeugung von überhitztem Dampf in elektrischen SC ebenfalls elektrisch erfolgt. Eine andere Effizienzmaßnahme ist der Austausch dampfbetriebener durch elektrische Kompressoren. Auf diese Art würde der Bedarf von Dampf an einem Standort verringert und zusätzliche Elektrifizierungspotenziale genutzt werden, ohne dass eine Verringerung der Dampfverfügbarkeit negative Auswirkungen auf die Gesamtproduktion am Standort hätte.

Für zwei Steamcracker von SABIC mit einer Kapazität von 477 bzw. 858 MW thermischer Leistung und einem Brenngasbedarf von 13,5 bzw. 17,5 PJ pro Jahr schätzen (Oliveira und Van Dril 2021) die elektrische Heizleistung auf 400 bzw. 519 MW und den elektrischen Energiebedarf auf 12,8 bzw. 16,6 PJ pro Jahr. Dies entspricht einem elektrischen Energiebedarf von 7,1 MWh / t Ethylen. Warum die elektrische Heizleistung des zweiten Crackers (519 MW) deutlich unterhalb der Ausgangsleistung (858 MW) liegt, kann nicht durch die Effizienzsteigerung erklärt werden und wird nicht näher erläutert.

In (Layritz et al. 2021) wurde ein mathematisches Modell für einen elektrischen SC entwickelt. Der Ansatz geht von einem Ersatz des thermischen Wärmebedarfs durch eine äquivalente Menge Strom aus (d. h. ohne die von (Oliveira und Van Dril 2021) berücksichtigte Reduktion des Abgas-Wärmeverlustes). Basierend auf Daten von (Zimmermann und Walzl 2009) sowie (Ren et al. 2006) und (Worrell et al. 2000) entspricht die elektrische Energie zur Beheizung der eingebrachten Gesamtenergiemenge, abzüglich dem elektrischen Energiebedarf eines fossilen SC. Dies sind in (Layritz et al. 2021) 6,78 MWh / t Ethylen. Der Gesamtenergiebedarf beläuft sich damit auf 6,99 MWh / t Ethylen zur Verarbeitung von 3,58 t Naphtha / t Ethylen, davon 0,21 MWh / t Ethylen für elektrische Pumpen, Kompressoren und die Destillation.

Aus Daten der Internationalen Energieagentur (IEA 2007) geht hervor, dass das Cracken von Naphtha zwischen 6,9 und 11,1 MWh / t Ethylen an Energie benötigt (siehe Tabelle 44).

Dementsprechend bewegen sich die von Layritz et al. geschätzten Energiebedarfe im Bereich hoher Effizienz. Wird Ethan als Feedstock verwendet, so sinkt der Energiebedarf bezogen auf Ethylen durch die höhere Ausbeute an Ethylen auf bis zu 4,1 MWh / t Ethylen (dafür weniger Ausbeute anderer HVCs), Gasöl als Feedstock benötigt mehr Energie (11,1–13,9 MWh / t Ethylen). In diesen Daten sind allerdings keine etwaigen Verbesserungen der Effizienz durch ausbleibende Wärmeverluste der Abgase berücksichtigt, da sie sich auf fossile SC beziehen.

6.4.3 Zusammensetzung und Mengenpotenzial leichter Gase

Bei einer Elektrifizierung von Steamcrackern in Deutschland bei sonst gleichbleibendem Betrieb würden eine große Menge leichter Brenngase verfügbar, welche nicht mehr zur Beheizung der Steamcracker verwendet werden könnten. Zunächst wird abgeschätzt welche Mengen bzw. Mengenpotenziale leichter Gase durch eine SC-Elektrifizierung in Deutschland frei würden. In Kapitel 6.4.4 werden dann alternative Umwandlungs- und Nutzungsmöglichkeiten der leichten Gase diskutiert.

In Deutschland existieren laut (Petrochemicals Europe 2021) im Jahr 2019 elf Steamcracker an acht verschiedenen Standorten mit einer Gesamtproduktionskapazität von 4,442 Mt Ethylen im Jahr (Tabelle 63). Die Auslastung der Steamcracker in Europa lag im Jahr 2019 bei insgesamt 82 %, in Deutschland entspricht dies einer Produktionsmenge von ca. 3,664 Mt Ethylen. Diese Angaben liegen unterhalb der in (VCI 2020) angegebenen installierten Kapazität von 5,751 Mt und einer Produktionsmenge von 4,524 Mt Ethylen im Jahr 2019 (Tabelle 64). Destatis sowie die Eurostat-Datenbank geben für das Jahr 2019 ebenfalls eine Produktionsmenge von 4,524 Mt Ethylen an, wobei keine Aufschlüsselung nach Produktionsarten angegeben ist (Destatis 2021; PRODCOM 2021).

Tabelle 63: Installierte Steamcracker-Kapazität in Deutschland (2019) laut Petrochemicals Europe.

Standort	Firma	Kapazität (kt Ethylen / a)
Böhlen	DOW	565
Burghausen	OMV	450
Gelsenkirchen	BP	1.073
Heide	Klesch	110
K-Worringen	INEOS Olefins	946
Ludwigshafen	BASF	220
Ludwigshafen	BASF	400
Münchsmünster	LyondellBasell	400
Wesseling	LyondellBasell	305
Wesseling	LyondellBasell	735
Wesseling	SHELL	310
Gesamt		4.442

Quelle: (Petrochemicals Europe 2021).

Tabelle 64: Installierte Ethylen-Kapazität und Ethylen-Primärproduktion /-Produktionszahlen in Deutschland (2015–2019) laut VCI (in 1.000 t).

Jahr	2015	2016	2017	2018	2019 ¹
Kapazität	5.594	5.681	5.753	5.751	5.751
Petrochemische Primärproduktion	4.938	5.149	5.234	4.659	4.303
Produktionszahlen	5.134	5.156	5.200	4.764	4.524

¹ Neue statistische Abgrenzung. Quelle: (VCI 2020).

Die von Petrochemicals Europe und VCI veröffentlichten Statistiken geben zwar die Kapazität der in Deutschland installierten Steamcracker wieder und Petrochemicals Europe auch die Menge der verwendeten Feedstocks, allerdings werden die Feedstocks nicht länder- und anlagenspezifisch aufgeschlüsselt. Daher wird als vereinfachende Annahme davon ausgegangen, dass die in Deutschland eingesetzten Feedstocks äquivalent der europäischen Feedstock-Zusammensetzung sind.⁴⁰ Für das Jahr 2019 sind dies 5,4 % Ethan und Raffineriegase, 24,8 % Propan, Butan und verflüssigtes Propan (LPG), 62,8 % Naphtha, 3,8 % Gasöl und 3,3 % C4- und andere Kohlenwasserstoffe (vgl. Abbildung 50).

Als Produkte entstehen wie bereits in Kapitel 6.1.3.1 beschrieben Olefine und Aromaten, Pyrolysebenzin und Pyrolyseöl sowie leichte Gase. Die Zusammensetzung der Produktfraktionen für verschiedene Feedstocks wurde in Abbildung 51 gezeigt. Obwohl die Produktzusammensetzung entscheidend durch das Temperaturprofil im SC beeinflusst wird, wird vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Verteilung durch eine elektrische Beheizung nicht ändert. Dementsprechend produziert ein SC, welcher mit Ethan und Raffineriegasen betrieben wird 73,7 % Ethylen und 19,7 % leichte Gase. Mit Naphtha als Feedstock werden hingegen nur 28,1 % Ethylen und 22,6 % leichte Gase erzeugt (Zimmermann und Walzl 2009). Im europäischen Mix (2018) beträgt der Produktionsanteil für Ethylen insgesamt 36,4 % und der für leichte Gase 21,6 % (ifeu, Steamcracker- und Raffineriemodell).

Die Menge der produzierten leichten Gase lässt sich somit berechnen, indem die jeweiligen Anteile der Feedstocks mit den entsprechenden Produktionsmengen Ethylen und denen der leichten Gase ins Verhältnis gesetzt werden. Als Berechnungsgrundlage dienen die von (Petrochemicals Europe 2021) abgeleiteten Produktionsmengen und die in Abbildung 51 gezeigten Produktverteilungen. Rückgeführte Mengen von Ethan und Propan sind hier bereits eingerechnet.

⁴⁰ Naphtha und Rohölderivate lassen mit einem Anteil von 71,5 % der Rohstoffbasis der organischen Chemie auf einen höheren Anteil von Naphtha in Deutschland im europäischen Durchschnitt schließen (VCI 2022b).

Tabelle 65: Menge und Energiegehalt der in Deutschland erzeugten leichten Gase, die bei einer Elektrifizierung von SC anders als zur Beheizung des Steamcrackers genutzt werden könnten sowie daraus resultierender Energiebedarf, der elektrisch zugeführt werden müsste.

SC-Feedstock	Anteil Feedstock	Anteil Ethylen		Anteil Brenngase		LHV Brenngas (GJ/t)	Strombedarf als Ersatz für Brenngas	
	(%)	(%)	(kt)	(%)	(kt)		(TJ)	(GWh)
Ethan / Raffineriegase	5,4	73,7	197	19,7	53	84,13	4.423	1.229
Propan / Butan / LPG	24,8	46,5	907	23,4	457	53,74	24.547	6.819
Naphtha	62,8	28,1	2.300	22,6	1.853	52,42	97.124	26.979
Gasöl	3,8	27,4	140	10,2	52	52,73	2.750	764
C ₄ + Andere	3,3	42,8	120	20,8	58	52,63	3.071	853
Gesamt	100,0	35,6	3.664	22,1	2.473		131.915	36.643

Quelle: Eigene Berechnungen, (PlasticsEurope 2021) und (Zimmermann und Walzl 2009).

Insgesamt wurden 2019 in Deutschland nach eigenen Berechnungen – basierend auf den Angaben von Petrochemicals Europe für die durchschnittliche Feedstockzusammensetzung in Europa – 2,473 Mt leichte Gase produziert, die innerhalb der Steamcracker als Brenngase zur Beheizung verwendet wurden (Tabelle 65). Der Hauptteil stammt aus SC mit Naphtha als Feedstock, ein weiterer großer Teil aus den Propan-Crackern. Bemerkenswert ist, dass das Verhältnis von produzierten leichten Gasen zu Ethylen insgesamt bei ca. 2:3 liegt (bei Aggregation über alle Feedstocks).

Die Brenngase besitzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen verschiedene Heizwerte (LHV), meist im Bereich zwischen 52 und 54 GJ / t. Lediglich bei den Ethan-Crackern liegt der Heizwert mit 84 GJ / t höher, da hier größere Anteile Wasserstoff im Produktgas vorliegen (PlasticsEurope 2021). Die Menge der Brenngase entspricht einer Wärmeenergie von insgesamt 131.915 TJ bzw. 36.643 GWh elektrischer Energie. Der korrespondierende Energiebedarf der Ethan- und Propancracker liegt bei 22–27 GJ / t Ethylen und bei ca. 42 GJ / t Ethylen für den Naphtha-Cracker. Damit entsprechen die Energiebedarfe den in (Layritz et al. 2021) und (IEA 2007) angegebenen Wärmebedarfen.

Die Zusammensetzung der hier als Brenngas bzw. leichte Gase zusammengestellten Produktfraktion ist abhängig vom eingesetztem Feedstock. Bestandteile sind Wasserstoff (H₂), Methan (CH₄), Acetylen (C₂H₂), Ethan (C₂H₆), Propin (C₃H₄), Propan (C₃H₈), Vinylacetylen (C₄H₄) und Butan (C₄H₁₀) sowie Kohlenmonoxid (CO) und geringe Mengen Schwefelwasserstoff (H₂S). Die Anteile der wichtigsten leichten Gase am Produktgas sind in Tabelle 66 angegeben. Dies sind vor allem Wasserstoff beim Ethan-Cracker sowie die Alkane von Methan bis Butan.

Beim Cracken von Ethan im Gas-Cracker verbleibt hauptsächlich Ethan im Produktgas, da der Umsatz mit 67–70 % aufgrund der hohen Stabilität des Moleküls etwas geringer ausfällt. Dieses wird in den Gas-Cracker zurückgeführt (Zimmermann und Walzl 2009). Verbleibende Bestandteile des Brenngases sind damit Methan und Wasserstoff.

Beim Cracken von Propan verbleiben bei einem Umsatz von 90–93 % ca. 10 % Propan. Dieses wird ebenfalls zurückgeführt, sodass auch hier die Hauptbestandteile des Brenngases Methan

und ein geringer Anteil Ethan und Wasserstoff sind. Gleichmaßen liefert das Cracken von Naphtha, Gasöl und anderen schweren Feedstocks zu großen Teilen Methan und zu kleinen Teilen Ethan und Wasserstoff als Brenngase (s. Tabelle 66).

Tabelle 66: Anteil der wichtigsten leichten Gase am gesamten Produktspektrum für verschiedene SC-Feedstocks (am Reaktoraustrag, ohne Rückführung).

Feedstock	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Ethan / Raffineriegase	4 %	3 %	34–35 %	0,1 %	0,2 %
Propan / Butan / LPG	1,5–1,7 %	22–23 %	2–3 %	10 %	<0,1 %
Naphtha	1 %	17 %	4 %	0,2 %	0,2 %
Gasöl	0,7 %	10–11 %	0,4 %	<0,1 %	<0,1 %
C ₄ + Andere	1 %	20 %	3–4 %	0,3 %	6 %

Quelle: Nach (Zimmermann und Walzl 2009).

Da sowohl Ethan als auch Propan in der Praxis nach der Separation in einem Recyclingschritt erneut dem Feedstock zugeführt werden, verbleiben als leichte Gase hauptsächlich Methan, etwas Wasserstoff und kleine Anteile diverser Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Produktfraktionen.

Tabelle 67: Berechnung des Anteils von Methan im Brenngas von Steamcrackern in Deutschland im Jahr 2019.

SC-Feedstock	Anteil Feedstock	Anteil Ethylen		Anteil Methan		Anteil Wasserstoff	
	(%)	(%)	(kt)	(%)	(kt)	(%)	(kt)
Ethan / Raffineriegase	5,4	73,7	197	3	8	4,0	11
Propan / Butan / LPG	24,8	46,5	907	23	448	1,5	29
Naphtha	62,8	28,1	2.300	17	1.391	1,0	82
Gasöl	3,8	27,4	140	11	56	0,7	4
C ₄ + Andere	3,3	42,8	120	20	56	1,0	2
Gesamt	100,0	35,6	3.664	17,6	1.959	1,3	128

Quelle: Eigene Berechnungen, (PlasticsEurope 2021) und (Zimmermann und Walzl 2009).

Der Anteil des Methans an der Gesamtmenge der leichten Gase liegt bei knapp 2 Mt für Deutschland im Jahr 2019 (Tabelle 67). Die in SC produzierte Menge Wasserstoff liegt bei etwa 128 kt. Methan und Wasserstoff liegen in der Regel als Gemisch innerhalb einer Produktfraktion vor (vgl. Abbildung 48), sodass für eine stoffliche Nutzung je nach Anwendung eine Separation der Stoffe erfolgen muss (s. Kapitel 6.4.4.1).

Würde der in Destatis angesetzte Wert von 4,524 Mt Ethylen als Berechnungsgrundlage herangezogen werden, so ergäbe sich ein Wert von insgesamt 3,0 Mt Brenngas, davon 2,4 Mt Methan und 158 kt Wasserstoff als Anteil leichter Gase (bei sonst unveränderten Parametern).

Ob das gesamte Potenzial von 2,0–2,4 Mt Methan und 128–158 kt Wasserstoff ausgeschöpft werden kann, wird von mehreren Faktoren abhängig sein. Bis 2045 könnten Steamcracker außer Betrieb genommen werden, wodurch die Kapazität insgesamt sinkt. Neu gebaute

elektrische Cracker könnten zudem darauf ausgelegt werden deutlich weniger leichte Gase zu bilden, da diese nicht mehr thermisch verwertet werden können und eine nachgelagerte Umwandlung zusätzliche Investitionskosten bedeuten würde. Ein Umbau fossil beheizter Cracker könnte auch dazu führen, dass sich Produktspektren ändern und mehr oder weniger leichte Gase anfallen.

Die berechneten Mengen von Methan und Wasserstoff können als grobe Annäherung betrachtet werden. Ein präziserer Wert ließe sich erreichen, wenn die in Deutschland verwerteten Feedstock-Anteile anstelle des europäischen Mix genutzt werden würden. Zudem könnten Informationen zur Feedstock- und Produktzusammensetzung der einzelnen Cracker bzw. Öfen zu einer weiteren Präzisierung gegenüber der Literaturdaten führen.

6.4.4 Umwandlungsmöglichkeiten leichter Gase, insbesondere Methan

Durch die Elektrifizierung von Steamcrackern können leichte Gase anstelle einer thermischen Verwertung auch anderweitig genutzt werden. In diesem Abschnitt werden einige der bereits behandelten Prozesse zur Umwandlung von Methan in andere grundlegende chemische Wertprodukte – Wasserstoff, Methanol und Olefine – hinsichtlich der Menge der daraus herstellbaren Chemikalien sowie des zusätzlichen Energieaufwands, der durch die Konversion von Methan zu leisten ist, betrachtet. Die (Zwischen)speicherung von Methan bedeutet einen zusätzlichen Aufwand und wird hier nicht betrachtet. Im (LVOC BREF 2017) haben nur drei Anlagen in Europa eine Speichermöglichkeit für Methan angegeben.

6.4.4.1 Separation von Methan und Wasserstoff

Nach der Auftrennung der verschiedenen Produktfraktionen im Steamcracker liegen Methan und Wasserstoff als Stoffe mit sehr niedrigen Siedepunkten (vgl. Abbildung 48) in der gleichen Fraktion vor. Für eine weitere Umwandlung ist es notwendig, diese voneinander zu trennen. Für die Separation von Methan und Wasserstoff existieren einige gängige Techniken, weitere befinden sich in Entwicklung (Vermaak et al. 2021).

In Tabelle 68 sind einige Eigenschaften gängiger Aufbereitungstechniken dargestellt (Liemberger et al. 2017; Liu und Zhang 2004; Takht Ravanchi et al. 2009). Im Produktgas der SC-Fraktion liegt H₂ meist in geringen Konzentrationen vor (<10 Gew.-%, vgl. Tabelle 66). Lediglich wenn Ethan als Feedstock genutzt wird, ist es Hauptbestandteil des Gases. Das Problem bei der Abtrennung ist, dass für eine Aufbereitung von Wasserstoff bereits ausreichend hohe Konzentrationen im Gasgemisch vorliegen müssen (>40 % für die DWA, >35 % in Membranverfahren und 15–80 % in cryogenen Verfahren).

Tabelle 68: Eigenschaften und Anforderungen gängiger H₂-Aufbereitungstechniken.

Eigenschaft	DWA	Membran	Cryogen
Min. Feed-Reinheit (Vol.-%)	>40	>25	15–80
Max. Produktreinheit H ₂ (Vol.-%)	>99,9	>98	ca. 97
Max. H ₂ -Rückgewinnung (%)	Bis zu 90	Bis zu 95	Bis zu 98
Eingangsdruck (bar)	10–70	14–138	14–83
Ausgangsdruck	Gleich Eingangsdruck	Deutlich geringer als Eingangsdruck	Gleich Eingangsdruck

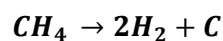
DWA: Druckwechseladsorption. Quelle: (Liemberger et al. 2017; Liu und Zhang 2004; Takht Ravanchi et al. 2009) nach (Vermaak et al. 2021).

In (Nordio et al. 2021) wird eine Technologie vorgeschlagen, die auch zur Abtrennung von Wasserstoff in geringen Konzentrationen von Methan aus dem Erdgasnetz verwendet werden kann. Dabei handelt es sich um Laboruntersuchungen für eine hybride Technik, welche zwei oder mehr der folgenden Module umfasst: Membran (Pd-Ag oder Kohlenstoff-Molekularsieb), Vakuumpumpe, elektrochemischer Wasserstoffkompressor, Temperaturwechseladsorption. Vier verschiedene Konfigurationen des Aufbaus werden dort diskutiert, die aus verschiedenen Komponenten aufgebaut sind, und mit Temperaturen von 400 °C und unterschiedlichen Drücken (Input-Seite 8–40 bar, 0,15–8 bar auf der Gegenseite der Membran) arbeiten. Für einen Gasstrom mit 10 Vol.-% Wasserstoff und einer Separationsrate von 25 kg H₂ pro Tag liegt der elektrische Energiebedarf zur Abtrennung bei 3,9–7,9 kWh / kg H₂ (bzw. 12,6 kWh / kg H₂ wenn nur der elektrochemische Kompressor genutzt wird). Eine Konfiguration mit zusätzlicher Beheizung benötigt insgesamt 17,5–19,2 kWh / kg H₂.

Generell ist der Energiebedarf für die Auftrennung von Wasserstoff und Methan abhängig vom benötigten Druck sowie der Zusammensetzung des Gasgemisches. Höhere Kompression bedeutet auch einen höheren Energiebedarf für Kompressoren und Pumpen. Außerdem sind Verluste der Gase, sowohl Wasserstoff als auch Methan, zu berücksichtigen, die sich auf die Gesamteffizienz einer Prozesskette auswirken. Im Falle von Methanverlusten bedeutet dies zudem weitere THG-Emissionen in Höhe von 30 kg CO₂-Äq. / kg Methan (IPCC 2013, 2021).

6.4.4.2 Methanpyrolyse

Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, kann Wasserstoff mit Hilfe der Methanpyrolyse aus Methan gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung lautet:



An dieser Stelle werden die Prozessparameter von (Geres et al. 2019) zugrunde gelegt (Tabelle 69), die auf Basis der Forschungsarbeiten an der Demonstrationsanlage der BASF (TRL 5–6) ermittelt wurden (Machhammer et al. 2016; Schneider et al. 2020a).

Aus dem in Kapitel 6.4.3 bestimmten Mengenpotenzial von 2,0–2,4 Mt Methan aus freiwerdenden leichten Gasen ließen sich durch Methanpyrolyse 0,45–0,54 Mt Wasserstoff herstellen. Als Koppelprodukt würden 1,47–1,76 Mt fester Kohlenstoff entstehen. Der Strombedarf beläuft sich auf 4,28–5,14 TWh.

Tabelle 69: Prozessparameter der thermischen Methanpyrolyse (Demonstrationsanlage BASF).

Parameter	Menge	Einheit
Methanbedarf (stöchiometrisch)	3,98	t CH ₄ / t H ₂
Methanverluste (zusätzlicher Bedarf)	0,5	t CH ₄ / t H ₂
Strombedarf	9,5	MWh / t H ₂
Kohlenstoff als Koppelprodukt	3,3	t C / t H ₂

Quelle: Nach (Geres et al. 2019).

6.4.4.3 Methanolsynthese aus Methan via Dampfreformierung

Das freiwerdende Methan kann auch über die Dampfreformierung zu Synthesegas umgesetzt werden (siehe Kapitel 3.1). Die Synthesegasroute ermöglicht damit wiederum die Herstellung diverser Chemikalien wie Methanol, Formaldehyd oder Ameisensäure auf etabliertem Wege. An dieser Stelle wird exemplarisch nur auf die Methanolsynthese eingegangen. Als Datengrundlage

dienen die von (Chen et al. 2019) ermittelten Prozessparameter einer LCA (Tabelle 70). Die Syntheseroute beinhaltet eine Dampfreformierung und Luftzerlegung für den Sauerstoff, die Reformierung von Kohlenwasserstoffen für eine höhere Syngas-Ausbeute, die Methanolsynthese und eine Destillation. Für die Dampfreformierung wird angenommen, dass Methan und Wasserstoff nicht aufgetrennt werden müssen, da Wasserstoff ohnehin als Produkt der Reformierung entsteht. Das Verhältnis von CO und H₂ im Reaktor muss dann entsprechend angepasst werden.

Aus 2,0–2,4 Mt Methan aus freiwerdenden leichten Gasen ließen sich durch eine Methanolsynthese insgesamt 4,1–4,9 Mt Methanol herstellen. Der Strombedarf beläuft sich auf 2,36–2,83 TWh.

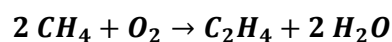
Tabelle 70: Prozessparameter der Methanolsynthese inklusive Methanreformierung (kommerzielle Anlagen in China).

Parameter	Menge	Einheit
Methan*	0,487	t / t Methanol
Sauerstoffbedarf*	0,203	t / t Methanol
Prozesswasser	14,6	t / t Methanol
Strombedarf (gesamt)	0,576	MWh / t Methanol

* Berechnet aus Volumen: 617 Nm³ Methan; 142 Nm³ Sauerstoff. Quelle: Nach (Chen et al. 2019).

6.4.4.4 Oxidative Kopplung von Methan (OCM)

Durch die oxidative Kopplung von Methan (OCM) lässt sich Ethylen erzeugen. Die Grundlagen der Technik wurden in Kapitel 6.2.4 beschrieben. Die Prozessparameter basieren auf Daten von (Layritz et al. 2021) und sind in Tabelle 71 gegeben. Da die Reaktion unter der Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet, ist es aus Sicherheitsgründen notwendig verbleibende Spuren von Wasserstoff aus dem Gemisch leichter Gase abzutrennen, um eine Knallgasreaktion zu unterbinden. Die OCM wurde in Kapitel 6.2.4 beschrieben, die vereinfachte Reaktionsgleichung lautet:



Aus 2,0–2,4 Mt Methan aus freiwerdenden leichten Gasen ließen sich durch die OCM insgesamt 0,38–0,46 Mt Ethylen herstellen. Als Koppelprodukt würden 3–3,6 kt Wasserstoff entstehen, 0,07–0,08 Mt Methan werden nicht umgesetzt und könnten zurückgeführt werden. In (Layritz et al. 2021) ist der Energiebedarf der OCM nur in Verbindung mit dem PtG-Prozess angegeben. Sowohl OCM- als auch PtG-Prozesse sind exotherm, es wird eine Wärmemenge in Höhe von 2–2,4 TWh (OCM+PtG) exportiert, der Strombedarf für Kompressoren und Pumpen (OCM+PtG) beläuft sich auf 0,42–0,5 TWh. Der Energiebedarf der OCM alleine würde unterhalb dieser ermittelten Werte liegen.

Tabelle 71: Prozessparameter der oxidativen Kopplung von Methan inklusive Methanisierung aus Wasserstoff und CO₂ (OCM+PtG).

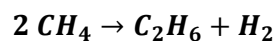
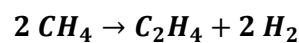
Parameter	Menge	Einheit
Ethylenausbeute	0,19	t Ethylen / t Methan
Strombedarf (OCM+PtG)	1,1	MWh / t Ethylen

Parameter	Menge	Einheit
Ethylen	1	t / t Ethylen
Methan	0,18	t / t Ethylen
Wasserstoff	0,008	t / t Ethylen
Abwärme	5,42	MWh / t Ethylen

Quelle: Nach (Layritz et al. 2021).

6.4.4.5 Nicht-Oxidative Kopplung von Methan (Non-OCM)

Durch die Non-OCM lassen sich Ethylen und Wasserstoff aus Methan herstellen. Die Grundlagen der Technik wurden in Kapitel 6.2.5 beschrieben. Die vereinfachten Reaktionsgleichungen lauten:



Für die Non-OCM wird angenommen, dass Methan und Wasserstoff nicht aufgetrennt werden müssen, da Wasserstoff ohnehin als Produkt der Non-OCM entsteht und keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Als Prozessparameter werden Material- und Energiebedarfe auf Basis einer LCA-Analyse von (Delikonstantis 2019) zugrunde gelegt (Tabelle 72). In der Arbeit werden zwei Fälle einer plasma-assistierten Methankopplung mit und ohne Verwertung der Abgasströme betrachtet, welche für die Material- und Energiebilanz jedoch keine große Rolle spielen. An dieser Stelle werden die Parameter des zweiten Falles mit der Verwertung der Abgase herangezogen.

Aus 2,0–2,4 Mt Methan aus freiwerdenden leichten Gasen ließen sich durch die Non-OCM insgesamt 0,7–0,8 Mt Ethylen herstellen. Als Nebenprodukte der Non-OCM würden 0,21–0,25 Mt reiner Wasserstoff, 0,14–0,17 Mt einer Mischung aus Methan und Wasserstoff (die weiter aufgetrennt werden könnten), 0,21–0,25 Mt Ethan mit einer Reinheit von 96 % und 0,07–0,08 Mt Ethan mit einer Reinheit von 84 % entstehen. Der Strombedarf beläuft sich auf 19,6–23,5 TWh.

Tabelle 72: Prozessparameter der plasma-assistierten Non-OCM (Prozessmodellierung).

Parameter	Menge	Einheit
Methanbedarf	2,85	t / t Ethylen
Strombedarf	28	MWh / t Ethylen
Ethylen (>99%)	1	t / t Ethylen
Wasserstoff	0,3	t / t Ethylen
Methan + Wasserstoff (32,5 : 67,5 v/v)	0,2	t / t Ethylen
Ethan (96 %)	0,3	t / t Ethylen
Ethan (84 %)	0,1	t / t Ethylen

Quelle: Nach (Delikonstantis 2019).

6.4.4.6 Fazit zu Umwandlungsmöglichkeiten von Methan

Zur Verarbeitung der leichten Gase, vornehmlich Methan, die bei einer Elektrifizierung von Steamcrackern anfallen, stehen verschiedene technische Verfahren zur Auswahl. Methan kann via Dampfreformierung zu Synthesegas umgewandelt und somit als Plattformchemikalie für die Synthese vieler organischer Grundchemikalien wie z. B. Methanol dienen. Auch die Herstellung von Wasserstoff mittels Methanpyrolyse sowie die Erzeugung von Ethylen mittels OCM sind technisch realisierbare Lösungen. Die Methanpyrolyse wird laut (Geres et al. 2019) ab 2040 in großem Maßstab technisch einsetzbar sein und würde dabei einen hohen zusätzlichen Energieaufwand bedeuten. OCM-Pilotanlagen existieren in den USA, in den letzten Jahren erschienen jedoch keine Neuigkeiten zur technischen Entwicklung. Ein großtechnischer Einsatz könnte bis 2030 oder 2040 erfolgen. Die Non-OCM wird aufgrund des niedrigen TRL noch nicht als praktikable Lösung erachtet, könnte in Zukunft jedoch an Bedeutung gewinnen.

Die maximal verfügbare Menge von Methan aus Steamcrackern beläuft sich auf ca. 2,0–2,4 Mt (Stand 2019). Daraus ließen sich:

- ▶ 0,45–0,54 Mt Wasserstoff und 1,47–1,76 Mt Kohlenstoff durch Methanpyrolyse, oder
- ▶ 4,1–4,9 Mt Methanol durch Dampfreformierung und Methanolsynthese, oder
- ▶ 0,38–0,46 Mt Ethylen durch OCM und weitere 0,07–0,08 Mt Wasserstoff, oder
- ▶ 0,7–0,8 Mt Ethylen durch Non-OCM und weitere 0,6–0,7 Mt Wasserstoff, Methan und Ethan erzeugen.⁴¹

Wird eine Elektrifizierung von Steamcrackern in Deutschland vorangetrieben, so wären für die stoffliche Nutzung an den jeweiligen Standorten entsprechende Anlagen zur Verarbeitung von Methan nötig. Alternativ könnte es genutzt werden um andere Prozesse bzw. Hochtemperaturprozesse zu beheizen und Erdgas zu substituieren. Oder Methan ließe sich nach einer entsprechenden Aufbereitung ins Gasnetz einspeisen.

6.4.5 Verbleib des Kohlenstoffs bei alternativer Nutzung der leichten Gase

Die Elektrifizierung der Steamcracker kann aus ökobilanzieller Sicht nicht separat betrachtet werden, sondern es muss immer die gesamte Prozesskette betrachtet werden, da sonst Emissionen und Umweltwirkungen aus dem System ausgelagert und möglicherweise vernachlässigt werden. Eine generelle Frage die sich daraus stellt, ist, ob die alternative Nutzung des aus den leichten Gasen gewonnenen Methans tatsächlich zu einer Minderung von Treibhausgasemissionen im gesamten Lebensweg der produzierten Stoffe führt. Sicherlich folgt aus der Elektrifizierung eine Reduktion der direkten THG-Emissionen der SC, da leichte Gase dort nicht mehr zur energetischen Verwertung verbrannt werden. Für den Verbleib des Kohlenstoffs sind dennoch einige Aspekte relevant:

1. Handelt es sich um fossilen oder biogenen / aus der Luft gewonnenen Kohlenstoff?
2. Wird der Kohlenstoff an anderer Stelle stofflich oder energetisch verwertet und substituiert er dort andere fossile Kohlenstoffquellen?
3. Führt die stoffliche Verwertung zu einer kurz- oder langfristigen Speicherung von Kohlenstoff?
4. Können durch die alternative Nutzung leichter Gase Stoffkreisläufe im Sinne einer Kreislaufwirtschaft geschlossen werden?

⁴¹ Die Mengendifferenz der Produkte bei OCM und Non-OCM zur eingesetzten Menge Methan resultiert aus den niedrigen Ausbeuten bzw. hohen Stoffverlusten der noch nicht weit ausgereiften Techniken.

Sofern der Kohlenstoff aus nachhaltigen biogenen bzw. erneuerbaren Quellen gewonnen wird, ist es aus ökobilanzieller Sicht zunächst unproblematisch an welcher Stelle im Kreislauf dieser wieder frei wird. Dies gilt allerdings nur bei einer Emission als CO₂. Vor allem Methan besitzt eine deutlich höhere Treibhausgaswirkung, sodass zuvor aus biogenen oder erneuerbaren Quellen aufgenommenes CO₂ durch eine Umwandlung in Methan zu zusätzlichen THG-Emissionen führen kann. Dies muss vor allem dort berücksichtigt werden, wo Methan erzeugt, eingesetzt oder umgewandelt wird – auch bei der Verwertung leichter Gase aus dem Steamcracker. Eine Verbrennung von Methan gegenüber einer Emission in die Luft ist daher in jedem Fall vorzuziehen.

Wird der Kohlenstoff an anderer Stelle energetisch verwertet, so sollte darauf geachtet werden, dass die Effizienz und der Nutzungsgrad mindestens gleichwertig oder höher als beim SC sind sowie keine zusätzlichen Emissionen durch den Transport der Energieträger oder durch Leckagen entstehen.

Im Hinblick auf die stoffliche Verwertung leichter Gase spielt der Lebensweg des Produktes und insbesondere das Lebensende (EoL) des Produktes die entscheidende Rolle. Viele chemische Produkte, seien es kurzlebige oder langlebige Kunststoffe, werden am EoL bisher thermisch verwertet. So wird die Emission des Kohlenstoffs als CO₂ zwar hinausgezögert, jedoch nicht verhindert. Stammt der Kohlenstoff aus biogenen oder erneuerbaren Quellen, so schließt sich an dieser Stelle ein Kreislauf, wobei die CO₂-Aufnahme durch biologische Prozesse wie das Pflanzenwachstum einiges an Zeit beansprucht bis die Bilanz wieder ausgeglichen ist.⁴²

Entlang einer chemischen Wertschöpfungskette ist es durch das chemische Gleichgewicht und dem ständigen Vorhandensein von Oxidationsreaktionen zudem nahezu unvermeidbar, dass ein kleiner Teil der stofflich genutzten Produkte entlang seines Lebensweges in irgendeiner Form energetisch verwertet wird und als CO₂-Emission in die Atmosphäre gelangt (Layritz et al. 2021).

Im Sinne einer Kreislaufwirtschaft ist es äußerst sinnvoll, Wertprodukte bereits vor ihrem EoL und der dort möglichen Umwandlung zu CO₂ einer weiteren Wertschöpfungskette zuzuführen, da die Herstellung und Gewinnung von CO₂ (und H₂) besonders energieintensiv ist. Die meisten Formen des mechanischen und chemischen Recyclings sind jedoch noch nicht so weit entwickelt, dass vollständig geschlossene Stoffkreisläufe möglich wären.

6.5 Alternative Feedstocks

Der Steamcracking-Prozess basiert – wie in Kapitel 6.1.3.1 dargestellt – hauptsächlich auf fossilen Feedstocks. Dies bedeutet, dass zum einen die Energiebereitstellung mit hohen THG-Emissionen verbunden ist, da leichte Gase zur Beheizung der Cracker verbrannt werden und damit fossiles CO₂ gebildet und emittiert wird. Zum anderen gelangt eine große Menge fossilen Kohlenstoffs in Form verschiedener Feedstocks und Produkte zunächst in die Technosphäre und später über verschiedene Wege (z. B. Verbrennung, Deponierung oder als Abfall) auch in die Umwelt. In diesem Kapitel wird vor allem der zweite Aspekt aus der Rohstoff-Perspektive genauer betrachtet.

⁴² Methodische Herangehensweisen an zeitabhängige THG-Emissionen und dynamische LCA wurden unter anderem von (Levasseur et al. 2010; Pigné et al. 2020) beschrieben. Eine allgemeine Auffassung ist, dass sich verzögerte Emissionen positiv auf die Klimabilanz eines Produktes auswirken. (Ramirez et al. 2020) führen allerdings an, dass später entstandene Emissionen ein stärkeres Gewicht bezüglich der kumulierten THG-Emissionen einnehmen und daher von größerer Relevanz für den Klimawandel sind.

Durch die Umstellung der Steamcracker auf alternative Feedstocks könnten die Produkte defossilisiert und auf regenerativer Basis hergestellt werden. Als alternative Feedstocks stehen dafür potenziell verschiedene Rohstoffe und Materialien zur Verfügung:

1. Kunststoffabfälle, die durch geeignete Verfahren wie z. B. die Pyrolyse zu Feedstocks für den Steamcracker umgewandelt werden. Dadurch werden Stoffkreisläufe in Zukunft stärker als bisher geschlossen und Abfallmengen reduziert.
2. Synthetisch hergestellte Steamcracker-Feedstocks wie beispielsweise synthetisches Naphtha aus der Fischer-Tropsch-Synthese. Diese können mit Synthesegas aus verschiedenen Quellen, beispielsweise aus erneuerbarem Methan oder der Kunststoff- / Biomassevergasung, betrieben werden oder aus der Luft und anderen Quellen abgeschiedenes CO₂ nutzen.
3. Verschiedene biogene Ausgangsmaterialien, die als Kohlenstoffbasis fungieren und durch geeignete Verfahren in Steamcracker-Feedstocks umgewandelt werden.

Für alle alternativen Feedstocks sind dabei zwei Kriterien von entscheidender Bedeutung:

1. Die technischen Anforderungen bezüglich der Zusammensetzung und Reinheit des Feedstocks, um im Steamcracker einsetzbar zu sein, sowie
2. die daraus erzeugbaren Produkte.

Daher wird zunächst auf die technischen Anforderungen von Steamcracker-Feedstocks eingegangen, bevor verschiedene alternative Feedstocks diskutiert werden (Kapitel 6.5.1). Eine Abschätzung welche Menge an Steamcracker-Produkten mit alternativen Feedstocks hergestellt werden kann, folgt in Kapitel 6.6.

In Bezug auf biogene Ausgangsmaterialien stellt sich darüber hinaus die Frage, ob diese auf der Produktion von Anbaubiomasse beruhen und damit in direkter Nutzungskonkurrenz mit Flächen für die Nahrungsmittelproduktion stehen, oder ob biogene Rest- und Abfallstoffe genutzt werden. Im Folgenden werden daher zunächst alle in der Literatur diskutierten biogenen Stoffe behandelt; im späteren Verlauf dann ausschließlich biogene Reststoffe, die keinerlei Flächennutzungs- und Nahrungsmittelkonkurrenz aufweisen. Nachhaltige Biomaspotenziale werden in Kapitel 6.7.2 behandelt.

6.5.1 Technische Anforderungen an den Feedstock

Die technischen Anforderungen eines Steamcrackers an den Feedstock beziehen sich vor allem auf die Reinheit der einzubringenden Stoffe bzw. auf die Einhaltung bestimmter Grenzwerte für verschiedene Elemente (Tabelle 73). Vor allem bei Rohöl handelt es sich um einen sehr komplexen Feedstock, sodass dieser in verschiedenen Aufbereitungsschritten innerhalb einer Raffinerie zunächst zu Naphtha (und anderen Produktfraktionen) verarbeitet wird und anschließend in den Steamcracker eingebracht werden kann.

Tabelle 73: Typische Spezifikationen für Steamcracker-Feedstocks bezüglich verschiedener Elemente.

Kontamination	Grenzwert (ppm max.)
Schwefel	500
Stickstoff	200
Sauerstoff	<1
Chlor	3
Blei	0,1

Kontamination	Grenzwert (ppm max.)
Eisen	0,001

Quelle: Nach (Van Geem und Kusenbergl 2021).

Je nachdem welcher (alternative) Feedstock verwendet wird, müssen verschiedene Aufbereitungs- und Optimierungsmethoden angewendet werden. Biogene Feedstocks besitzen beispielweise einen hohen Anteil an den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel aus Kohlenhydraten, Fetten und Aminosäuren. Kunststoffe wie PVC hingegen beinhalten Chlor. Im Folgenden werden kurz die gängigen Aufbereitungstechniken für Rohöl einer Raffinerie beschrieben, die auch auf alternative Feedstocks übertragbar sind. Ausführliche Literatur ist in (Gary et al. 2007a) aufgeführt.

6.5.1.1 Aufbereitung des Cracker-Feedstocks

Die Aufbereitung von Feedstocks, im Normalfall Rohöl, findet in den Raffinerien statt. Dort wird das Rohöl einer Reihe verschiedener Behandlungen unterzogen. Dazu gehört meist eine Entsalzung und Entschwefelung, die Entfernung von Säuren sowie eine Destillation zur Auftrennung der Produktfraktionen (Gary et al. 2007b).

Eine wichtige Möglichkeit zur Entfernung von Kontaminationen ist das sogenannte „Hydrotreatment“, also die Behandlung des Feedstocks mit Wasserstoff. Es ist ein Prozess, um Produkte zu stabilisieren, beispielweise durch Sättigen von Doppelbindungen zur Umwandlung von Olefinen in Paraffine. Zudem werden durch Hydrotreatment ungewünschte Elemente wie Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, Halogene und Spurenmetalle entfernt (Gary et al. 2007b).

Das Hydrotreatment ist ein katalytischer Prozess, der an Metalloxiden auf Basis von Cobalt und Molybdän (CoMo) oder Nickel und Molybdän (NiMo) abläuft. Der Feedstock wird dazu auf Temperaturen von rund 270–340 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen reagiert er mit Wasserstoff und bildet Schwefelwasserstoff (H₂S), Ammoniak (NH₃), gesättigte Kohlenwasserstoffe und freie Metalle. Das verbleibende paraffinische Öl wird von Schwefelwasserstoff und leichten Gasen abgetrennt und überschüssiger Wasserstoff in den Reaktor zurückgeführt. Auch der Gehalt an Aromaten kann durch Hydrotreatment reduziert werden. Entscheidend dazu ist der Wasserstoff-Partialdruck. Je höher der Druck, desto höher ist der Umsatz von Aromaten mit Wasserstoff zu Cycloalkanen. Der Prozessdruck liegt, je nach Betriebsweise, bei 0,7–20 bar (Gary et al. 2007b).

Der Wasserstoffbedarf für das Hydrotreatment ist demnach umso höher, je mehr Heteroatome und Aromaten im (alternativen) Feedstock vorliegen. Der Bedarf ist allerdings deutlich geringer (vgl. Kapitel 6.7.3.4), als die Feedstocks beispielsweise direkt aus CO₂ und Wasserstoff herzustellen (BKV, DECHEMA, Plastics Europe, VCI 2021).

6.5.1.2 Methoden zur Optimierung des Feedstocks

Neben der notwendigen Aufbereitung des Feedstocks kann dieser z. B. durch katalytisches „Hydrocracking“ mit Wasserstoff optimiert werden, um die Ausbeute der gewünschten Raffinerieprodukte weiter zu erhöhen. Hydrocracking ist ein Prozess, der im Unterschied zum Hydrotreatment, Einfluss auf den Siedepunkt des Feedstocks nimmt. Durch Hydrocracking werden langkettige und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zu kürzeren und bei tieferen Temperaturen siedenden Kohlenwasserstoffen gespalten. Darüber hinaus werden auch durch Hydrocracking Aromaten gesättigt und mehrkernige Aromaten zu einkernigen Cycloalkanen und diese wiederum durch Ringöffnung zu *iso*-Alkanen umgewandelt. Die Reaktionsbedingungen

liegen im Bereich von 290–400 °C und 8–15 bar. Als Katalysatoren kommen poröse Materialien wie Zeolithe zum Einsatz (Berger et al. 2003; Gary et al. 2007c).

Die Optimierung des Feedstocks zielt darauf ab, dass die Produktzusammensetzung stark von der eingebrachten Feedstock-Zusammensetzung abhängig ist. Da die verschiedenen Steamcracker meist auf einen gut lieferbaren oder vor Ort vorhandenen Feedstock eingestellt sind, führen regelmäßige und stärkere Änderungen in der Zusammensetzung zu einem hohen Ausbeuteverlust und weniger ökonomischen Betrieb (REF BREF 2015). Folglich könnte die Kombination verschiedener Optimierungsmethoden dazu genutzt werden, um für alternative Feedstocks eine – über die Zeit gesehen –homogenere Zusammensetzung bereitzustellen und Produktausbeuten zu erhöhen. Bei einer kompletten Neueinstellung von Steamcrackern, beispielsweise im Zuge der Elektrifizierung, könnten diese Anlagenteile zur weiteren Optimierung genutzt werden.

6.5.2 Recycelte Kunststoffe – Nutzung von Pyrolyseöl

Ein viel diskutierter Rohstoff zum Einsatz als Feedstock in Steamcrackern sind Pyrolyseöle aus der thermischen Zersetzung von Kunststoffabfällen. Kunststoffabfälle fallen in großen Mengen an und stehen im Vergleich zu potenziellen Feedstocks biogenen Ursprungs nicht in Konkurrenz zur Erzeugung von Nahrungsmitteln (s. Kapitel 6.5.4).

6.5.2.1 Abfallaufkommen und Recyclingquoten

Das Abfallaufkommen aller Kunststoffe in Deutschland betrug im Jahr 2019 rund 6,28 Millionen Tonnen, wobei 14,8 % davon bei der Produktion und Verarbeitung von Kunststoffen und 85,2 % als Endverbraucherabfälle – oder auch „Abfälle nach Gebrauch“ (engl.: „post-consumer waste“) – angefallen sind. Im gleichen Jahr wurden ca. 46 % des Gesamt-Abfallaufkommen an Kunststoffen werkstofflich (in geringen Mengen <1 % rohstofflich) genutzt und 53 % energetisch verwertet. 0,6 % der Kunststoffabfälle wurden deponiert oder „ohne hinreichende Auskopplung von Energie“ verbrannt. Zu berücksichtigen ist, dass hohe Recyclingquoten vor allem bei den eher unverschmutzten und sortenreinen Abfällen der Kunststoffherzeugung (82 %), der Kunststoffverarbeitung (94 %) und des gewerblichen Bereichs (47 %) erreicht werden, während lediglich 33 % der Kunststoffabfälle aus privaten Haushalten stofflich verwertet wurden (UBA 2021a).

Grundsätzlich wird eine weitere Steigerung in den Quoten zur stofflichen Verwertung angestrebt. Während eine thermische Verwertung den Nutzen von Wärme und Strom mit sich bringt, ermöglicht die stoffliche Nutzung die Fixierung und (potenziell weitere) Kreislaufführung von Kohlenstoff. Außerdem werden, bei Verbrennungsprozessen entstehende, umweltgefährdende Stoffe wie Dioxine, Flugasche sowie Schwefel- und Stickoxide vermieden (Fivga und Dimitriou 2018). In einer Neuerung des Verpackungsgesetzes ist festgelegt, dass im Jahr 2022 63 % der Kunststoffverpackungen werkstofflich verwertet werden müssen (UBA 2020a).

Laut (Seitz et al. 2020) steht ein Potenzial von 3,4 Mt Kunststoffen überwiegend polyolefinischer Herkunft aus Industrie und Haushalten zur stofflichen Nutzung zur Verfügung, welches aktuell thermisch verwertet wird.

Eine weitere Abfallquelle sind Altreifen. Der Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V. (wdk) gab an, dass im Jahr 2019 insgesamt 571.000 Tonnen Altreifen zur Weiterverwendung und Verwertung anfielen (wdk 2020). Davon wurden ca. 68 % stofflich recycelt oder runderneuert und 32 % zur thermischen Verwertung in der Zementindustrie genutzt. Die Verarbeitung von Altreifen zu Granulaten und Gummimehl macht mit 251.000 t den

größten Anteil der stofflichen Verwertung aus. Allerdings wird nicht angegeben welcher Anteil in die Pyrolyse fließt. Vermutlich ist dieser Anteil noch sehr gering und wird statistisch nicht erfasst.

6.5.2.2 Motivation

Ein rein mechanisches Recycling aller Kunststoffabfälle ist derzeit nicht möglich, da die heutigen Sammel- und Aufbereitungssysteme die Anforderungen bezüglich der (Sorten-) Reinheit nicht erfüllen. Kunststoffabfälle setzen sich aus verschiedenen Polymeren zusammen – vornehmlich Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylenterephthalat (PET) (UBA 2021a). Hinzu kommt, dass den Kunststoffen Additive wie Flammschutzmittel, Stabilisatoren und Färbemittel zugesetzt werden (Kusenberget al. 2020).

Die thermochemische Zersetzung der Polymere durch Pyrolyse und das anschließende Steamcracken zur Erzeugung von Grundbausteinen, die der petrochemischen Industrie zurückgeführt werden können, wird deshalb von verschiedenen Wissenschaftler*innen als eine vielversprechende Technologie für eine nachhaltige Kreislaufführung von fossilen Kohlenwasserstoff-Verbindungen angesehen (Fivga und Dimitriou 2018; Van Geem und Kusenberget al. 2021; Vollmer et al. 2020).

Neben der Möglichkeit zur Erzeugung hochwertiger Neumaterialien wird das thermochemische Recycling auch als eine sehr geeignete Möglichkeit zur Ausschleusung bzw. Zerstörung von Schadstoffen durch die Pyrolyse gesehen, die sich ansonsten beim mechanischen Recycling im Stoffkreislauf akkumulieren würden (Kusenberget al. 2020; Seitz et al. 2020).

6.5.2.3 Pyrolyseprozess

Die Pyrolyse ist ein Prozess zur Aufspaltung von Molekülketten durch Hitzeeinwirkung unter Sauerstoffausschluss. Die Produkte der Pyrolyse sind Kohle, kondensierbare Dämpfe und nicht kondensierbare Gase. Die kondensierbaren Dämpfe stellen den potenziell in Steamcrackern nutzbaren Anteil der Pyrolyseprodukte dar, während die entstehenden Gase häufig zum Heizen des Pyrolyse-Prozesses eingesetzt werden (Fivga und Dimitriou 2018; Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Der Pyrolyseprozess ist nicht Teil dieses Vorhabens und wird detailliert im laufenden Refoplan-Vorhaben „Abschätzung der Potenziale und Bewertung der Techniken des thermochemischen Kunststoffrecycling“ (FKZ 3720 34 302 0) des Umweltbundesamtes behandelt.

6.5.2.4 Praxisnahe Untersuchungen im Pilotmaßstab – Produktzusammensetzung nach der Pyrolyse von Kunststoffen zur Verwendung als Cracker-Feedstock

(Kusenberget al. 2020) und (Van Geem und Kusenberget al. 2021) haben mit Hilfe von verfahrenstechnischen Anlagen im Labormaßstab die Möglichkeiten untersucht, Post-Consumer Kunststoffabfälle durch die Erzeugung von Pyrolyseöl und die anschließende Aufspaltung im Steamcracker thermochemisch zu recyceln.

Im Vergleich zu fossilen, flüssigen Feedstocks sind störende und teils prozessschädigende Inhaltsstoffe in Pyrolyseölen aus Kunststoffabfällen meist in wesentlich höheren Konzentrationen enthalten. Vor allem Chlor aus PVC, aber auch andere Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Halogene und Metalle (z. B. aus Flammschutzmitteln) sind problematische Verunreinigungen für die Verwendung als Steamcracker-Feedstock (Kusenberget al. 2020; Roosen et al. 2020; Seitz et al. 2020; Van Geem und Kusenberget al. 2021).

Diese Inhaltsstoffe werden zum einen in die Steamcracker-Produkte überführt, was problematisch ist, da insbesondere für die Grundstoffe der Kunststoffherzeugung hohe Anforderungen bzgl. der Reinheit gelten. Zum anderen führen Chlorverbindungen und

organische Säuren zu Korrosion und Fouling in den Steamcrackeranlagen. In einer Pilotanlage haben (Van Geem und Kusenberg 2021) Post-Consumer Kunststoffabfälle pyrolysiert und anschließend mit analytischen Methoden untersucht. In Tabelle 74 sind die Ergebnisse der Untersuchungen und zum Vergleich typische Spezifikationen von Steamcracker-Feedstocks aufgeführt.

Tabelle 74: Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von Pyrolyseölen aus Kunststoffabfällen und Vergleich mit Spezifikationen für Steamcracker-Feedstocks.

Kontamination	Anteil in Pyrolyseöl aus gemischten Kunststoffabfällen in ppm	Typische Spezifikationen für Steamcracker-Feedstocks in ppm max.
Schwefel	Bis zu 1.700	500
Stickstoff	10.000	200
Sauerstoff	38.000	<1
Chlor	5.000	3
Blei	37	0,1
Eisen	99	0,001

Quelle: Nach (Van Geem und Kusenberg 2021).

Der Vergleich zeigt, dass die Kontaminationen des aus Kunststoffabfällen erzeugten Pyrolyseöls die Spezifikationen für Steamcracker-Feedstocks bei weitem überschreiten. Trotzdem sehen die Autoren in der Pyrolyse von Kunststoffen und dem anschließenden Einsatz des Pyrolyseöls in Steamcrackern die dominierende Technologie des Kunststoffrecyclings innerhalb der nächsten Dekaden. Für die praktische Umsetzung müssten zum einen erhebliche Aufwendungen zur Aufreinigung der Pyrolyseöle durch Hydrotreatment zur Entfernung von Heteroatomen erfolgen. Zum anderen besteht eine weitere Herausforderung darin, die Sammlung und Sortierung von Kunststoffabfällen weiter zu optimieren (Van Geem und Kusenberg 2021). Diese Abfälle stünden dann jedoch auch für das werkstoffliche Recycling zur Verfügung. Die Nutzungskonkurrenz wird in Kapitel 6.5.2.6 diskutiert.

Eine ähnliche Studie wurde von (Kaminsky 2016) durchgeführt. Die Pyrolyse von Kunststoffen in Flüssigbettreaktoren lässt sich demnach soweit optimieren, dass Ausbeuten von bis zu 90 % aliphatischer Verbindungen möglich sind. Die Pyrolysereaktionen laufen bei Temperaturen von 500–700 °C ab, welche durch den Einsatz von Lewis-Säuren wie Titan- oder Aluminiumchlorid um bis zu 100 °C gesenkt werden können.

In den Experimenten wurden je mehrere hundert Kilogramm verschiedener Kunststoffe und Kunststoffgemische pyrolysiert, darunter Polypropylen (PP), eine 1:1-Mischung von Polypropylen und Polyethylen (PE) sowie ein „realer Abfall“ bestehend aus Polypropylen und Polyethylen (95,8 %), Polystyrol (PS, 3 %) und Polyvinylchlorid (PVC, 0,2 %) (Kaminsky 2016)⁴³. Die Zusammensetzung der organischen Pyrolyseprodukte ist in Tabelle 75 gezeigt. Dabei fällt auf, dass ein Großteil der Produkte aus aromatischen Verbindungen besteht und in allen Fällen auch eine große Menge nicht kondensierbarer Gase. Zu Verunreinigungen bezüglich verschiedener Heteroatome und anderen Komponenten werden jedoch keine Aussagen getroffen.

⁴³ Anmerkung: Zum Erreichen von 100 % fehlt ein Prozentpunkt.

Tabelle 75: Pyrolyseprodukte (Gew.-%) von Polypropylen (PP), Mischungen aus Polyethylen (PE) und PP sowie „realem Abfall“ mit Pyrolysegas als Fluidisierungsgas in einer Demonstrationsanlage.

Temperatur (°C) Feedstock Durchsatz (kg)	740 PP 435	760 PP 330	710 PP:PE (1:1) 355	730 Realer Abfall 212
Wasserstoff	0,63	0,74	0,28	0,4
Methan	20,6	28,21	17,17	11,9
Ethylen	13,32	13,9	15,36	8,9
Ethan	4,43	4,01	5,91	3,9
Propan	0,16	0,09	0,08	0,6
Propylen	7,09	3,69	9,71	5,0
1-Buten	2,32	0,17	1,06	1,6
2-Buten	0,11	0,21	1,29	0,3
1,3-Butadien	0,96	0,41	1,90	0,7
Penten	0,28	0,10	0,69	0,35
Isopren	0,08	0,21	0,53	0,04
Pentadien	0,05	0,11	0,36	0,26
Cyclopenten	0,11	0,15	0,55	0,36
Cyclopentadien	0,50	0,23	1,11	1,11
Dicyclopentadien	0,96	0,62	1,01	1,5
Kohlenmonoxid	–	–	–	1,3
Kohlendioxid	–	–	–	0,4
Andere Aliphaten	0,38	0,25	0,23	0,5
Benzol	18,12	18,23	15,28	9,1
Toluol	6,67	6,64	6,08	7,6
Styrol	0,08	0,99	0,79	10,8
a-Methylstyrol	0,11	0,13	0,08	1,6
Indan	0,19	0,20	0,22	0,3
Inden	0,62	0,82	0,52	1,2
Methylinden	0,36	0,30	0,32	0,7
Naphthalin	3,15	3,48	2,52	2,3
2-Methylnaphthalin	0,60	0,56	0,47	0,4
1-Methylnaphthalin	0,42	0,35	0,32	0,3

Temperatur (°C) Feedstock Durchsatz (kg)	740 PP 435	760 PP 330	710 PP:PE (1:1) 355	730 Realer Abfall 212
Diphenyl	0,38	0,35	0,29	0,5
Acenaphthylen	0,22	0,23	0,14	0,16
Fluoren	0,25	0,30	0,16	0,22
Phenanthren/Anthracen	0,60	0,68	0,43	0,44
1-Phenyl-naphthalin	0,01	0,01	0,02	0,01
2-Phenyl-naphthalin	0,01	0,02	0,02	0,01
Andere Aromaten	14,61	11,73	13,48	8,6
Kohlenstoffruß	1,61	1,70	1,41	2,2
Gesamtsumme¹	99,99	99,82	99,79	85,56
Teilsomme Gas (H₂, C₁-C₄)	46,6	51,4	52,7	35,6
Teilsomme Öl >C₄	46,9	45,8	44,6	51,9
Teilsomme Aromaten	44,5	44,2	39,4	40,8

¹ Differenz zu 100 % durch adsorbiertes HCl aus dem Pyrolysegas. Quelle: Nach (Kaminsky 2016).

Eine theoretische Modellierung einer Pyrolyse von Kunststoffabfällen mit Hilfe der Software ASPEN wurde von (Fivga und Dimitriou 2018) durchgeführt. Das Modell zielt auf die Pyrolyse zur Erzeugung von schweren Treibstoffen („heavy fuel substitute“). Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ist in Tabelle 76 gegeben. Verluste entstehen durch Kohlebildung und nicht kondensierbare Gase, die einer Verbrennung zugeführt werden (eine Auftrennung und stoffliche Nutzung als potentielle Alternative wurde nicht betrachtet). Die Pyrolyseprodukte entsprechen jedoch mehr einer optimalen und gewünschten Produktverteilung als einer realen Produktzusammensetzung wie in (Kaminsky 2016) beschrieben wird (vgl. Tabelle 75). Die Pyrolyseöl-Ausbeute ist mit 85,8 % recht hoch und wird in derselben Form auch in der Studie von (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) verwendet.

Reale Prozessdaten von fünf verschiedenen Firmen, die Pyrolyseverfahren betreiben, wurden von (Benavides et al. 2017) in einer Studie veröffentlicht. Dort wird der Kunststoffbedarf (HDPE, LDPE, PP) auf 1,33 t pro Tonne erzeugtes Pyrolyseöl beziffert, als Nebenprodukte entstehen Pyrolysegas (0,21 t / t Pyrolyseöl) und Kohle (0,12 t / t Pyrolyseöl). Das Pyrolyseöl besteht zu 80 % aus Diesel und zu 20 % aus Naphtha. Auch die Diesel-Fraktion kann als Naphtha-Ersatz im Steamcracker eingesetzt werden (vgl. Kapitel 6.5.3).

Tabelle 76: Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte zur Erzeugung eines schweren Treibstoffsubstituts (ASPEN-Modellierung).

Komponente	Durchlauf (kg / h)
Input Kunststoffabfall	100
Ethan	6,48
n-Oktan	18,56

Komponente	Durchlauf (kg / h)
<i>n</i> -C ₁₄	31,83
<i>n</i> -C ₁₈	15,73
<i>n</i> -C ₂₅	16,85
<i>n</i> -C ₃₀	3,45
Wasser	4,89
N ₂	0,37
CO ₂	0,27
H ₂	0,04
Kohle	7,00
Recyceltes Pyrolysegas	270
Pyrolyseprodukt nach Separation	85,8

Quelle: Nach (Fivga und Dimitriou 2018).

In einer anderen Arbeit haben (Kusenberget al. 2020) Kunststoffpyrolysate von Abfällen aus gemischten Folien und gemischten Polyolefinen in einer Steamcracker-Laboranlage aufgespalten. Die Konzentration von Metallen (vor allem Al, Ca, Na) lag bei 42–71 ppm. Das größte Problem stellte Chlor mit einer Konzentration von über 222 ppm bei PE-Folien und ca. 350 ppm bei gemischten Polyolefinen dar. Die Erträge an leichten Olefinen waren vergleichbar mit den Erträgen fossiler Naphtha-Öle, jedoch traten doppelt so starke Verkokungen auf (Kusenberget al. 2022b; Van Geem und Kusenberget al. 2021).

Wie andere Autoren auch (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021), sehen (Kusenberget al. 2022b; Van Geem und Kusenberget al. 2021) in der Beimengung zu herkömmlichen fossilen Feedstocks eine Möglichkeit zur Verwendung der Pyrolyseöle, ohne dass größere Änderungen an bestehenden Steamcracker Anlagen vorgenommen werden müssen. Je nach Kontaminanten können die Beimischungsquoten bei 5–15 % liegen (Kusenberget al. 2022a).

Bei einer perspektivischen Betrachtung dieses Ansatzes wird jedoch klar, dass die Beimengung von Pyrolyseölen zum fossilen Feedstock bestehender Steamcrackeranlagen allenfalls ein Zwischenschritt auf dem Weg zur nachhaltigen Erzeugung von Basischemikalien sein kann. Selbst bei der Annahme einer Beimengung von 10 % zu den fossilen Feedstocks würden die (stark verdünnten) Kontaminationen der Pyrolyseöle (z. B. Eisen) die Spezifikationen der Steamcracker-Feedstocks um ein Vielfaches überschreiten. Eine Aufbereitung der Pyrolyseöle ist dabei auch bei geringen Beimischungsgraden erforderlich, um die Spezifikationen hinsichtlich Chlor einzuhalten. Der übrige, dominierende Anteil an Einsatzstoffen wäre nach wie vor fossilen Ursprungs, wobei auch eine Beimischung von biogenen Stoffen und synthetischem Naphtha möglich ist.

In einem Gespräch mit Experten wurde erwogen, dass fossile Feedstocks gänzlich durch alternative Einsatzstoffe ersetzt werden sollen (Borealis 2021)⁴⁴. Die einzusetzenden Pyrolyseöle sind dann durch nachgeschaltete Aufbereitungsschritte (Kapitel 6.5.1) an die Qualitätsstandards von Steamcracker-Einsatzstoffen anzupassen. Dies hätte den Vorteil, dass die

⁴⁴ Vertreter von Borealis, persönliche Kommunikation, 30.09.2021.

existierenden Infrastrukturen zur Weiterverarbeitung von Steamcracker-Produkten bestehen bleiben könnten.

6.5.2.5 Pyrolyse von Altreifen

Die Pyrolyse von Altreifen ist eine weitere Technik zur Gewinnung von Pyrolyseöl (siehe auch Kapitel 5 zu Industrieruß / Carbon Black). Das Verfahren wurde von der Firma Pyrum kommerzialisiert, eine erste Anlage mit einer Kapazität von 5.000 t / a wird in Dillingen an der Saar betrieben. 2020 investierte BASF in die Firma und schloss einen Abnahmevertrag über 100.000 t Pyrolyseöl pro Jahr, was zum Bau von bis zu 50 zusätzlichen Anlagen führen könnte (Jendrischik 2021a; Sauer 2021).

Als Anlagenspezifikationen gibt Pyrum einen Reaktordurchsatz von 650–1.000 kg Input / h und 7.800 Betriebsstunden im Jahr an. Der Energiebedarf liegt bei einer elektrischen Leistung von ca. 200 kW, welche am Standort durch zwei Gasgeneratoren erzeugt wird (Pyrum 2021). Die Betriebstemperatur der Pyrolyse liegt bei 700 °C. Als Produkte entstehen in Abhängigkeit des Inputmaterials 266–380 kg Koks / h, 350–500 kg Pyrolyseöl / h und 84–120 kg Prozessgas / h (Pyrum 2019).

Das Pyrolyseöl („ThermoTireOil RR“) setzt sich aus verschiedenen Stoffen zusammen, darunter Mono-, Di- und Triaromaten, polycyclische Aromaten, Paraffine, Mono-Naphthene, Di-Naphthene, Cycloalkane und andere nicht aromatische Verbindungen. Der Anteil von Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von 5–10 C-Atomen liegt bei ca. 33 %, 11–20 C-Atomen bei 52 % und 21–30 C-Atomen bei 10 %; der restliche Anteil wird von Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von 31–46 C-Atomen gebildet. Verunreinigungen durch Stickstoff und Schwefel liegen unterhalb von 1 % der atomaren Zusammensetzung, der Chlorgehalt unterhalb 10 mg / kg (Pyrum 2020c).

Das erzeugte Pyrolyseöl wird von der BASF in Steamcrackern in Ludwigshafen und in anderen Prozessen genutzt, das Koks wird an Reifenhersteller für die Produktion neuer Reifen verkauft (Sauer 2021).

6.5.2.6 Realisierbarkeit und Kritik – Konkurrenz zu werkstofflichem Recycling

Auch wenn in der Literatur viele Erfolge in der Entwicklung der Technologien beschrieben sind, werden diese auch kontrovers diskutiert. Zwar sind die beschriebenen Verfahren technologisch durchführbar, jedoch besteht die Hauptkritik einer befragten Expertin vor allem darin, dass die Qualität und Einsetzbarkeit von Pyrolyseölen sehr stark von der (Sorten-)Reinheit der für die Pyrolyse eingesetzten Kunststoffabfälle abhängt. Weil auch zum Steamcracken gewisse Anforderungen bzgl. der Einsatzstoffe gelten, seien die Kunststoffabfälle, die tatsächlich zum Steamcracken eingesetzt werden können, auf Grund ihrer hohen Qualität häufig auch zum mechanischen Recycling geeignet. Zudem sei die Pyrolyse ein aufwändiges Verfahren, bei dem viele ungewünschte Nebenprodukte entstünden und das mit enormen zusätzlichen Aufwendungen zur Aufbereitung der gewünschten Produkte verbunden sei (UBA 2021b)⁴⁵.

(Seitz et al. 2020) beispielsweise definieren deshalb in ihrer „Evaluierung (...) von thermisch-chemischen Depolymerisationstechnologien (...)“ von vorneherein nur „Polyolefinabfälle, die degradiert oder aus verschiedenen Gründen verunreinigt vorliegen“ als Einsatzstoffe für die Depolymerisation auf Grund der Konkurrenz zum werkstofflichen Recycling. Problematische Störstoffe enthalten unter anderem folgende Stoffgruppen und Elemente:

- Weichmacher: Aromaten, Chlor

⁴⁵ Dr. J. Vogel, persönliche Kommunikation, 23.09.2021.

- ▶ Füllstoffe: Silicate, Carbonate, Ruß, Silikone
- ▶ Flammschutzmittel: Brom, Chlor, Antimon, Aromaten, organische Phosphorverbindungen
- ▶ Alterungsschutz: Zinn, Aromaten, Schwefel
- ▶ Härter: Aromaten
- ▶ Farbmittel: Chrom, Chlor, Kobalt, Kupfer, Strontium
- ▶ Gleitmittel: Zinn
- ▶ Polyvinylidenchlorid und Polyamid-Barriereschichten
- ▶ Restprodukte und Anhaftungen

Diese Stoffe können sich auf die Depolymerisation, den Aufbereitungsaufwand für Produkte, Qualität und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirken (Seitz et al. 2020), stellen jedoch keine Ausschlusskriterien dar.

Richtlinien sowie ein Kriterienkatalog für die Eignung zum werkstofflichen Recycling und Produktdesign wurden von (cyclos-HTP 2021) erarbeitet und können laut (Seitz et al. 2020) vollständig für Depolymerisationsverfahren übernommen werden.

In einer gemeinsamen Stellungnahme kommen BKV, DECHEMA, Plastics Europe Deutschland sowie der VCI zu dem Schluss, dass das Potenzial zum Ausbau des mechanischen und chemischen Recyclings hoch ist und komplementäre Verwertungswege darstellen. Die Anwendung der Verfahren soll dabei in Abhängigkeit der Abfallqualität angewendet werden, um das Recycling sowie die Wirtschaftlichkeit zu optimieren (BKV, DECHEMA, Plastics Europe, VCI 2021).

Weiterhin ist nicht nur die Qualität der Feedstocks bzgl. ihrer Inhaltsstoffe sondern auch die Vorhersagbarkeit einer stabilen Zusammensetzung der Einsatzstoffe für den kontinuierlichen Betrieb von Steamcrackern von großer Bedeutung (Van Geem und Kusenbergs 2021). Eine zukünftige Möglichkeit zur Gewährleistung von stabilen Feedstockzusammensetzungen könnte laut Experten, die im Rahmen der Recherchen befragt wurden, im Blending von Pyrolyseölen verschiedener Herkunft (und Chargen) in großen Sammelbehältern liegen (Kaiser 2021)⁴⁶.

6.5.2.7 Direkte Gewinnung von Olefinen und Aromaten aus Pyrolyseöl

Anstatt die Pyrolyse dahingehend zu optimieren einen geeigneten Steamcracker-Feedstock zu produzieren, könnten durch Pyrolyse von Kunststoffen bereits relevante Mengen an Olefinen und Aromaten produziert werden. In den Arbeiten von (Kaminsky 2016) (vgl. Kapitel 6.5.2.4) wird deutlich, dass eine Reaktionstemperatur von über 700 °C dazu führt, dass hauptsächlich Olefine und Aromaten gebildet werden (Tabelle 77). Eine Ausbeute von bis zu 36 % Ethylen, 18 % Propylen sowie 16 % BTX-Aromaten kann bei der Pyrolyse von gemischten Polyolefinabfällen erhalten werden, wenn das gebildete Pyrolysegas als Fluidisierungsgas in den Reaktor zurückgeführt wird. So kommen auch (Vollmer et al. 2020) in Bezug auf diese Ergebnisse zu dem Schluss, dass ein „direktes Kunststoff-zu-Monomer-Verfahren realisierbar scheint“.

Für die Gewinnung der Styrol-Monomere aus Polystyrol wurde dies beispielsweise schon von (Liu et al. 2000) demonstriert. Eine erste Anlage in Europa zum chemischen Recycling von

⁴⁶ Prof. Dr. W. Kaiser, Hochschule Kaiserslautern, Angewandte Ingenieurwissenschaften, persönliche Kommunikation, 27.09.2021.

Polystyrol mit einer Kapazität von 50 t am Tag wurde 2019 angekündigt (Kunststoffe international 2019). In den USA wird eine Anlage mit 10 t am Tag betrieben (agilyx 2022).

Tabelle 77: Feedstock-Recycling von Polyolefinmischungen zu Produkten mit hohem Olefingehalt durch Nutzung von Dampf als Fluidisierungsgas bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.

Temperatur (°C) Verweilzeit im Reaktor (s)	655 2,7	690 1,8	700 2,3	700 3,2	750 2,9	805 3,1
Produkte (Gew.-%)						
Gase	68	75	72	72	69	58
Wasserstoff	0,4	0,6	0,6	0,6	0,9	1,3
Kohlenmonoxid	1,3	1,3	1	1,4	0,8	1,4
Kohlendioxid	0,6	0,9	1,4	1,3	1,6	2,2
Methan	5,4	8,9	11	8,8	13	13
Ethylen	24	29	31	30	36	30
Ethin	0,08	0,3	0,3	0,4	0,8	1,3
Ethan	2,9	3,3	3,4	2,8	0,8	1,7
Propylen	18	18	14	15	8,4	3,2
Propan	0,6	0,7	0,5	0,5	0,2	0,07
<i>n/iso</i> -Buten	6,7	4,7	2,2	3	0,6	0,2
<i>cis/trans</i> -2-Buten	0,7	0,9	0,6	0,7	0,3	0,08
Butadien	7,1	6,9	5,4	6,4	4	2,2
Aliphaten	9,8	7,2	3,7	4,5	1,5	0,7
C ₅ -Kohlenwasserstoffe	6,9	4,6	2,8	3,4	1,5	0,7
C ₆ -Kohlenwasserstoffe	2,4	1,2	0,5	0,6	0,03	0,01
BTX-Aromaten	5,9	9,8	13	9,9	14	16
Benzol	3,9	6,8	9,4	7,4	11	13
Toluol	1,9	2,7	3,2	2,4	2,8	2,4
Andere Aromaten	2,6	4,6	6	4,6	7,7	7,7
Styrol	1	1,6	1,8	1,4	2,1	2,1
Indol	0,2	0,5	0,7	0,6	1	1,1
Naphthalin	0,2	0,7	1,4	0,8	2,7	2,9
Summe Öl	18	22	23	19	24	24
Destillationsrückstand	13	3,4	4,7	8,5	6,4	18
Ruß	0,6	0,4	0,6	0,9	0,8	0,7

Quelle: (Kaminsky 2016).

6.5.2.8 Umweltaspekte

Umweltaspekte des chemischen Recyclings, insbesondere der Pyrolyse sind in der Literatur kaum beschrieben. An dieser Stelle werden daher einige grundlegende Umweltaspekte auf Basis der bereits beschriebenen Gegebenheiten herausgearbeitet und durch geeignete Literatur ergänzt.

Rohstoffe und Recycling

Rohstoffe für das chemische Recycling sind wie in Kapitel 6.5.2.1 beschrieben hauptsächlich Kunststoffabfälle auf Basis von Polyolefinen. Ebenso können Altreifen eine Rohstoffquelle sein, deren Verarbeitung über Pyrolyse bereits betrieben wird. Da es sich bei den Rohstoffen definitionsgemäß um Abfälle handelt, sind Pyrolyseverfahren auch Recyclingverfahren. Für die Erzeugung einer Tonne Pyrolyseöl werden laut (Benavides et al. 2017) 1,33 t Kunststoffabfall benötigt. Innerhalb des Pyrolyseprozesses werden Stoffströme rückgeführt und entstehende Pyrolysegase zur Erzeugung der benötigten Prozessenergie thermisch verwertet. Sie könnten prinzipiell auch stofflich verwertet werden.

Die Nutzung von Kunststoffabfällen in der Pyrolyse bedeutet auch, dass zunächst keine weiteren fossilen Rohstoffe zur Erzeugung von Naphtha gewonnen werden müssen. Der fossile Rohstoffbedarf sinkt bei der Pyrolyse daher gegenüber der Gewinnung von Naphtha (und Diesel) aus Erdöl. Ebenso verringert sich der Wasserbedarf entlang des Produktionsweges um 58 %, hauptsächlich durch die Vermeidung der Raffineriestritte, bei denen eine große Menge Wasser durch Verdunstung in Kühltürmen verloren geht (Benavides et al. 2017).

Direkte und indirekte Emissionen

Angaben zu direkten und indirekten Emissionen der Pyrolyse sind in der Literatur bisher nicht detailliert beschrieben. Es existieren zwar einige LCA-Studien zur Pyrolyse, welche sich mit den THG-Emissionen (Benavides et al. 2017) sowie weiteren Umweltwirkungskategorien (Russ et al. 2020) beschäftigen, allerdings wird dort nicht auf die Höhe direkter prozessbedingter Emissionen eingegangen. Direkte Emissionen entstehen vor allem aus der Beheizung der Pyrolyse zur Erzeugung der Prozesswärme. Dazu werden meist fossile Brennstoffe wie Methan bzw. die in der Pyrolyse entstehenden Gase verwendet. Perspektivisch sollte eine vollständige treibhausgasneutrale Prozesswärme z. B. durch Elektrifizierung der Energiebereitstellung angestrebt werden. Alternative Nutzungsmöglichkeiten für Pyrolysegase existieren bislang nicht.

Die aus der Verbrennung resultierenden direkten Emissionen in die Luft (CO, CO₂, NO_x, PCDD/F, etc.) sind bisher nur durch theoretische Modellrechnungen quantifiziert worden (Conesa et al. 2020). Die Art und Menge der Emissionen ist abhängig von verschiedenen Parametern, beispielsweise dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff im Feedstock, dem Sauerstoffgehalt, der Flussrate in der Pyrolyse, der Temperatur und dem eingesetzten Kunststoff. Daher kann an dieser Stelle nicht detailliert auf die modellierten Emissionen der Pyrolyse eingegangen werden.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern sind bisher keine Informationen in der Literatur zu finden. Die Pyrolyse nutzt Kunststoffabfälle, wodurch definitionsgemäß Abfälle reduziert werden können. Inwiefern Abfälle bei der Herstellung von Pyrolyseöl im Vergleich zur Erzeugung von Naphtha reduziert werden, ist nicht klar. Ebenso ist nicht klar, welche Mengen an

Abwässern bei der Pyrolyse entstehen und im Vergleich mit anderen Prozessen vermieden werden.

Abfälle (oder Nebenprodukte) der Pyrolyse – neben dem Hauptprodukt Pyrolyseöl – sind das Pyrolysegas (0,21 t / t Pyrolyseöl) sowie gebildete teerartige Rückstände bzw. Kohle (0,12 t / t Pyrolyseöl) (Benavides et al. 2017). Pyrolysegas wird in der Regel thermisch verwertet und somit Abfall vermieden, allerdings entstehen dadurch direkte Emissionen aus der Verbrennung. Inwiefern teerartige Rückstände bzw. Kohle verwertet werden, geht aus der Literatur nicht hervor. Auch deren Verbrennung zur Energieerzeugung wäre mit THG-Emissionen verbunden, für die stoffliche Nutzung der Kohle / des Rußes sind Qualitätsanforderungen zu erfüllen, so dass dies derzeit nicht für alle Einsatzzwecke möglich ist.

Energieeinsatz und -effizienz

Der externe Energieeinsatz für die Pyrolyse von Kunststoffen beträgt laut (Benavides et al. 2017) ca. 1,8 GJ / t Pyrolyseöl. Davon werden 13 % durch Erdgas gedeckt und 87 % durch elektrische Energie. Erzeugte Brenngase werden teilweise zur Stromerzeugung innerhalb der Pyrolyse genutzt. Angaben zur Effizienz der Pyrolyse werden nicht gemacht.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Die Pyrolyse verwendet Kunststoffe anstelle von Rohöl zur Erzeugung von Pyrolyseöl als Ersatz für Naphtha. Kunststoffe sind meist für den Alltagsgebrauch gemacht und bergen daher kein direktes Gefährdungspotenzial (vgl. Kapitel 6.5.2.6). Die erzeugten Pyrolyseprodukte zeichnen sich wiederum durch ein diverses Produktspektrum (Paraffine, Olefine, Aromaten, etc.) aus, deren Stoffe diverse Gefahrenpotenziale vereinen. Daher wird der Einsatz gefährlicher Stoffe zwar zunächst vermieden, aus ungefährlichen dann jedoch gefährliche Stoffe produziert.

6.5.2.9 Fazit

Die Kunststoffpyrolyse kann zur Erzeugung von Pyrolyseöl verwendet werden. Pyrolyseöle bestehen allerdings aus einem breiten Produktspektrum. Die derzeit erzielbaren Pyrolyseöl-Qualitäten können nur in kleinen Anteilen als Naphtha-Ersatz dem Feedstock in Steamcrackern beigemischt werden. Zudem sind aufwändige Aufbereitungsschritte nötig, um Pyrolyseöle bzw. -Naphtha von unerwünschten Kontaminationen zu befreien, die nicht in den Steamcracker eingebracht werden dürfen. Auch wenn sich gewisse Umweltentlastungspotenziale bei der Herstellung von Pyrolyseölen gegenüber der herkömmlichen Gewinnung von Naphtha zeigen – insbesondere eine Reduzierung fossiler Energieträger und THG-Emissionen –, ist die geringe Ausbeute der Pyrolyse bei der Umwandlung von Kunststoffabfällen zu Naphtha-Ersatz ein entscheidender Faktor, der den breiteren Einsatz der Technik limitiert.

Eine treibhausgasneutrale Herstellung von Pyrolyseprodukten wird erst dann möglich sein, wenn die Bildung von Pyrolysegasen vermieden werden kann, bzw. Pyrolysegase stofflich verwertet werden, und wenn die Prozesse vollständig elektrifiziert sind.

Zudem wurde in Gesprächen mit Expert*innen deutlich, dass die Pyrolyse eine aufwändige Technik ist. Kunststoffabfälle sollten vorrangig werkstofflich recycelt werden, wenn dies nicht möglich ist im chemischen Recycling eingesetzt werden. Je besser die Voraussetzungen für ein chemisches Recycling in Bezug auf die Sortenreinheit werden, desto besser werden diese auch für das werkstoffliche Recycling. Daher ist anzunehmen, dass Feedstocks, die für die Pyrolyse genutzt werden können, generell einer Nutzungskonkurrenz unterliegen und daher in Zukunft

nur in begrenzten Mengen⁴⁷ für die Herstellung von Steamcracker-Feedstocks zur Verfügung stehen werden. (Geres et al. 2019) nehmen beim Pfad der Treibhausgasneutralität für Naphtha aus Kunststoffabfallvergasung und Fischer-Tropsch sowie aus Kunststoffabfallpyrolyse 2030 jeweils nur 1,1 % und 2050 jeweils nur 3,7 % an. Eine Abschätzung der Mengenpotenziale für Steamcracker erfolgt in Kapitel 6.7.3.5.

6.5.3 Fischer-Tropsch-Produkte / Synthetisches Naphtha

Anstatt diverse Feedstocks so anzupassen, dass diese Naphtha ähneln und für den Steamcracker geeignet sind, könnten auch Verfahren genutzt werden, um synthetisches Naphtha herzustellen. Dabei würde eine chemische Reaktion genutzt werden mit deren Hilfe langkettige Kohlenwasserstoffe aus einfachen Grundbausteinen zusammengesetzt werden können. Diese Reaktion ist allgemein unter dem Namen Fischer-Tropsch-Synthese bekannt (Fischer und Tropsch 1923). Fischer-Tropsch-Synthesen mit den Zielprodukten Olefine (FTO) und Aromaten (FTA) wurden in Kapitel 6.2.6 und Kapitel 6.3.2 beschrieben. Die ursprünglich entwickelte Technik zur Produktion von Kraftstoffen bediente sich der Kohlevorkommen in Deutschland als Kohlenstofflieferant. Für Fischer-Tropsch-Synthesen können jedoch auch andere Rohstoffe wie Biomasse umgewandelt werden (Kapitel 6.5.4.4). Als Naphtha werden normalerweise unterschiedliche lineare und nichtlineare Kohlenwasserstoffgemische mit 5–12 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Es wird je nach Siedepunkt als „leichtes Naphtha“ (30–90 °C), „mittleres Naphtha“ (90–150 °C) und „schweres Naphtha“ (150–180 °C) klassifiziert (Antos und Aitani 2004). Als synthetisches Naphtha gelten Mischungen der linearen Alkane mit der Kettenlänge C₅–C₁₀ (Krylova 2014). Prinzipiell können jedoch langkettige Kohlenwasserstoffe bis zu einer Siedetemperatur von bis zu 500–550 °C in Steamcrackern verdampft werden (Linde Engineering 2023).

6.5.3.1 Technologiebeschreibung

Für die FT-Synthese kommt auch CO₂ als Kohlenstoffquelle in Frage, welches zusammen mit Wasserstoff (z. B. aus der HTE) über eine Reverse-Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion (siehe Kapitel 8.9.1.1) zu CO umgewandelt werden kann. Das Synthesegas bestehend aus CO und H₂ wird bei Temperaturen von 210–340 °C über Eisen- und Kobaltkatalysatoren zu überwiegend Mitteldestillaten mit paraffinischen Eigenschaften umgesetzt (Shell 2018).

Die Zusammensetzung der FT-Syntheseprodukte variiert je nach Reaktionsbedingungen, Reaktortyp und Synthesegas-Mischungsverhältnis (CO:H₂ = 1:2 bis 1:20). Die freiwerdende Reaktionswärme beträgt 165 kJ / mol CH₂-Einheit und kann durch Integration in andere Prozesse genutzt werden.

- ▶ Alkane: $n \text{ CO} + (2n + 1) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n \text{ H}_{2n+2} + n \text{ H}_2 \text{ O}$
- ▶ Alkene: $n \text{ CO} + (2n) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n \text{ H}_{2n} + n \text{ H}_2 \text{ O}$
- ▶ Alkohole: $n \text{ CO} + (2n) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n \text{ H}_{2n+1} \text{ OH} + (n - 1) \text{ H}_2 \text{ O}$

Die FT-Synthese folgt einem Kettenwachstumsmechanismus. Dies bedeutet, dass die am Katalysator gebundenen Kohlenwasserstoffe durch Insertion von Kohlenmonoxid sukzessive verlängert werden, bis sich das Molekül von der Bindungsstelle löst (Jürgens et al. 2019). Durch diesen Mechanismus, der einer Polymerisation ähnelt, werden keine Reinstoffe erzeugt, sondern Produktgemische, die der sogenannten Schulz-Flory-Verteilung folgen (Flory 1936).

⁴⁷ (UBA 2021b) geht von unter optimalen Bedingungen maximal 6 % (realistisch 3–4 %) Ersatz von Naphtha in Deutschland durch Beimischung von Pyrolyseölen aus Kunststoffen aus, wenn alle Verpackungsabfälle (in Deutschland) als Grundlage herangezogen und 50 % werkstofflich recycelt würden.

Entscheidend für die Verteilung der Produkte ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (α), die als empirische Größe ermittelt werden kann. Sie wiederum ist abhängig von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Druck, Zusammensetzung des Synthesegases, Verweilzeit im Reaktor und eingesetzten Katalysatoren. Dementsprechend lässt sich die Verteilung der Produkte in der FT-Synthese gut durch die Wahl der Reaktionsbedingungen steuern.

Eine Erhöhung des Drucks führt beispielsweise zur Bildung schwererer Produkte, ein höherer Wasserstoff-Partialdruck zur Bildung von Alkanen. Niedrige Verweilzeiten des Synthesegases im Reaktor führen zu kürzeren Kohlenstoffketten, da es sich bei der FT-Synthese um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt (Krylova 2014).

Als Primärprodukte dieses Mechanismus gehen vor allem Olefine und Alkohole aus der FT-Reaktion hervor. Alkane bzw. Paraffine werden als Sekundärprodukte aus der Hydrierung der Olefine erzeugt (Henrici-Olivé und Olivé 1984; Pichler et al. 1970). Moderne mikrostrukturierte Festbettreaktoren erhöhen den Umsatz und verbessern die Wärmeübertragung (Loewert und Pfeifer 2020). Die Zusammensetzung der FT-Öle und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit einer Pilotanlage mit einem Produktionsvolumen von 7 Litern ist in Tabelle 78 aufgeführt.

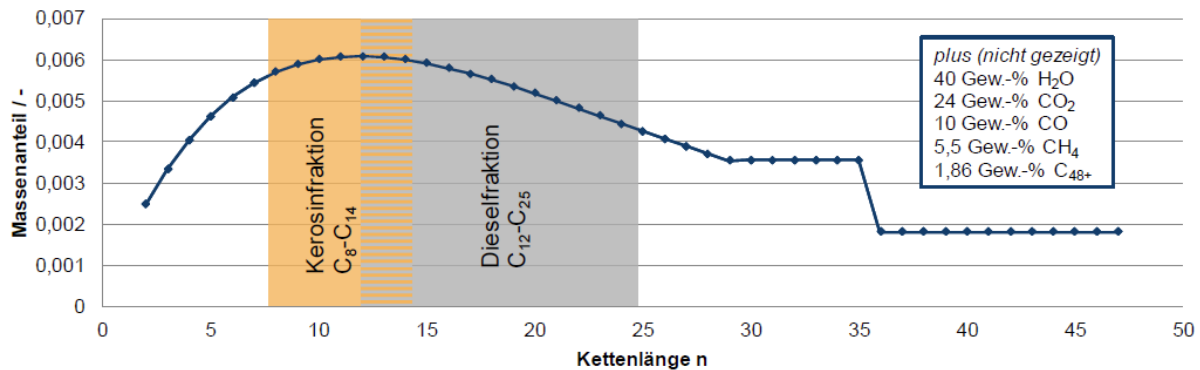
Tabelle 78: Durchschnittliche Probenzusammensetzung und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α von FT-Ölen aus 51 Proben.

Eigenschaft des Öls (durchschnittliche Werte)	Gehalt / Wert
Alkan-Gehalt	78,18 ± 3,21 Gew.-%
Alken-Gehalt	14,14 ± 4,03 Gew.-%
<i>iso</i> -Alkan- und Alkohol-Gehalt	7,69 ± 1,78 Gew.-%
Kohlenstoffkettenlänge	10,71 ± 0,79 Atome
Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (α)	88,44 ± 1,53 %

Quelle: Nach (Loewert und Pfeifer 2020).

Eine detaillierte Produktverteilung auf Basis einer Modellierung ist in Abbildung 58 gezeigt (Schemme 2020). Auch hierbei wird deutlich, dass die Fischer-Tropsch-Synthese vor allem langkettige Kohlenwasserstoffe liefert und damit zum größten Teil Benzin, Kerosin und Diesel produziert. In der Massenbilanz entspricht dies einer Produktmenge von etwa 19 Gew.-% (jedes Molekül mit einem Anteil zwischen 0,2 % und 0,6 %). Es fallen jedoch auch 40 Gew.-% Wasser als Abfall an. Ein Teil des eingesetzten CO wird während der Reaktion zu CO₂ oxidiert (24-Gew.-%) und ein weiterer Teil des CO (10 Gew.-%) wird nicht umgesetzt. Als Nebenprodukte entstehen Methan (5,5 Gew.-%) und Wachse / Schweröle mit einer Kettenlänge von mehr als 48 Kohlenstoffatomen (ca. 2 Gew.-%).

Abbildung 58: Produktverteilung des FT-Reaktors bei $H_2 / CO = 1,8$ und 210 °C (einfacher Durchgang).



Quelle: (Schemme 2020).

Weitere experimentelle Studien mit Informationen zur Zusammensetzung von FT-Produkten wurden von (Vázquez et al. 2018), (Jürgens et al. 2019) und (Tuomi et al. 2022) publiziert.

Die SOLETAIR Pilotanlage ist auf eine stündliche Produktion von 17 kg FT-Öl, 24 kg FT-Wachs, 6,2 kg Purgegase und 60 kg Wasser ausgelegt. (Vázquez et al. 2018) beschreiben, dass das FT-Öl größtenteils Kohlenwasserstoffe im Bereich C_4 bis C_{14} enthält (91,1 Gew.-%), einen kleinen Teil Propan (1,5 Gew.-%) und eine signifikante Menge C_{15+} (7,4 Gew.-%). Das Öl ist in der Lage Gase wie Propan und Butan zu lösen. Gebildete Wachse enthalten 84,8 Gew.-% $C_{11}-C_{38}$ Kohlenwasserstoffe. In der SOLETAIR Pilotanlage werden insgesamt nur 30,8 % des Wasserstoffs in den Produkten (inklusive Gase) gebunden, der größte Teil reagiert in der RWGS mit Sauerstoff zu Wasser.

(Tuomi et al. 2022) beschreiben Ergebnisse des REDIFUEL-Projektes, das mit dem mikrostrukturierten FT-Reaktor von INERATEC betrieben wird. Dabei wird ein spezieller Kobaltkatalysator verwendet, der eine „ungewöhnliche Produktzusammensetzung“ mit hohem Olefinanteil erzeugt. Der größte Teil der paraffinischen Kohlenwasserstoffe hat eine Kettenlänge von 12–16 C-Atomen. Das FT-Öl besitzt einen Anteil von 17 Gew.-% Olefinen (C_6-C_{10}).

6.5.3.2 Aktuelle FT-Projekte und Stand der Entwicklung

Zwei der größten FT-Anlagen werden von Shell in Katar und Malaysia betrieben (Shell 2018). Die GTL-Anlage ist nach eigenen Angaben von Shell nach 40 Jahren der Forschung und kommerziellen Anwendung weitgehend optimiert. Produziert werden Naphtha, Paraffine, Kerosin, Gasöl und Grundöle. Der FT-Naphtha-Anteil der GTL-Produkte liegt bei rund 20 %.

Sasol Chemicals und INERATEC kooperieren bei der Herstellung von FT-Katalysatoren zur Produktion von Kerosin als synthetischer Flugkraftstoff (Sasol 2023). Eine weitere Partnerschaft von Sasol besteht mit CEMEX und ENERTRAG um CO_2 aus Zementwerken in Kerosin umzuwandeln. Im korrespondierenden Projekt sollen jährlich 15.000 t Kerosin aus 100 t CO_2 pro Tag und 10 t Wasserstoff pro Tag hergestellt werden (Green Car Congress 2022).

Auch die Firma Sunfire ist mit ihrer SynLink SOEC-Technologie (Kapitel 8.1.1) in FT-Projekten beteiligt. Ein Synergieeffekt ergibt sich durch die Nutzung von Abwärme der FT-Synthese, wodurch der Strombedarf der Hochtemperatur-Elektrolyse gesenkt wird (Norsk e-Fuel 2023; Sunfire 2023).

Die FT-Synthese wird vornehmlich dazu genutzt, Treibstoffe wie Benzin, Diesel und Kerosin herzustellen. In der Literatur existieren bisher keine Angaben dazu, wie die FT-Reaktion zur

Produktion von synthetischem Naphtha optimiert werden kann. Eine Modellierung von (Teles und Fernandes 2008) zeigt allerdings, dass eine nachfolgende Optimierung durch Hydrocracken zu hohen Naphtha- und Dieselausbeuten führt und die Menge an Wachsen und leichten Gasen im Endprodukt minimiert werden kann. Untersuchungen von (Karaba et al. 2021b) zeigen, dass auch FT-Wachse als Steamcracker-(Co)-Feedstock geeignet sind (siehe auch Kapitel 6.5.5).

Da genug Techniken zur Optimierung des Feedstocks für Steamcracker (vgl. Hydrocracking in Kapitel 6.5.1.2) und durch Reformierung zur Verfügung stehen (Antos und Aitani 2004), wird für die Potenzialbetrachtung in Kapitel 6.7.3 angenommen, dass Fischer-Tropsch-Produkte in ausreichenden Mengen als synthetisches Naphtha verwendet werden können. Es werden nur die Mengen CO₂ und H₂ zur Herstellung von FT-Naphtha alloziert, die auch im Produkt verbleiben (nicht in den Nebenprodukten). Nebenprodukte wie Diesel und Kerosin hätten auch (ökonomische) Potenziale als nachhaltige Kraftstoffe in anderen Sektoren (Schifffahrt, Flugverkehr) aber werden nicht weiter betrachtet.

Da beide Feedstocks (gereinigtes) CO₂ und Wasserstoff frei von Verunreinigungen wie Schwefel und organischen Stickstoffverbindungen etc. sind, werden weitere Aufwendungen zur Optimierung und Aufbereitung des SC-Feedstocks (z. B. Hydrotreatment) reduziert. Sie können weiter notwendig bleiben um z. B. Spuren von Sauerstoff durch Oxygenate in den Produktfraktionen zu entfernen und Spezifikationen der Steamcracker (z. B. unter 100 ppm Sauerstoff) zu erfüllen (Linde Engineering 2023).

6.5.3.3 Umweltaspekte

Umweltaspekte der Produktion von synthetischem Naphtha durch die FT-Synthese sind schwer zu ermitteln. Bisher stand bei FT-Systemen vor allem die Herstellung von Kraftstoffen wie Benzin, Diesel und Kerosin im Vordergrund. Daher wird hier auf die vorhandenen Umweltaspekte der Kraftstoffproduktion eingegangen, von der angenommen wird, dass sie sich auch auf die Produktion von Naphtha mittels FT-Synthese übertragen lassen.

Rohstoffe und Recycling

Klassisch standen für die FT-Synthese Kohle sowie Wasser als Rohstoffe zur Erzeugung von Synthesegas zur Verfügung. Für eine Produktion auf erneuerbarer Rohstoffbasis werden CO₂ (aus verschiedenen Quellen) sowie Wasserstoff benötigt. Die folgenden Angaben aus (Liebich et al. 2020) beziehen sich auf eine modellierte FT-Anlage mit einer Kapazität von ca. 64.000 t pro Jahr.

Der CO₂-Bedarf liegt bei 3,06–3,14 kg CO₂ / kg FT-Produkt, der Wasserstoffbedarf bei 0,48 kg H₂ / kg FT-Produkt (Liebich et al. 2020; Schemme 2020). Als Katalysatormaterial fungiert Kobalt. Umgerechnet auf die Produktionsmenge werden 28 mg Co / kg FT-Produkt benötigt (1.808 kg pro Jahr). In der Shell GTL Anlage werden Katalysatoren nach einigen Jahren ausgetauscht. Kobalt wird zurückgewonnen und für die Produktion neuer Katalysatoren genutzt (Shell 2016).

In (Liebich et al. 2020) ist auch ein Prozesswasserbedarf von 3,73 kg H₂O / kg FT-Produkt (z. B. für Dampferzeugung) sowie ein Kühlwasserbedarf von 160 kg H₂O / kg FT-Produkt ausgewiesen. Beim Kühlwasserbedarf handelt es sich um einen Brutto-Bedarf; welcher Anteil des Kühlwassers im Kreislauf geführt wird, ist nicht näher beschrieben.

In der FT-Reaktion nicht umgesetzte Gase werden recycelt und erneut dem Reaktor zugesetzt. Ein kleiner Teil der unreaktierten Gase wird einer thermischen Verwertung zugeführt, um die Ansammlung von Inertgasen und Nebenprodukten im Kreislauf zu vermeiden.

Direkte und indirekte Emissionen

Angaben zu direkten und indirekten Emissionen wurden in der Literatur nicht gefunden. Die LCA-Analysen von (Liebich et al. 2020) zeigen, dass es entlang der Produktionskette zu Emissionen verschiedener Stoffe und Auswirkungen in diversen Umweltwirkungskategorien kommt, allerdings ohne diese genauer zu spezifizieren. Entlang der Wertschöpfungskette spielen vor allem die Erzeugung der Energie (für CO₂-Abscheidung und Elektrolyse) sowie die Produktion von Infrastrukturmaterialien eine entscheidende Rolle.

Direkte Emissionen in die Luft aus der FT-Synthese sind vor allem durch die Verbrennung von unreaktierten Gasen und Nebenprodukten zu erwarten (CO, CO₂, NO_x, VOC, etc.), bisher allerdings nicht quantifiziert worden. Zu Emissionen ins Wasser liegen keine Informationen vor.

Für eine THG-neutrale Route müssten biogenes CO₂ oder CO₂ aus DAC und H₂ genutzt werden. Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂ aus DAC hätten einen deutlich erhöhten Strombedarf. Strom für die Anlage müsste ebenfalls aus erneuerbaren Energien stammen, Prozesswärme ggf. durch Verbrennung von THG-neutralem synthetischem Methan oder Wasserstoff erzeugt werden.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Angaben zu Abfällen der FT-Synthese wurden in der Literatur nicht gefunden. Es ist zu erwarten, dass es aufgrund der etwas höheren Reaktionstemperatur zur Bildung von Koks im Reaktor kommt, der regelmäßig entfernt werden muss. Verbrauchte Katalysatoren werden als Abfall zur Entsorgung gegeben, Kobalt (und ggf. andere Metalle) zuvor zurückgewonnen. Abfälle werden reduziert indem Nebenprodukte (z. B. langkettige Wachse) in Hydrocrackern behandelt und zu Naphtha oder Kerosin umgesetzt werden.

Abwässer entstehen durch die Bildung von Wasser in der FT-Reaktion. Dies sind etwa 2,95–3,46 kg H₂O / kg FT-Produkt, welches auskondensiert und abgeleitet wird (Liebich et al. 2020; Schemme 2020). Da dieses Prozesswasser Spuren organischer Verunreinigungen enthalten kann, muss es entsprechend aufbereitet werden. An integrierten Standorten mit Elektrolyse-Anlagen ist eine Rückführung auf Aufbereitung für die Wasserelektrolyse ebenfalls denkbar. Realisierte Konzepte wurden in der gesichteten Literatur nicht gefunden.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz der modellierten FT-Synthese beläuft sich auf 0,28–0,30 kWh Strom / kg FT-Produkt, hauptsächlich zum Betrieb elektrischer Komponenten wie Pumpen und Kompressoren. Da die FT-Synthese exotherm verläuft, wird ein Wärmeüberschuss generiert, der umgewandelt in elektrische Energie einer Strommenge von 5,58–5,81 kWh entspricht oder für eine gekoppelte SOEC genutzt werden kann. Die Energieeffizienz bezogen auf den Heizwert der Produkte (LHV) beträgt 75 % (Liebich et al. 2020; Schemme 2020).

Energieträger für die FT-Synthese ist vor allem Wasserstoff als Rohstoff. Bei einem Bedarf von 0,48 kg H₂ / kg FT-Produkt liegt der stoffliche Energieeinsatz bei ca. 58 MJ bzw. 16 kWh / kg FT-Produkt. Für die Produktion von Elektrolysewasserstoff mit einer Effizienz von 60–70 % werden insgesamt also 23–27 kWh Strom / kg FT-Produkt benötigt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Durch die FT-Synthese auf Basis von CO₂ und Wasserstoff wird der Einsatz gefährlicher Stoffe nicht gemindert. Anstatt Kohle und Wasser, die zu Synthesegas umgewandelt werden, kommen CO₂ und Wasserstoff zum Einsatz. Wasserstoff ist explosiv und muss daher besonders vorsichtig gehandhabt werden, CO ist entzündbar sowie unter anderem giftig und fortpflanzungsgefährdend. Im Vergleich mit der Gewinnung von Naphtha aus Rohöl werden

andere Stoffe mit Gesundheitsgefahren vermieden, z. B. Aromaten aus der Rohölverarbeitung. Das FT-Produktgemisch weist wiederum verschiedene Gefahrenpotenziale ähnlich herkömmlichem Naphtha auf, enthält jedoch weniger Aromaten (Schemme 2020).

6.5.3.4 Fazit

Die Fischer-Tropsch-Synthese könnte als ressourcenschonende Möglichkeit zur Herstellung von synthetischem Naphtha basierend auf erneuerbaren Energien etabliert werden. Voraussetzung ist eine umweltschonende Gewinnung der Rohstoffe CO₂ und Wasserstoff, die allerdings viel Energie erfordert. Zu direkten Emissionen der FT-Synthese liegen bisher noch keine hinreichenden Informationen in der gesichteten Literatur vor.

Eine Hürde ist die niedrige Ausbeute von Kohlenwasserstofffraktionen, die direkt als synthetisches Naphtha genutzt werden können. Da die FT-Synthese vor allem langkettige Kohlenwasserstoffe liefert, sind weitere Forschungsarbeiten nötig, um die Produktion von Naphtha in hohen Ausbeuten zu ermöglichen – Shells GTL Prozess liefert ca. 20 % Naphtha. Für eine vollständige Nutzung der Produktfraktionen als Naphtha-Ersatz ist demnach Hydrocracking oder eine Raffination nötig.

Da beide Feedstocks (gereinigtes) CO₂ und Wasserstoff frei von Verunreinigungen wie Schwefel und organischen Stickstoffverbindungen etc. sind, werden weitere Aufwendungen zur Optimierung und Aufbereitung des SC-Feedstocks (z. B. Hydrotreatment) reduziert. Sie können weiter notwendig bleiben um z. B. Spuren von Sauerstoff durch Alkohole in den Produktfraktionen zu entfernen und Spezifikationen der Steamcracker zu erfüllen.

6.5.4 Biomasse

Die Nutzung von Biomasse (siehe auch Kapitel 9.1) stellt eine Route zur Bereitstellung von nicht-fossilem Feedstock dar. Pflanzen fixieren durch Photosynthese Kohlendioxid aus der Luft und machen ihn in Form verschiedener organischer Komponenten nutzbar. Da Biomasse prinzipiell überall auf der Welt verfügbar ist, verwundert es nicht, dass biogene Routen auch für Steamcracker-Feedstocks in Betracht gezogen werden.

Für die Nutzung von Biomasse sollten einige Kriterien bezüglich der Nutzung angelegt werden (Marton 2013). Zunächst sollte ein Feedstock günstig, einfach zu verarbeiten und in großen Mengen verfügbar sein. Als ökologische Aspekte stehen zudem die nachhaltige Bereitstellung und effiziente Nutzung der Biomasse im Vordergrund. Zudem dürfen die Feedstocks nicht mit der Nahrungsmittelproduktion in Konkurrenz stehen und keine entsprechenden Flächen belegen, um ethische Konflikte möglichst zu vermeiden (Marton 2013). Da es meist schwierig ist Feedstocks zu finden, die all diesen Kriterien entsprechen, werden häufig Kompromisse in Kauf genommen. Umweltseitig stehen dabei vor allem Auswirkungen durch den Einsatz von Düngemitteln und Pestiziden, aber auch Landnutzungsänderungen im Fokus, welche sich negativ auf ökologische Aspekte auswirken können. Daher werden im Folgenden insbesondere biogene Reststoffe betrachtet, die keine Nahrungsmittelkonkurrenz aufweisen und hinsichtlich ökobilanzieller Kriterien keine Lasten der Primärproduktion erhalten. Aspekte der nachhaltigen Biomassenutzung sowie Mengenpotenziale sind in Kapitel 6.7.2 genauer beschrieben.

Jeder Feedstock bringt dabei seine eigenen Anforderungen für eine Prozessierung und Aufbereitung mit sich. Mit verschiedenen Optionen für eine Behandlung ergeben sich somit viele unterschiedliche Wege einen biogenen Feedstock zu einem einsetzbaren Wertstoff zu veredeln (Marton 2013). Die limitierten Pfade, welche zur Verfügung stehen, um geeignete Steamcracker-Feedstocks herzustellen, werden im Folgenden betrachtet.

Umweltaspekte und technische Spezifikationen sind vor allem in einer Studie von (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) aufgeführt und werden im Folgenden behandelt. Dabei handelt es sich um Modellierungen auf Literaturbasis und nicht um Anlagendaten.

6.5.4.1 Bio-Naphtha aus Tallöl

Tallöl ist ein öliges Stoffgemisch, das als Nebenprodukt bzw. Reststoff bei der Herstellung von Zellstoff (v. a. aus Kiefernholz) hergestellt wird (Peters und Stojcheva 2017). Tallöl-Produkte werden in verschiedensten Bereichen des alltäglichen Lebens verwendet, beispielsweise zur Behandlung von Oberflächen, als Klebstoffe, Druckfarben, Emulgatoren oder als Lebensmittelzusatzstoffe (Rajendran et al. 2016). Diese Anwendungsbereiche stehen in direkter Nutzungskonkurrenz bei einer potenziellen Nutzung in Steamcrackern.

Rohes Tallöl besteht aus Fettsäuren (48,1 %), Harzsäuren (28,5 %) und neutralen Bestandteilen wie Sterolen (23 %) (Anthonykutty et al. 2015a). Da die Fettsäuren einen hohen Anteil an Sauerstoff besitzen, muss dieser zunächst durch Hydrotreatment (Hydrodeoxygenierung) aus dem rohen Tallöl entfernt werden (Marton 2013; Oliveira Machado dos Santos et al. 2021).

Studien im Labormaßstab zur Analyse und zur Behandlung von rohem Tallöl (engl.: crude tall oil, CTO) wurden von (Anthonykutty et al. 2015a) durchgeführt und später auf destilliertes Tallöl (DTO) und auf Tallölfettsäuren (TOFA) ausgeweitet (Anthonykutty et al. 2015b). Als Katalysator dienen Nickel und Molybdän (NiMo) auf Alumina. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten ist in Tabelle 79 aufgelistet.

Durch die Destillation von CTO in DTO und die Hydrolyse von DTO in TOFA wird der Anteil der Fettsäuren höher und der Anteil der Harzsäuren geringer. Durch die Destillation werden darüber hinaus die neutralen Bestandteile komplett aus dem Tallöl abgetrennt. TOFA besteht hauptsächlich aus ungesättigten Fettsäuren mit einer Kettenlänge von 16–20 Kohlenstoffatomen. Vor allem diese sind für den Einsatz in Steamcrackern geeignet.

Tabelle 79: Chemische Zusammensetzung von rohem Tallöl (CTO), destilliertem Tallöl (DTO) und Tallölfettsäuren (TOFA).

Zusammensetzung (Gew.-%)	TOFA	DTO	CTO	CTO
Freie und gebundene Fettsäuren	92,6	71,3	48,1	
			Frei	Gebunden
(16:0)* Palmsäure	0,40	0,20	2,1	0,04
(17:0) Margarinsäure	0,80	0,30	0,4	0,01
(18:0) Stearinsäure	0,90	0,70	0,8	0,01
(18:1) Oleinsäure	27,4	15,3	8,6	0,16
(18:1) 11-Octadecensäure	0,70	0,50	0,3	0,01
(18:2) 5,9-Octadidecensäure	0,50	0,30	0,2	0,02
(18:2) Konj. Octadidecensäure	6,00	8,30	5,5	0,36
(18:2) Linolsäure	23,1	24,3	19,1	2,40
(18:3) Pinolensäure	8,00	4,40	1,6	0,50
(18:3) Linolensäure	4,30	0,60	0,6	0,02

Zusammensetzung (Gew.-%)	TOFA	DTO	CTO	CTO
(18:3) Konj. Octadecatriensäure	0,20	1,80	0,4	0,00
(20:0) Arachinsäure	0,80	0,40	0,7	0,01
(20:3) 5,11,14-Eicosatriensäure	7,90	7,60	1,4	0,08
(20:3) 7,11,14-Eicosatriensäure	1,30	0,60	0,2	0,20
Andere Fettsäuren	10,3	6,00	1,8	0,28
Freie und gebundene Harzsäuren	1,3	23	28,5	
			Frei	Gebunden
8,15-Isopimaradien-18-säure		0,1	0,5	
Pimarinsäure	0,7	4,8	2,6	0,03
Sandaracopimarinsäure	–	0,3	0,8	0,03
Diabetinsäure	–	0,5	–	–
Palustrinsäure	–	2,2	3,9	0,01
Isopimarinsäure	–	1,1	1,3	0,01
7,9,(11)-Abietinsäure	–	0,4	0,1	0,00
13-B-7.9(11)-Abietinsäure	–	0,3	0,2	0,02
Abietinsäure	0,1	7,7	9,1	0,10
Dehydroabietinsäure	–	3,6	2,4	0,04
Neoabietinsäure	–	0,4	3,3	0,02
Andere Harzsäuren	0,4	1,3	2,8	0,70
Neutrale Komponenten			23	
Campesterol	–	–	0,02	–
Campestanol	–	–	0,17	–
β-Sitosterol	–	–	2,50	–
β-Sitostanol	–	–	0,50	–
Lupeol	–	–	0,50	–
Cycloartenol	–	–	0,20	–
24-Methylencycloartenol	–	–	2,50	–
Prenol-7	–	–	0,07	–
α-Sitosterol	–	–	1,10	–

Zusammensetzung (Gew.-%)	TOFA	DTO	CTO	CTO
Methylbetulinat	–	–	0,02	–
Betulin	–	–	0,30	–
Betulinsäure	–	–	0,50	–
Prenol-8	–	–	0,90	–
Andere	–	–	12,6	–

* (16:0) z. B. Bezeichnung für Angabe der Kohlenstoffatome (16) und Doppelbindungen (0). Differenz zu 100 % nicht weiter erklärt. Quelle: (Anthonykutty et al. 2015b).

Die elementare Komposition der drei Tallölfractionen CTO, DTO und TOFA ist in Tabelle 80 gezeigt. Der Sauerstoffgehalt liegt bei etwa 10–12 %, Stickstoff- und Schwefelgehalt können durch die Aufbereitung von CTO zu DTO und anschließend zu TOFA auf 12 bzw. 53 ppm gesenkt werden und liegen damit deutlich unterhalb der in Steamcrackern geforderten Grenzwerte (vgl. Tabelle 73).

Tabelle 80: Elementare Zusammensetzung der Tallölfractionen.

Elementare Zusammensetzung	TOFA	DTO	CTO
C (Gew.-%)	76,8	77,4	78,6
H (Gew.-%)	11,6	11,1	11,2
O (Gew.-%)	11,6	1,4	9,9
N (ppm)	12	30	100
S (ppm)	53	161	1800
P (ppm)	-	-	36
Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (ppm)	-	-	56

Quelle: (Anthonykutty et al. 2015b).

Um den hohen Sauerstoffgehalt in TOFA weiter zu reduzieren, wird dieses einer Deoxygenierung durch Hydrotreatment unterzogen. Die Produktzusammensetzung nach der Behandlung mit Wasserstoff ist in Tabelle 81 gezeigt.

Die höchste Ausbeute flüssiger Produkte (99,5 %) wird bei einer Temperatur von 325 °C erzielt. Der Großteil der Produkte besteht aus *n*-Alkanen mit einer Kettenlänge von 17–18 Kohlenstoffatomen. Dies deckt sich auch mit der Zusammensetzung des Feedstocks, welcher einen hohen Anteil von C₁₈-Säuren besitzt, die durch Decarboxylierung und Reduktion der Carboxylgruppe über den NiMo-Katalysator zu Heptadecan und Octadecan umgesetzt werden. Durch das Hydrotreatment kann der Sauerstoffgehalt im Produkt auf 0,4–1,9 Gew.-% gesenkt werden, was einer Sauerstoffminderung von etwa 90 % entspricht.

Der eingesetzte NiMo-Katalysator ist bei Temperaturen <400 °C in der Lage selektive Deoxygenierungen wie Hydrodeoxygenierung, Decarboxylierung und Decarbonylierungen durchzuführen. Bei höheren Temperaturen im Bereich von thermischen und katalytischen Cracking-Bedingungen dominiert dagegen die Dehydrogenierung und die Bildung von Cycloalkanen und Aromaten (Anthonykutty et al. 2015b).

Tabelle 81: Produktzusammensetzung (Gew.-%) der organischen Phase nach dem Hydrotreatment von TOFA unter verschiedenen Prozessbedingungen.

Temperatur (°C) Durchflussrate ^a (h ⁻¹)	325 1	350 1	400 1	450 1	325 2	350 2	400 2	450 2	325 3	350 3	400 3	450 3
Paraffine	87,6	87,7	86	78,1	86,5	90,9	77,9	76,4	72,6	77	75,2	77
<i>n</i> -C ₇ -C ₉	0,4	1,2	6,8	10,1	0,9	1,8	4,4	8,3	0,2	0,8	3,1	9,2
<i>n</i> -C ₁₀ -C ₁₆	1,4	2,2	4,3	8,6	4,2	2,9	3	14,1	2,8	1,9	4,4	8,3
<i>n</i> -C ₁₇	27,7	36	36	27	24	31	31	20	21,5	29	30	23
<i>n</i> -C ₁₈	53	44	32	22	49,8	49	35	29	43	41	33	33
<i>n</i> -C ₁₉	1,2	1	1,3	2,1	3,8	2,4	0,9	1,1	0,8	0,7	0,6	0,4
<i>n</i> -C ₂₀	2	0,8	1,4	1,5	2,4	2,1	0,2	0,9	2,9	1,5	1,4	0,2
<i>iso</i> -Alkane	2,1	2,5	4,1	6	1,4	1,7	3,4	3	1,4	2,1	2,7	2,9
Weitere nicht-Aromaten	11,9	12	13	19,1	6,4	7,83	11,2	13,2	14,3	7,13	9,2	7,8
Cycloalkane	0,08	0,2	1,4	3	0,9	0,4	0,4	2,5	0	0,03	0,9	0,3
Olefine	0,07	0,4	0	0	0,08	0,03	0,01	0,6	0,1	0,2	0,5	0,6
Alkohole	2,3	3,5	2,7	0,3	0,4	0,4	1,8	1	0,3	1	1	0,9
Andere	9,5	7,9	4,9	15,8	5,1	7	9	9,1	13,9	5,9	6,8	6
Aromaten (Monoaromaten)	0	0	1,7	4,1	0,07	0,04	0,9	1,4	0	0,04	0,8	1,2
Gesamt^b (Gew.-%)	99,5	99,7	96,7	91,3	93	98,7	90	90	86,9	84	85,2	86
Verbleibender Sauerstoff	0,8	0,8	0,46	0,4	1,3	0,9	0,7	0,9	1,6	1,9	1,1	1

^a Durchflussrate Feedstock (g / h) geteilt durch Katalysatormasse (g). Verhältnis von Katalysatormasse zu Feedstock ist 1:1 bis 1:3.

^b Differenzen zu 100 % durch Wachsbildung und Reaktorverstopfung. Ungenauigkeiten in der Massenbilanz ±5 %.

Quelle: (Anthonykutty et al. 2015b).

6.5.4.1.1 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Rohstoff für die Produktion von Tallöl ist hauptsächlich Kiefernholz und in kleinen Teilen Fichten- und Birkenholz. Bei der Gewinnung von Zellulose im Kraft-Prozess kann Tallöl als Nebenprodukt durch ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten werden (Norlin 2000).

Laut (Peters und Stojcheva 2017) liegt das weltweite CTO-Potenzial bei 2,6 Mt im Jahr. Die aktuelle Produktion sowie der Bedarf belaufen sich auf 1,75 Mt CTO weltweit. Zusätzliche 850 kt könnten produziert werden, wenn Reststoffe aus der Papierverarbeitung nicht zur Wärmeerzeugung verbrannt und zu CTO weiterverarbeitet würden.

Prozessparameter zum Aufwerten von Tallöl sind in (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) aufgeführt. So werden pro Tonne produziertem Bio-Naphtha etwa 1,67 t rohes Tallöl benötigt. Der Wasserstoffbedarf für das Hydrotreatment beläuft sich auf rund 47 kg und liegt damit bei einem Massenanteil von knapp 3 % der eingesetzten Tallöl-Menge.

Als Katalysator der Hydrodeoxygenierung wird ein NiMo-Katalysator auf Alumina genutzt (Anthonykutty et al. 2015b). Katalysatormetalle sollten recycelt werden, Informationen zur gängigen Praxis liegen in den Studien nicht vor.

Direkte und indirekte Emissionen

Beim Aufwerten von Tallöl entstehen pro Tonne Bio-Naphtha 93 kg biogenes CO₂ als Emission (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Angaben zu weiteren direkten und indirekten Emissionen sind nicht in der Literatur zu finden. Relevant sind natürlich auch hier Emissionen in der Vorkette der H₂-Produktion (Energie bei Wasserelektrolyse). Aus ökobilanzieller Sicht werden die meisten Lasten des Kraft-Prozesses in der Vorkette der Tallöl-Herstellung (im Sinne einer ökonomischen Allokation) ohnehin der Zellstoffgewinnung zugeordnet.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die Gewinnung von Tallöl reduziert Abfallmengen bei der Produktion von Zellulose, die sonst thermisch genutzt werden würden. Da Tallöl allerdings aufbereitet werden muss, um als Steamcracker-Feedstock eingesetzt werden zu können, entstehen weitere 0,62 t „Fuel Oil“ / t Bio-Naphtha, welche im Sinne einer thermischen Verwertung als Brennstoff genutzt werden können (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021).

Energieeinsatz und -effizienz

Der externe Energiebedarf zum Aufwerten von Tallöl liegt bei 0,34 GJ Strom pro Tonne Bio-Naphtha sowie 3,61 GJ Dampf zur Bereitstellung der Prozesswärme (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Angaben zur Energieeffizienz werden nicht gemacht.

Wasserstoff als weiterer Rohstoff wird zur Behandlung des CTO eingesetzt. Bei einem Bedarf von 47 kg H₂ / t Bio-Naphtha liegt der stoffliche Einsatz bei ca. 5,6 MJ bzw. 1,6 kWh / t Bio-Naphtha. Für die Produktion von Elektrolysewasserstoff mit einer Effizienz von 60–70 % werden insgesamt also 2,3–2,7 kWh Strom / t Bio-Naphtha benötigt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Im Vergleich zur Gewinnung von Naphtha aus Rohöl wird der Einsatz / die Förderung vieler gefährliche Stoffe (brennbare Gase, kanzerogene Aromaten, NORM-Stoffe etc.) vermieden. Tallöl besteht zum größten Teil aus natürlichen Fettsäurekomponenten, die kein Gefährdungspotenzial aufweisen. Dafür kommen im Kraft-Prozess ätzende Natronlauge und Schwefelsäure zum Einsatz. Nach dem Hydrotreatment von destilliertem Tallöl zu Bio-Naphtha

liegen allerdings wieder Kohlenwasserstoffe mit ähnlichem Gefährdungspotenzial wie herkömmliches Naphtha vor.

6.5.4.1.2 Fazit

Die Verfügbarkeit bzw. das Feedstock-Potenzial von Tallöl für die Produktion von chemischen Produkten wird auf etwa 1,75–2,6 Mt weltweit (Peters und Stojcheva 2017) geschätzt. Die Produktion in Europa liegt bei rund 650 kt (Rajendran et al. 2016). In Europa könnten damit maximal 390 kt Steamcracker-Feedstock aus Tallöl hergestellt werden. In Deutschland würde damit nur sehr wenig des Naphtha-Bedarfs (VCI 2022b) ersetzt werden können. Für eine Produktion von Steamcracker-Produkten auf Basis von Tallöl ergeben sich zudem weitere Nutzungskonkurrenzen durch die Herstellung weiterer biobasierter Produkte. Auch wenn bisher noch nicht alle Potenziale zur Herstellung von Tallöl ausgeschöpft sind, wird nicht davon ausgegangen, dass dieses in Zukunft eine Rolle für die Herstellung von Bio-Naphtha als Feedstock für Steamcracker spielen wird.

6.5.4.2 Bio-Naphtha und Propan aus anderen Pflanzenölen

Neben Tallöl eignen sich weitere Pflanzenöle (und -fette) als Steamcracker-Feedstocks (Marton 2013). Der Unterschied zu fossilem Naphtha liegt in der Anwesenheit von Sauerstoff in den Carboxylgruppen der Fettsäuren, welche mit Glycerin – einen Trialkohol – verestert sind. Fette (Triglyceride) bestehen aus einem Glycerinmolekül und drei Fettsäuremolekülen. Pflanzenöle und tierische Fette können durch Behandlung mit Wasserstoff (Hydrotreatment) zu Kraftstoffen und auch Steamcracker-Feedstock (Naphtha) umgewandelt werden (Nikander 2008).

Direkt aus Anbaubiomasse gewonnene Pflanzenöle wie Rapsöl, Sonnenblumenöl oder Palmöl sollten für die Produktion von Steamcracker-Produkten nicht in Frage kommen, da sie mit der Nahrungsmittelproduktion in Konkurrenz stehen oder – wie im Fall von Palmöl – sogar ökologische und soziale Probleme mit sich bringen (Dadi 2021). Im Gegensatz dazu stehen gebrauchte Pflanzenöle (engl.: used cooking oil, UCO) als Reststoffe zur Verfügung, die katalytisch zu erneuerbarem Naphtha verarbeitet werden können (Marton 2013). UCO wird vor allem zur Erzeugung von Bio-Kraftstoffen verarbeitet. Darüber hinaus lassen sich Seifen und Kosmetika aus UCO herstellen. Eine erneute Nutzung als Lebensmittel oder Lebensmittelzusatzstoffen sowie Tierfutter ist strikten Regulierungen und Qualitätsanforderungen unterworfen (GF Commodities 2019). In (Fehrenbach et al. 2019) werden für Deutschland Potenziale von knapp 50 kt Altölen angenommen (s. Kapitel 6.7.2). Bei Importen von UCO ist immer kritisch zu hinterfragen, ob es sich tatsächlich um gebrauchtes Speiseöl handelt oder ob Palmöl umdeklariert wurde (Abdalla und Fehrenbach 2020).

Patente zur Produktion von Bio-Naphtha aus komplexen Mischungen natürlicher Fette und Öle (Vermeiren und Gyseghem 2014) sowie zum Steamcracken eines solchen erzeugten Bio-Naphthas (Vermeiren et al. 2014) wurden bereits angemeldet. Die Firma Neste betreibt in Rotterdam (NL) und Porvoo (FI) Produktionsanlagen für die Herstellung bio-basierter Kraftstoffe, Naphtha und Propan aus biogenen Reststoffen, PFAD (engl.: Palm Fatty Acid Distillate), UCO und z. T. Anbaubiomasse. Naphtha aus diesen Anlagen wird u. a. im Steamcracker in Wesseling (LyondellBasell) eingesetzt. LyondellBasell stellt daraus bio-basiertes Polyethylen und Polypropylen her (Neste 2021). Aus dem auf erneuerbaren Rohstoffen basierenden Propan produziert Borealis in Belgien in einer Dehydrierungsanlage Propylen, das weiter zu Polypropylen verarbeitet wird (Borealis 2020). BASF und thyssenkrupp Uhde betreiben einen ähnlichen Prozess zur Dehydrierung von (derzeit noch fossilem) Propan (BASF 2022b).

Eine Übersicht der Bio-Naphtha-Produktion weltweit wurde in (S&P Global 2021) beschrieben (Tabelle 82). In den meisten Anlagen kann die Produktionsmenge an Kraftstoffen und Naphtha variabel eingestellt werden. Insgesamt werden aber nur bis zu 5 % der Kapazität für Bio-Naphtha genutzt, der Rest entfällt auf Kraftstoffe. Dies liegt auch daran, dass die Nachfrage und Marktpreise für Biokraftstoffe deutlich höher sind als für Naphtha.

Tabelle 82: Bio-Kraftstoff-Produzenten und Produktionsvolumen von Bio-Naphtha.

Firma	Ort	Status	Jahr	Kraftstoff-Volumen (t)	Davon Bio-Naphtha (t)
Neste	Rotterdam, NL	Online	2014	1.300.000	Flexibel
ENI	Gela, IT	Online	2019	750.000	Flexibel
Preem	Lysekil, SE	Geplant	2024	730.000	Flexibel
UPM Biofuels	Lappeenranta, FI	Geplant	-	500.000	Flexibel
Neste	Porvoo, FI	Online	2012	400.000	Flexibel
ENI	Porto Maghera, IT	Online	2014	360.000	Flexibel
TotalEnergies	Grandpuits, FR	Geplant	2024	340.000	50.000
Preem	Göteborg, SE	Online	2010	300.000	Flexibel
Repsol	Cartegana, SP	Geplant	2023	250.000	-
Kaidi	Kemi, FI	Geplant	-	225.000	56.250
Phillips 66	Humber, UK	Online	2018	221.000	Flexibel
OMV	Schwechat, AT	Geplant	2023	160.000	-
UPM Biofuels	Lappeenranta, FI	Online	2015	130.000	Flexibel
Shell	Rheinland, DE	Geplant	2025	100.000	-

Quelle: Nach (S&P Global 2021).

Analysen und Modellierungen zur Verarbeitung von Pflanzenölen im Steamcracker stammen u. a. von (Hilbers et al. 2015) und werden von (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) aufgegriffen. Diese beruhen zwar auf der Verarbeitung von Palmöl, es wird jedoch angenommen, dass die Analysen in erster Näherung auch für gebrauchte Pflanzenöle (UCO) als SC-Feedstock gelten. Auch in dieser Studie liegt der Fokus auf Diesel als Hauptprodukt.

Eine Vorbehandlung des Feedstocks ist in allen Fällen nötig. Durch diese werden im Produkt ungewünschte Eigenschaften bereits frühzeitig entfernt. Darunter fällt die Entfernung von färbenden Substanzen (Bleichen) und die Neutralisierung des Feedstocks. Zudem werden Phosphor, Spurenmetalle, Carboxylate und Oxidationsprodukte (Sauerstoff) entfernt, da diese beispielsweise die Katalysatorperformance negativ beeinflussen. Für die Vorbehandlung wird ein Umsatz von 90 % angenommen, eine Ausbeute ist nicht angegeben (Hilbers et al. 2015). Für UCO könnte dieser aufgrund von weiteren Verunreinigungen etwas niedriger ausfallen.

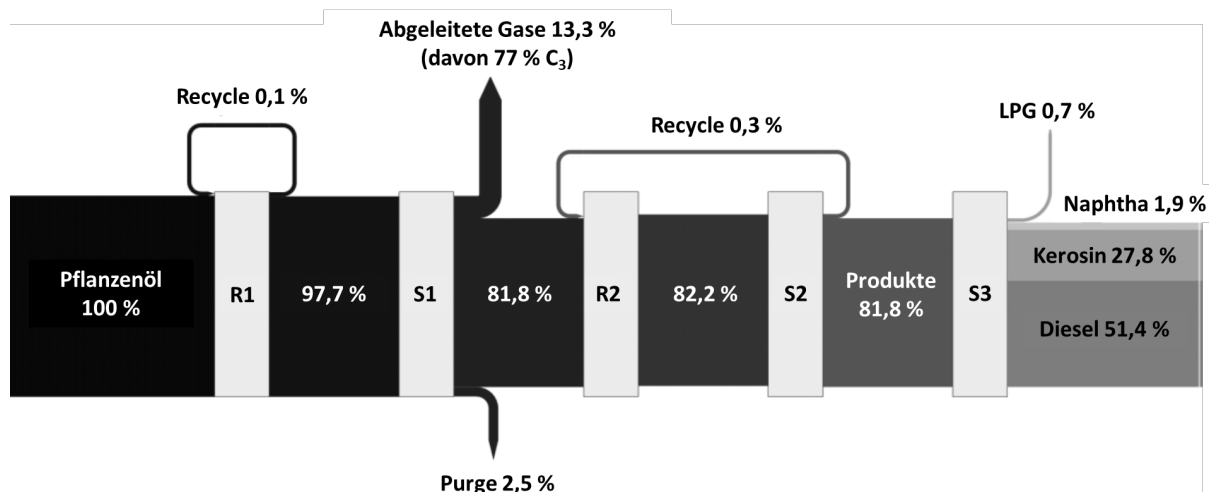
Der von (Hilbers et al. 2015) vorgeschlagene Prozess sieht zunächst vor, Doppelbindungen der Triglyceride durch Hydrotreatment zu sättigen und diese zu Propan und Fettsäuren umzuwandeln. Dabei laufen gleichzeitig drei Reaktionen ab: Decarboxylierung, Decarbonylierung und Hydrodeoxygenierung. Der Vorteil der Decarboxylierung liegt darin, dass

kein Wasserstoff für die Reaktion benötigt, dafür jedoch die Kohlenstoffausbeute verringert wird.

Das Prozessschema inklusive der Kohlenstoffbilanz ist in Abbildung 59 gezeigt. Der vorbehandelte Feedstock wird im ersten Reaktor (R1) dem Hydrotreatment unterzogen und gebildetes Wasser sowie Gase (hauptsächlich Propan) / Abgase abgeführt (S1). In einem zweiten Reaktor (R2) kann der Feedstock durch Isomerisierung weiter an die gewünschten Produktanforderungen angepasst werden. Die zweite Separationsstufe (S2) dient zur Rückführung von Gasen und die dritte Stufe (S3) der Raffination des Produktgemisches, aus dem Diesel, Kerosin und Naphtha gewonnen wird. Die Ausbeute bezüglich der Hauptprodukte liegt bei 73 % bzw. bei 66 % wenn die Feedstock-Vorbehandlung mit in die Bilanz einbezogen wird. Die Kohlenstoffbilanz des Prozesses zu flüssigen Produkten liegt bei 81,8 %, wovon jedoch nur 1,9% auf Bio-Naphtha entfällt. Die 13,3 % Propan sowie LPG können auch als Feedstock in Propancrackern zur Herstellung von Propylen oder zur Dehydrierung gegeben werden.

Die Effizienz des Prozesses bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) der Edukte und der drei Produkte Diesel, Kerosin und Naphtha liegt bei 75 %. Vor allem durch die exotherme Hydrierung verliert das Produkt an Brennwert, weitere 13 % des Verlustes sind direkt auf die Abfuhr von Gasen / Propan zurückzuführen (Hilbers et al. 2015). Dieses könnte beispielsweise zur Wärmeerzeugung genutzt oder in einen Propan-Cracker geleitet werden.

Abbildung 59: Kohlenstoffbilanz der Umwandlung von Pflanzenöl zu Kohlenwasserstoffen.



R1: Hydrotreatment, S1: Separation, R2: Isomerisierung, S2: Separation, S3: Raffination. C₃: Propan, LPG: Flüssiges Propangas. Quelle: Eigene Abbildung, nach (Hilbers et al. 2015).

6.5.4.2.1 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Rohstoffe für die Produktion von Bio-Naphtha aus Pflanzenöl können prinzipiell alle Ölpflanzen sowie weitere Altöl- und Speisefett-Quellen sein. Darunter zählen Rapsöl und Sonnenblumenöl, Sojaöl, Palmöl, Tierfette aus Schlachtabfällen und Altspeiseöle wie Frittierfett etc. (UCO). In der BioRest-Studie (Fehrenbach et al. 2019) werden für Deutschland Potenziale von knapp 50 kt Altölen angenommen (s. Kapitel 6.7.2).

Prozessparameter zum Aufwerten von Pflanzenölen zu Bio-Naphtha sind in (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) zusammengefasst. So werden pro Tonne produziertem Bio-Naphtha etwa 1,22 t Pflanzenöl benötigt. Wird die Vorbehandlung des Feedstocks noch mit einbezogen, liegt der Rohstoffbedarf bei 1,36 t Pflanzenöl. Die Produktmenge entspricht der Summe aller

flüssigen Produkte aus (Hilbers et al. 2015) ohne den Aufwendungen einer Umwandlung / Behandlung von Diesel und Kerosin zu Naphtha. Zusätzlich erzeugtes Propan / LPG kann ebenfalls in Steamcrackern oder durch Dehydrierung zu Propylen umgesetzt werden.

Der Wasserstoffbedarf für das Hydrotreatment beläuft sich auf rund 33 kg pro Tonne Bio-Naphtha und liegt damit bei einem Massenanteil von knapp 2–3 % der eingesetzten Pflanzenöl-Menge. Für die Verseifung der Fettsäuren wird zusätzlich NaOH benötigt. Eine genaue Menge ist nicht angegeben, da es sich bei der Verseifung jedoch um einen katalytischen Mechanismus handelt, wird diese als nicht allzu groß eingeschätzt. Katalysatoren für die Hydrierung sind in der Regel Platin oder Nickel / NiMo (siehe Kapitel 6.5.4.1).

Innerhalb des Prozesses wird ein Teil der nicht umgesetzten Fettsäuren zurückgeführt sowie unreaktierte Gase aus der Hydrierung recycelt (vgl. Abbildung 59).

Direkte und indirekte Emissionen

Beim Aufwerten der Fettsäuren entstehen pro Tonne flüssiger Produkte biogene CO₂-Emissionen in Höhe von 33 kg (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Welcher Anteil daraus aus Purge-Gasen und welcher aus der Energiebereitstellung resultiert, ist nicht weiter spezifiziert. Da ein Teil der abgeleiteten Gase aus Propangas und weiteren Brenngasen besteht, wird angenommen, dass weitere direkte Prozessemissionen (CO, CO₂, NO_x, PCDD/F, VOC etc.) aus der (teils) thermischen Verwertung von Brennstoffen resultieren. Eine stoffliche Verwertung des Propangases sollte bevorzugt werden. Emissionen ins Wasser könnten bei der Verseifung der Fette entstehen, z. B. durch NaOH oder andere Nebenprodukte der Verseifung.

Indirekte Emissionen werden durch die Bereitstellung von Wasserstoff zur Hydrierung erzeugt sowie je nach Rohstoffquelle aus den jeweiligen Fetten und Ölen. Handelt es sich dabei um Abfallstoffe wie UCO, werden diesen aus ökobilanzieller Sicht zunächst keine Lasten / Emissionen zugeschrieben.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die Nutzung von Altölen (UCO) für die Produktion von Bio-Naphtha reduziert Abfälle, indem diese einer weiteren stofflichen Nutzung zugeführt werden und den Einsatz von Primärrohstoffen senken. Neben den Hauptprodukten Diesel, Kerosin, Propan und Naphtha entstehen als Koppelprodukt ca. 0,37 t LPG pro Tonne Bio-Naphtha, welche thermisch oder stofflich genutzt werden können. Die Menge der Abwässer, welche durch Hydrierprozesse und durch die Nutzung von Kühlwasser und Natronlauge entstehen, ist nicht weiter quantifiziert (Hilbers et al. 2015).

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energiebedarf für die Produktion von Bio-Naphtha liegt bei 0,25 GJ Strom pro Tonne Bio-Naphtha sowie 2,64 GJ Dampf zur Bereitstellung der Prozesswärme. Die Energieeffizienz in Bezug auf den Heizwert der Hauptprodukte liegt bei 75 %. Das entstehende Propangas ist für einen Energieverlust von 13 % verantwortlich, der allerdings an anderer Stelle thermisch oder stofflich genutzt werden kann (Hilbers et al. 2015).

Wasserstoff als weiterer Rohstoff wird zur Behandlung des Öls eingesetzt. Bei einem Bedarf von 33 kg H₂ / t Bio-Naphtha liegt der stoffliche Energieeinsatz bei ca. 4,0 MJ bzw. 1,1 kWh / t Bio-Naphtha. Für die Produktion von Elektrolysewasserstoff mit einer Effizienz von 60–70 % werden insgesamt also 1,6–1,8 kWh Strom / t Bio-Naphtha benötigt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Im Vergleich zur Gewinnung von Naphtha aus Rohöl wird der Einsatz vieler gefährliche Stoffe vermieden. Altöle bestehen zum größten Teil aus natürlichen Fettsäurekomponenten, die kein Gefährdungspotenzial aufweisen. Dafür kommt ätzende Natronlauge zur Verseifung zum Einsatz. Nach der Verarbeitung zu Bio-Naphtha liegen allerdings wieder Kohlenwasserstoffe mit ähnlichem Gefährdungspotenzial wie herkömmliches Naphtha vor (siehe Kapitel 6.5.5).

6.5.4.2.2 Fazit

Die Herstellung von Bio-Naphtha und Propan aus gebrauchten Speisefetten (und anderen Pflanzenölen) ist technisch machbar und bereits von Firmen etabliert worden (z. B. Neste, UPM in Finnland). Allerdings handelt es sich nur um Beimischungen in geringen Mengen zum herkömmlichen Feedstock zur Herstellung von Olefinen. Zum einen ist die Verfügbarkeit von nachhaltigem UCO zu gering, um größere Feedstockmengen zu erzeugen, zum anderen sind die Hauptprodukte der Verarbeitung Diesel und Kerosin und nur geringe Mengen Naphtha. Der Anteil an Naphtha am Produktionsvolumen ist jedoch flexibel einstellbar und kann potenziell höher ausfallen. Für den Einsatz in SC müssten Diesel und Kerosin zudem entweder durch Hydrocracking zu Naphtha umgewandelt oder das Verfahren hinsichtlich einer höheren Naphtha-Ausbeute optimiert werden. Da die Feedstocks allerdings hauptsächlich langkettige Kohlenwasserstoffe enthalten, werden auch vornehmlich langkettige Produkte gebildet. Die Beschreibung von Umweltwirkungen der Herstellung von Bio-Naphtha aus Altölen wie UCO ist bisher kaum in der Literatur zu finden. Daher können keine konkreten Aussagen zu Umweltentlastungspotenzialen dieser Technik getroffen werden.

6.5.4.3 Pyrolyseöl aus Lignozellulose via Biomassepyrolyse / Hydrothermaler Verflüssigung

Holz wird bereits in großen Mengen als biogener Rohstoff verwendet und verwertet, beispielsweise in der Papierindustrie. Auch z. B. für die Herstellung des Polymers Viscose wird Zellulose benötigt. Holz besteht aus Lignozellulose, einem Verbund verschiedener Kohlenhydrate (Zellulose / Hemizellulose) und Lignin (Tursi 2019). Holz sowie Holzreste sind allgemein zunächst gut verfügbar und daher möglicherweise auch als Feedstock für Steamcracker geeignet (Marton 2013). Nachhaltige Holzpotenziale in Deutschland sind laut (Fehrenbach et al. 2019) jedoch schon deutlich übernutzt (s. Kapitel 6.7.2).

Biomassepyrolyse

Die in Kapitel 6.5.2 behandelte Pyrolyse lässt sich auf biogene Feedstocks wie z. B. Holz anwenden (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Durch die Pyrolyse von Biomasse bei 500 °C und 1,08 bar (ohne Dampf) entstehen flüssige Pyrolyseöle sowie gasförmige Produkte und Kohle. Das Pyrolyseöl muss durch Hydrotreatment aufbereitet werden, um den Sauerstoffgehalt zu reduzieren und die Qualität der Kohlenwasserstoffe zu erhöhen. Die Behandlung kann überdies in einem oder mehreren Schritten erfolgen und verschiedene Anlagenkonfigurationen sowie wasserlösliche und nicht-wasserlösliche Produktphasen einschließen (Sharifzadeh et al. 2015).

Ein Vergleich der Produktzusammensetzung aus konventionellem Naphtha nach Steamcracking und einem Bio-Öl via Pyrolyse und katalytischer Aufbereitung wurde von (Sharifzadeh et al. 2015) vorgenommen. Das Bio-Öl wird dabei ausschließlich aus der in Wasser löslichen Produktfraktion der Biomasse-Pyrolyse gewonnen. Der Anteil dieser Fraktion liegt zwischen 60 und 80 Gew.-% bezogen auf die entstehenden Ölfractionen, welche anschließend mittels Hydrotreatment behandelt und raffiniert wird. Der Vergleich beruht auf einer Modellierung des Systems in ASPEN.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 83 abgebildet. Hier wird deutlich, dass insbesondere noch eine große Menge CO und CO₂ durch die Pyrolyse der Biomasse gebildet werden, welche die Produktausbeute mindern. Die Ausbeute an Olefinen durch Biomasse-Pyrolyse und katalytischer Hydrierung ist mit 37,5 % bereits hoch, reicht allerdings nicht an die Ausbeute von über 50 % beim Einsatz von konventionellem Naphtha im Steamcracker heran. Dafür wird aus dem Bio-Öl ein etwas höherer Anteil Aromaten gebildet. Durch verschiedene Anlagenkonfigurationen sind die gewünschten Produktanteile flexibel optimierbar. Ergebnisse dieser Modellierung müssen in realen Anlagen validiert werden.

Tabelle 83: Vergleich der Produktanteile (Trockenbasis) aus dem Cracken von konventionellem Naphtha und aufbereitetem Bio-Öl aus der Pyrolyse mit einer Optimierung hin zu Olefinen (ASPEN Modellierung).

Komponente (Gew.-%)	Konventionelles Naphtha	Bio-Öl-Pyrolyse
Wasserstoff	1,15	
CO_x	0,02	23,51
CO	0,01	10,10
CO ₂	0,01	13,41
Koks		9,41
H ₂ S	0,04	
C₁-C₄ Alkane	27,41	14,06
Methan	17,38	3,74
Ethan	6,08	3,51
Propan	0,53	3,43
Butan	0,29	3,39
Pentan	2,61	
Hexan	0,52	
Heptan	0,05	
Alkene	50,69	37,51
Ethylen	35,07	12,00
Propylen	12,77	20,18
Butylen	2,85	5,33
Alkine	6,01	0,00
Acetylen	0,86	
1,3-Butadien	4,02	
Propadien + Methylacetylen	1,13	
C ₄ -Acetylen	0,20	

Komponente (Gew.-%)	Konventionelles Naphtha	Bio-Öl-Pyrolyse
Aromaten	10,60	14,81
Benzol	6,85	4,00
Toluol	2,08	7,38
Styrol	1,22	0,19
Xylol + Ethylbenzol	0,45	3,23
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,82	0,70
C ₉	0,82	
C ₁₀₊	3,00	
Indol		0,07
Naphthalin		0,07
Nicht identifiziert		0,55

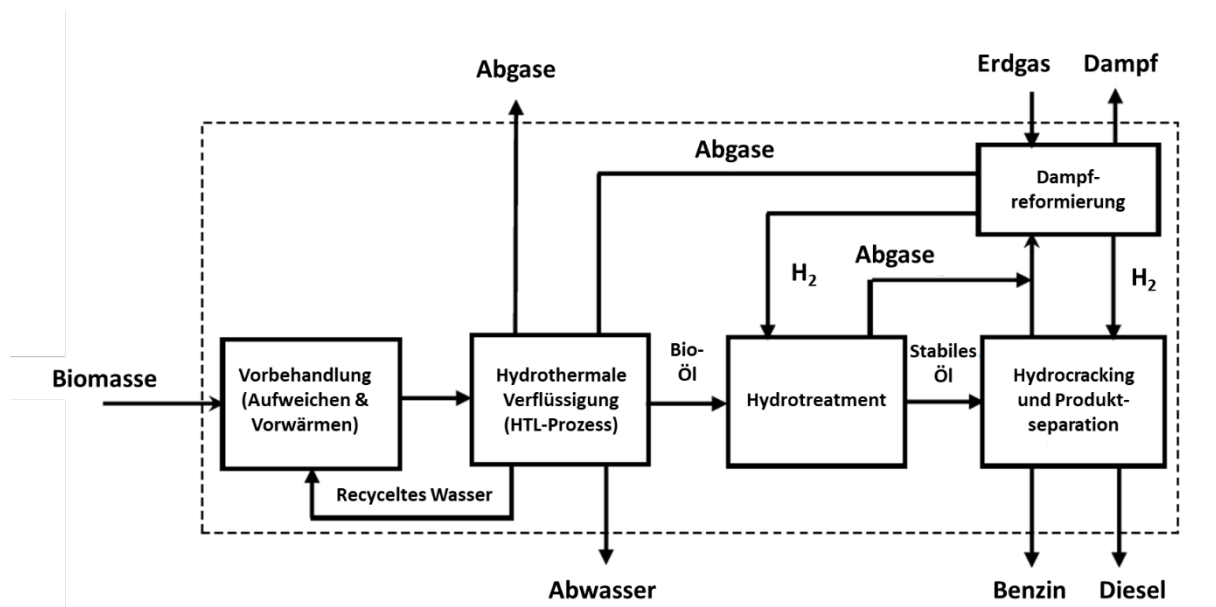
Differenz zu 100 % nicht weiter erklärt, ggf. Rest Wasser. Quelle: (Sharifzadeh et al. 2015). In der Literatur gab es keinen Hinweis, inwieweit die Produktzusammensetzung durch die unterschiedlichen Feedstocks (konventionelles Naphtha, Bio-Öl) bedingt ist oder inwieweit die Prozessführung (Hochtemperaturpyrolyse mit Dampf im Steamcracker, Pyrolyse bei niedrigerer Temperatur ohne Dampf) einen Einfluss hat.

Hydrothermale Verflüssigung

Die hydrothermale Verflüssigung (engl.: hydrothermal liquefaction, HTL) von Lignozellulose (Holzschnitzeln) zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe wird in (Zhu et al. 2011) beschrieben und ebenfalls von (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) aufgegriffen. Ein schematischer Aufbau des Prozesses ist in Abbildung 60 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Modellierung in ASPEN. Der HTL-Prozess wurde in den 1980er Jahren entwickelt (geschätzt TRL 3–5) aber nicht kommerzialisiert (Zhu et al. 2011).

Der Prozess umfasst eine Vorbehandlung von Holzschnitzeln mit einem Wassergehalt von 50 % mit warmem Wasser, um diese aufzuweichen und vorzuheizen. Die Verflüssigung im Reaktor findet bei 350 °C und Drücken von 180 bar statt. Der Hauptgrund für den hohen Druck ist, dass Wasser im superkritischen Zustand vorliegt und bessere Löslichkeitseigenschaften aufweist, was die Bildung flüssiger Substanzen begünstigt. Im HTL-Reaktor werden eine organische Phase, eine wässrige Phase und eine Gasphase gebildet. Das HTL-Öl macht etwa 45–50 % des Gewichts aus. Der Sauerstoffgehalt des Öls liegt bei 10–20 %. Im Produktgas liegen vor allem CO, CO₂ und kleine Anteile Wasserstoff und Methan vor. In der wässrigen Phase sind geringe Mengen anderer organischer Substanzen gelöst (Zhu et al. 2011).

Abbildung 60: Prozessschema der hydrothermalen Verflüssigung von Biomasse inklusive Hydrotreatment und Hydrocracking.



Quelle: Eigene Abbildung, nach (Zhu et al. 2011).

Nach dem Hydrotreatment mit Wasserstoff liegt der Sauerstoffgehalt des stabilisierten Öls bei unter 2 %. Dieses wird anschließend durch Hydrocracking zu Benzin und Diesel umgewandelt. Die Ausbeute bezüglich des Bio-Öls liegt bei 55,3 %, die Ausbeute zu Benzin und Diesel bei 55,1 %. Die thermische Effizienz des Prozesses liegt bei 63,3 % bzw. 62,8 % auf LHV-Basis (Zhu et al. 2011). Eine chemische Zusammensetzung der Produktfraktion ist nicht gegeben. Diese könnten im Anschluss als Feedstock für den Steamcracker eingesetzt werden, sofern die Kettenlänge durch Hydrocracking weiter reduziert wird. Eine Optimierung hin zu Naphtha wurde bisher nicht beschrieben.

6.5.4.3.1 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Rohstoff für die Produktion von Bio-Öl durch die Pyrolyse von Biomasse und die hydrothermale Verflüssigung (HTL) ist Biomasse auf Basis von Lignozellulose. Dies können prinzipiell alle holzartigen Pflanzen sein, bevorzugt jedoch Reststoffe und schnellwachsende Biomasse.

Aus den in (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) angegebenen Prozessdaten zur HTL geht hervor, dass für die Produktion von 1 t Bio-Öl insgesamt 1,82 t Holzschnittel benötigt werden. Für das Hydrotreatment sind es rund 13 kg Wasserstoff, dies entspricht mengenmäßig <1 % der eingesetzten Biomasse. Innerhalb der Prozesse findet ein Recycling unreakierter Gase statt. Es liegen keine Informationen zu Hilfsmaterialien vor.

Direkte und indirekte Emissionen

Bei der HTL von Biomasse werden pro Tonne Bio-Öl 0,68 t biogenes CO₂ aus dem Feedstock freigesetzt (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Im Produktgas der HTL liegen vor allem CO, CO₂ und kleine Anteile Wasserstoff und Methan vor, die möglicherweise thermisch verwertet werden können. Die Menge der Abgase beträgt etwa 0,5 kg / kg Bio-Öl (Zhu et al. 2011).

Direkte Emissionen der Pyrolyse sind vor allem relevant, weil hohe Anteile CO (10,1 %) und CO₂ (13,4 %) entstehen (vgl. Tabelle 83). CO und andere Brenngase sollten, wenn möglich stofflich, oder thermisch verwertet werden, wobei weitere Emissionen entstehen würden. Bei der Pyrolyse könnten zudem Emissionen von Staub ein relevanter Faktor sein.

Indirekte Emissionen werden durch die Bereitstellung von Wasserstoff zur Hydrierung und der benötigten Energie erzeugt. Werden biogene Reststoffe genutzt, so werden diesen aus ökobilanzieller Sicht zunächst keine indirekten Emissionen / Lasten aus der Produktion zugeschrieben.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Sowohl bei der Pyrolyse als auch bei der HTL werden keine Angaben zu Art und Abfällen der Prozesse gemacht. Abwassermengen der HTL belaufen sich auf etwa 0,35 kg / kg Bio-Öl. Darin sind etwa weitere 0,2 kg organische Verunreinigungen gelöst, die entsprechend behandelt werden müssen (Zhu et al. 2011).

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energiebedarf der HTL beläuft sich auf 1,76 GJ Strom pro Tonne Bio-Öl (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Die thermische Effizienz der HTL bezogen auf den Heizwert der Produkte liegt bei 63 % (Zhu et al. 2011).

Wasserstoff als weiterer Rohstoff wird zur Behandlung des Öls eingesetzt. Bei einem Bedarf von 13 kg H₂ / t Bio-Öl liegt der stoffliche Energieeinsatz bei ca. 1,6 MJ bzw. 0,4 kWh / t Bio-Öl. Für die Produktion von Elektrolysewasserstoff mit einer Effizienz von 60–70 % werden insgesamt also 0,6–0,7 kWh Strom / t Bio-Öl benötigt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Im Vergleich zur Gewinnung von Naphtha aus Rohöl wird der Einsatz vieler gefährliche Stoffe vermieden. Holzartige Biomasse hat keine Gefährdungspotenziale. Nach der Verarbeitung zu Bio-Naphtha liegen allerdings wieder Kohlenwasserstoffe mit ähnlichem Gefährdungspotenzial wie herkömmliches Naphtha vor. Bei der Pyrolyse wird giftiges CO gebildet, das falls möglich stofflich genutzt werden oder andernfalls thermisch zu CO₂ umgewandelt werden sollte.

6.5.4.3.2 Fazit

Auch die Pyrolyse von Biomasse und die hydrothermale Verflüssigung (HTL) stellen zwei potenzielle Techniken zur Herstellung von Olefinen / Aromaten bzw. Bio-Öl dar. Allerdings ist die Umwandlung zu Naphtha bei der HTL noch mit geringen Ausbeuten behaftet und hohe Anteile von CO und CO₂ in Produktgasen bei der Pyrolyse für einen Kohlenstoffverlust verantwortlich. Dies könnte zum einen am Feedstock liegen aber eventuell auch an den anderen Prozessbedingungen im Vergleich zu Steamcrackern.

Vor dem Hintergrund der beiden Problemstellungen scheint eine Etablierung der beiden Techniken in naher Zukunft noch nicht wahrscheinlich. Vor allem biogene Rohstoffe / Reststoffe sind knapp bzw. bereits stark übernutzt, weshalb möglichst hohe Umsätze und eine hohe Kohlenstoff-Nutzungseffizienz erreicht werden sollten. Die Routen könnten allerdings dazu genutzt werden kleine Mengen Bio-Naphtha als Beimischung zum herkömmlichen Feedstock bereitzustellen.

6.5.4.4 Bio-Naphtha aus Lignozellulose via Biomasse-Vergasung und Fischer-Tropsch-Synthese

Zuletzt nennen (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) die Möglichkeit Biomasse auf Basis von Lignozellulose zu vergasen und zu Synthesegas als Plattformchemikalie umzuwandeln. Allgemein stehen dazu auch kommunale Abfälle, holzartige Reststoffe sowie Hölzer und Stroh

aus Land- und Forstwirtschaft zur Verfügung (Müller et al. 2019). Die Biomassevergasung ist eine weit entwickelte Technik (TRL 8–9) und könnte in Kombination mit der Fischer-Tropsch-Synthese genutzt werden, um einen FT-Produktmix einschließlich synthetischem Bio-Naphtha zu erzeugen. Häufig wird sie auch in Kombination mit der Methanisierung zur Erzeugung von synthetischem Methan (Kapitel 8.8.1) betrachtet (Müller et al. 2019).

Die Prozesskette basiert auf einer Systemmodellierung in ASPEN und wird von (Zhu et al. 2011) wie folgt beschrieben: Zunächst wird der Biomasse-Feedstock vorbehandelt und präpariert (beispielsweise zerkleinert und aufgeweicht) und anschließend getrocknet. Die Vergasung erfolgt unter Sauerstoffzufuhr in einem Reaktor bei 870 °C und 1,5 bar. Das Rohgas wird durch Wäsche gereinigt und von festen Bestandteilen befreit. Das gereinigte Synthesegas reagiert anschließend im Fischer-Tropsch-Reaktor zu einem Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe (siehe Kapitel 6.5.3). Die in der FT-Reaktion entstehende Prozesswärme wird genutzt, um Dampf zu erzeugen. Nebenprodukte wie Pyrolysegase und Pyrolysekohle werden intern zur Energieerzeugung verbrannt.

6.5.4.4.1 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Rohstoff für die Produktion von Bio-Naphtha durch Vergasung ist Biomasse auf Basis von Lignozellulose. Dies können prinzipiell alle holzartigen Pflanzen sein, bevorzugt jedoch Reststoffe und schnellwachsende Biomasse. Stroh hat einen höheren Aschegehalt als Holz und ist daher nur begrenzt einsetzbar.

Laut (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) werden für die Herstellung von 1 t Bio-FT-Mix über die Vergasung von Biomasse insgesamt 4,32 t Holzschnitzel benötigt. Die Effizienz des Prozesses bezüglich der Kohlenstoffnutzung liegt demnach bei 23,1 %. 30,4 % des Kohlenstoffs gehen durch die interne Nutzung von Prozessgasen zur Wärmeerzeugung für die Trocknung verloren, 20,5 % als Abgase, 0,2 % im Abwasser und 25,8 % als CO₂ (Zhu et al. 2011).

Direkte und indirekte Emissionen

Bei der Herstellung von 1 t Bio-FT-Mix entstehen biogene CO₂-Emissionen in Höhe von 1,62 t, welche der FT-Synthese zugerechnet werden (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Direkte Emissionen aus der Biomassevergasung werden nicht beschrieben, wobei davon auszugehen ist, dass auch CO₂ während der Vergasung gebildet wird. Die Bildung von CO₂ sollte möglichst reduziert werden, um einen höheren Grad der Kohlenstoffnutzung zu erreichen. Zu anderen Luftemissionen wie z. B. Staub, NO_x und Emissionen ins Wasser liegen keine Informationen vor.

Indirekte Emissionen resultieren aus der Energieerzeugung für die Produktion von Strom und Wärme, sind allerdings nicht weiter quantifiziert.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern liegen in (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) keine Informationen vor.

Energieeinsatz und -effizienz

Den größten Energiebedarf im Prozessmodell haben der Kompressor für die Vergasung von Pyrolysekohle (4,7 MW) und der Syngaskompressor (16,2 MW) gemessen an der Gesamtleistung von 22,2 MW. Durch die Nutzung von Abwärme in einer Dampfturbine kann zusätzlich eine Energiemenge von 4,18 GJ Strom pro Tonne Bio-FT-Mix exportiert werden. Die thermische Effizienz liegt bei 39,8 % auf LHV-Basis (Zhu et al. 2011).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Im Vergleich zur Gewinnung von Naphtha aus Rohöl wird der Einsatz vieler gefährliche Stoffe (brennbare Gase, kanzerogene Aromaten, NORM-Stoffe etc.) vermieden. Holzartige Biomasse hat keine Gefährdungspotenziale. Nach der Verarbeitung zu Bio-Naphtha liegen allerdings wieder Kohlenwasserstoffe mit ähnlichem Gefährdungspotenzial wie herkömmliches Naphtha vor.

6.5.4.4.2 Fazit

Die Biomassevergasung sowie die Fischer-Tropsch-Synthese sind weit entwickelte Techniken. Allerdings ist die Verfügbarkeit nachhaltiger Biomasse und die Gesamtausbeute zu Bio-Naphtha gering, weshalb der Technik kein großes Potenzial zur Erzeugung von Steamcracker-Feedstocks zugeschrieben wird. Aus Gründen der Rohstoffeffizienz sollten Techniken eingesetzt werden, die eine höhere Kohlenstoffnutzung ermöglichen und ungewünschte Nebenprodukte (Prozessgase, Pyrolysekohle) nicht nur zur Energieerzeugung verwerten. Zudem sind Informationen zu Umweltaspekten kaum in der Literatur beschrieben, weshalb keine Aussagen zu möglichen Umweltentlastungen getroffen werden können.

6.5.5 Produktspektrum der Steamcracker bei Nutzung alternativer Feedstocks

Bei der Beschreibung der Funktionsweise eines Steamcrackers, der verwendeten Feedstocks und Produktzusammensetzungen (Kapitel 6.1.3.1) wurde bereits deutlich, dass die Produktzusammensetzung stark davon abhängt welcher Feedstock in einem Steamcracker eingesetzt wird. Außerdem lässt sich die Produktzusammensetzung weiterhin durch die Wahl gewisser Prozessparameter (Temperatur, Druck, Durchflussgeschwindigkeit / Verweilzeit) beeinflussen.

Insbesondere in der Studie von (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) wurde mehrfach angenommen, dass die Beimischung von alternativen Feedstocks in einem Mengenbereich von 5–10 % keinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung des Steamcrackers habe. Andererseits haben (Karaba et al. 2021a) gezeigt, dass eine geringe aber schwer voraussagbare Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Beimischung besteht.

Erste Experimente zum Cracken von erneuerbarem Naphtha aus Pflanzenfetten in Pilotanlagen wurden von (Pyl et al. 2011) durchgeführt und Daten zur Produktzusammensetzung veröffentlicht. Detaillierte experimentelle Daten wurden kürzlich von (Karaba et al. 2021a) publiziert. In dieser Studie wurden verschiedene biobasierte Feedstocks in einer Laborumgebung typischen Steamcracker-Bedingungen ausgesetzt. Als Referenzstoffe wurden konventionelles Naphtha (hydrocracked vacuum distillate, HCVD) und Gasöl (atmospheric gas oil, AGO) verwendet. Biogene Feedstocks waren hydriertes Rapsöl (HRSO1–3), hydriertes Sonnenblumenöl (HSFO) und hydrierte genutzte Speiseöle (HUCO). Die Bezeichnungen 1–3 bei HRSO stehen für verschiedene Reaktionsbedingungen bei der Hydrierung des Rapsöls. Zudem wurden Experimente mit Feedstock-Gemischen aus je 10 % HRSO1 oder HRSO2 in HCVD oder AGO durchgeführt.

Die chemischen Zusammensetzungen der hydrierten Öle sowie von AGO sind in Tabelle 84 dargestellt (für HCVD wurden keine Angaben gemacht). Am deutlichsten fällt der Unterschied im Schwefelgehalt aus. Bei AGO liegt dieser bei 12.000 ppm (1,2 %) nach der Hydrodesulfurierung sehr hoch⁴⁸, während die Pflanzenöle einen Schwefelgehalt zwischen 2 und 41 ppm besitzen. Der Kohlenstoffgehalt liegt in allen Proben bei rund 85–86 %, der Wasserstoffgehalt zwischen 13 % und 15 %. Die Zusammensetzung der *n*-Alkane (C₁₅–C₁₈) unterscheidet sich je nach

⁴⁸ AGO ist vergleichbar mit Heizöl, Normen sehen einen geringeren Schwefelgehalt von 50 ppm bei schwefelarmer Qualität vor. Straßendiesel hat ca 10 ppm Schwefel.

Hydrierungsbedingungen (HRSO1–HRSO3) deutlich stärker (für AGO wurden keine Angaben gemacht).

Tabelle 84: Zusammensetzung von Gasöl (AGO) und verschiedenen hydrierten Pflanzenölen (HRSO, HSFO, HUCO).

Komponente	AGO	HRSO1	HRSO2	HRSO3	HSFO	HUCO
C (Gew.-%)	86,1	85,0	84,9	84,0	85,0	85,1
H (Gew.-%)	13,3	15,0	15,1	15,0	14,6	15,0
S (ppm)	12.000	2,5	2,5	21,8	41,0	26,3
N (ppm)	232	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>n</i> -C ₁₅ (Gew.-%)	-	2,09	2,03	2,56	2,56	3,33
<i>n</i> -C ₁₆ (Gew.-%)	-	2,65	2,65	2,39	2,77	3,04
<i>n</i> -C ₁₇ (Gew.-%)	-	36,97	36,57	47,53	43,33	47,77
<i>n</i> -C ₁₈ (Gew.-%)	-	42,24	42,97	41,75	44,62	41,10

Quelle: (Karaba et al. 2021a).

Die Produktverteilung nach dem Steamcracken in einem Laborreaktor ist in Tabelle 85 gezeigt. Cracking-Bedingungen sind Temperaturen von 800 °C bei einem Druck von 4 bar und einer Flussrate von 65 mL / min. Insbesondere die Ausbeute zu Ethylen ist interessant. Bei konventionellen Feedstocks liegt sie bei 30 % / 20 % (HCVD / AGO), während die alternativen Feedstocks Ausbeuten von bis zu 45,6 % zu Ethylen erzielen (HRSO1). Auch die Propylenausbeute kann von 15 % / 11 % (HCVD / AGO) auf bis zu 19 % (HRSO3) gesteigert werden. Die Herstellungsbedingungen der hydrierten Pflanzenöle scheinen dabei einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Produktzusammensetzung nach dem Steamcracken zu haben als die unterschiedlichen verwendeten Feedstocks Rapsöl, Sonnenblumenöl und UCO (Karaba et al. 2021a).

Eine Beimischung von je 10 % der hydrierten Pflanzenöle HRSO1 und HRSO2 zu herkömmlichen Feedstocks hat nur einen geringen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Zudem wurden Experimente mit verschiedenen Mischungsgraden durchgeführt. Dabei zeigte sich eine nichtlineare Abhängigkeit der Feedstock-Zusammensetzung vom Beimischungsgrad. Das bedeutet vor allem, dass die Ausbeute verschiedener Stoffe nicht einfach durch Extrapolation vorhergesagt werden kann (Karaba et al. 2021a).

Daher wird für die Abschätzung der mit alternativen Feedstocks herstellbaren Produktpotenziale (Kapitel 6.7.3) weiterhin auf die Produktzusammensetzung der herkömmlichen Naphtha-Steammcracker zurückgegriffen.

Um die Produktzusammensetzung von Steamcracking-Produkten mit alternativen Feedstocks zu ermitteln, sind weitere Experimente nötig. Alternativ könnten in Zukunft komplexere Abhängigkeiten beschrieben und somit Simulationen der Zusammensetzung möglich werden.

Tabelle 85: Produktverteilung (Gew.-%) verschiedener Feedstocks Reaktionsbedingungen von 800 °C und 4 bar und einer Durchflussrate von 65 mL / min. Traditionelle Feedstocks (HCVD + AGO), biobasierte Feedstocks (HRSO, HSFO, HUCO) und Mischungen aus 10 Gew.-% HRSO in HCVD / AGO.

Feedstock	HCVD	AGO	HRSO1	HRSO2	HRSO3	HSFO	HUCO	HRSO1+HCVD	HRSO2+HCVD	HRSO1+AGO	HRSO2+AGO
Methan	5,2	6,3	4,9	6,1	7,1	7,2	7,0	5,5	5,4	6,1	5,9
Ethan	1,5	1,8	1,5	1,9	2,7	2,9	2,9	1,6	1,7	1,6	1,5
Ethylen	30,0	19,8	45,6	41,4	41,3	40,4	39,9	29,9	30,4	22,2	22,2
Acetylen	0,6	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2
Propan	0,6	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3
Propylen	15,3	11,3	18,8	18,7	19,2	19,1	19,1	15,5	15,4	12,1	12,1
Propa-1,3-dien	0,2	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Propin	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,4	0,3	0,3
<i>iso</i> -Butan	0,2	0,0	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>n</i> -Butan	0,3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5	0,2	0,2
<i>trans</i> -But-2-en	0,0	0,3	0,2	0,0	0,3	0,3	0,3	0,0	0,0	0,3	0,1
But-1-en	4,8	1,9	10,0	8,2	6,6	6,4	6,8	5,9	5,7	3,0	3,4
<i>iso</i> -Buten	1,3	0,9	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	1,6	1,6	1,4	1,4
<i>cis</i> -But-2-en	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Buta-1,3-dien	7,9	4,7	6,9	7,7	7,9	7,9	7,8	7,6	7,5	5,1	5,1
Cyclopentadien	2,4	1,3	0,7	1,5	1,5	1,6	1,5	3,0	2,7	2,2	2,2
C ₅ -C ₇ (nicht identifiziert)	7,3	7,2	3,4	4,9	4,5	4,8	5,4	4,6	4,0	3,2	3,4

Feedstock	HCVD	AGO	HRSO1	HRSO2	HRSO3	HSFO	HUCO	HRSO1+HCVD	HRSO2+HCVD	HRSO1+AGO	HRSO2+AGO
Benzol	3,9	2,7	1,3	2,1	3,1	3,4	3,1	4,7	4,7	4,4	4,1
Toluol	2,7	3,3	0,3	0,0	0,9	1,0	1,0	2,7	1,6	2,9	2,7
Ethylbenzol	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>m+p</i> -Xylol	0,7	1,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,9	0,9	1,2	1,2
Styrol	1,0	1,5	0,3	0,0	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,3	1,3
Naphthalin	0,4	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3	1,0	0,9
C ₇ –C ₁₂ (nicht identifiziert)	2,8	5,3	1,2	1,8	1,0	1,0	1,2	3,2	3,6	4,9	5,1
Öl (C ₁₁₊)	9,7	28,1	2,7	3,6	1,6	1,5	1,7	9,7	11,2	25,6	26,0

HCVD: Hydrocracked vacuum distillate (Gecracktes Naphtha), AGO: Atmospheric gas oil (Gasöl), HRSO: Hydrocracked rape seed oil (Gecracktes Rapsöl), HSFO: Hydrocracked sunflower oil (Gecracktes Sonnenblumenöl), HUCO: Hydrocracked used cooking oil (Gecracktes genutztes Speiseöl). Quelle: (Karaba et al. 2021a).

6.6 Treibhausgasneutrale Herstellungsverfahren von Olefinen und Aromaten ohne Steamcracker

Der Vorteil der Steamcracker in der heutigen Industrielandschaft besteht darin, dass sie als Herzstück von großen Chemieparcs wesentliche organische Basischemikalien aus diversen Feedstocks erzeugen können. Dies ist allerdings an einen enormen Arbeits- und Energieaufwand gekoppelt. Zuvor erfolgt eine Auftrennung, Reinigung und Behandlung des Rohöls in der Raffinerie, angeschlossen folgt eine äußerst komplexe Produktaufbereitung durch verschiedene Destillationsstufen. Die Wertschöpfungskette hat sich um die Verfügbarkeit der Steamcracker-Produkte herum gebildet und ist eng miteinander verzahnt.

Neben den SC-Routen gibt es weitere in der Literatur beschriebene, diskutierte und realisierte Verfahren zur Herstellung von Olefinen und Aromaten. Diese sind geprägt von einer Linearisierung der Herstellungsverfahren mit entsprechenden einfachen Ausgangsstoffen sowie einem schmalen Produktspektrum. Darunter fallen vor allem Routen mit Methanol als Ausgangsstoff – Methanol-to-Olefins (MTO) und Methanol-to-Aromatics (MTA).

MTO und MTA eignen sich zur Weiterverarbeitung von Methanol, einem Rohstoff der auf vielen unterschiedlichen Wegen hergestellt oder gewonnen werden kann (Kapitel 8.9). Methanol ist vergleichsweise einfach, in hohen Ausbeuten und mit hoher Effizienz, sowie in hoher Reinheit herzustellen und leicht zu transportieren. Daher verwundert es nicht, dass Routen über MTO und MTA in einigen Publikationen (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) als Möglichkeit zur Erzeugung von Olefinen und Aromaten angesehen werden. MTO und MTA wurden bereits in Kapitel 6.2.1 und 6.3.1 behandelt und werden hier nicht nochmal beschrieben.

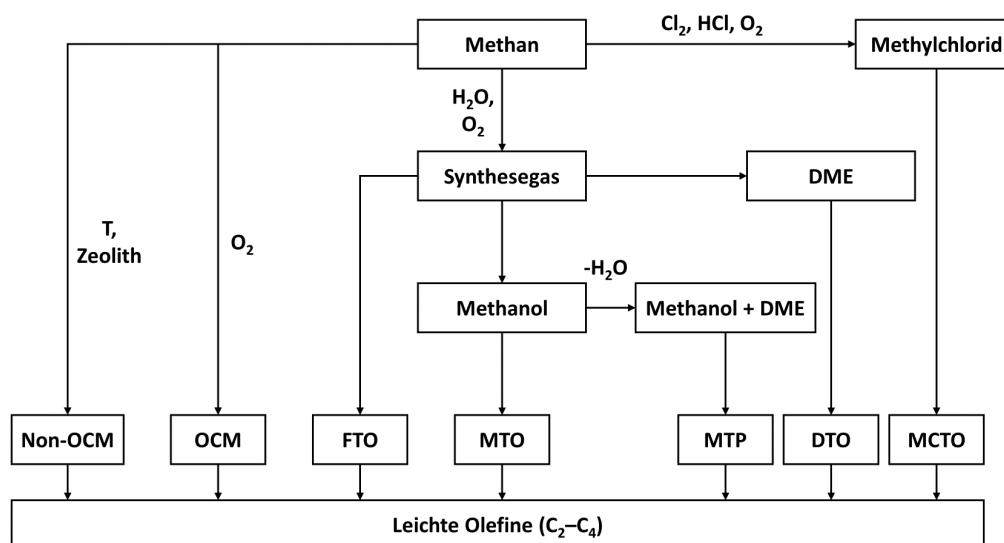
Neben den Routen über MTO und MTA existieren weitere Routen, die eine Herstellung von Olefinen und Aromaten mit teilweise weniger Umwandlungsschritten ermöglichen könnten. Diese Techniken wurden ebenfalls kurz beschrieben und Umweltaspekte herausgearbeitet (Kapitel 6.2 und 6.3).

Als thematischer Leitfaden kann das von (Kolesnichenko et al. 2020) veröffentlichte Review zur Herstellung von leichten Olefinen (C₂–C₄) aus Methan gesehen werden. Dieses diskutiert die folgenden Herstellungsverfahren (Abbildung 61):

1. Nicht-oxidative Methankopplung (Non-OCM, Kapitel 6.2.5)
2. Oxidative Methankopplung (OCM, Kapitel 6.2.4)
3. Fischer-Tropsch-Synthese mit Zeolithen (FTO, Kapitel 6.2.6 und 6.3.2)
4. Methanol zu Olefinen (MTO, Kapitel 6.2.1)
5. Methanol und Dimethylether zu Propylen (MTP, Kapitel 6.2.2)
6. Dimethylether zu Olefinen (DTO, Kapitel 6.2.3)
7. Methylchloride zu Olefinen (MCTO, Kapitel 6.2.7)

Die von (Kolesnichenko et al. 2020) betrachteten Routen verlaufen allesamt über Methan als Ausgangsstoff und schließen nötige Zwischenstufen wie die Umwandlung zu Synthesegas oder Methanol mit ein. Bei einer THG-neutralen Herstellung ist Methan als Ausgangsstoff nicht zwingend erforderlich, die Synthese kann auch direkt aus CO₂ und H₂ erfolgen (s. Kapitel 6.2.6 und 6.3.2), diese sind jedoch derzeit erst im Labormaßstab untersucht (TRL 1) (Cheng et al. 2016, 2017; Torres Galvis und de Jong 2013; Zhao et al. 2017; Zhong et al. 2016). Routen über Methanol haben in der Regel aber einen geringeren Wasserstoffbedarf.

Abbildung 61: Übersicht der Syntheserouten zu leichten Olefinen ausgehend von Methan.



OCM: Oxidative Kopplung von Methan, FTO: Fischer-Tropsch zu Olefinen, MTO: Methanol zu Olefinen, MTP: Methanol und DME zu Propylen, DTO: Dimethylether zu Olefinen, MCTO: Methylchlorid zu Olefinen, DME: Dimethylether. Quelle: Nach (Kolesnichenko et al. 2020).

6.6.1 Verfahren zur Herstellung der Feedstocks

Die in diesem Kapitel 6.6 behandelten Routen zu Olefinen und Aromaten gehen von verschiedenen Ausgangsstoffen aus. Routen über MTO / MTA verwenden Methanol als Feedstock, Fischer-Tropsch-Routen (FTO / FTA) basieren meist auf Synthesegas oder in manchen Fällen auf CO₂. Beide Routen lassen sich theoretisch auch auf Methan als Ausgangsstoff erweitern (z. B. weil dieses mit bestehender Infrastruktur besser transportiert werden kann). Dann muss für die FTO- / FTA-Routen zunächst eine Methanreformierung zu Synthesegas erfolgen, für die MTO- / MTA-Routen muss aus Methan Methanol hergestellt werden. Methan ist auch der Rohstoff für die Olefin-Routen via OCM, Non-OCM und MCTO.

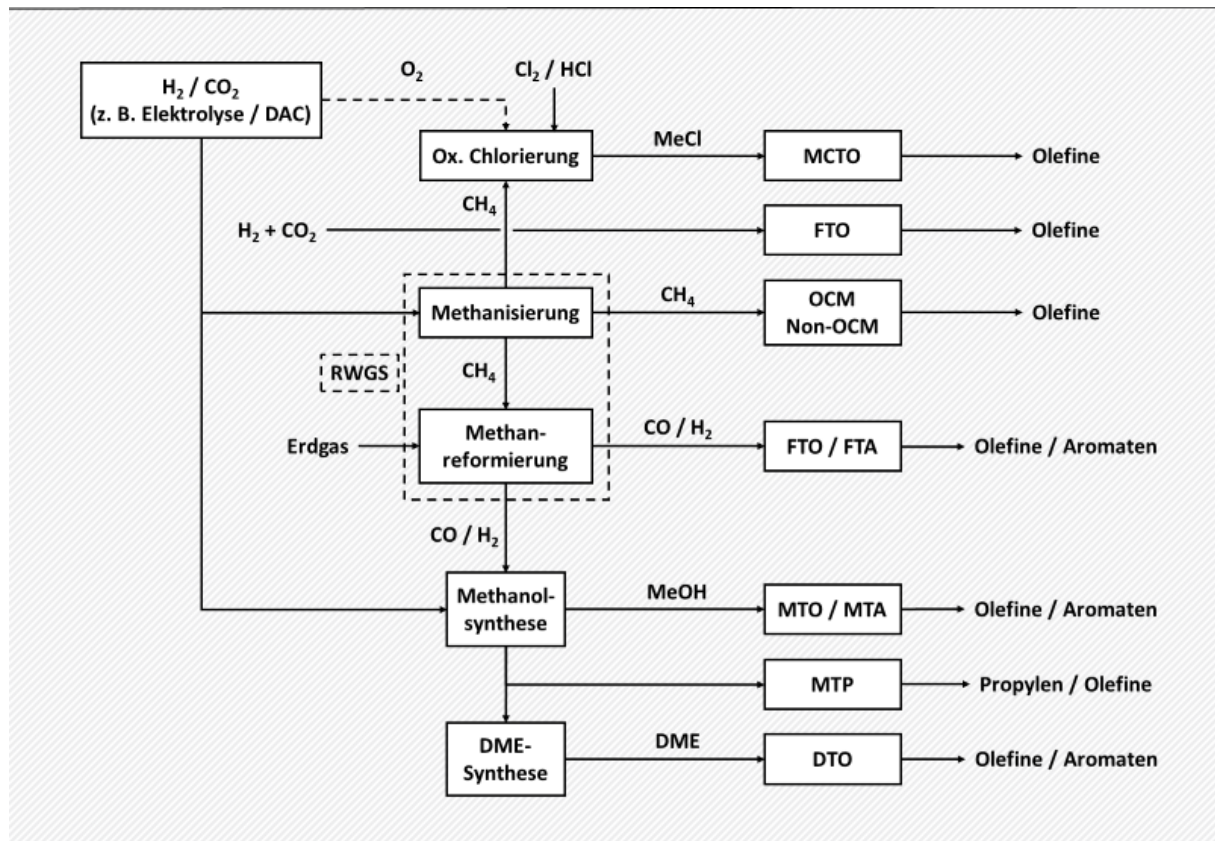
Im Hinblick auf eine zukünftig möglicherweise defossilisierte Rohstoffbasis müssen die nötigen Prozessschritte zur Erzeugung der Feedstocks Methan (Kapitel 8.8), Methanol (Kapitel 8.9) und Synthesegas auf Basis von CO₂ (Kapitel 8.1) als Rohstoff (in Kombination mit Wasserstoff aus der Elektrolyse, Kapitel 3.2) mitbetrachtet werden. So können CO₂ und H₂ als Rohstoffe für eine treibhausgasneutrale Methanisierung oder Methanolsynthese verwendet werden oder auch direkt als Feedstock für die FTO-Route dienen. Für manche Prozesse ist eine Methanisierung (Kapitel 8.8.1), für andere wiederum eine Methanreformierung (Kapitel 8.1) nötig. Zur Produktion von Synthesegas ist die RWGS-Reaktion direkt aus CO₂ und H₂ sinnvoller als zuerst Methan herzustellen und dann Synthesegas über Methan-Dampfreformierung zu erzeugen. Informationen zu den jeweiligen Techniken und Umweltaspekten der benötigten Feedstocks sind in den vorigen Kapiteln beschrieben.

Zusätzliche Wege ergeben sich, indem Routen basierend auf Biomasse in die Betrachtung miteinbezogen werden. Aus der Vergärung oder Vergasung von Biomasse können sowohl Biogas (Methan), als auch Methanol und Ethanol erzeugt werden. Diese werden hier nicht weiter behandelt, dafür in Kapitel 6.7.2 und 6.7.3 aufgegriffen.

6.6.2 Übersicht und Bewertung auf technischer Ebene

In Abbildung 62 ist eine schematische Übersicht über die betrachteten und potenziell THG-neutralen Syntheserouten zu Olefinen und Aromaten ohne den Einsatz von Steamcrackern gezeigt.

Abbildung 62: Vereinfachtes Prozessschema für alternative Routen zu Olefinen und Aromaten.



Quelle: Eigene Abbildung, ifeu.

In (Kolesnichenko et al. 2020) wurden verschiedene, auf Methan basierende Techniken hinsichtlich einiger Charakteristiken und Eigenschaften miteinander verglichen. Dazu zählen die für die jeweilige Technik benötigten Reaktionsschritte (ausgehend von Methan), Reaktionstemperatur und -enthalpie, die Produktausbeute auf Kohlenstoffbasis für einen einfachen Durchlauf und im gesamten Prozess, durch den Prozess intendierte Zielprodukte, das Verhältnis von Propylen zu Ethylen, problematische Nebenprodukte sowie die Möglichkeit zur Integration des Prozesses in großtechnische Produktionsverfahren. Eine Übersicht der Verfahrensrouten zur Herstellung von leichten Olefinen ausgehend von Methan ist in Tabelle 86 aufgeführt.

Für die in (Kolesnichenko et al. 2020) betrachteten Fälle wären jeweils die Stufen zur Erzeugung von Wasserstoff, Gewinnung von CO/CO₂ und ggf. Synthese von Methan vorgelagert. Die entsprechenden Techniken und Umweltaspekte sind an anderen Stellen des Berichts aufgeführt (siehe Kapitel 3.1, 3.2, 8.1, 8.2 und 8.8).

Tabelle 86: Charakteristiken der verschiedenen Techniken für die Herstellung von leichten Olefinen ausgehend von Methan.

Methode (Firma) [TRL]	Verteilung der thermischen Belastung auf die wichtigsten Reaktionsstufen			Ausbeute auf Kohlenstoffbasis (%)		Zielprodukte	C ₃ ⁻ :C ₂ ⁼ (siehe ^b)	Problematische Nebenprodukte	Möglichkeit zur Integration in großskalige Produktion	Quelle
	Reaktionsstufe	T (°C)	ΔH_{298}^0 (kJ / mol)	Einfacher Durchlauf	Total ^a					
MTO–OCP (UOP / Total) [TRL 9]	1. Autotherme Methanreformierung	800	+146	-	85–90	Ethylen, Propylen, Methanol	0,7–1,8	-	Methanolproduktion	(Barger 2002; Vora und Pujado 2008)
	2. Methanolsynthese	260	-92	-						
	3. Methanol zu Olefinen und Cracken von C ₄ + Olefinen	450	-30 (siehe ^c)	70–80						
MTP (Lurgi) [TRL 9]	1. Autotherme Methanreformierung	800	+146	-	65–70	Propylen, Benzin, DME, Methanol	>70	-	Methanolproduktion	(Hack et al. 2006; Koempel und Liebner 2007)
	2. Methanolsynthese	260	-92	-						
	3. Methanoldehydratisierung zu DME	380	-23	-						
	4. Methanol, DME und Wassermischung zu Olefinen	450	-17 (siehe ^c)	20–50						
DTO (TIPS RAS) [TRL 2–4]	1. Autotherme Methanreformierung	800	+146	-	>80	Ethylen, Propylen, DME	1,0–1,5	CO ₂ (siehe ^d)	DME-Produktion	(Kolesnichenko et al. 2011)
	2. Methanolsynthese	280	-207	-						
	3. DME Konversion zu Olefinen	340	-4 (siehe ^c)	>80						
FTO (Beijing Universität ChemTech) [TRL 1–2]	1. Autotherme Methanreformierung	800	+146	-	-	Ethylen, Propylen, Kraftstoffe	1,0–1,3	CO ₂ , CH ₄	Dieselproduktion	(Sun 2006)
	2. Syngas zu Olefinen	350	-211 (siehe ^c)	38–43						
FTO (DICP, Xiamen Universität) [TRL 1–2]	1. Autotherme Methanreformierung	800	+146	-	-	Ethylen, Propylen, Kraftstoffe	0,6–1,3	CO ₂ , CH ₄	Dieselproduktion	(Liu et al. 2018b), Wang 2016*
	2. Syngas zu Olefinen	400	-211 (siehe ^c)	14–21						
MCTO (OOO ‚Sintez‘) [TRL 2–4]	1. Oxidative Chlorierung von Methan	300	-162	-	bis 70	Ethylen, Propylen, Dichlorethan	0,8	Chlorhaltige Produkte	Chlorproduktion	(Xu et al. 2019)
	2. Methylchlorid zu Olefinen	450	+42 (siehe ^c)	55–65						
OCM (Siluria) [TRL 5–6]	1. Partielle Oxidation von Methan mit O ₂ zu Ethylen	550	-266 (siehe ^c)	14–20	71	Ethylen	0,04	CO, CO ₂ , CH ₄ (siehe ^e)	Flüssiggasproduktion, Ethanpyrolyse	(Siluria 2018)

Methode (Firma) [TRL]	Verteilung der thermischen Belastung auf die wichtigsten Reaktionsstufen			Ausbeute auf Kohlenstoffbasis (%)		Zielprodukte	C ₃ ⁺ :C ₂ ⁺ (siehe ^b)	Problematische Nebenprodukte	Möglichkeit zur Integration in großskalige Produktion	Quelle
	Reaktionsstufe	T (°C)	ΔH_{298}° (kJ / mol)	Einfacher Durchlauf	Total ^a					
OCM (Russische Forschungsinstitute) [TRL 3–4]	1. Partielle Oxidation von Methan mit O ₂ zu Ethylen	800–1000	-266 (siehe ^c)	15–16	-	Ethylen	-	CO, CO ₂ , CH ₄	Flüssiggasproduktion, Ethanpyrolyse	(Dedov et al. 2015; Gordienko et al. 2016; Ismagilov et al. 2017)
Non-OCM (DICP) [TRL 2–3]	1. Nicht-oxidative Methankopplung	1090	+65 (siehe ^c)	25	-	Ethylen, Aromaten	-	Koks	Flüssiggasproduktion, Ethanpyrolyse	(Guo et al. 2014)
Naphthapyrolyse (zum Vergleich) [TRL 9]	1. Pyrolyse von Naphtha (Steamcracking)	800–1000	-	-	70	Ethylen, Propylen, Benzin	0,4	-	-	(Spallina et al. 2017)

^a Für den gesamten Prozess (inklusive aller verwendeten Techniken).

^b In Übereinstimmung mit den Anforderungen für den modernen Olefinmarkt sollte C₃⁺:C₂⁺ > 0,6 sein (Amghizar et al. 2017; Plotkin 2015).

^c Berechnet pro Mol Ethylen. ^d Recycling von CO₂ pro Methanreformierungsstufe. ^e Methanisierung von Kohlenstoffoxiden, Recycling von Methan.

* Quelle 242, Y. Wang. *J. Energy Chem.*, **25**, 169 (2016) nicht verfügbar.

OCM: Oxidative Kopplung von Methan, FTO: Fischer-Tropsch zu Olefinen, MTO: Methanol zu Olefinen, OCP: Olefin-Cracking-Prozess, DME: Dimethylether, MTP: Methanol und DME zu Propylen, DTO: Dimethylether zu Olefinen, MCTO: Methylchlorid zu Olefinen. Quelle: Nach (Kolesnichenko et al. 2020).

Aus dieser Übersicht wird ersichtlich, dass Methanol-basierte Verfahren, insbesondere das MTO-Verfahren relativ hohe Ausbeuten (auf Kohlenstoffbasis) von 85–90 % zu leichten Olefinen aufweisen und ein breites Verhältnis von Propylen zu Ethylen zulassen. Für direkte Methanol-basierte Verfahren können leichte Abweichungen der Gesamtausbeute der Fall sein.

Ebenso liefern die Varianten des MTO-Verfahrens hohe Olefin-Ausbeuten: 80 % beim Dimethylether-to-Olefins-Verfahren (DTO) und 65–70 % beim Methanol-to-Propylen-Verfahren (MTP). Im Gegensatz dazu können für die FTO-Routen aufgrund des geringen Entwicklungsstandes keine Totalausbeuten angegeben werden. Die Produktausbeute für einen einzelnen Durchlauf variiert je nach Prozess und Forschungsinstitut zwischen 14 und 21 % bzw. 38 und 43 % mit einem etwas engeren Produktverhältnis. Für das MCTO-Verfahren wird eine Ausbeute von bis zu 70 % angegeben, jedoch besteht dabei das Problem, dass chlorierte Nebenprodukte die Produktqualität der Olefine beeinträchtigen. Das von Siluria beschriebene OCM-Verfahren liefert eine Gesamtausbeute an Olefinen in Höhe von 71 % und hauptsächlich Ethylen als Produkt. Der Umsatz für einen einzelnen Durchlauf liegt jedoch nur bei 14–20 %. Für das Non-OCM-Verfahren existieren keine Angaben zur Gesamtausbeute, für einen einzelnen Durchlauf liegt sie derzeit bei 25 %.

Im Gesamten zeigt sich, dass vor allem die Methanol-basierten Verfahren weit entwickelt und vor allem durch hohe Umsätze und Produktausbeuten zu technischer Reife gelangt sind. MTO und MTA sowie auch MTP könnten damit für die Herstellung von Olefinen und Aromaten in Deutschland relevant werden. Entscheidend dazu ist ein entsprechender Ausbau der Kapazitäten zur Herstellung, Lagerung und zum Transport von Methanol, welches als Plattformchemikalie fungieren würde. Für die THG-neutrale Herstellung müssten genug Elektrolyseure für die Herstellung von Wasserstoff und damit sehr viel erneuerbare Energie und genug CO₂-Quellen, z. B. durch DAC zur Verfügung stehen.

Zudem ist die von Siluria entwickelte OCM eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Ethylen. Sie könnte eine ergänzende Rolle in einer sich ändernden Industrielandschaft annehmen, wenn sie in den nächsten Jahren zur industriellen Reife entwickelt würde. Dies würde vor allem der Fall sein, wenn Methan als Kohlenstoffträger etabliert wird. Auch hier würden Elektrolyseure und CO₂-Quellen für eine THG-neutrale Produktion benötigt. Der Methanbedarf der OCM liegt allerdings bei 5,26 kg CH₄ / kg Ethylen und damit sehr hoch (siehe Kapitel 6.2.4). Der Einsatz von Methan birgt zudem das Risiko flüchtiger Methanemissionen, welches als starkes Treibhausgas zur Verstärkung des Klimawandels beiträgt.

Allerdings zeigt sich auch, dass noch erhebliche Lücken in der Informationslage verschiedener Umweltaspekte existieren. Zu Art und Menge von Emissionen in Luft und Wasser, Abfällen sowie Abwässern, Energiebedarfen und -effizienz sind häufig nur sehr wenige Informationen vorhanden. Diese wären jedoch wichtig, um aus ökologischer Perspektive beurteilen zu können, welchen Technologien in einer Transformationsstrategie eine besondere Rolle zugeschrieben werden könnte. Aus einer ökologischen Gesamtperspektive müssten alle Aufwendungen und Emissionen mit Hilfe einer Lebenszyklusanalyse bilanziert und die Prozesse miteinander verglichen werden, um möglichst fundierte Aussagen treffen zu können. Aus einer Rohstoff- und Ressourceneffizienz-Perspektive sind an dieser Stelle die hochselektiven Routen über MTO, MTA und MTP zu bevorzugen, da dort der geringste Rohstoffbedarf sowie wenige Nebenprodukte anfallen.

6.6.3 Umweltentlastungspotenziale von Methanol-to-Olefins und Methanol-to-Aromatics

Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Verfahren werden MTO und MTA an dieser Stelle gemeinsam bewertet.

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

MTO und MTA können nicht dekarbonisiert werden. Beide Prozesse beruhen auf der Nutzung von Methanol. Die Methanolherstellung lässt sich defossilisieren, indem regenerativ gewonnenes CO₂ und Elektrolysewasserstoff eingesetzt werden. Ein höherer Energiebedarf für die Produktion von CO₂ und Wasserstoff wäre die Folge.

Umweltentlastungspotenziale

Tabelle 87: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der MTO und MTA.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 6.2, 6.3, 6.2.1.5, 6.2.1.6, 6.3, 6.3.1.5 und 6.3.1.6.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Methanol	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativ gewonnenem Methanol. Methanolbedarf 2,64 kg / kg Olefine (Ethylen / Propylen) und 3,2 kg / kg Aromaten (BTX). Vermeidung von fossilen Rohstoffen Erdöl und Erdgas.
Emissionen	Treibhausgase	Umweltentlastungspotenzial durch Vermeidung fossiler CO ₂ -Emissionen. Keine Informationen zu direkten Emissionen der MTO und MTA.
Abfälle	Abfälle	Keine Informationen zu Umweltentlastungspotenzial durch Reduktion von Abfällen.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Geringer Strombedarf und hohe Effizienz bei MTO. Keine Informationen bei MTA. Aber Energieverluste durch geringere Effizienz bei Wasserelektrolyse und CO ₂ -Abscheidung.
	Wärme	Umweltentlastungspotenzial durch Nutzung von Abwärme aus der Reaktion. Kein Wärmebedarf für die Synthese. Keine quantitativen Informationen zu Abwärmepotenzialen.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

6.7 Mengenpotenziale der Steamcracker-Produkte bei einer Treibhausgasneutralität im Jahr 2045

In den vorigen Kapiteln wurde der Einsatz alternativer Feedstocks in Steamcrackern, die Elektrifizierung von Steamcrackern sowie die Synthese von Olefinen und Aromaten über alternative Routen ohne Steamcracker dargestellt. Es wird abgeschätzt, welche Mengen an alternativen und biogenen Feedstocks im Jahr 2045 treibhausgasneutral hergestellt werden können und zur Verwendung in Steamcrackern geeignet sind. Dazu wird ermittelt, welche Produktmengen daraus (außer Fischer-Tropsch-Naphtha aus CO₂ und H₂) noch mit Hilfe von Steamcrackern erzeugt werden können, die mit einer Treibhausgasneutralität 2045 in Deutschland vereinbar sind. Für synthetisches Naphtha auf Basis von CO₂ und Wasserstoff wird für die aktuelle Steamcracker-Kapazität die dafür notwendige Menge an CO₂ und Wasserstoff berechnet. Als Grundlage dienen die in Kapitel 6.7.1 beschriebenen Annahmen zur Treibhausgasneutralität 2045 in Deutschland. Zusätzlich erfolgt – auf Basis der „BioRest“-Studie (Fehrenbach et al. 2019) – in Kapitel 6.7.2 eine Abschätzung, welche Biomassepotenziale für eine stoffliche Nutzung zur Verfügung stehen und welcher Anteil als Feedstock für Steamcracker in der chemischen Industrie einsetzbar wäre. In Kapitel 6.7.3 wird dann ermittelt, welche SC-Produktmengen aus den jeweiligen Feedstocks erzeugt werden können. Wesentliche Aspekte und Annahmen werden anschließend in Kapitel 6.7.3.6 diskutiert und eingeordnet. Eine Abschätzung und ein Vergleich mit alternativen Routen über MTO und MTA erfolgt in Kapitel 6.7.4. In Kapitel 6.7.6 werden die Aussagen dieses Abschnitts mit anderen Studien verglichen.

6.7.1 Treibhausgasneutralität 2045

Mit Beschluss des Bundesverfassungsgerichtes vom 24. März 2021 (1 BvR 2656/18; 1 BvR 78/20; 1 BvR 96/20; 1 BvR 288/20) wurde die Bundesregierung in Deutschland dazu verpflichtet das zuvor verabschiedete Klimaschutzgesetz zu verschärfen und eine Treibhausgasneutralität bis zum Jahr 2045 zu erreichen.

Dies bedeutet, dass ein Gleichgewicht zwischen Treibhausgasemissionen und dem Abbau von Treibhausgasen vorliegen soll. Der Abbau von THG soll laut Klimaschutzgesetz durch natürliche Senken erfolgen, sodass keine Techniken wie z. B. die Abscheidung und Sequestrierung von Kohlendioxid zum Erreichen einer Treibhausgasneutralität in Betracht kommen. Der Begriff der Treibhausgasneutralität wird im Folgenden genauer definiert und quantifiziert.

Die Studie „Treibhausgasneutrales Deutschland 2050“ (UBA 2014), zeigte schon 2014 die prinzipielle Machbarkeit einer THG-Neutralität auf. Der Begriff wird dort auch für „niedrigste, tendenziell klimaverträgliche Emissionsmengen“ verwendet, sodass keine 100%ige Emissionsminderung vorliegt. Die betrachtete Emissionsminderung um 95 % gegenüber dem Jahr 1990 entspricht jährlichen Rest-Emissionen von 60 Mt CO₂-Äquivalenten. Entsprechend müsste der jährliche Pro-Kopf-Ausstoß von Treibhausgasen in Deutschland von elf auf etwa eine Tonne CO₂-Äquivalenten gesenkt werden. Die Studie bezieht sich auf eine Treibhausgasneutralität im Jahr 2050, betrachtet allerdings keine Transformationspfade (dies wird in der „RESCUE“-Studie⁴⁹ (UBA 2019) genauer behandelt). Daher wird an dieser Stelle angenommen, dass die in der Studie „Treibhausgasneutrales Deutschland 2050“ (UBA 2014) definierten Zielmarken bereits im Jahr 2045 erreicht werden können.

Die folgenden Rahmenbedingungen sind für eine treibhausgasneutrale Produktion von Chemikalien relevant:

⁴⁹ RESCUE – Wege in eine ressourcenschonende Treibhausgasneutralität.

1. „100 % Versorgung mit regenerativ erzeugtem bzw. vollständig treibhausgasneutralem Strom in Deutschland; Stromerzeugung auf nicht-regenerativer Basis und durch Kernkraftwerke ist nicht zulässig.“ (UBA 2014) Nicht vermeidbare Emissionen der regenerativen Energieerzeugung resultieren aus der Produktion von Infrastrukturmaterialien wie z. B. Zement.
2. „Ausschließliche Verwendung von regenerativ erzeugten Brennstoffen (fest, flüssig, gasförmig), die auf Basis von erneuerbarem Strom erzeugt werden. Der Einsatz von Biomasse oder fossilen Brennstoffen [zur Energieerzeugung] ist nicht zulässig.“ (UBA 2014)
3. Als Kohlenstoffquelle werden atmosphärisches CO₂ oder Recyclingmaterialien wie Altreifen oder Kunststoffe genutzt, fossile Kohlenstoff-Quellen sind nicht erlaubt. Die Nutzung von Biomasse wird auf nachhaltige Biomassepotenziale und Reststoffe beschränkt (Kapitel 6.7.2).
4. Direkte Prozessemissionen zählen nicht negativ in der THG-Bilanz, da CO₂ nicht mehr fossilen Ursprungs ist. CO₂-Verluste sollten aus Effizienzgründen jedoch möglichst minimal sein.
5. Wasserstoff stammt aus Wasserelektrolyse mit regenerativ erzeugtem Strom.
6. Steamcracker und andere Produktionsanlagen können auch elektrisch beheizt werden. Ein Energieeinsatz in Form von synthetischem Methan oder Wasserstoff ist nicht zwingend nötig.

Ein Vergleich von in dieser Studie ermittelten Mengenpotenzialen und Energiebedarfen mit aktuellen Studien wird in Kapitel 6.7.6 vorgenommen.

6.7.2 Nachhaltige Biomassepotenziale – Biogene Rest- und Abfallstoffe

Eine Studie der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) zu Biomassepotenzialen in Deutschland (FNR 2015) legt nahe, dass insgesamt ein theoretisches Biomassepotenzial von ca. 151 Mt Trockensubstanz (TS) gegeben ist, wovon etwa 98 Mt TS technisch nutzbar sind. Von diesen 98 Mt TS werden bereits 67 Mt TS genutzt, weitere 31 Mt TS sind bisher ungenutzt und könnten einer Nutzung zugeführt werden (Abbildung 63).

Eine genauere Betrachtung (Abbildung 64) der hier nutzbaren Reststoffe zeigt, dass der Großteil der Biomasse auf Waldrestholz mit 12 Mt TS (38 %) entfällt. Weitere 8,5 Mt TS (27 %) sind durch Getreidestroh nutzbar. Es folgen Potenziale durch landwirtschaftliche Nebenprodukte wie Fest- und Flüssigmist von Schweinen und Rindern in einer Größenordnung von je 2,0–2,7 Mt TS (29 %). Ein geringer Teil von 1,1 Mt TS (4 %) resultiert aus Landschaftspflegeholz als Reststoff von sonstigen Flächen. Siedlungsabfälle und industrielle Reststoffe stellen auf Grund der Entsorgungs- und Verwertungspflicht keine nutzbaren Biomassepotenziale dar.

Werden allerdings weitere Nachhaltigkeitskriterien (wie in der „BioRest“-Studie) an die nutzbaren Biomassepotenziale angelegt, so wird deutlich, dass diese Potenziale wesentlich geringer ausfallen (Fehrenbach et al. 2019). Ein direkter Vergleich aller Zahlen ist allerdings nicht möglich, da sich Potenzialangaben in den Studien in den Einheiten (Tonnen Trockensubstanz vs. Frischmasse bzw. Energieeinheiten) unterscheiden.

Insbesondere für Waldrestholz ist eine Unterscheidung auf Grund unscharfer Definitionen wichtig. Waldrestholz gehört als holzartige Biomasse zur sog. Dendromasse. Verwendet wird diese als Reststoff in stofflichen, energetischen und chemischen Wertschöpfungsketten, wenn sie auf Grund von Qualitätsmängeln nicht für höherwertige Nutzungsmöglichkeiten geeignet ist. Dabei wird nur Derbholz mit einem Durchmesser >7 cm als nachhaltig betrachtet, Restholz mit einem geringeren Durchmesser sollte aus Bodenschutz-, Biodiversitäts- und Nachhaltigkeitsgründen im Wald verbleiben. Somit stünden im Jahr 2050 nur 6 Mt TS auf Basis

von Waldrestholz zur Verfügung, halb so viel wie in der FNR-Studie ermittelt (Fehrenbach et al. 2019).

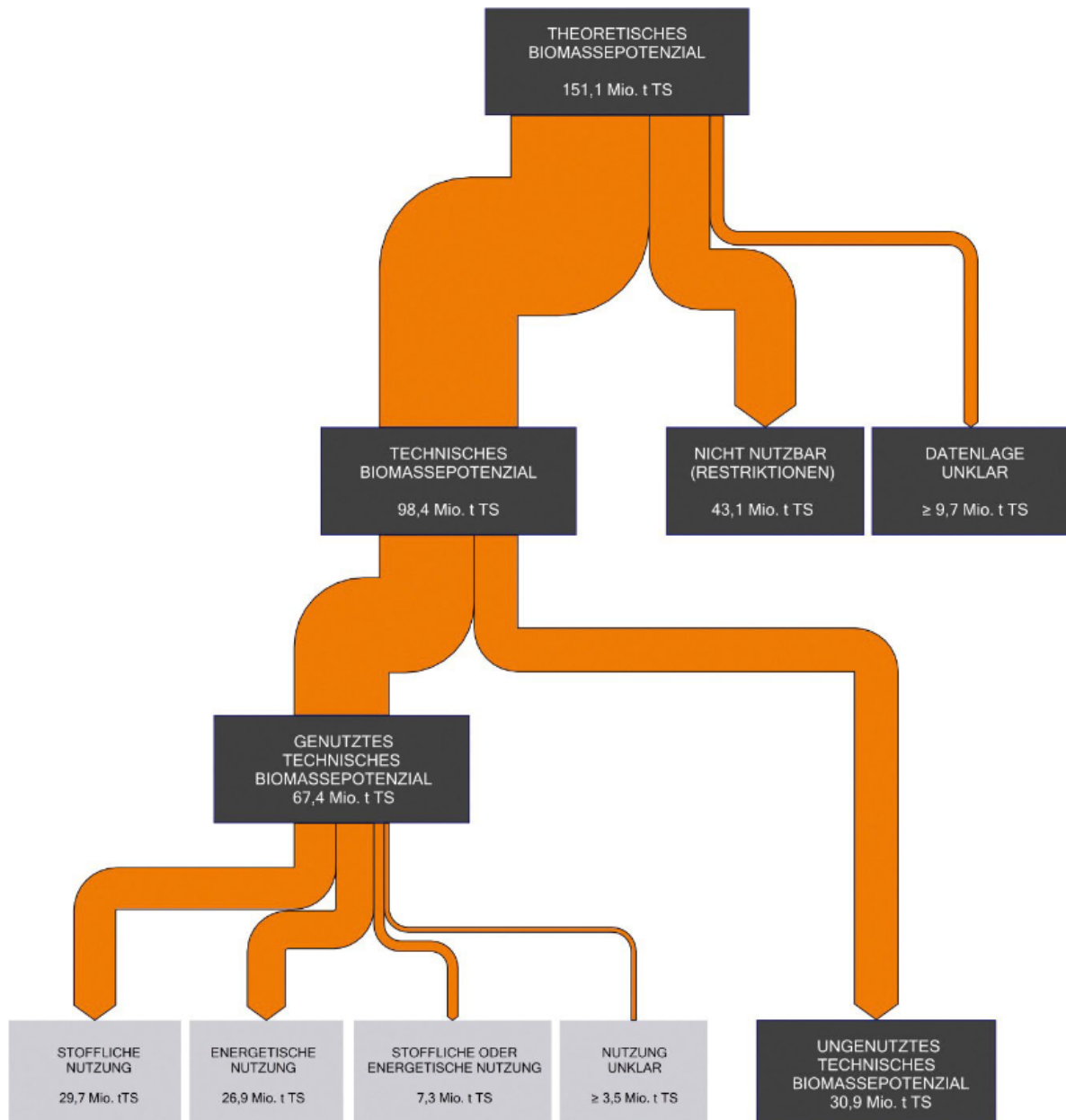
Ein Vergleich von potenziell nutzbarer und bereits energetisch genutzter Biomasse (Abbildung 65) zeigt jedoch, dass insbesondere Waldrestholzpotenziale bereits stark übernutzt sind. Über 300 PJ Waldrestholz werden aktuell energetisch verwertet, während nur ca. 200 PJ als nachhaltig nutzbare Biomasse zur Verfügung stehen. Der Blick auf andere Biomasse-Feedstocks zeigt auch hier, dass prinzipiell alle Potenziale vollständig ausgeschöpft bzw. in Teilen überzogen sind. Lediglich für Stroh steht ein großes ungenutztes Biomassepotenzial von knapp 185 PJ zur Verfügung. Die für die Humusbilanz und eine ausreichende Bodenfruchtbarkeit nötigen Anteile von Stroh, welche in die Böden eingearbeitet werden müssen, sind hiervon bereits abgezogen (Fehrenbach et al. 2019).

Bei einer Treibhausgasneutralität sollte die energetische Nutzung von Biomasse weitgehend minimiert werden. Damit stünden theoretisch weitere Biomassepotenziale für die stoffliche Nutzung, z. B. im Bausektor, für Zellstoffe oder in der Chemieindustrie zur Verfügung. Da nachhaltige Potenziale bereits jetzt zu großen Teilen übernutzt sind, wird nicht davon ausgegangen, dass weitere Biomasse wie z. B. Holz in der Chemie verfügbar sein wird.

Die Nutzung von Gülle und Festmist in der chemischen Industrie und insbesondere in Steamcrackern wird nicht als praktikabel erachtet. Einerseits sind in der bisher untersuchten Literatur keine Verweise auf mögliche Anwendungspotenziale und die technische Realisierbarkeit für die Nutzung in Steamcrackern ausgewiesen, andererseits sind andere Nutzungsoptionen naheliegender und der Natur der Reststoffe dienlicher. So ist es daher wahrscheinlich sinnvoll, überschüssige Gülle- und Festmistpotenziale für die Erzeugung von Biomethan und den anschließenden stofflichen oder energetischen Einsatz zu nutzen, oder diese auf Grund des hohen Nährstoffgehalts wie bisher als Düngemittel zu verwenden. Letztere Eigenschaft ist vor allem deshalb von Bedeutung, weil der hohe Anteil an Stickstoff, Phosphaten und mineralischen Bestandteilen eine aufwändige Aufreinigung von Gülle und Festmist voraussetzt, bevor diese als Feedstock in einem Steamcracker verwendet werden könnten (siehe auch Kapitel 6.5.1 und 6.5.1.1).

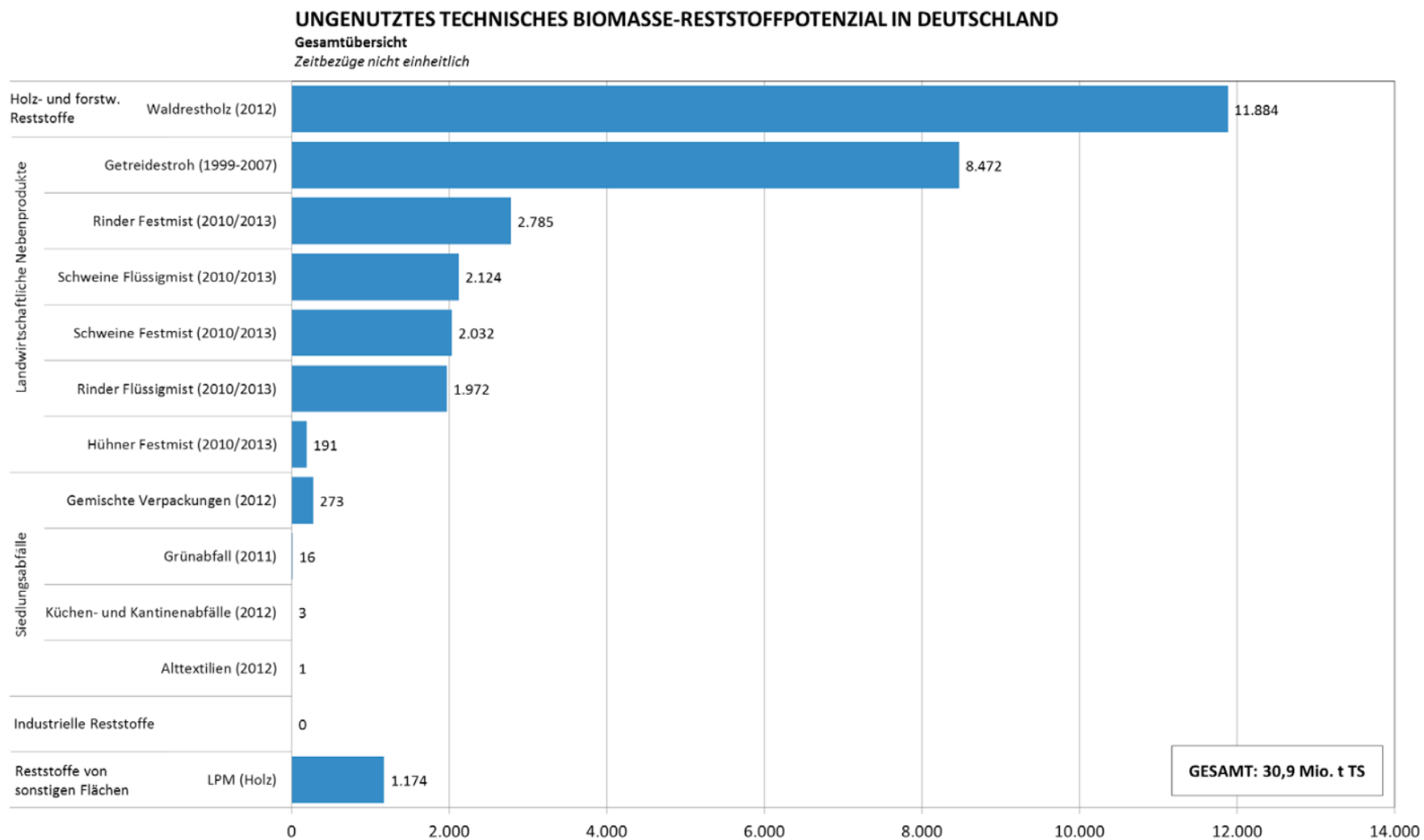
Für die Potenzialabschätzung im folgenden Kapitel wurde dennoch der folgende mögliche Synthesepfad ausgewählt: Biogas-Erzeugung aus Gülle und Festmist, anschließende Dampfreformierung und Umwandlung des Synthesegases zu synthetischem Naphtha via Fischer-Tropsch-Synthese (Kapitel 6.7.3.2). Dieser Pfad ist zwar umständlich, könnte allerdings eine mögliche Lösung zur Versorgung von Steamcracker mit biogenen Feedstocks darstellen.

Abbildung 63: Sankey-Diagramm der Potenziale (ohne umfassende Beachtung von Nachhaltigkeitskriterien) und Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen in Deutschland (Stand 2015).



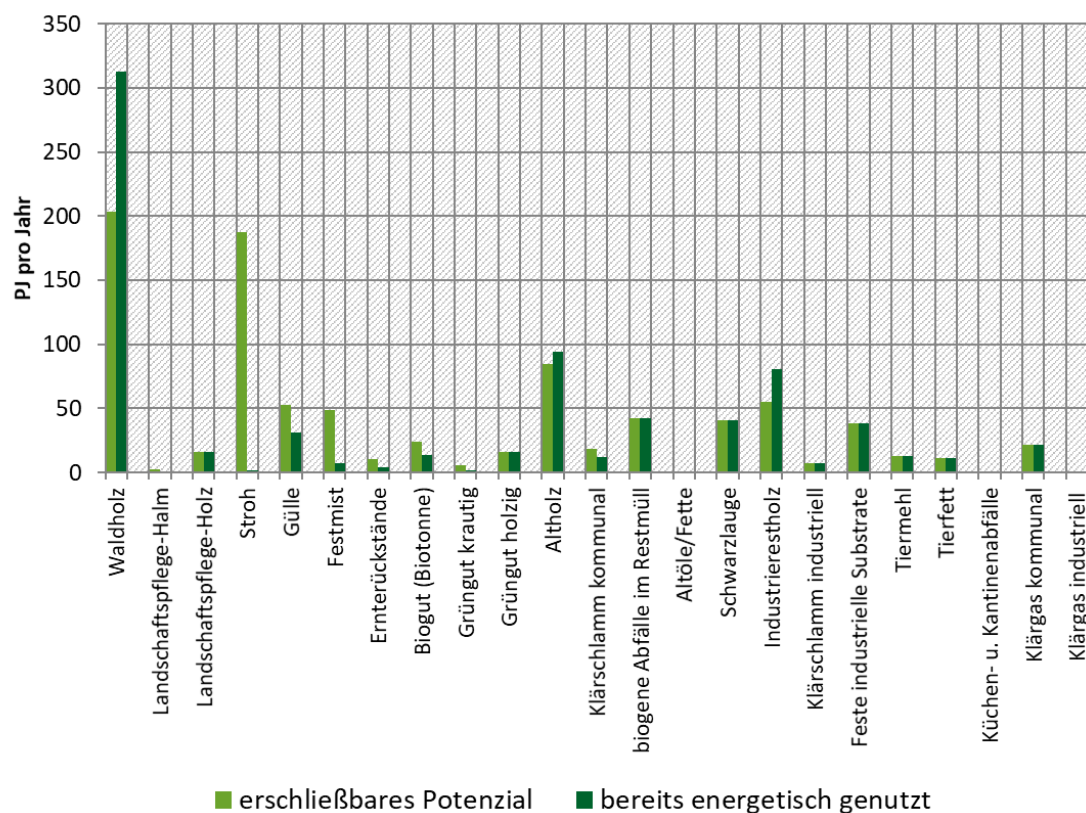
Quelle: (FNR 2015).

Abbildung 64: Ungenutztes technisches Biomassepotenzial in Deutschland nach Einzelmassen ohne umfassende Berücksichtigung von Nachhaltigkeitskriterien, Stand 2015 (FNR). Potenziale nach BioRest fallen deutlich kleiner aus.



Quelle: (FNR 2015).

Abbildung 65: Potenziell nachhaltig nutzbare und bereits energetisch genutzte bzw. übernutzte Biomassepotenziale in Deutschland (BioRest).



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu. Nach (Fehrenbach et al. 2019).

In (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) werden für die Produktion von Bio-Naphtha unter anderem Tallöl, hydriertes Pflanzenöl und Biomasse auf Basis von Lignozellulose als Feedstocks in Steamcrackern diskutiert (siehe Kapitel 6.5.4).

Für eine Feedstock-Beimischung von nur 5 % Bio-Naphtha auf Basis von Tallöl in einem Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt würden 251 kt Tallöl im Jahr benötigt werden (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). Für Tallöl stehen weder in (FNR 2015) noch in (Fehrenbach et al. 2019) nachhaltige Biomassepotenziale in Deutschland zur Verfügung. Mengenpotenziale aus der Abtrennung in deutschen Zellstoffwerken sind im Vergleich zu Steamcrackerkapazitäten nur sehr gering, Potenziale aus Importen werden an dieser Stelle nicht berücksichtigt, sodass Tallöl nicht als zukünftiger Feedstock in Steamcrackern betrachtet wird.

Ähnlich sieht es bei der Verwendung von pflanzlichen Ölen aus. Weder in (FNR 2015) noch in (Fehrenbach et al. 2019) werden nennenswerte Potenziale für Alt-Speiseöle angegeben (50 kt Frischmasse in „BioRest“ für Deutschland). Für eine Feedstock-Beimischung von nur 5 % Bio-Naphtha auf Basis von pflanzlichen Ölen in einem Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt würden 183 kt Alt-Speiseöl im Jahr benötigt werden (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021).

Anders hingegen sieht es bei den Potenzialen für Biomasse auf Basis von Lignozellulose aus. Die Potenziale für Stroh als biogenen Reststoff liegen hier je nach Studie bei 8,5–11 Mt TS (Fehrenbach et al. 2019; FNR 2015; UBA 2019). Daher werden im Folgenden zwei Optionen für die Nutzung von Stroh als Feedstock in Steamcrackern betrachtet:

1. Die Biomassevergasung zu Syngas mit anschließender Fischer-Tropsch-Synthese zu Bio-Naphtha (Kapitel 6.7.3.3).
2. Die Pyrolyse von Stroh zu Pyrolyseöl als Crackerfeedstock (Kapitel 6.7.3.4).

In (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) bzw. (Zhu et al. 2011) werden Holzschnitzel als Eingangsmaterial für die Pyrolyse betrachtet. Im Folgenden wird die Übertragbarkeit auf Stroh angenommen, da es sich sowohl bei Stroh als auch bei Holzschnitzeln um lignozellulosehaltige Biomasse mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung und Wassergehalt handelt (Pollex 2019; Tursi 2019; Zhu et al. 2011).

Da prinzipiell auch andere industrielle Akteure (insbesondere Treibstoffproduzenten) um die sehr begrenzten Biomasse-Feedstocks konkurrieren, ist es unwahrscheinlich, dass das volle Biomassepotenzial in Zukunft vollständig in der chemischen Industrie bzw. für die Verwendung in Steamcrackern ausgeschöpft wird. Für die Potenzialanalyse gilt im Folgenden jedoch die Annahme, dass Reststoffe aus Stroh vollständig für die Herstellung von biogenem Steamcracker-Feedstock verfügbar sind.

6.7.3 Abschätzung der Produktionspotenziale von Steamcrackern mit alternativen Feedstocks

Für die Abschätzung, welche Produktmengen noch mit Steamcrackern hergestellt werden können, deren Feedstocks mit einer Treibhausgasneutralität im Jahr 2045 vereinbar ist, wurden insgesamt fünf Routen ausgewählt. Kriterien für die Auswahl sind ein ausreichend hoher technischer Entwicklungsstand einzelner Prozessschritte, eine ausreichende nachhaltige Verfügbarkeit der Feedstocks (s. Kapitel 6.7.2) sowie die Eignung in Steamcrackern eingesetzt zu werden. Betrachtet wurden:

- ▶ Routen über die Erzeugung von **synthetischem Naphtha**⁵⁰ via Fischer-Tropsch-Synthese
 - ausgehend von CO₂ und Wasserstoff sowie
 - ausgehend von Biomethan aus Gülle und Stroh;
- ▶ eine Route über **Bio-Naphtha** via Fischer-Tropsch-Synthese
 - ausgehend von Stroh;
- ▶ sowie Routen über **Pyrolyseöl** (ähnelt Naphtha, wird aber nicht Naphtha genannt)
 - ausgehend von Stroh (wird im folgenden auch **Bio-Öl** genannt) und
 - ausgehend von Kunststoffabfällen (chemisches Recycling).

Die herstellbaren Produktmengen werden abgeleitet aus den in den jeweiligen Studien genannten verfügbaren Potenzialen der Rohstoffe / Reststoffe bzw. Feedstocks – mit Ausnahme der synthetischen Fischer-Tropsch-Route. Es wird keine Projektion bezüglich Wachstum oder Änderung der Feedstockmengen in Bezug auf das Zieljahr 2045 vorgenommen. Dies gilt auch für die Steamcracker-Kapazitäten in Deutschland.

Für die Route über synthetisches Naphtha auf Basis von CO₂ und Wasserstoff wird die aktuelle Steamcracker-Kapazität zugrunde gelegt und errechnet, welche Menge an CO₂ und Wasserstoff

⁵⁰ In der Literatur gibt es keine allgemeingültigen Definitionen für die unterschiedlichen Begriffe synthetisches Naphtha, Bio-Naphtha und Pyrolyseöl. Die Begriffe werden daher oftmals undifferenziert genutzt. In diesem Kapitel wird versucht die Begriffe einheitlich zu verwenden. Nach (Krylova 2014) gelten Mischungen der linearen Alkane mit der Kettenlänge C₅–C₁₀ als synthetisches Naphtha.

für die Herstellung von FT-Naphtha bereitgestellt werden müsste, da diese im Jahr 2045 voraussichtlich vollständig treibhausgasneutral hergestellt werden können (vgl. Kapitel 6.7.1). Dabei werden nur die Mengen CO₂ und H₂ zur Herstellung von FT-Naphtha alloziert, die auch im Produkt verbleiben (nicht in den Nebenprodukten wie Diesel und Kerosin).

Infobox zum Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Produkten

Wichtig zu beachten ist, dass bei den aktuell betriebenen großen FT-Anlagen nur ca. 20 % Naphtha als Produkt der FT-Synthese entstehen (Shell 2018), der Rest entfällt auf Benzin, Diesel und Kerosin. Nach Auffassung von Experten (Linde Engineering 2023) können alle Produktfraktionen der FT-Synthese (ggf. nach Aufbereitung) in Steamcracker gegeben werden. Die Ergebnisse der Produktionspotenziale unterscheiden sich in diesem Fall nicht vom oben genannten Allokationsansatz.

Benzin und Kerosin entsprechen etwa dem Feedstock eines Naphtha-Crackers, Diesel entspricht dem Feedstock des klassischen Gasöl-Crackers (der z. B. einen höheren Energiebedarf hat, siehe Kapitel 6.1.3.4). Eine Modellierung von (Teles und Fernandes 2008) zeigt, dass eine nachfolgende Optimierung von FT-Gemischen durch Hydrocracken zu hohen Naphtha- und Dieselausbeuten führt und die Menge an Wachsen und leichten Gasen im Endprodukt minimiert werden kann. Auch FT-Wachse können nach einem Hydrocracking als Feedstock in Steamcrackern eingesetzt werden (Karaba et al. 2021b). Die FT-Wachse entsprechen dem Vakuum-Destillat einer Raffinerie, wobei (Pleyer et al. 2020) in einer experimentellen Studie sogar zu der Schlussfolgerung kommen, dass FT-Wachse mildere Reaktionsbedingungen verglichen mit dem Hydrocracken von Vakuum-Destillaten benötigen.

Für den Einsatz aller FT-Fraktionen in Steamcrackern sollten diese durch Destillation zumindest in einzelne Fraktionen (Schnitte) aufgeteilt und dann gemäß der jeweiligen Siedepunkte den entsprechenden Steamcracker-Öfen für eine verlässliche Verarbeitung zugeführt werden. Als Richtwert für den Schnitt wurde von (Linde Engineering 2023) eine Temperatur von etwa 180 °C genannt; zwei Fraktionen mit Siedepunkten unter- und oberhalb würden für die meisten Steamcracker genügen. Der Energiebedarf für die Fraktionierung wird aufgrund fehlender Informationen nicht mit berücksichtigt.

Der Wasserstoffbedarf für das Hydrocracking ist von vielen Parametern abhängig. Darunter fällt die genaue Komposition des Feedstocks (Kettenlängen, Menge der Oxygenate, Anzahl der Doppelbindungen, etc.), der Isomerisierungsgrad, die genauen Prozessparameter (Temperatur, Druck, Katalysator, Verhältnis von Wasserstoff und FT-Wachs) und das angestrebte Produktverhältnis. Das Volumen-Verhältnis von H₂ zu Feedstock liegt dabei oft im Bereich von 500 oder höher (Leckel 2005). Die einzige Angabe zum Wasserstoffverbrauch von Hydrocrackern wurde in einer Dissertation von (Rausch 2021) gefunden und liegt bei 200–590 m³ / m³ bei Normalbedingungen (ohne Angaben von weiteren Parametern, vermutlich m³ gasförmiger Wasserstoff pro m³ flüssiger Feedstock). Der H₂-Verbrauch kann prinzipiell auch aus dem chemischen Bedarf zur Sättigung der Doppelbindungen und Entfernung der Oxygenate bestimmt werden (z. B. durch eine PIONA-Analyse⁵¹).

Laut (Linde Engineering 2023) müssen FT-Gemische aber nicht zwingend einem Hydrocracking unterzogen werden. Die Auftrennung in zwei Fraktionen und ein Hydrotreatment reichen bereits aus. Daher wird der Wasserstoffbedarf für das Hydrocracken von FT-Wachsen und anderen Fraktionen nicht weiter abgeschätzt und wird in den folgenden Kapiteln auch nicht weiter

⁵¹ PIONA steht für *n*-Paraffine, *iso*-Paraffine, Olefine, Naphthene und Aromaten.

berücksichtigt. Die Energiebedarfe und benötigten Wasserstoffmengen in den nachfolgend berechneten Produktionspotenzialen werden aus diesen Gründen jedoch tendenziell unterschätzt.

6.7.3.1 Synthetisches Naphtha auf Basis von CO₂ und Wasserstoff via Fischer-Tropsch-Synthese

Da sowohl CO₂ als auch Wasserstoff als chemische Grundstoffe im Jahr 2045 treibhausgasneutral hergestellt werden können (vgl. Kapitel 6.7.1), wäre es technisch durchaus realisierbar den gesamten Steamcracker-Feedstock auf synthetisches Naphtha umzustellen. Laut (VCI 2019) wurden im Jahr 2017 rund 15,5 Mt Naphtha und andere Erdölderivate als Rohstoffe in der organischen Chemie in Deutschland verbraucht.

Für die Fischer-Tropsch-Synthese werden laut (Liebich et al. 2020) und (Schemme 2020) insgesamt 3,06–3,14 kg CO₂ / kg FT sowie 0,48 kg H₂ / kg FT benötigt. Dies entspricht bei einem Naphtha-Bedarf von 15,5 Mt einer Menge von 47,4–48,7 Mt CO₂ sowie 7,44 Mt H₂. Wasserstoff würde dabei aus Elektrolyse mit erneuerbarem Strom hergestellt, CO₂ aus der Luft mittels Direct Air Capture (DAC) oder aus anderen nicht vermeidbaren CO₂-Quellen (z. B. Zementwerken) abgeschieden werden. Grundlegend wird davon ausgegangen, dass das erzeugte Fischer-Tropsch-Produktgemisch gänzlich als Feedstock in Steamcrackern eingesetzt werden kann (Linde Engineering 2023). Dies erfordert eine Einstellung des Verfahrens auf eine Produktion von möglichst kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und ggf. ein nachgelagertes Hydrocracking. Bei Gewinnung von CO₂ aus der Luft und H₂ aus der Elektrolyse, ist das Synthesegas sowie das erzeugte FT-Produkt weitestgehend frei von Verunreinigungen (z. B. Eisen, Schwefel, Halogene), die in Steamcrackern unerwünscht sind (vgl. Kapitel 6.5.1 und 6.5.3).

Die auf Basis dieser Annahmen aus synthetischem Naphtha erzeugbaren Produktmengen sind in Tabelle 88 angegeben. Sie ergeben sich aus der Produktzusammensetzung eines Steamcrackers mit Naphtha als Feedstock (siehe Abbildung 51, Kapitel 6.4.3) nach (Zimmermann und Walzl 2009) multipliziert mit dem hier errechneten Steamcracker-Input. Für die Festlegung der unteren bzw. oberen Produktionsgrenzen wird eine Schwankung des Naphtha-Bedarfs von je 0,5 Mt angenommen.

Tabelle 88: Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten in Deutschland aus synthetischem Naphtha (15,5 Mt) via Fischer-Tropsch-Synthese auf Basis von CO₂ und Wasserstoff.

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
C ₂ H ₄ (Ethylen)	28,1	4,22	4,50
C ₃ H ₆ (Propylen)	15,3	2,29	2,45
C ₄ H ₆ (Butadien)	4,9	0,73	0,78
C ₄ H ₈ (Buten)	4,6	0,69	0,73
Benzol (Aromaten)	6,5	0,98	1,05
Toluol (Aromaten)	2,8	0,43	0,45
Xylol (Aromaten)	1,1	0,16	0,17
Ethylbenzol (Aromaten)	0,6	0,09	0,10
Styrol (Aromaten)	1,1	0,16	0,17

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
Pyrolysebenzin (C ₅ -C ₁₂)	8,6	1,29	1,37
Pyrolyse-Heizöl (C ₁₀ -C ₂₂)	2,9	0,44	0,47
Verluste (Gasfackel)	0,8	0,12	0,13
Brenngas (H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₄)	22,6	3,40	3,62
Summe	100,0	15,0	16,0

6.7.3.2 Synthetisches Naphtha auf Basis von Biomethan via Dampfreformierung und Fischer-Tropsch-Synthese

In Kapitel 6.7.2 wurde gezeigt, dass Biomassepotenziale vor allem auf Basis von Stroh und tierischen Ausscheidungen in Form von Fest- und Flüssigmist vorhanden sind. Diese könnten in Biogasanlagen zu Biomethan umgewandelt werden, welches anschließend über Dampfreformierung zu Synthesegas und dieses wiederum über Fischer-Tropsch-Synthese zu synthetischem Naphtha umgewandelt werden kann.

Für die Methanisierung in Biogasanlagen werden die folgenden Parameter auf Basis von (Billig 2016) verwendet:

Tabelle 89: Parameter zu Frisch- und Trockensubstanz sowie dem Methanertrag von Schweinegülle und Stroh in Biogasanlagen.

Parameter	Schweinegülle	Stroh	Einheit
Wassergehalt bei Ernte/Gewinnung (FM)	94	14	%
Trockensubstanz (TS)	6	86	% von FM
Organische Trockensubstanz (oTS)	80	91	% von TS
Methangehalt Biogas	60	52	%
Methanertrag	12	161	Nm ³ / t FM
Methanertrag	252	208	Nm ³ / t oTS

FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oTS: organische Trockensubstanz. Nach: (Billig 2016).

Insgesamt steht ein ungenutztes technisches Potenzial von 9,1 Mt TS an tierischen Ausscheidungen zur Verfügung (FNR 2015). In grober Näherung werden für alle in (FNR 2015) genannten Reststoffe dieselben Parameter wie in (Billig 2016) für Schweinegülle angelegt. 9,1 Mt TS entsprechen damit einer Menge von 7,3 Mt oTS (organische Trockensubstanz). Mit einem Methanertrag von 252 Nm³ / t oTS und einer Dichte von 0,79 kg / m³ Methan beläuft sich die potenziell herstellbare Menge an Biomethan aus Fest- und Flüssigmist auf 1,45 Mt.

Das technisch nachhaltig nutzbare Potenzial für Stroh liegt bei 8,5–11 Mt TS Stroh (Fehrenbach et al. 2019; FNR 2015; UBA 2019), dies entspricht einer Menge von 7,7–10 Mt oTS. Mit einem Methanertrag von 208 Nm³ / t oTS und einer Dichte von 0,79 kg / m³ Methan beläuft sich die potenziell herstellbare Menge an Biomethan aus Stroh auf 1,26–1,64 Mt.

Insgesamt steht somit ein Biomethanpotenzial von 2,71–3,09 Mt für die Dampfreformierung zur Verfügung. Dies gilt für eine separate Biogaserzeugung aus den jeweiligen Reststoffen. Eine kombinierte Erzeugung wird an dieser Stelle nicht betrachtet.

Die Parameter der Dampfreformierung sind in Kapitel 3.1 beschrieben und basieren auf Daten von (Schreiber et al. 2020). Abgeleitet aus der potenziell verfügbaren Biomethanmenge könnten bei einem Methanbedarf von 0,826 kg CH₄ / kg Syngas insgesamt 3,28–3,74 Mt Synthesegas (H₂:CO = 2:1) hergestellt werden.

Die in (Liebich et al. 2020) und (Schemme 2020) angegebenen Parameter für die FT-Synthese beziehen sich auf eine Synthese aus CO₂ und Wasserstoff. Da in der Literatur keine Prozessparameter für eine direkte Umwandlung von Synthesegas zu FT-Produkten gefunden wurden, obwohl große kommerzielle FT-Anlagen Synthesegas zu FT-Produkten umsetzen, wird ausgehend von den bekannten Parametern eine vereinfachte Umrechnung für den Bedarf von CO₂ auf CO durchgeführt, welche die Stöchiometrie der Reversen-Wasser-Gas-Shift-Reaktion (RWGS) berücksichtigt (Tabelle 90). Da CO eine geringere molare Masse als CO₂ besitzt, verringert sich der CO-Bedarf um das entsprechende Verhältnis (Faktor 0,64). Das Verhältnis für die Reaktion von Wasserstoff mit CO ist mit 2:1 ebenfalls geringer, sodass sich der Wasserstoffbedarf um den Faktor 0,66 verringert. Der CO-Bedarf liegt damit bei ca. 2 kg CO / kg FT-Produkt, der Wasserstoffbedarf bei 0,32 kg H₂ / kg FT-Produkt.

Tabelle 90: Umrechnung der Parameter für den Rohstoffbedarf der Fischer-Tropsch-Synthese.

	Fischer-Tropsch mit CO ₂	Fischer-Tropsch mit CO
Verhältnis H ₂ :CO ₂ bzw. H ₂ :CO für FT	3:1	2:1
Umrechnungsfaktor CO ₂ zu CO-Bedarf (Molmassen CO / CO ₂)	-	28 / 44 = 0,64
Umrechnungsfaktor H ₂ -Bedarf mit CO	-	4 / 6 = 0,66
CO ₂ -Bedarf / CO-Bedarf	3,06–3,14 kg CO ₂ / kg FT*	1,96–2,01 kg CO / kg FT
H ₂ -Bedarf	0,48 kg H ₂ / kg FT*	0,32 kg H₂ / kg FT

* Angaben aus (Liebich et al. 2020) und (Schemme 2020).

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Synthesegases nach der Berechnung entspricht in etwa der Zusammensetzung, wie sie auch aus der Dampfreformierung von Biomethan resultiert und wird deshalb nicht weiter angepasst. Pro Kilogramm FT-Produkt werden demnach 2,28–2,33 kg Synthesegas benötigt.

Zusätzlich wird angenommen, dass das erzeugte FT-Produktgemisch als synthetisches Naphtha direkt als Steamcracker-Feedstock verwendet werden kann und ggf. nur ein Hydrocracking nötig ist (vgl. Kapitel 6.7.3.1). Durch die vorige Dampfreformierung sowie die Fischer-Tropsch-Synthese sind Verunreinigungen aus dem Feedstock bereits auf ein Minimum reduziert worden.

Basierend auf dem zuvor berechneten Potenzial für Synthesegas aus Biomethan können insgesamt zwischen 1,4 und 1,6 Mt synthetisches Naphtha durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt werden. Die Bandbreite ergibt sich aus der unteren Grenze für die Feedstockverfügbarkeit mit dem höchsten Rohstoffbedarf der FT-Synthese und der oberen Grenze für die Feedstockverfügbarkeit mit dem niedrigsten Rohstoffbedarf der FT-Synthese.

Die Produktionsmengen der Steamcracker-Produkte lassen sich wiederum aus Abbildung 51 (Kapitel 6.1.3.1) ableiten, indem die Menge des als Feedstock verwendbaren synthetischen Naphthas mit den prozentualen Anteilen der Produktfraktionen für einen Naphtha-Cracker multipliziert wird (Tabelle 91). Somit ergibt sich eine Produktionsmenge von 0,40–0,46 Mt Ethylen und 0,22–0,25 Mt Propylen. Auf Seiten der BTX-Aromaten könnten 0,09–0,11 Mt Benzol,

0,04–0,05 Mt Toluol und 0,02 Mt Xylol hergestellt werden. Das entspricht etwa 10 % der im Jahr 2019 hergestellten Mengen.

Tabelle 91: Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus synthetischem Naphtha (1,4–1,6 Mt) auf Basis von biogenen Reststoffen (Gülle und Stroh) via Biogaserzeugung, Dampfreformierung und Fischer-Tropsch-Synthese aus Synthesegas.

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
C ₂ H ₄ (Ethylen)	28,1	0,40	0,46
C ₃ H ₆ (Propylen)	15,3	0,22	0,25
C ₄ H ₆ (Butadien)	4,9	0,07	0,08
C ₄ H ₈ (Buten)	4,6	0,06	0,08
Benzol (Aromaten)	6,5	0,09	0,11
Toluol (Aromaten)	2,8	0,04	0,05
Xylol (Aromaten)	1,1	0,02	0,02
Ethylbenzol (Aromaten)	0,6	0,01	0,01
Styrol (Aromaten)	1,1	0,02	0,02
Pyrolysebenzin (C ₅ -C ₁₂)	8,6	0,12	0,14
Pyrolyse-Heizöl (C ₁₀ -C ₂₂)	2,9	0,04	0,05
Verluste (Gasfackel)	0,8	0,01	0,01
Brenngas (H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₄)	22,6	0,32	0,37
Summe	100,0	1,41	1,64

6.7.3.3 Bio-Naphtha auf Basis von Stroh via Biomassevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese

Auf Basis der Angaben von (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) könnten Steamcracker mit Bio-Naphtha aus Lignozellulose (in der Studie sind Holzschnitzel genannt) betrieben werden. Da auch Stroh zum größten Teil aus Lignozellulose besteht, wird hier angenommen, dass dieses in derselben Menge als Feedstock verwendbar ist (Diskussion der Schwierigkeiten bei der Verwendung von Stroh siehe Kapitel 6.7.3.6). Die Herstellung der SC-Produkte verläuft über drei Schritte:

1. Biomassevergasung zu Synthesegas
2. Fischer-Tropsch-Synthese zu Bio-Naphtha
3. Steamcracking zu den gewünschten Produkten

Input- und Output-Parameter für die ersten beiden Reaktionsschritte sind in Tabelle 92 angegeben. Diese beruhen auf Systemmodellierungen von bereits industriell angewendeten Prozessen (Zhu et al. 2011). Aus 1 kt Inputmaterial würden 0,231 kt Bio-Naphtha produziert werden. Die in der FT-Synthese entstehenden biogenen CO₂-Emissionen beliefen sich auf

0,374 kt. Aus der Biomassevergasung würden darüber hinaus 0,966 TJ Strom als Nebenprodukt erzeugt werden.

Tabelle 92: Input- und Output-Parameter der Bio-Naphtha-Produktion aus Lignozellulose über Biomassevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese für einen Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt / a.

	Input – Lignozellulose (Holzschnitzel bzw. Stroh) (kt / a)	Output – Bio-Naphtha (kt / a)	CO ₂ -Emissionen FT-Synthese (biogen) (kt / a)	Strom (als Co-Produkt) (TJ / a)
Normiert auf 1 kt Input	1	0,231	0,374	0,966
5 % des Cracker-Feedstocks	649	150	243	627
10 % des Cracker-Feedstocks	1.299	300	485	1.255
100 % des Cracker-Feedstocks	12.990	3.000	3.850	12.550

Quelle: Nach (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021).

Angewendet auf das in Kapitel 6.7.2 dargelegte Biomassepotenzial von 8,5–11 Mt TS Stroh (Fehrenbach et al. 2019; FNR 2015; UBA 2019) könnten somit insgesamt 2,0–2,5 Mt Bio-Naphtha hergestellt werden.

Die Produktionsmengen der Steamcracker-Produkte lassen sich wiederum aus Abbildung 51 (Kapitel 6.1.3.1) ableiten, indem die Menge des als Feedstock verwendbaren Bio-Naphthas mit den prozentualen Anteilen der Produktfraktionen für einen Naphtha-Cracker multipliziert wird (Tabelle 93). Somit ergibt sich eine Produktionsmenge von 0,56–0,70 Mt Ethylen und 0,31–0,38 Mt Propylen sowie 0,21–0,26 Mt BTX-Aromaten.

Tabelle 93: Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus Bio-Naphtha (2,0–2,5 Mt) auf Basis von Stroh via Biomassevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese.

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
C ₂ H ₄ (Ethylen)	28,1	0,56	0,70
C ₃ H ₆ (Propylen)	15,3	0,31	0,38
C ₄ H ₆ (Butadien)	4,9	0,10	0,12
C ₄ H ₈ (Buten)	4,6	0,09	0,11
Benzol (Aromaten)	6,5	0,13	0,16
Toluol (Aromaten)	2,8	0,06	0,07
Xylol (Aromaten)	1,1	0,02	0,03
Ethylbenzol (Aromaten)	0,6	0,01	0,02
Styrol (Aromaten)	1,1	0,02	0,03

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
Pyrolysebenzin (C ₅ -C ₁₂)	8,6	0,17	0,21
Pyrolyse-Heizöl (C ₁₀ -C ₂₂)	2,9	0,06	0,07
Verluste (Gasfackel)	0,8	0,02	0,02
Brenngas (H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₄)	22,6	0,45	0,57
Summe	100,0	2,0	2,5

6.7.3.4 Pyrolyseöl auf Basis von Stroh via Biomassepyrolyse und Hydrotreatment

Eine weitere Möglichkeit stellt nach (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) die Nutzung von Pyrolyseöl aus Lignozellulose dar (in der Studie sind Holzschnitzel genannt). Auch hier wird angenommen, dass die angegebenen Mengen direkt auf die Nutzung von Stroh übertragbar sind (Diskussion der Schwierigkeiten bei der Verwendung von Stroh siehe Kapitel 6.7.3.6). Die Herstellung der SC-Produkte verläuft über drei Schritte:

1. Biomassepyrolyse zu Pyrolyseöl
2. Pyrolyseöl-Upgrading (Hydrotreatment)
3. Steamcracking zu den gewünschten Produkten

Input- und Output-Parameter für die ersten beiden Reaktionsschritte sind in Tabelle 94 angegeben. Aus 1 kt Inputmaterial, 0,07 kt Wasserstoff und 0,967 TJ Strom entstehen 0,549 kt Bio-Öl. Aus der Pyrolyse resultieren 0,374 kt biogene CO₂-Emissionen. Die Ausbeute des Prozesses erscheint allerdings sehr hoch und wird in Kapitel 6.7.3.6 näher diskutiert. Im Vergleich mit den Fischer-Tropsch-Routen (Kapitel 6.7.3.1 auf Basis von CO₂ und H₂ und 6.7.3.2 auf Basis von Biomethan und Dampfreformierung) liegt der Wasserstoffbedarf für das Hydrotreatment deutlich unterhalb dem stofflichen Bedarf für die FT-Naphtha-Synthese.

Tabelle 94: Input- und Output-Parameter der Bio-Öl-Produktion aus Lignozellulose über Biomassepyrolyse und Hydrotreatment für einen Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt / a.

	Input – Lignozellulose (Holzschnitzel bzw. Stroh) (kt / a)	Wasserstoffbedarf (kt / a)	Strombedarf (TJ / a)	Output – Bio-Naphtha (kt / a)	CO ₂ -Emissionen Pyrolyse (biogen) (kt / a)
Normiert auf 1 kt Input	1	0,070	0,967	0,549	0,374
5 % des Cracker-Feedstocks	273	19	264	150	102
10 % des Cracker-Feedstocks	546	38	528	300	204
100 % des Cracker-Feedstocks	5.460	380	5.280	3.000	2.040

Quelle: Nach (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021).

Angewendet auf das in Kapitel 6.7.2 dargelegte Biomassepotenzial von 8,5–11 Mt TS Stroh (Fehrenbach et al. 2019; FNR 2015; UBA 2019) könnten somit insgesamt 4,7–6,0 Mt Bio-Öl hergestellt werden.

Die Produktionsmengen der Steamcracker-Produkte lassen sich wiederum aus Abbildung 51 (Kapitel 6.1.3.1) ableiten, indem die Menge des als Feedstock verwendbaren Bio-Öls mit den prozentualen Anteilen der Produktfraktionen für einen Naphtha-Cracker multipliziert wird (Tabelle 95). Somit ergibt sich eine Produktionsmenge von 1,32–1,69 Mt Ethylen und 0,72–0,92 Mt Propylen sowie 0,49–0,62 Mt BTX-Aromaten.

Tabelle 95: Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus Bio-Öl (4,7–6,0 Mt) auf Basis von Stroh via Biomassepyrolyse und Hydrotreatment.

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
C ₂ H ₄ (Ethylen)	28,1	1,32	1,69
C ₃ H ₆ (Propylen)	15,3	0,72	0,92
C ₄ H ₆ (Butadien)	4,9	0,23	0,29
C ₄ H ₈ (Buten)	4,6	0,22	0,28
Benzol (Aromaten)	6,5	0,31	0,39
Toluol (Aromaten)	2,8	0,13	0,17
Xylol (Aromaten)	1,1	0,05	0,06
Ethylbenzol (Aromaten)	0,6	0,03	0,04
Styrol (Aromaten)	1,1	0,05	0,06
Pyrolysebenzin (C ₅ -C ₁₂)	8,6	0,40	0,52
Pyrolyse-Heizöl (C ₁₀ -C ₂₂)	2,9	0,14	0,18
Verluste (Gasfackel)	0,8	0,04	0,05
Brenngas (H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₄)	22,6	1,06	1,36
Summe	100,0	4,7	6,0

6.7.3.5 Pyrolyseöl auf Basis von Kunststoffen via Pyrolyse (und Hydrotreatment)

Laut (Seitz et al. 2020) steht in Deutschland (2018) ein Potenzial von 3,4 Mt Kunststoffen überwiegend polyolefinischer Herkunft zur Verfügung, welche derzeit thermisch verwertet werden. Diese Kunststoffe können durch Pyrolyse zu Pyrolyseöl umgewandelt und nach einem Hydrotreatment als Cracker-Feedstock verwendet werden. Sofern Kunststoffabfälle für werkstoffliches Recycling geeignet sind, ist dies zu präferieren.

Das in (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) betrachtete Verfahren basiert auf vier Schritten:

1. Pyrolyse der Kunststoffe
2. Abtrennung der Feststoffe und Recycling von Pyrolysegas
3. Pyrolyseöl-Sammlung

4. Verbrennung von Kohle und nicht-kondensierbaren Gasen

Input- und Output-Parameter für die Pyrolyse sind in Tabelle 96 angegeben. Aus 1 kt Kunststoffabfall ließen sich 0,857 kt Pyrolyseöl erzeugen. Der Strombedarf liegt bei 0,01 PJ, allerdings wird auch nutzbare Abwärme in Höhe von 0,033 PJ erzeugt (ohne Angabe von Temperatur- und Druckniveau). Die Verbrennung von Pyrolysekohle und nicht-kondensierbaren Gasen zur Wärmeerzeugung verursacht biogene Emissionen in Höhe von 0,414 kt CO₂. Die Diskussion der CO₂-Emissionen folgt in Kapitel 6.7.3.6.

Tabelle 96: Input- und Output-Parameter der Kunststoffpyrolyse mit Abtrennung von Kohle und Gasen für einen Steamcracker mit einer Naphtha-Kapazität von 3 Mt / a.

	Input – Kunststoffabfall (kt / a)	Strombedarf (PJ / a)	Output – Pyrolyseöl (kt / a)	Nutzbare Abwärme (PJ / a)	CO ₂ -Emissionen (kt / a)
Normiert auf 1 kt Input	1	0,010	0,857	0,033	0,414
5 % des Cracker-Feedstocks	175	1,8	150	5,8	72,5
10 % des Cracker-Feedstocks	350	3,6	300	11,6	145
100 % des Cracker-Feedstocks	3.500	36	3.000	116	1.450

Quelle: Nach (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021).

(Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) gehen davon aus, dass aus Kunststoffen erzeugtes Pyrolyseöl direkt ohne weitere Nachbehandlung in Steamcrackern eingesetzt werden kann (zumindest bis zu einer Beimischung von 10 %). Außerdem wird angenommen, dass sich die Produktzusammensetzung durch den Einsatz von Pyrolyseöl als Feedstock nicht ändert. Da keine experimentellen Daten zum Einsatz von Pyrolyseöl als Reinstoff in Steamcrackern vorliegen, werden diese Annahmen hier vorerst übernommen (vgl. Kapitel 6.5.5) und in Kapitel 6.7.3.6 diskutiert.

Mit einem Kunststoffpotenzial von etwa 3,4 Mt (Seitz et al. 2020) ließen sich insgesamt 2,9 Mt Pyrolyseöl herstellen. Da sowohl die Art als auch die Menge des Kunststoffaufkommens leicht schwanken, wird für die Festlegung der oberen und unteren Grenzen eine Abweichung von je 0,2 Mt vom errechneten Wert angenommen.

Die Produktionsmengen der Steamcracker-Produkte lassen sich wiederum aus Abbildung 51 (Kapitel 6.1.3.1) ableiten, indem die Menge des als Feedstock verwendbaren Pyrolyseöls mit den prozentualen Anteilen der Produktfraktionen für einen Naphtha-Cracker multipliziert wird (Tabelle 97). Somit ergibt sich eine Produktionsmenge von 0,76–0,87 Mt Ethylen und 0,41–0,47 Mt Propylen sowie 0,12–0,14 Mt Buten und 0,13–0,15 Mt Butadien als olefinische Produkte. Auf Seiten der BTX-Aromaten könnten 0,18–0,20 Mt Benzol, 0,08–0,09 Mt Toluol und 0,03 Mt Xylol hergestellt werden.

Tabelle 97: Produktionspotenzial (Mt) von Steamcracker-Produkten aus Pyrolyseöl (2,9 Mt) auf Basis von Kunststoffabfällen via Pyrolyse.

Produkt	Anteil (%)	Untere Grenze (Mt)	Obere Grenze (Mt)
C ₂ H ₄ (Ethylen)	28,1	0,76	0,87
C ₃ H ₆ (Propylen)	15,3	0,41	0,47
C ₄ H ₆ (Butadien)	4,9	0,13	0,15
C ₄ H ₈ (Buten)	4,6	0,12	0,14
Benzol (Aromaten)	6,5	0,18	0,20
Toluol (Aromaten)	2,8	0,08	0,09
Xylol (Aromaten)	1,1	0,03	0,03
Ethylbenzol (Aromaten)	0,6	0,02	0,02
Styrol (Aromaten)	1,1	0,03	0,03
Pyrolysebenzin (C ₅ -C ₁₂)	8,6	0,23	0,27
Pyrolyse-Heizöl (C ₁₀ -C ₂₂)	2,9	0,08	0,09
Verluste (Gasfackel)	0,8	0,02	0,02
Brenngas (H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₄ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₄)	22,6	0,61	0,70
Summe	100,0	2,7	3,1

6.7.3.6 Übersicht und Einordnung der Rohstoffe bzw. Prozessrouten für Steamcracker – Kritische Diskussion und Bewertung

Jede Prozessroute bzw. jeder potenziell nutzbare Feedstock besitzt gewisse Charakteristika, die für das Steamcracker-Verfahren eine gewisse Rolle spielen. Daher wird hier in Kürze auf einige Aspekte der jeweiligen betrachteten Routen eingegangen. Eine Übersicht ist in Tabelle 98 dargestellt.

Fischer-Tropsch-Route

Die Route über die Herstellung von synthetischem Naphtha aus CO₂ und Wasserstoff mittels Fischer-Tropsch-Synthese (Kapitel 6.7.3.1) scheint besonders attraktiv zu sein, da beide Rohstoffe CO₂ und Wasser in nahezu unbegrenzten Mengen vorliegen. Die Verfügbarkeit wird lediglich durch die angestrebte Produktionskapazität begrenzt, insbesondere durch die Potenziale an erneuerbarer (THG-neutraler) Energie, welche für die Produktion der Feedstocks für die Fischer-Tropsch-Synthese sowie der elektrischen Steamcracker zur Verfügung stehen müssen. Ob die benötigte Menge von 47,4–48,7 Mt CO₂ und 7,44 Mt H₂ (ohne ggf. weiteren Bedarf an H₂ für Hydrocracking) tatsächlich innerhalb von Deutschland hergestellt werden kann oder importiert werden muss, wird hier nicht näher betrachtet und ist Forschungsgegenstand verschiedener Potenzial- und Transformationsstudien, z. B. (Ausfelder et al. 2021; ENCON.Europe GmbH 2018; Geres et al. 2019; Hebling et al. 2019). Die Gewinnung von CO₂ und H₂ kann dabei sowohl zentral am jeweiligen Produktionsstandort als auch dezentral

erfolgen. Je nach Produktionsweise ist demnach eine geeignete Transportinfrastruktur notwendig.

Werden die Produktspektren der FT-Synthese aktueller Studien herangezogen (vgl. Kapitel 6.5.3), so wird deutlich, dass die Hauptprodukte vor allem langkettige Kohlenwasserstoffe sind, die als Treibstoffe (Benzin, Diesel, Kerosin) verwendet werden können und Naphtha nur einen kleinen Teil (15–20 %) der nutzbaren Produkte ausmacht (de Klerk und Maitlis 2013; Shell 2018). Werden die Treibstoffe im Verkehrssektor (z. B. Flug- und Schiffverkehr) genutzt, müssten die Kapazitäten der FT-Synthese (und der entsprechenden Rohstoffe) um ein Vielfaches ausgebaut werden, um dem Feedstock-Bedarf der Steamcracker genügen zu können. Bei einem Naphtha-Anteil von 20 % betrüge der Bedarf für die Herstellung aller FT-Produkte fast 250 Mt CO₂ und über 37 Mt H₂.

Prinzipiell wurde für diese Route angenommen, dass das erzeugte FT-Produktgemisch als „Drop-in“-Feedstock vollständig in Steamcrackern genutzt werden kann, also ggf. nur ein Hydrocracking zur Vorbehandlung nötig ist, sowie das Produktspektrum des Crackers nicht durch den Feedstock beeinflusst wird. Diese Annahmen müssen allerdings noch unter Realbedingungen überprüft werden. Von Bedeutung wird sein, ob die FT-Synthese auf die Herstellung von Cracker-Feedstocks optimiert werden kann und ob in der Synthese gebildete Wachse z. B. durch Hydrocracking ebenfalls als Feedstock verwendet werden können.

Vor allem der Einsatz von zwei Reinstoffen (CO / CO₂ und H₂) in der FT-Synthese führt zu einem sauberen Produkt im Gegensatz zu Naphtha aus Rohöl, das in der Raffinerie aufwendig von Verunreinigungen befreit werden muss. Die Qualität wäre in erster Linie von der Reinheit der Gase abhängig und wie gut sich beispielsweise übriger Luftstickstoff im FT-Produkt löst. Stickstoff ist in der Regel aber kein Problem für einen Steamcracker.

Aus chemischer Sicht ist die FT-Route jedoch höchst umständlich: Aus zwei einfachen Molekülen (CO₂ und H₂) wird eine große Bandbreite langkettiger Kohlenwasserstoffe erzeugt. Diese wiederum werden unter hohem Energieaufwand in kleine Bausteine (Olefine, Aromaten) der chemischen Basisindustrie gespalten, um im Folgenden wieder zu langkettigen Polymeren zusammengesetzt zu werden. Dies gilt im Allgemeinen für alle hier betrachteten Fischer-Tropsch-Routen.

Biomethan Route und Fischer-Tropsch

Diese umständliche Vorgehensweise wird in der Route über die Erzeugung von Biomethan mit anschließender Dampfreformierung noch um einen Schritt erweitert. Während durch anaerobe Vergärung gezielt Methan gebildet wird, muss dieses durch Dampfreformierung zunächst in Synthesegas (CO und H₂) zur Verwendung in der FT-Synthese umgewandelt werden. Dazu wird Sauerstoff in Form von Wasser zur Bildung von CO eingeführt, nur um in der FT-Synthese wieder als Wasser abgespalten zu werden. In jedem Umwandlungsschritt gehen dabei wertvolle Stoffe und Energie verloren, sodass die Gesamteffizienz tendenziell geringer ausfällt.

Die gesamte Biomethanroute umfasst die Erzeugung von Biomethan inklusive der Abtrennung von CO₂ aus dem Biogas, die Dampfreformierung zu Synthesegas, die Fischer-Tropsch-Synthese aus Synthesegas zu Naphtha sowie das Steamcracking zu den entsprechenden SC-Produkten (Kapitel 6.7.3.2). Wie auch bei der zuvor beschriebenen FT-Route wurde angenommen, dass das erzeugte Naphtha nicht weiter aufbereitet werden muss. Wie in Kapitel 6.5.3 beschrieben, könnte jedoch zumindest eine Anpassung des FT-Produkts mittels Hydrocracking nötig sein. Generell könnten bestehende Transportinfrastrukturen genutzt und weiter ausgebaut werden, sodass sie für die Versorgung von Steamcrackern geeignet sind. Insbesondere ein Anschluss der Biomethananlagen an das Erdgasnetz wäre dabei von Vorteil.

Problematisch hingegen könnte die Verfügbarkeit der Rohstoffe sein. Sowohl die Restbiomasse-Potenziale von Stroh als auch von Fest- und Flüssigmist reichen nicht aus, um den gesamten Feedstock-Bedarf der Steamcracker in Deutschland zu decken. Mit den derzeit in Deutschland installierten SC-Kapazitäten (vgl. Tabelle 63) könnten nur einige wenige kleinere Steamcracker oder einzelne SC-Öfen mit alternativen Feedstocks versorgt werden oder eine Beimischung zu herkömmlichem bzw. FT-basiertem Naphtha erfolgen. Zudem sind Restbiomasse-Potenziale generell sehr begrenzt und stehen mit der Nutzung in anderen Sektoren in Konkurrenz. Dadurch verringert sich das reale Potenzial der in der chemischen Industrie einsetzbaren Reststoffe nochmals deutlich. Weitere hier nicht betrachtete Änderungen im Restbiomasse-Potenzial könnten zudem auftreten, wenn sich grundlegende Strukturen in der Landwirtschaft ändern. Beispielsweise durch den Wechsel auf eine pflanzenbasierte ökologische Landwirtschaft oder die Reduktion von Viehbeständen, um Methanemissionen im Zuge einer THG-Einsparung zu senken. Diese hätten Auswirkungen auf die Verfügbarkeit von Stroh und Mist und damit auch auf potenzielle Steamcracker-Feedstocks.

Bio-Naphtha auf Basis von Stroh

Dasselbe gilt für die Nutzung von Stroh als Feedstock für eine Biomassevergasung zu Synthesegas und die anschließende Produktion von Bio-Naphtha via Fischer-Tropsch-Synthese (Kapitel 6.7.3.3). Auch wenn im Moment große ungenutzte Reststoffpotenziale für Stroh vorliegen, reichen diese nicht aus, um große Steamcracker mit synthetisch erzeugtem Naphtha zu versorgen, bzw. alle in Deutschland vorhandenen Kapazitäten auszulasten. Im direkten Vergleich mit der Route über Biomethan zeigt sich allerdings, dass der stoffliche Nutzungsgrad deutlich höher ausfällt, wenn Stroh einer Biomassevergasung zugeführt wird. Allerdings wurde in dieser Studie nicht weiter spezifiziert um welche Art von Stroh es sich handelt und welche Technik zur Biomassevergasung angewendet wird. Beispielsweise kann der Aschegehalt des Strohs Einfluss auf die Vergasung nehmen und so die Produktqualität beeinflussen. Detaillierte Betrachtungen wurden in einer Studie des Deutschen Biomasseforschungszentrums (DBFZ) vorgenommen (Pollex 2019). Da auch hier eine Fischer-Tropsch-Synthese folgt, ist ggf. eine weitere Aufbereitung des Feedstocks durch Hydrocracken für den Steamcracker nötig.

Pyrolyseöl auf Basis von Stroh

Die vierte betrachtete Route, in der ebenfalls Stroh als Ausgangsstoff verwendet wird, verläuft über die Pyrolyse von Biomasse zu Pyrolyseöl, dem Hydrotreatment zur Aufreinigung des Öls und anschließendem Steamcracking (Kapitel 6.7.3.4). Im Vergleich mit den anderen Routen werden hier die höchsten Feedstock-Potenziale erreicht. Diese Angabe muss jedoch kritisch betrachtet werden. Zum einen beruhen die Prozessdaten auf einer Studie von (Zhu et al. 2011), welche die Pyrolyse von Biomasse (Holzschnitzel und nicht Stroh) zur Verwendung als Treibstoff (Benzin und Diesel) betrachtet und daher möglicherweise nicht den Feedstock-Anforderungen eines Steamcrackers gerecht wird (vgl. Kapitel 6.5.1). Zum anderen ist die Produktausbeute mit knapp 55 % Bio-Naphtha sehr hoch. Lignozellulose besteht zu großen Teilen aus Zellulose und Hemizellulose (Zuckern) mit einem Massenanteil von ca. 50 % Sauerstoff sowie Lignin mit einem Massenanteil von ca. 30 % Sauerstoff (Tursi 2019). Während der Pyrolyse entstehen bereits große Mengen CO₂, sodass der absolute Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls schrumpft. Durch das Hydrotreatment müsste der gesamte Sauerstoffanteil im Pyrolyseöl entfernt werden, sodass die Gesamtmasse in etwa halbiert wird. Da als Nebenprodukte weiterhin leichte Gase sowie Feststoffe (Kohle) anfallen, wird die Produktausbeute weiter reduziert. Eine grob geschätzte Ausbeute von 30–40 % für die Pyrolyse von Biomasse inkl. Hydrotreatment scheint daher deutlich realistischer.

Tabelle 98: Übersicht und Charakteristika der verschiedenen THG-neutralen Routen zu Steamcracker-Produkten mit alternativen Feedstocks (CO₂ und Wasserstoff, Stroh, Mist, Kunststoffe).

Feedstock / Route	Sammlung des Feedstocks	Ausreichende Verfügbarkeit	Notwendige Vorbehandlung	Herstellbare Mengen (Mt)	THG-neutrale Herstellung
Synthetisches Naphtha aus CO ₂ + H ₂ (Kapitel 6.7.3.1)	CO ₂ aus der Luft (oder anderen industriellen Quellen) und H ₂ aus Elektrolyse zentral sowie dezentral möglich, Naphtha-Transport via Pipeline oder Tanker (LKW / Schiene)	Verfügbarkeit ausschließlich von Ausbau der Kapazität und der Verfügbarkeit von EE-Strom abhängig	Keine Vorbehandlung nötig, Hydrocracking	15,0–16,0 aus 47,4–48,7 Mt CO ₂ und 7,44 Mt H ₂	Mit CO ₂ aus der Luft und erneuerbaren Energien THG-neutral
Biomethan + FT aus Stroh und Mist (Kapitel 6.7.3.2)	Biomethan aus Biogasanlagen via Pipeline oder Tanker (LNG), FT-Synthese zentral, Naphtha-Transport via Pipeline oder Tanker (LKW / Schiene)	Verfügbarkeit begrenzt, Konkurrenz mit anderen Sektoren möglich	Evtl. keine Vorbehandlung nötig, Hydrocracking	1,4–1,6 aus 8,5–11 Mt TS Stroh und 9,1 Mt Mist	Mit biogenen Reststoffen ausschließlich biogene CO ₂ -Emissionen
Bio-Naphtha aus Stroh (Kapitel 6.7.3.3)	Stroh nur dezentral verfügbar, Sammlung notwendig, Vergasung und FT-Synthese zentral, Transport von Bio-Naphtha zu SC via Pipeline oder Tanker (LKW / Schiene)	Verfügbarkeit begrenzt, Konkurrenz mit anderen Sektoren möglich	Evtl. keine Vorbehandlung nötig, Hydrocracking	2,0–2,5 aus 8,5–11 Mt TS Stroh	Mit biogenen Reststoffen ausschließlich biogene CO ₂ -Emissionen
Pyrolyseöl aus Stroh (Kapitel 6.7.3.4)	Stroh nur dezentral verfügbar, Sammlung notwendig, Pyrolyse zentral, Transport von Pyrolyseöl zu SC via Pipeline oder Tanker (LKW / Schiene)	Verfügbarkeit begrenzt, Konkurrenz mit anderen Sektoren möglich	Hydrotreatment des Pyrolyseöls um Sauerstoff zu entfernen	4,7–6,0 aus 8,5–11 Mt TS Stroh	Mit biogenen Reststoffen ausschließlich biogene CO ₂ -Emissionen
Pyrolyseöl aus Kunststoffen (Kapitel 6.7.3.5)	Z. B. Gewerblich, industriell und aus Haushalten – dezentral für Kunststoffe, Pyrolyse zentral, Transport von Pyrolyseöl zu SC via Pipeline oder Tanker (LKW / Schiene)	Verfügbarkeit begrenzt, werkstoffliche Nutzung bevorzugt	Bei reinen olefinischen Kunststoffen evtl. keine Vorbehandlung nötig aber wahrscheinlich wegen Zusatzstoffen, falls PVC enthalten: Hydrotreatment um Chlor zu entfernen	2,7–3,1 aus 3,4 Mt Kunststoffen	Keine THG-neutrale Herstellung mit Kunststoffen auf fossiler Kohlenstoffbasis

EE: Erneuerbare Energien, FT: Fischer-Tropsch, LNG: Flüssiges Methan, SC: Steamcracker, PVC: Polyvinylchlorid, THG: Treibhausgas.

Alle Reststoff-basierten Routen haben gemeinsam, dass die Verfügbarkeit des Feedstocks begrenzt ist und die Reststoffe nur dezentral verfügbar sind und einer entsprechenden Sammlung bedürfen. Stroh müsste demnach in ganz Deutschland gesammelt und in entsprechenden Anlagen pyrolysiert werden, bevor das Pyrolyseöl über Pipelines oder Tanker (per LKW oder Gütertransport auf Schienen innerhalb Deutschlands) an die entsprechenden Steamcracker-Standorte befördert wird.

Routen über Biomethan, Biomassevergasung oder Biomassepyrolyse erzeugen zudem direkte CO₂-Emissionen. Da diese Emissionen allerdings biogenen Ursprungs sind, der Kohlenstoff also zuvor aus der Luft gebunden wurde, werden diese aus LCA-Sicht zunächst als treibhausgasneutral betrachtet. Für schnellwachsende (Rest-)Biomasse kann diese Betrachtungsweise übernommen werden. Langsam wachsende Pflanzen wie Bäume würden für die erneute Fixierung des freigesetzten CO₂ allerdings mehrere Jahrzehnte brauchen. Deren Nutzung würde zur Steigerung des anthropogenen Treibhauseffektes beitragen. Zudem ist es aus Biodiversitätsgründen deutlich nachhaltiger intakte Ökosysteme zu schützen und nicht der rohstofflichen Nutzung zuzuführen.

Pyrolyseöl aus Kunststoffen

Die letzte betrachtete Route verläuft über die Pyrolyse von Kunststoffabfällen zur Erzeugung von Pyrolyseöl, welches direkt im Steamcracker verwendet werden soll (Kapitel 6.7.3.5). Auch wenn die verwendeten Kunststoffabfälle sortenrein (und für das werkstoffliche Recycling geeignet) sind, kann davon ausgegangen werden, dass Spuren von Verunreinigungen zunächst durch ein entsprechendes Hydrotreatment entfernt werden müssen. Vor allem wenn Kunststoffe wie PVC in die Pyrolyse gelangen, muss Chlor aus dem Pyrolyseöl entfernt werden. Da Kunststoffe größtenteils aus Kohlenwasserstoffen bestehen, ist die Ausbeute deutlich höher als bei der Pyrolyse von Biomasse.

Kunststoffabfälle aus privaten und öffentlichen Bereichen fallen ebenfalls dezentral an und müssen zunächst an entsprechenden Stellen gesammelt werden. Da diese nicht sortenrein vorliegen, ist eine entsprechende Sortierung notwendig, bevor die Kunststoffe in der Pyrolyse eingesetzt werden können. Das erzeugte Pyrolyseöl kann anschließend über Pipelines oder Tanker an die entsprechenden Steamcracker-Standorte befördert werden.

Das größte Problem mit der Pyrolyse von Kunststoffabfällen liegt jedoch in der Emission von Treibhausgasen durch die Pyrolyse. Solange Kunststoffe auf fossiler Basis verwendet werden, sind auch die Emissionen fossilen Ursprungs und die Herstellung von Pyrolyseöl somit nicht THG-neutral. Werden allerdings Kunststoffe auf Basis von CO₂ aus der Luft oder schnellwachsender und nachhaltiger Biomasse verwendet (s. o.), so wären auch die THG-Emissionen biogenen Ursprungs.

Letztlich ist auch die Verfügbarkeit von Kunststoffabfällen begrenzt und konkurriert mit der zurzeit präferierten mechanischen und thermischen Verwertung. Werden die Möglichkeiten zum werkstofflichen oder solvolytischen Recycling in Zukunft weiter ausgebaut, so würde sich die für eine Pyrolyse geeignete Kunststoffmenge weiter verringern. Entscheiden wird es sein, Abfälle in ausreichender Menge und Qualität zu finden, die nicht gut genug für das werkstoffliche Recycling aber für die Pyrolyse geeignet sind. Die aktuell mit Kunststoffabfällen herstellbaren Mengen an Naphtha reichen nicht aus, um die in Deutschland verfügbaren Steamcracker-Kapazitäten zu versorgen.

Darüber hinaus ist bisher unklar zu welchen Anteilen Pyrolyseöl in Steamcrackern eingesetzt werden kann. In aktuellen Studien werden Beimischungsgrade von 5–10 % angenommen (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021). In Kapitel 6.5.5 wurde gezeigt, dass geringe

Beimischungsgrade (biogener Feedstocks auf Basis hydrierter Pflanzenöle) das Produktspektrum des Steamcrackers wenig beeinflussen (Karaba et al. 2021a).

Die in Kapitel 6.5.2.4 aufgeführten Untersuchungen zur Produktzusammensetzung von Pyrolyseölen von (Kaminsky 2016) legen außerdem nahe, dass die Öl-Ausbeute der Pyrolyse von Kunststoffen eher im Bereich um die 50 % liegt und nicht wie bei (Oliveira Machado dos Santos et al. 2021) bei über 85 %.

6.7.4 Abschätzung und Vergleich der Mengenpotenziale und Energiebedarfe der Steamcracker-Route gegenüber den alternativen Routen MTO und MTA

Alternativ können Olefine und Aromaten auch über MTO und MTA hergestellt werden. Auf Basis der in Kapitel 8.9.1, 6.2.1 und 6.3.1 beschriebenen Parameter zur Methanolherstellung aus CO₂ und Wasserstoff sowie der anschließenden Synthese von Olefinen und Aromaten wird der Rohstoffbedarf dieser Routen abgeschätzt und der FT-Synthese gegenübergestellt.

Andere alternative Routen wie OCM, Non-OCM und MCTO werden aufgrund ihrer geringeren Ausbeute von ca. 70 % nicht berücksichtigt, da eine effiziente Nutzung der Feedstocks angestrebt wird. Die für die Herstellung von CO₂ und Wasserstoff aufgewendete Energie soll soweit es geht in den Produkten verbleiben und nicht verloren gehen.

Für einen äquivalenten Vergleich wird von der 2017 in Deutschland verbrauchten Menge Naphtha ausgegangen⁵² und die Menge von Olefinen und Aromaten über die FT-Route und der Bedarf von Methanol bzw. CO₂ und Wasserstoff über die MTO- und MTA-Route zurückgerechnet (Tabelle 99). Der Methanolbedarf der MTO liegt bei 2,64 kg MeOH / kg Olefine, der Bedarf für MTA bei 3,2 kg MeOH / kg BTX. Damit werden jeweils die Parameter mit dem geringsten Rohstoffbedarf abgebildet. Der Rohstoffbedarf für die Methanolsynthese liegt bei 1,37 kg CO₂ / kg MeOH und 0,19 kg H₂ / kg MeOH.

Tabelle 99: Vergleich der Rohstoffbedarfe zur Herstellung von Olefinen und Aromaten aus Naphtha bzw. MTO / MTA.

Feedstock / Route	Feedstockmenge CO ₂ / H ₂ (Mt)	Feedstock Menge FT / MeOH (Mt)	Herstellbare Menge Ethylen und Propylen (Mt)	Herstellbare Menge BTX-Aromaten (Mt)
Synthetisches Naphtha aus CO ₂ + H ₂	47,4–48,7 Mt CO ₂ und 7,44 Mt H ₂	15,0–16,0 (FT)	6,51–6,95	1,57–1,67
MTO	23,6–25,1 Mt CO ₂ und 3,3–3,5 Mt H ₂	17,2–18,3 (MeOH)	6,51–6,95	-
MTA	6,9–7,3 Mt CO ₂ und 1,0 Mt H ₂	5,0–5,3 (MeOH)	-	1,57–1,67
Summe MTO + MTA	30,4–32,4 Mt CO ₂ und 4,3–4,5 Mt H ₂	22,2–23,6 (MeOH)	6,51–6,95	1,57–1,67

Nicht berücksichtigt sind hier die weiteren Nebenprodukte der Steamcracker sowie die Nebenprodukte der MTO- und MTA-Anlagen. Für eine in der Gesamtbewertung äquivalente Betrachtung, müssten diese Nebenprodukte in den Bezugsraum eingebunden werden oder entsprechende Allokationen vorgenommen werden. H₂-Bedarf für ggf. Hydrocracking von FT-Naphtha ist hier ebenfalls nicht berücksichtigt.

⁵² VCI (2019) differenziert nicht zwischen Naphtha und anderen Erdölderivaten, so dass hier die Gesamtmenge angenommen wird. Die tatsächlich als Naphtha in Steamcrackern genutzte Menge war ggf. geringer.

Die Ergebnisse in Tabelle 99 zeigen, dass der Gesamtbedarf an CO₂ und Wasserstoff über MTO und MTA deutlich unter dem Bedarf für die FT-Route liegt. Der CO₂-Bedarf kann um 32–38 % reduziert, der H₂-Bedarf um 40–42 % reduziert werden. Die Reduktion könnte noch höher ausfallen, wenn der H₂-Bedarf zum Hydrocracken von FT-Wachsen etc. mit einbezogen wird. Dies demonstriert die hohe Effizienz der MTA- und MTO-Routen in Bezug auf die Hauptprodukte Olefine / Aromaten. Insgesamt wird zwar mehr Methanol als FT-Naphtha benötigt, dies liegt jedoch daran, dass noch Sauerstoff im Zwischenprodukt eingebunden ist, der die Masse erhöht und nicht zum Brennwert beiträgt.

Energiebedarf

Der Energiebedarf für die jeweiligen Routen kann über den Energiebedarf für die Produktion der Rohstoffe CO₂ und Wasserstoff abgeschätzt werden. Für CO₂ aus DAC wird ein Energiebedarf mit einer Bandbreite von ca. 2–4 MWh / t CO₂ angenommen (Kapitel 8.2.2). Für die Wasserelektrolyse ein Energiebedarf von ca. 45 MWh / t H₂ (Kapitel 3.2.7). Fischer-Tropsch-Synthese, Methanol-Synthese, MTO und MTA werden vernachlässigt, da die Reaktionen exotherm verlaufen und der Energiebedarf vergleichsweise gering ist. Eine mögliche Nutzung der Abwärme in Form von Dampf (z. B. für DAC) wird hier nicht berücksichtigt, sollte aber generell angestrebt werden.

Der Energiebedarf für die Herstellung von 47,4–48,7 Mt CO₂ und 7,44 Mt H₂ für die Route über 15,5 Mt synthetisches FT-Naphtha beträgt damit ca. 95–195 TWh für CO₂ und 335 TWh für H₂. Die zusätzliche Energie für eine elektrische Beheizung liegt bei ca. 37 TWh. In Summe sind das 467–567 TWh Strom für die Erzeugung von Steamcrackerprodukten auf dem Produktionsniveau von 2017. Zum Vergleich: der gesamte Stromverbrauch in Deutschland lag 2020 bei insgesamt 555 TWh (UBA 2022).

Der Energiebedarf für die Herstellung von 30,4–32,4 Mt CO₂ und 4,3–4,5 Mt H₂ für die Route über MTO und MTA beträgt ca. 61–130 TWh für CO₂ und 194–203 TWh für H₂. Die zusätzliche Energie für eine elektrische Beheizung liegt bei ca. 37 TWh. In Summe sind das 292–370 TWh Strom für die Erzeugung von Steamcrackerprodukten auf dem Produktionsniveau von 2017.

Bei beiden Routen resultiert der hohe Energiebedarf intrinsisch durch die Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffträger, das als energiearmes Molekül vorliegt und durch die Zufuhr von Wasserstoff aktiviert werden muss.

Nicht berücksichtigt ist der Energie- und Wasserstoffbedarf für eine ggf. erforderliche Fraktionierung von FT-Gemischen und einem Hydrotreatment bzw. Hydrocracking zur Optimierung des Feedstocks. Die Energiebedarfe und benötigte Wasserstoffmenge werden daher tendenziell unterschätzt.

THG-Emissionen

Der Energiebedarf für den gesamten Sektor Chemie (inkl. Energieträger) wurde in (UBA 2014) auf insgesamt 383 TWh beziffert. Oben zeigt sich, dass alleine der Energiebedarf der MTO- und MTA-Route mit 292–370 TWh im Bereich der Studie (UBA 2014) liegt. Der Weg über die Steamcracker-Route hat mit 467–567 TWh einen deutlich höheren Energiebedarf.

Der Emissionsfaktor moderner Windkraftanlagen liegt bei 11–13 g CO₂-Äq. / kWh Strom, in Zukunft ist eine Reduktion auf bis zu 4–5 g CO₂-Äq. / kWh Strom zu erwarten (vgl. Abbildung 22). Bei einer „Treibhausgasneutralen Produktion“ über die MTO- / MTA-Route würden somit dennoch ca. 1,2–1,9 Mt CO₂-Äq. durch den Bau von Windkraftanlagen resultieren. Bei einer Nutzung von zukünftigen PV-Anlagen erhöht sich dieser Wert auf 9,3–11,8 Mt CO₂-Äq.

6.7.5 Fazit – Mengenpotenziale von Steamcracker-Produkten mit alternativen Feedstocks und über alternative Routen

Für die treibhausgasneutrale Herstellung von Olefinen und Aromaten in Steamcrackern stehen sowohl alternative Feedstocks als auch technische Verfahren zur Verfügung, die eine Umwandlung hin zum Cracker-Feedstock und einen Einsatz in Steamcrackern ermöglichen. Es wurde gezeigt, dass mit den hier betrachteten alternativen Feedstocks CO₂, Tiermist, Stroh und Kunststoffabfällen relevante Mengen der Steamcracker-Produkte erzeugt werden können. Als Referenz wird der Naphtha-Bedarf von 15,5 Mt im Jahr 2017 herangezogen.

Das größte Potenzial (4,7–6,0 Mt) weist (abgesehen von CO₂-basiertem FT-Naphtha) die Route über die Pyrolyse von Stroh auf, wobei dies unter der Annahme sehr hoher Umwandlungsgrade (55 % im Gegensatz zu einem realistischeren Potenzial von 30–40 %) zu geeignetem Pyrolyseöl basiert. Die Produktion von Bio-Naphtha aus Stroh und Gülle über Methanisierung weist das geringste Potenzial (1,4–1,6 Mt) zur Herstellung von Steamcracker-Produkten auf. Relevante Produktmengen können auch über die Pyrolyse von Kunststoffen (2,7–3,1 Mt) sowie der Erzeugung von Bio-Naphtha aus Stroh durch Biomassevergasung (2,0–2,5 Mt) in Steamcrackern hergestellt werden. Die Mengen, welche aus CO₂ und Wasserstoff erzeugt werden können, sind in erster Linie davon abhängig wie viel erneuerbare Energie für die Gewinnung der Rohstoffe verfügbar ist und in wie weit entsprechende Erzeugungskapazitäten ausgebaut werden. Für das Produktionsniveau von 2017 wäre ein Energiebedarf von 467–567 TWh für die Erzeugung von CO₂ und Wasserstoff sowie Wärme in elektrischen Steamcrackern notwendig.

Die Produktion von Olefinen und Aromaten durch MTO und MTA ist deutlich effizienter als die Fischer-Tropsch-Route. Zur Herstellung derselben Menge Olefine und Aromaten werden dabei nur 30,4–32,4 Mt CO₂ und 4,3–4,5 Mt H₂ benötigt. Dies entspricht einer Reduktion des Bedarfs um 32–38 % für CO₂ und 40–42 % für H₂ gegenüber der FT-Route. Der entsprechende Energiebedarf liegt bei 292–370 TWh beim Einsatz in elektrischen Steamcrackern.

Aus Stroh und Gülle ließe sich durch Biomassevergasung auch ein Biomethanpotenzial von 2,71–3,09 Mt erschließen, das in der Dampfreformierung oder anderen Prozessen eingesetzt werden könnte. Verfahren zur stofflichen Nutzung von Methan wurden in Kapitel 6.4.4 diskutiert.

Aufgrund verschiedener Nutzungskonkurrenzen der betrachteten biogenen Reststoffe und Feedstocks liegen die in Deutschland realisierbaren Produktionspotenziale höchstwahrscheinlich weit unter den hier errechneten Werten. Auch die Verfügbarkeit der Rohstoffe und die Entwicklung der Sektoren unterliegt Faktoren, welche die Produktionspotenziale in Zukunft schmälern könnten. Der Umstieg auf eine überwiegend vegane Lebensweise würde beispielsweise die Verfügbarkeit von Tiermist und Gülle einschränken; Stroh könnte vermehrt als Dämmmaterial genutzt werden.

Zudem spielt die Sammlung, Aufbereitung und Verarbeitung der Rohstoffe zum Cracker-Feedstock eine große Rolle für die Realisierung sowie auch die Erzeugung von ausreichenden Feedstock-Mengen in angemessener Qualität, um Cracker wirtschaftlich betreiben zu können.

Eine Erzeugung von Olefinen und Aromaten in Steamcrackern auf Basis von rein alternativen Feedstocks wird daher eher als Einzelfalllösung an wenigen Cracker-Standorten gesehen und nicht als flächendeckende Technik in einer zukünftigen Industrielandschaft. Wahrscheinlicher ist die Beimischung von alternativ gewonnenem Naphtha und Pyrolyseöl zum herkömmlichen Feedstock. Dabei könnte Pyrolyseöl aus Stroh bis zu 30 % der benötigten Mengen abdecken, bei Annahme realistisch hoher Umwandlungsgrade und falls Stroh in anderen Sektoren eingesetzt

wird allerdings viel weniger. Entscheidend für die Umsetzung werden u. a. technische, ökonomische, logistische sowie ökologische Aspekte sein.

6.7.6 Literaturvergleich mit anderen Studien und Szenarien

Fragestellungen zur Entwicklung der chemischen Industrie im Hinblick auf eine Transformation hin zu einer klimaschonenden Produktionsweise von Chemikalien werden von vielen Seiten bearbeitet. An dieser Stelle soll ein kleiner Literaturvergleich ausgewählter Studien erfolgen, die sich u. a. mit der Produktion von Chemikalien bzw. einer Transformation zu einer klimaneutralen Industrie beschäftigen. Ausgewählte und relevante Studien sind (sortiert nach Erscheinungsjahr):⁵³

- ▶ Die Technologiestudie „Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry“ der DECHEMA (Bazzanella und Ausfelder 2017).
- ▶ Die „Roadmap Chemie 2050“ der DECHEMA und FutureCamp für den VCI (Geres et al. 2019).
- ▶ Leitstudie der Deutschen Energie-Agentur „Aufbruch Klimaneutralität“ (dena 2021).

Technologiestudie DECHEMA

In (Bazzanella und Ausfelder 2017) wird die Produktion von Chemikalien in Europa mittels alternativer und „Kohlenstoff-ärmer“ Technik betrachtet. Darunter fallen vor allem die Produktion von Methanol als Plattformchemikalie, die Herstellung von HVCs durch MTO und MTA sowie die Produktion von Wasserstoff, Ammoniak und Harnstoff auf Basis von grünem Wasserstoff. Steamcracker spielen dort in einer treibhausgasneutralen Industrie keine Rolle mehr. Alternative Techniken, die in der Studie berücksichtigt wurden, sind zumindest technische erprobt und besitzen ein TRL >5. Zudem wird davon ausgegangen, dass CO₂ als Rohstoff aus Punktquellen zur Verfügung steht. DAC könnte in Folge einer Dekarbonisierung der Industrie jedoch eine stärkere Rolle einnehmen. Auf welcher Basis die Auswahl der zukünftigen Techniken erfolgte, wird nicht näher beschrieben. Eine Plausibilisierung der Einschätzungen aus dieser Studie durch den Vergleich mit den Szenarien ist damit nicht möglich.

In einem Szenario zum Erreichen einer Klimaneutralität bis 2050 (Szenario „Maximale Ambitionen“) würde sich der Energieverbrauch der chemischen Industrie in Europa um den Faktor 2,5 im Vergleich zu 2015 steigern. Insgesamt würden über 10.000 PJ Energie benötigt, davon fast 9.500 PJ in Form von elektrischer Energie. Fast zwei Drittel dieser Energie gehen allerdings durch Wärme- und Effizienzverluste verloren.

Auf Rohstoffseite würden über 500 Mt CO₂ als Feedstock zur Herstellung der Chemikalien gebraucht werden. Auch hier würden durch eine relativ geringe Kohlenstoff-Nutzungseffizienz über 300 Mt CO₂ als Emissionen frei werden. Die chemische Grundstoffindustrie in Europa könnte ihre Emissionen durch die Implementierung der Prozesse damit um insgesamt 210 Mt senken.

Die Roadmap Chemie 2050 von (Geres et al. 2019) nutzt ebenfalls die in (Bazzanella und Ausfelder 2017) behandelten Techniken und baut auf diesen eine umfassende Analyse verschiedener Szenarien auf. Dabei werden einige Grundannahmen getroffen: Beispielsweise ist Naphtha für Steamcracker immer gut verfügbar; der Kohlenstoff wird an vielen Stellen durch andere Quellen (CO₂, Biomasse, Kunststoffabfälle) gedeckt; Steamcracker verwenden hauptsächlich synthetisches Naphtha aus der Fischer-Tropsch-Synthese. Biomassepotenziale

⁵³ Nach Erarbeitung der Textteile gab es Publikationen weiterer relevanter Studien zu dem Thema, die nicht mehr berücksichtigt werden konnten, z. B. der Chemistry4Climate-Abschlussbericht „Wie die Transformation der Chemie gelingen kann“ von 2023 (<https://www.vci.de/services/publikationen/chemistry4climate-abschlussbericht-2023.jsp> (23.08.2023)).

werden durch die (FNR 2015) Potenzialstudie abgebildet und sind auf 31 Mt Trockensubstanz limitiert. In dieser Studie wurden nachhaltige Biomassepotenziale der BioRest-Studie (Fehrenbach et al. 2019) herangezogen. Der nach der Ermittlung der theoretisch herstellbaren Bionaphtha-Potenziale relevante Feedstock ist Stroh. Insgesamt steht ein Potenzial von 8,5–11 Mt TS Stroh zur Verfügung, also nur knapp ein Drittel der in (Geres et al. 2019) angenommenen Menge.

Auch das Recycling von Kunststoffen spielt bei (Geres et al. 2019) eine Rolle. Hier wird das mechanische Recycling priorisiert, etwa 90 % der Kunststoffabfälle wird auf diese Weise verwertet. Nur 10 % sollen in das chemische Recycling fließen. Abfallmengen sind ca. 3 Mt im Jahr 2017 und 4,5 Mt im Jahr 2050. Die kommerzielle Etablierung des chemischen Recyclings durch Pyrolyse und Vergasung wird frühestens im Jahr 2030 erwartet (TRL 9). Aktuell ist die Kohlenstoff-Nutzungseffizienz mit unter 50 % noch sehr gering. Bis 2050 wird eine Verbesserung auf bis zu 75 % vorausgesetzt.

In dieser Studie wurde ein Potenzial von 3,4 Mt Kunststoffabfällen angenommen (Seitz et al. 2020). Daraus könnten theoretisch 2,7–3,1 Mt Naphtha durch chemisches Recycling / Pyrolyse produziert werden. Wird wie in (Geres et al. 2019) eine Quote von 90 % für das mechanische Recycling angenommen, so sinken die herstellbaren Mengen entsprechend auf ein Zehntel der berechneten Werte.

Techniken, die in (Geres et al. 2019) als relevant für eine treibhausgasneutrale Industrie eingestuft werden, müssen ein TRL >5 besitzen. Dies seien die Herstellung von Ammoniak, Methanol, die Wasserelektrolyse und Methanpyrolyse sowie elektrisch beheizte Steamcracker. An anderer Stelle wird jedoch erwähnt, dass sich elektrisch beheizte Steamcracker noch „im Entwicklungsstadium“ befänden (Geres et al. 2019). Für elektrische Steamcracker wird wie auch in dieser Studie angenommen, dass die entstehenden leichten Gase an anderer Stelle verwertet werden müssen. Dazu wird die Umwandlung der leichten Gase mittels Umwandlung zu Synthesegas und eine anschließende Fischer-Tropsch-Synthese unterstellt. Die elektrischen Cracker müssten zudem nur umgerüstet und nicht komplett neu gebaut werden. TRL 9 und eine Netto-CO₂-Einsparung wird bis 2035 erreicht, eine Kostenparität gegenüber herkömmlichen Steamcrackern im Jahr 2049.

Im Szenario der THG-Neutralität 2050 wird davon ausgegangen, dass elektrifizierte Steamcracker auf Basis von synthetischem Naphtha aus der FT-Synthese betrieben werden (Geres et al. 2019). Der Gesamte Energie und Rohstoffbedarf beläuft sich auf über 3.000 PJ, davon 70 % durch elektrischen Strom. Insgesamt fließen von den fast 700 TWh erzeugten Strom über 500 TWh Strom in die Herstellung von Naphtha (inkl. Elektrolyse).

Hierbei ist es noch wichtig anzumerken, dass die THG-Neutralität rechnerisch dadurch erreicht wird, dass aufgenommenes CO₂ als negative Emission angerechnet wird, egal ob es sich um fossiles oder biogenes CO₂ als Rohstoff handelt. Gelangt das in Produkten gebundene fossile CO₂ jedoch in die Atmosphäre, so lässt sich demnach keine THG-Neutralität erreichen. DAC spielt in (Geres et al. 2019) aus Kostengründen keine Rolle zur Gewinnung von CO₂. In dieser Studie wurde ein Energiebedarf von 467–567 TWh für die Erzeugung von CO₂ und Wasserstoff für FT-Naphtha, inkl. dem elektrischen Energiebedarf für den Steamcracker ermittelt. Der Wert deckt sich gut mit dem in (Geres et al. 2019) errechneten Wert und kann damit als plausibel betrachtet werden. Da in dieser Studie nicht angenommen wird, dass Strom mit einem THG-Emissionsfaktor von „null“ erzeugt wird, wurde das Emissionsbudget der Studie „Treibhausgasneutrales Deutschland 2050“ (UBA 2014) herangezogen. Für die chemische Industrie bleiben demnach 14 Mt CO₂-Äq. im Jahr übrig. Bei einem Strombedarf von ca. 300 TWh über die MTO- / MTA-Route bzw. 567 TWh über Steamcracker dürften lediglich 2–5 g CO₂ / kWh

Strom emittiert werden. Dies entspricht etwa den projizierten Emissionen von zukünftigen Windkraftanlagen in einer dekarbonisierten Wirtschaft.

Aufbruch Klimaneutralität dena

Unlängst erschien die Studie der (dena 2021), welche ebenfalls eine umfassende Potenzialanalyse für eine Treibhausgasneutralität bis zum Jahr 2045 vorlegte. Der Energiebedarf der Industrie wird dort zum Großteil durch Strom und durch Wasserstoff und zu kleinen Teilen durch Biomasse gedeckt. Ziel sei eine Kreislaufwirtschaft, die möglichst ressourcenschonend und frei von Emissionen operiert. Nicht vermeidbare CO₂-Emissionen würden durch natürliche und technische Senken (CCS) aufgefangen werden. Die im Chemiesektor anfallenden Emissionen von rund 26,8 Mt CO₂-Äquivalenten werden bis 2045 auf insgesamt 6,8 Mt gesenkt (2,2 Mt Prozessemissionen und 4,6 Mt energetisch bedingt). Im Vergleich mit der Studie „Treibhausgasneutrales Deutschland 2050“ (UBA 2014) verbleiben damit deutlich geringere Restemissionen.

Der Endenergieverbrauch der chemischen Industrie steigt dabei von 152 TWh (2018) auf 161 TWh (2045) in Deutschland. Der Primär-Strombedarf liegt laut (dena 2021) bei insgesamt 379 TWh. Das liegt nah am Energiebedarf von 292–370 TWh, der für die MTO- und MTA-Route in dieser Studie ermittelt wurde; allerdings ohne den Energiebedarf für weitere Prozesse. Für den Prozessenergiebedarf sind 82 TWh im Inland erforderlich, aus dem Ausland werden 105 TWh für die Produktion von Naphtha, 86 TWh für die Herstellung von Methanol und weitere 107 TWh für die Herstellung von grünem Wasserstoff benötigt.

Der Verbrauch synthetischer Energieträger und Strom in der Industrie (gesamter Sektor) liegt laut (dena 2021) 2045 bei insgesamt 579 TWh. Davon werden 311 TWh durch Strom bereitgestellt und 88 TWh durch Wasserstoff energetisch genutzt. 103 TWh H₂ und 51 TWh synthetisches Naphtha werden stofflich verwertet, hinzu kommt der Import von 26 TWh Naphtha auf fossiler Basis. Für die Energiebereitstellung spielen PtX-Fuels keine Rolle, da sie einen höheren Energieverbrauch und höhere Kosten verursachen als die Bereitstellung von Strom und Wasserstoff.

Es zeigt sich, dass auch in einem Szenario der THG-Neutralität weiterhin auf fossile Rohstoffe zurückgegriffen wird, wenn entsprechende Senkenleistungen berücksichtigt werden. Diese beträgt durch die stoffliche Nutzung von CO₂ im Industriesektor in etwa 12 Mt CO₂-Äquivalente im Jahr. Es wird jedoch hervorgehoben, dass die Vermeidung von THG-Emissionen Vorrang vor CCS und CCU haben muss.

Relevante Techniken zur Erzeugung von Olefinen und Aromaten sind in (dena 2021) zum einen Routen über die Vergasung von Biomasse zu Methanol und die Synthese von Methanol aus CO₂ und Wasserstoff und anschließende MTO bzw. MTA (60 %) und zum anderen die Erzeugung von grünem Naphtha mittels FT-Synthese und der Einsatz in Steamcrackern (40 %). Dabei werden knapp die Hälfte des benötigten Methanols und Naphthas aus dem Ausland importiert. Steamcracker werden sowohl elektrisch als auch mit alternativen Feedstocks betrieben. Aussagen zum Verbleib leichter Gase bei einer Elektrifizierung von Steamcrackern werden nicht getroffen. Die Produktionsmenge von Olefinen und Aromaten (BTX) sinkt bis 2045 trotz Wirtschaftswachstum durch Annahmen zur Material- und Ressourceneffizienz (z. B. Leichtbauweise, höhere Recyclingquoten, geringerer Primärrohstoffbedarf) um 5 % gegenüber 2018.

Dies deckt sich zumindest aus qualitativer Sicht mit den Einschätzungen in dieser Studie. Es wird nicht angenommen, dass eine einzige Technik bis zum Jahr 2045 in Deutschland eingesetzt wird. Ein Technologiemix aus MTO und MTA sowie elektrifizierten Steamcrackern und

alternativen Feedstocks scheint plausibel. Die Grundlagen für die Technologieauswahl in (dena 2021) wurden vermutlich von Expertengruppen erarbeitet und lassen sich nicht weiter nachvollziehen.

7 Chlor (Cl₂) – Herstellung, Nutzung und Vermeidungspotenziale

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Bedeutung von Chlor in der chemischen Industrie gegeben und auf mögliche alternative Produktionsverfahren eingegangen, welche die Verwendung von Chlor vermeiden oder verringern. Kapitel 7.1 gibt einen Überblick über die Chlorchemie im Allgemeinen und es wird dargestellt, welche Bedeutung chlorierte Verbindungen in der Synthese von Produkten haben, die kein Chlor enthalten. In Kapitel 7.2 und 7.3 werden auf Basis verschiedener Datenquellen diejenigen Chemikalien ermittelt, die aufgrund der absoluten Menge an eingesetztem Chlor in Deutschland das größte Potenzial zur Chlorvermeidung bieten.

Kapitel 7.4 enthält für jedes der ausgewählten Produkte oder Produktgruppen jeweils eine Beschreibung des derzeit üblichen Herstellungsverfahrens auf Basis von Chlor sowie von alternativen Prozessen, die die Verwendung von Chlor vermeiden. Es erfolgt jeweils eine Einordnung der Verfahren hinsichtlich verschiedener Aspekte des Anhang III der Industrieemissions-Richtlinie (IER).

Kapitel 7.5 beschreibt den aktuellen Forschungsstand einiger Techniken und Prozesse, die einen niedrigen Technologie-Reifegrad (TRL) aufweisen.

In Kapitel 7.6 wird herausgestellt, welche Mengen an Chlor sich durch eine Umstellung von Prozessen in Deutschland auf alternative Verfahren potenziell vermeiden ließen. Es folgen einige abschließende Bemerkungen, z. B. zur gekoppelten Produktion von Natriumhydroxid, die durch eine Reduktion der Chlorproduktion ebenfalls beeinflusst würde, und eine Einordnung in den breiteren Kontext.

Durch die Prüfung der Vermeidbarkeit bzw. Verminderung des Einsatzes von Chlor und chlorhaltigen Verbindungen wie z. B. Lösemitteln bei der Herstellung von Chemikalien, sollen die mit der Chlorproduktion verbundenen hohen Energiebedarfe gesenkt werden und sich weitere positive Effekte in Bezug auf Sicherheit, Gesundheit und Umwelt beim Einsatz von Chlor und chlorhaltigen Verbindungen einstellen.

Als zusätzlicher Aspekt der Chlorchemie werden Flexibilisierungspotenziale der Chlor-Alkali-Elektrolyse und deren nachgelagerter Prozesse behandelt (Kapitel 7.7).

7.1 Übersicht Chlorchemie und Produkte

Die Produktion von Chlor spielt eine erhebliche Rolle in der chemischen Industrie. Es ist mit einer Produktionsmenge von 3,7 Mt Chlor (Stand 2019) die am zweitmeisten produzierte Chemikalie in Deutschland (VCI 2020). Damit einher geht die Produktion von etwa derselben Menge Natronlauge; ca. 3,2 Mt NaOH (VCI 2020). Beide Chemikalien werden in diversen Prozessen genutzt. Elementares Chlor wird durch Chlor-Alkali-Elektrolyse (CAE) einer NaCl-Lösung gewonnen. Bei einem spezifischen Energiebedarf der CAE von 2,43 kWh / kg Cl₂ (Euro Chlor 2022) ergibt sich ein Strombedarf von rund 9 TWh in Deutschland. Bei einem Emissionsfaktor von 471 g CO₂-Äq. / kWh Strom⁵⁴ resultierten damit im Jahr 2019 indirekte Emissionen in Höhe von insgesamt 4,25 Millionen Tonnen CO₂-Äq.

Chlor findet Verwendung in den verschiedensten Produkten und Synthesen. Dabei lässt sich unterscheiden zwischen chlorhaltigen Endprodukten (z. B. Polyvinylchlorid (PVC)) – hier hat Chlor einen Einfluss auf die Produkteigenschaften und lässt sich nicht ohne Weiteres durch ein

⁵⁴ Strommix DE 2019. Daten aus ifeu Strommodell.

äquivalentes Produkt ersetzen – und Produkten, in deren Synthese Chlor eingesetzt wird, aber das Endprodukt chlorfrei ist (z. B. Polyurethan (PU)). Der aus den jeweiligen Produktionsmengen abgeleitete Anteil dieser zweiten Gruppe am gesamten Chlor-Bedarf liegt bei etwa 70 % (siehe Kapitel 7.3). Chlor dient in diesen Prozessen dazu, die Reaktivität der sonst reaktionsträgen Kohlenwasserstoffe zu erhöhen, indem die Elektrophilie des direkt gebundenen Kohlenstoffs erhöht wird. Das Chlorid wird dann in einer Substitutionsreaktion wieder freigesetzt und fällt – je nach Synthese – in der Regel als Salz (z. B. NaCl) oder Salzsäure (HCl) an. Je nach Verwertungsmöglichkeit und Integration in ein Anlagensystem an spezifischen Standorten ist HCl als Koppelprodukt oder als Abfall zu werten.

Chlor eignet sich besonders als Mediator zur Kopplung, da es eine höhere Elektronegativität aufweist als die Halogene höherer Perioden, jedoch nicht so reaktiv und damit schwer zu handhaben ist wie Fluor. Außerdem ist Chlor durch CAE vergleichsweise einfach und günstig zu produzieren (Arpe und Weissermel 2010; Tundo et al. 2016).

Darüber hinaus kommt Chlor eine wichtige Rolle im Bereich der Lösemittel zu. Neben anderen chlorierten Lösemitteln beanspruchen besonders die chlorierten Methan-Derivate eine Sonderrolle. Der Hauptgrund für ihren Einsatz ist, dass sie aufgrund ihrer Polarität eine hohe Bandbreite an organischen Molekülen in Lösung bringen. Zusätzlich ist ein großer Vorteil, dass die chlorierten Methan-Derivate kaum oder nicht brennbar sind, was einen Sicherheitsgewinn in sowohl kleinen als auch großen Maßstäben bedeutet. Dazu sind chlorierte Lösemittel verhältnismäßig günstig im Vergleich zu den nicht chlorierten Alternativen mit ähnlichen Lösungs- und Sicherheitseigenschaften (Jordan et al. 2021).

Neben den zunächst offensichtlichen synthetischen und ökonomischen Vorteilen von Chlor ergeben sich in der Praxis viele Herausforderungen für die Anwendung. Die Chlorproduktion ist stromintensiv und der Strom stammt noch überwiegend aus nicht-regenerativen Quellen (AGEB 2020). Weltweit ist eine Versalzung von Gewässern als Folge des Salzabbaus für die Chlorgewinnung problematisch; in Deutschland liegen die Gründe für die Gewässerversalzung hauptsächlich in der chemischen und Kali-Industrie (Cañedo-Argüelles et al. 2016; UmweltDialog 2016). Die Synthese der chlorierten Verbindungen ist aufgrund der hohen Reaktivität des Chlors oft nicht hochselektiv, sodass auch Nebenprodukte entstehen, die nicht kommerzialisiert werden können. Diese werden häufig nur thermisch genutzt, bei gleichzeitiger Rückgewinnung von Chlorwasserstoff (Arkema 2021; Miller 1983). Die Gefahreinstufung von Chlor bedingt hohe Sicherheitsanforderungen bei Anlagen zur Produktion und Verarbeitung von Chlor. Ätzende und korrosive Eigenschaften erfordern, dass Anlagen aus widerstandsfähigen Materialien gefertigt werden müssen; die Giftigkeit erfordert eine spezielle Schulung des Personals.

Chlorwasserstoff (HCl) ist ätzend und giftig beim Einatmen und wird nicht nur bei der thermischen Verwertung frei, sondern ist auch wie oben beschrieben ein häufig vorkommender Abfallstoff oder Nebenprodukt chlorbasierender Synthesen durch die ablaufenden Substitutions- und Eliminierungsreaktionen (Tundo et al. 2016). In Anlagen, in denen HCl entsteht, müssen Rohre und Reaktoren aus besonderen Legierungen gefertigt sein, um der Korrosion Stand zu halten; trotzdem ist hier mit einem erhöhten Verschleiß zu rechnen (Davies 2018). Ebenso besteht eine erhöhte Gefahr für Mensch und Natur in der direkten Umgebung von Produktionsanlagen im Falle von Zwischenfällen, in denen HCl freigesetzt wird, welche auch unter hohen Sicherheitsvorkehrungen und Berücksichtigung der Betriebssicherheitsverordnungen nicht auszuschließen sind (Fendler et al. 2020).

Der entstehende Chlorwasserstoff wird teilweise aufgearbeitet und anderen Prozessen zugeführt. Das Recycling von Chlorwasserstoff mindert den CAE-Bedarf, wenn es NaOH-

Überschuss gibt oder es auch den Bedarf an Natronlauge verringert (thyssenkrupp nucera 2023). Ist eine Nutzung nicht gegeben wird HCl mit Natronlauge (NaOH) neutralisiert, wobei große Mengen NaCl-Lösung entstehen. Diese werden im besten Fall wieder der CAE zugeführt, häufig jedoch verdünnt in die Natur entlassen. Ein von Covestro etabliertes Recyclingverfahren verhindert beispielsweise die Einleitung von 50–70 m³ salzhaltigem Wasser pro Stunde in den Rhein (Ernhofer 2018).

Viele chlorierte Verbindungen sind als gefährlich einzustufen, da sie als Intermediate intrinsisch sehr reaktiv sind, was zu Gesundheitsgefahren bei Exposition führt. Der Gruppe der Lösemittel kommt eine besondere Rolle zu, da diese in größeren Mengen benötigt werden. Zwar ist es schon aus ökonomischer Sicht sinnvoll die Lösemittel möglichst zurückzugewinnen und in einem geschlossenen System zu verwenden, jedoch kommt es durch Extraktion mit anderen Lösemitteln oder Evaporation trotzdem immer zu einem gewissen Austrag (Clarke et al. 2018). Chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan sind volatil und dieses z. B. gilt als vermutlich kanzerogen (CLP-VO). Neben den akuten Gefahren bei Exposition, sind auch die Gefahren für die Umwelt, insbesondere die Wirkung auf die Ozonschicht vieler chlorierter Verbindungen und derer Abbauprodukte (z. B. Tetrachlormethan oder Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs)) nicht zu unterschätzen (Hossaini et al. 2017).

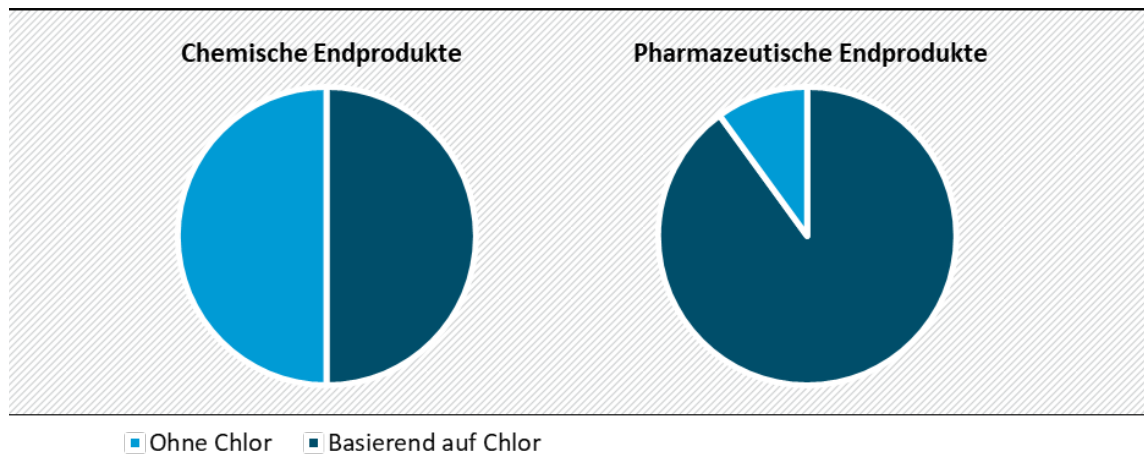
7.2 Methodik und Auswahl der Prozesse

7.2.1 Datenbasis und Berechnungsgrundlagen

Die bereits beschriebene breite Anwendung von Chlor in der chemischen Industrie lässt sich an einigen Zahlen illustrieren. So sind mehr als 50 % der Endprodukte der chemischen Industrie Derivate der Chlorchemie (Tundo et al. 2016), im Bereich der pharmazeutischen Endprodukte sind es fast 90 % (EuroChlor 2020a). Dies umfasst sowohl chlorierte Produkte, als auch chlorfreie Endprodukte (Abbildung 66). Im Jahr 2017 wurden in Deutschland 4,1 Mio. t Chlor produziert, bis 2020 sank die Produktion auf 3,2 Mio. t Chlor (PRODCOM 2021).

Eine effiziente Substitution von Chlor in den verschiedenen Prozessen der chemischen Industrie erfordert zunächst eine gute Kenntnis über den Chlorbedarf der verschiedenen Industriezweige. Dafür stehen verschiedene Daten zur Auswertung zur Verfügung. Der Dachverband der CAE-Anlagenbetreiber Europas (EuroChlor) stellt umfangreiche Daten zur Produktion von Chlor nach Verfahren und Standort zur Verfügung. Der Verband deckt etwa 97 % der europäischen Produzenten ab und gibt in einem jährlichen Bericht auch Auskunft über die verschiedenen Einsatzgebiete der CAE-Produkte nach Tonnen für Europa (EuroChlor 2020b).

Abbildung 66: Relative Produktionsmengen chemischer und pharmazeutischer Endprodukte basierend auf Chlor.



Quelle: Nach (EuroChlor 2020a; Tundo et al. 2016). Eigene Darstellung, ifeu.

Explizite Zahlen zu Deutschland lassen sich auf verschiedenen Wegen erhalten. Ein Teil der Daten ist über die PRODCOM-Statistik der europäischen Statistikbehörde Eurostat abzurufen (PRODCOM 2021). Hier werden alle Industrieerzeugnisse nach Hoheitsgebiet abgebildet. Diese Daten müssen im Folgenden aufgearbeitet werden, dabei sind verschiedene Punkte zu beachten:

- ▶ Nicht alle Produkte sind in der Statistik mit Daten hinterlegt, ggf. sind die Daten vertraulich oder es werden verschiedene Produktklassen zusammengefasst, deren Produktion durch verschiedene Prozesse abläuft oder deren Produktionsvolumina sich erheblich unterscheiden. Die Daten über die einzelnen Produktionsvolumina können zum Teil aus Fachliteratur und Pressemitteilungen über die jeweiligen Kapazitäten ergänzt werden. Teilweise konnten bei der Recherche in solchen Quellen allerdings nur alte Daten ermittelt werden, so dass diese mit einer höheren Unsicherheit verbunden sind. Die Produktionskapazität der chlorverarbeitenden Anlagen wird dazu mit der Auslastung der CAE-Anlagen in Deutschland gleichgesetzt. Diese Annahme begründet sich aus der Tatsache, dass Chlor i. d. R. nur in geringen Anteilen transportiert und gelagert wird (ca. 4,3 %) und somit eine direkte Kopplung der jeweiligen Verfahren existiert (EuroChlor 2020b). Die Auslastung der CAE-Anlagen in Deutschland lag 2017 bei etwa 75 %. Dies lässt sich aus der in Deutschland produzierten Menge Chlor von rund 4,1 Mt (PRODCOM 2021) und der installierten Kapazität von 5,4 Mt (EuroChlor 2020b) ableiten.
- ▶ Aus der produzierten Menge der Produkte ergibt sich nicht direkt der tatsächliche Chlorbedarf. Dieser kann je nach Effizienz des Verfahrens erheblich von der stöchiometrischen Menge abweichen. Der Chlor-Prozessbedarf kann zum Teil der Literatur entnommen werden; dabei kann es sich um Fachliteratur handeln, aber auch um Unternehmensveröffentlichungen zu Werbezwecken oder um Daten, die im Rahmen der BREF-Dokumentation erhoben worden sind (LVIC-S BREF 2007). Ist es nicht möglich, einen Prozess-Chlorbedarf zu bestimmen, wird von der stöchiometrisch notwendigen Menge Chlor ausgegangen.
- ▶ Mit diesem Vorgehen ergeben sich Daten verschiedener Qualität und Validität. Die exaktesten Daten ergeben sich aus der Kombination von genauer Produktionsmenge und genauem Prozessbedarf während eine Kombination aus installierter Produktionskapazität

und stöchiometrischem Chlorbedarf nur als erste Näherung für den Gesamt-Chlorbedarf dienen kann.

- ▶ Nicht verfügbare, nicht quantitative oder ungenaue Angaben werden durch Schätzungen und eigene Berechnungen ergänzt und als solche ausgewiesen.

Für einen direkten Vergleich der verschiedenen Produkte erfolgt die Angabe des Chlorbedarfs (umgerechnet auf die Masse von Chlor) in Chlor-Äquivalenten (Cl-Äq.) entsprechend der jeweiligen Prozessbedarfe bzw. der stöchiometrischen Zusammensetzung der Produkte. In vielen Prozessen wird bei der Chlorierung HCl erzeugt. Wird in der Synthese beispielsweise nicht Chlor, sondern Salzsäure eingesetzt, so wird der (sekundäre) Chlorbedarf über die molare Zusammensetzung der Stoffe und deren eingesetzte Menge ermittelt aber nicht dem primären Chlorbedarf angerechnet, da sich sonst eine Doppelzählung ergäbe. Dabei werden auch prozessspezifisch notwendige Überschüsse berücksichtigt, falls entsprechende Angaben bekannt sind.

7.3 Mengenrelevante Verfahren

Basierend auf der beschriebenen Methodik wurde der absolute Chlorbedarf für die Produktion der wichtigsten Chemikalien berechnet. Tabelle 100 zeigt die Produkte mit dem höchsten Chlorbedarf im Jahr 2017. Insgesamt wurde über verschiedene Produktionsmengen, Prozessbedarfe und Abschätzungen ein Chlorbedarf von ca. 3,8 Mt für die Herstellung dieser Chemikalien in Deutschland ermittelt. Dies entspricht etwa 93 % der in Deutschland 2017 hergestellten Menge Chlor. Einzelne Produktionsmengen können dabei eventuell nicht zu 100 % erfasst worden sein oder auch überschätzt werden.

Tabelle 100: Übersicht über Chemikalien mit dem höchsten Chlorbedarf (in Chlor-Äq.) für deren Herstellung in Deutschland (2017).

Produkt / Chemikalie	Endprodukte / Anwendung	Produzierte Menge (1.000 t)	Chlorbedarf / (HCl-Bedarf) (1.000 t Cl-Äq.)	Anteil an Chlorproduktion in Deutschland (%)	Kommentar	Quellen
Propylenoxid	Polyether, Polyurethane	802	1.083	26,7	Berechnet aus Prozessbedarf ^a	(PRODCOM 2021), (Graumann 2022)
Polyvinylchlorid	Bodenbeläge, Rohre	1.512	907	22,4	Berechnet aus Produktionsmenge PVC ^b	(PRODCOM 2021)
Phosgen	Polyurethane, Polycarbonate	1.137	824	20,3	Berechnet aus Chlorbedarf für PU und PC und den entsprechenden Produktionskapazitäten ^c	(CHEMIE TECHNIK 2019; Cotarca et al. 2019; Covestro 2021a; K-MAG 2010; Pressebox 2012, 2015)
Epichlorhydrin	Epoxidharze	202	328	8,1	Berechnet aus Produktionskapazität ^d	(Condon 2018), ifeu projektinterne Daten
Chloressigsäuren	Cellulose, Wirkstoffe, Pharma	221	177	4,4	Berechnet aus Prozessbedarf ^e	(Koenig et al. 2012; PRODCOM 2021)
Chlormethan und Chlorethan	Cellulose, Silikone, Wirkstoffe	236	(149)	-	HCl, Berechnet aus Produktionsmenge ^f	(PRODCOM 2021)
Methyldianilin	Polyurethane	491	(14)	-	HCl, Geschätzt aus Kapazität für MDI-Produktion ^g	(Covestro 2015, 2016; ICIS 2000)
Chloroform (Trichlormethan)	Lösemittel, PTFE	46	116	2,9	Berechnet aus Produktionsmenge ^h	(PRODCOM 2021)
Dichlormethan	Lösemittel	89	106	2,6	Berechnet aus Produktionsmenge ⁱ	(PRODCOM 2021)
Phosphortrichlorid	Chlorierung, Pharma, Pflanzenschutz	88	68	1,7	Berechnet aus Produktionsmenge ^j	(PRODCOM 2021)

Produkt / Chemikalie	Endprodukte / Anwendung	Produzierte Menge (1.000 t)	Chlorbedarf / (HCl-Bedarf) (1.000 t Cl-Äq.)	Anteil an Chlorproduktion in Deutschland (%)	Kommentar	Quellen
Hypochlorit	Desinfizierung, Bleichmittel, Reinigung	34	68	1,7	Geschätzt aus Produktionsmenge ^k	(PRODCOM 2021)
Silikone, Silicium, Kieselsäure	Silikone, Solarzellen, Füllstoff	37	(46)	-	HCl, Berechnet aus Prozessbedarf ^l	(PRODCOM 2021; WACKER 2016a)
Chloropren	Klebstoffe, Schläuche, Automobilteile	53	(42)	-	HCl, Geschätzt aus Kapazität ^m	(ECSP 2018)
Benzylchlorid	Benzylalkohol, Benzylierung	68	(38)	-	HCl, Schätzungen ⁿ	(INEOS 2014; Lipper et al. 2017)
Titandioxid	Pigmente	416	30	0,7	Berechnet aus Prozessbedarf ^p	(LVIC-S BREF 2007; PRODCOM 2021)
Eisenchlorsulfat	Wasseraufbereitung	110	21	0,5	Geschätzt aus Kapazität ^p	(LVIC-S BREF 2007)
Phosphoroxychlorid	Chlorierung, Pflanzenschutz, Pharma	22	15	0,4	Berechnet aus Produktionsmenge ^q	(PRODCOM 2021)
Tetrachlormethan	Lösungsmittel	7	13	0,3	Berechnet aus Produktionsmenge ^r	(PRODCOM 2021)
Hydrazin	Farbstoffe, Pharmazie	9	10	0,2	Geschätzt aus Kapazität ^s	(Schirmann und Bourdauducq 2001)
Polytetrafluorethylen	Dichtungsmaterialien, Antihafbeschichtungen	-	-	-	Keine Angaben vorhanden	-
Aluminiumchlorid	Katalysator	-	-	-	Keine Angaben vorhanden	-
Allylchlorid		-	-	-	Keine Angaben vorhanden	-
Summe	-	5.381	3.765	92,9	-	-

PC = Polycarbonat; PU = Polyurethan; PTFE = Polytetrafluorethylen; PVC = Polyvinylchlorid.

- a) Prozessbedarf 1,35 t Cl₂ / t PO (Graumann 2022).
- b) Chlorbedarf etwa stöchiometrisch (56,8 Gew.-%) nach (PlasticsEurope und ECVM 2015). Gesamtbedarf durch Produktausschüsse auf ca. 60 Gew.-% Produktmasse geschätzt (ifeu interne Daten, vertraulich).
- c) Chlorbedarf 0,725 t Cl / t Phosgen; 1 t Phosgen / t MDI oder TDI; Phosgen fließt zu 83–84 % in MDI und TDI, 15 % in PC, 1–2 % andere (Cotarca et al. 2019). Kapazitäten der MDI- und TDI-Anlagen insg. 1.255 kt / a aus (CHEMIE TECHNIK 2019; Covestro 2021a; K-MAG 2010; Pressebox 2012, 2015). Auslastung CAE 75 %. 0,5 t Phosgen / t PC; PC-Produktion 339 kt in 2018; 2017 nicht verfügbar (PRODCOM 2021).
- d) Chlorbedarf (ifeu interne Daten, vertraulich) aus Kapazität gekoppelt mit 75 % Auslastung der CAE-Anlagen.
- e) Prozessbedarf laut (Koenig et al. 2012) bei 780–1.020 kg Cl / t Chloressigsäure. Da Quelle schon älter wurden 800 kg Cl / t Chloressigsäure angenommen.
- f) Annahme: 90 % Chlormethan und 10 % Chlorethan, Bedarf stöchiometrisch (1:1).
- g) Kapazität gesamt 655 kt / a (Covestro 2015, 2016; ICIS 2000) mit einer CAE-Auslastung von 75 %. Chlorbedarf stöchiometrisch (2:1).
- h) Chlorbedarf stöchiometrisch (3:1).
- i) Produktionsmenge für 2018; 2017 nicht verfügbar Chlorbedarf stöchiometrisch (2:1).
- j) Produktionsmenge für 2019; 2017 und 2018 nicht verfügbar. Chlorbedarf stöchiometrisch (3:1).
- k) Chlorbedarf stöchiometrisch (2:1).
- l) Chlorbedarfe stöchiometrisch (2:1) für Silikone und (3:1) für Silica und Polysilicium (siehe Kapitel 7.4.7). Recyclingquote mindestens 94 % (WACKER 2016b), daher 6 % des stöchiometrischen Bedarfs veranschlagt.
- m) Kapazität 70.000 t mit Auslastung von 75 %. Chlorbedarf stöchiometrisch (2:1).
- n) 110.000 t Kapazität in Europa, davon 20.000 t in Belgien. Geschätzt 90.000 t in DE mit 75 % Auslastung, Chlorbedarf stöchiometrisch (2:1).
- o) Bedarf 201 kg Cl₂ / t TiO₂, Chloridverfahren ca. 35 % an Produktionskapazität.
- p) Kapazität laut (LVIC-S BREF 2007), Bedarf stöchiometrisch (1:1).
- q) Produktionsmenge für 2019; 2017 und 2018 nicht verfügbar. Chlorbedarf stöchiometrisch (3:1).
- r) Produktionsmenge für 2015; andere nicht verfügbar. Chlorbedarf stöchiometrisch (4:1).
- s) Kapazität 12.000 t mit Auslastung von 75 %. Chlorbedarf stöchiometrisch (1:1).

Für die detaillierte Analyse alternativer Verfahren die den Einsatz von Chlor vermeiden, wurden für Kapitel 7.4 die Produkte ausgewählt, die einen hohen absoluten Chlorbedarf in Deutschland aufweisen, gleichzeitig aber selbst kein Chlor enthalten; oder Chlor enthalten, allerdings vollständig zu chlorfreien Produkten weiterverarbeitet werden (z. B. Epichlorhydrin zu Epoxidharzen).

- ▶ Die Produktion von Polyurethanen (PU) und Polycarbonaten (PC) weisen mit ca. 1,9 Mio. t Chlor in Summe den größten Chlorbedarf auf. Dieser Bedarf setzt sich wie folgt zusammen:
 - Propylenoxid (PO) (Kapitel 7.4.1) wird in Deutschland durch das Chlorhydrin-Verfahren hergestellt. Die Produktion von 802 kt PO (PRODCOM 2021) benötigt insgesamt 1,1 Mt Chlor und damit über 26 % des gesamt verfügbaren Chlors. Es wird für die Produktion von Polyethern und Polyurethanen eingesetzt. Etwa zwei Drittel des erzeugten PO (535 kt) wird für die PU-Produktion verwendet (Baer et al. 2012).
 - Phosgen zur Synthese der Isocyanate MDI und TDI macht etwa 20 % des gesamtdeutschen Chlorbedarfs aus und fließt mit 944 kt Phosgen zu etwa 83–84 % in die PU-Produktion (weitere 15 % in die Polycarbonat-Produktion und 1–2 % in sonstige Prozesse) (Cotarca et al. 2019). Für die Synthese von 0,8 Mt Phosgen werden jährlich über 686 kt Chlor benötigt, mit einem entsprechendem Energiebedarf von 1,7 TWh für die CAE (Euro Chlor 2022) und weiteren 0,2 TWh für die Phosgen-Herstellung (ecoinvent 2007; EuroChlor 2010). Die Isocyanat-Herstellung liefert als Koppelprodukt stöchiometrische Mengen HCl, welches zum Teil recycelt und zu Chlor umgewandelt wird (Schmidt 2022).
 - Ebenfalls auf Phosgen beruht die Polycarbonat (PC)-Produktion (Kapitel 7.4.2). In die Produktion von ca. 340 kt PC fließen 122 kt Chlor in Form von Phosgen (Abts et al. 2014; PRODCOM 2021). Phosgen reagiert mit Bisphenol-A zu Polycarbonaten, wobei HCl freigesetzt wird. Da die Reaktion in alkalischer Lösung stattfindet, wird als Nebenprodukt NaCl gebildet, welches möglicherweise recycelt werden kann und andernfalls entsorgt wird.
 - Die zu Isocyanaten umgesetzten Amine (Kapitel 7.4.5.1.1) sind größtenteils Toluol-2,4-diamin (TDA) und 4,4-Methyldianilin (MDA). Bei der MDA-Synthese werden unterstöchiometrische Mengen an Chlorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, woraus ein sekundärer Chlorbedarf von 14 kt pro Jahr resultiert (Tundo et al. 2016).
- ▶ Ein weiteres mengenrelevantes Verfahren ist die Epichlorhydrin (ECH)-Herstellung (Kapitel 7.4.3). In Deutschland werden jährlich etwa 202 kt ECH hergestellt (Condon 2018), dazu werden rund 327 kt Chlor (8 %) benötigt (abgeleitet aus vertraulichen Prozessdaten). In der Synthese entstehen bereits große Mengen HCl, ebenso bei der Weiterverarbeitung zu Epoxidharzen.

Die Herstellung der bisher genannten Stoffe verursacht etwa 55 % des Chlor-Gesamtbedarfs in Deutschland. Den größten Chlor-Bedarf nach Propylenoxid hat die Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) mit einem Anteil von 22 %. In PVC ist, im Gegensatz zu den anderen bisher genannten Produkten, Chlor im Endprodukt enthalten. Durch effiziente Prozessführung aus radikalischer Chlorierung und Oxychlorierung werden bei der Monomer-Herstellung nur geringe Mengen chlorhaltiger Nebenprodukte gebildet und ein großer Teil des eingesetzten Chlors ist im Endprodukt PVC zu finden (Dreher et al. 2014).

Das verbliebene Viertel des Chlor-Bedarfs verteilt sich auf verschiedene kleinere Produktgruppen:

- ▶ Im Bereich der Lösemittel sind Dichlormethan und Chloroform die bedeutendsten Stoffe (Kapitel 7.4.6). Die beiden genannten Lösemittel sind zusammen für knapp 5–6 % des Chlorbedarfs verantwortlich.
- ▶ Chlormethan (Kapitel 7.4.6) wird, wie auch Chlorethan, zur Alkylierung von Cellulose eingesetzt, insbesondere zu Methyl- bzw. Ethylcellulose. Darüber hinaus wird für die Modifizierung von Cellulose auch Chloressigsäure eingesetzt. Diese drei Produkte finden Verwendung in der Wirkstoffsynthese, im Bereich der Pharmazie und Agrochemie. Chloressigsäuren haben sie einen Anteil von etwa 4 % am Chlorbedarf, während Chlormethan und Chlorethan mit HCl aus der Chlorierung höherer Chlorderivate (z. B. Dichlormethan) synthetisiert werden.
- ▶ Kleinere Mengen Chlor (je <1 %) fließen in die Produktion verschiedener weiterer organischer und anorganischer Produkte. Dazu zählen Tetrafluorethylen bzw. das Polymerisationsprodukt Polytetrafluorethylen (Kapitel 7.4.4) und Hydrazin. Hydrazin wird in diesem Bericht nicht behandelt, da zum einen die Literatur sehr alt ist und es zum anderen in Europa laut (SIC BREF 2007) nur zwei Hersteller gibt, die zueinander im Wettbewerb stehen, und damit der Zugang zu aktuellen Daten erschwert ist. Der Einsatz von Aluminiumchlorid in Friedel-Crafts-Reaktionen nimmt seit 1980 ebenfalls stark ab und wird vermehrt durch Zeolithe ersetzt, daher wird es hier nicht weiter behandelt (Welch et al. 2005).

Bisher nicht genannt wurden zwei Verfahren, deren Produkte in effizienten Kreisprozessen mit geringen Chlorverlusten hergestellt werden, in Summe aber etwa 1–2 % des produzierten Chlors verbrauchen (LVIC-S BREF 2007; PRODCOM 2021):

- ▶ Bei der Herstellung von Silikonen (Kapitel 7.4.7) liegt die Recyclingquote im Prozess bezüglich des eingesetzten HCl bei bis zu 96 % (WACKER 2016a). Hier wird Chlor nicht in elementarer Form benötigt, sondern (recyceltes) HCl genutzt.
- ▶ In der Titandioxid-Synthese (Kapitel 7.4.8) wird ein sehr großer Teil des eingesetzten Chlors aufgefangen und ohne Reduktion erneut verwendet (LVIC-S BREF 2007).

Bei der folgenden Betrachtung alternativer Herstellungsverfahren, die den Einsatz von Chlor vermeiden, wird die Herstellung von Chemikalien, die Chlor im Endprodukt enthalten, nicht berücksichtigt. Dazu zählen PVC, Chloressigsäure, Phosphorchlorid, Hypochlorit, Chloropren, Eisen(III)chloridsulfat und Phosphoroxychlorid. Davon ausgenommen sind die Stoffe Allylchlorid und Phosgen, da diese Zwischenprodukte für chlorfreie Endprodukte darstellen.

7.4 Alternative Verfahren zur Herstellung relevanter Chemikalien ohne Chlor

Sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen (z. B. geringere Entsorgungskosten durch Abfallvermeidung) gibt es Bestrebungen chlorfreie Verfahren zu etablieren. Im folgenden Kapitel werden verschiedene alternative chlorfreie Verfahren für die in Kapitel 7.3 genannten mengenrelevanten Verfahren sowie einigen kleineren Produktgruppen vorgestellt. Dazu wird jeweils zunächst kurz die auf Chlor basierende, etablierte Technik und dann die neuen chlorfreien Verfahren vorgestellt.

Neben der chemischen und technischen Funktionsweise wird auch auf verschiedene andere Aspekte wie den Technologie-Reifegrad (TRL), die Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagen

und besonders auf mögliche Umweltwirkungen in Hinblick auf die Kriterien des Anhang III der IER eingegangen.

Abschließend erfolgt eine Diskussion bezüglich der Umsetzbarkeit und potenzieller Umweltentlastungen für die Verfahren in Deutschland. Relevante Aspekte sind:

- ▶ Wird kein Chlor mehr im Prozess verwendet?
- ▶ Werden entstehendes HCl oder NaCl im Kreislauf geführt / recycelt?
- ▶ Erreicht der Prozess deutliche Umweltentlastungen gegenüber etablierten Verfahren?
- ▶ Besitzt der Prozess einen hohen technischen Reifegrad (TRL >6)?

Da Veränderungen in der chemischen Industrie oft nur langsam voranschreiten und mit vielen weiteren hier nicht betrachteten Aspekten zusammenhängen (z. B. gesetzliche Regulierungen, Marktentwicklungen, Investitionsaufkommen, globale Wettbewerbsfähigkeit, etc.), wird von einer Prognose über den zukünftigen Einsatz möglicher disruptiver Techniken abgesehen.

7.4.1 Propylenoxid (PO)

Propylenoxid (PO) wird in Deutschland ausschließlich durch das Chlorhydrin-Verfahren hergestellt, zwei weitere Anlagen existieren in Polen und Rumänien (Graumann 2022). PO-Produzenten in Deutschland sind Dow Chemical in Stade (Kapazität 630 kt / a), INEOS Oxide in Köln (210 kt / a) und BASF in Ludwigshafen (120 kt / a) (Finch 2017).

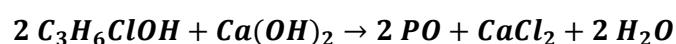
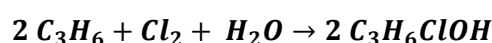
Chlorfreie Verfahren zur PO-Gewinnung sind das Styrol-Monomer & Propylenoxid (SMPO)-Verfahren, bei dem, zusätzlich zu PO, Wasser und Styrol durch die Oxidation von Ethylbenzol entstehen, das MTBE-Verfahren, bei dem als Co-Produkt Methyl-*tert*-butylether gebildet wird, das Cumol-PO-Verfahren, bei dem Cumolhydroperoxid als Oxidationsmittel verwendet wird und das HPPO-Verfahren, welches Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel nutzt.

(Baer et al. 2012) schätzten, dass im Jahr 2015 38 % des Produktionsvolumens in Europa auf das Chlorhydrin-Verfahren, 36 % auf das SMPO-Verfahren, 16 % auf das MTBE-Verfahren und 10 % auf das HPPO-Verfahren entfallen werden. Die Kapazität des Chlorhydrin-Verfahrens macht (Stand 2022) insgesamt 30 % der europäischen PO-Produktion aus (Graumann 2022). Das geschätzte Produktionsvolumen in der EU für das Jahr 2017 lag bei 2.860 kt Propylenoxid (Finch 2017).

7.4.1.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.1.1.1 Chlorhydrin-Verfahren

Im Folgenden wird kurz die Chlorhydrin-Route beschrieben (Baer et al. 2012). Bei diesem Verfahren wird Propylen (C_3H_6) zunächst mit Chlor (Cl_2) und Wasser zu Propylenchlorhydrin (C_3H_6ClOH , Isomerenmischung aus 1-Chlor-propan-2-ol / 2-Chlor-propan-1-ol) umgesetzt. In einem zweiten Schritt erfolgt die intramolekulare Epoxidierung zu PO.



Für den ersten Syntheseschritt wird bei 35–50 °C und 2–3 bar *in situ* hypochlorige Säure aus Chlor und Wasser erzeugt, welche mit im Überschuss vorliegenden Propylen zu beiden Propylenchlorhydrin-Isomeren reagiert. Der Chlorbedarf liegt bei ca. 1,35 t Cl_2 / t PO (Graumann 2022). Im nächsten Schritt werden beide Isomere in Gegenwart von NaOH oder $Ca(OH)_2$ bei 25 °C dehydrochloriert. Das Propylenoxid wird durch Destillation von anderen Leichtsiedern

abgetrennt und PO mit einer Selektivität von 90 % erhalten. Zusätzlich entstehen andere chlorierte Nebenprodukte mit geringer ökonomischer Bedeutung (z. B. Dichlorpropan) (Arpe und Weissermel 2010; Bernhard et al. 2017).

7.4.1.2 Chlorfreie Verfahren

7.4.1.2.1 SMPO-Verfahren

Neben dem Chlorhydrin-Verfahren sind auch Co-Produkt-Verfahren etabliert, deren Wirtschaftlichkeit neben dem Propylenoxid auf dem Verkauf eines Koppelproduktes basiert. Eines der Verfahren ist das Styrol-Monomer & Propylenoxid (SMPO)-Verfahren (Baer et al. 2012; LVOC BREF 2017). Hier wird neben PO auch Styrol (Phenylethylen / Ethenylbenzol) gebildet. Dafür wird zunächst Ethylbenzol mit Luft bei 130–150 °C und 2 bar zu Ethylbenzolphydroperoxid umgesetzt. Aus Sicherheitsgründen wird eine nur 10–14 Gew.-%ige Lösung in Ethylbenzol gebildet (Baer et al. 2012; Schmidt 1976). Das organische Hydroperoxid wird als Sauerstoffüberträger zur Oxidation des Propylens verwendet.

Ausgehend von Benzol werden für die Erzeugung von 1 kg PO insgesamt 1 kg Benzol, 0,88 kg Propylen und 0,76 kg Ethylen benötigt, gleichzeitig entstehen 2,54 kg Styrol. Die Selektivität zum Co-Produkt Styrol liegt bei 98 % (Baer et al. 2012). Die Synthese von Ethylbenzol aus Benzol und Ethylen kann mit verschiedenen Katalysatoren erfolgen. Wird Aluminiumchlorid (AlCl_3) als Katalysator eingesetzt, so ist die Synthese nicht chlorfrei. Als alternative Katalysatoren kommen Zeolithe zum Einsatz, deren Verbrauch zudem deutlich geringer ausfällt: Um eine Tonne Ethylbenzol herzustellen, werden 54,3 kg AlCl_3 benötigt (10,8 kg können recycelt werden); der Zeolithbedarf liegt bei 0,003–0,012 kg pro Tonne Ethylbenzol. AlCl_3 ist nach BVT-Bestimmungen für neue Anlagen nicht mehr zulässig, bei alten Anlagen nur noch solange keine wesentlichen Änderungen vorgenommen werden. Detaillierte Angaben zu Emissionen und Abfällen sind im (LVOC BREF 2017) hinterlegt. Durchschnittliche Emissionen liegen bei 1,4–3 g SO_2 / t Styrol, 124–162 g NO_x / t Styrol, 4–8 g CO / t Styrol, 2–3 g Staub / t Styrol und 2–3 g NMVOC / t Styrol. Relevante Abfälle sind Teere und schwere Rückstände aus den Destillationsschritten.

7.4.1.2.2 MTBE-Verfahren

Das MTBE-Verfahren ist eine weitere Technik auf Basis einer Co-Produkt-Route bei der neben Propylenoxid Methyl-*tert*-butylether (MTBE) gebildet wird. Dafür wird zunächst Isobutan mit Hilfe von molekularem Sauerstoff bei bis zu 140 °C und 30 bar ohne Katalysator zu *tert*-Butylperoxid umgesetzt das teilweise zu *tert*-Butylalkohol zerfällt Ebenso entstehen in kleinen Mengen Ketone und Aldehyde. Diese Rohmischung wird in Toluol gelöst, mit einem Molybdän-Katalysator versetzt und mit Propylen gemischt. Das Reaktionsgemisch durchläuft mehrere Reaktorstufen, in denen die Temperatur schrittweise ausgehend von 110 °C erhöht wird, der Druck dabei beträgt 40 bar. Im Gemisch liegt ein etwa zehnfacher Überschuss von Propylen vor (Baer et al. 2012). Nach der Reaktion wird ein Roh-PO durch Destillation abgetrennt, das noch andere Kohlenwasserstoffe, Carbonyle und Ethylenoxid enthält, die durch weitere Reinigungsschritte entfernt werden. Der im ersten Destillationsschritt abgetrennte *tert*-Butylalkohol wird dehydriert und in MTBE überführt. Pro erzeugtem kg PO werden 2,98 kg *tert*-Butylalkohol gebildet (Baer et al. 2012).

7.4.1.2.3 Cumol-PO-Verfahren

Das Cumol-PO-Verfahren verläuft über die Oxidation von Cumol mit Luft zu Cumolhydroperoxid, welches als Oxidationsmittel dient. Durch den Kontakt mit Natron- oder Kalilauge werden saure Nebenprodukte abgetrennt und die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt. Im Anschluss erfolgt die Epoxidierung von Propylen durch Mischen mit Cumolhydroperoxid im Verhältnis 1:1. Als Katalysator fungiert ein Titansilikalit. Das Rohprodukt wird destilliert um

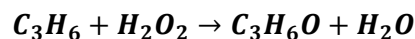
organische Verunreinigungen abzutrennen und Propylen zu recyceln. Der erzeugte Cumol-Alkohol wird zur Regeneration in zwei Schritten über einen Zeolith-Katalysator dehydratisiert und über einem Palladium- oder Kupfer-Katalysator hydriert. Zur Erzeugung von 1 kg PO werden 0,87 kg Propylen, 0,05 kg Cumol und 0,04 kg Wasserstoff benötigt. In Europa existieren keine Anlagen zur Erzeugung von Propylenoxid über die Cumol-PO-Route (Baer et al. 2012).

7.4.1.2.4 HPPO-Verfahren

Dem HPPO-Verfahren wird in der Literatur die größte Aufmerksamkeit geschenkt, daher erfolgt hier eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens.

Verfahrensbeschreibung

Als schonendes und innovatives Verfahren gilt das Hydrogenperoxide-to-Propylenoxide-Verfahren (HPPO). Dieses wurde Ende der 70er Jahre in Italien zunächst im kleinen Maßstab entwickelt und wird seit 2008 weltweit in kommerziellen Anlagen angewandt. Die erste Anlage wurde in Ulsan, Südkorea durch SKC mit Evonik / Uhde Technologies in Betrieb genommen; dicht gefolgt von der ersten Anlage in Europa, errichtet von BASF und Dow in Antwerpen. Bei dem HPPO-Verfahren wird Propylen mit Hilfe eines Titansilikalit-Katalysators und Wasserstoffperoxid oxidiert.



Die Epoxidierung von Propylen ist stark exotherm (-213 kJ/mol) und erfordert daher eine effiziente Kühlung. Die derzeit verwendeten Technologien stammen zum einen von BASF/Dow oder aus der Entwicklung von Evonik/TKIS. Beide Systeme verwenden Titansilikalit-1 (TS-1) als Katalysator zur Aktivierung von H₂O₂. Die Epoxidierung im BASF/Dow-Verfahren findet bei weniger als 90 °C und Drücken von etwa 30 bar in einem Rohrbündelreaktor statt. Dabei wird ein Zweitreaktorsystem verwendet, was einen nahezu quantitativen Umsatz von 95 % Wasserstoffperoxid ermöglicht (Bassler et al. 2010). Das Verfahren von Evonik/TKIS erfolgt unterhalb von 60 °C und einem Druck von etwa 25 bar in einem Rieselbettreaktor. Dabei entstehen als Nebenprodukte in geringen Mengen verschiedene vermarktbar Propylenglykole. Beide Verfahren verwenden als Lösemittel Methanol, welches zurückgewonnen werden kann. In beiden Fällen wird Propylen im Überschuss eingesetzt, welches ebenso zurückgewonnen und recycelt werden kann. Der Katalysator kann durch die Behandlung mit einer methanolischen Lösung regeneriert werden (Bassler et al. 2010; Bernhard et al. 2017; Russo et al. 2013; Schmidt et al. 2014).

Stand des Einsatzes in der Praxis und Technologie-Reifegrad (TRL)

Das HPPO-Verfahren wird weltweit an acht Standorten zur Synthese von PO angewandt (Tabelle 101). Davon befindet sich ein Standort in der EU (Antwerpen), ein weiterer Standort ist in Planung (Tiszaújváros, Ungarn) und soll bis 2022/23 betrieben werden (Graumann 2022). Weltweit betrug die Kapazität für das HPPO-Verfahren im Jahr 2019 etwa 1.840 kt / a (Bernhard et al. 2017; Graumann 2022). Das HPPO-Verfahren wird von Evonik lizenziert (Evonik Industries 2022).

Tabelle 101: Übersicht der geplanten oder bereits existierenden HPPO-Anlagen (Stand 2019).

Betreiber	Ort	Technologie	Kapazität (kt / a)
SKC	Ulsan, Südkorea	Evonik/TKIS	130
BASF/Dow	Antwerpen, Belgien	Dow/BASF	300
Dow/SCG	Map ta Phut, Thailand	Dow/BASF	390

Betreiber	Ort	Technologie	Kapazität (kt / a)
Jishen	Jilin, China	Evonik/TKIS	300
Sinopec	Yueyang, China	Sinopec	100
Sadara	Al Jubail, Saudi-Arabien	Dow/BASF	390
MOL*	Tiszaújváros, Ungarn	Evonik/TKIS	200
Zibo Qixiang Tengda*	Zibo, China	Evonik/TKIS	300
Gesamt			1.840

* derzeit im Bau. Quelle: Aktualisiert nach (Bernhard et al. 2017).

Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Die Integration einer HPPO-Anlage in einen bestehenden Industriepark erfordert eine stetige Versorgung mit Wasserstoffperoxid in einem großen Maßstab. Für die erste europäische HPPO-Anlage mit einer Kapazität von 300.000 t in Antwerpen (BASF/Dow) wurde zusätzlich eine neue Wasserstoffperoxid-Anlage (BASF/Solvay) mit einer Kapazität von 230.000 t / a in Betrieb genommen. Ähnliches gilt für HPPO-Projekte außerhalb von Europa. Die dafür notwendige Versorgung mit Wasserstoff ist in der Regel an verschiedenen Verbundstandorten gegeben. Die Abwärme der HPPO-Anlage kann am Standort genutzt werden.

Der Bau von zwei neuen Anlagen erfordert Investitionen im dreistelligen Millionen-Euro-Bereich. Gleichzeitig sinkt der Chlorbedarf, welches bisher in der Regel am Standort produziert wird. Durch das neue Verfahren wird die an die Chlor-Produktion gekoppelte Produktion von NaOH ebenfalls reduziert, wodurch die Verfügbarkeit von NaOH für andere Prozesse an integrierten Standorten sinkt. Entsprechende Verbräuche von Natronlauge oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ für die Dehydrochlorierung von Propylenchlorhydrin entfallen. Die Abfallmengen am Standort werden im Vergleich zum Chlorhydrin-Verfahren deutlich reduziert (s. Abschnitt Reduktion von Abfällen und Abwässern in Kapitel 7.4.1.3) (Bassler et al. 2010; Evonik Industries 2014; Scheuermann 2017).

Technologieparameter

Für die Synthese von PO nach dem HPPO-Verfahren finden sich verschiedene Angaben für technische Parameter in der Literatur, die sich in derselben Größenordnung bewegen. Pro Kilogramm PO werden Bedarfe von 0,60–0,66 kg Wasserstoffperoxid und 0,75–0,78 kg Propylen angegeben. Zusätzlich werden 2,5 kg Dampf und 0,24 kWh Strom pro kg PO benötigt (Baer et al. 2012; thyssenkrupp 2018b).

7.4.1.3 Vergleich der Umweltaspekte der Routen zu Propylenoxid (insb. HPPO)

Tabelle 102: Vergleich verschiedener Verfahren zur Herstellung von PO.

Parameter	Chlorhydrin-Verfahren	Cumol-PO-Verfahren	MTBE-Verfahren	SMPO-Verfahren	HPPO-Verfahren
Oxidationsmittel	Cl_2 / Hypochlorige Säure (1,35 kg Cl_2 /kg PO)	Cumol + Molekularer Sauerstoff	<i>i</i> -Butan + Molekularer Sauerstoff	Ethylbenzol + Molekularer Sauerstoff	Wasserstoffperoxid (0.65 kg/kg PO)
Weitere Hilfsstoffe	NaOH / $\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	Methanol für MTBE	-	-

Parameter	Chlorhydrin-Verfahren	Cumol-PO-Verfahren	MTBE-Verfahren	SMPO-Verfahren	HPPO-Verfahren
Katalysator	-	TS-1	Molybdänsalze (homogen)	Molybdän-Kat. (homogen) oder Zeolithe (heterogen)	TS-1
Nebenprodukte	Versch. chlorierte C ₃ -Derivate (bedingt nutzbar)	keine Angabe	t-Butanol (2,98 kg/kg) Aceton (0,15 kg/kg)	Styrol (2,54 kg/kg), Acetophenon, α-Phenylethanol	Glykole (0,04 kg/kg) Kommerziell nutzbar
Abfall / Emissionen	NaCl (2,1 kg/kg) / CaCl ₂ (2,2 kg/kg) Alkalisches Abwasser, 100–400 ppm TOC, 30–60 ppm AOX	keine Angabe	keine Angabe	Luftemissionen (CO ₂ , NO _x , SO _x , Staub) und Rückstände aus Destillation, siehe (LVOC BREF 2017)	Wasser

Quelle: (Baer et al. 2012; Graumann 2022; thyssenkrupp 2018b).

Rohstoffe und Recycling

Umweltwirkungen der Rohstoffbereitstellung bei PO-Synthesen sind größtenteils an die entsprechenden Vorketten geknüpft. Das Propylen zur PO-Synthese stammt bei allen Prozessen in der Regel aus fossilen Quellen und wird durch Steamcracken (Kapitel 6.1) oder durch katalytisches Cracken von Destillationsrückständen der Erdöl-Raffination gewonnen (Fluid Catalytic Cracking, FCC). Beim Chlorhydrin-Verfahren werden 1,29–1,35 kg Cl₂/ kg PO und 0,76 kg Propylen / kg PO benötigt. Hinzu kommen 48 kg Wasser und ca. 1,38 kg NaOH oder Ca(OH)₂ (ca. 10 Gew.-%) (Baer et al. 2012; Graumann 2022).

Wasserstoffperoxid für HPPO wird meist durch das Anthrachinon-Verfahren hergestellt (Kapitel 8.5). Hierbei spielt zudem der Ursprung und die Herstellung von Wasserstoff eine Rolle bezüglich der Umweltwirkungen.

Das im HPPO-Verfahren eingesetzte Methanol wird regeneriert und dem Prozess wieder zugeführt, gleiches gilt für überschüssiges Propylen. Das als Katalysator verwendete TS-1 kann mit Hilfe von Wasserstoffperoxid regeneriert werden (Russo et al. 2013; Teles et al. 2012).

Direkte und indirekte Emissionen

Für das Chlorhydrin-Verfahren liegen Informationen zu Emissionen ins Wasser vor. Der TOC-Gehalt liegt bei 100–400 ppm und adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) bei 30–60 ppm. Durch biologische Behandlung kann der AOX-Gehalt um über 85 % reduziert werden. Hauptkomponenten sind Monopropylenglycol und 1-Chlor-2,3-epoxypropan-glycerol-monochlorhydrin (Baer et al. 2012).

Direkte Emissionen entstehen beim HPPO-Verfahren durch die verschiedenen Destillations- und Aufreinigungsschritte. Dabei werden unter anderem Sauerstoff und inerte Abgase entlüftet. Die Behandlung des entstehenden Abwassers erzeugt ebenfalls Emissionen. Im Vergleich zum Chlorhydrin-Verfahren ist die Menge von AOX- und TOC-Emissionen beim HPPO-Verfahren vermutlich geringer, da stöchiometrisch nur Wasser entsteht. Als Nebenprodukte treten verschiedene Glykole auf, die biologisch abbaubar sind.

Indirekte Emissionen entstehen beim HPPO-Verfahren aus den Vorketten der beiden Edukte Propylen und Wasserstoffperoxid sowie bei der Synthese des verwendeten TS-1 Katalysators (nur geringe, nicht stöchiometrische Mengen eingesetzt). Letzterer wird aus Tetraethylorthosilicat und Titanetraethanolat hergestellt. Bei der Herstellung beider Vorstufen werden die jeweiligen Tetrachloride verwendet, sodass bei der Synthese Salzsäure freigesetzt wird (Teles et al. 2012). Beim Chlorhydrinverfahren sind neben Propylenherstellung die Vorketten der Chlor- und NaOH- bzw. Ca(OH)₂-Herstellung dem gegenüberzustellen.

Wasserstoffperoxid wird industriell über das Anthrachinon-Verfahren hergestellt. Als Katalysator für die Hydrierung von Sauerstoff dient Palladium. Als Lösemittel für die hydrierte Phase dienen polare Moleküle mit hohem Bioakkumulationsfaktor wie Trioctylphosphat. Die Hydrierung findet in unpolaren aromatischen Lösemitteln statt, welche sowohl gesundheitsschädlich als auch teilweise krebserregend sind. Auch die verwendeten Alkylanthrachinonderivate sind gewässergefährdend. Während der Hydrierung des Alkylanthrachinons kann es ebenfalls zur Hydrierung des aromatischen Lösemittels und zu einer ungewollten Überhydrierung von Alkylanthrachinon am aromatischen Kern anstatt der chinoiden Struktur kommen. Die daraus resultierenden Produkte müssen abgetrennt und neues Alkylanthrachinon zugeführt werden (Campos-Martin et al. 2006; Goor et al. 2019). Laut (LVOC BREF 2017) resultieren die Hauptprobleme aus der Emission von flüchtigen organischen Substanzen (VOC) wie alkylierten Benzolen, die in der Oxidationsphase entstehen. Rückstände und feste Abfälle werden während der Katalysatorrückgewinnung erzeugt. Alternative für eine umweltfreundliche Herstellung von Wasserstoffperoxid könnte zukünftig z. B. die direkte Oxidation von Wasserstoff sein (Kapitel 8.5.1).

Darüber hinaus ist die Produktionsweise des Wasserstoffs von besonderer Bedeutung für die entstehenden Emissionen in der Vorkette (z. B. unterschiedliche CO₂-Emissionen bei der Herstellung über Dampfreformierung von Methan, Wasser-Elektrolyse, Chlor-Alkali-Elektrolyse, Methanpyrolyse, etc., s. auch Kapitel 3).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die Abwässer von modernen PO-Anlagen mit Chlorhydrin-Verfahren beinhalten ca. 3–5 Gew.-% Calciumchlorid bzw. 8 Gew.-% NaCl und sind leicht basisch. Die Menge der salzhaltigen Abwässer liegt insgesamt bei 30–60 kg / kg PO (Baer et al. 2012).

Als Abfallprodukt fallen beim Chlorhydrin-Verfahren pro Tonne PO etwa 2,2 t NaCl bzw. 2,1 t CaCl₂ an. Dies ergibt etwa 40 t alkalisches Abwasser, das etwa 250 ppm organischen Kohlenstoff (engl. total organic carbon, TOC) und 40 ppm adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) enthält. NaCl-haltige Abwässer können aufgereinigt werden und der Chloralkali-Elektrolyse wieder als Sole zugeführt werden (Arpe und Weissermel 2010; Bernhard et al. 2017).

Das HPPO-Verfahren verursacht, verglichen mit den Chlorhydrin-Verfahren etwa 80 % weniger Abwasser. Zudem wird weder NaCl noch CaCl₂ als Abfall erzeugt (Bassler et al. 2010; thyssenkrupp 2018b).

Energieeinsatz und -effizienz

Die H₂O₂-Produktion ist durch verschiedene Destillationsstufen zur Konzentrierung des Wasserstoffperoxids und zur Abtrennung von Nebenprodukten energieintensiv.

Ein Vergleich des Energiebedarfs der Produktion der beiden Oxidationsmittel H₂O₂ und Cl₂ pro kg PO fällt deutlich zugunsten des Wasserstoffperoxids aus. Während für die CAE ca. 2.600 kWh Strom / t Chlor benötigt werden (Euro Chlor 2022), liegt der Energiebedarf für die Wasserstoffperoxid-Herstellung umgerechnet bei 800–1.600 kWh Strom / t H₂O₂. Darüber

hinaus ist der Chlorbedarf um etwa den Faktor 2 höher, als der Bedarf an H₂O₂ (Tabelle 102). Dies gilt in ähnlicher Weise auch für die organischen Hydroperoxide, die in den SMPO- und MTBE-Verfahren verwendet werden. Diese werden unter Verwendung von Luftsauerstoff aus dem Linde-Verfahren hergestellt das weniger Strom benötigt als die Chlor-Herstellung (CA BREF 2014; LVOC BREF 2017).

Das HPPO-Verfahren benötigt, verglichen mit den Chlorhydrin-Verfahren, etwa 30 % weniger Energie (Bassler et al. 2010; thyssenkrupp 2018b).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Verglichen mit dem Chlorhydrin-Verfahren werden bei der Propylenoxid-Synthese nach dem HPPO-Verfahren deutlich weniger gefährliche Stoffe eingesetzt. Dabei ist besonders die Abwesenheit von elementarem Chlor hervorzuheben. Ebenso ist die geringe Gefahr, die von den Nebenprodukten (Glycole) ausgeht, positiv zu bewerten. Das eingesetzte Wasserstoffperoxid wirkt in der verwendeten Konzentration stark oxidierend und muss unter Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt werden. Der Einsatz von Anthrachinon bei der herkömmlichen Produktion von H₂O₂ wird ebenfalls negativ bewertet.

7.4.1.4 Umweltentlastungspotenziale des HPPO-Verfahrens

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Das HPPO-Verfahren kann nicht dekarbonisiert werden, da Propylenoxid Kohlenstoff enthält. Eine Defossilisierung kann z. B. erreicht werden, wenn Propylen via MTO aus erneuerbarem Methanol hergestellt wird. Die Synthese von Wasserstoffperoxid kann aus regenerativ gewonnenem Wasserstoff und Sauerstoff erfolgen. Ein höherer Energiebedarf für die Produktion von CO₂ und Wasserstoff für Methanol und Peroxid wäre die Folge.

Umweltentlastungspotenziale

Tabelle 103: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale des HPPO-Verfahrens.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 7.4.1, 7.4.1.2.4 und 7.4.1.3.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Propylen	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativ gewonnenem Propylen. Der Bedarf liegt bei 0,75–0,78 kg / kg PO. Vermeidung von fossilen Rohstoffen Erdöl und Erdgas.
	Wasserstoffperoxid	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativ gewonnenem Peroxid. Der Bedarf liegt bei 0,60–0,66 kg / kg PO. Vermeidung von Chlor (1,35 kg / kg PO) und Calciumhydroxid (2,2 kg / kg PO) im Vergleich zum Chlorhydrinverfahren. Peroxid als mildes Oxidationsmittel, nur Wasser als Abfallprodukt der Reaktion.
Emissionen	Treibhausgase	Keine Informationen zu Umweltentlastungspotenzial durch Reduktion von THG-Emissionen.
Abfälle	Calciumchlorid / NaCl, Abwässer	Umweltentlastungspotenzial durch Vermeidung von CaCl ₂ oder NaCl. Reduktion der Abwassermengen um 80 % gegenüber der Chlorhydrin-Synthese.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Höhere Prozessdrücke erfordern ggf. mehr Energie. Keine

Kategorie	Aspekte	Bewertung
	Wärme	Informationen zum Energiebedarf. Keine Informationen

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

7.4.1.5 Fazit

Umweltentlastungspotenziale in Deutschland bei der Produktion von PO ergeben sich vor allem durch die Umstellung vom Chlorhydrin-Verfahren auf andere chlorfreie Verfahren.

Insbesondere das HPPO-Verfahren bietet große Einsparpotenziale im Energieverbrauch, bei der Reduktion von Abfall- und Abwassermengen und dem Rohstoffbedarf. Co-Produkt-Verfahren sind bereits etabliert, sodass Verbesserungen dort durch den Einsatz der besten verfügbaren Technik (LVOC BREF 2017) erreicht werden können. Auch Co-Produkt-Routen können ökologisch und wirtschaftlich von Vorteil sein, insbesondere wenn stattdessen der Bau zweier separater Anlagen in Betracht gezogen wird, z. B. für die Produktion von Propylenoxid und Styrol aus unterschiedlichen Rohstoffen (Baer et al. 2012).

Für die Herstellung von Propylenoxid sind bereits zwei Techniken – das SMPO- und das MTBE-Verfahren – etabliert, die auf den Einsatz von Chlor und chlorhaltigen Reagenzien vollständig verzichten. Demnach entstehen auch keine Nebenprodukte bzw. Abfallstoffe wie HCl oder NaCl, die im Kreislauf geführt oder einem Recycling zugeführt werden können.

Das HPPO-Verfahren kommt ebenfalls komplett ohne Chlor aus, da Wasserstoffperoxid (bis auf den Katalysator) chlorfrei hergestellt werden kann. Das Verfahren ist bereits etabliert und wird seit 2008 kommerziell betrieben. Deutliche Umweltentlastungen im Vergleich zum Chlorhydrin-Verfahren sind laut (Bassler et al. 2010; thyssenkrupp 2018b) sowohl durch die weitere Verminderung der Abwassermengen, als auch des Energiebedarfs möglich. Das Cumol-PO-Verfahren hat in Deutschland und Europa bisher keine Relevanz, weshalb hier keine Aussagen zur Umweltentlastung getroffen werden können.

Tabelle 104: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Propylenoxid.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
SMPO-Verfahren	✓	-	?	✓
MTBE-Verfahren	✓	-	?	✓
HPPO-Verfahren	✓	-	✓	✓

7.4.2 Polycarbonat (PC)

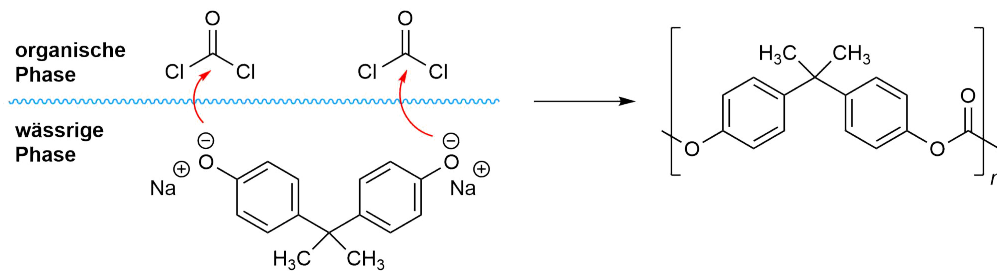
7.4.2.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.2.1.1 Grenzflächen-Polykondensation von Phosgen

Das etablierte Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten (PC) ist eine Polykondensation von Phosgen mit verschiedenen Diolen, in der Regel Bisphenol-A. Die Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen einer organischen und einer wässrigen Phase statt. Bisphenol-A ist in der alkalischen wässrigen Phase mit NaOH (pH 9–14) als Natriumalkoholat gelöst. Phosgen liegt in der organischen Phase gelöst vor. Als Lösemittel werden chlorierte Kohlenwasserstoffe

verwendet, häufig Dichlormethan (DCM). An der Grenzfläche kommt es zum nukleophilen Angriff des Alkoholats auf den Carbonylkohlenstoff (Abbildung 67).

Abbildung 67: Nukleophiler Angriff des BPA-Natriumphenolats (wässrige Phase) auf das Kohlenstoffatom von Phosgen (organische Phase) und Reaktion zum Polycarbonat; n = Zahl der sich wiederholenden PC-Einheiten.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Das gebildete (Poly)Carbonat löst sich in der organischen Phase. Pro Wiederholungseinheit Carbonat werden 2 Mol NaCl gebildet, welches in die wässrige Phase übergeht. Ebenfalls in die wässrige Phase gehen die Hydrolyseprodukte des Phosgens (NaCl und Na₂CO₃) über. Aufgrund des Phosgen-Verlustes durch Hydrolyse werden 10–20 mol% Phosgen im Überschuss benötigt. Die Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab und wird industriell in einem Bereich zwischen 20 °C und 40 °C durchgeführt. Tertiäre Amine werden als Katalysatoren verwendet. Die Reaktion kann in einem Rührkesselreaktor oder einem Rohrbündelreaktor durchgeführt werden. Dabei sind sowohl Batch-Verfahren als auch kontinuierliche Verfahren möglich. Nach Beenden der Reaktion wird die organische von der wässrigen Phase abgetrennt und zunächst mit Hilfe von Salzsäure oder Phosphorsäure neutralisiert und mit demineralisiertem Wasser von ionischen Verunreinigungen befreit. Das Produkt kann anschließend auf verschiedene Weisen erhalten werden. Bei einigen Verfahren wird das Polycarbonat mit Wasser oder Heptan ausgefällt, bei anderen Verfahren wird das Lösemittel verdampft, sodass entweder ein Pulver oder ein Granulat erhalten wird (Abts et al. 2014).

7.4.2.2 Chlorfreie Verfahren

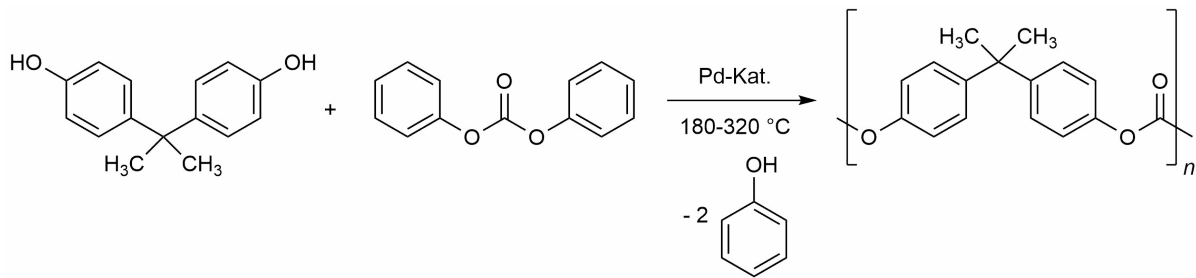
7.4.2.2.1 Umesterung von Diphenylcarbonaten zu Polycarbonaten im Schmelzverfahren (Asahi Kasei Prozess)

Das Asahi Kasei Verfahren wurde umfassend von (Fukuoka et al. 2019) beschrieben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich bei dieser Veröffentlichung um ein nicht unabhängiges, firmeneigenes Produkt handelt und einige Aussagen nicht überprüfbar sind. Andere öffentliche Quellen zum Prozess wurden bei der Recherche nicht gefunden.

Verfahrensbeschreibung

Aufgrund des großen Gefährdungspotenzials durch Phosgen und den hohen Energieaufwand bei der Herstellung des notwendigen elementaren Chlors sind chlorfreie Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten umfangreich erforscht worden. Ein kommerziell genutztes Verfahren ist die Umesterung von Diphenylcarbonat (DPC) mit Diolen.

Abbildung 68: Reaktionsschema der Polycarbonatsynthese mit Bisphenol-A (BPA) und Diphenylcarbonat (DPC).



Quelle: (Abts et al. 2014), eigene Darstellung, ifeu.

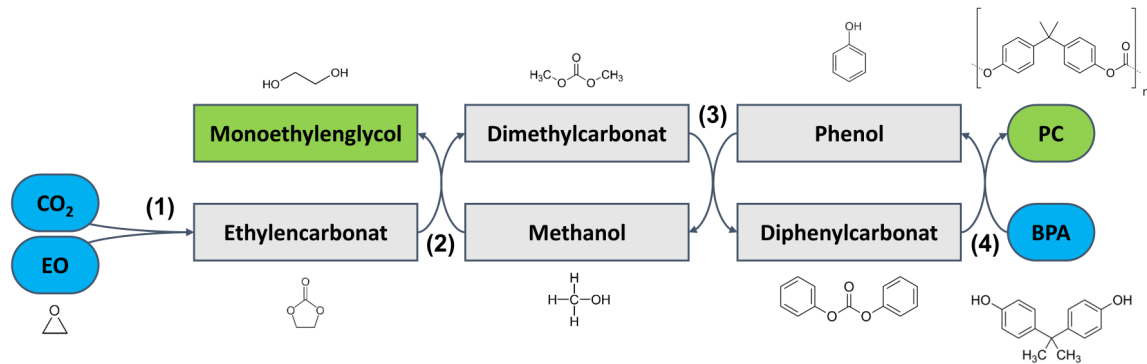
Für dieses Verfahren wird DPC lösemittelfrei in einer Schmelze mit einem Diol umgesetzt. Als Diolkomponente können dieselben Monomere eingesetzt werden wie im herkömmlichen Verfahren. Dabei kommt es zur Umesterung des DPC und es entsteht ein Carbonatmonomer, unter Freisetzung von zwei Molekülen Phenol (Abbildung 68). Diese Reaktion findet in drei Umesterungsreaktoren in Reihe statt. Dabei steigt die Temperatur schrittweise von etwa 180 °C im ersten Reaktor auf bis zu 230 °C im dritten Reaktor an, während der Absolut-Druck von 400 mbar auf 100 mbar sinkt. Der Unterdruck ist nötig, um entstehendes Phenol aus dem Rohprodukt zu entfernen. Aufgrund der Reaktionsbedingungen fällt Phenol gasförmig an und kann destillativ mit einer Reinheit von 95 % zurückgewonnen und wiederum für die DPC-Synthese eingesetzt werden. In der Destillation mitgerissenes DPC wird ebenfalls in hoher Reinheit wiedergewonnen und kann der Reaktion zugeführt werden.

Die erzeugten Monomere oder kurzen Oligomere gelangen daraufhin in zwei Präpolymerkondensatoren, in denen zunächst bei 240 °C im Vakuum (15 mbar) in Gegenwart von frischem DPC Carbonat-Ketten mit einer Länge von etwa 20 Wiederholungseinheiten gebildet werden. Im zweiten Reaktor werden im Vakuum (5 mbar) bei bis zu 290 °C Präpolymerketten mit einer Länge von etwa 75 Einheiten erzeugt. Hierbei freiwerdendes Phenol, DPC und verschiedene Oligomere werden durch Kondensation abgeschieden.

Die Polymerisationsreaktion findet in einem dritten Polykondensationsreaktor bei bis zu 320 °C im Feinvakuum (0,5 mbar) statt. Dabei werden Kettenlängen mit vorzugsweise 160 Wiederholungseinheiten gebildet. Die erkaltete Schmelze wird im letzten Schritt granuliert. Die Edukte können kontinuierlich in einer Schmelze bei etwa 160 °C gemischt und dem Umesterungsreaktor zugeführt werden. Die Umesterungsreaktionen werden durch Palladium oder Alkalimetallphenolat und aromatische Borsäureester katalysiert (Fukuoka et al. 2019; Streng 2018).

Als Ausgangsstoffe für DPC können Ethylenoxid und CO₂ dienen. Das CO₂ kann beispielsweise in hoher Konzentration der EO-Synthese entnommen, weiter aufbereitet und verflüssigt werden. Das daraus gebildete Ethylencarbonat wird mit Methanol zu Dimethylcarbonat (DMC) umgeestert. Dabei entsteht stöchiometrisch Monoethylenglycol, welches kommerziell verwendet werden kann. Ähnliches gilt für andere Epoxide, wie z. B. Propylenoxid, aus dem Propylenglykol als Nebenprodukt gebildet wird (Fukuoka et al. 2019). Im Folgenden findet eine schrittweise Umesterung von DMC zu Methylphenylcarbonat und zu DPC statt. Dabei anfallendes Methanol und DMC kann recycelt und an den jeweiligen Stufen (2) und (3) im Prozess wieder eingebracht werden. Gleiches gilt für das in der Polymerisation gebildete Phenol. So ergeben sich geschlossene Stoffkreisläufe für MeOH / DMC und Phenol / DPC (Abbildung 69). Das verwendete CO₂ verbleibt gebunden im Polycarbonat.

Abbildung 69: Gesamter Reaktionsverlauf der Polycarbonatsynthese (PC) nach dem Asahi Kasei Schmelzverfahren ausgehend von CO₂, Ethylenoxid (EO) und Bisphenol-A (BPA).



(1) Synthese von Ethylencarbonat, (2) Methanol und Ethylencarbonat reagieren zu Monoethylenglycol (MEG) und Dimethylcarbonat (DMC), (3) DMC und Phenol reagieren zu Diphenylcarbonat (DPC) und Methanol wird regeneriert, (4) DPC und BPA reagieren zu PC und Phenol wird regeneriert. Blau: Edukte, Grau: Intermediate, Grün: Produkte. Quelle: Nach (Fukuoka et al. 2019).

Die Ausbeuten und Selektivitäten der jeweiligen Reaktionen aus Ethylenoxid und CO₂ zu den Vorläufermolekülen Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat (DMC), Diphenylcarbonat (DPC) und Monoethylenglycol (MEG) liegen laut (Fukuoka et al. 2019) bei weit über 99 %. Die hohen Ausbeuten werden durch insgesamt drei Reaktivdestillationen erreicht, da Umesterungsreaktionen in der Regel geringe Gleichgewichtskonstanten besitzen. Zudem entstehen azeotrope Gemische von Methanol und DMC, die nicht weiter aufgetrennt werden und im Destillationskreislauf zu hohen Massenströmen führen. Reaktivdestillationen benötigen eine große Menge thermischer Energie zu der (Fukuoka et al. 2019) keine Aussagen treffen.

Weitere Routen zu aromatischen Polycarbonaten mit speziellen Materialeigenschaften sind in einem Review von (Freitag et al. 1991) aufgeführt worden.

Stand des Einsatzes in der Praxis und Technologie-Reifegrad (TRL)

In Europa wurde die erste phosgenfreie PC-Produktionsanlage bereits 1998 von GE Plastics (heute SABIC) in Cartagena, Spanien in Betrieb genommen (Plasteurope 1998).

Im Jahr 2013 beruhten global etwa 82 % des erzeugten Polycarbonats auf der Kondensation von Phosgen und einem Diol. Weitere 6 % der Produktion erfolgen zwar im Schmelzverfahren, jedoch werden die Edukte mit Hilfe von Phosgen hergestellt (Abts et al. 2014).

In Deutschland werden Polycarbonate an zwei großen Standorten von Covestro in Uerdingen und von Trinseo in Stade produziert (Covestro 2022). Beide Standorte nutzen Phosgen als Ausgangsstoff an integrierten Standorten.

Für das komplett Phosgen-freie Asahi Kasei Verfahren (TRL 9) wurde für das Jahr 2016 ein Anteil von etwa 17 % an der globalen Produktion angegeben. In der Zwischenzeit wurden weitere Kapazitäten zur Phosgen-freien Produktion von Polycarbonaten, vor allem in Asien geschaffen. Produzenten sind Lihuayi Weiyuan (China), Saudi Kayan (SABIC, Saudi-Arabien), Kazanorgsinzes (Russland), Lotte Chemical (Südkorea), Lotte Advanced materials (Südkorea) und Chimei-Asahi (Taiwan) mit einer Gesamtkapazität von etwas über 1.000 kt / a. Ein Großteil beruht auf der Umesterung durch Schmelzpolymerisation, sodass inzwischen ein Anteil von etwa 20 % am weltweiten Markt nach diesem Verfahren produziert wird. Gleichzeitig sind zwischen 2006 und 2015 vier Anlagen zur Produktion von PC außer Betrieb genommen worden, die Phosgen als Ausgangsstoff verwendet haben (Fukuoka et al. 2019). Anlagen mit einem vertikalen Konustrockner wurden zudem von der deutschen Firma BHS-Sonthofen entwickelt.

2021 wurden in China zwei Anlagen für die Phosgen-freie Produktion von Polycarbonat in Betrieb genommen (Specht 2021).

Die laut (Fukuoka et al. 2019) bislang wachsende Implementierung des Asahi Kasei Verfahrens war vor allem dadurch begründet, dass der Prozess standortspezifisch ökonomische Vorteile bietet. Im Vergleich zu phosgenbasierten Verfahren sollen die Investitionskosten in Anlagen laut (Fukuoka et al. 2019) nur halb so hoch sein – obwohl bis zu sechs Reaktoren für das Verfahren benötigt werden. Die Aussage zu geringeren Investitionskosten kann laut (Covestro 2022) jedoch nicht nachvollzogen werden.

Die Kosten für Rohmaterialien seien laut (Fukuoka et al. 2019) geringer, da z. B. kein BPA in Form von Salzen verloren gehe (1,65 %), hohe Kosten für Abwasser vermieden würden und CO₂ als Rohstoff zu geringen Kosten aus der Integration mit einer Ethylenoxid-Produktion gewonnen werden könnte. Die hohen Prozesstemperaturen erfordern dennoch eine Integration an Standorten mit hohem Dampfüberschuss. Aus Sicht von Covestro bleibt Fukuoka den Nachweis schuldig, dass die Produktionskosten auf Basis des Asahi-Verfahrens niedriger sind als bei einem phosgenbasierten Verfahren. Insbesondere bleibt unerwähnt, dass das Asahi-Verfahren einen hohen Bedarf an thermischer Energie hat, weil mehrere Umesterungsschritte durchlaufen werden, die thermodynamisch ungünstig sind (Covestro 2022).

Der Prozess weist laut (Fukuoka et al. 2019) insgesamt eine höhere Produktqualität und verbesserte Eigenschaften auf und gelte als deutlich nachhaltiger (Kapitel 7.4.2.3). Die Veröffentlichung liefert dafür allerdings keine Begründung oder Nachweise (Covestro 2022). Laut (Covestro 2022) werden am Markt zurzeit verstärkt phosgenbasierte Polycarbonate mit gehobenen optischen und mechanischen Anforderungen nachgefragt.

Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Die Umstellung der Polycarbonat-Produktion von der konventionellen Grenzflächenkondensation auf das Schmelzpolymerisationsverfahren würde eine erhebliche Umstrukturierung erfordern. Dabei sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Zum einen kann das genutzte DPC im Schmelzverfahren auf Phosgen basieren. In diesem Fall bleibt die Produktion von Phosgen aktiv.

Zum anderen ist eine Phosgen-freie und damit chlorfreie Alternative die bereits praktizierte DPC-Produktion nach dem Asahi Kasei Verfahren auf Basis von CO₂ und Ethylenoxid (oder anderen Epoxiden wie Propylenoxid, siehe Kapitel 7.4.1) möglich. Dadurch würde die Phosgen-Produktion obsolet werden.

Der ausbleibende Phosgenbedarf führt unter Umständen zu einer Verknappung von Natronlauge am Standort, welches als Nebenprodukt bei der Chlorherstellung für die Phosgen-Produktion anfällt. Durch die Vermeidung von Phosgen in der Produktion wird allerdings kein NaOH für die Polycarbonat-Produktion mehr benötigt und damit der NaOH-Bedarf im Vergleich zur Grenzflächen-Kondensation mit Phosgen reduziert. Der Aufbau einer neuen PC-Produktion im Schmelzverfahren ist unabhängig von einer Versorgung mit Chlor und Phosgen.

Notwendig ist dann eine Versorgung mit Methanol und Phenol (nicht stöchiometrisch), dem jeweiligen Epoxid und CO₂. Daher ist das Asahi Kasei Verfahren vornehmlich an Standorten mit einer bereits existierenden Produktion von Ethylenoxid vorteilhaft. Ethylenoxid wird dabei meist an Standorten produziert, die eine hohe Verfügbarkeit von Ethylen besitzen, also in der Nähe von Raffinerien bzw. Steamcrackern (z. B. bei INEOS in Dormagen oder BASF in Ludwigshafen). Zusätzlich werden neue Anlagen zur DPC-Synthese, Reaktivdestillationskolonnen und Reaktoren für die Schmelzpolymerisation benötigt. Beim Ausbau existierender Standorte könnte dies zu Platzproblemen führen.

Bestehende Anlagen umzurüsten erscheint aufgrund der erheblichen Unterschiede der Reaktortypen und Aufbereitungsmethoden unwahrscheinlich.

Ein weiterer Aspekt für die Integrationsfähigkeit des Asahi Kasei Verfahrens ist laut (Covestro 2022) der Anschluss an die Ethylen-Wertschöpfungskette, da Ethylenoxid nicht transportiert werden kann. An Standorten, die bereits Glykole produzieren, ergeben sich zudem Synergien im Hinblick auf Aufbereitung, Reinigung und Vermarktung des Nebenproduktes.

7.4.2.3 Vergleich der Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Für die Produktion von PC nach dem herkömmlichen Verfahren werden 0,5 t Phosgen pro Tonne PC benötigt. Daraus resultieren 0,59 t NaCl als Abfall. Pro Tonne PC werden im Polymerisationsschritt jeweils etwa 10 t DCM und Wasser benötigt (Fukuoka et al. 2019). DCM und Wasser werden in etablierten Prozessen zurückgewonnen und wiederverwendet (Ernhofer 2018; Heijl et al. 2021; SABIC 2008). Zusätzlich werden bei der Aufreinigung der organischen Phase 10–100 t Wasser verbraucht, um NaCl, unreaktierte BPA-Salze und Katalysatoren (tertiäre Amine) zu entfernen. Ob es sich um den tatsächlichen Verbrauch handelt oder ein Teil des Abwassers zurückgewonnen werden kann, ist nicht genauer spezifiziert.

Hilfsstoffe sind NaOH, tertiäre Amine als Katalysatoren, Salzsäure oder Phosphorsäure und demineralisiertes Wasser, je nach Verfahrensvariante ggf. Heptan zum Ausfällen von PC. Es wird davon ausgegangen, dass sich die benötigte BPA-Menge zu dem phosgenfreien Verfahren nicht stark unterscheidet. Unterschiede ergeben sich beim Einsatz von Phosgen (aus CO und Cl₂) im Vergleich zu Diphenylcarbonat.

Am Standort in Uerdingen wird das salzhaltige Abwasser der herkömmlichen Polycarbonatproduktion nach Aufbereitung zurück in die CAE geleitet (Ernhofer 2018).

Für die Phosgen-freie Synthese von Polycarbonaten wird eine Atomeffizienz von 100 % angegeben, sodass Edukte in stöchiometrischen Mengen benötigt werden. Dies sind 0,9 kg BPA / kg PC und 0,84 kg DPC / kg PC. Als weiteres Nebenprodukt des DPC-Kreislaufs entstehen 0,74 kg Phenol / kg PC, die in die Umesterung zu DPC zurückgeführt werden. In der Realität werden vermutlich kleinere Mengen der Vorläuferprodukte sowie Methanol, CO₂ und EO verloren gehen. Damit erhöht sich der Rohstoffbedarf im Vergleich zu den in (Fukuoka et al. 2019) angegebenen Werten.

Für die Herstellung von Dimethylcarbonat (DMC) als Vorläufer für DPC stehen verschiedene Verfahren und Synthesewege zur Verfügung (Kapitel 8.4). Dies sind die oxidative Carbonylierung von Methanol, Harnstoff-basierte Verfahren sowie die Direktsynthese aus CO₂ und Methanol. Hinzu kommt das bereits beschriebene indirekte Asahi Kasei Verfahren basierend auf Ethylencarbonat aus Ethylenoxid (bzw. Propylencarbonat aus Propylenoxid). Methanol kann wiederum aus Wasserstoff und CO₂ hergestellt werden (Kapitel 8.9.1), sodass an diesem Punkt der Prozesskette eine Kopplung an PtX-Technologien möglich ist (Huang et al. 2021).

BPA wird durch Kondensation von Aceton mit Phenol gewonnen. Aceton und Phenol wiederum entstehen im Hock-Verfahren durch die Reaktion von Benzol mit Propylen und Sauerstoff (LVOC BREF 2017).

Direkte und indirekte Emissionen

Die Umweltwirkungen der herkömmlichen PC-Synthese sind in einem Ökopprofil von (PlasticsEurope 2019) aufgeführt. Das Treibhauspotenzial (GWP₁₀₀) liegt für die Produktion von 1 kg PC bei 3,4 kg CO₂-Äq., das Versauerungspotenzial bei 5,36 g SO₂-Äq., das

Eutrophierungspotenzial bei 0,72 g PO₄-Äq. und Partikelemissionen bei 0,32 g. Aufgrund der Löslichkeit von DCM in Wasser (20 g / L) und des niedrigen Siedepunktes gelangen geringe Mengen vermutlich sowohl über das Abwasser als auch über die Abluft in die Umwelt (Fukuoka et al. 2019). Die Emissionsmengen für DCM sind laut BVT-Schlussfolgerungen auf <0,5–1 mg / Nm³ oder 50 g / h, bzw. 15 mg / Nm³ begrenzt, wenn Techniken eingesetzt werden, um Chemikalien (z. B. Lösemittel) zurückzugewinnen, sofern die Minderungseffizienz des Abgasbehandlungssystems bei ≥ 95 % liegt (WGC BREF 2023).

Direkte Emissionen im Schmelzverfahren resultieren in erster Linie aus dem Betrieb der Anlage. Im Gegensatz zum herkömmlichen Verfahren über Phosgen entstehen keine Emissionen durch organische Lösemittel und keine belasteten Abwässer. Quantitative Angaben wurden bei der Recherche nicht gefunden. Im Vergleich mit dem herkömmlichen Verfahren wird der Energiebedarf im Asahi Kasei Verfahren laut (Fukuoka et al. 2019) deutlich reduziert. Energiebedingte Emissionen sinken demnach um 2,32 t CO₂-Äq. / t hergestelltem PC.

Im Bereich der indirekten Emissionen spielen besonders die Vorketten eine entscheidende Rolle. Dazu gehört beispielsweise sowohl beim phosgenbasierten als auch bei den phosgenfreien Verfahren die Produktion von Bisphenol-A als Edukt mit einem Anteil von 61 % an den THG-Emissionen der herkömmlichen PC-Synthese (PlasticsEurope 2019). Des Weiteren beim Asahi Kasei Verfahren die Herstellung der anderen Ausgangsstoffe DPC, bzw. deren Vorläufermoleküle aus CO₂, Ethylenoxid und Methanol und deren prozessbedingten Emissionen. Beim phosgenbasierten die Herstellung von Phosgen (bzw. auch Chlor) und den sonstigen oben genannten benötigten Stoffe. Für einen detaillierten Vergleich der beiden Routen fehlen bisher geeignete LCA-Studien.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Im Schmelzverfahren werden weder organische Lösemittel noch Wasser verwendet. Daher werden keine Abwässer gebildet und in die Umwelt entlassen. Im Vergleich zu einem DCM- und Wasserbedarf von jeweils etwa 10 t pro Tonne produziertem PC im herkömmlichen Verfahren, werden demnach Abfälle reduziert. Am Standort in Uerdingen wird das salzhaltige Abwasser der Polycarbonatproduktion nach Aufbereitung (entfernen org. Rückstände) zurück in die CAE geleitet und somit recycelt (Ernhofer 2018). Dies reduziert den Frischwassereinsatz und Salzbedarf des Standorts. Auch DCM wird zurückgewonnen, sodass im herkömmlichen Verfahren kaum Abfälle entstehen (Covestro 2022; Heijl et al. 2021).

Im Schmelzverfahren entsteht Monoethylenglycol in stöchiometrischen Mengen und Anisol als Nebenprodukt mit einer Selektivität von 3–4 %. MEG und Anisol werden abgetrennt und vermarktet, da sie wertvolle Co-Produkte darstellen (Fukuoka et al. 2019). Das Schmelzverfahren produziert somit keine Abfälle (der E-Faktor⁵⁵ liegt bei null).

Energieeinsatz und -effizienz

Der kumulierte Energiebedarf (KEA) der herkömmlichen PC-Synthese liegt laut (PlasticsEurope 2019) bei ca. 105 MJ / kg PC. Das Asahi-Kasei-Verfahren läuft bei hohen Temperaturen und bei Unterdruck bzw. im Vakuum ab. Beides zu erzeugen benötigt große Mengen Energie, insbesondere für die Reaktivdestillation. Eine genaue Angabe des Energieverbrauchs ist allerdings nicht veröffentlicht worden und kann daher nicht bewertet werden. (Covestro 2022) ist der Ansicht, dass das Asahi Kasei Verfahren in der Gesamtbilanz keine energetischen Vorteile aufweist.

⁵⁵ Der E-Faktor beschreibt das Massenverhältnis von gebildetem Abfall zu gebildetem Produkt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Ein erheblicher Vorteil des Schmelzverfahrens ist die Abwesenheit von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Besonders von Phosgen gehen große Gesundheitsgefahren aus, daher wird es unter besonders hohen Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt. Das als Lösemittel der organischen Phase verwendete DCM ist vermutlich krebserregend. Die wässrige Phase ist beim konventionellen Verfahren durch die darin gelöste Natronlauge stark alkalisch und damit ätzend und muss mit Salzsäure neutralisiert werden.

Das im Schmelzverfahren freiwerdende Phenol ist ätzend und kanzerogen. Es lässt sich aufgrund des hohen Siedepunktes destillativ in hoher Reinheit abtrennen und als Edukt wiederverwenden. Als Diol-Komponente bleibt Bisphenol-A erhalten, welches reproduktionstoxisch wirkt und in das endokrine System eingreift. Ethylenoxid zur Erzeugung von Ethylencarbonat ist brennbar, toxisch und krebserregend und sollte daher möglichst am Standort erzeugt und innerhalb eines geschlossenen Systems direkt verbraucht werden. (MARSH 2020) berichten von drei schwerwiegenden Störfällen mit EO (1987, 1989, 1991), zwei davon mit Explosionen in Zusammenhang mit der EO-Produktion.

Die Verwendung des Schmelzverfahrens führt zur überwiegenden Vermeidung des Einsatzes von Phosgen und chlorierten Lösemitteln wie DCM. Lediglich in der herkömmlichen Produktion von DMC wird Phosgen verwendet. DMC kann aber auch durch phosgenfreie Verfahren produziert werden (Kapitel 8.4). Durch den Einsatz entsprechender Wärmeträgermedien ist es möglich die Anlagen ohne Überdruck zu beheizen und Rückstände im Reaktor zu schmelzen, sodass diese ohne manuelle Eingriffe entfernt werden können. Dies führt zu einer Verminderung von Anlagestillstandzeiten und der Vermeidung einer Gefährdung von Anlagepersonal durch toxische und ätzende Stoffe, insbesondere durch Phenol (Streng 2018).

7.4.2.4 Umweltentlastungspotenziale des DPC-Schmelzverfahrens

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Polycarbonate können nicht dekarbonisiert werden. Eine defossilisierte Route kann durch die folgende Wertschöpfungskette realisiert werden:

- ▶ Nutzung von CO₂ aus der Luft oder aus regenerativen Quellen.
- ▶ Nutzung von Ethylenoxid oder Propylenoxid, das via MTO aus erneuerbarem Methanol und anschließender Oxidation mit Wasserstoffperoxid, z. B. im HPPO-Verfahren erzeugt wurde.
- ▶ Methanol-DMC-Kreislauf aus erneuerbarem Methanol und CO₂.
- ▶ Phenol-DPC-Kreislauf aus erneuerbarem Phenol, z. B. aus Benzol via MTA aus erneuerbarem Methanol und anschließender Oxidation zu Phenol.
- ▶ Nutzung einer Diol-Komponente (z. B. BPA) aus erneuerbar gewonnenem Aceton und Phenol.

Die Realisierung einer defossilisierten Wertschöpfungskette für die Herstellung von Polycarbonaten ist äußerst komplex und benötigt viele einzelne Komponenten. Die meisten der Komponenten beruhen auf Methanol, können also aus CO₂ und Wasserstoff hergestellt werden. Ein höherer Energiebedarf für die Produktion von CO₂ und Wasserstoff wäre die Folge.

Umweltentlastungspotenziale

Tabelle 105: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale des DPC-Schmelzverfahrens.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 7.4.2, 7.4.2.2 und 7.4.2.3.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	CO ₂	Umweltbelastungspotenzial durch zusätzliche Aufwendungen zur Gewinnung von CO ₂ als Rohstoff. Insb. Energiebedarf für DAC.
	Ethylenoxid	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von Ethylenoxid. In Verbindung mit CO ₂ und anschließender Reaktion mit Dimethylcarbonat wird der Einsatz von Phosgen vermieden.
	Bisphenol-A	Keine Informationen zu Umweltentlastungspotenzial durch den Einsatz von BPA. Diol-Komponente bleibt bestehen, daher keine Änderungen erwartet.
Emissionen	Treibhausgase	Keine Informationen zu Umweltentlastungspotenzial durch Verminderung von THG-Emissionen.
Abfälle	Dichlormethan, Abwässer	Umweltentlastungspotenzial durch Vermeidung chlorhaltiger Lösemittel wie Dichlormethan und geringere Abwassermengen. Keine salzhaltigen Abfälle oder Abwässer.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Erhöhter Strombedarf durch sehr niedrige Prozessdrücke.
	Wärme	Umweltbelastungspotenzial durch hohen Energiebedarf und hohe Temperaturen bei der Reaktivdestillation. Integration und Abwärmenutzung zur Reduktion der Umweltwirkungen nötig.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

7.4.2.5 Fazit

In Deutschland werden Polycarbonate an zwei großen Standorten von Covestro in Uerdingen und von Trinseo in Stade produziert (Covestro 2022). Beide Standorte nutzen Phosgen als Ausgangsstoff an integrierten Standorten. Dabei fließen ca. 15 % des in Deutschland hergestellten Phosgens in die Herstellung von Polycarbonaten (Cotarca et al. 2019).

Hinsichtlich Emissionen, Abfall- und Abwassermengen liegen nur für das Chlorhydrin-Verfahren konkrete Informationen vor. Das DPC-Schmelzverfahren nach (Fukuoka et al. 2019) nimmt zwar in Anspruch THG-Emissionen zu senken und den Einsatz von Wasser und Lösemitteln zu reduzieren, diese Informationen können jedoch nicht weiter geprüft und nachvollzogen werden. Zum Gesamtenergiebedarf des Asahi Kasei Verfahrens liegen ebenfalls keine Informationen vor, sodass keine abschließende Bewertung hinsichtlich Umweltentlastungspotenzialen erfolgen kann. Hierzu sind detaillierte Untersuchungen auf LCA-Basis entlang der gesamten Wertschöpfungskette nötig.

Das Schmelzverfahren kann grundsätzlich chlorfrei etabliert werden, sofern DMC ohne Phosgen hergestellt wird; Lösemittel werden dabei nicht verwendet. Laut (Fukuoka et al. 2019) resultieren Umweltentlastungen sowie ökonomische Vorteile. Es muss allerdings beachtet werden, dass es sich bei der Veröffentlichung um eine firmeneigene Quelle handelt. Informationen können z. T. weder transparent nachvollzogen, noch durch andere Quellen

verifiziert werden. Schlussfolgerungen anhand dieser einen Quelle sind daher vorsichtig zu interpretieren.

Der Prozess findet vor allem in Asien bereits breite kommerzielle Anwendung. Allerdings wird beim alternativen Asahi-Kasei-Verfahren Ethylenoxid benötigt (ggf. Propylenoxid), dessen Herstellung und Nutzung mit großen Gefahrenpotenzialen verbunden ist (MARSH 2020). Als Koppelprodukt entsteht in stöchiometrischen Mengen Monoethylenglycol, das z. B. für Polyesterfaser- bzw. PET-Herstellung genutzt werden kann. Das Selexol-Verfahren zur CO₂-Abscheidung nutzt ebenfalls MEG als Adsorbens (siehe Kapitel 8.2.1).

Tabelle 106: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Polycarbonaten.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
DPC-Schmelzverfahren	✔	-	?	✔

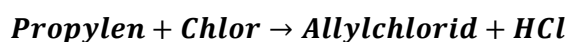
7.4.3 Epichlorhydrin (ECH)

Obwohl Epichlorhydrin selbst Chlor enthält, wird es in diesem Vorhaben untersucht, da die Menge des für dessen Herstellung benötigten Chlors je nach Verfahren sehr unterschiedlich ist und die Umweltentlastungen insgesamt unterschiedlich sind.

7.4.3.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.3.1.1 Allylchlorid-Verfahren

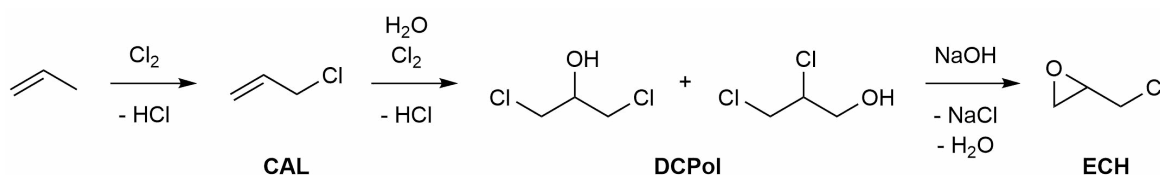
Das herkömmliche Verfahren zur Herstellung von Epichlorhydrin (ECH) folgt einer dreistufigen Synthese ausgehend von Propylen (Abbildung 70). Dazu wird dieses zunächst bei etwa 500 °C radikalisch chloriert. Dabei wird Allylchlorid (CAL) als Produkt und Chlorwasserstoff als Nebenprodukt in stöchiometrischem Verhältnis gebildet:



Zusätzlich werden weitere chlorierte Propane und Propylene gebildet, welche nur bedingt verwertbar sind. Nach einem Aufreinigungsschritt wird das Allylchlorid bei 25–50 °C mit *in situ* erzeugter hypochloriger Säure zu 1,2- und 1,3-Dichlorpropanol (DCPol) umgesetzt. Dabei entsteht auch 1,2,3-Trichlorpropan als Nebenprodukt. Die dichlorierten Produkte werden aufgereinigt und zusammen mit einer Base (i. d. R. wässrige NaOH) bei etwa 90 °C gemischt und das Epoxid durch intramolekulare Reaktion gebildet. Dabei entsteht NaCl in stöchiometrischen Mengen. Die Atomeffizienz dieses Prozesses ist bezüglich des eingesetzten Chlors gering, sie beträgt etwa 25 % (Bell et al. 2008; Sienel et al. 2000).

In Deutschland wird Epichlorhydrin auf Basis von Allylchlorid beispielsweise von der Firma INOVYN in Rheinberg (INEOS 2022) und der Firma Raschig in Ludwigshafen hergestellt.

Abbildung 70: Reaktionsschema der Herstellung von Epichlorhydrin (ECH) aus Propylen über Allylchlorid (CAL) und Dichlorpropanol (DCPol).



Quelle: Eigene Abbildung, ifeu.

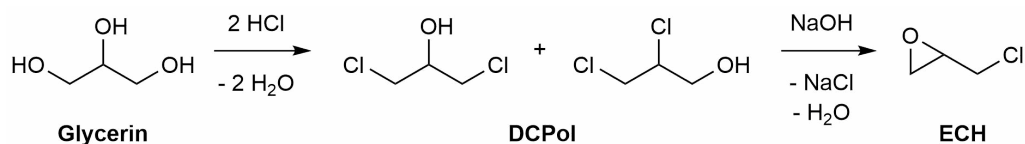
Die geringe Atomökonomie des Allylchlorid-Prozesses und den daraus entstehenden großen Abfallmengen (teilweise Nebenprodukte, Abwässer, Schlacken) hat die Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung von ECH vorangetrieben. Die Synthese ausgehend von Glycerin findet ökonomisch und ökologisch besondere Beachtung (Kapitel 7.4.3.1.2), es gibt jedoch auch andere Forschungsansätze, die in Kapitel 7.5 vorgestellt werden.

7.4.3.1.2 ECH-Synthese aus Glycerin

Verfahrensbeschreibung

Im ersten Schritt werden zwei der Hydroxygruppen des Glycerins mit Hilfe von Chlorwasserstoff chloriert (Abbildung 71).

Abbildung 71: Reaktionsschema der Herstellung von Epichlorhydrin (ECH) aus Glycerin mit Salzsäure (HCl) über Dichlorpropanol (DCPol).



Quelle: Eigene Abbildung, ifeu.

Hierfür dienen Carbonsäuren (z. B. Essigsäure) als Katalysatoren; der Reaktionsmechanismus über ein Acetoxoniumion verhindert eine Überchlorierung des Glycerins, sodass sehr selektiv 1,2- und 1,3-Dichlorpropanol entstehen (Bell et al. 2008). Die Chlorierung findet bei 110 °C in einer Blasensäule statt. Dabei wird Glycerin als flüssige Phase von Chlorwasserstoff durchströmt. Das Dichlorpropanol wird im Anschluss in einer Destillation von entstehendem Wasser und übrigen Diolen abgetrennt, letztere können dem Reaktor wieder zugeführt werden. Nach der Aufreinigung wird das Dichlorpropanol ebenfalls mit wässriger NaOH umgesetzt. Hierbei entsteht NaCl in stöchiometrischen Mengen. Aufgrund der hohen Reinheit von Dichlorpropanol kann eine bis zu 30%ige NaCl-Lösung erhalten werden (Kanzler 2009).

Stand des Einsatzes in der Praxis und Technologie-Reifegrad (TRL)

Das oben beschriebene Verfahren auf Basis von Glycerin wird bereits in kommerziellen Anlagen verwendet (TRL 9). Zum Teil als Ergänzung zum bereits bestehenden Allylchlorid-Verfahren oder als eigenständige Anlage. Glycerin-ECH-Anlagen sind in Deutschland und anderen Ländern zu finden, beispielsweise in Leuna (Deußling 2010), in Ústí nad Labem, Tschechien (Spolchemie 2011) und in Map Ta Phut, Thailand (AGC VINYTHAI 2022). In Tavaux, Frankreich wird eine Anlage von INOVYN betrieben, welche ECH aus jeweils beiden Rohstoffen, Propylen und Glycerin, herstellt.

Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Der Aufbau einer ECH-Produktion nach dem Glycerin-Verfahren kann in bereits bestehende ECH-Anlagen mit Allylverfahren integriert werden. Die Versorgung mit Chlor bzw. HCl ist für beide Verfahren notwendig und wäre daher bereits gegeben. Der Ringschluss zum Epoxid findet auf die gleiche Weise statt, sodass auch beide Reaktionen parallel bzw. im gleichen Reaktor betrieben werden können. Dies senkt Investitionskosten für einen Umbau bestehender Anlagen oder Kapazitätserweiterungen.

Zur Chlorierung im Glycerin-Verfahren kann zudem aufgereinigte HCl verwendet werden (z. B. aus dem Allylchlorid-Verfahren), womit eine Kombination beider Verfahrensvarianten sinnvoll ist. Andernfalls eignet sich eine Integration in Anlagensysteme, bei denen ohnehin HCl als Koppelprodukt (im Überschuss) entsteht, das damit weiter verwertet werden kann. Damit

würde der primäre Chlorbedarf nicht weiter erhöht werden (siehe Tabelle 100). Aufgrund der besseren Atomökonomie (50 %) im Glycerin-Verfahren würde der Chlorbedarf für HCl bei einer Umstellung des Verfahrens am Standort um etwa die Hälfte sinken. Die hochkonzentrierten NaCl-Abwässer könnten bzw. sollten sofern vorhanden einer Chlor-Alkali-Elektrolyse zum Recycling zugeführt werden.

Technologieparameter

Die Chlorierung von Glycerin findet bei 110 °C statt, der Ringschluss zum Epoxid bei 90 °C. Angaben zum Reaktionsdruck sind nicht vorhanden. Aufgrund der relativ geringen Temperaturen kann die Reaktionswärme elektrisch auf Basis erneuerbarer Energien zugeführt werden.

Rohstoff- und Energiebedarfe der ECH-Produktion basierend auf Glycerin sind in Tabelle 107 aufgeführt und auf die Produktion von 1.000 kg ECH bezogen (Spolchemie 2011). Gegenüber der herkömmlichen Synthese aus Propylen wird der Anteil erneuerbarer Energieträger am Gesamtenergieverbrauch (sowohl stofflich, als auch energetisch) von 2 % auf 41 % erhöht – vor allem durch den Einsatz von bio-basiertem Glycerin. Der Energiebedarf wird insgesamt halbiert und Material- sowie Wasserbedarfe in etwa gedrittelt. Die Angaben sind allerdings kritisch zu betrachten, da in der Studie nicht nachvollzogen werden kann wie die Zahlen zustande kommen und welche Berechnungen zugrunde liegen. Die Literaturquelle ist relativ alt, so dass es ggf. bereits Optimierungen gegeben haben könnte.

Tabelle 107: Rohstoff- und Energiebedarfe der ECH-Produktion (1.000 kg) aus Glycerin.

Ressource	Hauptprozess ¹	Vorkette ²	Einheit
Natriumchlorid	51,1	382	kg
Rohöl (stoffliche Nutzung)	-	3,03	MJ
Andere Materialien (stoffliche Nutzung)	39.000	20.000	MJ
Wasser	28.600	4.640	Liter
Nicht-erneuerbare Energie	16.500	26.900	MJ
Erneuerbare Energie	77,5	30.500	MJ
Strom	350,73	-	kWh

¹ ECH-Produktion aus Glycerin inkl. Abfallverbrennung und Abwasserbehandlung.

² In der Vorkette sind die Herstellung der Chemikalien (z. B. HCl) und die Energieerzeugung enthalten.

Quelle: Nach (Spolchemie 2011).

7.4.3.2 Vergleich der Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Beim Allylchloridverfahren werden Allylchlorid (mit Vorstufe Propylen), NaOH und Chlor benötigt. Zu Katalysatoren und Wasserbedarfen wurden keine Informationen gefunden. Beim Glycerin-basierten Verfahren sind es neben Glycerin noch Chlorwasserstoff, Katalysatoren sowie NaOH. Als Katalysatoren in der Chlorierung dienen verschiedene organische Carbonsäuren (z. B. Essigsäure), welche gut abgetrennt werden können und in ihrer Verfügbarkeit nicht begrenzt sind (Tesser et al. 2007).

Der Wasserbedarf beim Glycerin-basierten Verfahren sinkt laut (Spolchemie 2011) gegenüber der Propylen-Route von 90 m³ / t ECH auf unter 30 m³ / t ECH und wird damit in etwa gedrittelt.

Glycerin kann aus fossilen sowie aus pflanzlichen bzw. erneuerbaren Rohstoffen gewonnen werden. Die fossile Produktion von Glycerin aus Epichlorhydrin ist an dieser Stelle nicht sinnvoll. Erneuerbare Rohstoffe sind beispielsweise Glycerin aus Pflanzenfetten, z. B. Sonnenblumen- und Rapsöl, aber auch Palmöl, welche für die Produktion von Biokraftstoffen genutzt werden. Für Deutschland sind Altspeiseöle, Raps- und Palmöl die wichtigsten Ausgangsstoffe der Biodieselproduktion (BLE 2019). Glycerin fällt dabei als Nebenprodukt der Umesterung der Fettsäuren zu Fettsäure-Methylestern an. Ebenfalls verwendet wird Glycerin aus Altspeiseölen, also bereits gebrauchten Pflanzenölen oder Tierfetten (engl. used cooking oil, UCO). Das als Abfallstoff klassifizierte UCO, welches einer weiteren Nutzung zugeführt wird, ist demnach ein positives Beispiel von stofflicher Verwertung und Recycling. Handelt es sich bei Glycerin um einen nachwachsenden Rohstoff, der in der Wachstumsphase auch CO₂ bindet, so kann dem Produkt ECH eine CO₂-Aufnahme angerechnet werden. Dies ist aus methodischen Gründen⁵⁶ allerdings nicht für Abfallstoffe wie UCO der Fall.

Das beim Allylchloridverfahren eingesetzte Chlor und die NaOH-Lösung stammen aus der Chloralkali-Elektrolyse und sollten daher aufgrund des großen Aufwands in der Produktion möglichst effizient eingesetzt werden. Im Laufe des Prozesses bilden beide Komponenten wieder NaCl, welches nach einer Aufbereitung der Elektrolyse zugeführt werden könnte.

Beim Glycerin-basierten Verfahren wird statt Chlor Chlorwasserstoff eingesetzt. Dieser kann auch als Koppelprodukt integrierter Anlagen bezogen werden und damit den primären Chlorbedarf nicht weiter erhöhen. Glycerin, das im ersten Reaktionsschritt nur einfach chloriert wurde, wird destillativ von DCPol abgetrennt, recycelt und erneut umgesetzt.

Direkte und indirekte Emissionen

Die Herstellung von ECH nach dem Glycerin-Verfahren erzeugt vor allem indirekte Emissionen bei der Generation von Dampf und Elektrizität in Abhängigkeit von den verwendeten Primärenergieträgern. Strombedingte Emissionen betreffen besonders die energieintensive Chloralkali-Elektrolyse. Aufgrund der größeren Atomeffizienz bezüglich Chlor (50 % statt 25 %) reduziert sich der Anteil der strombedingten Emissionen verglichen mit dem herkömmlichen Verfahren. Eine weitere Reduktion der indirekten Emissionen wird erreicht, wenn HCl aus anderen Prozessen recycelt wird.

Eine Reduktion von THG-Emissionen in der Vorkette der Glycerinerzeugung können um ca. 50 % gesenkt werden, wenn biogene Abfall- und Reststoffe genutzt werden. Bei der Nutzung von Raps- oder Palmöl liegt die THG-Reduktion bei 30 % und weniger (ifeu interne Daten).

Direkte Emissionen resultieren aus der Verbrennung von Nebenprodukten zur prozessinternen Energieerzeugung und Rückgewinnung von HCl. Wässrige Abfälle enthalten vor allem NaCl und geringe Mengen organischer Verunreinigungen (TOC / AOX). Andere gefährliche Abfälle im Glycerin-Verfahren sind Schlacke-Reste (47 kg / t ECH) aus der Destillation, die verbrannt werden und Emissionen toxischer Substanzen in Luft, Gewässer und Böden (Tabelle 108) (Spolchemie 2011).

Tabelle 108: Emissionen toxischer Substanzen der ECH-Synthese auf Basis von Glycerin (kg / t ECH).

Emission	Gesamt	Vordergrundprozess	Hintergrundprozess
Schwermetalle in Luft	$2,02 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$0,909 \times 10^{-3}$

⁵⁶ Dies ist in den LCA-Normen ISO 14040/14044 und ISO 14067 festgelegt.

Emission	Gesamt	Vordergrundprozess	Hintergrundprozess
Volatile organische Komponenten in Luft	1,16	0,161	1,00
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe in Luft	$0,289 \times 10^{-3}$	$0,0785 \times 10^{-3}$	$0,21 \times 10^{-3}$
Halogenierte organische Emissionen in Luft	$0,175 \times 10^{-3}$	$0,0404 \times 10^{-3}$	$0,134 \times 10^{-3}$
Schwermetalle in Frischwasser	1,61	0,161	1,00
Halogenierte organische Emissionen in Frischwasser	$1,83 \times 10^{-6}$	$0,213 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-6}$
Schwermetalle in Meerwasser	$0,959 \times 10^{-3}$	$0,29 \times 10^{-3}$	$0,67 \times 10^{-3}$
Schwermetalle in landwirtschaftlich genutzte Böden	0,467	0,00	0,467
Schwermetalle in industriell genutzte Böden	0,021	0,00398	0,0171

Quelle: (Spolchemie 2011).

Verschiedene Literaturquellen in (Pagliaro 2017) weisen eine geringere Umweltwirkung der ECH-Herstellung nach dem Glycerin-Verfahren im Vergleich zum Allylchlorid-Verfahren aus. Dazu gehören laut (Spolchemie 2011) eine Reduktion des Treibhauspotenzials⁵⁷ (-83 %), Ozonabbaupotenzials (-78 %), Versauerungspotenzials (-36 %) und der photochemischen Ozonbildung (-62 %).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Durch den geringeren Wasserbedarf beim Glycerin-Verfahren im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren werden vermutlich auch Abwassermengen reduziert. NaCl entsteht in beiden Verfahren in stöchiometrischen Mengen (ca. 0,6 kg NaCl / kg ECH).

Bei der herkömmlichen Synthese aus Allylchlorid werden weitere chlorierte Propane und Propylene gebildet, welche nur bedingt verwertbar sind. Dabei entsteht auch 1,2,3-Trichlorpropan als Nebenprodukt. Nicht nutzbare (meist gefährliche) Nebenprodukte werden zur Schadstoffbeseitigung und Rückgewinnung von HCl verbrannt. Durch die hohe Selektivität des Glycerin-Verfahrens wird die Bildung von Nebenprodukten verhindert und Abfallmengen reduziert.

Energieeinsatz und -effizienz

Laut (Spolchemie 2011) wird der Energieeinsatz beim bio-basierten Glycerin-Verfahren gegenüber dem fossilen Allylchlorid-Verfahren halbiert. Der Gesamtenergiegehalt aller konsumierten Ressourcen inkl. der für die CAE benötigte Energie zur Herstellung von Chlor bzw. HCl sinkt von knapp 140 GJ / t ECH auf unter 70 GJ / t ECH.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Der Einsatz gefährlicher Stoffe wird durch die Glycerin-Route deutlich gemindert. Anstelle von Propylen und potenziell krebserzeugendem Allylchlorid wird ungefährliches Glycerin als Ausgangsstoff eingesetzt. Anstelle von Chlorgas wird Salzsäure zugeführt. Durch den Katalysator wird eine Überchlorierung des Glycerins verhindert und die Bildung gefährlicher Nebenprodukte verhindert. Dadurch sinkt auch die Belastung der Abwässer und damit die Menge der in die Umwelt gelangenden gefährlichen Substanzen. Die Einführung der in Kapitel 7.5 beschriebenen, noch nicht marktreifen Verfahren zur direkten Oxidation von Allylchlorid

⁵⁷ Vermutlich ohne Berücksichtigung von Landnutzung und Landnutzungsänderung.

oder der Dehydrochlorierung mit festen Basen könnten den Einsatz gefährlicher Stoffe nochmals deutlich reduzieren.

7.4.3.3 Umweltlastungspotenziale der Epichlorhydrinsynthese aus Glycerin

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Die Herstellung von Epichlorhydrin kann nicht dekarbonisiert werden. Eine Defossilisierung ergibt sich in der Regel durch die Nutzung von biogenem Glycerin, das bei der Herstellung von Biokraftstoffen aus pflanzlichen Ölen und Fetten als Nebenprodukt erzeugt wird. Die Mengenpotenziale für Glycerin bei einer THG-Neutralität könnten sinken, wenn keine Biokraftstoffe mehr hergestellt werden. HCl bzw. Chlor und NaOH für die Synthese stammen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse und können durch den Einsatz erneuerbarer Energien defossilisiert hergestellt werden.

Umweltlastungspotenziale

Tabelle 109: Zusammenfassende Bewertung der Umweltlastungspotenziale des Glycerin-Verfahrens.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 7.4.3, 7.4.3.1.2 und 7.4.3.2.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Glycerin	Umweltlastungspotenzial durch Einsatz von Glycerin aus biogenen Reststoffen. Wird Glycerin aus Anbaubiomasse oder sogar Palmöl gewonnen, können sich auch Umweltbelastungspotenziale durch Landnutzungsänderung und andere landwirtschaftliche Aufwendungen ergeben.
	HCl	Umweltlastungspotenzial durch Einsatz von HCl. Im Vergleich zur Propylen-Route wird der Chlorbedarf halbiert.
	NaOH	Kein Umweltlastungspotenzial durch den Einsatz von NaOH. Der Bedarf im Vergleich zur Propylen-Route bleibt unverändert.
Emissionen	Treibhausgase	Keine Informationen zu Umweltlastungspotenzial durch potenzielle Verminderung von THG-Emissionen.
Abfälle	NaCl, HCl, Abwässer	Umweltlastungspotenzial durch Reduktion der HCl-Mengen. Geringerer Chlorbedarf reduziert Energiebedarf für Chlor-Alkali-Elektrolyse. Abwassermengen werden auf ein Drittel reduziert. NaCl bleibt unverändert.
Energiebedarf	Strom, Wärme	Umweltlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom in der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Keine Informationen zum Strom- und Wärmebedarf oder der Effizienz des Gesamtprozesses.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

7.4.3.4 Fazit

Die Umstellung auf ein Glycerin-basiertes Produktionsverfahren kann zu Umweltentlastungen auf mehreren Ebenen führen. Direkte und indirekte Emissionen, (fossile) Rohstoffbedarfe und Abfallmengen werden reduziert, während Energieeffizienz und Atomökonomie steigen. Auch die Art und Menge der gefährlichen Stoffe wird drastisch reduziert. Glycerin kann aus erneuerbaren Rohstoffen erzeugt werden. Dabei sind weitere Nachhaltigkeitskriterien zu berücksichtigen.

Epichlorhydrin (ECH), welches über die Glycerinroute hergestellt wird, benötigt weiterhin Chlor in Form von Salzsäure – idealerweise als Koppelprodukt integrierter Prozesse. Gegenüber dem herkömmlichen Verfahren wird die Atomökonomie bezüglich Chlor auf 50 % verdoppelt, es entsteht allerdings weiterhin NaCl, welches durch die hohe Konzentration in eine gekoppelte Chloralkalielektrolyse zurückgeführt werden kann. Deutliche Umweltentlastungen werden laut (Pagliaro 2017) und (Spolchemie 2011) gegenüber den herkömmlichen Verfahren erreicht. Das Glycerin-Verfahren ist beispielsweise bei INOVYN in Tavaux etabliert und hoch entwickelt. Voraussetzung ist eine langfristige Verfügbarkeit von Glycerin aus nachhaltigen biogenen Quellen (siehe Kapitel 6.7.2). Mit dem beschlossenen Verkaufsverbot von Benzin- und Dieselfahrzeugen (ausgenommen „E-Fuels only“) in Europa ab 2035 (Europäisches Parlament 2022) könnte die Verfügbarkeit von Glycerin aus der Biodieselproduktion jedoch in Zukunft eingeschränkt werden.

Tabelle 110: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Epichlorhydrin.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
Glycerin-Verfahren	✘	✔	✔	✔

7.4.4 Tetrafluorethylen (TFE) / Polytetrafluorethylen (PTFE)

Polytetrafluorethylen (PTFE) wird im allgemeinen Sprachgebrauch auch als Teflon™ bezeichnet und wird aus dem entsprechenden Monomer Tetrafluorethylen (C₂F₄, TFE) synthetisiert. TFE gehört zu den PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen), die wegen ihrer Eigenschaften soweit möglich vermieden werden sollten (UBA 2020b). Beschränkungen von PFAS über das europäische Chemikalienrecht sind in der Diskussion (ECHA 2023). Das würde auch den damit verbundenen Chlorbedarf verringern. PTFE ist chemisch inert, sehr beständig und findet oft Anwendung als Antihalt-Beschichtung. Die Reaktionsträgheit ist dabei auf die sehr starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung (C-F) mit einer Bindungsenergie von 485 kJ / mol zurückzuführen.

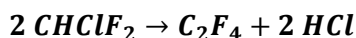
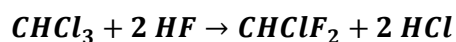
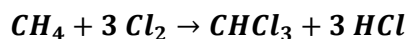
7.4.4.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.4.1.1 Herkömmliche TFE-Synthese

Zur Synthese des Monomers TFE stehen verschiedene kommerzielle Verfahren zur Verfügung. Dies sind unter anderem

- ▶ die Reaktion von Tetrafluormethan (CF₄) in einem elektrischen Ofen,
- ▶ die Dechlorierung von CF₂Cl-CF₂Cl oder Debromierung von CF₂Br-CF₂Br mit Metallen (meist Zink),
- ▶ die thermische Zersetzung von Trifluoressigsäure (CF₃COOH) zu TFE, Fluorwasserstoff (HF) und CO₂ (Puts et al. 2019),
- ▶ die Synthese aus Fluoroform (CHF₃) oder Chlordifluormethan (CHClF₂ / R-22) durch Pyrolyse bei 600–800 °C, welche die gängigste kommerziell angewendete Methode darstellt (Siegemund et al. 2016) und im Folgenden detaillierter beschrieben wird.

Die Reaktionsgleichungen für die TFE-Synthese ausgehend von Methan und Chlor zu Chloroform und im Anschluss über Chlordifluormethan sind im Folgenden aufgeführt:

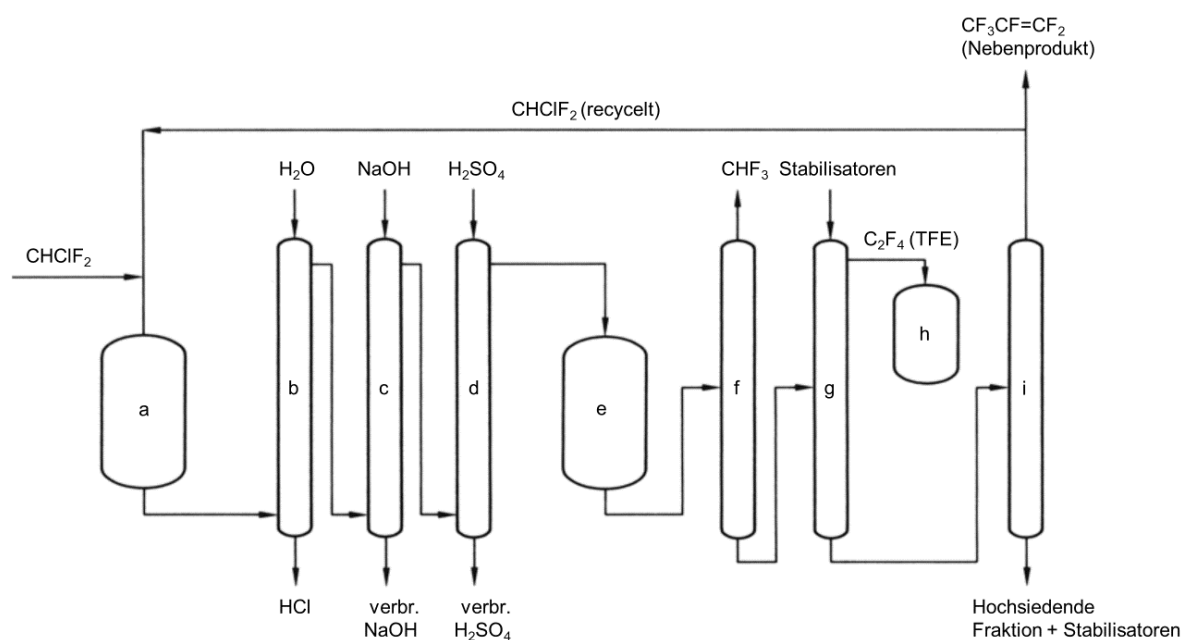


Aus den Reaktionsgleichungen wird bereits ersichtlich, dass bei diesem Verfahren für die Produktion von einem Molekül TFE insgesamt sechs Moleküle Chlor (Cl_2) benötigt werden, von denen keines im Produkt verbleibt. Insgesamt werden während der Synthese 12 Äquivalente Salzsäure / Chlorwasserstoff (HCl) freigesetzt.



Das Prozessschema für die Synthese von TFE aus Chlordifluormethan ($CHClF_2$) ist in Abbildung 72 gezeigt. Chlordifluormethan wird als Gas bei vermindertem oder atmosphärischem Druck in einen Reaktor geleitet (a). Bei 600–800 °C findet dort die Reaktion zu TFE mit einer Ausbeute von 83 % statt. Der Umsatz von Chlordifluormethan zu TFE ist mit 28 % pro Durchlauf gering und kann durch den Einsatz von Dampf oder überhitztem Dampf (700 °C) auf 60–80 % erhöht werden, während die Ausbeute zu TFE beibehalten wird. Im zweiten Fall werden Selektivitäten von bis zu 84–93 % erreicht. Nach der Pyrolyse wird das Produktgas mit Wasser gewaschen sowie gleichzeitig abgekühlt und HCl entfernt (b). Eine zweite Wäsche mit NaOH (c) und die Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) (d) folgen, bevor das Rohgas in einem Tank zwischengelagert werden kann (e). Das komplexe Produktgemisch wird im Anschluss durch Destillation aufgetrennt (f) und mit Stabilisatoren wie Dipenten oder anderen Terpenen versetzt, um eine Autopolymerisation zu verhindern (g). Das reine TFE wird gelagert (h) und hochsiedende Fraktionen des restlichen Gases von Nebenprodukten (z. B. Hexafluorpropylen, HFP, $CF_3CF=CF_2$) getrennt (i), bzw. Chlordifluormethan recycelt und in den Reaktor zurückgeführt (Siegumund et al. 2016). Da auch azeotrop siedende Komponenten entstehen, kann Methanol als Extraktionsmittel beigelegt werden. Dieses reagiert zudem mit Perfluorisobuten, das ebenfalls als Nebenprodukt entsteht und hochtoxisch ist, zu einem Additionsprodukt. Weitere Nebenprodukte sind HCl, HF, Perfluorcarbone und Chlorfluorcarbone (Puts et al. 2019; Siegumund et al. 2016). Insgesamt ist dieser Prozess sehr energieintensiv. Für die Produktion von einer Tonne TFE werden bis zu 5 Tonnen Chlor und über 10.000 kWh Strom benötigt (Hintzer und Schwertfeger 2014).

Abbildung 72: Prozessschema für die TFE-Produktion aus Chlordifluormethan.



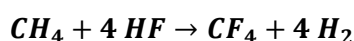
a) Pyrolyse-Reaktor; b) Quenchkolonne (Wasser); c) Waschkolonne (NaOH); d) Trockner (konz. H₂SO₄); e) Zwischenlagertank für rohes Tetrafluorethylen (TFE); f) Fraktionierungskolonne für niedrigsiedende Bestandteile; g) Produktdestillationskolonne; h) Tetrafluorethylen-Lagertank; i) Fraktionierungskolonne. Quelle: (Siegemund et al. 2016).

7.4.4.2 Chlorfreie Verfahren

Für eine chlorfreie Synthese fluorhaltiger Moleküle müssen die entsprechenden fluorierten und perfluorierten Chemikalien zunächst hergestellt werden. Zur Synthese organischer Fluorverbindungen stehen im Allgemeinen vier Methoden zur Verfügung (Siegemund et al. 2016):

1. Substitution von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen mit Fluor, hochvalenten Metall- oder Nichtmetall-Fluoriden, oder durch elektrochemische Fluorierung (ECF).
2. Halogen-Fluor-Austausch mit Fluorwasserstoff (HF), Fluorwasserstoff-Basen-Komplexen oder Metallfluoriden.
3. Synthese von Fluorverbindungen mit höherer Molekülmasse aus reaktiven fluorierten Synthonen.
4. Addition von Fluor, Fluorwasserstoff oder reaktiven Nichtmetallfluoriden an ungesättigte Bindungen.

Für eine chlorfreie Syntheseroute kann die Herstellung über einen Halogen-Fluor-Austausch (Nr. 2) wie beispielsweise mit Chloroform nicht genutzt werden. In den nachfolgend vorgestellten Techniken wurde meist die elektrochemische Fluorierung (ECF) zur Synthese der Ausgangsstoffe verwendet. Dazu werden organische Substanzen (z. B. Methan) in wasserfreiem HF elektrolysiert, ohne dass freies Fluorgas entsteht. Der gewonnene Wasserstoff kann im weiteren Reaktionsverlauf energetisch genutzt werden.



Die Fluorierungsreaktion findet über einen radikalischen Mechanismus an Nickelelektroden statt, die bei Stromdichten von 10–20 mA / cm² betrieben werden. Die Selektivität der Fluorierung nimmt mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül ab (Tabelle 111), sodass vorzugsweise kleine organische Moleküle eingesetzt werden.

7.4.4.2.1 Plasmaunterstützte Pyrolyse

Verfahrensbeschreibung

Die plasmaunterstützte Pyrolyse zu TFE wurde von (Aschauer et al. 2012, 2014) entwickelt. Dazu werden Perfluorethan (C_2F_6) oder Perfluorbutan (C_4F_{10}) innerhalb eines Rohrreaktors einem mikrowellengenerierten Plasma ausgesetzt. Zur Erzeugung des Plasmas wird das Edelgas Argon verwendet. Der Reaktoraufbau an sich ist relativ simpel, da die entsprechenden Gase nur durch ein Glasrohr geleitet werden und dieses nach der Plasmareaktion verlassen. Eine entsprechende Aufbereitung des Gasgemisches, wie in Abbildung 72 beschrieben, ist der Plasmapyrolyse nachzuschalten. Wichtige Parameter, welche Ausbeuten und Umsatz beeinflussen, sind die Mikrowellenleistung und erzeugte Plasmatemperatur, die Verweilzeit im Reaktor, das verwendete Eduktgas und mögliche Co-Feed-Gase wie Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO). Wie bei der Synthese aus Chlordifluormethan, sind auch bei der Plasmapyrolyse kurze Verweilzeiten von wenigen Millisekunden, hohe Temperaturen, eine isotherme Betriebsweise und ein schnelles Abkühlen (Quenchen) für eine hohe TFE-Ausbeute von Relevanz. Die Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung, was eine Hochskalierung bezüglich der erforderlichen Reaktionstechnik deutlich vereinfacht.

Stand des Einsatzes in der Praxis und Technologie-Reifegrad (TRL)

Die Pyrolyse von Perfluorethan oder Perfluorbutan zu TFE wurde seit 2010 an der Universität Bayreuth in Kooperation mit Dyneon, InVerTec und mikrogas chemtech entwickelt. Das Verfahren selbst wurde in einem Demonstrationsreaktor im Labormaßstab getestet (TRL 3) und ein kontinuierlicher Betrieb über 12 Stunden erreicht (Aschauer et al. 2012), aber bisher (Stand 2021) keine Demonstrations- oder Pilotanlage für eine entsprechende Hochskalierung des Verfahrens in Betrieb genommen.

7.4.4.2.2 Mikroreaktor-Synthese

Verfahrensbeschreibung

Die Pyrolyse von CHF_3 und anderen teilfluorierten Kohlenwasserstoffen in einem Siliciumcarbid-Mikroreaktor wurde von (Mierdel et al. 2019) beschrieben. Das Verfahren eignet sich vor allem dazu, nur teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffe aus der elektrochemischen Fluorierung (ECF) von Methan zu TFE, Hexafluorpropylen (HFP) und anderen perfluorierten Kohlenwasserstoffen umzusetzen. Bei der ECF bestehen bis zu 70 % des Produktspektrums aus teilweise fluorierten Kohlenwasserstoffen (Tabelle 111). Auf 1.000 t des gewünschten perfluorierten Produktes C_2F_6 kommen so bis zu 400 t ungewünschte Nebenprodukte, die aufgrund ihres hohen Treibhauspotenzials nicht in die Atmosphäre entlassen und unter hohem Energieaufwand verbrannt werden müssen. Verbrennungsprodukte bedürfen im Anschluss einer Neutralisation mit $NaOH$ oder $Ca(OH)_2$ und einer Entsorgung der jeweiligen Salze (NaF / CaF_2) (Mierdel et al. 2019). Die Pyrolyse im Mikroreaktor ist daher eine Möglichkeit die sonst ungenutzten Substanzen zu TFE umzuwandeln, sofern keine ungewollten Emissionen durch den Verlust von Zwischenprodukten durch z. B. undichte Anlagenteile auftreten.

Stand des Einsatzes in der Praxis und Technologie-Reifegrad (TRL)

Auch die Pyrolyse von CHF_3 und anderen teilfluorierten Kohlenwasserstoffen im Mikroreaktor befindet sich noch im Labormaßstab (TRL 1–2). Die Funktionsweise wurde in Testversuchen demonstriert und ein kontinuierlicher Betrieb mit stabilen Reaktionsbedingungen konnte über 10 Stunden gezeigt werden (Mierdel et al. 2019).

7.4.4.2.3 Weitere Aspekte der Verfahren

Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Die plasmaunterstützte Pyrolyse wie auch die Synthese in Mikroreaktoren kann gut in bestehende Anlagensysteme integriert werden. Die jeweiligen Aufbereitungsschritte sind in beiden Verfahren nötig, sodass die dafür vorhandene Infrastruktur unverändert weitergenutzt werden kann. Lediglich die alten Reaktorsysteme müssen ausgetauscht werden. Da für die Herstellung der Edukte nicht auf chlorierte Chemikalien zurückgegriffen wird, müssen entweder ECF-Anlagen am jeweiligen Standort errichtet oder die Ausgangsstoffe unter entsprechenden Sicherheitsaspekten angeliefert werden. Auch bei der herkömmlichen Synthese aus Chlordifluormethan wird Fluorwasserstoff eingesetzt, daher sollten die entsprechenden Kapazitäten am jeweiligen Standort bereits vorhanden sein. Bei den neuen Routen entfällt ein großer Teil der Nachbehandlung von Abfallstoffen, da keine Salze (NaCl) entstehen und somit Abfallmengen reduziert werden. Die Abtrennung, Behandlung und Verarbeitung der Nebenprodukte müssten zusätzlich berücksichtigt werden. Ein hoher Sicherheitsstandard und speziell geschultes Personal ist für alle Anlagensysteme erforderlich.

Technologieparameter

In Tabelle 111 ist die Produktzusammensetzung der ECF für Methan und Ethan gezeigt. Alle Produkte sind starke Treibhausgase und dürfen deshalb nicht in die Umwelt entlassen werden. Auch das Zwischenprodukt der herkömmlichen TFE-Synthese CHClF_2 ist mit einem GWP_{100} von 1.760 kg CO_2 -Äq. ein starkes Treibhausgas (IPCC 2013).

Tabelle 111: Produktzusammensetzung der elektrochemischen Fluorierung (ECF) von Methan / Ethan und Treibhauspotenzial (GWP_{100}) der Produkte.

Ausgangsstoff	Gesamteffizienz (%)	Produkt	Ausbeute (mol-%)	GWP_{100} (kg CO_2 -Äq. / kg)
Methan (CH_4)	48,2	CF_4	24,1	6.500
		CHF_3	11,0	11.700
		CH_2F_2	8,3	650
		CH_3F	56,6	150
Ethan (C_2H_6)	65,0	C_2F_6	56,2	9.200
		C_2HF_5	14,2	2.800
		$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	12,1	1.000
		$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	7,2	300
		CF_3CFH_2	10,3	1.300

Quelle: Nach (Mierdel et al. 2019).

Parameter der Plasmapyrolyse nach (Aschauer et al. 2012, 2014) sind in Tabelle 112 gegeben und zeigen verwendete Edukte, Co-Feed-Gase sowie Ausbeuten und Reaktionsparameter.

Tabelle 112: Ausgewählte Prozessparameter der Plasmapyrolyse zu TFE.

Eduktgas	Co-Feed-Gas	Verweilzeit (ms)	Umsatz (%)	Ausbeute TFE (%)	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Mikrowellenleistung (W)
C_4F_{10}	-	75	99	48	250	320
C_4F_{10}	H_2	75	100	>50	328	328
C_4F_{10}	CO	75	98	>50	270	280
C_4F_{10}	-	173	95	47	230	250

Eduktgas	Co-Feed-Gas	Verweilzeit (ms)	Umsatz (%)	Ausbeute TFE (%)	Temperatur (°C)	Mikrowellenleistung (W)
C ₂ F ₆	-	75	66	12	350	320
C ₂ F ₆	H ₂	75	-	-	328	2.500
C ₂ F ₆	-	75	64	10	460	2.500
C ₂ F ₆	-	188	82	27	330	290
C ₂ F ₆	H ₂	188	87	32	330	290
C ₂ F ₆	CH ₂ F ₂	161	80	23	305	315
C ₂ F ₆	-	188	78	30	603	350

Quelle: Nach (Aschauer et al. 2014).

Das Mikroreaktor-Verfahren läuft bei Reaktionsbedingungen von 775–875 °C und 1013–1263 mbar ab. Flussraten liegen bei 7,5–50 mL / min mit einer Verweilzeit von 0,4–2,5 s in der Reaktionszone. Die größte Ausbeute für TFE liegt bei 23 % (0,4 s und 875 °C) und für TFE und HFP bei jeweils 17 % und 35 % (2,5 s und 875 °C).

7.4.4.3 Vergleich der Umweltaspekte

Beide alternative Verfahren wurden bisher nur im Labormaßstab erprobt, weshalb eine ökologische Bewertung an dieser Stelle schwierig ist. Allerdings sind sowohl in (Aschauer et al. 2014) als auch in (Mierdel et al. 2019) Betrachtungen auf ökobilanzieller Basis vorgenommen worden.

In den Publikationen finden sich detaillierte Energie- und Massenflüsse der jeweiligen Prozesse (Tabelle 113) auf deren Basis eine Ökobilanzierung vorgenommen wurde. Die Herstellung von TFE über die Chlordifluormethan-Route wird in fünf Prozessschritte unterteilt: die Erzeugung von HF, die Erzeugung von Chlor über die Chloralkali-Elektrolyse, die Chlorierung von Methan, die Herstellung von Chlordifluormethan und die Pyrolyse von Chlordifluormethan zu TFE. Die Herstellung von TFE über das Plasmaverfahren wird in vier Schritte unterteilt: die Erzeugung von HF, die elektrochemische Fluorierung, die Dampfreformierung zur Erzeugung von H₂ und die Plasmakonvertierung. Auch hier wäre eine Zufuhr von Wasserstoff aus anderen Herstellungsverfahren möglich (vgl. Kapitel 3), wird an dieser Stelle jedoch nicht betrachtet.

Tabelle 113: Energiewerte und Massenströme der bilanzierten Teilprozesse bezogen auf 1 kg des jeweiligen Produktes (TFE). Links: R-22-Route; Rechts: Plasmakonvertierung.

	HF-Erzeugung	Chloralkali-Elektrolyse	Methan-Chlorierung	R-22-Herstellung	R-22-Pyrolyse	HF-Erzeugung	Elektrochemische Fluorierung	Dampfreformierung	Plasmakonvertierung	Einheit
	R-22-Route (Chlordifluormethan)					Plasmakonvertierung				
Prozesswärme	2,5	-1,4	2,6	2,7	2,3	2,5	-7,2	40	4,2	MJ / kg
Elektrizität	-	6,1	0,7	0,4	0,3	-	11,6	1,7	1,5	MJ / kg
Wasser	-	51,8	-	-	-	-	-	38,5	-	kg / kg
Methan	-	-	0,2	-	-	-	-	0,3	-	kg / kg
Schwefelsäure	2,5	-	-	-	-	2,5	-	-	-	kg / kg
Flussspat	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-	kg / kg
Natriumchlorid	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	kg / kg
Chlorgas	-	-	2,2	-	-	-	-	-	-	kg / kg
Trichlormethan	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	kg / kg
Flusssäure	-	-	-	0,4	-	-	0,9	-	-	kg / kg
Dichlormethan	-	-	-	-	1,7	-	-	-	-	kg / kg
Ethan	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	kg / kg
Perfluorethan	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	kg / kg
Wasserstoff	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	kg / kg

Quelle: Nach (Aschauer et al. 2012)

Rohstoffe und Recycling

Rohstoffe für beide Verfahren sind hauptsächlich fossiler Herkunft. Kurzkettige Kohlenwasserstoffe stammen bisher größtenteils aus Erdöl und werden durch Steamcracking oder Dampfreformierung gewonnen. Als Fluorquelle wird Fluorwasserstoff (HF) benötigt, welches aus der Reaktion von Flussspat / Fluorspar (CaF₂) mit Schwefelsäure gewonnen wird. Inwieweit Nebenprodukte der alternativen Verfahren recycelt oder in anderen Prozessen genutzt werden können, ist bisher nicht klar.

Direkte und indirekte Emissionen

Umweltwirkungen der Mikroreaktor-Synthese werden gegenüber der herkömmlichen Route deutlich reduziert. Treibhausgasemissionen sind mit ca. 60 kg CO₂-Äq. in etwa halb so groß, ebenso wie die Beanspruchung fossiler Ressourcen mit ca. 0,65 kg Öl-Äq. Emissionen in der

Kategorie Humantoxizität sinken um fast 90 %, das Ozonabbaupotenzial wird um insgesamt vier Größenordnungen auf unter 8×10^{-7} kg CFC-11-Äq. verringert (Mierdel et al. 2019).

Auch in den alternativen Verfahren müssen unbrauchbare Nebenprodukte / Abfälle gemäß den geltenden Bestimmungen vernichtet werden. Zur Art und Menge der direkten Emissionen in die Luft und andere Kompartimente liegen allerdings keine Daten vor. Der hohe Anteil von Nebenprodukten in der Mikroreaktor-Synthese birgt die Gefahr unkontrollierter Emissionen mit hohem Treibhauspotenzial (vgl. Tabelle 111).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Bei der herkömmlichen TFE-Synthese entstehen Abfälle durch die geringe Selektivität der Fluorierung. Genaue Angaben zu Abfallmengen konnten in der Literatur nicht ermittelt werden.

Durch die Vermeidung von Chlor in der Prozesskette können Abwassermengen sowie Abfallströme von Salzen und anderen löslichen Nebenprodukten reduziert werden. Unklar ist, wie die Nebenprodukte der Mikroreaktor-Synthese gehandhabt werden und ob durch diese zusätzliche Abfälle entstehen.

Energieeinsatz und -effizienz

Für die Plasmapyrolyse wurde in (Aschauer et al. 2014) eine Betrachtung der benötigten Energiemenge (KEA) vorgenommen. Während für die Route über R-22 ca. 4,2 MJ / mol TFE benötigt werden (thermisch und elektrisch), liegt der Energieaufwand für das Plasmaverfahren bei insgesamt 2,5 MJ / mol TFE. Hauptenergieverbraucher im herkömmlichen Verfahren ist die Chloralkali-Elektrolyse. Im Plasmaverfahren wird dafür mehr Energie für die Erzeugung von Fluorwasserstoff sowie für die ECF-Reaktion benötigt. Die eigentliche Pyrolyse benötigt nur einen kleinen Teil der Gesamtenergie. Dazu kann der in der ECF erzeugte Wasserstoff energetisch genutzt werden.

In (Mierdel et al. 2019) wurde für das Mikroreaktor-Verfahren 1 kg CHF_3 (Edukt) als funktionelle Einheit gewählt, weshalb sich die Daten der jeweiligen Prozesse nicht direkt vergleichen lassen. Der Energiebedarf (KEA) liegt für die R-22-Route bei 79,5 MJ und für die CHF_3 -Route bei 45,1 MJ.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Auch in den hier beschriebenen Verfahren werden eine große Menge gefährlicher Stoffe eingesetzt. Insbesondere HF ist stark ätzend und hat eine toxische Wirkung auf das Nervensystem, TFE ist explosiv und muss unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen gelagert und mit Stabilisatoren versehen werden. Eine Minderung gefährlicher Stoffe erfolgt durch die Einsparung chlorhaltiger Chemikalien, allerdings sind weitere fluorierte Nebenprodukte ebenfalls mit großer Sorgfalt zu behandeln.

7.4.4.4 Fazit

Sowohl durch das neuartige Plasmaverfahren, als auch die Mikroreaktor-Synthese könnten Umweltentlastungen bei der Produktion von Tetrafluorethylen (TFE) und PTFE erzielt werden. Laut (Destatis 2021) gibt es in Deutschland 6 Unternehmen, die fluorierte Polymere produzieren. Da sich beide Verfahren allerdings noch auf einem sehr niedrigen Entwicklungsstand befinden (TRL 3 bzw. 1–2), sind weitere F&E-Arbeiten nötig, bis die Verfahren möglicherweise in Deutschland etabliert werden könnten.

Beide Techniken kommen ganz ohne Chlor aus, wenn die elektrochemische Fluorierung (ECF) zur Herstellung der Edukte gewählt wird. Der Pyrolyse von CHF_3 sind laut der Screening-LCA von (Mierdel et al. 2019) zudem deutliche Umweltentlastungen in den Kategorien THG-

Emissionen, ODP, Humantoxizität und fossile Rohstoffabbau zuzuschreiben. Zu den Umweltentlastungspotenzialen des Plasmapyrolyseverfahrens liegen keine Informationen vor und diese sind stark davon abhängig wie hoch die Ausbeute der ECF und wie viele der sonst nicht verwendeten Nebenprodukte der ECF emissionsfrei zu TFE umgewandelt werden können.

Aufgrund der hohen Treibhausgaswirkungen der verschiedenen Zwischen- und Nebenprodukte sind allerdings bereits geringe Emissionsmengen von Relevanz, welche möglichst vermieden werden müssen. Die konkrete Umweltentlastung ist daher fragwürdig und wird an dieser Stelle nicht positiv bewertet. Eine detailliertere Betrachtung und Quantifizierung von Prozessemissionen auf Anlagenebene ist bisher nicht möglich. Hinzu kommt die allgemeine Problematik, dass perfluorierte Chemikalien (PFAS) in der Umwelt nicht abgebaut werden. Daher sollte generell nach Möglichkeiten gesucht werden, diese Chemikalien gänzlich zu vermeiden und durch andere Stoffe zu substituieren (UBA 2020b).

Tabelle 114: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Tetrafluorethylen.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
Plasmapyrolyse	✓	-	?	✗
Mikroreaktorverfahren	✓	-	?	✗

7.4.5 Polyurethan (PU)

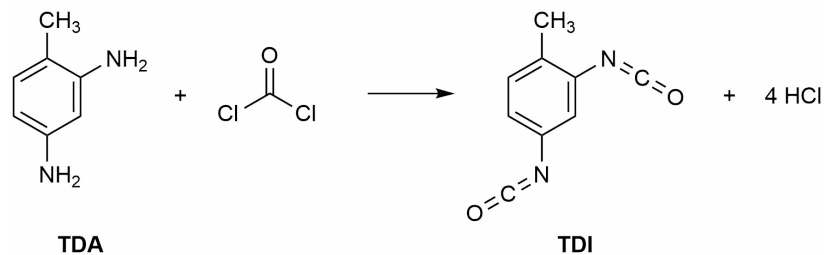
Die große Mengenrelevanz, die Polyurethanen bezüglich des Chlorverbrauchs zukommt, wurde bereits unter Kapitel 7.3. dargelegt. Polyurethane werden durch eine Polyadditionsreaktion von verschiedenen Diolen mit Isocyanaten gebildet. In Deutschland findet die Synthese der jeweiligen Isocyanat-Monomere an wenigen großen Standorten statt. Die verschiedenen Isocyanate werden an Kunden geliefert, die daraus zusammen mit verschiedenen Diolen eine große Bandbreite an Industrie- und Konsumgütern herstellen. Bei den Kunden-Unternehmen handelt es sich zum größten Teil um mittelständische Unternehmen (Brereton et al. 2019).

7.4.5.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.5.1.1 Herkömmliche Polyurethansynthese

Die für die PU-Produktion eingesetzten Isocyanate sind in erster Linie ein Isomerengemisch aus Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und 2,6-TDI sowie Methyldiphenyldiisocyanat (MDI). Für die Synthese der Isocyanate wird das jeweilige Amin, z. B. Toluol-2,4-diamin (TDA), mit Phosgen umgesetzt (Abbildung 73). Hierbei werden pro Amin-Einheit zwei Moleküle Chlorwasserstoff freigesetzt, also vier Moleküle HCl pro Molekül TDI / MDI. Im ersten Schritt wird unter Abspaltung des ersten HCl-Moleküls Carbamylchlorid gebildet. Dieses zersetzt sich bei hohen Temperaturen in das Isocyanat und ein weiteres Molekül Salzsäure (Brereton et al. 2019). Die Synthese der Isocyanate verbraucht den größten Teil des in Deutschland produzierten Phosgens (944 kt, s. Kapitel 7.3) (Cotarca et al. 2019; LVOC BREF 2017). Diese Reaktion kann unter verschiedensten Bedingungen durchgeführt werden, eine Auswahl wird im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 73: Reaktion von Toluol-2,4-diamin (TDA) mit Phosgen zu Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Salzsäure.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Generell kann die Phosgenierung von TDI in der Gasphase oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. MDI wird ausschließlich in Flüssigphase phosgeniert.

Die Flüssigphasen-Phosgenierung kann als Batch- oder als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. In beiden Fällen wird Phosgen im Überschuss (50–300 %) mit dem jeweiligen Amin gemischt, wobei verschiedene Lösemittel verwendet werden können. In der Regel werden chlorierte Lösemittel und geringe Edukt-Konzentrationen angewendet. Im Batchverfahren findet die Durchmischung bei Raumtemperatur statt und die Mischung wird anschließend bei hohen Drücken erhitzt bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht (Six und Richter 2003). Daraufhin wird das Lösemittel entfernt und das Isocyanat durch Destillation, Kristallisation oder Sublimation aufgereinigt. Im kontinuierlichen Verfahren werden Edukte, Lösemittel und Amin-Katalysator gemischt und schrittweise in verschiedenen Reaktoren auf etwa 100–300 °C bei 5–100 bar erhitzt, sodass sukzessiv Chlorwasserstoff freigesetzt und das Isocyanat gebildet wird (LVOC BREF 2017; Six und Richter 2003). Es folgt eine destillative Aufreinigung. Dies ist der übliche in der Industrie verwendete Herstellungsprozess für aromatische Isocyanate (Keggenhoff et al. 2007; Zaby et al. 1989).

Seit kürzerem findet auch die Gasphasentechnologie Einzug (Stephan 2015), welche vorher vor allem für aliphatische Isocyanate genutzt wurde. Dabei werden sowohl das Phosgen, als auch das verwendete Amin verdampft und separat erhitzt und dann einem Reaktor zugeführt. Je nach verwendetem Amin liegt die Reaktionstemperatur zwischen 280 °C und 400 °C und der Druck bei 4–10 bar. Neben den Edukten befindet sich auch noch ein inertes Medium im Reaktor, dabei handelt es sich um eine Mischung aus Stickstoff oder Edelgasen und Lösemitteln wie Chlorbenzol. Das Reaktionsgemisch wird in Folge mit Lösemittel gewaschen und so das Isocyanat extrahiert und anschließend rektifiziert. Die restlichen Bestandteile werden getrennt und das Lösemittel wiederverwendet (Müller und Stroofer 2006).

Das Gasphasenverfahren ermöglicht eine höhere Selektivität und damit geringeren Ressourcenverbrauch, ebenso sinkt der Lösemittelbedarf um 80 % und der Energiebedarf für die Destillation um 40 % (Pakusch 2007). Das Verfahren reduziert das benötigte Inventar an Phosgen deutlich, ermöglicht höhere Durchsätze und damit ein Herunterskalieren der Anlagenkomponenten. Zudem werden An- und Abfahrzeiten deutlich reduziert (LVOC BREF 2017).

Der in beiden Verfahren entstehende Chlorwasserstoff kann in verschiedenen anderen Prozessen verwendet werden. Dazu zählt unter anderem die Produktion von Ethylendichlorid (EDC), ein Vorprodukt der PVC-Herstellung. Dies kann zu einer sehr hohen Effizienz bezüglich der Chlornutzung führen (LVOC BREF 2017; Six und Richter 2003).

Detaillierte Umweltwirkungen der MDI- und TDI-Synthese sind im (LVOC BREF 2017) aufgeführt. Die wichtigsten Aspekte sind potenzielle Emissionen der gefährlichen Substanzen

Phosgen, Chlor, Chlorwasserstoff. Im Regelbetrieb sollten diese Substanzen allerdings nicht aus den geschlossenen Anlagensystemen entweichen. Hinzu kommen Emissionen anderer halogener Verbindungen sowie von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD / PCDF). Diese sind hauptsächlich mit der Produktion und der Verarbeitung von Phosgen verbunden. Weitere Emissionen in die Luft umfassen halogenierte Verbindungen und VOCs durch Lagerung und Verflüchtigung. Wässrige Abfälle werden vorbehandelt und enthalten hauptsächlich halogenierte Verbindungen wie Lösemittelrückstände, aromatische Nitroverbindungen (aus der TDI-Synthese), Amine aus der Hydrierung (der TDI-Synthese), Nitrate (TDI) sowie große Mengen an Chloriden aus der Phosgenierung (MDI und TDI) und Kondensation (MDI) (LVOC BREF 2017).

7.4.5.2 Chlorfreie Verfahren

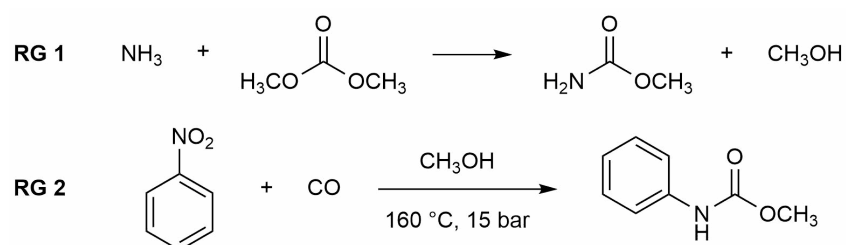
Der Einsatz von Phosgen geht einher mit einem erhöhten Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt, zusätzlich ist die notwendige Chlorsynthese energieintensiv. Daher gibt es verschiedene Versuche Verfahren zu etablieren, welche auf die Verwendung von Phosgen bei der Synthese der Isocyanate verzichten. Derzeit existieren in der Literatur einige Verfahren (Kreye et al. 2013), von denen zwei im Folgenden vorgestellt werden: Die Synthese über Carbamate und die HCl-freie MDA-Synthese (Tundo et al. 2016). Daneben existieren weitere Routen, die im Labormaßstab getestet werden, wie z. B. die Curtius-Reaktion (Curtius 1894), auf die hier nicht eingegangen wird, da sie keine industrielle Relevanz besitzen. Ein weiterer Ansatz ist die vollständige Vermeidung von Isocyanaten bei der Synthese von Polyurethanen, wodurch auch der Einsatz von Chlor und Phosgen umgangen wird.

7.4.5.2.1 Phosgen-freie Synthese über Carbamate mit Dimethylcarbonat

Einer der Ansätze ist es, chlorfrei metastabile Carbamate herzustellen, die dann genau wie das chlorierte Derivat thermisch zersetzt werden können. Eine Möglichkeit dafür ist der Einsatz von Dimethylcarbonat (DMC). Amine wie Ammoniak reagieren bei niedriger Temperatur mit DMC zu *O*-Methylcarbamaten und Methanol (Abbildung 74, RG 1) (Tundo et al. 2005).

Bei diesem Verfahren wird MDA mit einem Überschuss DMC und Zinkacetat als Katalysator gemischt. DMC dient zusätzlich als Lösemittel. Der Reaktor wird im Laufe der Reaktion auf 140 °C bei 2 bar erhitzt. Während der Reaktion wird ein Teil des entstehenden Methanols destillativ entfernt. Nach Ende der Reaktion wird das Produktgemisch durch Destillation gereinigt und Methanol erneut in der DMC-Synthese eingesetzt. Wird 4,4-MDA verwendet, liegt die Ausbeute zum Biscarbat bei lediglich 62 %. Nebenprodukte sind kleine Mengen des Monocarbamats (0,2 %), Harnstoff (16 %) und *N*-Methyl-Verbindungen (20,8 %), die nicht weiter in Isocyanate umgesetzt werden können (Bosetti et al. 1997).

Abbildung 74: Reaktionen von Ammoniak mit DMC zum Carbamat und Methanol (RG 1) und Nitrobenzol mit CO in Methanol zum Carbamat (RG 2).



RG: Reaktionsgleichung, DMC: Dimethylcarbonat. Quelle: Eigene Darstellung, ifeu. Nach (Tundo et al. 2005).

Ein anderer Ansatz ist die reduktive Carbonylierung der jeweiligen Nitroverbindung zum Carbamat (Abbildung 74, RG 2). Dabei werden aromatische Nitroverbindungen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Alkoholen umgesetzt. Diese Reaktion findet bei Drücken von etwa 15 bar und 160 °C statt. Die Reaktion wird von verschiedenen Ruthenium-Komplexen katalysiert. Auch andere Übergangsmetallkatalysatoren können verwendet werden. Die entstandenen Carbamate lassen sich thermisch zum Isocyanat zersetzen. Findet die Reaktion nicht in Gegenwart von Alkoholen statt, so wird das Isocyanat direkt gebildet. Ebenso sind Verfahren für die Reaktionen von primären Aminen mit CO₂ und elektrophilen Reaktanden zu Carbamaten bekannt (Kreye et al. 2013).

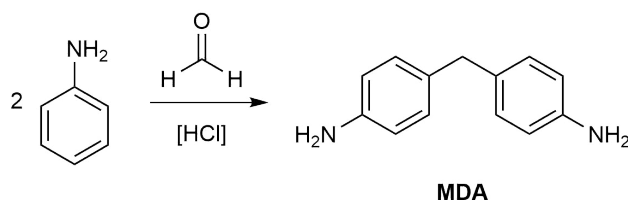
Zum Stand der Entwicklung sowie dem kommerziellen Einsatz werden keine Angaben gemacht. Generell merken (Kreye et al. 2013) an, dass weitere Forschungsarbeiten auf akademischer und industrieller Ebene nötig sind, um die umweltfreundlichere und sicherere Produktion von Polyurethanen und deren Vorläufern voran zu bringen. Eine abschließende Bewertung ist allerdings erst auf industriellem Niveau vorzunehmen. Bisher (Stand 2021) finden sich keine Angaben zu Pilotprojekten.

7.4.5.2.2 HCl-freie MDA-Synthese

Für die Synthese der MDI-Vorstufe Diaminodiphenylmethan (MDA) werden im herkömmlichen Verfahren große Mengen HCl benötigt. Dieses stammt in der Regel aus Phosgen in der MDI-Synthese und wird in der MDA-Herstellung recycelt. Dementsprechend wird der Chlorbedarf nicht der primären Chlorerzeugung durch die CAE angerechnet (vgl. Tabelle 100).

HCl katalysiert die Kopplung zweier Anilin-Moleküle durch Formaldehyd (Abbildung 75). Dabei entstehen verschiedene MDA-Isomere, etwa 75 % 4,4-MDA, jeweils 3–5 % 2,4- und 2,2-MDA, zusätzlich noch etwa 20 % Polymeres-MDA (PMDA). Sowohl das 4,4-Isomer, als auch das Polymer werden industriell verwendet. Verunreinigungen mit 2,2-MDA führen zu einer Verfärbung der PU und sind daher zu vermeiden. Ebenso kann N-Methyl-MDA entstehen, welches ein Inhibitor in der Polymerisation ist und ebenso vermieden werden sollte (Keller et al. 2015; Tundo et al. 2016).

Abbildung 75: Synthese von Diaminophenylmethan (MDA) aus Anilin und Formaldehyd.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Die Trennung des homogenen Katalysators HCl vom Produkt ist nur durch Neutralisation mit NaOH möglich, sodass ein Teil des HCl verloren geht. Die Protonierung von MDA liegt typischerweise unter 10 % (Schmidt 2022). Die Neutralisation geschieht in einem System aus zwei Phasen, einer organischen Phase, die das Produkt enthält und einer wässrigen Phase in der NaCl gelöst ist, und in die unerwünschte organische Nebenprodukte als Verunreinigungen übergehen (Tundo et al. 2016).

Die ersten Versuche Salzsäure in der MDA-Produktion zu substituieren gehen zurück bis in die 1960er Jahre. Dies hat sowohl ökonomische als auch ökologische Gründe (Wegener et al. 2001). Salzsäure lässt sich auch durch andere mineralische Säuren ersetzen, jedoch fällt auch hier stöchiometrisch das entsprechende Salz als Abfall an, sodass diese Varianten nicht industriell eingesetzt werden. Daher werden in der Forschung sehr intensiv verschiedene heterogene

Katalysatoren untersucht. Die Untersuchungen finden im Labormaßstab statt (Tundo et al. 2016). In den meisten Fällen wird dort nicht direkt Anilin eingesetzt, sondern vorher synthetisiertes N,N'-Diphenylmethandiamin (Aminal).

Verschiedene Zeolithe oder Tone wurden häufig als Katalysatoren getestet. Die ersten Versuche führten zwar zur Bildung von MDA, jedoch mit geringem Anteil des gewünschten 4,4-MDA Isomers. Häufig wird das thermodynamisch bevorzugte 2,2-Isomer in höheren Ausbeuten gebildet. Aufgrund der geringen Porengröße kann gebildetes PMDA nicht abtransportiert werden, wodurch die Poren verstopft werden und der Katalysator binnen weniger Stunden deaktiviert wird. Daher wurden vermehrt mesoporöse Zeolithe untersucht. Diese zeigten eine verbesserte Langlebigkeit bis hin zu 5 Durchläufen, welche jedoch noch immer deutlich unter den industriellen Bedürfnissen lag. Die Reaktionsdauer liegt bei 4 Stunden bei einer Temperatur von 140 °C. Die Selektivität zu MDA-Oligomeren erreichte 10–25 % (bei vollständigem Umsatz) je nach Verhältnis von Anilin und Formaldehyd (Botella et al. 2011; Keller et al. 2015).

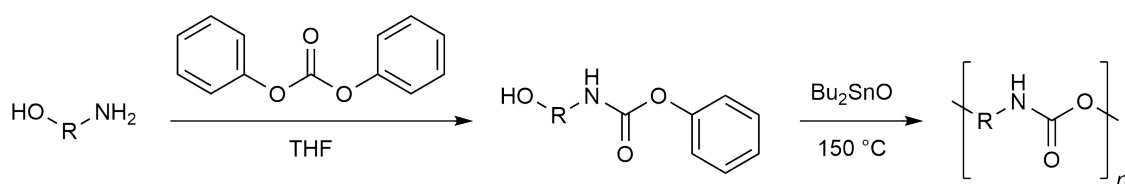
Sowohl aus der Literatur als auch aus Patenten geht hervor, dass eine Vielzahl von Katalysatoren gefunden wurden, welche die gewünschte Reaktion in einem kleinen Maßstab katalysieren. Es zeigt sich jedoch, dass es noch deutliche Herausforderungen bezüglich Lebensdauer, Regeneration und Ausbeute gibt. Ebenso ist deutlich zu erkennen, dass dies hauptsächlich Gegenstand universitärer Forschung ist. Eine industrielle Anwendung in größeren Pilot-Anlagen hat bisher (Stand 2021) noch nicht stattgefunden.

7.4.5.2.3 Isocyanatfreie Polyurethane (NIPU)

Phosgen wird, wie oben beschrieben, für die Synthese der Isocyanate benötigt. Ein Ansatz zur Vermeidung von Phosgen ist es komplett auf Isocyanate als Zwischenstufen zu verzichten und auf so genannte Nicht-Isocyanat-Polyurethane (NIPU) zu setzen. Für die Vermeidung von Isocyanaten in der PU-Herstellung sind drei Verfahren vielversprechend:

1. Die Umesterung von Alkylcarbamaten: Eine Strategie ist die Umesterung, ausgehend von Alkylcarbamaten. In der Synthese werden Alkylcarbamate hergestellt, welche mit verschiedenen aliphatischen (oder aromatischen) Polyolen umgeestert werden, sodass Polyurethane entstehen (Abbildung 76). Diese Reaktion wird bei 150 °C in Xylol in Gegenwart von Dibutylzinnoxid durchgeführt (Blattmann et al. 2014). Die Methode eignet sich vor allem für die Herstellung aliphatischer Polyurethane. Angaben zum Stand der Entwicklung und zum kommerziellen Einsatz sind nicht vorhanden (Schätzung: TRL 1–3 zum Zeitpunkt der Publikation 2014). Synthesestrategien für Alkylcarbamate wurden bereits in Kapitel 7.4.5.2.1 für Phosgen-freie Isocyanate beschrieben.

Abbildung 76: Synthese von Polyurethanen durch Umesterung von Alkylcarbamaten.

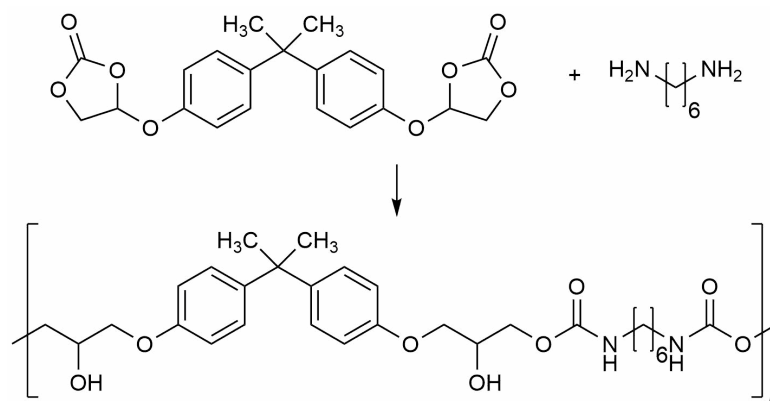


Quelle: (Blattmann et al. 2014).

2. Cyclische Carbonate: Eine andere Route führt über cyclische Carbonate. Diese werden katalytisch durch eine Reaktion von Epoxiden mit CO₂ gewonnen und können in einem weiteren Schritt mit Diaminen zu Hydroxyurethanen umgesetzt werden (Abbildung 77). Dabei können Polymere gebildet werden, welche mit herkömmlicher Produktion vergleichbare Kettenlängen haben. Die höhere Polarität der Hydroxyurethane führt dazu,

dass die Polymere inert gegenüber organischen Lösungsmitteln sind und aus wässrigen Emulsionen verarbeitet werden können (Kihara und Endo 1993). Im Bereich von Farben und Lacken sind isocyanatfreie Hydroxyurethane als Hybridpolymer kommerziell erhältlich. Sie zeichnen sich durch eine Verarbeitbarkeit auf feuchten Oberflächen, eine bessere Haftung und bessere Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen aus – verglichen mit herkömmlichen PU-Lacken (Luna 2016; Rokicki et al. 2015). Der Verkauf dieser NIPUs begann 2016 in Mexico. Hersteller sind ein Zusammenschluss der Firmen Hybrid Coating Technologies und PPG-Comex in den USA (Luna 2016). Ob NIPUs auch an deutschen Standorten der Firma PPG hergestellt und vertrieben werden, ist nicht bekannt. Aktuellere Informationen zum Produkt und der Herstellungsmethode sind nicht vorhanden.

Abbildung 77: Herstellung von Hydroxyurethanen aus cyclischen Carbonaten mit Diaminen.



Quelle: (Blattmann et al. 2014).

3. Bio-basierte Polymere: Eine spezielle Form der NIPUs sind biobasierte Polymere. Die Edukte für die Urethan-Synthese werden in diesem Fall aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Besonders Fettsäuren können dabei leicht epoxidiert und weiter funktionalisiert werden. Ein weiteres Molekül ist Limonen (1-Methyl-4-prop-1-en-2-yl-cyclohexen). Dies kann ebenfalls an der Alkenfunktion epoxidiert und mittels CO_2 in ein zyklisches Carbonat überführt werden und anschließend mit Diolen zu Polyurethanen reagieren (Javni et al. 2008; Kreye et al. 2013). Angaben zum Stand der Entwicklung und zum kommerziellen Einsatz sind nicht vorhanden (Schätzung: TRL 1–2 zum Zeitpunkt der Publikation 2013).

7.4.5.3 Zusammenfassung und Vergleich der Umweltaspekte

Die Substitution von Phosgen in der Isocyanat-Herstellung für Polyurethane böte bei großtechnischem Einsatz ein enormes Einsparpotenzial bezüglich des Chlorbedarfs. Gleiches gilt für HCl bei der Synthese des Isocyanat-Vorläufers MDA. Alternativen für eine chlorfreie Synthese befinden sich hauptsächlich im universitären Forschungsbereich, sodass hier keine absehbaren Entwicklungen zu erwarten sind. Die Synthese der beiden Stoffe Phosgen und MDA findet in hochintegrierten Anlagen statt. Neue Prozesse müssen in diese Anlagensysteme integriert werden können, ohne davon abhängige Produktionssysteme in negativer Weise zu beeinflussen.

Die Synthese der MDI-Vorstufe MDA benötigt HCl. Es wird aus Phosgen in der MDI-Herstellung recycelt. Hier werden vor allem heterogene Katalysatoren untersucht, welche HCl als homogenen Katalysator ablösen sollen. Der Erfolg wird stark von der Langlebigkeit der Katalysatoren abhängen, die Aktivität und Selektivität in wenigen Katalysezyklen ist bereits auf einem hohen Niveau (Keller et al. 2015). Die Vermeidung von HCl bei der Herstellung von MDA verringert allerdings nicht den Chlorbedarf für die Herstellung von Phosgen. HCl-Überschüsse aus der MDI-Produktion müssten dann anderweitig verwertet oder neutralisiert werden.

Der Umgang mit gesundheitsschädlichen Isocyanaten kann so allerdings nicht verhindert werden. Dies ist nur über NIPUs möglich. Einige sind bereits kommerziell erhältlich (Luna 2016). NIPUs haben je nach Syntheseweg besondere chemische Eigenschaften, die sie für bestimmte Anwendungen gegenüber den herkömmlichen PU bevorteilen. Die Synthese der NIPUs ermöglicht es auch CO₂ im Laufe der Synthese zu binden oder direkt auf nachwachsende Rohstoffe zu setzen (Blattmann et al. 2014; Javni et al. 2008; Kreye et al. 2013). Flächendeckend auf NIPUs umzusteigen, würde eine erhebliche Umstrukturierung an den verschiedenen kleinen Standorten bedeuten, die derzeit die Isocyanate passend für die jeweilige Anwendung verarbeiten.

Der Verzicht auf Isocyanate würde eine Erhöhung der Arbeitssicherheit bedeuten, da Isocyanate als haut- und atemwegssensibilisierend eingestuft sind und zusätzlich einige Isocyanate im Verdacht stehen Krebs zu erzeugen. Der Umgang mit Isocyanaten betrifft mehrheitlich Arbeiter*innen, da Konsument*innen i. d. R. nur mit dem Endprodukt in Kontakt kommen (Rühl und Rouw 2019).

Die neuartigen Verfahrensvorschläge zur Produktion von PU sind bisher nicht technisch ausgereift oder gar konkurrenzfähig verglichen mit dem aktuellen Verfahren (Rokicki et al. 2015). Dies betrifft nicht nur den ökonomischen Aspekt, sondern auch die Ausbeuten und die Atomökonomie. Das Isocyanat-Verfahren produziert große Mengen HCl. Aufgrund der Reinheit ist der Chlorwasserstoff eher als Koppelprodukt zu sehen, der als Rohstoff für andere Prozesse zur Verfügung steht. Isomere Isocyanate, die bei Synthesen in kleinen Mengen anfallen werden für pharmazeutische Anwendungen verwendet. Ungenutzt bleiben kleine Mengen chlorierter Aromaten, welche im Prozess der Isocyanat-Herstellung entstehen. Derzeit ist es eher zu erwarten, dass die Produktion spezieller Polymere, die in vergleichsweise kleinen Mengen produziert und genutzt werden, auf phosgenfreie Synthesen oder Prozesse umgestellt werden. Im Vordergrund hierbei stehen genehmigungsrechtliche Aspekte und die Anlagensicherheit gegenüber phosgenbasierten Verfahren.

Angaben zum Rohstoffbedarf und Recycling, Abwässern und Abfällen, direkten und indirekten Emissionen sowie Energieeinsatz- und Effizienz können nicht gemacht werden. Die entsprechenden Parameter sind in der Literatur nicht gegeben und würden darüber hinaus für die vielfältigen Vorstufen und Synthesemöglichkeiten stark variieren. Ein Vergleich mit den herkömmlichen und kommerziell etablierten Verfahren zur Herstellung von TDI und MDI im (LVOC BREF 2017) ist somit nicht möglich.

Die Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe ist wie bereits oben beschrieben durch den Ersatz von Phosgen und den Umstieg auf NIPU-Verfahren möglich (Blattmann et al. 2014). Ebenfalls könnten bio-basierte Polyurethane zu einer Minderung gefährlicher Substanzen beitragen (Javni et al. 2008). Eine genaue Beurteilung muss allerdings für jede Route einzeln erfolgen.

7.4.5.4 Fazit

Zusammenfassend ist zu sagen, dass derzeit auf beiden Feldern, sowohl akademisch als auch industriell, ein großer Forschungsaufwand betrieben wird um nachhaltigere Verfahren in der PU-Herstellung zu fördern und zu entwickeln. Neben den technischen Herausforderungen sind auch ökologische und ökonomische Probleme zu bewältigen. Diese liegen vor allem darin, dass die etablierten Prozesse in hochintegrierten Anlagen stattfinden und damit sowohl sehr kosteneffizient als auch atomeffizient sind. Zwei Eigenschaften welche die neuen Prozesse für einen kommerziellen Erfolg noch erreichen müssen.

Hinzuzufügen ist, dass auch in Zukunft ein sehr großer Forschungsaufwand erforderlich ist, um Alternativverfahren zu entwickeln. Dabei ist insbesondere bei aromatischen Di- und Polyisocyanaten (z. B. TDI und MDI) die Erfolgswahrscheinlichkeit gering. Zumindest gibt es beim MDI keine erfolversprechenden Ansätze. Hier spielt eine große Rolle, dass die zu erwartenden Zwischenprodukte und das Endprodukt als Sumpfprodukte anfallen und zudem aufgrund ihrer Zusammensetzung (Gemisch aus Isomeren und Homologen) weder durch destillative noch sonstigen Aufreinigungsoperationen zugänglich sind.

Im Bereich der Polyurethan- bzw. der Isocyanat-, NIPU- und MDA-Synthese vermeiden alle betrachteten Prozesse chlorhaltige Edukte und dementsprechend zu recycelnde chlorhaltige Abfälle. Obwohl die meisten der Verfahren bereits länger erforscht und entwickelt werden, sind diese (bis auf einzelne NIPUs) noch nicht industriell einsatzfähig (TRL <7) und es existieren keine Informationen zu potenziellen Umweltentlastungen durch Emissionsminderung.

Tabelle 115: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Polyurethanen.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
Carbamat-Verfahren	✓	-	?	✗
Reduktive Carbonylierung	✓	-	?	✗
NIPU-Verfahren	✓	-	?	?
HCl-freie MDA-Synthese	✓	-	?	✗

7.4.6 Chlorierte Methan-Derivate

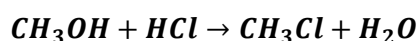
Die chlorierten Methane sind eine Stoffgruppe aus insgesamt vier Substanzen, die eine homologe Reihe bilden: Chlormethan (CH₃Cl), Dichlormethan (CH₂Cl₂), Trichlormethan / Chloroform (CHCl₃) und Tetrachlormethan (CCl₄). In Deutschland werden etwa 300–400 kt Chlormethan-Derivate im Jahr produziert (PRODCOM 2021).

Die Moleküle enthalten Chlor, so dass es keine Vermeidung, nur eine Minimierung des Chlorbedarfs bei deren Herstellung geben kann. In diesem Kapitel wird untersucht, ob es Alternativen zur Verwendung als Reagenz (zur Methylierung bzw. Alkylierung) und ob es alternative Lösemittel dazu bei der Herstellung von Chemikalien gibt.

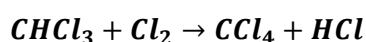
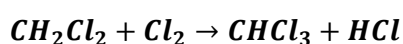
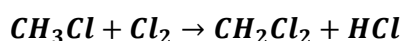
7.4.6.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.6.1.1 Hydrochlorierung von Methanol und weitere Chlorierung

Das Herstellungsverfahren für Chlormethan-Derivate kann in zwei Schritte aufgeteilt werden. Zunächst die Hydrochlorierung von Methanol (CH₃OH) mit Salzsäure (HCl) zu Chlormethan:



und anschließend eine schrittweise Chlorierung zu Dichlormethan (DCM), Trichlormethan und Tetrachlormethan:



Der Chlorbedarf für die jeweiligen Chemikalien ist laut (Ohligschläger et al. 2019) durch die hohe Selektivität der Hydrochlorierung und weiteren Chlorierung und dem Wiedereinsatz von

HCl annähernd stöchiometrisch und liegt bei 0,7 kg Cl / kg CH₃Cl, 0,84 kg Cl / kg CH₂Cl₂, 0,89 kg Cl / kg CHCl₃ und 0,92 kg Cl / kg CCl₄. Bei deren Herstellung gibt es daher kein Chloreinsparpotenzial. Daher wird dies im Folgenden nicht näher betrachtet.

7.4.6.1.2 Chlorierte Methan-Verbindungen als Reagenz und Lösemittel

Verwendet werden die Chlormethan-Derivate meist als Lösemittel, aber auch als Reagenzien wie beispielsweise zur Methylierung von Cellulose sowie als Grundstoffe für die Synthese von fluorierten Kohlenwasserstoffen (Kapitel 7.4.4) oder Silikonen (Kapitel 7.4.7) (Ohligschläger et al. 2019). Der größte Bereich bezogen auf Endanwendungen liegt in Pharmazeutika, gefolgt vom Infrastruktur- und Bausektor, in dem immer häufiger Silikone verwendet werden. Ebenfalls wichtig sind chlorierte Methane in der industriellen Herstellung von Farben und Lacken, wo sie häufig als Lösemittel (LM) verwendet werden (Grand View Research 2020b).

Wird ein Reagenz zur Methylierung verwendet, verliert es (bei vollständiger Umsetzung) die entsprechende Menge Chlor in Form von HCl oder NaCl. Die Art des Nebenproduktes bzw. Abfalls ist dann abhängig vom gewählten Reaktionspfad.

Im Folgenden liegt der Fokus vor allem auf Alternativen zur Methylierung (bzw. Alkylierung) für welche Chlormethan als Reagenz verwendet wird. In der Produktionskette von Silikonen (Kapitel 7.4.7) gibt es bisher keine Alternativen für Chlormethan. Dort wird es zur Erzeugung von Chlorsilanen verwendet, die durch Hydrolyse- und Polymerisationsreaktionen zu den jeweiligen Silikonen umgesetzt werden (Shit und Shah 2013). Die Nutzungsmöglichkeiten von chlorierten Lösemitteln in der (pharmazeutischen) Synthese und von DCM zur chromatografischen Trennung sind praktisch unüberschaubar (s. Kapitel 9.4). Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur einige Reaktionen und Alternativen exemplarisch behandelt. Weitere Alternativen sind in einem aktuellen Review von (Jordan et al. 2021) aufgeführt.

7.4.6.2 Chlorfreie Verfahren und Verfahren mit geringerem Chlorbedarf

7.4.6.2.1 Chlorfreie Alkylierungsreaktionen

Chlormethan wird oft als Reagenz zur Methylierung von anderen Substanzen verwendet. Die hier vorgestellten alternativen Verfahren befinden sich im Labormaßstab und sind noch nicht großtechnisch realisiert worden. Insbesondere die Betrachtung von einzelnen Verfahren in bestimmten Anwendungsfeldern ist bisher nicht möglich, da hierzu keine Daten vorliegen. Dementsprechend können auch keine Aussagen über den Entwicklungsstand der Technik (TRL), die Auswirkungen und Integrationsfähigkeit in Bezug auf bestehende Anlagensysteme oder die Umweltaspekte getroffen werden. Im Folgenden werden daher nur die Funktionsweise der alternativen Reaktionen und die mögliche Vermeidung von Chlor herausgestellt. Für eine detailliertere Betrachtung von Umweltwirkungen sind weitere Forschungsarbeiten nötig.

► Katalytische Alkylierung mit Zinnoxid-Nanopartikeln (SnO₂NP)

Die Alkylierung von Nukleophilen (wie z. B. Alkoholen) gelang (Makowski et al. 2009) mit der Entdeckung der katalytischen Aktivität von Zinnoxid-Nanopartikeln (SnO₂NP). Bei der Synthese der Nanopartikel aus Zinnchlorid (SnCl₄) in Benzylalkohol wurde nahezu der gesamte Alkohol in den entsprechenden Ether umgewandelt. In weiteren Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass die SnO₂NP an der Oberfläche mit Chloratomen funktionalisiert sind. Die Chloratome werden vom Alkohol „ausgeliehen“ wie die Autoren schreiben und das intermediäre Alkylchlorid reagiert mit einem Nukleophil zum Ether weiter. Während die Selektivität zum jeweiligen Ether sehr hoch ist (90–100 %), schwanken die Umsatzraten für ausgewählte Edukte stark (2 % für Cyclohexanol bis 100 % für Benzylalkohol). Die Reaktionstemperatur liegt bei 120–150 °C bei einer Standzeit über mehrere Tage. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass

die Nanopartikel auch für Friedel-Crafts-Alkylierungen geeignet sind und Aromaten wie Benzol, Toluol und Anisol in hohen Ausbeuten mit einem Alkohol umgesetzt werden.

Insbesondere für die Substitution von Benzylchlorid als Benzylierungs-Reagenz ist dieses Verfahren vielversprechend. Die Produktionskapazität für Benzylchlorid in Deutschland beträgt ca. 90.000 t im Jahr und verbraucht etwa 1,3 % der produzierten Chlor-Gesamtmenge (INEOS 2014; Lipper et al. 2017). Ein großer Teil des Benzylalkohols für das katalytische SnO₂NP-Verfahren wird bisher allerdings aus Benzylchlorid gewonnen, sodass die alternative Benzylierung an dieser Stelle noch nicht als chlorfrei bezeichnet werden kann.

Übertragen auf den Ersatz von Chlormethan in Alkylierungs-Reaktionen würde dies bedeuten, Methanol und SnO₂NP an Stelle von Chlormethan zu nutzen, welche dann entsprechende Alkohole (z. B. Cellulose) methylieren. Eine Demonstration dieses Reaktionsweges steht noch aus, da bei aliphatischen Alkoholen die Etherbildung bevorzugt wird. Chlor würde dabei nicht vollständig ersetzt werden, da die Synthese der Nanopartikel aus SnCl₄ erfolgt. Allerdings würde sich die entsprechende Chlormenge von einem stöchiometrischen auf einen katalytischen Bedarf reduzieren. Inwieweit die Nanopartikel regeneriert und recycelt werden können, ist nicht klar. Die Beibehaltung moderater Reaktionstemperaturen (120–150 °C) über lange Zeiträume würden den Prozess allerdings energieintensiv machen.

► **Dimethylcarbonat (DMC) in ionischen Flüssigkeiten im Mikroreaktor**

Dimethylcarbonat (DMC) wurde bereits für die Herstellung von Polycarbonaten als wichtiger Baustein für den Ersatz von Phosgen identifiziert (Kapitel 7.4.2.2.1) und kann ebenfalls als Methylierungsreagenz dienen. Die Reaktivität von DMC unterscheidet sich dabei je nach Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen (90 °C) finden mit Nukleophilen vorrangig Veresterungen statt, bei hohen Temperaturen (>120 °C) reagiert DMC als Methylierungsreagenz unter Bildung von CO₂ und Methanol (Tundo et al. 2016). Diese Reaktionen sind schon länger bekannt, ebenso wie diverse Pfade zur Herstellung von DMC.

Eine Forschungsarbeit (Glasnov et al. 2012) konnte zeigen, dass Methylierungen mit DMC auch mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten als Katalysator in Mikroreaktor-Systemen verlaufen können. Für den Umsatz von DMC mit Indol zu *N*-Methylindol wurde durch die Nutzung von Mikrowellen zur Beheizung Konversionen und Umsätze von 100 % erreicht. Die Reaktionsbedingungen im Mikroreaktor liegen dazu bei 285 °C sowie 150 bar und die Reaktion kann kontinuierlich mit einer Verweilzeit von 3 Minuten im Reaktor und geringen Mengen des Katalysators (2 mol% bezogen auf Indol) durchgeführt werden. Als Katalysator kommt Tributylmethylammonium-methylcarbonat zum Einsatz, das *in situ* aus Tributylamin und DMC generiert wird. Neben Indol sind eine weite Reihe von (aromatischen) Substraten einsetzbar, beispielsweise Amine, Phenole, Thiophenole und Carboxylsäuren, die zu den jeweiligen *N*-, *O*-, und *S*-methylierten Produkten führen (eine Methylierung am aromatischen Kern ist nicht möglich). Diese können insbesondere als Intermediate in pharmazeutischen Synthesen genutzt werden. Durch den kontinuierlichen und gut skalierbaren Prozess, lassen sich somit viele Syntheserouten optimieren. Eine Nutzung von Chlor für die Methylierung entsprechender Substrate wird vollständig vermieden, wenn DMC über eine chlorfreie Route hergestellt wird (Tundo et al. 2016).

► **Review für Methylierungen**

Für Methylierungsreaktionen im Allgemeinen steht eine Vielzahl an Reagenzien zur Verfügung. Viele dieser Reagenzien haben ein hohes Gefahrenpotenzial und dürfen nur unter speziellen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Oft sind sie für die jeweilige Methylierungsreaktion

jedoch unabdingbar. In einem Review hat (Chen 2019) die gängigsten Reagenzien für den Laborbedarf zusammengestellt (teilweise sind weitere Reaktionsschritte nötig, z. B. Reduktion zur Methylgruppe nach Carbonylierung mit Formaldehyd):

1. Trimethyl-orthoformat (TMOF), *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (DMF-DMA), Trimethyl-orthoacetat (TMOA) und *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal (DMA-DMA)
2. *N,N*-Dimethylformamid (DMF)
3. Methanol (MeOH)
4. Essigsäure
5. Dimethylsulfoxid (DMSO)
6. Ameisensäure
7. Formaldehyd
8. Kohlendioxid
9. Peroxide
10. Methylborsäure (MBS)
11. Trimethylboroxin (TMB)
12. Kalium-methyltrifluorborat (MeBF_3K)
13. Weitere Alkyl-Bor-Reagenzien
14. Bis-[(Pinakolat)boryl]-methan
15. Dimethylcarbonat (DMC)
16. Methyljodid (MeI)
17. Methylsulfonate
18. Dimethylsulfat (DMS) und -sulfit (DMSi)
19. Trimethyloxonium-tetrafluorborat (Me_3OBF_4) und Diazomethan (CH_2N_2)
20. Dimethylphosphit, Trimethylphosphit und -phosphat
21. Methyl-Organometalle
22. Boran-Dimethylaminkomplexe mit DMF ($\text{Me}_2\text{NH-BH}_3/\text{DMF}$)

Wie diese Reagenzien hergestellt werden und ob bei deren Produktion chlorierte Zwischenstufen nötig sind, wird an dieser Stelle nicht weiter untersucht. Für eine „chlorfreie Methylierung“ dürften allerdings keine chlorierten Zwischenstufen für die Herstellung der Reagenzien und keine chlorierten Lösemittel zum Einsatz kommen.

7.4.6.3 Alternative Lösemittel

Um zu verstehen, wie hoch der Anteil chlorierter Lösemittel in der medizinisch-pharmazeutischen Forschung liegt, haben (Jordan et al. 2021) eine Untersuchung der eingesetzten LM in den Publikationen eines Journals (*J. Med. Chem.*) durchgeführt. Für das Jahr 2009 wurden in 129 Studien insgesamt 3.282 Reaktionen gefunden. Chlorierte Lösemittel machten 19 % aller eingesetzten Lösemittel aus; an erster Stelle Dichlormethan (DCM) mit insgesamt 18 % aller LM. Dieselbe Untersuchung im Jahr 2019 zeigte eine Reduktion chlorierter Lösemittel um 1 %, weiterhin mit DCM an erster Stelle (17 %). Unter den Top 25 der eingesetzten Lösemittel fanden sich ausschließlich organische LM, Wasser war nicht darunter.

Natürlich müssen für die Auswahl eines Lösemittels verschiedene Kriterien herangezogen werden (s. Kapitel 9.4). Darunter ist vor allem die Eignung hinsichtlich technischer Kriterien wie Kompatibilität mit dem Prozess und der Fähigkeit eingesetzte Stoffe zu lösen. Aber auch gesundheitliche und sicherheitstechnische Aspekte spielen eine wichtige Rolle. Darüber hinaus soll das eingesetzte LM eine ausgewogene Balance zwischen gesellschaftlichem Nutzen des Produkts, den entstehenden Umweltwirkungen und ökonomischen Kosten besitzen. In ihrer Studie gehen (Jordan et al. 2021) auf Alternativen zu chlorierten Lösemitteln für insgesamt 29 verschiedene Reaktionen und auch Separationstechniken wie z. B. der Chromatographie ein.

Diese sollen hier nicht alle im Detail ausgeführt, sondern stattdessen ein konkretes Beispiel diskutiert werden. Um die Auswahl eines passenden Lösemittels zu erleichtern, wurden in der Vergangenheit zudem einige Tools entwickelt. Eines ist beispielsweise das ACS Solvent Selection Tool⁵⁸, in dem verschiedene Reaktionsparameter eingegeben werden können und damit die Auswahl geeigneter Lösemittel für eine Reaktion eingeschränkt wird.

► Eintopf-Synthese von Rifamycin S ohne Chloroform

Rifamycin (Rif) S ist ein Vorläufermolekül zur Synthese verschiedener Antibiotika und wird aus Rifamycin B hergestellt. Die derzeit übliche Synthese enthält zwei Verfahrensschritte unter stark sauren Reaktionsbedingungen und dem Einsatz von Chloroform als Lösemittel. Der erste Schritt des industriellen Prozesses ist eine Fermentation, die einen Bakterienstamm (*Amycolatopsis mediterranei*), Stickoxide und Schwefelsäure zur Herstellung von Rif O nutzt. Dieses wird in einem zweiten Schritt mit Salzsäure (pH <1) zu Rif S hydrolysiert.

Als alternative Route haben (Löw et al. 2015) eine einstufige Reaktion in Methanol entwickelt, die auf die Verwendung von Chloroform verzichtet und unter mildereren Bedingungen abläuft. Dabei werden Methanol als Lösemittel und Ammoniumpersulfat (APS) als Oxidationsmittel verwendet. Die Konzentration von Rif S bleibt während der Reaktion sehr gering. Es existieren zwei Verfahrensvarianten:

1. Rif B wird in einer 37,5 vol.-%igen MeOH-Lösung mit Wasser umgesetzt.
2. Rif B wird mit Ethylacetat extrahiert und als Feststoff in einer 99%igen MeOH-Lösung umgesetzt.

Die Ausbeuten liegen mit 70 % bzw. 68 % etwas unterhalb der Ausbeute von 78 %, die im kommerziellen Verfahren erreicht wird, während die Produktkonzentration von 1,9 g / L im industriellen Prozess auf 62,5 g / L in der zweiten Verfahrensvariante gesteigert wird. Gleichzeitig wird die Reaktionszeit im Batch-Verfahren von 5,8 Stunden auf 4 bzw. 0,3 Stunden verkürzt, sodass eine deutlich höhere zeitliche Ausbeute erreicht werden kann. Insbesondere der zweite Verfahrensablauf eignet sich gut für eine Hochskalierung, da hohe Raum-Zeit-Ausbeuten von 189 g pro Liter und Stunde erreicht werden, im Gegensatz zu 0,33 g pro Liter und Stunde im kommerziellen Prozess.

Zusammenfassend können durch den Einsatz des neuen Verfahrens große Mengen chlorierter Lösemittel eingespart und damit Abfälle verringert werden. Die Reaktion läuft unter mildereren Reaktionsbedingungen ab, sodass der Einsatz von gefährlichen Substanzen wie Salz- und Schwefelsäure sowie Stickoxiden vermieden wird. Durch die höhere Produktkonzentration werden Energieaufwendungen für die Abtrennung vom Lösemittel reduziert. Gleichzeitig führt die kürzere Reaktionsdauer zu einer effizienteren Nutzung der Anlagenkomponenten.

7.4.6.4 Fazit

Für chlorfreie Alkylierungsreaktionen wurden zwei Beispiele betrachtet, die beide noch nicht in der Produktion von Chemikalien eingesetzt werden (kleine TRL): die Alkylierung mit SnO₂-Nanopartikeln und über Dimethylcarbonat (DMC). SnO₂NPs sind aus zwei Gründen nicht chlorfrei: Zunächst, weil für deren Synthese SnCl₄ genutzt wird, dieses als Katalysatorbestandteil jedoch mengenmäßig zu vernachlässigen ist. Des Weiteren, weil der im Beispiel betrachteten Benzylierung eine Synthese von Benzylalkohol aus Benzylchlorid vorausgeht. Ob in der Alkylierungsreaktion entstehendes HCl oder NaCl wiederverwendet wird, kann in der aktuellen Entwicklungsphase nicht abgeschätzt werden. Die Alkylierung mit DMC ist dagegen chlorfrei,

⁵⁸ ACS: American Chemical Society; <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/research-innovation/tools-for-green-chemistry/solvent-tool.html> (Zuletzt aufgerufen am 29.04.21)

sofern DMC über chlorfreie Syntheserouten erzeugt wird. Zu entsprechenden Umweltwirkungen der beiden Verfahren liegen bisher keine Informationen vor. Eine Vielzahl weiterer Methylierungsmittel werden in der Literatur genannt (Chen 2019).

Das Fallbeispiel für den Verzicht chlorierter Lösemittel zeigt einen völlig neuen Syntheseweg für die Substanz Rifamycin S mit mehreren weiteren Vorteilen auch hinsichtlich Umweltaspekten. Ob das Verfahren schon industriell genutzt wird, ist nicht bekannt.

Tabelle 116: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von chlorierten Methan-Derivaten und Rifamycin S.

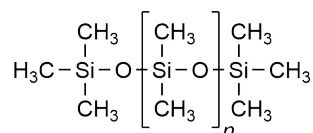
Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
SnO ₂ NP-Alkylierung	✗	?	?	✗
DMC-Alkylierung	✓	-	?	✗
Rifamycin S ohne Chloroform	✓	?	✓	?

7.4.7 Silikone

7.4.7.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

Silikone bzw. Silikongummis gehören zu den Elastomeren und sind synthetische, gummiartige Materialien basierend auf dem Element Silicium. Dabei handelt es sich um polymere Strukturen, deren Hauptkette aus alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen besteht und durch organische Restgruppen funktionalisiert wird. Die einfachste und häufigste Struktur ist das Polydimethylsiloxan (PDMS) mit der Methylgruppe (-CH₃) als funktioneller Gruppe (Abbildung 78). Silikone kombinieren organische und anorganische Eigenschaften und durch die höhere Bindungsstärke der Si-O-Bindung im Vergleich zur C-C-Bindung besitzen sie oft verbesserte Eigenschaften gegenüber den organischen Elastomeren. Dazu zählen unter anderem die Hitzebeständigkeit, chemische Stabilität, elektrische Isolierfähigkeit, Abriebresistenz, Wetter- und Ozonbeständigkeit. Aus diesem Grund finden Silikone Anwendung in praktisch allen technischen Bereichen, wo sie herkömmliche petrochemische Produkte ablösen, beispielsweise in Luft- und Raumfahrt, der Automobilindustrie aber auch im Haushalt (Noll 2012).

Abbildung 78: Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS) mit n Wiederholungseinheiten.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Seit ihrer Entdeckung und großtechnischen Realisierung werden Silikonmonomere im Müller-Rochow-Verfahren hergestellt. Dies sind vor allem Chlorsilane, welche in einem zweiten Schritt mit Wasser hydrolysiert und im dritten Schritt polymerisiert werden (Warrick et al. 1979).

Die Synthese der Chlorsilane erfolgt aus Silicium und Chlormethan (Kapitel 7.4.5). Das pulverförmige Silicium wird in einem Wirbelschichtreaktor mit gasförmigem Chlormethan zusammengebracht, welches das Pulver von unten durchströmt. Die Reaktionstemperaturen liegen bei 250–350 °C und der Druck bei 1–5 bar. Als Katalysator wird meist Kupfer verwendet. Bei der Reaktion bildet sich eine Mischung verschiedener Chlorsilane, darunter Dimethyldichlorsilan als Hauptprodukt mit einem Anteil von 70–90 % sowie

Methyltrichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Tetrachlorsilan und Tetramethylsilan als nutzbare Nebenprodukte. Die Reaktionsprodukte werden im Anschluss durch Destillation voneinander getrennt (Noll 2012).

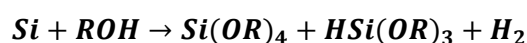
Zur Hydrolyse wird Dimethyldichlorsilan mit Wasser umgesetzt, wobei sich lineare Oligomere mit 20–50 Wiederholungseinheiten und zyklische Strukturen mit 3–5 Einheiten bilden. Als Nebenprodukt entsteht Salzsäure, welche idealerweise zur Herstellung von Chlormethan zurückgeführt wird (siehe Kapitel 7.4.5). Die so erzeugten Hydroxysilane werden im Anschluss zu länger-kettigen Strukturen polymerisiert. In der Kondensationsreaktion wird Wasser freigesetzt und das rohe Polymer erhalten. Dieses kann durch Quervernetzung (Vulkanisierung) weiter behandelt und das fertige Silikon mit den gewünschten Eigenschaften erzeugt werden (Shit und Shah 2013).

In dieser Prozessstruktur muss Chlor nicht in elementarer Form erzeugt werden. Es reicht der Einsatz in Form von Salzsäure zur Synthese von Chlormethan durch Hydrochlorierung mit Methanol. Dementsprechend wird der Herstellung von Silikonen kein primärer Chlorbedarf zugerechnet. In der Hydrolyse des Chlorsilans wird HCl frei, das recycelt werden kann und damit ein geschlossener Kreislauf entsteht. Bei den derzeitigen großen HCl-Mengen ist eine stoffliche Nutzung gegenüber einer Neutralisierung und Entsorgung von NaCl zu bevorzugen. Die Firma WACKER betreibt in Deutschland an den Standorten Burghausen und Nünchritz ein solches Recycling in einer integrierten Produktionsanlage. Dabei wird eine HCl-Recyclinggrad von 93–96 % erreicht (WACKER 2016a).

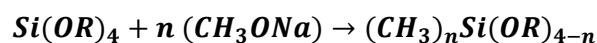
7.4.7.2 Chlorfreie Verfahren

Für die Produktion von Silikonen gibt es bislang keine chlorfreien Alternativen, die im Labormaßstab umgesetzt werden konnten. Ein theoretisches Konzept sieht die Verknüpfung von drei Reaktionen vor: Zunächst die Synthese von Alkoxysilanen aus Silicium und Alkoholen, eine Alkylierung mit Natriumalkoholaten und eine abschließende Hydrolyse mit Hilfe von Essigsäure (Tundo et al. 2016).

Die Schwierigkeit in der ersten Reaktionsstufe ist die hohe Selektivität zu Trialkoxysilanen bei Verwendung von Methanol und Ethanol als Reaktionspartner. Die Reaktion von Silicium mit Alkoholen verläuft unter der Bildung von Tetraalkoxysilanen, Trialkoxysilan und Wasserstoff:



Für die zweite Reaktionsstufe werden vor allem Tetraalkoxysilane benötigt. Zur selektiven Erzeugung der Dimethyl-dialkoxysilane mit Natriummethanolat, dem zweiten Reaktionsschritt, sind bisher keine erfolgreichen chlorfreien Synthesen bekannt.



Die Hydrolyse von Dimethyl-dialkoxysilanen in Essigsäure zur Herstellung der Oligomere und Polymere wie PDMS als abschließender Schritt ist hingegen gut erforscht (Tundo et al. 2016).



Ein genauerer Blick auf die verwendeten Substanzen zeigt, dass auch diese Synthese nicht ohne Chlor auskommt. Natriummethanolat wird durch die Reaktion von Methanol mit elementarem Natrium gewonnen. Natrium wiederum wird durch Schmelzflusselektrolyse aus Natriumchlorid gewonnen. Dies ist ein elektrochemisches Verfahren, bei dem NaCl zu Natrium und Chlor gespalten wird. Chlor fällt in diesem Fall als Nebenprodukt an und würde somit nicht vermieden, sondern zusätzlich erzeugt werden. Für eine Wiederholungseinheit des Dimethylsilans (DMS) werden zwei Moleküle Natriummethanolat und demnach Natrium benötigt. Das bedeutet, dass pro Wiederholungseinheit DMS je ein Molekül Chlor erzeugt wird. Je nach Selektivität bei der

Reaktion zum Dimethyl-dialkoxysilan könnte die Menge der verwendeten/erzeugten Chloräquivalente die der herkömmlichen Synthese übersteigen. Die Herstellung von elementarem Silicium beruht ebenfalls auf Verfahren, in denen Chlor zum Einsatz kommt.

Der Vollständigkeit halber werden an dieser Stelle noch die Reagenzien für den Vulkanisierungsprozess genannt, der sich unabhängig von der Verfahrensvariante zur Herstellung von Roh-Silikon an diese anschließt. Für die Vernetzung der Polymere untereinander (engl.: crosslinking) kommen in der Regel Peroxide zum Einsatz. Diese Crosslinker beinhalten häufig Chlor (z. B. Di-(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid) um die gewünschte Reaktivität zu erreichen, sind aber nicht Bestandteil des fertigen Silikons. Einige Firmen haben bereits angekündigt ihren Crosslinking-Prozess chlorfrei zu gestalten, z. B. die „BIW Isolierstoffe GmbH“ (2020). Auch die Firma Hoffmann Mineral GmbH hat einen chlorfreien Crosslinker entwickelt, die Silikone zeigen ähnliche und teils bessere Eigenschaften als die Pendanten mit chlorhaltigen Crosslinkern (Holzmayr und Oggermüller 2020). Insgesamt ist hier bereits eine große Bandbreite chlorfreier Vulkanisierungsreagenzien vorhanden (PERGAN GmbH 2021). In Bezug auf die hergestellte Silikonmenge und dem Produktionsvolumen der Chlormethane bzw. Chlorsilane fallen die Crosslinker allerdings nicht ins Gewicht.

7.4.7.3 Fazit

Die konventionelle Herstellung von Silikonen bzw. PDMS beruht auf Verfahren, welche Chlor nutzen. Alternative Verfahren existieren bisher nicht und sind nur als theoretische Konzepte publiziert (TRL 0). Auch diese Konzepte sind nicht chlorfrei: pro Wiederholungseinheit des produzierten Silans wird ein Molekül Chlor als Nebenprodukt der Natriumherstellung gebildet. Umweltwirkungen der alternativen Konzepte können bisher nicht beschrieben werden.

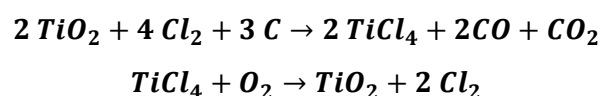
Tabelle 117: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Silikonen.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
Synthese via Alkoxysilanen	✘	-	?	✘

7.4.8 Titandioxid

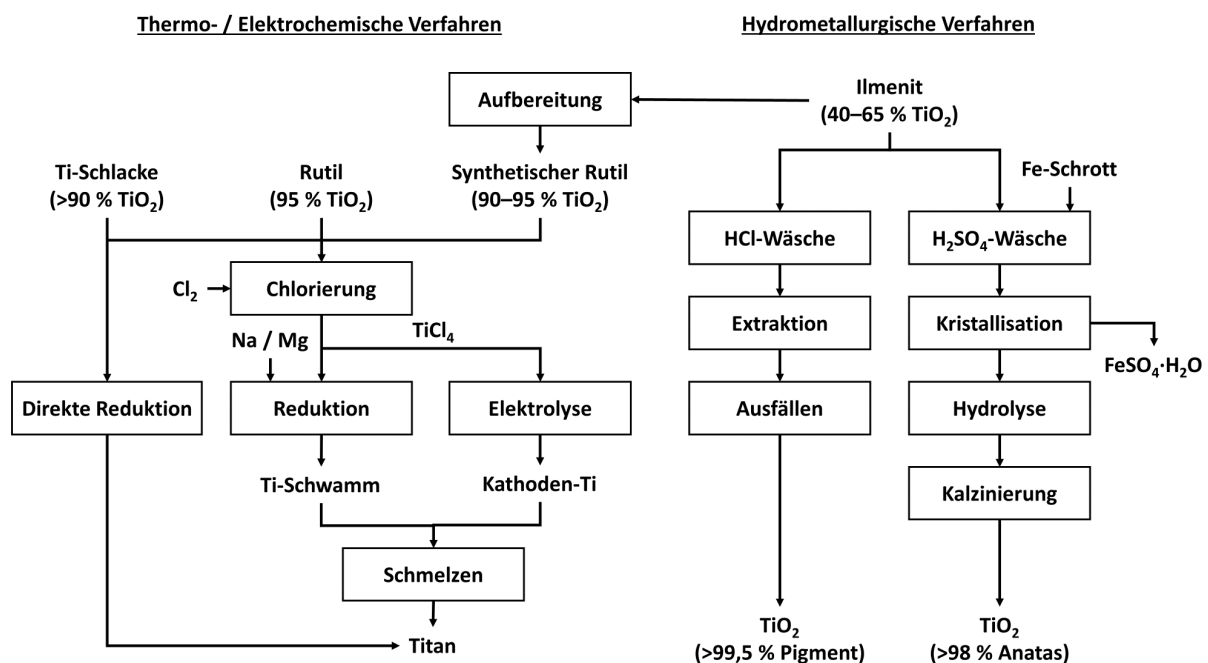
Titandioxid (TiO₂) gehört zu den Übergangsmetalloxiden und wird hauptsächlich als weißes Pigment in Farben, Lacken und in der Papierindustrie, aber auch als Lebensmittelzusatzstoff, als Trennmittel und in Kosmetika, z. B. als UV-Blocker in Sonnencremes verwendet. Zudem ist es Ausgangsmaterial für die Herstellung von metallischem Titan, das jedoch nur in geringen Mengen produziert wird.

Als Ressourcen für TiO₂ kommen verschiedene titanhaltige Mineralien in Frage, darunter hauptsächlich Rutil mit einem TiO₂-Gehalt von ca. 95 %, Ilmenit, ein eisenhaltiges Mineral (FeO·TiO₂) mit einem TiO₂-Gehalt von 40–65 % und synthetischer Rutil, der aus der Aufbereitung von Ilmenit durch Reduktion des Eisengehalts gewonnen wird. Für die Aufbereitung von Ilmenit zu synthetischem Rutil stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die entweder Schwefelsäure (Becher-Prozess, Kataoka-Prozess), Salzsäure (Murso-Prozess, Laporte-Prozess, Benelite-Prozess, Austpac-Prozess) oder Chlor (Dunn-Prozess) zum Auslaugen verwenden (Zhang et al. 2011). Die Rückgewinnung von Chlor im Dunn-Prozess verläuft z. B. über folgende Reaktionsgleichung (LVIC-S BREF 2007):



Für jedes der Mineralien stehen verschiedene geeignete TiO₂-Produktionsverfahren zur Verfügung. Dabei haben sich grob eingeteilt drei Verfahren etabliert: Thermochemische, elektrochemische und hydrometallurgische Verfahren. Eine Übersicht ist in Abbildung 79 dargestellt. Detaillierte Prozessbeschreibungen des Chloridverfahrens und des Sulfatverfahrens sowie Umweltaspekte sind in einem Review von (Zhang et al. 2011) sowie dem (LVIC-S BREF 2007) aufgeführt. Als alternative Techniken werden alkalische Verfahren auf Basis von (Fang et al. 2015; Middlemas et al. 2013; Xue et al. 2009) betrachtet.

Abbildung 79: Übersicht und schematischer Prozessverlauf für die Produktion von Titan und TiO₂.



Quelle: Nach (Zhang et al. 2011).

In Deutschland wurde 2017 eine Menge von ca. 416 kt TiO₂ hergestellt (PRODCOM 2021). Das Chloridverfahren (HCl-Wäsche von Ilmenit) macht dabei etwa 35 % bezogen auf die produzierte Gesamtmenge aus. Bei einem Chlorbedarf von 201 kg Cl₂ / t TiO₂ werden etwa 30 kt Chlor für die Herstellung von Titandioxid verbraucht (LVIC-S BREF 2007). Dies sind weniger als 1 % des Chlorbedarfs in Deutschland.

7.4.8.1 Verfahren unter Verwendung von Chlor

7.4.8.1.1 Alkalische Waschverfahren

Ein alkalisches Verfahren wurde an der Chinese Academy of Science (CAS) entwickelt und sieht die Produktion von TiO₂ aus Titan-Schlacke mit Kalium- oder Natriumhydroxidlösungen vor (Xue et al. 2009). Ilmenit wird in konzentrierter KOH- oder NaOH-Lösung zersetzt und ein Mineral mit hohem Titangehalt gewonnen:



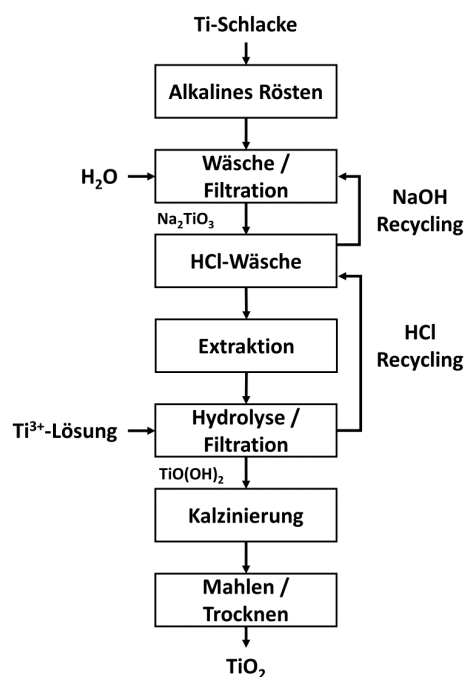
Kaliumtitanat (K₄Ti₃O₈) wird anschließend in saurer Lösung mit HCl bei pH 2,0 und Raumtemperatur (25 °C) für 60 Minuten hydrolysiert. Die wässrige TiO₂-Phase wird bei 400 °C kalzinieren und TiO₂ mit einer Reinheit von 99,3 % gewonnen. Aus dem Ausgangsmaterial werden auf diese Weise insgesamt 95–98 % des Titans extrahiert. Im Gegensatz zu den herkömmlichen sauren Waschverfahren sind die Reaktionsbedingungen relativ mild. Dies führt zu einem

vergleichsweise niedrigen Energiebedarf bei gleichzeitig hohen Extraktionsraten und Ausbeuten. Die alkalische Wäsche von Ilmenit bzw. Titan-Schlacke befindet sich allerdings noch im Labormaßstab (TRL 1–2, Stand 2013) (Wang et al. 2013; Zhang et al. 2011).

7.4.8.1.2 Alkalisches Rösten von Titan-Schlacke (ARTS-Prozess)

Der ARTS-Prozess (engl.: alkaline roasting of titanium slag) ist ein neues Verfahren, das darauf abzielt den Energiebedarf und die CO₂-Emissionen aus der TiO₂-Gewinnung zu reduzieren. Es wurde von (Fang et al. 2015; Middlemas et al. 2013) entwickelt und patentiert und befindet sich auf TRL 1–2 (Stand 2015). Ein vereinfachtes Prozessschema ist in Abbildung 80 gezeigt. Das Grundprinzip basiert darauf, dass eine Titan-Schlacke mit hohem Titangehalt mit NaOH bei 500 °C zu Na₂TiO₃ reagiert. Unlösliche Stoffe werden ausgewaschen und abdekantiert bzw. filtriert und überschüssige NaOH-Lösung recycelt. Im nächsten Schritt wird Na₂TiO₃ in 5-molarer (5 M) Salzsäure gelöst und mit einer Aminlösung (Alamin 336: Tri-octyl/decylamin) überschüssiges Eisen extrahiert. Die überbleibende Titan-Lösung wird unter Rühren erhitzt und TiO(OH)₂ ausgefällt, welches anschließend zu TiO₂ kalziniert, gemahlen und getrocknet wird.

Abbildung 80: Vereinfachtes Prozessschema des ARTS-Verfahrens zur Herstellung von TiO₂.



Quelle: Nach (Middlemas et al. 2013).

7.4.8.2 Chlorfreie Verfahren

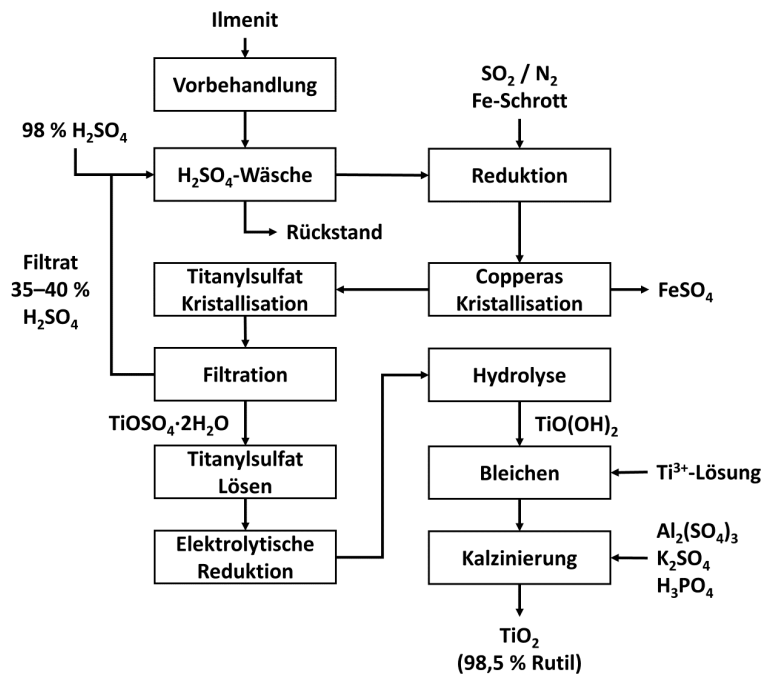
7.4.8.2.1 Sulfatverfahren

Das klassische Sulfatverfahren ist ein etablierter Prozess und macht ca. 65 % des in Deutschland produzierten TiO₂ aus. Detaillierte Angaben sind im (LVIC-S BREF 2007) aufgeführt.

Eine alternative Variante nutzt statt einer Extraktion mit organischen Lösemitteln einen Kristallisationsvorgang. Dort wird Titanyl-sulfat (TiOSO₄) auskristallisiert, abgetrennt, resolvisiert und anschließend hydrolysiert und kalziniert. Im Vergleich mit dem Extraktionsverfahren ist die Kristallisation einfacher und günstiger durchzuführen, die Reinheit liegt jedoch nur bei 97 % (Roche et al. 2005). Beide Verfahren wurden bereits von BHP Billiton im Pilotmaßstab etabliert (TRL 3–4), allerdings gibt es keine Angaben zum aktuellen Betrieb und Produktionskapazitäten (Zhang et al. 2011).

Die Anwesenheit von Titanylsulfat-Partikeln im alternativen Verfahren beschleunigt den Kristallisationsprozess und führt zu einem Ausfällen von TiOSO_4 aus der Waschlösung. Dieses kann durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit einer H_2SO_4 -Konzentration von 35–40 % zurückgeführt werden. Gleichzeitig kristallisierendes Eisen(II)sulfat wird abgetrennt und Rückstände durch geeignete Reduktionsmittel wie Titan(III)lösungen, SO_2 oder Eisenschrott entfernt. Durch Additive im Kalzinationsprozess (Aluminiumsulfat, Kaliumsulfat, Phosphorsäure) kann das Wachstum und die Größe der entstehenden Rutil-Partikel präzise gesteuert werden (Abbildung 81). TiO_2 wird mit einer Reinheit von $98,5 \pm 0,5 \%$ gewonnen (Stuart et al. 2010).

Abbildung 81: Prozessschema der fortgeschrittenen TiO_2 -Herstellung im Sulfatverfahren.



Quelle: Nach (Stuart et al. 2010).

7.4.8.3 Technische Parameter und Rohstoffbedarf

Ein Überblick über die wichtigsten Charakteristika der herkömmlichen Verfahren und des ARTS-Prozesses ist in (Middlemas et al. 2013) gegeben (Tabelle 118).

Tabelle 118: Technische Parameter – Vergleich der herkömmlichen Chlorid- und Sulfatverfahren und dem neuartigen ARTS-Prozess.

Parameter	Sulfatverfahren	Chloridverfahren	ARTS-Prozess
Feedstock	Ilmenit / Schlacke	Rutil (synthetisch oder natürlich) / Schlacke	Schlacke
Prozesstemperatur	Wäsche: 140–180 °C Kalzinierung: 650–1.000 °C	Chlorierung: 900–1.000 °C Oxidation: >1–500 °C	Rösten: 550 °C Kalzinierung: 650–950 °C
Partikelbildung	Hydrolyse	TiCl_4 Oxidation	Hydrolyse
Reagenz	H_2SO_4	Cl_2	NaOH / HCl
Regeneration der Reagenzien	Verdampfen	Cl_2 Rückführung	Chlor-Alkali-Elektrolyse

Parameter	Sulfatverfahren	Chloridverfahren	ARTS-Prozess
Aufbereitung	Kristallisation	Destillation	Extraktion
Operationsmodus	Batch	Kontinuierlich	Kontinuierlich

Quelle: (Middlemas et al. 2013).

Im (LVIC-S BREF 2007) sind Rohstoffbedarfe des Chlorid- und Sulfatverfahrens angegeben. Eine Unterteilung in einzelne Rohstoffe und Prozessschritte ist gegeben, allerdings stammen die Daten aus dem Jahr 1999 und sind daher eventuell nicht mehr aktuell. Der in (Middlemas et al. 2013) beschriebene ARTS-Prozess besitzt keine detaillierten Angaben zu Rohstoffbedarfen. Für die Produktion von 1 kg TiO₂ wird ein Bedarf von 1,31 kg Titan-Schlacke angegeben. Für den Röstungsprozess werden 1,96 kg NaOH benötigt, die aus der Regeneration stammen, ein Frischbedarf ist nicht angegeben. Für die Säurewäsche werden 1,41 kg Chlorwasserstoffgas benötigt, die ebenfalls aus der Regeneration stammen.

7.4.8.4 Vergleich der Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Die Art und Menge eingesetzter Rohstoffe der Verfahren ist im (LVIC-S BREF 2007) gegeben. Für das Sulfatverfahren mit Ilmenit werden die meisten Erze benötigt, das Chloridverfahren mit Rutil benötigt weniger Rohmaterial. Der ARTS-Prozess mit Titan-Schlacke liegt dazwischen.

Alle Prozesse benötigen weitere Hilfsstoffe wie Säuren, Laugen, Reduktionsmittel und spezielle Chemikalien. Insbesondere der Bedarf an Schwefelsäure und Calciumcarbonat im Sulfatverfahren ist hoch.

In allen Prozessen kann Chlor bzw. Schwefelsäure, NaOH und HCl weitestgehend im Kreislauf geführt werden. In Deutschland sind bereits alle existierenden Anlagen zur Produktion von TiO₂ auf ein größtmögliches Säurerecycling umgestellt (LVIC-S BREF 2007) und erreichen damit deutliche Umweltentlastungen.

Direkte und indirekte Emissionen

Detaillierte Prozessemissionen in Luft, Wasser und Böden für das Chlorid- sowie Sulfatverfahren sind im (LVIC-S BREF 2007) angegeben. Dort ist zudem eine LCA-Studie aufgeführt, welche das Chlorid- und das Sulfatverfahren vergleicht. Die von (Reck und Richards 1997) durchgeführte Studie vergleicht sechs Varianten der Verfahren mit unterschiedlichen Aufbereitungstechniken und Rohstoffen.

SO_x-Emissionen in die Luft liegen für beide Verfahren zwischen 0,05 und 0,1 kg SO_x / kg TiO₂. Für das Sulfatverfahren können Emissionen in die Luft (SO_x) und ins Wasser (Säuren, Schwermetalle) durch Aufbereitung nach EU-Standard oder BVT deutlich gesenkt werden, während die Menge fester Abfallstoffe stark zunimmt.

CO₂-Emissionen könnten laut einer LCA-Studie durch das ARTS-Verfahren gesenkt werden (Middlemas et al. 2015). Hier sind die Hauptemissionen den energieintensiven Prozessschritten der Schlackenherstellung und dem Kalzinieren zuzuordnen. Mit 7,5 kg CO₂ / kg TiO₂ liegen die Emissionen deutlich unterhalb denen des Chloridverfahrens mit ca. 9 kg CO₂ / kg TiO₂ und des Sulfatverfahrens mit ca. 12 kg CO₂ / kg TiO₂. Die Emissionen entstehen hauptsächlich aus der Verbrennung von Kohle und Erdgas für die Energieerzeugung, wobei Kohle einen etwas höheren Beitrag zu den Gesamtemissionen des ARTS-Prozesses liefert.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die festen Abfallmengen im Sulfatverfahren entstehen vor allem durch die Neutralisation der Schwefelsäure. Die Bandbreite liegt zwischen 0,5 kg Abfall pro kg TiO₂ (keine Neutralisation) und 5,3 kg Abfall pro kg TiO₂ (vollständige Neutralisation nach BVT). Wird Titanschlacke oder synthetischer Rutil als Ausgangsstoff im Chloridverfahren genutzt, so entstehen zusätzliche Abfälle durch die Aufbereitung der Erze. Abfallmengen im Chloridverfahren entstehen durch eisenhaltige Nebenprodukte. Diese werden meist genutzt, um alte ungenutzte Minen aufzufüllen. Die Abfallmengen liegen zwischen 1,1 und 6,9 kg pro kg TiO₂ (LVIC-S BREF 2007).

Das alternative ARTS-Verfahren zielt auf die Reduktion von Abfällen durch Recycling von HCl und NaOH. In (Middlemas et al. 2015) sind allerdings keine Angaben zur Art und Menge von Abfällen aufgeführt.

Energieeinsatz und -effizienz

Ein Vergleich des Energiebedarfs des ARTS-Prozesses mit den herkömmlichen Chlorid- und Sulfatverfahren wurde ebenfalls von (Middlemas et al. 2015) durchgeführt. Das ARTS-Verfahren hat demnach einen kumulierten Energieaufwand (KEA) von 93 MJ / kg TiO₂, wobei das Erzeugen der Titan-Schlacke und die Regeneration von HCl und NaOH mit je einem Drittel den größten Energiebedarf aufweisen. Etwa die Hälfte der Prozessenergie wird in der Betrachtung durch Kohle bereitgestellt, die andere Hälfte aus Erdgas. Im Vergleich mit dem Chloridverfahren (ca. 110 MJ / kg TiO₂) basierend auf Titan-Schlacke benötigt das ARTS-Verfahren weniger Energie. Dennoch bleibt das Sulfatverfahren mit Ilmenit der Prozess mit dem geringsten Energiebedarf (79 MJ / kg TiO₂).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Die Art der gefährlichen Stoffe ist in allen betrachteten Verfahren ähnlich. Hauptsächlich kommen ätzende Säuren und Laugen zum Einsatz, im Falle des Chloridverfahrens auch giftiges Chlorgas. Im ARTS-Verfahren kann zumindest der Einsatz von Chlor auf die Nutzung von Salzsäure vermindert werden. Eine weitere Verminderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe kann durch die gezielte Auswahl entsprechender Hilfsstoffe und Chemikalien mit geringeren Gefahrenpotenzialen erzielt werden.

7.4.8.5 Fazit

Betrachtete Herstellungsverfahren für Titandioxid sind insbesondere das Chloridverfahren, das Sulfatverfahren, die alkalische Wäsche und das ARTS-Verfahren. Während das Sulfat- und Chloridverfahren die beiden etablierten Herstellungstechniken sind, besitzen die alkalische Wäsche und der ARTS-Prozess durch ihre Neuartigkeit derzeit noch keine Potenziale für den industriellen Einsatz. Interessanterweise wurde das Chloridverfahren entwickelt, um Umweltbelastungen durch das Sulfatverfahren zu minimieren. Im Chloridverfahren wird eingesetzte Salzsäure zudem im Prozess zurückgeführt und kann (als Nebenprodukt) aus anderen Prozessen herangezogen werden. Die beiden neuartigen alkalischen Verfahren nutzen ebenfalls Salzsäure zur Hydrolyse, welches in großen Teilen recycelt wird. Eine Chlorvermeidung ist daher nicht gegeben. Während Umweltentlastungen durch die alkalische Wäsche noch nicht untersucht wurden, können für den ARTS-Prozess laut (Middlemas et al. 2015) geringere CO₂-Emissionen und Energieverbräuche ausschlaggebend für die weitere Entwicklung sein.

Tabelle 119: Bewertung der alternativen Verfahren für die Produktion von Titandioxid.

Verfahren	Chlorvermeidung	Recycling	Umweltentlastung	TRL >6
Alkalische Wäsche	✘	✔	?	✘
ARTS-Prozess	✘	✔	✔	✘

7.5 Ansätze für zukünftige Techniken hinsichtlich der Vermeidung von Chlor

Neben den bereits betrachteten Ansätzen und Verfahren existieren weitere Techniken, die einen Einsatz von Chlor teilweise oder sogar vollständig vermeiden. Diese Techniken sind oft nicht nur einem einzelnen Produkt zuzuordnen und daher breit anwendbar und leichter in bestehende Prozesse zu etablieren. Allerdings befinden sich solche Techniken häufig auf einem niedrigen Entwicklungsstand, bzw. müssen für den Einsatz in einem bestimmten Prozess erst entsprechend angepasst und integriert werden. Im Folgenden sind einige Beispiele aufgeführt, die ein Potenzial hinsichtlich der Vermeidung von Chlor aufweisen können und allgemein auf weitere Problemstellungen anwendbar sind.

7.5.1 Neue Katalysatoren

Viele neue Verfahren haben gemeinsam, dass neuartige Katalysatoren zum Einsatz kommen, welche bisher unbeschreibbare Reaktionspfade eröffnen. Dadurch erweitern sich die Möglichkeiten Produkte über bestimmte Zwischenstufen oder auch durch die Direktsynthese ohne weitere Nebenprodukte herzustellen. Dies soll am Beispiel der Synthese von Epichlorhydrin (s. Kapitel 7.4.3) näher erläutert werden.

Beide bisher etablierten Verfahren, die Synthese aus Allylchlorid sowie die Synthese ausgehend von Glycerin, verlaufen über die Zwischenstufe Dichlorpropanol. Dies erfordert den Einsatz von weiterem Chlor bzw. HCl, welches bei der Reaktion zum Produkt als NaCl-Abfall wieder austritt. Einer der bereits vorgestellten Ansätze ist eine direkte Oxidation von Allylchlorid zu ECH durch neuartige Titan-Silikalith-Katalysatoren mit Wasserstoffperoxid zu ermöglichen (Wang et al. 2007a). Eine gezielte Synthese der Katalysatoren mit den gewünschten Eigenschaften wird im Labormaßstab erforscht (Wang et al. 2012) und mittlerweile auch das Anlagendesign sowie thermodynamische und kinetische Parameter der ECH-Synthese modelliert (Wang et al. 2018). Dieser Prozess vermeidet zwar den weiteren Einsatz von Chlor, allerdings nicht die Chlorierung von Propylen zu Allylchlorid, bei der ebenfalls HCl erzeugt wird (vgl. Abbildung 70).

Auch bei der Glycerinroute muss HCl eingesetzt werden um Dichlorpropanol zu erzeugen, welches anschließend mit NaOH versetzt wird und entstehendes Salz als Abfall entsorgt werden muss. Der stöchiometrische Einsatz der Säuren und Basen bleibt das bestehende Problem. Ein von (Lari et al. 2018) entwickeltes Verfahren (TRL 1) für die Herstellung von ECH durch basische Festphasenkatalyse könnte eine Lösung dafür darstellen. Dort werden Hydrotalkit-ähnliche Magnesium- und Aluminiumoxide als feste Katalysatoren verwendet, an denen Dichlorpropanol in der Gasphase zu ECH reagiert. Während der Dehydrochlorierung nimmt der Katalysator HCl auf, welches durch Erhitzen freigesetzt und der Katalysator regeneriert werden kann. HCl kann anschließend in den ersten Chlorierungsschritt zurückgeführt werden, wodurch ein geschlossener Chlorkreislauf entsteht und keine Chlorüberschüsse mehr benötigt werden. Daraus resultiert eine drastische Verbesserung der Atomökonomie auf nahezu 100 % und eine Vermeidung von Salz als Abfallprodukt. Hierbei handelt es sich allerdings um ein in Entwicklung befindliches und noch nicht praktisch umgesetztes Konzept, dessen Tauglichkeit zunächst noch verifiziert werden muss.

7.5.2 Mikroemulsionen

Im Bereich der pharmazeutischen Synthese spielen Reaktionen in Lösung eine große Rolle. Wie bereits ins Kapitel 7.4.6.3 beschrieben wurde, sind chlorierte Lösemittel häufig verwendete Reaktionsmedien. Da es mühsam und auch unpraktikabel ist all die unzähligen Reaktionen, in denen chlorierte Lösemittel verwendet werden, auf chlorfreie Lösemittel umzustellen, sind einfache und gut anwendbare Techniken nötig um entsprechende Alternativen bieten zu können. Eine Feinjustierung der Reaktionsbedingungen bleibt in den meisten Fällen jedoch nötig. Eine dieser vielversprechenden Techniken könnte die Nutzung von Mikroemulsionen in wässriger Phase sein (Dwars et al. 2005). Mikroemulsionen entstehen durch die Anwesenheit amphiphiler Substanzen (Tenside); Stoffe, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Eigenschaften besitzen. In der richtigen Menge eingesetzt, lagern sich diese zu kleinen Aggregaten, sogenannten Mizellen, zusammen. Deren Struktur und Größe (meist im Nanometerbereich) ist dabei gut durch die gewählte Temperatur und Konzentration steuerbar. Zwischen der polaren Oberfläche und dem unpolaren Kern der Mizelle herrscht ein starker Polaritätsgradient, sodass sowohl polare als auch unpolare Substanzen in Lösung gebracht werden können. Diese Solvatisierung resultiert in stärker konzentrierten Reaktanden innerhalb der Mizelle als dies in der wässrigen Umgebung der Fall wäre und führt zu einer weiteren Beschleunigung der Reaktion mit zusätzlich auftretenden Selektivitätseffekten. Allgemein können Mikroemulsionen als mikroheterogene Zweiphasen-Systeme beschrieben werden (Dwars et al. 2005).

Ein erfolgreiches Beispiel für die Implementierung von nicht-ionischen Tensiden in einer pharmazeutischen Synthesefolge ist (Gallou et al. 2015) gelungen. Die fünfstufige Synthese einer (aus kommerziellen Gründen nicht näher beschriebenen) pharmazeutisch aktiven Substanz wurde von organischen Lösemitteln auf wässrige Lösungen mit dem nicht-ionischen und ungefährlichen Tensid TPGS-750-M umgestellt, welches in drei der fünf Stufen zum Einsatz kommt. Die Synthese besteht aus einer nukleophilen aromatischen Substitution (S_NAr) gefolgt von einer Suzuki-Miyaura-Kupplung und anschließender *in situ* Verseifung des Methylesters. Die Säure wird mit einer Aminbase zum Amid umgesetzt und im letzten Schritt mit Salzsäure zur pharmazeutisch aktiven Substanz hydrolysiert. Die Gesamtausbeute der Synthese konnte durch die neue Methode von 42.5 % auf 48 % gesteigert und die Prozessmassenintensität (PMI⁵⁹) von 238 auf 161 verringert werden (Tabelle 120).

Tabelle 120: Ausbeuten und PMI der einzelnen Syntheseschritte für die klassische Synthese in organischen LM und in wässriger Lösung sowie Gesamtsynthesezeit in Stunden.

Ausbeute / PMI	Prozess in organischen LM	Prozess in Wasser mit Tensid
Ausbeute S_NAr	87 %	75 %
Ausbeute Suzuki-Miyaura	-	-
Ausbeute Verseifung	70 %	87 %
Ausbeute Amid	76 %	80 %
Ausbeute Hydrolyse	92 %	92 %
Gesamtausbeute	42.5 %	48 %
Gesamt PMI	238	161

⁵⁹ PMI ist definiert als die Menge des Rohmaterialinputs (in kg) pro Menge des Produktes (in kg).

Ausbeute / PMI	Prozess in organischen LM	Prozess in Wasser mit Tensid
PMI Gesamtänderung	-	-32 %
PMI Wasser	-	-8%
PMI Lösemittel	-	-48 %
PMI Organische Masse	-	-52 %
Gesamte Synthesezeit	469 h	276 h

PMI: Prozessmassenintensität, LM: Lösemittel, S_NAr: Nucleophile aromatische Substitution. Quelle: Nach (Gallou et al. 2015).

Insgesamt konnten durch die Implementierung des Mikroemulsionsverfahrens der Einsatz von Wasser und organischen Lösemitteln verringert werden, der PMI deutlich gesenkt, Kosten um 17 % reduziert, kürzere Syntheszyklen etabliert, mildere Reaktionsbedingungen und höhere Ausbeuten erreicht sowie verbesserte Prozessbedingungen realisiert werden.

7.5.3 Computational Chemistry und Maschinelles Lernen

Ein besonders moderner und mittlerweile viel diskutierter Ansatz zur Entwicklung neuer Techniken ist die Nutzung von computergestützten Rechenmethoden. Darunter fallen zum einen die klassischen theoretischen und quantenchemischen Methoden der Chemie (Computational Chemistry) und zum anderen moderne Methoden des maschinellen Lernens (ML), welche häufig auch als Nutzung von künstlicher Intelligenz (KI) beschrieben werden. Im Folgenden werden einige wenige Beispiele aufgeführt, die illustrieren sollen welche Herausforderungen durch computergestützte Methoden in kürzester Zeit gemeistert werden und welche Entwicklungen daraus resultieren können.

Eine zentrale Rolle werden KI-Methoden wie ML in der pharmazeutisch-medizinischen Chemie einnehmen (Struble et al. 2020). Dort spielen sie insbesondere eine Rolle für die Synthese bzw. Retrosynthese pharmazeutisch aktiver Substanzen. Ist die Zielsubstanz bekannt, können durch die Kombination von chemischen Datenbanken, bekannten Synthesen und Expertenwissen mögliche Syntheserouten geplant und evaluiert werden. Dabei spielen vordergründig zunächst Kosten eine entscheidende Rolle, es können so jedoch auch alternative Synthesewege, beispielsweise ohne den Einsatz von Chlor, beschrieben und etabliert werden. Das Konsortium um (Struble et al. 2020) besteht aus mehr als 13 chemischen und pharmazeutischen Einrichtungen und Firmen, darunter z. B. Merck, BASF, Bayer, Pfizer und AstraZeneca, die solche Methoden bereits integrieren. Auch das 2013 gegründete Berliner Start-Up und Dienstleistungsunternehmen DexLeChem nutzt theoretische, quantenchemische und ML-Methoden, um Verfahren umweltfreundlicher zu gestalten, Reaktionen in wässrigen Lösungen zu ermöglichen, Prozesse effizienter zu gestalten und Materialien sowie auch Kosten einzusparen („DexLeChem“ 2021).

In Kapitel 7.4.6.3 wurde bereits das ACS Solvent Selection Tool genannt, mit dem alternativen zu chlorierten LM gefunden werden können, die ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. In manchen Fällen kommen jedoch auch Lösemittelgemische zum Einsatz, die bestimmte Eigenschaften erfüllen müssen. Reaktionen, die zuvor gut in chlorierten LM abliefen, müssen dafür durch ein geeignetes LM-Gemisch ersetzt werden, das es zunächst zu finden gilt. Eine Fallstudie für ein solches Vorhaben der Firma Showa Denko wurde 2020 von Citrine umgesetzt (Citrine Informatics 2020). Aus den verfügbaren LM ließen sich theoretisch über 850 Millionen Kombinationen verschiedener LM-Gemische erzeugen. Eine Expertengruppe wählte 380 Gemische aus (deren Eigenschaften die Zielkriterien nicht vollständig erfüllen

konnten), welche anschließend genutzt wurden, um das ML-Modell zu trainieren. Das Modell schlug im Anschluss neue LM-Gemische vor, deren Eigenschaften durch quantenchemische Simulationen berechnet und geeignete Ergebnisse wieder ins Modell eingespeist wurden. Aus diesem sequenziellen Lernansatz wurden in fünf Schritten aus 100 Millionen möglichen Gemischen zunächst 460 potenzielle Kandidaten identifiziert, von denen 150 bessere Eigenschaften als der initiale Datensatz zeigten und 50 Kandidaten alle Kriterien erfüllen konnten. Diese Arbeit gelang mit Hilfe des ML-Modells in nur 5 Monaten.

Die weitere Rolle quantenchemischer Methoden zur Reduktion von Umweltverschmutzung und Toxizität wurde von (Stevens 2017) beschrieben und an einigen Beispielen im Labor verdeutlicht. So konnten durch *in silico* Berechnungen beispielsweise geeignete Enzyme für die Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen gefunden werden, welche dadurch in Wasser abläuft und auf giftige Lewis-Säuren wie BF_3 oder SnCl_4 verzichtet. Durch quantenmechanische (QM) Berechnungen wird die optimale Konfiguration der reagierenden Moleküle ermittelt, welche anschließend mit geeigneten Enzymen aus Datenbanken gepaart und diese durch gezielt eingeführte Mutationen an die jeweilige Reaktion angepasst werden. Diese Designer-Enzyme zeigen oft sehr gute Eigenschaften in Bezug auf ihre Aktivität, Ausbeute und Stereoselektivität. Ähnlich funktioniert auch die Suche nach neuen Katalysatoren, durch die aufwändige Synthesearbeit und das Testen vieler verschiedener Substanzen vermieden werden soll. Die Erforschung der Reaktionsmechanismen gibt Aufschluss über Optimierungspotenziale von Katalysatoren und erhöht dadurch Ausbeuten und vermindert Materialeinsätze, z. B. durch die gezielte Synthese von geeigneten Organokatalysatoren für die chirale Synthese. Und auch die Identifikation neuer Lösemittel gelingt durch die Kombination verschiedener theoretischer Ansätze. So führte beispielsweise eine kombinierte quantenmechanische und statistisch-mechanische Methode zu „neuen“ ungiftigen und aus erneuerbaren Rohstoffen erzeugbaren Lösemitteln (z. B. Ethyllactat, Glycerincarboxat, Glycerinisobutyral), die giftige und bedenkliche LM wie Hexan, iodierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe für die Extraktion von Artemisinin, einem Malariamittel, ablösen können. Diese Rolle computerbasierter Methoden im Bereich der Biokatalyse und des Enzymdesigns wird auch von (Quesne et al. 2019) unterstrichen und umfassend verdeutlicht.

Diese klassischen Problemlösungsansätze zielen meist darauf ab nur eines der betrachteten Probleme zu lösen. Gerade im Bereich der Umweltwirkungen werden Probleme, z. B. durch Emissionen, allerdings beliebig komplex (Duan und Lee 2020). In der Umwelt treffen viele verschiedene Substanzen in verschiedenen Kompartimenten (Boden, Luft, Wasser) aufeinander und interagieren auf unterschiedliche Art und Weise miteinander. Das Problem bei einer solchen multidimensionalen Problembetrachtung ist, dass die Komplexität des Systems mit jeder neuen Dimension exponentiell wächst. Allerdings sind diese komplexen Systeme den ML-Modellen strukturell sehr ähnlich, wodurch sich ein intrinsisches Potenzial zur Lösung komplexer Probleme, z. B. der Analyse der Toxizität von Stoffgemischen, entwickelt. Wie (Duan und Lee 2020) aufzeigen, können solche Probleme prinzipiell durch eine gezielte und intelligente Nutzung von bereits vorhandenen Daten angegangen werden. Die effiziente Erhebung potenziell nützlicher Daten stellt bis jetzt allerdings auch noch eine zu überwindende Hürde zur Erforschung komplexer Systeme dar.

Synthesen, eingesetzte Stoffe und erzeugte Emissionen sind wiederum nur ein Teilaspekt der gesamten chemischen Wertschöpfungskette. Wird der Blick auf ganze Produktionsstandorte erweitert, so lassen sich viele weitere Optimierungspotenziale identifizieren. Bezogen auf den Energieverbrauch setzt die Firma Borealis beispielsweise auf KI-Methoden, um den Energieeinsatz dynamisch zu regeln und damit Emissionen und Kosten zu senken (Moore 2020). All diese beschriebenen Vorgehensweisen sind Teil einer Entwicklung, die im allgemeinen

Sprachgebrauch mittlerweile als Industrie 4.0 bezeichnet wird. Da eine Erklärung und Diskussion des Begriffs an dieser Stelle jedoch zu weit führt, sei auf eine Publikation von (van Thienen et al. 2016) verwiesen, welche die Rolle der Industrie 4.0 in Bezug auf die chemische Industrie beschreibt und mögliche Entwicklungen adressiert.

7.6 Vermeidbare Chlormengen und abschließende Bemerkungen

Der Fokus dieses Arbeitspakets lag vor allem auf der Vermeidung von Chlor bei der Produktion chemischer Produkte. Dazu wurden die Prozesse identifiziert, die den höchsten Chlorbedarf bezogen auf ihre Produktionsmenge aufweisen und alternative Verfahren zur chlorfreien Produktion dieser Stoffe diskutiert. Die alternativen Produktionsverfahren gehen oftmals mit einer Verringerung der Umweltwirkungen einher und sind in einigen Fällen auch ökonomisch von Vorteil. Besonders hervorzuheben ist das HPPO-Verfahren für die chlorfreie Herstellung von Propylenoxid (Kapitel 7.4.1.2.4).

Eine Umstellung der in Deutschland vorhandenen Produktionsprozesse auf chlorfreie Verfahren könnte zu einer deutlichen Reduktion des Chlorbedarfs führen. Maßgeblich dabei ist der vollständige Ersatz von Phosgen durch z. B. Dimethylcarbonat im DPC-Schmelzverfahren bei Herstellung von Polycarbonaten, die Einführung des HPPO-Verfahrens und die Synthese von Epichlorhydrin über die Glycerin-Route (welche den Chlorbedarf zumindest halbiert).

Nachteil beim Schmelzverfahren sind jedoch ein möglicherweise hoher Energiebedarf für die vielen Reaktoren und Destillationsstufen (hohe Kosten) sowie die Produktion von Monoethylenglycol als Nebenprodukt. Das Glycerin-Verfahren für die Herstellung von ECH benötigt biogenes Glycerin, dessen Verfügbarkeit stark von der Biodieselproduktion abhängt.

Ausgehend von den in Kapitel 7.3, Tabelle 100 beschriebenen Produktionsmengen und den in Kapitel 7.4 beschriebenen Prozessen ließe sich bei diesen Produktionen in etwa die folgende Verringerung des Chlorbedarfs erzielen:

Tabelle 121: Abschätzung der potenziell vermeidbaren Chlormenge (Stand 2017) durch alternative Verfahren.

Produkt / Endprodukt	Chlorfreie Alternative vorhanden	Chlorbedarf bisher (1.000 t)	Anteil an Chlorproduktion in Deutschland (%)	Chlorbedarf nach Umstellung (1.000 t)	Erzielbare Reduktion (%)
Propylenoxid	✓	1.083	26,7	0	100
Polyvinylchlorid	✗	907	22,4	907	0
Phosgen für Polycarbonate	✓	122	3,0	0	100
Phosgen für Polyurethane	✗	686	16,9	686	0
Epichlorhydrin	✗	328	8,1	164	50
Sonstige	✗	639	15,8	639	0
Gesamt		3.765	92,9	2.396	36,4

Quelle: Eigene Berechnung, ifeu.

Die Umstellung von drei Verfahren in Deutschland hätte somit eine Reduktion um ca. ein Drittel des Chlorbedarfs im Vergleich zur Produktion von 2017 zur Folge. Für viele Prozesse sind allerdings noch keine industriell ausgereiften chlorfreien Alternativen entwickelt worden.

Potentiale für den Ersatz chlorhaltiger Lösemittel lassen sich nicht quantifizieren. Bislang bieten z. B. Solvent Selection Guidances eine Hilfe, umwelt- und gesundheitsschonende Lösemittel ohne Chlor zu finden. Teilweise scheint es notwendig ein ganz neues Syntheseverfahren zu entwickeln, um ohne das chlorierte Lösemittel auszukommen. Die neuen KI-Methoden können einen Beitrag leisten, für bestehende Produktionsverfahren alternative Lösemittel zu finden, aber auch die Entwicklung anderer Synthesewege zu beschleunigen.

Vorteile für die Umwelt?

An dieser Stelle soll jedoch betont werden, dass die Vermeidung von Chlor nicht als Mittel zum Selbstzweck verstanden werden soll. Vielmehr geht es darum, dass die mit der Chlorproduktion verbundenen hohen Energiebedarfe gesenkt werden können und sich zeitgleich weitere positive Effekte in Bezug auf Sicherheit, Gesundheit und Umwelt einstellen. Für eine gründliche Bewertung sollten hier jedoch alle Aspekte hinsichtlich der Wertschöpfungskette betrachtet werden, um beispielsweise ökologische Aspekte in einer Lebenszyklusanalyse (LCA) zu beurteilen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei einer detaillierten Betrachtung viele weitere (teils überlappende) Kriterien zur Bewertung herangezogen werden können, beispielsweise die 12 Prinzipien der grünen Chemie (Anastas und Warner 1998), auf die hier bislang nur punktuell eingegangen wurde. Daran angelehnte Metriken zur weiteren Bewertung der Techniken sind: die Prozessmassenintensität (PMI); der E-Faktor als Kenngröße der Abfallmengen; die Atomökonomie; CO₂- und Treibhausgasemissionen; Wassernutzung; Ökobilanzen und andere Methoden (Giraud et al. 2014).

Bei Betrachtung dieser Aspekte kann der Einsatz von Chlor auch positive Effekte mit sich bringen, wie beispielweise die Reduktion von Abfällen (E-Faktor) im Chloridverfahren bei der Produktion von Titandioxid (LVIC-S BREF 2007). Und auch die in vielen mit Chlor betriebenen Prozessen erzeugten Nebenprodukte wie HCl sind meist nicht als Abfall zu klassifizieren. In integrierten Standorten werden Stoffe oftmals im Kreis geführt, wiederverwendet oder in einer anderen Synthese genutzt, sodass die Prozesse in Summe deutlich weniger Abfälle erzeugen. Dies kann jedoch auch zu sogenannten Lock-In-Effekten führen, bei der ein Prozess von den Nebenerzeugnissen oder Abfällen eines vorgeschalteten Prozesses abhängig ist.

Chlor, Salzsäure und Natronlauge als gekoppeltes Produktsystem

Diese Abhängigkeit wird vor allem bei der CAE deutlich, die NaOH als Nebenprodukt produziert. Eine Reduktion des Chlorbedarfs durch die Umstellung auf chlorfreie Verfahren hätte eine verminderte Nachfrage nach Chlor und damit auch eine Reduktion der NaOH-Produktion zur Folge. NaOH wiederum wird in vielen anderen industriellen Prozessen genutzt und könnte daher zum knappen Gut werden. Gleichzeitig bedeutet eine Umstellung auf chlorfreie Prozesse aber auch, dass eine Nutzung von NaOH in bestimmten Prozessen vielleicht gar nicht mehr benötigt wird. Ein Beispiel hierfür wäre die Umstellung der Polycarbonat-Produktion auf das Schmelzverfahren (Kapitel 7.4.2.2.1). Ohne Phosgen braucht es keine Grenzflächenkondensation, bei der BPA als Natriumalkoholat vorliegen muss. Die wässrige NaOH-Lösung wird somit ebenfalls nicht mehr benötigt und der NaOH-Bedarf zusammen mit dem Chlorbedarf für Phosgen gemindert (Kapitel 7.4.2.1.1). Ein weiteres Beispiel ist die Dehydrohalogenierung von Epichlorhydrin mit einem basischen Festphasenkatalysator. Anstelle des stöchiometrischen Einsatzes von 2 mol HCl und 1 mol NaOH zur Bildung von Epichlorhydrin aus Glycerin wird nur 1 mol HCl benötigt. Dies reduziert zum einen den Chlor- und NaOH-Einsatz und zum anderen die Bildung von NaCl als Abfallprodukt der Reaktion.

Es ist demnach also möglich, dass die Reduktion von Chlor auch zur Reduktion des NaOH-Bedarfs in der chemischen Industrie führt. Hierbei ist die Beobachtung von Bedeutung, dass Säuren und Basen im Gleichgewicht gebildet und eingesetzt werden. Der Einsatz milder Verfahren ohne Säuren und Basen (bzw. nur in katalytischen Mengen) ist daher generell anzustreben. Die Frage nach einer möglichen Verknappung von NaOH in Folge einer reduzierten Chlorproduktion ist bisher noch nicht erforscht worden und könnte Gegenstand kommender Forschungsprojekte werden.

Doch selbst bei unausgeglichener Produktion von Säuren und Basen existieren bereits Prozesse zur Verwertung von HCl. Im Bereich der Isocyanatchemie hat sich in Regionen mit schwächerem Marktbedarf für die Koppelprodukte Natronlauge bzw. Salzsäure das Deacon-Verfahren als sehr energieeffiziente Alternative zur Chlorproduktion erwiesen. Dabei wird gasförmige HCl mit Sauerstoff an einem Katalysator zu Cl₂ und Wasser umgesetzt (Schmittinger et al. 2011). Das Deacon-Verfahren wird beispielsweise von Covestro am integrierten Standort in Shanghai eingesetzt. Dort werden ca. 98 % des in der Isocyanat-Produktion anfallenden HCl wieder zu Chlor umgesetzt (Covestro 2021b).

Vorteile von Chlor

Die große Herausforderung neuer alternativer Verfahren besteht darin, die hochintegrierten und oft sehr effizienten etablierten Prozesse erfolgreich abzulösen oder zu ergänzen. Gerade bei der Nutzung von Phosgen als chemisch äußerst „attraktives“ Zwischenprodukt der Herstellung von Polyurethanen und Polycarbonaten sind Stoffkreisläufe geschlossen und Abfälle recycelbar.

Hinzu kommt, dass Chlor eines der am besten verfügbaren Elemente ist und verhältnismäßig einfach (durch Salzabbau oder aus Meerwasser) gewonnen werden kann. Insbesondere die zum größten Teil betriebene Chlor-Alkali-Elektrolyse (über 95 % in Europa) ermöglicht eine strombasierte Herstellung von Chlor (Tundo et al. 2016). Bei einem entsprechenden Ausbau erneuerbarer Energieerzeugungsanlagen ließe sich Chlor auf besonders klimafreundliche Art und Weise erzeugen.

Gefahrenpotenziale

Letztlich spielen jedoch auch Sicherheitsaspekte eine große Rolle. Insbesondere Phosgen ist extrem giftig und darf nur in hermetischen Stoffkreisläufen verwendet werden, der Transport ist in Deutschland seit 2004 untersagt. Dies erzeugt standortspezifische Abhängigkeiten, die bei einer möglicherweise zunehmend flexibleren und dezentralen Produktion von Nachteil sein könnte. Demnach können alternative Verfahren die Versorgungsabhängigkeit von Standorten verringern, wenn Ausgangsstoffe ungefährlich sind und ohne Berücksichtigung besonderer Sicherheitsvorkehrungen transportiert werden können. Eine Reduktion gefährlicher Substanzen ist in jedem Fall anzustreben. Dies gilt auch für chlorierte Lösemittel, die z. B. gesundheitsschädlich sind, zum Teil in Verdacht stehen Krebs zu erzeugen oder umweltgefährlich sind.

Ausblick

Ein wesentliches Kriterium für alternative Prozesse wird aus mittelfristiger Sicht die Wirtschaftlichkeit der neuen Verfahren sein. Neben den ökonomischen sollten auch sozioökologische Faktoren bei der Entwicklung und Implementierung neuer Techniken berücksichtigt werden. Wie bereits erwähnt, sind einige der hier vorgestellten Prozesse bereits ökonomisch von Vorteil, da weniger Kosten durch Abfallvermeidung und der Entsorgung von Abfällen entstehen. Welche Verfahren sich allerdings durchsetzen werden, ist von vielen weiteren Faktoren wie der gesetzlichen Regulierungen, Marktentwicklungen und Investitionsaufkommen abhängig.

In ihrem Übersichtswerk *Chemistry Beyond Chlorine* kommen (Tundo et al. 2016) zu dem Schluss, dass die moderne Industrie einige wenige Organo-Chlor-Verbindungen benötigt, für die heutzutage noch keine Alternativen verfügbar sind. Dazu zählen Epichlorhydrin für die Synthese von Epoxidharzen, Chloropren für die Herstellung von Gummis und Kautschuk (das hier nicht behandelt wurde), Methylchlorid und Chloroform für die Synthese von Silikonen und Organo-Fluor-Verbindungen sowie PVC als Kunststoff. Die Produktionstechniken und Anwendungen dieser Produkte sollte so gestaltet sein, dass ein minimaler Einfluss auf Mensch und Umwelt sichergestellt werden kann.

7.7 Flexibilisierungsoptionen der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse (CAE) ist mit einer Kapazität von 1.480 MW der größte Stromverbraucher der chemischen Industrie in Deutschland. Das entspricht einem Jahresstromverbrauch von 12 TWh, einem Anteil von 2 % des gesamten deutschen Stromverbrauchs und einem Anteil von rund 22 % am Stromverbrauch der deutschen chemischen Industrie (VCI 2020). Der deutsche Anteil am europäischen Jahresstromverbrauch für die CAE wird auf knapp 50 % geschätzt (Hofmann et al. 2021). Aufgrund des hohen elektrischen Energiebedarfs von durchschnittlich 2,58 MWh pro Tonne Cl₂ (Klaucke et al. 2020) beträgt der Anteil der Kosten für elektrische Energie an den Produktionskosten von Chlor 50–60 % (Ausfelder et al. 2018). Dies verdeutlicht die Relevanz der Chlorproduktion und ihres Flexibilitätspotenzials in Deutschland.

Es gibt vier großtechnische Verfahren der CAE: das Diaphragmaverfahren, das Membranverfahren, das Amalgamverfahren und sowie die Chlorelektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatode (SVK). Das Amalgamverfahren und das Diaphragmaverfahren mit Asbest sind nicht mehr Stand der Technik. Die SVK nutzt dieselbe Elektrolysezelle wie das Membranverfahren, verwendet aber eine spezielle Sauerstoff-Diffusionskatode. Die Analyse des Flexibilitätspotenzials beschränkt sich auf das überwiegend genutzte Membranverfahren sowie auf das verwandte SVK-Verfahren. Wenn von CAE-Anlagen die Rede ist, sind daher auf dem Membranverfahren basierende Anlagen gemeint. Die Struktur der folgenden Kapitel orientiert sich an der Studie von (Ausfelder et al. 2018), welche die Flexibilitäts- und Flexibilisierungspotenziale CAE-Anlagen in Deutschland ausführlich analysiert haben. Ergänzt werden die Informationen des Berichtes durch Inhalte weiterer Veröffentlichungen zum Thema.

Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Anlagen in ein komplexes Gesamtsystem einer Wertschöpfungskette eingebettet sind und dass sich Minderungen in der Produktion von Chlor (sowie von Koppelprodukten) auch auf die Folgeprozesse auswirken. Je länger die Kette an Prozessen ist, umso mehr wirtschaftende Betriebe sind von den Produktionseinbußen betroffen und umso höher muss die Bereitstellung von Flexibilität vergütet werden. Eine termin- und spezifikationsgerechte Belieferung von Kunden mit den gewünschten Produkten ist laut (Ausfelder et al. 2018) vorrangig gegenüber Flexibilisierungsoptionen zu behandeln.

7.7.1 Praktisches Flexibilitätspotenzial

Aus verschiedenen Quellen geht die grundsätzliche technische Eignung der CAE zur Lastreduktion hervor. Laut (Ausfelder et al. 2018) lassen sich die Elektrolyseure des Membranverfahrens „relativ gut dynamisch zwischen 50–100 % der Maximallast betreiben“ und erreichen eine Lastreduktion um 50 % innerhalb von 15 bis 30 min. Das positive technische Flexibilitätspotenzial der Chlor-Alkali-Elektrolyse wird mit ca. 440 MW, das negative (Lasterhöhung) dahingegen nur mit rund 15 MW beziffert (Fichter und Creutzburg 2020).

Dabei werden auch Einschränkungen des Teillastbetriebs berücksichtigt. So führe eine Reduktion der Teillast auf unter 50 % beim Membranverfahren zu Chlorid-Verunreinigungen in der produzierten Natronlauge (Ausfelder et al. 2018). Bei Stromdichten unterhalb von $4 \text{ kA} / \text{m}^2$ werden bereits bei neuen Membranen nach maximal 5–7 Jahren die Chloridspezifikationen in der Lauge überschritten. Die Maximallast liegt je nach Anlagengeneration üblicherweise bei 5–6 kA / m^2 (Schmidt 2022).

Weiterhin könnten häufige Lastwechsel „zu einem erhöhten Verschleiß der verwendeten Membranen und Elektroden führen und sich zudem negativ auf die Produktqualität auswirken“ (Fichter und Creutzburg 2020). Informationen zu möglichen Emissionen durch Degradation liegen bislang nicht vor. Die Membranen bestehen meist aus Fluorpolymeren (PTFE) mit ionenleitenden funktionellen Gruppen (z. B. Sulfonsäuren) (Valderrama 2015).

7.7.2 Lastreduktion mit Kompensation

CAE-Anlagen in Deutschland werden unter normalen Betriebsbedingungen kontinuierlich und ohne Unterbrechung (24 Stunden am Tag, 7 Tage die Woche) bei einer sehr hohen durchschnittlichen Auslastung ($\geq 95 \%$) betrieben. Aufgrund der hohen Auslastung ist eine Lasterhöhung der Anlagen zum derzeitigen Stand in der Regel nicht möglich (Ausfelder et al. 2018; Brée et al. 2020). Jedoch besteht ein positives Flexibilitätspotenzial in der Lastreduktion der eingesetzten Chlor-Alkali Elektrolyseure mit anschließender Kompensationsmaßnahme. CAE-Anlagen können einen Lastbereich von 50–100 % mit guter Dynamik abfahren, wodurch in Deutschland eine Lastreduktion von +443 MW möglich wäre. Das tatsächliche deutschlandweite Flexibilitätspotenzial reduziert sich jedoch auf +21 bis +95 MW und berücksichtigt die Bedingung zur Kompensation der Produktion innerhalb einer halben Arbeitsschicht (4 h) sowie eine „eingeschränkte Verfügbarkeit der Anlagen“ von 50 %. Die „eingeschränkte Verfügbarkeit“ bezieht sich dabei auf die Tatsache, dass die zuverlässige Belieferung von Kunden für Anlagenbetreiber meist Priorität vor der Bereitstellung von Flexibilität hat, da andernfalls mit hohen Einbußen bei der Produktion von Folgeprodukten gerechnet werden muss.

Ein weiterer Aspekt, der nach (Otashu und Baldea 2019) beim flexiblen Betrieb der CAE berücksichtigt werden muss, ist die Zelltemperatur. Die eingesetzten Membranen sind thermisch instabil ab Temperaturen von $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei zu niedrigen Temperaturen bilden sich wiederum Gaseinschlüsse in der Membran. Üblicherweise werden die Membranen deshalb bei maximal $90 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Da die Zelltemperatur abhängig vom angelegten Strom ist, führen Laständerungen zur Beeinflussung der Zelltemperatur. Diese Änderung in der Zelltemperatur kann in gewissem Grad durch Regelung der Gasströme kompensiert werden. Dennoch sehen die Autoren in der Zelltemperatur einen limitierenden Faktor beim Flexibilitätspotenzial (Otashu und Baldea 2019).

7.7.3 Chlorspeicher

Ein weiteres bereits existierendes Flexibilitätspotenzial in der Anlagenstruktur besteht in der Nutzung von Chlorspeichern. Diese werden normalerweise verwendet, um unbalancierte Produktionen und Bedarfe abzupuffern und Gefahrenpotenziale bei An- und Abfahrvorgängen zu reduzieren. Die Speicherkapazität von Chlorspeichern ist aus sicherheitstechnischen Gründen jedoch limitiert und eine höhere Auslastung bestehender Speicher daher nicht zulässig. Allerdings verfügen nicht alle Anlagen Deutschlands über Chlorspeicher (Ausfelder et al. 2018), sodass weiteres Flexibilisierungspotenzial im Zubau von neuen Speichern denkbar ist, aber hohen genehmigungsrechtlichen Hürden gegenüber steht (Schmidt 2022).

Das bereits bestehende Potenzial wird von (Ausfelder et al. 2018) auf +15 bis +61 MW geschätzt. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass aus sicherheitstechnischen Gründen lediglich „50 % des Speichers für Flexibilitätspotenziale genutzt können“ und die Anlagen mit einer Auslastung von 84 % betrieben werden. Lagertanks müssen grundsätzlich leer vorgehalten werden, um Risiken im Falle einer Beschädigung zu minimieren. Das realistische Flexibilitätspotenzial liegt damit eher bei 20–30 % (Schmidt 2022).

7.7.4 Folgeprozesse

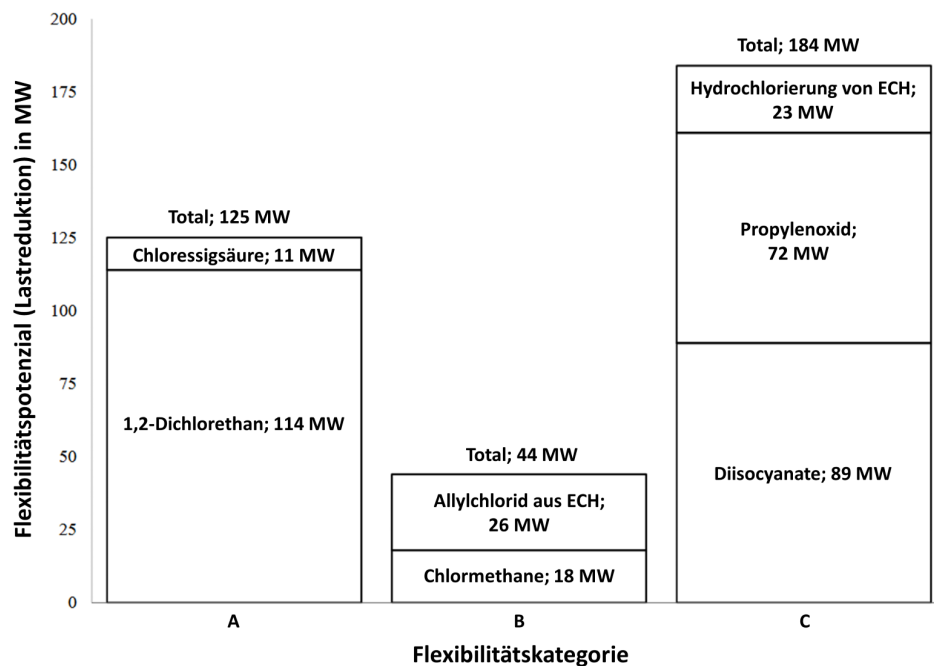
Zur Bewertung des Flexibilitätspotenzials der CAE ist auch die Beachtung an die Elektrolyse angeschlossener Folgeprozesse von großer Bedeutung. (Klaucke et al. 2020) haben die wichtigsten anknüpfenden Einzelprozesse hinsichtlich ihrer Eignung zum Umgang mit flexiblen Chlor-Eingangsströmen betrachtet. Zu diesem Zweck haben die Autoren drei Kriterien berücksichtigt:

1. Wird der Produktertrag durch schwankenden Chlor-Input beeinträchtigt?
2. Wie stark beeinflusst der Chloreintrag die Reaktionstemperatur des Prozesses (als exotherme Reaktion sind Chlorierungsschritte meist maßgeblich beteiligt)?
3. Können Zwischenprodukte gespeichert (oder eingekauft) werden?

Entsprechend der Kriterien wurden die Prozesse vier Kategorien von A (hohes Flexibilitätspotenzial: vernachlässigbare Beeinflussung des Produktertrages – keine, oder geringfügige Anpassungen des Prozesses notwendig; gute Lagerbarkeit des (Zwischen-)Produkts, niedrige Sicherheitsanforderungen) bis D (Flexibilisierungspotenzial ist ausgeschlossen) zugeordnet. Neben der Kategorisierung entsprechend der genannten Kriterien, ist das quantitative Flexibilitätspotenzial der Prozesse abhängig von den Produktionskapazitäten der (Zwischen-)Produkte.

Ergebnis der Untersuchung ist, dass die Speicherung von Ethylendichlorid (1,2-Dichlorethan, EDC) in den Flexibilitätspotenzialen der Folgeprozesse der CAE eine herausragende Rolle spielt. Zum einen, weil es hinsichtlich des Flexibilitätspotenzials der Kategorie A zugeordnet ist, zum anderen, weil es mit rund 21 % am Gesamtchlorverbrauch den größten Verbraucher in Deutschland darstellt.

Abbildung 82: Flexibilitätspotenziale für Folgeprozesse der CAE in Deutschland in Abhängigkeit zur zugeordneten Flexibilitätskategorie.



ECH = Epichlorhydrin. Quelle: Nach (Klaucke et al. 2020).

Abbildung 82 zeigt die Flexibilitätspotenziale für Folgeprozesse der CAE in Deutschland in Abhängigkeit zur zugeordneten Flexibilitätskategorie. Laut Autoren können rund 33 % des gesamten Flexibilitätspotenzials der CAE-Folgeprozesse „ohne Limitierung umgesetzt“ werden. Es sind keine, oder nur wenige Anpassungen der Prozesse notwendig. Der Anteil von 33 % setzt sich aus dem Hauptpotenzial der EDC-Speicherung von + 114 MW und einem kleineren Potenzial für die Erzeugung von Chloressigsäure von + 11 MW zusammen.

Rund 12 % des Flexibilitätspotenzials (+ 44 MW) können entsprechend Kategorie B durch Anpassung der Prozesse und mit leicht erhöhten Sicherheitsanforderungen bei der Lagerung realisiert werden, während 49 % des Potenzials (+184 MW) gemäß Kategorie C „stark limitiert“ und 6 % (22 MW) des Potenzials „nicht realisierbar“ ist.

Zwar ist das quantitative Potenzial von Prozessen der Kategorie C, wie der Erzeugung von Diisocyanaten (+89 MW) oder der Erzeugung von Propylenoxid (+72 MW) auffallend hoch, jedoch scheitert die Erschließung des Potenzials an der Umsetzbarkeit. In beiden Fällen geben die Autoren die Beeinträchtigung des Ertrags bei flexiblem Betrieb als Ursache dafür an.

7.7.4.1 Speicherung von EDC

Die Untersuchungen von (Klaucke et al. 2020) zeigen, welche entscheidende Rolle der Speicherung von EDC als Flexibilitätsoption für die CAE zukommt. An fünf von 17 Standorten in Deutschland ist der CAE die Produktion von PVC nachgeschaltet (Fichter und Creutzburg 2020). Zu diesem Zweck wird Chlor zunächst mit Ethylen zu EDC umgesetzt, welches unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten besser als elementares Chlor in größeren Mengen speicherbar ist. Zu dieser Aussage gibt es in (Ausfelder et al. 2018) allerdings keine weitere

Begründung. Vermutlich wird die einfachere Lagerung von Flüssigkeiten gegenüber Gasen sowie das geringere Risiko einer unkontrollierten Ausbreitung gemeint (vgl. Kapitel 7.7.3).⁶⁰

Mit EDC ergibt sich ein Potenzial zur Lastreduktion von +54 MW bis +95 MW nach (Ausfelder et al. 2018) bzw. +114 MW nach (Klaucke et al. 2020). Zwar verringert sich die Wirtschaftlichkeit des Prozesses bei Zwischenspeicherung von EDC, weil es vor einer Weiterverwendung einen Trocknungsschritt durchlaufen muss, jedoch reduzieren sich die Energiekosten für Strom durch Vergütung der Flexibilitätsbereitstellung.

(Hofmann et al. 2021) beurteilen die technische Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit einer flexiblen Betriebsführung und kommen zu dem Schluss, dass sie ökonomischer ist als der konventionelle Betrieb. Unter Annahme einer 100 MW Anlage reduzieren sich die jährlichen Elektrizitäts-Kosten um 0,9 Mio. € – bei Erweiterung des EDC-Speichers sogar um bis zu 6 Mio. €. Die Kosteneinsparung durch weiteren Zubau von Speicherkapazitäten ist durch die Investitionskosten zwar limitiert, jedoch seien in zukünftigen Szenarien mit tendenziell volatileren Strompreisen noch höhere Einsparpotenziale zu erwarten. Weitere Limitierungen ergeben sich auch durch den Platzbedarf an Standorten und Sicherheitsaspekten bei der Lagerung.

Entscheidend für die Etablierung von Flexibilisierungsmaßnahmen ist vor allem auch die Möglichkeit zur Integration in das bestehende System. (Hoffmann et al. 2020) berücksichtigen in ihrem Modell deshalb neben der eigentlichen Chlorerzeugung auch die Weiterverarbeitung des erzeugten Chlors inklusive Destillationskolonne zur Erzeugung von EDC. Sie stellen fest, dass die Böden der Destillationskolonnen bei Gasbeladungen unterhalb von 70 % der nominalen Betriebsbedingungen anfangen trocken zu laufen, was für den Betrieb der kontinuierlich betriebenen Kolonne unbedingt vermieden werden sollte. Es finden sich keine Hinweise inwieweit die Autoren einen flexibleren Betrieb der Destillationskolonne für möglich halten. Dementsprechend müsste aus technischer Sicht auch bei Verwendung von EDC-Speichern die Bereitstellung eines Mindestvolumenstroms an Chlor gewährleistet sein. In einer Folgepublikation berechneten (Hoffmann et al. 2021) das realisierbare Flexibilitätspotenzial des CAE-Prozesses mit anschließender EDC-Synthese. Hierbei ergab sich ein positives Flexibilitätspotenzial (Lastreduktion) von +25 % sowie ein negatives Flexibilitätspotenzial (Lasterhöhung) von -5 % der Nominallast. Das realisierbare Flexibilitätspotenzial entspricht in diesem Fall dem technischen Flexibilitätspotenzial. In der Veröffentlichung von (Klaucke et al. 2020) findet der Prozessschritt der Destillation von EDC keine Berücksichtigung.

7.7.5 Kapazitätserweiterung

(Ausfelder et al. 2018) nennen als weitere Flexibilisierungsoption der CAE den Zubau an Kapazität bei gleichbleibender Produktionsmenge. Somit würden die Anlagen im Mittel bei geringerer Auslastung betrieben werden, wodurch Flexibilitätspotenzial in sowohl negativer, als auch positiver Richtung erreicht wird. Die Erweiterung der Produktionskapazität geht mit erheblichen Investitionskosten einher. Bei Annahme einer Kapazitätserhöhung von 10 % der deutschlandweit installierten Anlagen, liegen die modellierten Flexibilitätspotenziale bei +76 bis +194 MW für die Lastreduktion, bzw. bei -25 MW bis -88 MW für die Lasterhöhung. Eine sinkende Auslastung der Anlagen geht mit ebenfalls sinkender Wirtschaftlichkeit des Prozesses einher. Unter Berücksichtigung vorhergesagter zukünftiger Strommarktszenarien kann die durch Überkapazität gewonnene Lastflexibilität jedoch durchaus auch wirtschaftlich sinnvoll sein (vgl. Abschnitt 7.7.7).

⁶⁰ In der TA-Luft liegen die Emissionsgrenzwerte für EDC mit 1 mg / m³ oder 2,5 g/h (Karzinogene Stoffe, Klasse III) dagegen unterhalb der Grenzwerte für Chlor mit 3 mg / m³ oder 15 g/h (Gasförmige anorganische Stoffe, Klasse II).

Exkurs: Virtuelles Kraftwerk

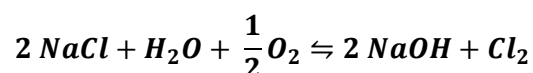
Als Beispiel für ein „virtuelles Kraftwerk“ bezeichnen (Ausfelder et al. 2018) die theoretische Kombination eines Chlor-Alkali Elektrolyseurs mit einem in Reihe geschalteten Batteriespeicher. Als Grundlage für ein Speichersystem verwenden sie die Daten eines installierten kommerziellen Stromspeichers auf Basis von Li-Ionen-Zellen mit einer Leistung von 10 MW und einer Speicherkapazität von 15 MWh (12 Mio. € Investitionskosten). Bei Verwendung eines solchen Batteriespeichers könnte eine Referenzanlage 20 min unter Volllast betrieben werden, das entspricht einer Produktion von 6 t Chlor. Eine langfristige Laständerung ist damit nicht möglich ohne die Produktion zu beeinträchtigen. Mit diesem Konzept verbunden wären auch deutliche Umweltbelastungen durch den Abbau von Lithium für die Batteriespeicher.

Würden Li-Ionen-Batteriespeicher in Höhe von 10 % der Nennleistung der in Deutschland errichteten CAE-Anlagen installiert (ca. 5,4 Mt Chlor (EuroChlor 2020b), unter Berücksichtigung eingeschränkter Verfügbarkeit etc.), kann ein Potenzial von -28 bis -119 MW für die Lasterhöhung und +82 bis +252 MW für die Lastreduktion erzielt werden. Dies gilt für kurzfristige Laständerungen im Anforderungsprofil 1 (bis 15 min). Kosten für die Lasterhöhung liegen bei 365 Abrufen im Jahr bei 3.600–3.700 € / MWh und für die Lastreduktion bei 1.100–2.000 € / MWh (Ausfelder et al. 2018).

Mit anderen industriellen Batteriesystemen wie Redox-Flow-Batterien auf Basis von Vanadium ließen sich bei einer Speicherkapazität von 800 MWh weitaus größere Lastverschiebungen erreichen, welche einer Volllastproduktion von 16 h entsprächen (Ausfelder et al. 2018). Systeme hierfür sind noch nicht industriell entwickelt. In (Brée et al. 2020) werden Systeme mit Brennstoffzelle oder Batteriespeicher allgemein als ökonomisch ungünstig bewertet (vgl. Kapitel 7.7.7).

7.7.6 Schaltbare Sauerstoffverzehrelektrode (SVK)

Im Membranverfahren kann die herkömmliche Kathode durch eine Sauerstoffverzehrkathode (SVK) ersetzt werden. Bei dieser Betriebsweise wird Chlor nach der Reaktionsgleichung



erzeugt. Die Reaktion findet unter Zufuhr von Sauerstoff statt und bildet nicht das Koppelprodukt Wasserstoff. Im Gegenzug reduziert sich der elektrische Energiebedarf um bis zu 30 % (Covestro 2021c).

Der Begriff „schaltbare Sauerstoffverzehrelektrode“ beschreibt die Möglichkeit zwischen der Betriebsweise unter Wasserstoffproduktion und dem Sauerstoffverzehrmodus hin und her zu schalten. Durch die Reduktion des elektrischen Energiebedarfs im Sauerstoffverzehrmodus ergibt sich so ein Flexibilisierungspotenzial in Form einer Lastreduktion.

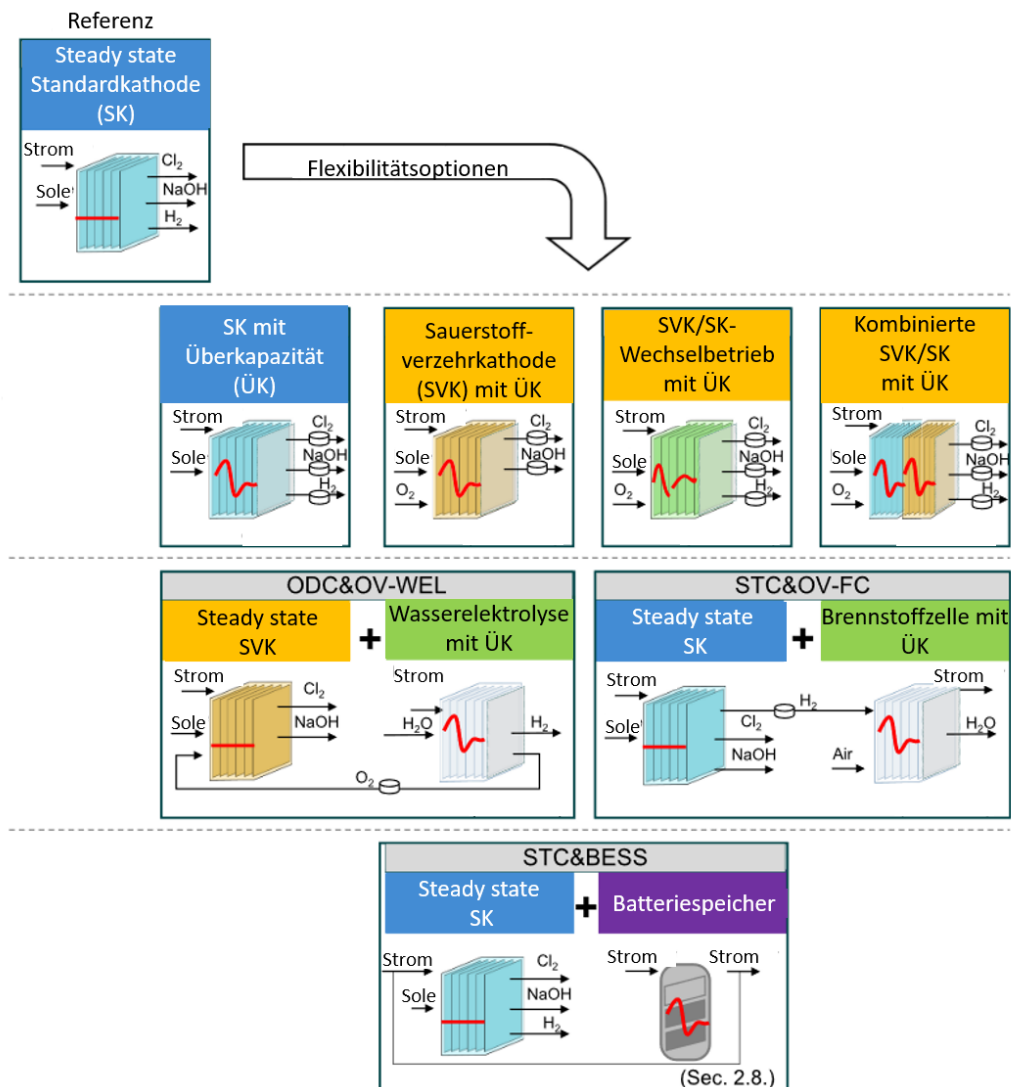
Die Covestro AG hat als einziger Hersteller von SVK die Forschung in diesem Gebiet eingestellt. Sicherheitstechnisch sei nicht darstellbar wie ein abwechselnder Betrieb unter Bildung von Wasserstoff oder mit Verbrauch von Sauerstoff realisierbar ist. Die abwechselnde Befüllung des Kathodenraumes mit H_2 / O_2 bei ca. 160 parallel geschalteten Zellen sei zu komplex um ein solches Verfahren zu realisieren (Schmidt 2022).

7.7.7 Techno-ökonomischer Vergleich verschiedener Flexibilisierungsoptionen der CAE

(Brée et al. 2020) vergleichen insgesamt sieben Flexibilitätsoptionen des CAE-Prozesses hinsichtlich ökonomischer Faktoren (s. Abbildung 83). Der Vergleich umfasst Anlagen mit

1. Standardkathode (SK) und Überkapazität;
2. Sauerstoffverzehrkathode (SVK) und Überkapazität;
3. schaltbarer SVK⁶¹ und Überkapazität;
4. Kombination von SK/SVK und Überkapazität;
5. klassischer Kapazität und Wasserelektrolyseur mit Überkapazität und O₂-Speicher;
6. klassischer Kapazität und Brennstoffzelle mit Überkapazität und H₂-Speicher;
7. klassischer Kapazität und Batteriespeicher.

Abbildung 83: Übersicht der sieben Flexibilitätsoptionen der CAE.



Quelle: Nach (Brée et al. 2020).

Als Referenz diente eine CAE-Anlage ohne Überkapazität mit Standardkathode und einer Nominalkapazität von 50 MW. Für die sieben Optionen wurden jeweils drei verschiedene Kapazitätserweiterungen in Höhe von 2,5, 5 und 10 MW, entsprechend 5, 10 und 20 % der Nominalkapazität der Referenzanlage angenommen. Bei Option 4 handelt es sich um eine Anlage, in der ein fester Anteil an Standard-Elektrolysezellen und ein fester Anteil an Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrelektrode installiert ist. In Phasen positiver

⁶¹ Nach derzeitigem Stand ist eine schaltbare SVK aus sicherheitstechnischen Gründen nicht realisierbar (Schmidt 2022), also keine Flexibilitätsoption.

Flexibilitätsbereitstellung – also einer Lastreduktion – wird der Anteil der eingeschalteten, mit Sauerstoffverzehrelektrode ausgerüsteten Stacks erhöht und umgekehrt. Für die Optionen 5–7 wurde die Chlorelektrolyse im stationären Betrieb gefahren, während die Flexibilität durch den dynamischen Betrieb der entsprechend aufgeführten Anlagen bereitgestellt wurde. Es wurden 4 Szenarien berechnet:

1. Spotpreis Strom 0,0043 € / kWh, Wasserstoffpreis 0,5 € / kg H₂;
2. Spotpreis Strom 0,0043 € / kWh, Wasserstoffpreis 2,0 € / kg H₂;
3. Vorhersage Spotpreis Strom 2030 mit hoher Fluktuation 0–1,5 € / kWh, Wasserstoffpreis 0,5 € / kg H₂;
4. Vorhersage Spotpreis Strom 2030 mit hoher Fluktuation 0–1,5 € / kWh, Wasserstoffpreis 2,0 € / kg H₂.

Außerdem wurden die operativen Kosten im stationären Betrieb sowie im flexiblen Betrieb berechnet. Es ergaben sich folgende Kernaussagen:

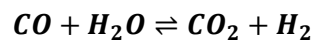
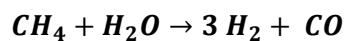
Die Investitionskosten, um dasselbe Level an Überkapazität für den jeweiligen Anlagentyp zu erreichen, unterscheiden sich deutlich. Die niedrigsten Investitionen von ca. 50 Mio. € für 5 MW Überkapazität fallen für eine Anlage mit Standardelektrode an. Die teuerste Option (knapp 80 Mio. €) ist unter den getroffenen Annahmen die Anlage mit Brennstoffzelle. Auch die wöchentlichen Betriebskosten unterscheiden sich, wobei die Überkapazität einen geringen Einfluss hat, während das angenommene Szenario für Strom- und Wasserstoffpreis dominiert. Eine Anlage mit Kombination von SK/SVK sehen die Autoren als vernünftige Lösung, weil sie in drei von vier Szenarien gute Amortisierungszeiten und gleichzeitig mäßige Investitions- und operative Kosten verursacht. Anlagen mit Wasserelektrolyse, Brennstoffzelle oder Batteriespeicher wurden aus ökonomischer Sicht aufgrund hoher Investitionskosten, niedriger Energieeffizienz und langen Amortisierungszeiten als ungünstig bewertet.

8 Weitere Techniken für die Herstellung von Chemikalien

In diesem Abschnitt werden weitere Techniken zur Herstellung von Chemikalien betrachtet. Jede Technik wird abschließend anhand der Kriterien der IER Anhang III bewertet.

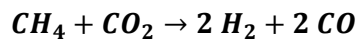
8.1 Synthesegas / Kohlenmonoxid (CO)

Synthesegas ist ein wichtiger Grundbaustein in der chemischen Industrie und wird zur Herstellung vieler verschiedener Grundchemikalien verwendet. Wie schon bei der Wasserstoffsynthese (Kapitel 3) beschrieben, ist Synthesegas ein Gemisch aus den Gasen Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO), welches hauptsächlich durch Dampfreformierung (engl. Steam Methane Reforming, SMR) erzeugt wird (Referenzverfahren):

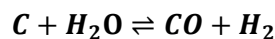


Die Herstellung basiert auf fossilen Kohlenstoffträgern wie Erdgas, Erdöl und Kohle, kann also je nach Verfügbarkeit aus gasförmigen, flüssigen und festen Rohstoffen erfolgen.

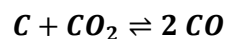
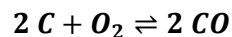
Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Synthesegas im Verhältnis 1:1 ist die Trockenreformierung von Methan mit CO₂ (DRM, engl. dry reforming of methane). Die Zusammensetzung ist mit dem geringen Wasserstoffanteil allerdings nachteilig für die organische Synthese und wird deshalb nicht im Detail behandelt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Das durch Kohlevergasung mit Wasser erzeugte Synthesegas wird auch als Wassergas bezeichnet, die Reaktion ist endotherm:



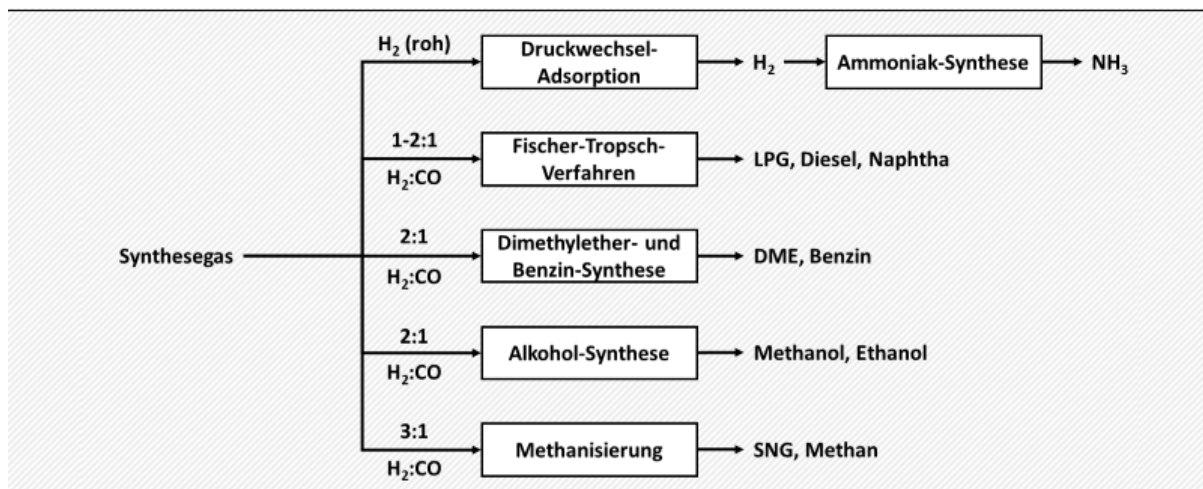
Bei der partiellen Oxidation wird Kohle mit Sauerstoff zu CO verbrannt, daraus lässt sich beispielsweise reines Kohlenmonoxid erzeugen, gebildetes CO₂ steht mit festem Kohlenstoff im sogenannten Boudouard-Gleichgewicht zu CO:



Eine prinzipielle Möglichkeit wäre z. B. den bei der Methanpyrolyse anfallenden Kohlenstoff mit Wasser zu Synthesegas umzuwandeln.

Je nach Mischungsverhältnis von H₂ / CO können verschiedenen Produkte synthetisiert werden, darunter verschiedene Kraftstoffe, Methan und Alkohole. Eine kurze Übersicht ist in Abbildung 84 dargestellt.

Abbildung 84: Verschiedene Synthesepfade aus Synthesegas.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Umweltaspekte der IER für die Dampfreformierung zu Synthesegas sind in Tabelle 122 aufgeführt. Die Daten basieren auf einer Publikation von (Schreiber et al. 2020) und dem (REF BREF 2015).

Tabelle 122: Umweltaspekte der IER für die Dampfmethanreformierung zu Synthesegas.

Kriterium	Methan-Dampfreformierung zu Syngas	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	9	-	
Prozess-Parameter	750–1000 °C, 20–40 bar	Syngas mit Verhältnis H ₂ / CO = 2	(REF BREF 2015; Schreiber et al. 2020)
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	k. A.	-	
Recycling	Rückführung unreakierter Gase	Katalysatoren werden nicht recycelt und alle 4–5 Jahre ersetzt	(REF BREF 2015)
Emissionen in Luft	1,07 kg CO ₂ / kg Syngas 0,0163 g CO / kg Syngas 4,8 mg N ₂ O / kg Syngas 2,9 mg PM _{2,5} / kg Syngas 9,6 mg CH ₄ / kg Syngas 0,342 g NO _x / kg Syngas 0,048 g NMVOC / kg Syngas 4,8 mg SO ₂ / kg Syngas	-	(Schreiber et al. 2020)
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	0,826 kg CH ₄ / kg Syngas 0,35 kg H ₂ O / kg Syngas 0,33 kg CO ₂ / kg Syngas	-	(Schreiber et al. 2020)
Energiebedarf	0,23 kWh Strom / kg Syngas	-	(Schreiber et al. 2020)

Kriterium	Methan-Dampfreformierung zu Syngas	Kommentare	Quelle
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	-	
Energieeffizienz	63 %	-	(Schreiber et al. 2020)

8.1.1 Alternativverfahren CO₂-Elektrolyse

8.1.1.1 Verfahrensbeschreibung

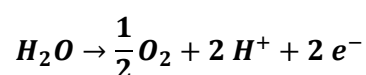
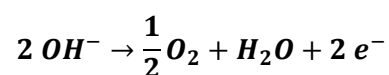
Die Elektrolyse von CO₂ zu CO ist eine elektrochemische Reaktion, ähnlich der Wasserelektrolyse, und nutzt elektrischen Strom zur Reduktion von CO₂. Der Aufbau einer Elektrolysezelle besteht auch hier aus mindestens drei Komponenten: zwei Elektroden (die als Katalysatoren fungieren) und einem Elektrolyten. Der Elektrolyt kann fest, flüssig oder gasförmig sein und muss in der Lage sein, Ionen zu leiten, beispielsweise Protonen, Hydroxide, Oxide, Carbonate oder Bicarbonate, darf allerdings nicht durchlässig für Elektronen sein. Beim Anlegen einer Spannung erfolgt die Reduktion von CO₂ zu CO an der Kathode, die Oxidation von Oxiden, Hydroxiden oder Wasser zu O₂ an der Anode. Je nach Zellaufbau wird die CO₂-Elektrolyse in drei Techniken unterteilt (Küngas 2020):

- Feststoff-Oxid-Elektrolyse (engl. solid oxide electrolysis cell, SOEC)

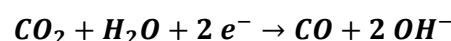
Die SOEC funktioniert nach demselben Prinzip wie schon in der Wasserelektrolyse erläutert. Als Elektrolyt wird ein keramischer Feststoff verwendet, der die Elektroden voneinander trennt und meist aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid besteht, welches bei Betriebstemperaturen über 600 °C für Oxidionen (O²⁻) leitfähig wird. Die Reaktionstemperatur liegt meist bei 700–900 °C, die Wärme wird durch Dampf zugeführt. Vorteil der SOEC ist bei reiner CO₂-Elektrolyse, dass das Produktgas frei von Wasser oder H₂ ist und damit reines CO – bei entsprechend hoher Konversionseffizienz – zur Verfügung stellen kann (Ebbesen und Mogensen 2009; Küngas et al. 2018).

- Die Firma Sunfire bietet eine kombinierte CO₂- und Wasserelektrolyse zur Herstellung von Synthesegas (CO und H₂) an (Sunfire 2021c). Dampf wird nicht nur von außen zur Beheizung, sondern auch im Innenraum der Elektrolysezellen zur Elektrolyse verwendet. Niedertemperatur-Elektrolyse (NT-Elektrolyse)

Die NT-CO₂-Elektrolyse entspricht in klassischer Weise der alkalischen Elektrolyse in wässriger Lösung, deren Elektroden durch eine feste ionenleitende Membran (PTFE) oder eine wässrige Lösung als Elektrolyt getrennt sind. Die Reaktion findet in der Gasphase (Küngas 2020) oder in neutraler bzw. alkalischer (z. B. KOH oder Hydrogencarbonat) Lösung statt. Elektrolyte müssen ähnlich der alkalischen Elektrolyse regelmäßig gewechselt werden (vgl. Kapitel 3.2.1). Die beiden wesentlichen Reaktionsgleichungen an der Anode lauten:



An der Kathode läuft die folgende Reaktion ab:



Da die Carbonatkonzentration des Elektrolyts in wässriger Lösung in der Regel relativ gering und der Diffusionskoeffizient klein ist, wird die Erhöhung der Ladungsdichte über 30 mA / cm^2 zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Industrielle Prozesse benötigen jedoch Ladungsdichten über 300 mA / cm^2 . Als Katalysatoren der NT-Elektrolyse werden meist Iridiumoxid (IrO_2) und andere Edelmetalle wie Silber und Gold verwendet, aber auch Nanomaterialien wie mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT) zeigen gute Eigenschaften für die Konversion zu CO (Ma et al. 2016; Verma et al. 2018). Das Produktgas besteht aufgrund unvollständiger Umsätze und einem kleinen Anteil Wasserelektrolyse aus einer Mischung von CO, CO_2 und H_2 , welches bei Standarddruck und Raumtemperatur vorliegt (Endródi et al. 2019; Haas et al. 2018).

8.1.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter für den Energiebedarf der SOEC zu CO bei reiner CO_2 -Elektrolyse sind in (Küngas 2020) gegeben. Bei einer Ladungsdichte von 200 mA cm^{-2} und einer Zellspannung von $1,0 \text{ V}$ liegt die Faraday-Effizienz (FE) bei 100% , die elektrische Effizienz bei $91\text{--}92 \%$ und der Energiebedarf bei $2,4\text{--}2,5 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ CO}$. Haldor Topsoe gibt an, dass für die Erzeugung von $1 \text{ Nm}^3 \text{ CO}$ durch das eCOs™-Verfahren das gleiche Volumen CO_2 benötigt wird.

Technische Parameter der Sunfire-Synlink SOEC zur kombinierten CO_2 - und Wasserelektrolyse sind in einem technischen Datenblatt veröffentlicht worden (Tabelle 123). Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Zusammensetzung des Synthesegases im Verhältnis $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ (prinzipiell ist ein Verhältnis von $1,5\text{--}3,5$ möglich).

Tabelle 123: Technische Parameter der Sunfire-Synlink SOEC.

Parameter	Wert	Einheit
Syngas Produktionsrate	750	Nm^3 / h
Dynamische Auslastung	5–100	%
Anlaufzeit	<10	Min
Mischverhältnis $\text{H}_2:\text{CO}$	1,5–3,5	Vol. / Vol.
Systemleistung	2.980	kW
Energiebedarf Stack	3,4	kWh / Nm^3
Energiebedarf Anlage	3,85	kWh / Nm^3
Systemeffizienz	82	%
Dampf-Bedarf	560	kg / h
Dampftemperatur	150–200	$^\circ\text{C}$
Dampfdruck	3,5–5,5	bar(g)
CO_2 -Bedarf	730	kg / h
CO_2 -Temperatur	0–40	$^\circ\text{C}$
CO_2 -Druck	6–8	bar(g)
Flächenverbrauch	300	m^2
Umgebungstemperatur	-20–+40	$^\circ\text{C}$

Quelle: (Sunfire 2021c).

Technische Parameter der NT-Elektrolyse von Siemens wurden im Rahmen der Kopernikus Projektes P2X veröffentlicht (Ausfelder und Dura 2019). Eine Übersicht der Parameter ist in Tabelle 124 gegeben. Die Optimierung der Parameter ist geknüpft an eine Absenkung der Zellspannung von 4,0 V (Stand 2019) auf 2,9 V (Ziel 2050) bei einer Faraday-Effizienz (FE) von 80 % sowie eine Erhöhung des CO-Gehalts im Produktgas von 30 % auf 50 %. CO₂ wird nicht vollständig umgesetzt und verbleibt daher im Produktgas. Eine Rückführung ist prinzipiell möglich.

Tabelle 124: Technische Parameter der NT-Elektrolyse von Siemens im Kopernikus P2X Projekt (Technischer Anhang) bezogen auf 1 kg CO.

Parameter	Stand 2019	Ziel 2030	Ziel 2050	Einheit
Strombedarf	8,43	6,11	5,27	kWh / kg
CO ₂ -Input	5.500	4.212	3.440	g / kg
Wasserbedarf	117	53	14	g / kg
CO-Output	1.000	1.000	1.000	g / kg
H ₂ -Output	12	6	2	g / kg
CO ₂ -Output	731	674	639	g / kg
O ₂ -Output	3.763	2.475	1.702	g / kg

Quelle: (Ausfelder / Dura 2019).

Da sich die Techniken oftmals noch im Entwicklungsstadium befinden, wurden in der Energy-X Studie (Norskov et al. 2019) einige Parameter und jeweilige Forschungsziele für die CO₂-Elektrolyse (Tabelle 125) innerhalb der nächsten 10 Jahre aufgeführt.

Tabelle 125: Technische Parameter der CO₂-Elektrolyse (Technik nicht spezifiziert) und Forschungsziele in 5 und 10 Jahren.

Parameter	Stand der Entwicklung	5 Jahre	10 Jahre	Einheit
Katalysatoren / Katalysatortyp	Ag, Cu, Fe, Co	metallisch, nicht-metallisch	molekular, bio & hybrid	-
Ladungsdichte	100–300	500	1000	mA / cm ²
Zellspannung	3,0	2,5	2,0–2,2	V
Faraday-Effizienz (CO & HCOOH)	95	100	Weitere Produkte mit hoher FE (z. B. Ethylen)	%
Effizienz (einfacher Durchgang)	10–30	40	60	%
Stabilität	>100	>1.000	>10.000	h

Quelle: (Norskov et al. 2019).

8.1.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Der Stand der Entwicklung variiert für die verschiedenen CO₂-Elektrolysekonzepte erheblich und befindet sich zum Teil in der frühen F&E-Phase, jedoch auch in großtechnischen Demonstrationsanlagen (Küngas 2020):

► Feststoff-Oxid-Elektrolyse (engl. solid oxide electrolysis cell, SOEC)

SOEC haben bereits TRL 7–8 (Stand 2020) erreicht und sind damit die am weitesten vorangeschrittene Technik im Bereich der CO₂-Elektrolyse. Eine Demonstrationsanlage wurde 2016 von Haldor Topsoe mit einer Produktionskapazität von 12 Nm³ CO pro Stunde in Betrieb genommen (Mittal et al. 2017). Die Technik wird unter dem Namen eCOs™ vertrieben. Eine Anlage mit einer Kapazität von 96 Nm³ CO pro Stunde sollte laut (Ravn 2019) im Sommer 2020 von DeLille Oxygen Co. in Betrieb genommen werden; aktuellere Informationen liegen hierzu nicht vor. Die deutsche Firma Sunfire vertreibt ebenfalls Anlagen zur Herstellung von Synthesegas unter dem Namen Sunfire-Synlink SOEC. Die Kapazität liegt bei 750 Nm³ Syngas pro Stunde mit einer Leistung von knapp 3 MW (Sunfire 2021c).

► Niedertemperatur-(NT)-Elektrolyse

Die NT-Elektrolyse liegt schätzungsweise bei TRL 3–4. F&E-Bedarf liegt vor allem in der Reduktion des IrO₂-Gehaltes für die Elektroden oder auch der Abscheidung von Kaliumcarbonat auf den Elektroden, was zur Deaktivierung führt und einen stabilen Betrieb behindert. Im Kopernikus Projekt P2X wird eine NT-Elektrolyse von Siemens entwickelt, die eine Anlagengröße von 20 kt / a erreichen soll (Ausfelder et al. 2021; Ausfelder und Dura 2019; Haas et al. 2018).

8.1.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Denkbar ist der Einsatz von CO₂-Elektrolyseanlagen an allen Standorten, die bereits Chemikalien aus Synthesegas herstellen. Der hohe Durchsatz und die großen Mengen müssen dabei jedoch von Anlagen übernommen werden, die auf industrieller Ebene eine ähnliche Kapazität bei entsprechender Qualität an den Tag legen können. Vor allem die unterschiedlichen Zusammensetzungen des Synthesegases müssen entsprechend einstellbar sein, das kann durch die Kombination mit Wasserstofferzeugungsanlagen gelingen. Andernfalls könnten kleinere, dezentrale und modulare Systeme für die Herstellung von Spezialchemikalien in kleineren Mengen installiert werden.

Bei der NT-Elektrolyse ist die Gaszusammensetzung ein entscheidender Faktor für die Nutzung entlang verschiedener Wertschöpfungsketten. Im Kopernikus-Projekt P2X wird diese in Kombination mit einer von Evonik entwickelten Butanol-/Hexanol-Fermentation getestet, die das Gas bei Raumtemperatur und Standarddruck ohne weitere Konditionierung nutzt und deren Bakterien auch in der Lage sind, eine Mischung von CO, CO₂ und H₂ in verschiedenen Zusammensetzungen effizient zu kurzkettigen Alkoholen umzuwandeln (Ausfelder und Dura 2019; Haas et al. 2018).

Die SOEC benötigt hohe Reaktionstemperaturen, wodurch der Einsatz an Standorten mit einer hohen Wärmeauskopplung, z. B. durch Steamcracker oder Hochöfen, begünstigt ist. Eine Integration in bestehende Anlagensysteme ist somit prinzipiell machbar. Werden Steamcracker in Zukunft elektrifiziert (Kapitel 6.4) oder durch andere Anlagen ersetzt und ggf. nicht ausreichend Abwärme für einen neuen Abnehmer erzeugt, so muss diese zusätzlich bereitgestellt werden. Für alle nachgelagerten Prozesse gilt generell, dass entsprechende Druck- und Temperaturniveaus hergestellt werden müssen. Im Kopernikus P2X Projekt wird die SOEC von Sunfire in Kombination mit einer Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt, deren Abwärme für die SOEC genutzt wird (Ausfelder et al. 2021).

8.1.1.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Wie auch bei der HTE / SOEC für die Wasserstoffproduktion (Kapitel 3.2.3) werden seltene Erden wie Lanthan, Cer oder Gadolinium in größeren Mengen für die Elektroden gebraucht (Küngas 2020). Sollte ein Zubau der Elektrolysekapazität stattfinden, könnten diese Stoffe limitierende Faktoren darstellen. Entsprechende Materialien müssen am Lebensende einer Anlage (oder des Stacks) recycelt und zur erneuten Verwendung aufgearbeitet werden. Die in der SOEC verwendeten keramischen Materialien (Yttrium-stabilisierte Zirkoniumoxide) sind durch die hohen Temperaturen stark belastet und müssen aufgrund der geringen Lebensdauern vermutlich häufig ausgewechselt werden. Degradationsraten liegen bei 1,2–2,2 %V / 1.000 h Betriebszeit (Küngas 2020).

Bei der NT-Elektrolyse werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat eingesetzt. Zur Menge und zum Wechselintervall der Elektrolyte wurden keine Informationen gefunden. Als Katalysatoren dienen Edelmetalle wie Iridium, Silber und Gold. An den Elektroden werden zusätzlich protonenleitende Membranen wie Polytetrafluorethylen (PTFE) z. B. Nafion® eingesetzt. Das Recycling von Nafion® wird aktuell im Labormaßstab erforscht (Grot und Moore 2021). Ein Prozess zur Depolymerisierung von PTFE wurde an der Universität Bayreuth in Kooperation mit InVerTec und Dyneon entwickelt und eine erste Demonstrationsanlage 2019 in Betrieb genommen (Dyneon 2021; InVerTec 2014). Ein technisches Merkblatt zum Recycling von Fluorpolymeren wurde von (pro-K 2017) herausgegeben.

Direkte und indirekte Emissionen

Die CO₂-Elektrolyse ist hauptsächlich strombasiert, daher resultieren die meisten Emissionen aus der jeweiligen Stromquelle, im besten Fall werden erneuerbare Energien eingesetzt. Die erforderliche Prozesswärme für SOEC kann entweder durch Abwärme aus anderen Prozessen gedeckt werden, ist bei einer Erzeugung aus fossilen Energieträgern jedoch mit den jeweiligen THG- und Schadstoffemissionen belastet, oder durch elektrische Beheizung an die Stromerzeugung gekoppelt. Direkte CO₂-Emissionen entstehen nur, wenn das Eduktgas nicht vollständig umgesetzt und zurückgeführt werden kann. Zu anderen Emissionen liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Indirekte Emissionen resultieren aus den jeweiligen Vorketten der CO₂-Bereitstellung (Kapitel 8.1.2) und verwendeten Rohstoffe für den Anlagenbau.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Weder zur Dampfreformierung im (REF BREF 2015), noch in den oben genannten Studien und Datenblättern zur CO₂-Elektrolyse werden Angaben zur Reduktion von Abfällen und Abwässern getroffen. Die Art und Menge ist von der Recyclingfähigkeit der eingesetzten Materialien sowie der Degradationsrate abhängig. Dem gegenüber stehen Abfälle, die aus der Aufbereitung, Entschwefelung und Entsäuerung des Erdgases für die Dampfreformierung anfallen. Ebenfalls zu berücksichtigen sind die in der Erdgasförderung anfallenden gefährlichen Substanzen wie Arsen, Quecksilber und natürliche radioaktive Stoffe, die einer gesonderten Entsorgung unterliegen. Diese werden bei der CO₂-Elektrolyse vermieden.

Energieeinsatz und -effizienz

Die Dampfreformierung (SMR) setzt Energie in Form von Strom, Wärme und Erdgas ein und exportiert Dampf (Sternberg und Bardow 2016). Für die Herstellung von 1 kg CO werden 0,723 kg Methan (35,4 MJ), 0,87 kWh Strom und 2,38 kWh Wärme benötigt, es werden 0,149 kg Dampf exportiert (ca. 0,4 MJ) und 0,216 kg Wasserstoff im Synthesegas erzeugt (H₂:CO = 3:1).

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Synthesegase ist kein direkter Vergleich mit den alternativen Verfahren möglich.

Aus (Schreiber et al. 2020) geht der Energieeinsatz für eine kleine Anlage (330 m³ / h) zur Dampfreformierung von Methan (SMR) hervor, er beträgt 0,23 kWh Strom pro kg Synthesegas (H₂:CO = 2:1). Auf stofflicher Ebene werden 0,826 kg Methan mit einem Heizwert von 49 MJ / kg benötigt (siehe Tabelle 122).

Angaben zum Energieeinsatz und zur -effizienz für die CO₂-Elektrolyse sind in großem Umfang in (Küngas 2020) zusammengefasst worden (Tabelle 126). Dabei handelt es sich größtenteils um experimentelle Laborwerte, sodass sie nicht direkt mit den Werten industrieller Anlagen verglichen werden können. Der Strombedarf der SOEC von Sunfire liegt bei 3,85 kWh / Nm³ Synthesegas (H₂:CO = 2:1) mit einem zusätzlichen Dampfbedarf von 0,75 kg / Nm³ bei einer Temperatur von 150–200 °C und einem Druck von 3,5–5,5 bar (d. h. ca. 2 MJ / Nm³ reine Dampfergie).

Tabelle 126: Energiebedarf und -effizienz verschiedener CO₂-Elektrolysetechniken bei einer spezifischen Stromdichte von 200 ± 30 mA cm⁻².

Zelltyp	Faraday-Effizienz (%)	Spannung (V)	Elektrische Effizienz (%)	Stromverbrauch (kWh / Nm ³)	Quelle
SOEC	100	1,1	91	2,5	(Küngas et al. 2018)
NT-E	64	2,5	33	9,4	(Verma et al. 2018)
NT-E	96	3,0	43	7,4	(Kutz et al. 2017)
NT-E	98	3,0	44	7,2	(Kaczur et al. 2018)
NT-E	73	3,0	35	9,8	(Endródi et al. 2019)
NT-E	81	4,4	27	12,9	(Haas et al. 2018)

Quelle: Nach (Küngas 2020). Publikationen vor dem Jahr 2017 wurden nicht berücksichtigt. Bezugsgröße Nm³ Produktgas.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Im Vergleich zur konventionellen Synthesegas-/CO-Herstellung mit einem Sorbensbedarf zur Gasreinigung kommen für die CO₂-Elektrolyse andere Hilfsmaterialien, wie alkalische Elektrolyte zum Einsatz. Eine Minderung gefährlicher Stoffe erfolgt auf Basis der eingesetzten Feedstocks: CO₂ als Feedstock der CO₂-Elektrolyse gegenüber Methan in der Dampfreformierung. Produziertes Kohlenmonoxid ist brennbar und giftig beim Einatmen und muss daher unter entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen produziert und eine Freisetzung in die Umwelt mit einer möglichen Exposition unter allen Umständen vermieden werden.

8.1.2 Bewertung der Synthesegas-/Kohlenstoffmonoxidherstellung nach IER Anhang III

Die zusammenfassende Bewertung für Kohlenmonoxid (CO) bzw. Synthesegas ist in Tabelle 127 dargestellt und erfolgt gegenüber der Dampfreformierung als Referenz. Zum Vordergrundsystem gehört die CO₂-Elektrolyse, zum Hintergrundsystem die CO₂-, Material- und Energiebereitstellung. Aufgrund der in vielen Punkten sehr ähnlichen Bewertung werden NT- und HT-CO₂-Elektrolyse gemeinsam beschrieben.

Zum Punkt „Einsatz abfallarmer Technik“ wurden in der gesichteten Literatur keine Daten gefunden. Auf der Ebene des Hintergrundsystems erfolgt zumindest mutmaßlich eine positive Bewertung, da Abfälle aus der Erdgasförderung vermieden werden.

Auch der Einsatz weniger gefährlicher Stoffe erhält eine positive Bewertung gegenüber SMR, da auf die Verwendung von Methan verzichtet werden kann. Die erzeugten Produkte CO bzw. CO und H₂ bleiben unverändert, hinzu kommt Sauerstoff aus der Elektrolyse, der in die Atmosphäre entlassen wird oder stofflich genutzt werden kann. Zum Recycling liegen keine Informationen vor, eine neutrale Bewertung könnte erfolgen, wenn die eingesetzten Membranen, kritischen Rohstoffe und seltenen Erden recycelt werden.

Für beide Prozesse NT- und HT-CO₂-Elektrolyse sind vergleichbare Verfahren wie AEL und HTE etabliert und weitere Fortschritte (z. B. bei der Effizienz der NT-CO₂-Elektrolyse) durch F&E-Projekte zu erwarten, sodass die Bewertung hier positiv erfolgt.

Auch die Vermeidung direkter Emissionen gegenüber der Dampfreformierung fällt positiv aus, sofern (für die SOEC) kein Methan zur Erzeugung der Prozesswärme verbrannt wird. Im Hintergrundsystem sind Emissionen größtenteils an die Energiebereitstellung gekoppelt, in geringem Maße spielen die Herstellung der Elektroden (Iridium / Yttrium), Membranen (PFAS) und Elektrolyten (KOH) eine Rolle.







Einflüsse der Rohstoffbereitstellung sind im Vordergrundsystem vor allem abhängig vom jeweiligen CO₂-Bereitstellungspfad (Kapitel 8.2) und können potenziell defossilisiert werden. Im Hintergrundsystem wird die Gewinnung und der Einsatz kritischer Rohstoffe und seltener Erden wie Iridium und Yttrium negativ bewertet.

Die Energieeffizienz der NT-Elektrolyse ist aufgrund geringer Umsätze und hoher Überspannung (niedriges TRL) noch gering und wird negativ bewertet, die Effizienz der SOEC ist bereits hoch und wird positiv bewertet. Auswirkungen der Energiebereitstellung im Hintergrundsystems sind stromabhängig (z. B. CAE für KOH), eingesetzte Hilfsstoffe bei der NT-Elektrolyse wie KOH sind nicht regenerativ und werden neutral bewertet; bei der SOEC liegen keine Informationen zu Hilfsstoffen im Hintergrundsystem vor.

Die Vermeidung von Risiken wird durch die Abwesenheit von Methan positiv, aufgrund der bestehenden Gefahr von CO-Gasaustritten jedoch auch neutral bewertet.

Tabelle 127: Bewertung nach IER Anhang III – Kohlenmonoxid (CO).

Chemikalie: Kohlenmonoxid (CO)		Dampfreformierung Kapitel 3.1 / 8.1	Niedertemperatur CO ₂ -Elektrolyse Kapitel 8.1.1	Hochtemperatur CO ₂ -Elektrolyse (SOEC) Kapitel 8.1.1
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Katalysatoren und Sorbentien, z. B. aus der Entschwefelung von Erdgas, Gasreinigung, Entsäuerung	⊕ Verbrauchte Membranen und Elektroden, Elektrolytlösung	⊕ Verbrauchte Membranen und Elektroden
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)	⊕ ⊕ ⊖ Abfälle aus der Aufbereitung für Elektrodenmaterialien	⊕ ⊕ ⊖ Abfälle aus der Aufbereitung für Elektrodenmaterialien
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	CO akut toxisch Methan und H ₂ brennbar/explosiv	⊕ ⊕ ⊖ Kein Methan, Rest gleichbleibend	⊕ ⊕ ⊖ Kein Methan, Rest gleichbleibend
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschluß, Amine für Entschwefelung	⊕ ⊕ ⊖ Keine Informationen	⊕ ⊕ ⊖ Keine Informationen
3. Recycling	Vordergrundsystem	Gasrückführung im Reaktor	⊕ ⊕ ⊖ Recycling von Elektrodenmaterialien zwingend nötig, Gas- und Elektrolytrückführung möglich	⊕ ⊕ ⊖ Recycling von Elektrodenmaterialien zwingend nötig, Gas- und Elektrolytrückführung möglich
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	⊕ Wasserelektrolyse AEL auf TRL 9	⊕ SOEC von Wasser zu H ₂ auf TRL 7–8
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	⊕ Weitere Technikfortschritte zu erwarten (TRL <5), F&E von Siemens im laufenden Kopernikus-P2X-Projekt	⊕ Große Fortschritte zu erwarten, Steigerung der Effizienz und Lebensdauer
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Emissionen in Luft, durch Abfackeln von Methan, insbesondere CO ₂ , NO _x , Wasseremissionen minimal	⊕ Kaum direkte Emissionen, nur bei unvollständiger Umsetzung von CO ₂ , geringe Abwassermengen	⊕ ⊕ ⊖ Keine direkten Emissionen (außer bei Bereitstellung thermischer Energie durch z. B. Methan)
	Hintergrundsystem	Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschluß	⚡ ⚡ ⚡ Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: CO ₂ Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig	⚡ ⚡ ⚡ Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: CO ₂ Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig

Chemikalie: Kohlenmonoxid (CO)		Dampfreformierung Kapitel 3.1 / 8.1	Niedertemperatur CO ₂ -Elektrolyse Kapitel 8.1.1	Hochtemperatur CO ₂ -Elektrolyse (SOEC) Kapitel 8.1.1
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Erdgas (fossil), Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt	 Rohstoff CO ₂ , abhängig von Bereitstellungspfad Effizienz bei <50 %	 Rohstoff CO ₂ , abhängig von Bereitstellungspfad Effizienz bis >90 %
	Hintergrundsystem	Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt	 Kritische Rohstoffe: Edelmetalle und Iridium Hilfsmaterialien energieabhängig (KOH via CAE), nicht regenerative Herkunft	 Kritische Rohstoffe: Edelmetalle und seltene Erden keine Informationen
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Risiko von unkontrollierten Gasaustritten, Explosionsgefahr durch Methan	 Risiko von unkontrollierten CO-Gasaustritten	 Risiko von unkontrollierten CO-Gasaustritten

8.2 Kohlendioxid (CO₂)

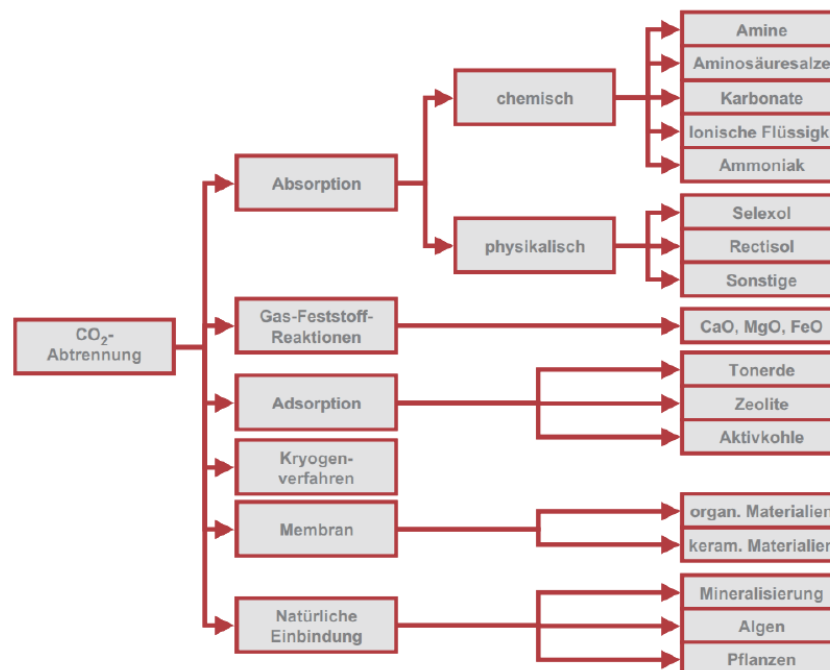
Der chemischen Verbindung Kohlendioxid (CO₂) werden zwei Rollen zugeteilt: einmal die Rolle des Treibhausgases, welches zur Erhitzung der Erdatmosphäre beiträgt – dessen Emission stark reduziert werden muss, damit die anthropogene Erderwärmung, wie vom IPCC gefordert und im Pariser Klimaabkommen beschlossen, unter 1,5 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau bleibt (IPCC 2018) – und die Rolle als chemischer Grundstoff, welches in verschiedenen industriellen Zweigen genutzt wird, angefangen bei kohlensäurehaltigen Getränken, aber auch in der Harnstoffsynthese (Kapitel 8.3), als Lösemittel zur Extraktion oder als Kühlmittel in Form von Trockeneis.

In der Debatte um die Defossilisierung der Industrie – und vor allem der chemischen Industrie – ist CO₂ vermehrt in den Fokus für die Produktion diverser Chemikalien gerückt, da es als alternativer Rohstoff und Kohlenstoffträger genutzt werden kann (Bazzanella und Krämer 2011; Bazzanella und Ausfelder 2017; Fröhlich et al. 2019; Geres et al. 2019). Daher werden in diesem Kapitel 8 „Weitere Techniken für die Herstellung von Chemikalien“ Verfahren zur Abscheidung von CO₂ als Vorstufe zur Chemikalienherstellung untersucht.

Unter den Begriffen Power-to-X (PtX) und Power-to-Chemicals (PtC) wird die Synthese strombasierter Energieträger und Chemikalien auf Basis von erneuerbarem Strom und (meist) Wasserstoff sowie CO₂ zusammengefasst. Die stoffliche Nutzung von CO₂ wird auf dieser Ebene gleichzeitig als Mittel zur Defossilisierung der Industrie und zur Minderung der THG-Emissionen betrachtet. Diese Aussagen sind jedoch nicht allgemein- sondern nur innerhalb enger Grenzen und Voraussetzungen gültig (Liebich et al. 2020; WWF 2018). Darunter fallen beispielsweise die Nutzung von erneuerbarem Strom, die Verwendung von nicht fossilen CO₂-Quellen sowie effektiv wärmeintegrierte Produktionsverfahren mit hoher Energieeffizienz.

Die Gewinnung von CO₂ kann auf verschiedenen Wegen erfolgen und da CO₂ meist nicht in Reinform vorliegt sondern als Gemisch mit anderen (Ab)gasen, sind verschiedene physikalische und chemische Methoden anwendbar; ein Überblick ist in Abbildung 85 gegeben (Fischedick et al. 2015).

Abbildung 85: Übersicht über mögliche Abscheideverfahren und zugehörige Waschmittel, Ab- und Adsorbentien.



Quelle: (Fischedick et al. 2015).

Für die folgende Betrachtung wird die Abscheidung von CO₂ in zwei Abschnitte unterteilt: die großtechnische Abscheidung aus industriellen (Ab)gasen und Biogasanlagen (Kapitel 8.2.1) und die Abscheidung aus der Luft, auch als Direct Air Capture (DAC) bezeichnet (Kapitel 8.2.2). Die Techniken werden hier in Kürze zusammengefasst, ausführliche Betrachtungen finden sich vor allem in der Studie von (Liebich et al. 2020) sowie in einem Paper des ifeu im Rahmen des Kopernikus P2X Projekts (Fröhlich et al. 2019). Ein kleiner Exkurs zu (nachhaltigen) CO₂-Quellen ist in Kapitel 8.2.4 zu finden. Größere Übersichtswerke zur Abscheidung, Speicherung und Nutzung von CO₂ wurden unter anderem von (Kuckshinrichs und Hake 2015) und (Fischedick et al. 2015) veröffentlicht.

8.2.1 Großtechnische Abscheidung von CO₂ (Referenztechniken)

Die großtechnische Abscheidung von CO₂ kann aus verschiedenen Quellen erfolgen. Dies können Kraftwerkabgase sein, bei denen CO₂ durch die Verbrennung biogener oder fossiler Energieträger entsteht, aber auch Gasströme in Industrieprozessen, bei denen CO₂ als Reaktionsprodukt entsteht. CO₂-Emissionen aus Verbrennung sollten jedoch weitgehend vermieden werden. Da teilweise nur für CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen oder Stahlwerken aussagekräftige Daten gefunden wurden, sind diese dennoch in dieses Kapitel eingeflossen. Generell wird davon ausgegangen, dass Daten und Aussagen der Studien zu vermeidbaren CO₂-Quellen auch auf nicht vermeidbare CO₂-Quellen übertragbar sind. Unterschiede können sich z. B. bei Energiebedarfen ergeben, wenn Wärme aus Kraftwerken für die CO₂-Wäsche genutzt wird. Zudem spielen CO₂-Gehalt, Feuchtigkeit und Schadstoffe im Abgas eine Rolle bei der Abtrennung und können Einfluss nehmen auf den Energiebedarf, die Notwendigkeit für aufwendigere Filteranlagen oder die Reinheit des Produktgases.

Als CO₂-Quelle eignen sich insbesondere nicht vermeidbare Prozessemissionen wie z. B. die Kalzinierung von Kalkstein zu Klinker in Zementwerken, für die eine CO₂-Abscheidung zur Dekarbonisierung notwendig ist. In allen Fällen muss das CO₂ für die weitere Verwendung oder

Sequestrierung von weiteren Gasen und Schadstoffen abgetrennt werden, wozu verschiedene Verfahren angewendet werden können. Generell gilt hierbei, dass der technische Aufwand umso geringer ist, je höher die CO₂-Konzentration im Gasgemisch ist, aus dem CO₂ abgeschieden werden soll (Fröhlich et al. 2019).

Bei der Abscheidung von CO₂ aus Biogas werden zudem verschiedene Nutzungsziele angestrebt. Das ist zum einen die Konzentrierung von Methan im Produktgas zur direkten Nutzung als Brennstoff oder um dieses in geeigneter Qualität in das Gasnetz einzuspeisen. Zum anderen ist es die Erhöhung des Kohlenstoffnutzungsgrades durch die Gewinnung von CO₂, welches anschließend (z. B. in einem Power-to-Gas-Verfahren, Kapitel 8.8.1) genutzt werden kann.

8.2.1.1 Verfahrensbeschreibung

► Druckwasserwäsche (DWW)

Die Druckwasserwäsche gehört zu den häufigsten Verfahren, die bei der Abtrennung von unerwünschten Komponenten aus Biogas eingesetzt werden. Es ist ein physikalisches Absorptionsverfahren, das auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gase in Wasser beruht. In der DWW wird zuvor entschwefeltes Biogas auf 5–10 bar verdichtet und abgekühlt, sodass die Absorption bei 15–20 °C im Gegenstrom mit Wasser in einem Rieselbettreaktor stattfindet. Niedrige Temperaturen begünstigen die CO₂-Aufnahme. Die Regeneration des Biomethans erfolgt mehrstufig, wobei der Druck zunächst nur leicht gesenkt wird, um geringe Mengen von gelöstem Methan zu regenerieren und zurückzuführen. Bei der vollständigen Entspannung des Gases in einem Gegenstrom mit Luft wird anschließend CO₂ freigesetzt. Die CO₂-Konzentration im Produktgas beträgt <35 Vol.-%, der Rest besteht aus Luft (Stickstoff und Sauerstoff) (Fröhlich et al. 2019).

► Physikalische Absorption (Selexol-Wäsche, Referenztechnik)

Die physikalische Absorption beruht auf dem gleichen Prinzip wie die DWW, allerdings wird durch den Einsatz organischer Lösemittel wie z. B. Polyethylenglycol-Dimethylether (Genosorb® oder Selexol®) eine deutlich höhere Löslichkeit von CO₂ erzielt. Dies verringert die Menge an Waschlösung, welche durchgesetzt wird, führt jedoch auch zu einem erhöhten Energiebedarf, da die Regeneration einen zusätzlichen Wärmebedarf zur Desorption von CO₂ benötigt. Die thermische Energie stammt typischerweise direkt aus dem Rauchgas. Wird kaltes Gas abgeschieden oder ist keine Abwärme vorhanden, muss zusätzliche Energie zugeführt werden. Die CO₂-Konzentration im Produktgas beträgt ebenfalls <35 Vol.-% (Fröhlich et al. 2019).

► Chemische Absorption (Aminwäsche, Referenztechnik)

Die Aminwäsche gehört zur chemischen Absorption (Chemisorption), bei der zunächst physikalisch absorbiertes CO₂ chemisch mit einer weiteren Komponente, z. B. einem Amin reagiert. Dadurch wird eine deutlich höhere Beladung der Waschlösung mit CO₂ erzielt und die Selektivität deutlich erhöht. Gängige Waschlösungen werden mit Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA) versetzt, wobei viele weitere Amine für das Waschverfahren geeignet sind (Puxty et al. 2009). Die praktische Umsetzung erfolgt wie bei der physikalischen Absorption in einer Absorptionskolonne im Gegenstrom. Das Gas wird zuvor entschwefelt und CO₂ bindet in der Waschlösung mit den Aminen zu Carbamaten. Die Regeneration erfolgt bei 120–140 °C unter Freisetzung des gebundenen CO₂. Nach Abkühlen der Aminlösung auf 40 °C wird diese zurück in den Absorber geführt (Fröhlich et al. 2019).

Neben der Aminwäsche existieren weitere chemische Verfahren, beispielsweise auf Basis von Carbonaten, die hier nicht weiter erläutert werden.

► Gas-Feststoff-Reaktionen

Im Verfahren mit Gas-Feststoff-Reaktionen kommen meist feste Erdalkalioxide zu Einsatz, die mit CO_2 zu Carbonaten reagieren. Gängiger Ausgangsstoff ist Calciumoxid (CaO), welches aus Kalkstein (CaCO_3) über einen Kalzinierungsprozess gewonnen wird, wobei CO_2 freigesetzt wird. Im Abscheideprozess bindet CO_2 aus dem Abgas an CaO und bildet das Carbonat, welches bei Temperaturen von 700–1.100 °C gebrannt und CO_2 freigesetzt wird. Die hohe Reaktionstemperatur ist mit einem hohen Energiebedarf verbunden (Fröhlich et al. 2019).

► Druckwechseladsorption (DWA)

Die Druckwechseladsorption (engl. pressure swing adsorption, PSA) gehört zu den Adsorptionsverfahren (Physisorption) und beruht auf den schwachen Wechselwirkungen (z. B. van-der-Waals-Kräfte) von Molekülen an Oberflächen von Feststoffen. Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ist abhängig von Druck, Temperatur und der Gaskonzentration und kann entsprechend beeinflusst werden. Bei der DWA werden meist Aktivkohle, Zeolithe oder Kohlenstoffmolekularsiebe verwendet, die CO_2 bei hohem Druck aufnehmen. Durch stufenweise Entspannung und Anlegen von Vakuum und der möglichen Verwendung eines Spülgases wird CO_2 freigesetzt und das Adsorbens regeneriert. Das Verfahren benötigt dabei nur Energie für die verschiedenen Kompressionsstufen und ist damit relativ einfach umzusetzen, eine Wärmebereitstellung ist nicht nötig (Fröhlich et al. 2019).

► Temperaturwechseladsorption (TWA)

Auch die Temperaturwechseladsorption (engl. temperature swing adsorption, TSA) gehört zu den Adsorptionsverfahren und beruht auf der Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Die Beladung des Adsorbens (z. B. Amin) erfolgt meist bei niedrigen Temperaturen, anschließend wird CO_2 durch Erhitzen freigesetzt und das Adsorbens regeneriert. Das Erwärmen kann entweder durch beheizbare Kontaktflächen oder durch ein heißes Spülgas erfolgen, welches das Adsorbens erwärmt. Die Dauer des Adsorption-Desorption-Zyklus wird dabei von der Zeit bestimmt, die nötig ist, um das Adsorbens zu erwärmen, CO_2 zu desorbieren und anschließend wieder abkühlen zu lassen (Fröhlich et al. 2019).

► Kryogene Verfahren

Unter den kryogenen Verfahren werden zwei Verfahren zusammengefasst: die Tieftemperaturrektifikation, wie sie in der Luftzerlegung angewendet wird (Linde-Verfahren) und das Ausfrieren von CO_2 unter erhöhtem Druck. Dabei wird CO_2 in flüssiger Form gewonnen, während andere Bestandteile im gasförmigen Zustand bleiben. Typischerweise werden die Verfahren eingesetzt, wenn CO_2 bereits in hohen Konzentrationen >90 % vorliegt, da der Energieaufwand sonst zu groß und die Effizienz zu gering wird (Fröhlich et al. 2019).

► Membranverfahren

Membranverfahren nutzen die Größe und Löslichkeitseigenschaften der Atome und Moleküle für eine Trennung verschiedener Gase nach Durchlässigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit. Der Vorteil besteht darin, dass sie keine thermische Energie benötigen, sondern auf der Partialdruckdifferenz einzelner Gase beruhen. Zum Einsatz kommen dabei generell Membranen auf metallischer, keramischer oder Polymer-Basis, die umso effektiver sind, je höher die spezifische Oberfläche und je geringer die Schichtdicke der Membran ist. Ist die Größe der Moleküle ausschlaggebend, so wird von Porenmembranen gesprochen, ist es die Löslichkeit in der Membran, so wird sie als Diffusionsmembran bezeichnet. Aufbau und Betrieb sind

vergleichsweise simpel, lediglich der Energiebedarf für die Kompression des zu trennenden Gasmischs spielt eine entscheidende Rolle (Fröhlich et al. 2019).

8.2.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter der Selexol- und Aminwäsche mit MEA sind in (Liebich et al. 2020) aufgeführt und in Tabelle 128 zusammengefasst. Der Energiebedarf ist abhängig von der CO₂-Konzentration des Abgases und umso höher, je geringer die Konzentration ist.

Tabelle 128: Technische Parameter der Selexol- und MEA-Wäsche.

Parameter	Selexol-Wäsche	MEA-Wäsche	Einheit
Kapazität	202.000	202.000	t / a
CO ₂ im Abgas ¹	34	15	%
Abscheidegrad	97	97	%
Reinheit CO ₂	98	97	%
Lebensdauer	25	25	a
Betriebsdruck	20	25	bar
Energie elektrisch	306	14	kWh / t CO ₂
Energie thermisch ²	-	975	kWh / t CO ₂

¹ Konzentrationen für Stahlwerk (Selexol) und Zementwerk (MEA). ² Thermische Energie für Selexol wird aus Stahlwerk-Abgas geliefert, keine zusätzliche Energie nötig; für MEA zusätzlicher Bedarf. Quelle: Nach (Liebich et al. 2020).

In (Jiang et al. 2021) sind Informationen zu technischen Parametern verschiedener CO₂-Abscheidetechniken aus einem Kohlekraftwerk⁶² mittels Simulation in Aspen ermittelt worden (Tabelle 129). Die dort betrachteten Lösemittel umfassen Monoethanolamin, Cansolv (ein von Shell entwickeltes Lösemittel (Singh und Stéphenne 2014)) und EEMPA (N-(2-ethoxyethyl)-3-morpholinopropan-1-amin). Insgesamt werden sieben verschiedene Prozesskonfigurationen betrachtet, von denen hier nur der „Simple stripper“ (SS) und die „Lean-vapor compression“ (LVC) dargestellt werden. „SS“ ist die einfachste Konfiguration bestehend aus dem Absorber, dem Stripper und einem Wärmetauscher. „LVC“ beschreibt eine ähnliche Konfiguration, wobei das CO₂-arme Sorbens zusätzlich komprimiert und teilweise in den Stripper zurückgeleitet wird.

Tabelle 129: Parameter für 90%ige CO₂-Abscheidung aus einem Kohlekraftwerk (550 MW).

Lösemittel: Konfiguration:	MEA SS	Cansolv LVC	EEMPA SS	Einheit
Betriebsbedingungen				
Geringe Beladung	0,275	-	0,113	mol CO ₂ / mol LM
Hohe Beladung	0,488	-	0,328	mol CO ₂ / mol LM
Wassergehalt	70	-	1,6	Gew.-%
Regenerationstemperatur	116	-	96	°C

⁶² Die Übertragbarkeit auf andere CO₂-Punktquellen sollte prinzipiell gegeben sein. Experimentelle Studien liegen bislang jedoch nur für Post-Combustion-Capture-Verfahren – meist mit Kraftwerken – vor.

Lösemittel: Konfiguration:	MEA SS	Cansolv LVC	EEMPA SS	Einheit
Regenerationsdruck	1,62	1,98	2,32	bar
Betriebsmetrik				
Wärme für Verdampfer	3,55	2,48	2,35	GJ _t / t CO ₂
Lösemittel Volumenstrom	0,99	-	1,03	l / mol CO ₂
Kohlebedarf	-	224,8	212,7	t / h
CO ₂ -Emissionen Kraftwerk	-	0,097	0,091	kg / kWh
Netto Kraftwerkeffizienz	-	32,5	34,3	% HHV
Energiebedarf nach Prozessschritten				
Beheizung	36,8	25,7	15,2	kJ _e / mol CO ₂
Kühlung	2,4	1,1	2,5	kJ _e / mol CO ₂
Ausfrieren	-	-	0,7	kJ _e / mol CO ₂
Rückgewinnen	-	0,1	0,1	kJ _e / mol CO ₂
Pumpen	0,09	0,17	0,21	kJ _e / mol CO ₂
Kompressoren	13,2	14,4	11,9	kJ _e / mol CO ₂
Gesamt	52,6	39,5	30,6	kJ _e / mol CO ₂

Leere Felder: keine Angaben in Quelle. Energiebedarf nur elektrisch. SS: „Simple stripper“, LVC: „Lean-vapor compression“.
Quelle: Nach (Jiang et al. 2021).

Eine genaue Auflistung der technischen Parameter zur Abscheidung von CO₂ aus Biogas ist im Anhang der Studie von (Liebich et al. 2020) gegeben, die wichtigsten Anlagenparameter sind in Tabelle 130 zusammengefasst. Die Techniken umfassen die Druckwechseladsorption (DWA), Druckwasserwäsche (DWW), Selexol-Wäsche, Membranverfahren und Aminwäsche mit MEA. Der Methangehalt im Biogas sowie der Kohlenstoffnutzungsgrad ist davon abhängig, ob landwirtschaftliche Reststoffe oder Biomüll als Basis für die Biogaserzeugung verwendet wird (siehe auch Kapitel 9.1). Bei der Abscheidung aus Biogas wurde davon ausgegangen, dass ein Teil des Methans im BHKW verbrannt wird um Strom zu erzeugen. Daher sind bei DWA, DWW, Selexol und Membranverfahren keine Wärmebedarfe angegeben, die Energie wird aus der Abwärme bezogen. Methan könnte allerdings auch stofflich genutzt und Wärme durch erneuerbaren Strom bereitgestellt werden.

Tabelle 130: Technische Parameter der CO₂-Abscheidung aus Biogas mit verschiedenen Techniken (DWA, DWW, Selexol, Membran, MEA).

Parameter	DWA	DWW	Selexol	Membran	MEA	Einheit
Betriebsstunden	8.400	8.400	8.400	8.400	8.400	h / a
Kapazität	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	Nm ³ CH ₄ / h
Lebensdauer	20	20	20	20	20	a
Methanschlupf	1,9	1,0	1,0	0,3	0,1	%

Parameter	DWA	DWW	Selexol	Membran	MEA	Einheit
Kohlenstoffnutzungsgrad	63–71	64–72	64	65–74	65–74	%
Methangehalt Biogas	55–60	55–60	55–60	55–60	55–60	%
CO ₂ -Gehalt Biogas	40–45	40–45	40–45	40–45	40–45	%
Aktivkohle	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	t / a
Strombedarf	1,73	2,09	1,62	2,45	1,33	MJ / Nm ³ CH ₄
Wärmebedarf ¹	-	-	-	-	4,61	MJ / Nm ³ CH ₄
Methangehalt Produktgas	96	96–97	96	98	98	%
CO ₂ -Gehalt Produktgas	93–99	93–99	93–99	93–99	93–99	%
Nutzbare Abwärme	89–97	160–174	160–174	311–339	471–514	GJ / a

¹ Thermische Energie wird aus Biogas geliefert, keine zusätzliche Energie nötig; für MEA zusätzlicher Bedarf.

Quelle: (Billig 2016; Dunkelberg et al. 2015), nach (Liebich et al. 2020).

8.2.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Die großtechnische CO₂-Abscheidung durch physikalische und chemische Wäsche wurde bereits vor 90 Jahren entwickelt und kommerzialisiert (TRL 9). Sie wird vor allem für die Abtrennung von CO₂ von Methan und Wasserstoff bei der Erdgasförderung und Methanreformierung genutzt (Rochelle 2009). Große technische Entwicklungen sind daher nicht mehr zu erwarten, möglicherweise noch leichte Steigerungen der Effizienz durch neuartige Sorbentien. Die großtechnische Abscheidung von CO₂ durch Wäsche mit Selexol oder MEA wird für die später folgende Bewertung als Referenztechnik ausgewählt.

Die Abscheidung von CO₂ aus Biogas ist ebenfalls weit entwickelt (TRL 9), in Deutschland sind in etwa 150 Biogasaufbereitungsanlagen in Betrieb (Liebtrau 2017). Rentabel sind vor allem Anlagen mit einer Aufbereitungskapazität von >500 Nm³ / h Biomethan, kleine dezentrale Anlagen sind bisher kaum mit CO₂-Abscheidern ausgerüstet (Liebich et al. 2020).

Membranverfahren sind seit den 1980er Jahren im Einsatz (TRL 9) und befinden sich teilweise auch noch in der weiteren Entwicklung (Kapitel 9.7). Einsatzgebiete sind die Abtrennung von Wasserstoff in der Ammoniaksynthese, Stickstoffabscheidung aus der Luft, CO₂-Abscheidung aus Erdgas und „Enhanced Oil Recovery“ (EOR). Entwicklungen betreffen vor allem die Materialforschung und Membranproduktionstechniken. Fasern bestehen z. B. aus Polysulfonen, Polyimiden, Polyphenylenoxid, Cellulose-Acetat oder Polyethylenoxid (Bernardo und Clarizia 2013).

8.2.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Viele der Abscheidetechniken werden bereits großtechnisch eingesetzt und sind daher weitläufig erprobt (siehe auch Tabelle 135). Eine Integration der CO₂-Abscheidung an Standorten mit hohen Emissionen ist daher prinzipiell realisierbar und bedeutet je nach Produktionsstandort einen kleineren bis größeren Mehraufwand. Standorte müssen entsprechende Flächen bereitstellen können, da z. B. im Falle einer Aminwäsche weitere Infrastruktur aufgebaut werden muss. Membranverfahren für Kapazitäten bis 14 Mio. m³ sind

auch als integrierte Systemlösungen verfügbar. Der Platzbedarf für solche Systeme liegt schätzungsweise bei 20–60 m² (GENERON 2019). Das Verfahren greift sonst nicht in die sonst ablaufenden Prozesse ein. Im Zuge der Defossilisierung der Industrie werden mit der Zeit viele der momentan existierenden CO₂-Emitter wegfallen, sodass die Gesamtkapazität des abzuscheidenden CO₂ voraussichtlich sinken wird (Fröhlich et al. 2019).

Für den Betrieb einer Biogasaufbereitung müssen einige Faktoren berücksichtigt werden, um ein geeignetes Verfahren auszuwählen. Die Abtrennung von CO₂ aus dem Biogas ist mit einem zusätzlichen energetischen Aufwand behaftet. Daher ist es von Bedeutung, ob am jeweiligen Standort Abwärme zur Regeneration der Sorbentien (bei MEA) zur Verfügung steht, ein entsprechendes Wärmenutzungskonzept umgesetzt werden kann oder zusätzliche Energie von außen (oder durch die Verbrennung von Methan) zugeführt werden muss. Wird das Methan wie gewöhnlich in das Erdgasnetz eingespeist, so ist die Druckstufe des Erdgasnetzes und der entsprechende Energiebedarf für die Kompression auf den benötigten Einspeisedruck (400 kJ / kg für eine Kompression auf 100 bar) sowie die örtliche Erdgasqualität zu berücksichtigen (Fröhlich et al. 2019).

8.2.1.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Im Bereich der CO₂-Abscheidung werden keine besonderen Rohstoffe oder seltene Erden benötigt. Für die Waschverfahren ist ein hoher Wasserbedarf essenziell, wobei dieses idealerweise in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird. Insbesondere bei einem starken Ausbau der Aminwäsche (z. B. mit MEA) werden zusätzliches Ethylen bzw. Ethylenoxid (0,76 kg EO / kg MEA) und Ammoniak (0,29 kg NH₃ / kg MEA) zur Produktion der MEA-Lösung benötigt (ecoinvent 2007). Deren Produktion ist ebenfalls mit korrespondierenden Umweltwirkungen aus der Erzeugung von Ethylen mittels Steamcracking (Kapitel 6.1) und Ammoniak mittels Haber-Bosch-Verfahren (Kapitel 8.2.4) verbunden (Luis 2016). Die beiden Grundsubstanzen könnten jedoch auch auf alternativem Wege hergestellt werden. Der MEA-Bedarf (zu ersetzender Verlust) für eine 30%ige MEA-Lösung in Wasser liegt bei etwa 1,5 kg / t CO₂, der Wasserbedarf entsprechend bei 3,7 kg / t CO₂ (Morken et al. 2017). Für die Feinentschwefelung von Biogas werden bei einer Produktionskapazität von ca. 12 Mt Methan jährlich etwa 10,2 t Aktivkohle gebraucht, die nach der Nutzung thermisch aufbereitet und recycelt werden kann.

Direkte und indirekte Emissionen

Umweltwirkungen der industriellen CO₂-Wäsche werden vor allem vor dem Hintergrund von Waschlösungsverfahren und deren Sorbensverlusten vermutet. Das Selexol-Verfahren nutzt Polyethylenglycol (PEG) als Adsorbens, welches im Allgemeinen keine relevanten Umweltwirkungen (Dobson 2000) oder gesundheitliche Risiken (Gomes et al. 2002) zeigt.

Bei der Aminwäsche stehen die Bildung karzinogener Nitramine und Nitrosamine sowie sekundäre Aerosole, die Produktion troposphärischen Ozons und die Risiken durch gefährdende Aminlösungsemissionen im Vordergrund (Dautzenberg und Bruhn 2013; Olfe-Kräutlein et al. 2016). Emissionen entstehen durch den Verlust oder die Degradation der Waschlösung durch verschiedene Mechanismen (Bello und Idem 2005). Emissionsmessungen an Heizkraftwerken mit einer Monoethanolamin-(MEA)-Wäsche haben gezeigt, dass pro Tonne eingefangenen CO₂ etwa 1,5 kg MEA verloren gehen. Die Emissionen von MEA und Alkylaminen in die Atmosphäre liegen dabei im ppb Bereich, Nitramine und Nitrosamine liegen unter dem detektierbaren Level (Morken et al. 2014, 2017), können jedoch durch verschiedene atmosphärische

Oxidationsprozesse auf sekundärem Weg gebildet werden (Nielsen et al. 2012). Mögliche Luftemissionen von Schadstoffen im Abgas (CO, NO_x, SO_x, etc.) können durch die Wäsche abgefangen werden, dadurch allerdings nach der Aufbereitung der Waschlösung auf anderem Wege ins Abwasser gelangen.

Der Hauptteil der indirekten Umweltwirkungen wird durch den Strom- und Wärmebedarf der CO₂-Desorption verursacht, welcher abhängig von der genutzten Energiequelle ist (Liebich et al. 2020). Emissionen aus der Herstellung von Ammoniak für MEA sind vor allem durch die Herstellung von Wasserstoff mittels Dampfreformierung bedingt, sie liegen bei 1,15–1,40 kg CO₂ / kg NH₃. Ein Teil dieses CO₂ kann jedoch abgeschieden und in der Harnstoff- oder Düngemittelherstellung verwendet werden. Der Überschuss liegt jedoch bei knapp 500 kg CO₂ / t NH₃. Darüber hinaus werden kleine Mengen SO₂ (0,01 kg SO₂ / t NH₃) und CO (0,03 kg CO / t NH₃) emittiert (Luis 2016).

Detaillierte Emissionen der Ethylen-, Ethylenoxid und Ethylenglycol-Produktion für Selexol sind im (LVOC BREF 2017) aufgeführt. THG-Emissionen liegen laut einem Eco-Profile von PlasticsEurope bei 1,44 kg CO₂-Äq. / kg Ethylen, 2,00 kg CO₂-Äq. / kg EO und 1,58–1,97 kg CO₂-Äq. / kg für Mono-/Di-/Tri-Ethylenglycole (PlasticsEurope 2012). Bei der Herstellung von EO mit Direktoxidation und einer Selektivität von 70–90 % zu EO entsteht zudem konzentriertes CO₂ (0,22–0,86 t CO₂ / t EO) (LVOC BREF 2017). Da Polyethylenglycol (PEG) durch Polymerisation aus Monoethylenglycol (MEG) / Diethylenglycol (DEG) hergestellt wird, liegen die Emissionen für PEG durch den zusätzlichen Aufwand etwas oberhalb der Werte für die Glycole. MEG entsteht auch als Nebenprodukt im Asahi Kasei Schmelzverfahren (Kapitel 7.4.2.2.1) und könnte für die Selexol-Wäsche genutzt werden. Zu anderen Adsorbentien liegen keine Informationen vor. Emissionen bei der Herstellung der Sorbentien könnten z. B. durch alternative Herstellungsverfahren für Wasserstoff, Ammoniak und Ethylen gesenkt werden.

Den Großteil der indirekten THG-Emissionen in der Biogasaufbereitung entsteht durch die Erzeugung der Energie, welche für die Abtrennung von CO₂ benötigt wird. Entscheidend für die direkten Emissionen ist der Methanverlust in Höhe von 0,1–1,9 % des umgesetzten Gases bei der Abtrennung von CO₂.

Der Anbau von Biomasse (z. B. Mais⁶³) führt in der Vorkette zu deutlich höheren Emissionen als die Nutzung von Reststoffen (Kapitel 9.1). Das Treibhauspotenzial aller betrachteten Biomasse-Pfade in (Liebich et al. 2020) liegt mit insgesamt 15–31 g CO₂-Äq. / MJ Methan jedoch deutlich unter der fossilen Referenz mit 63 g CO₂-Äq. / MJ (bezogen auf Methan). In anderen Umweltwirkungskategorien wurde von (Liebich et al. 2020) gezeigt, dass die Abscheidung von CO₂ mit Aminwäsche zu höheren Belastungen führt als die Abscheidung durch DWW (bedingt durch höheren Energiebedarf der MEA) und die Nutzung von Anbaubiomasse zu höheren Belastungen führt als die Verwendung von Reststoffen.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern bei den betrachteten Verfahren liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Prinzipiell können Abwässer durch eine Regeneration und Kreislaufführung der Sorbenslösungen verringert werden. Feste Abfälle zur Entsorgung fallen bei den Membranverfahren an, falls Membranen nicht mehr regeneriert werden können. In Biogasanlagen wird Aktivkohle für die Feinentschwefelung genutzt und kann thermisch regeneriert werden.

⁶³ Hier berechnet ohne indirekte Landnutzungsänderung.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz für die Abscheidung von CO₂ unterscheidet sich je nach Technik, Sorbens und CO₂-Konzentration des Gases. Prinzipiell wird elektrische wie auch thermische Energie genutzt. Je höher die CO₂-Konzentration im Abgas und je höher die Beladung des Sorbens, desto geringer der Energieeinsatz. Beispiele sind in Tabelle 128, Tabelle 129 und Tabelle 130 aufgeführt.

Bei den Waschverfahren hat die Selexol-Wäsche mit 1,6 MJ / Nm³ CH₄ bislang den geringsten Energiebedarf. Wäschen mit EEMPA und Cansolv besitzen einen geringeren Energiebedarf als MEA mit 5,9 MJ / Nm³ CH₄. Physikalische Verfahren wie DWA und DWW liegen bei 1,7–2,1 MJ / Nm³ CH₄.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Insbesondere in der Aminwäsche sind gefährliche Stoffe im Einsatz. Amine sind in der Regel wassergefährdend, gesundheitsschädlich und ätzend. Diethanolamin (DEA) wird zudem als organschädigend gekennzeichnet und erfordert deshalb besondere Sicherheitsvorkehrungen, um die Exposition gegenüber Mensch und Umwelt zu vermeiden (Fröhlich et al. 2019). Eine Minderung gefährlicher Stoffe kann daher durch die Nutzung physikalischer Trennverfahren erfolgen. Sorbentien wie Selexol oder Genosorb weisen keine Gefahrenpotenziale auf. PEG wird allerdings aus Ethylenoxid hergestellt, das u. a. als giftig, krebserregend, brennbar und explosiv gilt.

8.2.2 Alternativverfahren Abscheidung aus der Luft (Direct Air Capture)

Als Mittel zur Minderung des Klimawandels wurde Direct Air Capture (DAC) erstmals von (Lackner et al. 1999) erwähnt, allgemein wird damit die Extraktion von CO₂ aus der Umgebungsluft beschrieben. Zudem wird die Technik seit einiger Zeit auch zur Bereitstellung von CO₂ als Feedstock für die chemische Synthese in Erwägung gezogen.

Der Vorteil von DAC besteht darin, dass die Anlagen unabhängig von industriellen Standorten aufgebaut und somit überall Kapazitäten für die Abscheidung von CO₂ geschaffen werden können. Dies ist insbesondere für die Nutzung von CO₂ in geschlossenen Kreisläufen interessant, weil etwa die Hälfte der anthropogenen CO₂-Emissionen aus diffusen Quellen wie Haushalten oder dem Verkehr stammen und deshalb nicht großtechnisch aufgefangen werden können (Sanz-Pérez et al. 2016). Neben der Standortunabhängigkeit besteht ein weiterer Vorteil des DAC gegenüber der großtechnischen Abscheidung darin, dass die verwendeten Sorbentien keinen Abgasen ausgesetzt sind, welche durch Schwefeloxide, Stickoxide, Schwermetalle etc. kontaminiert sind und die Sorbentien deshalb langsamer degradieren als bei einer Kopplung an Punktquellen.

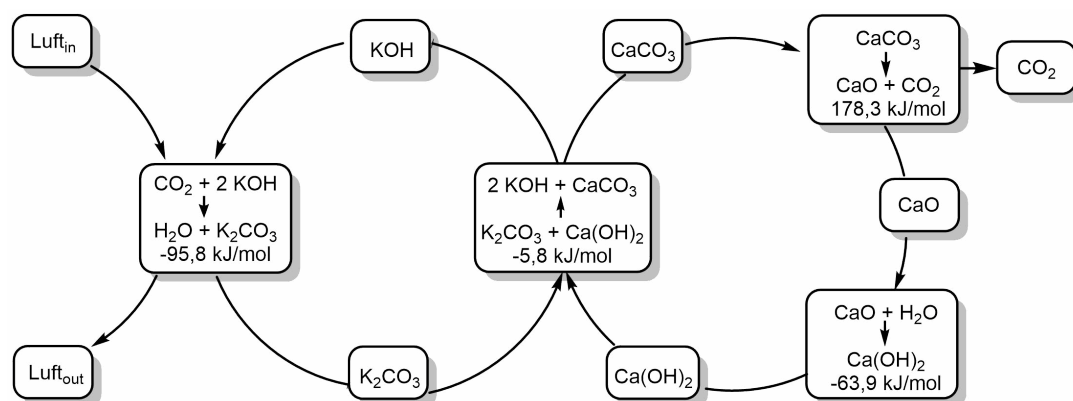
8.2.2.1 Verfahrensbeschreibung

Direct Air Capture lässt sich grob in zwei bis drei Verfahren unterteilen, die sich durch die Betriebs- bzw. Regenerationstemperatur des Sorbens und den Mechanismus der Desorption unterscheiden; eine Übersicht ist in (Fasihi et al. 2019) gegeben und wird im Folgenden beschrieben. Der allgemeine Aufbau besteht aus einer Kontaktzone, einem Lösemittel oder Sorbens und einem Regenerationsmodul. Die Umgebungsluft wird durch Ventilatoren in Kontakt mit dem Lösemittel oder Sorbens gebracht, an dem CO₂ gebunden und anschließend im Regenerationsmodul durch Erwärmen in Reinform freigesetzt wird. Idealerweise sind Lösemittel und Sorbens nicht flüchtig, einfach handhabbar und resistent gegenüber kontaminierenden Substanzen.

- Hochtemperatur DAC (HT-DAC)

In der HT-DAC wird CO_2 in zwei Zyklen abgeschieden, die gleichzeitig ablaufen. Der erste Zyklus beginnt in der Kontaktzone, in welcher die Luft bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck mit einer versprühten NaOH/KOH -Lösung reagiert und Carbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) bildet. Die Carbonatlösung wird in den Regenerationszyklus transportiert, abreagierte Luft verlässt die Anlage. Im zweiten Zyklus wird die Carbonatlösung mit Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) gemischt und Calciumcarbonat gebildet, während NaOH/KOH regeneriert wird. Das Calciumcarbonat wird anschließend auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wodurch CO_2 freigesetzt und Calciumoxid (CaO) gebildet wird. Das gewonnene CO_2 wird gesammelt und CaO mit Wasser zurück zu Calciumhydroxid umgesetzt. Das gesamte Prozessschema ist in Abbildung 86 dargestellt (Keith et al. 2018). Die Bereitstellung von hohen Temperaturen bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ wird aktuell noch durch die Verbrennung von Methan erreicht, eine Modellierung wie die Prozesswärme auch durch Windstrom erzeugt werden kann, wurde von (Li et al. 2015) veröffentlicht.

Abbildung 86: Schematischer Kreislauf der HT-DAC mit KOH als Sorbens



Quelle: Nach (Keith et al. 2018).

► Niedertemperatur DAC (NT-DAC)

Die NT-DAC funktioniert mit einer einzigen Einheit, die eine Adsorptions- und eine Regenerationsphase durchläuft. Im ersten Schritt wird Luft mit Hilfe von Ventilatoren durch eine Filterkammer geleitet, in der CO_2 bei Raumtemperatur gebunden wird. Ist der Filter gesättigt, wird die Filterkammer abgeschlossen, evakuiert und die Regenerationsphase durch Erwärmen des Filters auf ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ eingeleitet. Dabei desorbiert CO_2 , wird abgeführt und ggf. gereinigt und für den weiteren Transport oder eine Nutzung komprimiert. Nach vollständiger Desorption muss die Kammer auf Raumtemperatur abkühlen, anschließend kann der Zyklus von neuem beginnen (Climeworks 2018a; b).

Basierend auf ihrer Eigenschaft CO_2 zu adsorbieren, werden vor allem Amine als Sorbentien genutzt. Einerseits kommen spezielle mit Aminen funktionalisierte Zellulosefasern zum Einsatz, andererseits Amin-Polymere, die CO_2 in fester Form binden. Weitere Systeme nutzen auch sogenannte Metal-Organic Frameworks (MOFs) und Komposite aus $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ als Sorbentien, die eine geringere Desorptionsenergie aufweisen (Derevshikov et al. 2014; Sinha et al. 2017).

► NT-DAC mit Feucht-Wechsel-Adsorption

Ein weiteres NT-DAC-Verfahren setzt auf die Feucht-Wechsel-Adsorption (engl. moisture swing adsorption, MSA) anstatt auf das Erhitzen des Sorbens. Ein CO_2 adsorbierendes Ionenaustauscherharz wird der Umgebungsluft in dünnen Lagen ausgesetzt, an das CO_2 bindet. Bei vollständiger Beladung wird dieses in ein geschlossenes System überführt. Innerhalb des

Systems wird Luft entfernt und Feuchtigkeit zugefügt, wodurch CO₂ vom Harz desorbiert und anschließend getrocknet und komprimiert wird. Die Trocknung des Ionenaustauscherharzes kann bei 45 °C beschleunigt und der Zyklus daraufhin erneut durchgeführt werden (Lackner 2009).

8.2.2.2 Technologieparameter

Technische Parameter der HT-DAC und NT-DAC sind in (Fasihi et al. 2019) für verschiedene Betreiber aufgeführt und in Tabelle 131 zusammengefasst. In (Liebich et al. 2020) wurden zudem Prozessdaten der NT-DAC von Climeworks veröffentlicht, die in Tabelle 132 wiedergegeben sind. Weitere Laboranalysen verschiedener DAC-Techniken und Sorbentien, deren Adsorptionskapazität- und Effizienz etc. wurden von (Sanz-Pérez et al. 2016) zusammengefasst.

Tabelle 131: Technologieparameter der Hochtemperatur- und Niedertemperatur-DAC.

Parameter	HT-DAC	HT-DAC	HT-DAC	NT-DAC	NT-DAC	NT-DAC	Einheit
Sorbens (1. Zyklus / 2. Zyklus)	NaOH / Ca(OH) ₂	KOH / Ca(OH) ₂	KOH / Ca(OH) ₂	Amin	Amino-Polymer	K ₂ CO ₃ / Y ₂ O ₃	-
CO ₂ -Konzentration	-	400	400	400	400	400	ppm
Desorptionstemperatur	900	900	900	100	85–95	150–250	°C
Desorptionsdruck	-	-	-	0,2	0,5–0,9	-	bar
Energie elektrisch	2.790	-	366	200–300	150–260	-	kWh / t CO ₂
Energie thermisch	-	2.450	1.468	1.500–2.000	1.170–1.410	-	kWh / t CO ₂
Energiequelle	Wind + Batterie	Erdgas	Erdgas + Strom	Abwärme	Dampf	El. Beheizung	-
Druck am Auslass	150	150	150	-	-	-	bar
Reinheit CO ₂	-	97,1	97,1	99,9	>98,5	-	%
Quelle	(Li et al. 2015)	(Keith et al. 2018)	Carbon Engineering, (Fasihi et al. 2019)	(Climeworks 2018b)	(Ping et al. 2018)	(Derevschikov et al. 2014)	

Leere Felder: keine Angaben in Quelle. Quelle: Nach (Fasihi et al. 2019).

Tabelle 132: Parameter der Niedertemperatur-DAC von Climeworks.

Parameter	NT-DAC (Climeworks)	Einheit
Kapazität	1.800	t / a
Desorptionstemperatur	80–120	°C
Betriebsdruck	1	bar
Lebensdauer Anlage	12	a
Degradationsrate Adsorbens	0,02	% / Zyklus
Energie elektrisch	700	kWh / t CO ₂

Parameter	NT-DAC (Climeworks)	Einheit
Energie thermisch		2.200 kWh / t CO ₂

Quelle: Nach (Liebich et al. 2020).

Eine weitere detaillierte LCA zur NT-DAC wurde von (Deutz und Bardow 2021) in Kooperation mit Climeworks veröffentlicht. Der Energiebedarf für die Abscheidung von 1 kg CO₂ liegt bei 0,7 kWh Strom sowie 3,3 kWh Wärme mit einer Temperatur von 100 °C. Das ist etwa 50 % höher als in (Liebich et al. 2020) angegeben. Da die Wärmebereitstellung bei der Orca-Anlage aus Geothermie erfolgt, werden zusätzlich 1,3 kWh Strom für den Betrieb der Wärmepumpen benötigt. Die Lebensdauer soll bereits 20 Jahre statt nur 12 Jahre betragen (Deutz und Bardow 2021).

Als Anlagenkomponenten werden das Fundament, die CO₂-Kollektoren, die Prozesseinheiten, Hilfsstoffe und Adsorbentien genannt. Die Orca-Anlage in Island mit einer Kapazität von 4.000 t / a benötigt insgesamt acht Kollektor-Container mit jeweils sechs Kollektoren und einer Prozesseinheit. Die durch die Anlage belegte Fläche beläuft sich auf 1.045 m². Der Verbrauch des Adsorbens wird auf 7,5 g pro Kilo CO₂ geschätzt. Adsorbentien bestehen aus einem Trägermaterial und einer aktiven Substanz. Trägermaterialien können Metalloxide (Alumina oder Silica), Aktivkohle, Zellulose und organische Polymere / Harze sein. Die aktive Phase besteht aus Aminen wie Polyethylenimin oder Carbonaten (Deutz und Bardow 2021). Eine genaue Angabe, welches Adsorbens verwendet wird, unterliegt dem Betriebsgeheimnis von Climeworks.

8.2.2.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

In (Fasihi et al. 2019) ist ein Überblick über verschiedene Betreiber von DAC-Anlagen gegeben, die unterschiedliche Techniken zur Gewinnung von CO₂ nutzen. Laut (Liebich et al. 2020) befinden sich die meisten Projekte im Pilot- und Demonstrationsstadium mit einigen wenigen Anlagen, die in größeren Maßstäben zur Kommerzialisierung geführt werden sollen.

► Hochtemperatur DAC (HT-DAC)

HT-DAC wird vor allem von Carbon Engineering in Canada betrieben. In Texas ist eine Anlage geplant, die 500 kt CO₂ pro Jahr für die verstärkte Ölförderung (engl. enhanced oil recovery, EOR) gewinnen und sequestrieren soll (Carbon Engineering 2019). Der Bau wurde im Jahr 2022 begonnen und soll bis Ende 2024 abgeschlossen sein (Carbon Engineering 2022). Nach Inbetriebnahme soll die Kapazität sukzessive auf 1 Mt CO₂ pro Jahr erhöht werden. Damit wäre eine Kommerzialisierung erreicht (TRL 7–9).

► Niedertemperatur DAC (NT-DAC)

Im Bereich der NT-DAC arbeiten mehrere Firmen an ähnlichen Verfahren: Climeworks in der Schweiz, Global Thermostat in den USA, Antecy in den Niederlanden und Hydrocell in Finnland. Die größte Anlage wurde von Climeworks in Island mit einer Kapazität von 4.000 t pro Jahr errichtet, mit dem Ziel CO₂ dauerhaft geologisch zu speichern (Climeworks 2020). Die Inbetriebnahme erfolgte 2021 unter dem Projektnamen „Orca“ (Jendrischik 2021b). Obwohl sich viele Projekte zur NT-DAC teilweise noch in der frühen F&E-Phase befinden (TRL 2–5), werden von Climeworks bereits kommerzielle Anlagen (TRL 9) betrieben (Viebahn et al. 2018).

► NT-DAC mit Feucht-Wechsel-Adsorption

NT-DAC mit MSA wird von zwei Firmen entwickelt: InfiniTree in den USA und Skytree in den Niederlanden. Die Anwendungen beziehen sich dabei nach Angaben der jeweiligen Betreiber auf die Anreicherung von CO₂ in Gewächshäusern für ein beschleunigtes Wachstum bestimmter Pflanzen („InfiniTree LLC“ 2021) sowie die Säuberung von Raumluft, beispielsweise auch für längere Missionen von Astronauten im Weltall (Skytree 2021) und weniger auf die Abscheidung von CO₂ für industrielle Prozesse.

8.2.2.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Informationen zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Durch ihren modularen Aufbau können DAC-Anlagen praktisch überall aufgebaut werden, wo CO₂ benötigt wird oder sequestriert werden soll. Eine Kopplung an die Harnstoffsynthese (Kapitel 8.3) beispielsweise wäre jedoch nur dann ökologisch sinnvoll, wenn die entsprechende Wasserstoffbereitstellung bereits auf eine CO₂-freie Alternative umgestellt wäre, da sonst zusätzliche THG-Emissionen aus der Dampfreformierung entstehen. Generell gilt: dort wo im industriellen Bereich große Mengen CO₂ frei werden, ist die großtechnische Abscheidung effizienter und benötigt weniger Infrastruktur, hat also auf kurze Sicht Vorteile gegenüber dem DAC. Bei einer ausreichenden Integration erneuerbarer Energien kann es auf lange Sicht sinnvoll sein, DAC-Anlagen für die Abscheidung von CO₂ – besonders im Bereich der Synthese von PtX- bzw. PtC-Produkten – bereitzustellen. Dabei kann insbesondere bei der NT-DAC überschüssige Prozesswärme auf einem Temperaturniveau von 100 °C genutzt werden. Die HT-DAC lässt sich idealerweise mit Hochtemperaturprozessen koppeln.

Die Reinheit des CO₂ ist in allen betrachteten Verfahren relativ hoch (97,1–99,9 %). Ob sich das CO₂ für eine PtX-Synthese eignet, hängt jedoch ganz vom nachfolgenden Prozess und dessen Anforderungen ab (z. B. Methan-, Methanol-, oder FT-Synthese). Beispiele aus der Praxis (z. B. norsk e-fuel) zur Herstellung von FT-Kraftstoffen mittels DAC lassen allerdings vermuten, dass die Reinheit des abgeschiedenen CO₂ ausreichend für die Synthesen sind.

8.2.2.5 Umweltaspekte

Umweltwirkungen von DAC sind bisher nicht weitgehend dokumentiert worden. Die meisten Studien stützen sich bei der ökologischen Betrachtung auf Ökobilanzdaten und Angaben der Hersteller, meist mit DAC als einem Teil einer größeren Wertschöpfungskette von Kraftstoffen wie in (Liebich et al. 2020) oder Chemikalien (Rosental et al. 2020). Eine detaillierte LCA-Analyse einer industriellen DAC-Anlage wurde von (Deutz und Bardow 2021) publiziert.

Rohstoffe und Recycling

Im Bereich der Rohstoffe und des Recyclings werden keine besonderen Materialien benötigt. Die meisten Infrastrukturmaterialien sind Aluminium, Stahl und Beton, des Weiteren Kupfer, Kunststoffe, Farben, Lacke und Isoliermaterialien (Deutz und Bardow 2021). Der Stahlbedarf für die neue Anlage in Island wurde gegenüber der vorigen DAC-Generation um die Hälfte reduziert, Mengenangaben werden nicht genannt (Jendrischik 2021b). Recyclingraten für Anlagenkomponenten (Kupfer, Stahl, Aluminium) liegen zwischen 70 und 90 % (Deutz und Bardow 2021).

Die Degradationsrate der Sorbentien bei der NT-DAC liegt bei 0,02 % / Zyklus (Liebich et al. 2020) bzw. der Verbrauch bei 7,5 g pro Kilogramm CO₂ (Deutz und Bardow 2021). Diese müssen bei kontinuierlichem Betrieb in regelmäßigen Abständen ersetzt werden. Der Wechsel ist nötig,

sobald die Abscheidkapazität 50–80 % des ursprünglichen Wertes erreicht. Ein Zeitintervall ist nicht angegeben und unterscheidet sich je nach Degradationsrate und Zyklusdauer.

Trägermaterialien wie Silica und Alumina können recycelt werden, die Recyclingquote liegt bei 95 %. Ein Recycling der Sorbentien auf stofflicher Ebene ist aufgrund der Degradation unwahrscheinlich, daher wird eine thermische Verwertung in städtischen Müllverbrennungsanlagen angenommen (Deutz und Bardow 2021). Mineralische Sorbentien der HT-DAC degradieren kaum und können gut recycelt werden oder werden bei unzureichender Qualität deponiert.

Direkte und indirekte Emissionen

Emissionen der DAC-Anlagen entstehen hauptsächlich durch die Stromerzeugung zur Deckung des Energiebedarfs und den Aufbau der Infrastruktur durch die Herstellung von Beton und Stahl. Der THG-Ausstoß für die Orca-Anlage liegt dabei zwischen 6 und 15 g CO₂-Äq. / kg CO₂, welches durch die Anlage abgeschieden wird. Die Bandbreite ist davon abhängig, welcher Teil der Infrastrukturmaterialien recycelt oder aus Primärrohstoffen zugeführt wird. Da DAC ein energieintensiver Prozess ist, werden indirekte Emissionen vor allem durch die Nutzung von erneuerbaren Energieträgern gesenkt. Bei der Nutzung von Netzstrom (in Deutschland) können mitunter mehr THG emittiert werden, als CO₂ durch DAC aus der Atmosphäre aufgenommen wird (Deutz und Bardow 2021). Bei der Synthese für die in den Sorbentien verwendeten Amine kommen darüber hinaus Lösemittel wie Chloroform zum Einsatz, deren korrespondierende Emissionen zum Teil zu hohen Einflüssen in anderen Wirkungskategorien wie dem Ozonabbau führen. Diese hohen Werte unterliegen jedoch Annahmen in der LCA-Datenbank ecoinvent, die in Folge einer kritischen Prüfung als nicht valide eingestuft wurden (Deutz und Bardow 2021).

Die LCA von (Deutz und Bardow 2021) gibt vor allem Aufschluss über Umweltwirkungen bei der Nutzung verschiedener Amine aber auch normierte Ergebnisse in Bezug auf einen Ausbau von DAC in der Größenordnung von 1 % der globalen CO₂-Emissionen. Den größten Anteil erhält DAC demnach in den Kategorien Humantoxizität (durch Energieerzeugung) sowie energetischem Ressourcenverbrauch, Mineral-, und Metallabbau (für Energieerzeugung und Adsorbentien). Umweltwirkungen der Adsorbentienherstellung schlagen vor allem in den Wirkungskategorien Versauerung, Eutrophierung, Feinstaubbelastung und ionisierende Strahlung zu buche. Nach bisherigem Wissenstand entstehen durch DAC keine direkten Emissionen auf Anlagenebene. Messungen am Auslass der Anlagen könnten jedoch Aufschluss darüber geben, ob nicht doch Teile der Sorbentien oder deren Degradationsprodukte in die Umwelt entweichen.

Bei der HT-DAC werden vor allem Emissionen durch die Verbrennung von Methan zur Wärmebereitstellung freigesetzt. Nach (Fasihi et al. 2019) werden so bis zu 0,5 t CO₂ pro Tonne abgeschiedenen CO₂ freigesetzt, sodass die Gesamteffizienz der HT-DAC vergleichsweise gering ausfällt. Andere direkte Emissionen sind bisher nicht beschrieben.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Abfälle entstehen durch verbrauchte Adsorbentien. Im Falle der NT-DAC werden diese zur Entsorgung verbrannt oder einer thermischen Verwertung zugeführt. Eine Reduktion von Abfällen könnte erfolgen, wenn die Trägermaterialien Silica und Alumina recycelt werden können. Dies setzt voraus, dass gebundene Adsorbentien gut vom jeweiligen Trägermaterial abgelöst werden können. Bei der HT-DAC genutzte Sorbentien (NaOH / KOH / Ca(OH)₂) sind mineralischen Ursprungs, sodass entsprechende Abfälle chemisch recycelt oder bei unzureichender Qualität deponiert werden.

Abwasser entsteht bei der NT-DAC durch die Auskondensation von Luftfeuchtigkeit. Schätzungsweise werden pro Tonne abgetrenntem CO₂ 0,8–2 t Wasser produziert. Die HT-DAC ist ein Wasserverbraucher, da die hohe Prozesstemperatur kontinuierlich Wasser verdampft. Der Bedarf ist auch abhängig von Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit, sodass 1–7 t Wasser pro Tonne CO₂ benötigt werden (Lebling et al. 2021).

Energieeinsatz und -effizienz

Daten zum Energieeinsatz wurden detailliert im vorigen Abschnitt zu Technologieparametern beschrieben. Generell wird elektrische Energie für den Betrieb von Ventilatoren und Pumpen benötigt. Thermische Energie ist für die Desorption von CO₂ notwendig. Für die HT-DAC nach (Keith et al. 2018) sind beispielweise 8,8 GJ (2,4 MWh) Energie in Form von Erdgas bzw. 5,3 GJ (1,5 MWh) Erdgas und 366 kWh Strom für die Abscheidung von einer Tonne CO₂ nötig. Eine detaillierte Aufschlüsselung für einzelne Prozessschritte ist in Tabelle 133 gegeben.

Tabelle 133: Energiebedarf einzelner Anlagenkomponenten für die Abscheidung einer Tonne CO₂ in der Hochtemperatur-DAC.

Prozessschritt bzw. Komponente	Energiebedarf	Einheit
Kontaktor		
Ventilatoren	61	kWh / t CO ₂
Pumpe	21	kWh / t CO ₂
Pellet-Reaktor		
Pumpe	27	kWh / t CO ₂
Kalzinierung		
Thermische Energie	4,05	GJ / t CO ₂
Kalklöschchen		
Reaktions-Abwärme (netto)	-77	kWh / t CO ₂
Hilfsstoffe		
Luftzerlegung	238	kWh / t CO ₂
Kompressoren	132	kWh / t CO ₂

Quelle: Nach (Keith et al. 2018).

Die NT-DAC benötigt für dieselbe Menge CO₂ 700 kWh elektrische sowie 2.200–3.300 kWh thermische Energie (Deutz und Bardow 2021; Liebich et al. 2020). Die Effizienz der DAC kann entsprechend dadurch charakterisiert werden wie viel CO₂ bzw. Treibhausgase pro Tonne eingefangenen CO₂ freigesetzt werden. Bei der Nutzung von THG-armen erneuerbaren Energien wie Geothermie ist die Effizienz hoch, bei der Nutzung von fossilen Energieträgern ist die Effizienz gering.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Beim DAC werden Amine oder andere Sorbentien wie MOFs oder Komposite aus K₂CO₃/Y₂O₃ eingesetzt. Die meisten Trägermaterialien (Alumina, MOFs) sind nicht als Gefahrstoffe eingestuft, Silica kann die Organe schädigen. Die basischen Adsorbentien der HT-DAC (KOH / NaOH / Ca(OH)₂) besitzen ätzende Eigenschaften. Eine Exposition gegenüber Menschen und der Umwelt ist jedoch nicht zu erwarten. Gesundheitsschädliche und gewässerschädigende

Eigenschaften der verwendeten Amine wie Polyethylenimin sind im Einzelfall zu betrachten, welche Amine jedoch genau genutzt werden, ist nicht genau bekannt. Daten zur Freisetzung von Degradationsprodukten sind bisher nicht veröffentlicht worden.

8.2.3 Bewertung nach IER Anhang III

Für die Bewertung nach IER Anhang III wird die großtechnische Abscheidung von CO₂ aus Industrieabgasen durch Wäsche mit Selexol oder MEA als Referenz gegenüber der Abscheidung aus Biogas (mittels Referenztechnik) oder der Luft mittels NT-DAC und HT-DAC (also ein Quellenvergleich) angesetzt. Eine Übersicht ist in Tabelle 134 dargestellt.

Zum Vordergrundsystem gehören die Energiebedarfe und Emissionen der jeweiligen Abtrennungsverfahren, zum Hintergrundsystem die Bereitstellung von Energie, Feedstocks / Rohstoffen und Hilfsmaterialien.

Die Bewertung abfallarmer Technik und gefährlicher Stoffe erfolgt bei allen drei Techniken neutral. Bei allen Techniken werden im Vordergrundsystem Sorbentien eingesetzt, die Abfälle produzieren und ähnliche Gefahrenpotenziale aufweisen. Zum Einsatz abfallarmer Technik im Hintergrundsystem sind keine Informationen vorhanden. Gefährlicher Stoff im Hintergrundsystem der Herstellung für die Sorbentien ist vor allem Ethylenoxid als Grundlage von Glycolen und Monoethanolamin. Die Bewertung erfolgt neutral.

Die Bewertung zum Recycling bei der Abscheidung aus Biogas erfolgt neutral, da praktische keine Unterschiede zur Referenz existieren. Zum Recycling bei der NT-DAC liegen keine Informationen vor, bei der HT-DAC können Sorbentien prinzipiell recycelt werden, weshalb die Bewertung positiv ausfällt.

Alle Techniken wurden bereits im industriellen Maßstab erprobt, daher erfolgt die Bewertung zu vergleichbaren Verfahren positiv. Technikfortschritte bei der Abscheidung aus Biogas werden neutral bewertet, da diese bereits dem Stand der Referenzanlagen folgt bzw. weit entwickelt ist. Durch das hohe F&E-Aufkommen bei der DAC werden auch moderate Technikfortschritte positiv bewertet.

Die Art und Auswirkungen von Emissionen im Vordergrundsystem bei der Abscheidung aus Biogas werden neutral bis negativ bewertet. Prinzipiell kommen dieselben Emissionen (Degradationsprodukte von MEA und PEG) im Vergleich zu industriellen Referenzanlagen zustande, allerdings müssen THG-Emissionen durch Methanschlupf berücksichtigt werden, die zu weiteren klimaschädlichen Auswirkungen führen können. Emissionen der NT-DAC werden (unter Vorbehalt) positiv bewertet, da bisher keine Informationen zu direkten Emissionen (z. B. Degradationsprodukte von Polyethylenimin) existieren. Bei der HT-DAC gilt dieselbe Informationslage, allerdings entstehen dort ggf. Emissionen durch die Verbrennung von Methan zur Wärmebereitstellung, weshalb die Bewertung negativ erfolgt. Im Hintergrundsystem muss vor allem die Herstellung von Biogas berücksichtigt werden, bei der weitere Methanemissionen entstehen können, die Bewertung erfolgt negativ. Bei den DAC-Techniken sind Emissionen im Hintergrundsystem vor allem energieabhängig.






























Die Bewertung zu Rohstoffen, Wasser und Energieeffizienz erfolgt sehr unterschiedlich, einzig die potenzielle Nutzung von CO₂ wird bei allen Techniken positiv bewertet. Bei der Abscheidung aus Biogas sind sowohl Wasser- als auch Energieverbrauch neutral in Bezug zur Referenz, Rohstoffe sind biogenen Ursprungs und können daher potenziell positiv bewertet werden. Die NT-DAC nutzt wie auch die Referenz Sorbentien auf Basis fossiler Rohstoffe. Da kein Wasserbedarf existiert, wird dieser positiv bewertet. Der Energiebedarf ist allerdings deutlich höher als bei der Referenz und wird daher negativ bewertet. Bei der HT-DAC werden Rohstoffe

und Energiebedarf gleichermaßen bewertet, der Wasserverbrauch ist jedoch standortabhängig und wird deshalb neutral bewertet.

Risiken der Abscheidung aus Biogas resultieren aus der Anwesenheit von Methan, welches brennbar ist, die Bewertung erfolgt negativ. Bei den DAC-Techniken wird ebenfalls CO₂ produziert, das erstickend wirkt, die Bewertung erfolgt neutral.

Tabelle 134: Bewertung nach IER Anhang III – Kohlendioxid (CO₂).

Chemikalie: Kohlendioxid (CO ₂)		Großtechnische Abscheidung Selexol/MEA-Wäsche	Abscheidung aus Biogas		Abscheidung aus der Luft (NT-DAC)		Abscheidung aus der Luft (HT-DAC)	
		Kapitel 8.2.1	Kapitel 8.2.1		Kapitel 8.2.2		Kapitel 8.2.2	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Verbrauchte Sorbenslösungen	⊙	Verbrauchte Sorbenslösungen	⊙	Verbrauchte Sorbentien und Trägermaterialien	⊙	Verbrauchte Sorbentien und Trägermaterialien
	Hintergrundsystem	Keine Informationen	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Sorbentien zum Teil umwelt- und gesundheitsschädlich (MEA)	⊙	Methan starkes Treibhausgas Sorbentien zum Teil umwelt- und gesundheitsschädlich (MEA)	⊙	Alkalische Amine als Sorbentien	⊙	Alkalische Carbonate als Sorbentien
	Hintergrundsystem	Ethylenoxid bei Selexol / MEA giftig, krebserregend, brennbar und explosiv	⊙	Ethylenoxid bei Selexol / MEA giftig, krebserregend, brennbar und explosiv	⊙	Ethylenoxid bei MEA giftig, krebserregend, brennbar und explosiv	?	Keine Informationen
3. Recycling	Vordergrundsystem	Recycling von Wasser in möglichst geschlossenem Kreislauf	⊙	Recycling von Wasser in möglichst geschlossenem Kreislauf	?	Keine Informationen zum Recycling von Sorbentien, thermische Verwertung möglich	+	Sorbentien können recycelt werden
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	+	Nutzt Referenztechnik	+	Keine vergleichbaren Verfahren / Stand der Technik, TRL 9	+	Keine vergleichbaren Verfahren / Stand der Technik, TRL 7–9
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	⊙	Nutzt Referenztechnik	+	Moderate Fortschritte zu erwarten, weit entwickelte Technik mit großer F&E-Förderung	+	Moderate Fortschritte zu erwarten, weit entwickelte Technik mit großer F&E-Förderung

Chemikalie: Kohlendioxid (CO ₂)		Großtechnische Abscheidung Selexol/MEA-Wäsche	Abscheidung aus Biogas	Abscheidung aus der Luft (NT-DAC)	Abscheidung aus der Luft (HT-DAC)
		Kapitel 8.2.1	Kapitel 8.2.1	Kapitel 8.2.2	Kapitel 8.2.2
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Emissionen von Degradationsprodukten der Sorbentien, vor allem Amine (MEA) Polyethylenglycol unbedenklich (Selexol)	 Emissionen von Degradationsprodukten der Sorbentien, vor allem Amine (MEA) Methanschluß aus Biogas Polyethylenglycol unbedenklich (Selexol)	  Keine Informationen zu Emissionen von Degradationsprodukten der Sorbentien	  Keine Informationen zu Emissionen von Degradationsprodukten der Sorbentien, CO ₂ -Emissionen durch Methanverbrennung für Wärmebereitstellung
	Hintergrundsystem	Emissionen der NH ₃ und Ethylenherstellung zur Produktion von MEA	  Emissionen aus Vergasung von Biomasse Emissionen der NH ₃ und Ethylenherstellung zur Produktion von MEA	 Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig	 Emissionen in Luft und Wasser stark energieabhängig
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Rohstoffe meist auf fossiler Basis Hoher Wasserbedarf für Waschlösungen Hoher Energiebedarf für Desorption	    Rohstoffe biologischer Basis Hoher Wasserbedarf für Waschlösungen Hoher Energiebedarf für Desorption	    Rohstoff CO ₂ aus Luft Sorbentien auf fossiler Basis Kein Wasserbedarf Hoher Energiebedarf (Strom) Effizienz von Energiequelle abhängig	    Rohstoff CO ₂ aus Luft Sorbentien auf fossiler Basis Wasserbedarf standortabhängig Hoher Energiebedarf (Strom / Methan) Geringe Effizienz (mit Methan)
	Hintergrundsystem	Keine Informationen	 Rohstoffe aus Anbaubiomasse oder Reststoffen	  Hilfsmaterialien energieabhängig, teilweise fossile Herkunft	  Hilfsmaterialien energieabhängig, teilweise fossile Herkunft
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	CO ₂ erstickend	 Methan brennbar CO ₂ erstickend	 CO ₂ erstickend	 CO ₂ erstickend

8.2.4 Exkurs: Vermeidbare und nicht vermeidbare CO₂-Quellen, Nachhaltigkeitsbewertung von CO₂ unter THG-Aspekten und geeignete Abscheidetechniken

CO₂ entsteht praktisch in allen Verbrennungsprozessen, in denen fossile und erneuerbare Energieträger auf Kohlenstoffbasis verwendet werden. Zudem ist es als Treibhausgas Bestandteil der Atmosphäre und hat sich seit der Industrialisierung in stark zunehmenden Mengen dort angereichert. Dementsprechend können verschiedene Arten von CO₂-Punktquellen identifiziert werden, welche für eine Abscheidung von CO₂ in Frage kommen und die in biogene, fossile (und atmosphärische) Quellen unterteilt werden können (Fröhlich et al. 2019). Die für die jeweiligen Punktquellen charakteristischen Eigenschaften und geeigneten Abscheidetechniken aus den vorigen Kapiteln sind in Tabelle 135 zusammengefasst.

Biogene CO₂-Punktquellen sind vor allem biobasierte Industrieprozesse, dazu zählen insbesondere:

- ▶ Biogasanlagen, in denen organische Stoffe zu Methan und CO₂ vergärt werden;
- ▶ Die Erzeugung von Bioethanol durch alkoholische Fermentation, bei der CO₂ aus Zucker durch Mikroorganismen gebildet wird; sowie
- ▶ Biomasse(heiz)kraftwerke, welche Biomasse verbrennen, um Strom und Wärme zu erzeugen.

Deren CO₂-Emissionen stehen prinzipiell im Gleichgewicht mit der Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre durch das vorige Pflanzenwachstum (wobei die Bindung von CO₂ je nach Biomasseart deutlich länger benötigt als die Freisetzung, vgl. auch Kapitel 6.7.2 und 9.1.5). Emissionen aus diesen Quellen sind vermeidbar, wenn Methan, Ethanol, Strom und Wärme durch andere erneuerbare Prozesse hergestellt werden. Da die Rohstoffquelle jedoch bereits erneuerbar ist, werden diese Verfahren aller Wahrscheinlichkeit nach auch in der Zukunft bestehen bleiben und somit erneuerbares CO₂ aus diesen Quellen verfügbar sein.

Fossile CO₂-Punktquellen sind vor allem industrielle Prozesse mit einem hohen Energiebedarf:

- ▶ Gas-, Öl-, und Kohlekraftwerke zur Erzeugung von Strom und Wärme durch Verbrennung fossiler Energieträger, bzw. auch Müllverbrennungsanlagen;
- ▶ Kalk- und Zementherstellung, bei der durch das Kalkbrennen CO₂ aus Kalkstein gelöst wird;
- ▶ Stahlherstellung, welche durch unvollständige Umsetzung von Kokskohle CO erzeugt, das in Kraftwerken zu CO₂ umgesetzt wird;
- ▶ Ammoniak- und Wasserstoffherstellung, die durch Dampfreformierung von Methan Wasserstoff und CO₂ erzeugt;
- ▶ Die Konditionierung von Erdgas, bei der CO₂ abgetrennt wird, um qualitativ hochwertiges Methan zur Einspeisung ins Gasnetz zu erhalten; sowie
- ▶ Weiter Anlagen wie z. B. Raffinerien, Zellstoff- und Papierfabriken (z. T. biogene Emissionen), IGCC-Kraftwerke (engl. Integrated Gasification Combined Cycle) und die Herstellung von Ethylenoxid.

Von diesen fossilen CO₂-Quellen gelten auf lange Sicht lediglich die Emissionen aus Kalk- und Zementherstellung als nicht vermeidbar (wobei der Bedarf durch alternative Baustoffe gesenkt

werden kann). Bei der Herstellung von Ethylenoxid werden zumindest ein kleiner Teil THG-Emissionen durch die Überoxidation von Ethylen verbleiben. Durch die Defossilisierung des Energiesystems und den Einsatz erneuerbarer Energieerzeugungsanlagen können fossile Kraftwerke ersetzt werden. Die Stahlherstellung kann auf direkte Reduktionsverfahren (DRI) mit Wasserstoff umgestellt werden und auch die Versorgung der Ammoniaksynthese durch elektrolytisch erzeugten Wasserstoff erfolgen. Lediglich die CO₂-Emissionen aus der Kalzinierung können nicht vermieden werden, sodass Zementwerke in Zukunft auch als CO₂-Punktquellen eine Rolle spielen werden.

Tabelle 135: Eigenschaften der wichtigsten CO₂-Quellen und Energiebedarfe der CO₂-Abscheidung.

CO ₂ -Quelle	CO ₂ -Konzentration im Abgas (Vol.-%)	Abscheidung	Strombedarf (GJ / t CO ₂)	Wärmebedarf (GJ / t CO ₂)	Brennstoff (GJ / tCO ₂)
Luft (Absorption)	0,04	CL	1,3	4,2	-
Luft (Adsorption)	0,04	TWA / DWA	2,5	7,9	-
Biogas	20–45	CW, DWW, DWA, M, PW	1,0 (DWW, PSA) 0,4 (CW)	- 2,6 (CW)	- -
Bioethanolherstellung ¹	99–100 ³	-	0,4	0,01	-
Erdgas GuD-Kraftwerk	3–4	CW	1,6	-	-
Raffinerie	3–13	CW	0,91	3,16	-
Kohlekraftwerk	12–15	CW	1,22	-	-
Integrierte Zellstoff- und Papierfabrik	7–20	PW	0,04	-	1,57
Zellstofffabrik	7–20	PW	1,03	-	-
Eisen- und Stahlherstellung	17–35	CW, PW	0,35–0,5 (CW) 0,77 (PW)	2,5–4,4 (CW) -	- -
Zementfabrik	14–33	CW, CL	0,65 (CL) 0,49 (CW)	- 3,65 (CW)	2,17 (CL) -
IGCC Kraftwerk	40	PW, DWA, TSA, K	0,4	-	0,81
Ammoniakherstellung ¹	99–100 ³	-	0,4	0,01	-
Ethylenoxidherstellung ²	99–100 ³	-	0,4	0,01	-
Erdgaskonditionierung ²	99–100 ³	-	0,4	0,01	-

¹ Nur Kompression, Wärmebedarf zur Gastrocknung nach (Farla et al. 1995).

² Ohne Kompression des Rohgases, da dies oft für die folgende Nutzung (Gastrubine) geschieht.

³ Nahezu reines CO₂ da es in den Prozessen ohnehin abgeschieden wird (Farla et al. 1995).

CL = Carbonat-Looping-Verfahren; CW = Chemische Wäsche; DWA = Druckwechseladsorption; DWW = Druckwasserwäsche; K = Kryogene Verfahren; M = Membranverfahren; PW = Physikalische Wäsche (z. B. Propylenglykol); TWA = Temperaturwechseladsorption. Gängigste Verfahren fett hervorgehoben. Quelle: (von der Assen et al. 2016; Fishedick et al. 2015; Vatopoulos und Tzimas 2012), Darstellung nach (Fröhlich et al. 2019).

Für eine detaillierte ökologische Bewertung der CO₂-Abscheidung spielen noch weitere Aspekte eine Rolle. Darunter ob das CO₂ einer weiteren Nutzung zugeführt (CCU) oder dauerhaft sequestriert werden soll (CCS). Bei einer zweiten Nutzung ist es von entscheidender Rolle, ob es sich um biogenes, fossiles oder atmosphärisch gebundenes CO₂ handelt und ob durch die Nutzung als Rohstoff eine Förderung von weiterem fossilen Kohlenstoff vermieden wird. Auf einer übergeordneten wirtschaftlichen Ebene können beispielsweise Lock-In-Effekte eine Rolle spielen und eine Abhängigkeit von Produktsystemen hinsichtlich fossiler CO₂-Punktquellen schaffen.

Ein Kriterienkatalog für die Nachhaltigkeitsbewertung von CO₂ zur rohstofflichen Nutzung (für PtL) wurde von (Fehrenbach et al. 2021) in Auftrag von atmosfair entwickelt. Die Hauptkriterien und angewendeten Prinzipien sind:

1. Grundsätzlicher Ausschluss von fossilem CO₂ (beinhaltet auch Bedingungen für Ausnahmen):
 - a. Die Quelle für das CO₂ ist biogener Natur oder die Atmosphäre.
2. Reststoffcharakter des CO₂ – je ausgeprägter, desto weniger sind dem CO₂ Umweltlasten des Herkunftsprozesses anzurechnen; (d. h. dieses Prinzip ist direkt mit dem folgenden verknüpft):
 - a. Das CO₂ wird aus der Luft gewonnen; der dazu eingesetzte Strom erfüllt die Kriterien für zusätzlichen erneuerbaren Strom;
 - b. Das CO₂ fällt bei einem Prozess hoch angereichert an (Reinheitsgrad >80 % CO₂), ohne dass der Prozess auf die Herstellung von CO₂ abzielt oder dafür verändert wurde (z. B. Ethylenoxid- oder Ammoniakherstellung, siehe Tabelle 135).
3. Schwere der Umweltlasten des CO₂-Herkunftsprozesses:
 - a. Die CO₂-Quelle ist ohne Lasten aus einem Vorprozess;
 - b. Der Vorprozess ist nicht mit Flächenbelegung und resultierenden Umweltfolgen verbunden;
 - c. Der Vorprozess ist außer über Flächenbelegung grundsätzlich nicht mit erheblichen Umweltlasten verbunden.
4. Risiko von Lock-in-Effekten vermeiden (steht auch in Verbindung mit Bedingungen für Ausnahmen bei fossilen CO₂-Quellen):
 - a. Die Technologie der CO₂-Quelle bzw. die Produkte sind auch längerfristig nicht verzichtbar bzw. substituierbar;
 - b. Die Technologie weist keine andere Möglichkeit zur Nullemission von CO₂ auf.

Nach diesem Kriterienkatalog können die folgenden CO₂-Quellen positiv bewertet werden:

- ▶ Direkte Abscheidung aus der Luft (DAC)
- ▶ Biomethanaufbereitung aus Bioabfall
- ▶ Biomethanaufbereitung aus Biogas aus anderen organischen Reststoffen⁶⁴
- ▶ CCU aus Abgas von Biomasse-HKW befeuert mit biogenen Reststoffen
- ▶ CCU aus Abgas von Müllverbrennungsanlagen

Eine überwiegend positive und damit vorläufige (für eine begrenzte Zeitphase) Bewertung entfällt bei (Fehrenbach et al. 2021) auf die CO₂-Quellen:

⁶⁴ In (Fehrenbach et al. 2021) Anhang A, Liste 1. Erfüllen Kriterium 3c.

- ▶ Biomethanaufbereitung aus Biogas aus anderen organischen Reststoffen⁶⁵
- ▶ CCU aus Abgas von Biomasse-HKW, befeuert mit Anbaubiomasse
- ▶ CCU aus Abgas von Zement-, Kalk-, Keramik-, Glaswerken

In der Summe umfassen diese Quellen ein Potenzial von ca. 117 Mt CO₂ pro Jahr.

Eine detaillierte Betrachtung der Umweltaspekte sowie Nachhaltigkeitskriterien von CO₂-Quellen liegt in diesem Projekt jedoch nicht im Fokus und kann hier nicht näher ausgeführt werden. Für weitere Aspekte dieses Themenfelds wird hier auf die Publikationen von (Fröhlich et al. 2019) und (Fehrenbach et al. 2021) verwiesen. Die oben angeführten Nachhaltigkeitsbewertungen könnten auch anders ausfallen, wenn bspw. soziale- und weitere Umweltaspekte mit einbezogen werden. Zudem wäre zu prüfen ob es umweltschonender wäre statt CCU aus Abgas von Biomasse-HKW befeuert mit biogenen Reststoffen zu betreiben die Biomasse auf andere Weise stofflich zur Herstellung von Chemikalien zu nutzen (siehe verschiedene Kapitel in Abschnitt 6.5). Ebenso könnte es ggf. günstiger sein, Anbaubiomasse auch nicht vorläufig zu verfeuern und für CCU einzusetzen. Quellen bei denen CO₂-Emissionen prozessbedingt nicht vermeidbar sind wie Zement- und Kalkwerke könnten von anderen als (Fehrenbach et al. 2021) auch als dauerhaft nicht vermeidbare CO₂-Quelle – gegebenenfalls mit geringeren Emissionsmengen als bisher – gesehen werden, die für CCU genutzt werden könnte.

8.3 Harnstoff

Die herkömmliche Harnstoffsynthese (Referenzverfahren) verknüpft drei Prozessschritte miteinander und stellt einen hochintegrierten Gesamtprozess dar: Die Dampfreformierung von Erdgas zu Wasserstoff und CO₂ (mit WGS), das Haber-Bosch-Verfahren von H₂ und N₂ zu Ammoniak und anschließend die Harnstoffsynthese. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die nach folgender Gleichung über die Zwischenstufe Ammoniumcarbamat zu Harnstoff und Wasser führt:



Das aus der Dampfreformierung anfallende CO₂ wird aufgefangen und direkt in der Harnstoffsynthese genutzt. Die Prozesswärme wird typischerweise durch Abwärme aus der Dampfreformierung gedeckt (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019).

Typische Reaktionsbedingungen sind Drücke von 140–250 bar und Temperaturen von 180–210 °C. Die Reaktion läuft in flüssiger Phase ab und da der Zerfall von Ammoniumcarbamat exotherm und langsam verläuft, beträgt die Verweilzeit im Reaktor 20–30 Minuten mit einer Konversionsrate von 50–80 %. In der praktischen Umsetzung wird der Harnstoff von der Carbamatlösung abgetrennt und überschüssiges Carbamat bei geringeren Drücken zersetzt und in den Reaktor zurückgeführt. Die Harnstofflösung wird durch Verdampfen des Wassers konzentriert oder Harnstoff herauskristallisiert und anschließend zu Granulat verarbeitet. Auch die bei der Aufarbeitung entstehenden Zersetzungsprodukte NH₃ und CO₂ werden in den Kreislauf zurückgeführt, um Emissionen zu reduzieren und einen geschlossenen Rohstoffkreislauf zu erhalten (LVIC-AAF BREF 2007).

⁶⁵ In (Fehrenbach et al. 2021) Anhang A, Liste 2. Erfüllen Kriterium 3c nur bedingt.

8.3.1 Alternativverfahren Harnstoff via Power-to-X

8.3.1.1 Verfahrensbeschreibung

Die Synthese über Power-to-X-Pfade greift nicht direkt in den Prozess ein, sondern ändert nur die Rohstoffbasis. Dazu kann CO₂ aus alternativen Quellen genutzt werden (Kapitel 8.1.2) sowie Ammoniak, der beispielsweise mit Wasserstoff aus Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) oder Methanpyrolyse (Kapitel 3.3) etc. hergestellt wurde.

Alternative Konzepte beinhalten eine dezentrale Produktion unter milderen Reaktionsbedingungen in kleinen Containeranlagen aus den Rohstoffen Wasser, Luft (N₂) und CO₂ (Driver et al. 2019) und bezeichnen das Produkt als „Blauen Harnstoff“⁶⁶ (Blue Urea). Die Synthese von Ammoniak erfolgt bei 370 °C und 124 bar aus grünem Wasserstoff und Stickstoff. Anschließend wird Ammoniumcarbamat aus NH₃ und CO₂ durch Einblasen in eine Lösung aus *Iso*-Propanol (*i*-PrOH) hergestellt. Der Umsatz in *i*-PrOH liegt bei 99 %. Die abschließende Reaktion zu Harnstoff erfolgt bei einer Temperatur <200 °C und einem Druck <40 bar und liefert ein Produkt in wässriger Lösung. (Driver et al. 2019) haben die einzelnen Schritte (semi-kontinuierlich) jeweils erfolgreich im Labor demonstriert. Harnstoff könnte somit als Flüssigdünger verwendet werden und die energieintensiven Schritte der Sprühkristallisation und Granulierung für ein festes Produkt eliminieren. Bei einer dezentralen Anwendung würde damit auch der Transport von Harnstoff und daraus resultierende Umweltwirkungen entfallen.

8.3.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter für die herkömmliche Harnstoffsynthese (LVIC-AAF BREF 2007) sowie für PtX-Fälle in (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) und die Synthese von blauem Harnstoff (Villa Zaragoza 2017) sind in Tabelle 136 gegeben. Bei den alternativen Routen handelt es sich um Werte aus der Literatur sowie aus Prozessmodellierungen und nicht aus realen Anlagen.

Der Rohstoffbedarf liegt bei allen Technikvarianten im gleichen Bereich von ca. 560–600 kg NH₃ und 700–732 kg CO₂ für die Produktion einer Tonne Harnstoff. In der konventionellen Synthese wird Energie gebraucht um unreaktiertes Ammoniak abzuscheiden und zurückzuführen, CO₂ zu komprimieren (mit Elektromotoren oder Dampfturbinen), zur Sprühkristallisation und zur Granulierung. Die Angaben unterscheiden sich je nach Standort und Technik und sind nicht weiter aufgeschlüsselt. Der Strombedarf bei der PtX-Route wird zur Dampferzeugung und der Bereitstellung der Reaktionswärme genutzt. Gleiches gilt für den Energiebedarf bei der blauen Harnstoffsynthese. Ein Drittel der Energie fließt in die Beheizung des Reaktors, zwei Drittel in die Beheizung zur Zersetzung von nicht umgesetztem Carbamat.

Tabelle 136: Technische Parameter der klassischen, PtX- und blauen Harnstoffsynthese (1.000 kg).

Parameter	Konventionell	PtX-Route	Blauer Harnstoff	Einheit
NH ₃ -Bedarf	564–600	567	570	kg
CO ₂ -Bedarf	735–750	730	732	kg
<i>Iso</i> -Propanol	-	-	10	kg
Wasserbedarf	80–100	-	10,6	m ³

⁶⁶ Abweichend davon wird der Begriff „Blau“ in der Regel bei der Herstellung von Wasserstoff oder Ammoniak aus Erdgas (SMR) in Verbindung mit CCS verwendet.

Parameter	Konventionell	PtX-Route	Blauer Harnstoff	Einheit
Dampf*	0,57–1,8	-	-	t
Strombedarf	21–43	970	1.470	kWh
Wärmebedarf	54–108	-	-	MJ
Gesamtenergiebedarf (GJ bzw. MWh)	1,7–5,5	3,19	5,3	GJ
	0,5–1,5	0,97	1,47	MWh
Emissionsfaktor Strom (2020 / 2030)	-	528 / 270	-	g CO ₂ / kWh
Emissionen Strom (2020 / 2030)	-	0,46 / 0,27	-	t CO ₂
CO ₂ -Emissionen**	-	-0,73	-	t
Quelle	(LVIC-AAF BREF 2007)	(Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019)	(Villa Zaragoza 2017)	

* Auf unterschiedlichen Druckniveaus (20–120 bar), ohne Temperaturangabe.

** Entspricht der durch DAC aufgenommenen Menge CO₂, welche im Produkt gebunden ist.

8.3.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Eine Umstellung der herkömmlichen Harnstoffsynthese auf alternative Rohstoffe ist bisher nur als konzeptuelle Idee formuliert (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019), jedoch noch nicht realisiert worden. Strike Energy in Australien hat angekündigt einen kleinen Teil seiner Harnstoff-Produktion mit grünem Wasserstoff versorgen zu wollen. Die 10 MW Elektrolyseanlage würde 2 % des Wasserstoffbedarfs decken und soll kontinuierlich ausgebaut werden (TRL 6–8). Der Start des Projektes ist im Jahr 2023 geplant (Lewis 2022).

Die von (Driver et al. 2019) vorgestellte Herstellung von „Blauem Harnstoff“ befindet sich momentan in der Forschungs- und Entwicklungsphase (F&E) und wurde bereits erfolgreich im Labormaßstab getestet (TRL 2–3).

8.3.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Die Umstellung einer integrierten Syntheseanlage auf alternative Rohstoffquellen würde den Aufbau entsprechender Infrastruktur zur Deckung der nötigen Mengen erfordern. Dies wären zum einen genügend Elektrolyseure oder eine Methanpyrolyseanlage für die Bereitstellung (via Pipelines) von H₂ für die Ammoniaksynthese sowie die Kopplung an eine CO₂-Abscheidung aus DAC oder nahegelegenen Punktquellen. Der Stickstoffbedarf kann weiterhin über bereits bestehende Luftzerlegungsanlagen gedeckt werden, sofern diese bereits für die Ammoniaksynthese aufgebaut wurden. Außerdem muss die benötigte Prozesswärme, die durch die Wärmeintegration der Dampfreformierung und Ammoniaksynthese gedeckt wurde, durch zusätzliche elektrische Beheizung oder eine geeignete Dampferzeugung generiert werden. Dazu sind ausreichend erneuerbare Energieanlagen an die Produktion zu koppeln.

8.3.1.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Rohstoffe der Harnstoffsynthese sind CO_2 und NH_3 in stöchiometrischen Mengen. Bei der blauen Harnstoffsynthese wird zusätzlich *Iso*-Propanol als Kristallisationsmedium genutzt, der Bedarf liegt bei etwa 1 Gew.-% in Bezug auf das Endprodukt. Zum Recycling von Materialien finden sich in den vorliegenden Studien keine Aussagen. Die Harnstoffsynthese ist laut (LVIC-AAF BREF 2007) ein nahezu abgeschlossenes Kreislaufsystem. Nicht reagierende Reaktanden werden in den Reaktor zurückgeführt.

Direkte und indirekte Emissionen

Die Harnstoffsynthese erfolgt wie eingangs beschrieben und operiert mit Rohstoffen aus anderen Verfahren. Die direkten Emissionen der Harnstoffsynthese ändern sich dadurch nicht und sind im (LVIC-AAF BREF 2007) im Detail aufgelistet. Es entstehen vor allem Emissionen durch Abwässer, die Stickstoffverbindungen in geringen Mengen enthalten (Eutrophierung) sowie Emissionen von Staub und NH_3 in die Luft (Feinstaubbelastung). Entlang der PtX-Prozessketten sind die entsprechenden indirekten Emissionen der Wasserstoffsynthese aus Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) oder Methanpyrolyse (Kapitel 3.3) zu berücksichtigen sowie die Emissionen der CO_2 -Abscheidung (Kapitel 8.2). Wird die Aufnahme von CO_2 durch DAC berücksichtigt, so ergeben sich bilanziell unter Umständen negative THG-Emissionen, wie in (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019) gezeigt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass das im Produkt gespeicherte CO_2 am Lebensende wieder in die Atmosphäre freigesetzt wird.

Eine detaillierte Lebenszyklusanalyse der Harnstoffsynthese ist in (Villa Zaragoza 2017) vorgenommen worden, arbeitet methodisch allerdings mit einer Systemraumerweiterung (Synthese + Stromerzeugung), die keinen direkten Vergleich mit anderen Systemen zulässt. Qualitativ lässt sich erkennen, dass die Nutzung von erneuerbaren Energien in den PtX-Pfaden sowie der Verzicht auf fossile Rohstoffe wie Methan zu einer Reduktion der Emissionen in allen betrachteten Wirkungskategorien führt.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Da die Prozessführung prinzipiell der konventionellen Harnstoffsynthese ähnelt, wird davon ausgegangen, dass sich keine relevanten Mengenänderungen ergeben. Lediglich der Abwasserbedarf in der blauen Harnstoffsynthese könnte sinken, da der Wasserbedarf um den Faktor 8–10 geringer angegeben wird. Eine Validierung in realen Anlagen steht bisher aus. Im Hintergrundsystem ist die Reduktion von Abfällen und Abwässern davon abhängig, welche Techniken zur Herstellung von Wasserstoff bzw. nachfolgend Ammoniak sowie CO_2 genutzt werden.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieeinsatz und die Effizienz der alternativen Harnstoffsynthese bewegen sich im Bereich der konventionellen Synthese. Als Energieträger werden Strom und Wärme genutzt, um Kompressoren und Pumpen zu betreiben sowie die Reaktionswärme bereitzustellen. In der herkömmlichen Synthese kann die Abwärme aus der Dampfreformierung genutzt werden. Die alternativen Verfahren müssen diese Energie zusätzlich erzeugen. Ein Vorteil kann entstehen, wenn das Produkt in Lösung genutzt wird und somit energetische Aufwendungen der Sprühkristallisation und Granulierung entfallen. Die Höhe dieser Energieaufwendungen ist allerdings nicht bekannt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Verglichen mit der herkömmlichen Harnstoffsynthese werden weder gefährliche Stoffe zusätzlich eingesetzt, noch gemindert.
















8.3.2 Bewertung nach IER Anhang III

Die Bewertung der Power-to-X-Harnstoffsynthese (eingeschlossen blauer Harnstoff) nach IER Anhang III erfolgt gegenüber der konventionellen Synthese und ist in Tabelle 137 zusammengefasst. Zum Vordergrundsystem gehört die Herstellung von Harnstoff, zum Hintergrundsystem die Bereitstellung von Ammoniak und CO₂.

Zum Einsatz abfallarmer Technik liegen keine Informationen vor, Abfallmengen sind voraussichtlich gleichbleibend, sodass die Bewertung neutral erfolgt. Im Hintergrundsystem ist die Bewertung abhängig von der Bereitstellung der jeweiligen Rohstoffe. Gleiches gilt für den Einsatz gefährlicher Stoffe, die sich im Vordergrundsystem nicht ändern und im Hintergrund vom Bereitstellungspfad abhängen. Zum Recycling sind ebenfalls keine Informationen vorhanden. Da die Referenztechnologie bereits mit geschlossenen Kreisläufen operiert, wird angenommen, dass diese auch bei den alternativen Techniken etabliert werden können – die Bewertung erfolgt neutral. Da die alternativen Verfahren direkt an die Referenztechnik angelehnt sind, erfolgt die Bewertung zum Kriterium „vergleichbare Verfahren“ positiv. Zu Technikfortschritten liegen keine Informationen vor.

Bei der Art und Auswirkung von Emissionen wird davon ausgegangen, dass ebenfalls keine Änderungen zur Referenztechnologie vorhanden sind, die Bewertung erfolgt neutral. Prinzipiell steht hier die Nutzung von CO₂ als Möglichkeit zur Verfügung, was bei einer Nutzung von atmosphärischem CO₂ zu netto-negativen THG-Emissionen auf Produktebene führen könnte. Im Hintergrundsystem gilt die Abhängigkeit vom Strom und der Rohstoffe. Rohstoffe für die Harnstoffsynthese können sowohl fossiler als auch erneuerbarer Basis sein, sowie die Nutzung von CO₂ einschließen. Der Wasserbedarf könnte um den Faktor 8–10 reduziert werden, wird aufgrund der unsicheren Datenlage aber weiterhin als neutral bewertet. Der Energiebedarf der Verfahren ist vergleichbar mit dem konventionellen Verfahren, sodass die Bewertung neutral erfolgt. Im Hintergrundsystem besteht auch hier die Abhängigkeit vom Strom und der Rohstoffbereitstellung. Im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren werden keine Risiken gemindert, sodass die Bewertung auch hier neutral ausfällt.

Tabelle 137: Bewertung nach IER Anhang III – Harnstoff.

Chemikalie: Harnstoff		Konventionelle Harnstoff-Synthese Kapitel 8.3	Power-to-X Harnstoff Kapitel 8.3.1
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Keine Informationen / Abfälle	 Keine Informationen / Abfälle gleichbleibend
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe) via Dampfreformierung und Ammoniaksynthese via Haber-Bosch	 Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ und Stickstoff via Linde-Verfahren
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Ammoniak giftig, umweltschädlich und ätzend	 Ammoniak giftig, umweltschädlich und ätzend
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf, Amine für Entschwefelung Abfälle der Haber-Bosch-Synthese	 Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ und Stickstoff via Linde-Verfahren
3. Recycling	Vordergrundsystem	Nahezu geschlossener Stoffkreislauf innerhalb der Synthese Keine Informationen zu sonstigen Materialien	 Nahezu geschlossener Stoffkreislauf innerhalb der Synthese Keine Informationen zu sonstigen Materialien
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	 Nutzt Referenztechnologie
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	 Keine Informationen
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Emissionen von Stickstoffverbindungen ins Wasser Emissionen von Feinstaub durch Abgase	 Bei Nutzung von biogenem CO ₂ teilweise negative THG-Emissionen möglich  Emissionen von Stickstoffverbindungen ins Wasser Emissionen von Feinstaub durch Abgase
	Hintergrundsystem	Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf aus Dampfreformierung oder partieller Oxidation, Emissionen der Haber-Bosch-Synthese	 Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ und Stickstoff via Linde-Verfahren
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Ammoniak und CO ₂ als Rohstoffe auf fossiler Basis Hoher Wasserbedarf Hoher Energiebedarf	 Ammoniak und CO ₂ als Rohstoffe auf erneuerbarer Basis  Hoher Wasserbedarf, ggf. Faktor 8–10  geringer Hoher Energiebedarf
	Hintergrundsystem	Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt, Ammoniak aus Haber-Bosch	 Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ und Stickstoff via Linde-Verfahren
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Keine besonderen Risiken	 Keine besonderen Risiken

8.4 Dimethylcarbonat (DMC)

Dimethylcarbonat (DMC) wird in dieser Studie aufgrund seiner vielfältigen und interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften behandelt. Es findet Einsatz in Pharmazeutika und Beschichtungen, als Elektrolyt, Lösungsmittel und Reagenz. Vor allem der Einsatz als Elektrolyt in Batterien wird durch die Umstellung auf eine überwiegend elektrische Mobilität voraussichtlich stark ansteigen.

Die Herstellung und Verwendung von DMC als Intermediat in der Produktion von Polycarbonaten durch das Asahi Kasei Verfahren wurde beispielsweise in Kapitel 7.4.2 behandelt. Ausschlaggebend für den Einsatz in diversen Anwendungen sind sowohl die gute Löslichkeit von DMC, als auch die geringe Toxizität und der schnelle biologische Abbau. Die Reaktivität von DMC unterscheidet sich dabei je nach Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen (90 °C) finden mit Nukleophilen vorrangig Veresterungen statt, bei hohen Temperaturen (>120 °C) reagiert DMC als Methylierungsreagenz unter Bildung von CO₂ und Methanol. DMC wird auch als „grüne Chemikalie“ bezeichnet (Tundo et al. 2016; Wang et al. 2016).

In ihrer Veröffentlichung zu industriellen Produktionsverfahren von DMC in China geben (Wang et al. 2016) einen Überblick über die etablierten Produktionsverfahren. Diese sind auch im Entwurf des Abschlussberichts des vom Umweltbundesamt geförderten Vorhabens der DECHEMA „Umweltauswirkungen der stofflichen Nutzung von CO₂ – Analyse des Standes der Technik, Ausblick für die Zukunft“ (FKZ 3717533022) aufgegriffen worden. Bis zum Jahr 1980 wurde hauptsächlich die Herstellung von DMC aus Phosgen mit Methanol verfolgt. Aufgrund der hohen Toxizität von Phosgen wird dieses Verfahren jedoch nicht mehr angewendet. Das heutzutage verwendete Verfahren ist eine zweischrittige Umesterung aus CO₂, Epoxiden und Methanol. Dieses Verfahren mit Propylenoxid macht etwa 90 % der Produktionskapazität in China aus und wird daher als Referenzverfahren festgelegt (Wang et al. 2016).

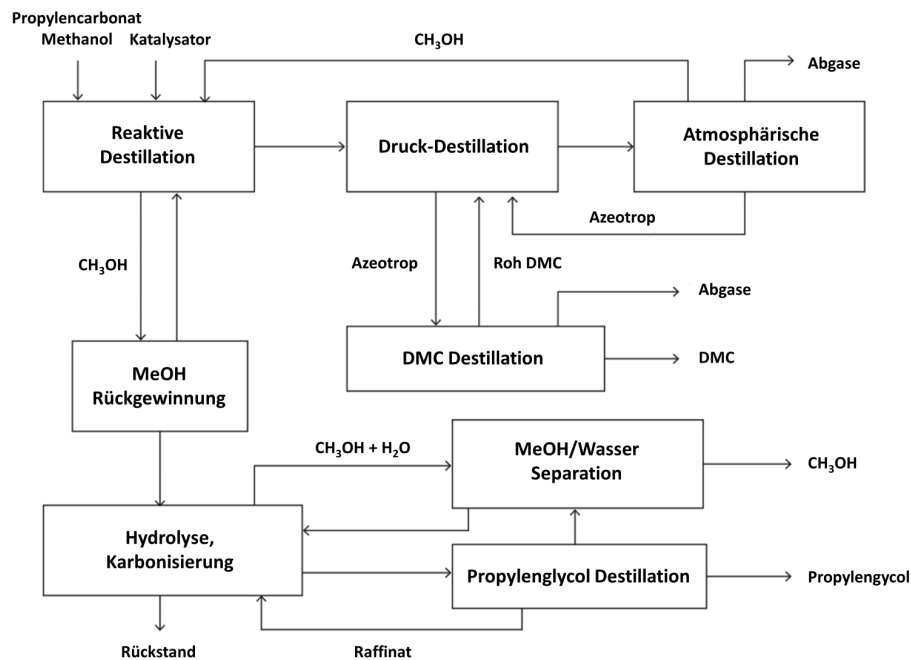
Umesterung mit Propylenoxid (Referenzverfahren)

Im ersten Reaktionsschritt wird CO₂ mit Propylenoxid zu Propylencarbonat umgesetzt. Die Synthese erfolgt in einem Rohrbündelreaktor mit *tert*-Butylammoniumbromid (Bu₄NBr) oder Kaliumiodid (KI) als Katalysator. Propylencarbonat wird durch Destillation abgetrennt und überbleibende Reaktionsbestandteile und Katalysatormaterial in den Reaktor zurückgeführt.

Der zweite Reaktionsschritt ist die katalytische Umesterung von Propylencarbonat mit Methanol zu DMC. Hierbei wird DMC sowie Propylenglykol als Nebenprodukt produziert. Das Prozessschema (Abbildung 87) ist komplex, da verschiedene Bestandteile (teilweise azeotrop) durch Destillation voneinander getrennt werden müssen.

Als Katalysator der reaktiven Destillation wird Natriummethanolat verwendet, das als starke Base fungiert. Um eine Zersetzung von Propylenglykol unter basischen Bedingungen zu verhindern, wird das Methanolat mit Wasser und CO₂ neutralisiert und Natriumcarbonat als fester Rückstand durch Filtration separiert. Das DMC-Rohprodukt wird durch Destillation unter variablen Drücken von Methanol abgetrennt. Durch die Änderung des Drucks wird der Siedepunkt der Stoffe beeinflusst und DMC insbesondere bei geringen Drücken gewonnen. Unter atmosphärischem Druck wird schließlich Methanol zurückgewonnen und in die reaktive Destillation zurückgeführt.

Abbildung 87: Prozessschema des zweiten Schrittes der DMC-Synthese aus Propylencarbonat und Methanol.



Quelle: Nach (Wang et al. 2016).

Produktionsmengen von DMC in Deutschland sind weder in der deutschen Handelsstatistik der Destatis-Datenbank noch in der europäischen PRODCOM-Datenbank oder dem VCI Report „Chemiewirtschaft in Zahlen“ gelistet. Nach China und Asien im Allgemeinen, sind Europa und Nordamerika die wichtigsten Produzenten von DMC (Transparency Market Research 2020). Daher ist es wahrscheinlich, dass auch ein Teil des in Europa hergestellten DMC in Deutschland produziert wird. Welche Firmen an der Produktion beteiligt sind und welche Verfahren dazu genutzt werden, ist allerdings unklar.

Im (LVOC BREF 2017) wird DMC lediglich als aufstrebende Technik im Kontext der phosgenfreien Synthese von Diisocyanaten (TDI und MDI, siehe Kapitel 7.4.5.2) genannt. Weitere Informationen zu Herstellungsprozessen von DMC sind dort bisher nicht dokumentiert und werden deshalb im Folgenden auf Basis von Literaturrecherchen detaillierter beschrieben.

8.4.1 Alternativverfahren CO_2 -basierte Routen zu DMC

8.4.1.1 Verfahrensbeschreibung

In ihrer Studie zur „grünere Produktion von DMC“ betrachten (Huang et al. 2021) mehrere mögliche DMC-Herstellungsprozesse ausgehend von CO_2 und Wasserstoff. Bei den beschriebenen Verfahren handelt es sich um Prozesssimulationen basierend auf Aspen-Simulationen. Die einzelnen Prozessschritte sind jedoch alle technisch machbar, weshalb auch die betrachteten Verfahren im Ganzen technisch realisierbar sein sollten. Die korrespondierenden Referenztechniken und deren Entwicklungsstand werden in Kapitel 8.4.1.3 näher beleuchtet. Betrachtet werden:

1. Die Carbonylierung von Methanol (Abbildung 88),
2. Direkte Harnstoff-Methanolyse (Abbildung 89), sowie
3. Indirekte Harnstoff-Methanolyse via Ethylen- oder Propylencarbonat (Abbildung 90).

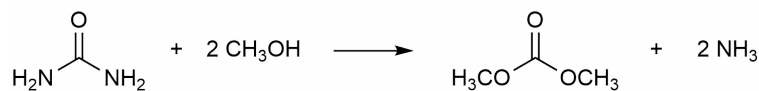
Die Carbonylierung von Methanol wurde bereits in den 1980er Jahren von der italienischen Firma ENIChem entwickelt und ist Stand der Technik (Delledonne et al. 2001). Harnstoff-basierte Techniken wurden verstärkt untersucht, da die Synthese keine gefährlichen Stoffe benötigt, bei milden Reaktionsbedingungen abläuft und vergleichsweise günstig ausfällt (Wang et al. 2005, 2007b). In Anlehnung an die Umesterung von Ethylencarbonat oder Propylencarbonat wurde die indirekte Harnstoff-Methanolyse als zweischrittiges Verfahren entwickelt und in einer Pilotanlage mit einer Kapazität von 1.000 t im Jahr realisiert (Huang et al. 2021).

Abbildung 88: Reaktionsschema der oxidativen Carbonylierung von Methanol.



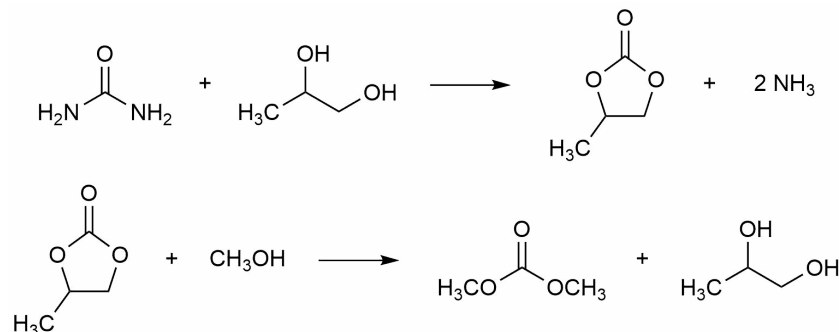
Quelle: (Wang et al. 2016).

Abbildung 89: Reaktionsschema der direkten Harnstoff-Methanolyse.



Quelle: (Wang et al. 2016).

Abbildung 90: Reaktionsschema der indirekten Harnstoff-Methanolyse via Propylencarbonat.



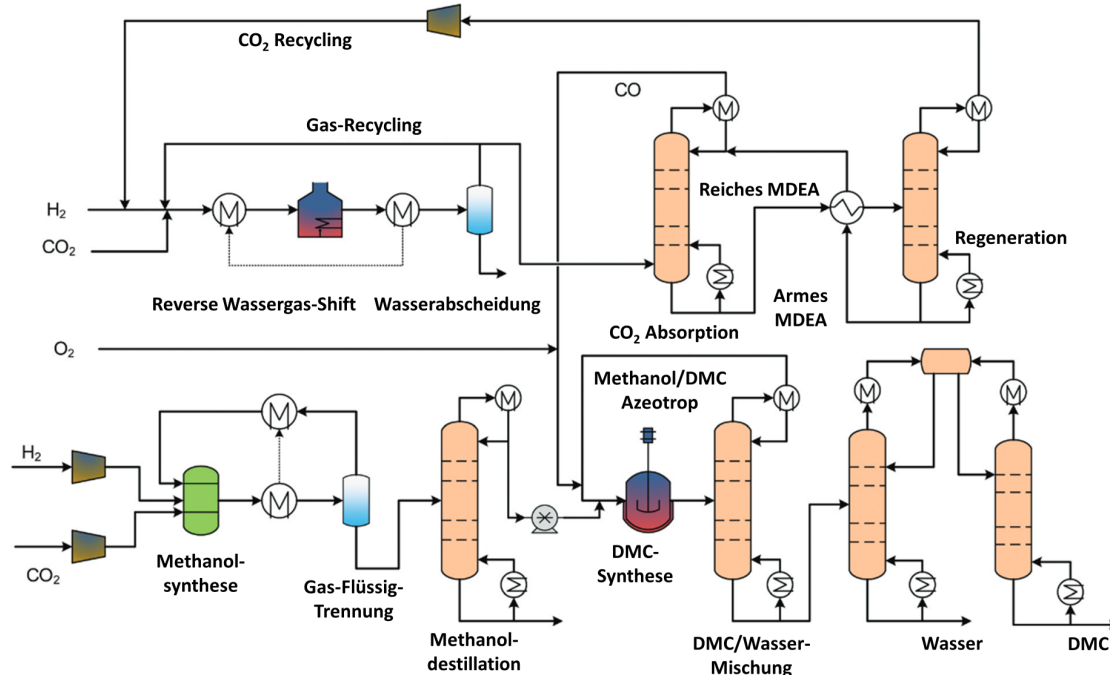
Quelle: (Wang et al. 2016).

Das Prozessschema der Carbonylierung von Methanol ist in Abbildung 91 dargestellt. Das Verfahren kann sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase durchgeführt werden; der Einfachheit halber sind beide Verfahren zusammen beschrieben. Der Prozess umfasst eine Umwandlung von CO₂ in CO mittels reverser Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) und eine Methanolsynthese aus CO₂ und Wasserstoff (siehe Kapitel 8.9.1). Methanol und CO werden gemeinsam in den DMC-Reaktor geführt. Die Reaktionsbedingungen im Reaktor sind ein Druck von 20 bar, Temperaturen von 150 °C und ein Umsatz von 70 % pro Durchlauf. Das entstehende Gemisch aus Methanol und DMC ist ein Azeotrop und muss in mehreren Schritten destillativ aufgetrennt werden, sodass Methanol in den Reaktor zurückgeleitet und DMC als Hauptprodukt gewonnen werden kann. Überschüssiges CO₂, welches in der RWGS nicht vollständig umgesetzt wurde, wird durch eine Aminwäsche mit Methyldiethanolamin (MDEA) abgeschieden und zurück in die RWGS geführt.

Anlagenkomponenten für dieses Verfahren sind zwei Reaktoren, mindestens vier Destillationskolonnen für die Destillation von Methanol, DMC-Methanol-Azeotrop und DMC sowie zwei Kolonnen für die CO₂-Abscheidung und Regeneration von MDEA. Die RWGS erfordert eine Wasserabscheidung und nach der Methanolsynthese muss eine Gas-Flüssig-Trennung

erfolgen. Hilfskomponenten mit weiterem Energiebedarf sind Pumpen entlang der Prozesskette sowie Heizelemente und Wärmetauscher um eine ausreichende Reaktionstemperatur bzw. Wärme für die Destillation bereitzustellen. Als Katalysatoren werden Nickel auf Aluminiumoxid ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$) für die RWGS und Kupfer / Zinkoxid auf Aluminiumoxid ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) für die Methanolsynthese verwendet (Huang et al. 2021).

Abbildung 91: Prozessschema der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu DMC, ausgehend von CO_2 und Wasserstoff.



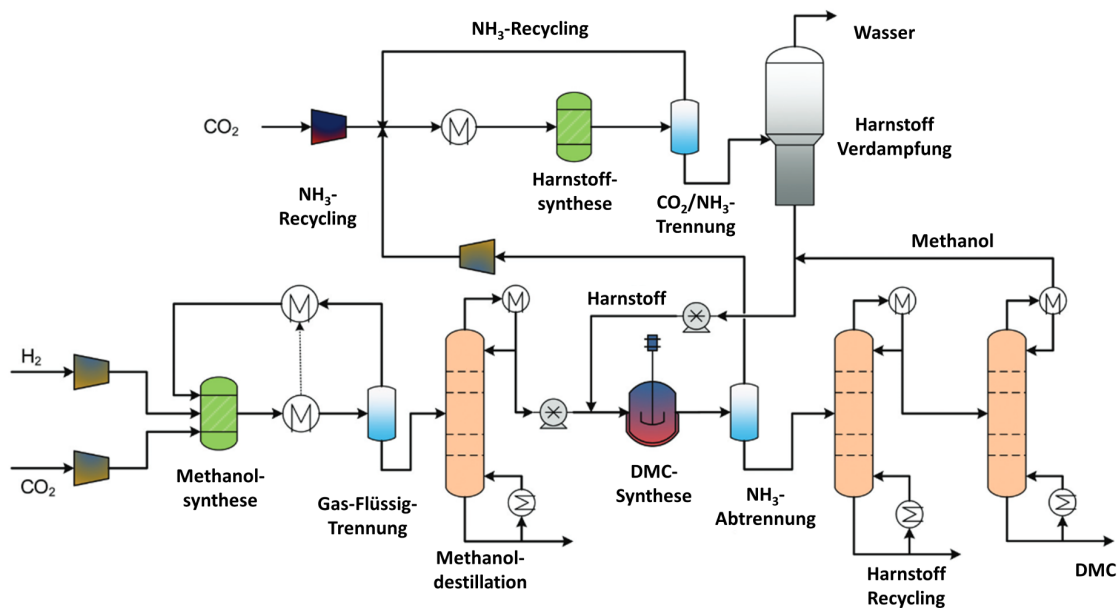
MDEA = Methyldiethanolamin. Quelle: Nach (Huang et al. 2021).

Das Prozessschema der direkten Harnstoff-Methanolyse zu DMC ist in Abbildung 92 dargestellt. Es umfasst die Herstellung von Harnstoff aus CO_2 und NH_3 (siehe Kapitel 8.3), die Methanolsynthese, DMC-Synthese und eine Separation der Produkte. Methanol und Harnstoff reagieren bei 160 °C und 12 bar gemeinsam zu DMC während Ammoniak freigesetzt, abgetrennt und in einem Kreislauf erneut der Harnstoffsynthese zugeführt wird. Da bei der Reaktion kein Wasser entsteht, ist die anschließende Abtrennung von Harnstoff, Methanol und DMC durch eine Destillationskolonne wesentlich einfacher als bei der Carbonylierung von Methanol.

Benötigte Anlagenkomponenten sind Reaktoren zur Synthese von Methanol, Harnstoff und DMC, eine Einheit um Harnstoff unter vermindertem Druck ($0,2\text{ bar}$) zu verdampfen sowie diverse Prozesseinheiten zur Trennung von CO_2 und NH_3 , Gas- und Flüssigphasen oder NH_3 von Roh-DMC. Hilfskomponenten mit weiterem Energiebedarf sind Pumpen entlang der Prozesskette sowie Heizelemente und Wärmetauscher um eine ausreichende Reaktionstemperatur bzw. Wärme für die Destillation bereitzustellen.

Für einen vollständigen Umsatz von Harnstoff zu DMC muss ein großer Überschuss Methanol eingesetzt werden. Als Katalysatoren können Metalloxide dienen, deren Aktivität entsprechend der folgenden Reihe abnimmt: $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{ZrO}_2$ (Huang et al. 2021).

Abbildung 92: Prozessschema der direkten Harnstoff-Methanolyse zu DMC, ausgehend von CO₂ und Wasserstoff.

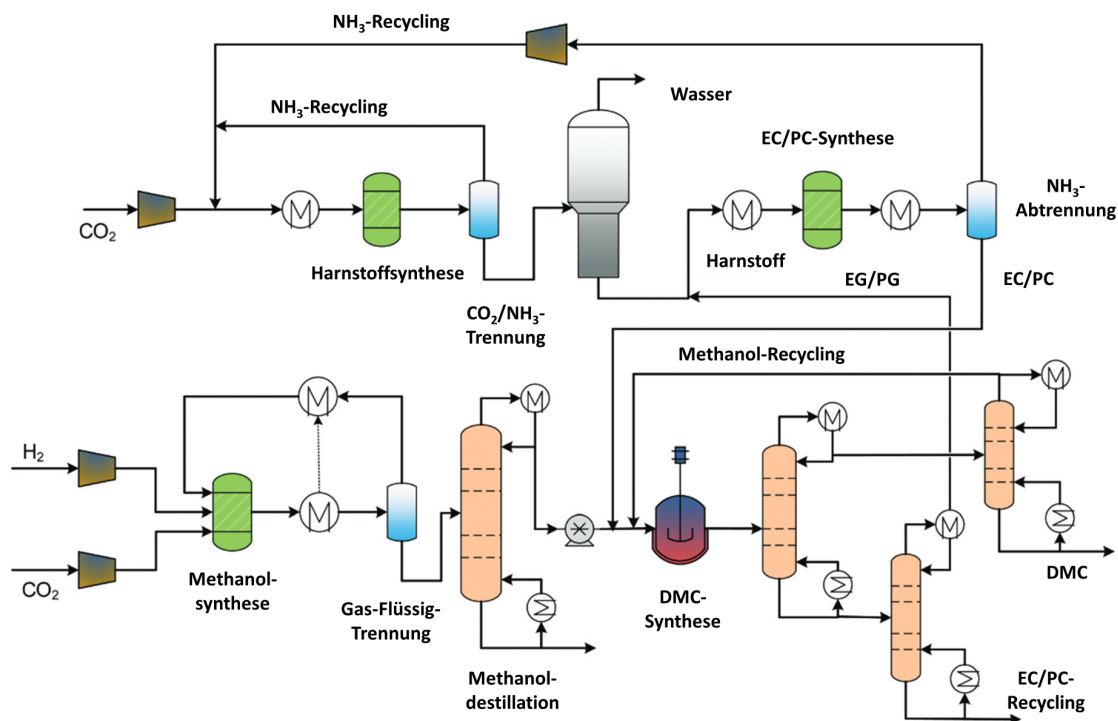


Quelle: Nach (Huang et al. 2021).

Das Prozessschema der indirekten Harnstoff-Methanolyse über Ethylencarbonat bzw. Propylencarbonat ist in Abbildung 93 dargestellt. Hierbei reagiert Harnstoff nicht direkt mit Methanol, sondern wird mit Ethylenglykol oder Propylenglykol zunächst zu Ethylencarbonat bzw. Propylencarbonat umgesetzt. Der Umsatz liegt bei 97–100 % und ist damit vergleichsweise sehr hoch bzw. stöchiometrisch. Gleichzeitig wird eine Selektivität von bis zu 98 % zu Ethylencarbonat erreicht (Bhanage et al. 2003). Neben der Hauptreaktion zu DMC werden demnach zwei Synthesekreisläufe zur Herstellung von Harnstoff und Carbonaten betrieben. Die Reaktion von Ethylen-/Propylencarbonat mit Methanol zu DMC entspricht der eingangs beschriebenen Umesterungsreaktion, die hauptsächlich in chinesischen Anlagen betrieben wird. Die Reaktionstemperatur liegt bei 140–160 °C und der Druck bei 10 bar. Der DMC-Synthese folgt eine mehrstufige Destillation, bei der zunächst Ethylenglykol / Propylenglykol abgetrennt und recycelt wird und anschließend Methanol und DMC voneinander getrennt werden. Nicht reagiertes Carbonat wird ebenfalls in den Reaktor zurückgeführt.

Anlagenkomponenten, die für diese Route benötigt werden, sind Reaktoren zur Synthese von Harnstoff, Carbonaten, Methanol und DMC. Für die Destillation der Produkte werden insgesamt vier Kolonnen benötigt (eine für Methanol und drei zur Abtrennung von DMC). Weitere Einheiten sind Systeme zur Trennung von CO₂ und NH₃, NH₃ und Carbonaten sowie eine Gas-Flüssig-Trennung. Hinzu kommen Pumpen, Heizungen und Wärmetauscher entlang der Prozesskette. Da Ethylencarbonat und Propylencarbonat hohe Sidetemperaturen aufweisen, muss Hochdruckdampf bei 250 °C und 40 bar als Hilfsstoff bereitgestellt werden (Huang et al. 2021).

Abbildung 93: Prozessschema der indirekten Harnstoff-Methanolyse via Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC) zu DMC, ausgehend von CO₂ und Wasserstoff.



EG = Ethylenglykol; PG = Propylenglykol. Quelle: Nach (Huang et al. 2021).

8.4.1.2 Technologieparameter

Die technischen Parameter aus den oben beschriebenen Prozessen auf Basis von CO₂ und Wasserstoff nach (Huang et al. 2021) sind aus den Energie- und Massenflüssen der Aspen-Simulationen abgeleitet. Eine Übersicht ist in Tabelle 138 gegeben. Aus den Daten wird auf Seite der Rohstoffe lediglich der Wasserstoff- und CO₂-Bedarf ersichtlich. Welche Mengen an Intermediaten wie Harnstoff, Ammoniak, Ethylenglycol oder -carbonat gebildet werden, lässt sich daraus nicht ablesen.

Die Energieeffizienz der vier Verfahren ist recht ähnlich und liegt zwischen 45 % und 48,5 % bezogen auf den unteren Heizwert von DMC. Dabei ist die PEM-Elektrolyseeffizienz von 70 % und der Energiebedarf für die CO₂-Abscheidung von 1,2 MJ / kg CO₂ mit einbezogen.

Tabelle 138: Reaktionsbedingungen, Rohstoffbedarf und Energieeffizienz für verschiedene CO₂-basierte DMC-Herstellungsrouten.

Parameter	Oxidative Carbonylierung	Direkte Harnstoff-Methanolyse	Indirekte Harnstoffsynthese via Ethylencarbonat	Indirekte Harnstoffsynthese via Propylencarbonat	Einheit
Temperatur	150	160	160	140	°C
Druck	20	12	10	10	bar
Umsatz zu DMC ¹	70	65	79,2	66,6	%
DMC-Output	2,28	2,28	2,28	2,28	kg / l _{DÄ}
H ₂ -Bedarf	0,38	0,33	0,33	0,34	kg / l _{DÄ}

Parameter	Oxidative Carbonylierung	Direkte Harnstoff-Methanolyse	Indirekte Harnstoffsynthese via Ethylencarbonat	Indirekte Harnstoffsynthese via Propylencarbonat	Einheit
CO ₂ -Bedarf	3,52	3,50	3,52	3,60	kg / l _{DÄ}
Energieeffizienz ²	46,5	48,5	46,5	45,0	%

¹ Für einen einzelnen Durchlauf. l_{DÄ} = Liter Dieseläquivalent (1 l_{DÄ} ≙ 2,28 kg DMC ≙ 35,9 MJ). ² Quotient aus Energiegehalt des Produktes durch Energieinput. Quelle: Nach (Huang et al. 2021).

Für Informationen zur Carbonylierung von Methanol steht ein technisches Datenblatt zur Verfügung (Eni 2009). Eine Übersicht der Daten zur Herstellung von DMC ist in Tabelle 139 gegeben.

Tabelle 139: Technische Daten der Carbonylierung von Methanol (Stand 2009).

Parameter	Menge	Einheit
Input		
Methanol	0,768	kg / kg DMC
Kohlenmonoxid ¹	0,519	kg / kg DMC
Sauerstoff ¹	0,296	kg / kg DMC
Salzsäure ²	0,023	kg / kg DMC
Output		
Prozesswasser Output	0,249	kg / kg DMC
Organischer Purge	0,056	kg / kg DMC
CO ₂ zur Abscheidung	0,301	kg / kg DMC
Energiebedarf		
Dampf (8 bar(g))	6,970	kg / kg DMC
Strom	0,321	kWh / kg DMC
Wasserbedarf		
Kühlwasser	0,537	m ³ / kg DMC

¹ 100 % bei 30 bar. ² 30 Gew.-% HCl in wässriger Lösung. Quelle: (Eni 2009).

8.4.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

In ihrer Übersicht zu DMC-Herstellungsverfahren geben (Wang et al. 2016) an, dass die Produktionskapazität in China von 120 kt im Jahr 2008 auf 635 kt im Jahr 2014 angestiegen ist. 190 kt zusätzliche Produktionskapazität waren zu diesem Zeitpunkt bereits im Bau und weitere 620 kt DMC-Kapazität wurden geplant. In China könnten daher bereits ca. 1,4 Mt DMC jährlich hergestellt werden (Stand 2016).

Die Oxidative Carbonylierung von Methanol (TRL 9) ist Stand der Technik (Delledonne et al. 2001). Der Prozess in Flüssigphase wurde 1983 ursprünglich von der italienischen Firma ENIChem entwickelt und implementiert. 1988 hat Dow Chemical einen ähnlichen Prozess in der Gasphase etabliert. Eine Verfahrensvariante, die über den Einsatz von Methylnitril als

Oxidationsmittel verläuft, wurde von UBE entwickelt. Das Verfahren wird hier jedoch nicht weiter betrachtet, da es mit erhöhten Emissionen von Stickoxiden (NO_x) und anderen giftigen und korrosiven Nebenprodukten belastet ist (Wang et al. 2016).

Die Direkte Harnstoff-Methanolyse wird von (Huang et al. 2021) mit TRL 7 beziffert. Allerdings konnten bei einer weiterführenden Recherche keine Anlagen identifiziert werden, die den Prozess bereits testweise oder kommerziell betreiben. (Wang et al. 2016) halten fest, dass die Harnstoffsynthese zwar eines der Hauptverfahren zur Abscheidung und Speicherung von CO₂ in chemischen Produkten ist, die weitere Umwandlung zu DMC jedoch nicht thermodynamisch favorisiert wird. Aufgrund zu geringer Durchflussraten befindet sich der Prozess vermutlich weiterhin in der Laborentwicklung (TRL 2–3). Das reale TRL kann somit nicht abschließend ermittelt werden.

Um die thermodynamischen Bedingungen zu optimieren, wird der Umweg über die indirekte Harnstoff-Methanolyse via Ethylencarbonat oder Propylencarbonat (TRL 7–8) beschritten. Das Verfahrensprinzip der Umesterung wurde 1992 zunächst von Texaco entwickelt, die Ethylenoxid und CO₂ zur Herstellung von Ethylencarbonat nutzten (IHS Markt 1993). Bei der Synthese von DMC entstand Ethylenglycol als Nebenprodukt. Der Prozess war allerdings mit hohen Kosten und geringen Ausbeuten verbunden. Pilotanlagen für die indirekte Harnstoff-Methanolyse mit Propylencarbonat wurden in China getestet. Deren Kapazität liegt bei 1.000 t im Jahr. Auf Basis des erfolgreichen Testbetriebs wurden zwei Patente angemeldet und eine Skalierung auf einen Maßstab von 50.000 t / a als machbar bezeichnet (SKLCC 2014). Neuere Informationen zum Entwicklungsstand liegen nicht vor.

Die wichtigsten Firmen für die DMC-Produktion sind laut (Transparency Market Research 2020) KOWA American Corporation, UBE Industries, Qingdao Aspirit Chemical Co., Ltd., Shandong Shida Shenghua Chemical Co., Ltd., Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Shandong Haike Chemical Group Co., Ltd. und Kindun Chemical Co., Ltd.

8.4.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Die Auswirkungen auf sowie die Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme unterscheidet sich für die drei betrachteten Techniken vor allem wegen der unterschiedlichen Anforderungen an benötigte Prozesskomponenten. Dagegen kann der Grundstoff Methanol in allen Prozessen gleichermaßen eingesetzt werden. Ob die Methanolsynthese in der Anlage selbst erfolgt, oder dieser importiert wird, muss von Anlage zu Anlage bzw. standortspezifisch entschieden werden. Als Rohstoffquellen kommen wie oben betrachtet sowohl CO₂ und Wasserstoff in Frage als auch die Synthese durch Kohlevergasung via Synthesegas, wie sie hauptsächlich in China verfolgt wird (siehe Kapitel 8.1 und 8.9). Sowohl CO₂ als auch H₂ kann aus erneuerbaren Quellen bezogen werden und stellt damit eine Möglichkeit zur Defossilisierung der DMC-Produktion dar.

Bei der oxidativen Carbonylierung, die dem aktuellen Stand der Technik entspricht, kann bei existierenden Anlagen eine Umrüstung auf „grünes“ Methanol erfolgen. Weitere Anpassungen des Prozesses sind dafür zunächst nicht notwendig. Zur Erzeugung von Methanol aus Wasserstoff und CO₂ müssten dann entsprechende Kapazitäten für die Wasserelektrolyse oder andere Techniken aufgebaut werden (Kapitel 3). Ebenso bräuchte es ausreichende Mengen CO₂ aus industriellen Quellen oder aus Direct Air Capture (Kapitel 8.2). Wird CO für die Carbonylierung aus der Dampfreformierung bezogen, so könnte eine Umstellung auf CO₂ als Rohstoff und die Herstellung von CO mittels RWGS erfolgen. Die benötigten Kapazitäten zur Produktion von CO₂ und H₂ könnten dann beispielsweise in Kombination mit der Methanolsynthese erweitert und angepasst werden, um eine ausreichende DMC-Produktion sicherzustellen.

Bei der indirekten Methanolyse von Harnstoff zu DMC gelten dieselben oben genannten Aussagen bezüglich Methanol. Da als weitere Grundstoffe Ammoniak und CO₂ zur Erzeugung von Harnstoff benötigt werden, eignet sich eine Integration in bestehende Ammoniak- (Kapitel 4) bzw. Harnstoff-Synthesenanlagen (Kapitel 8.3). Da Ammoniak nur als Trägermolekül fungiert, ist der Bedarf allerdings nicht groß und es müssen nur Verluste kompensiert werden, die möglicherweise durch kleine Erzeugungsanlagen oder Importe gedeckt werden können. Die Bereitstellung von CO₂ als Rohstoff sowie Methanol liegen mehr im Fokus der Anlagenplanung. Aufgrund der einfacheren Prozessführung bei der Harnstoff-Methanolyse ist eine Umrüstung bestehender Anlagen, die eine Carbonylierung oder die Synthese aus Propylenoxid nutzen technisch möglich. Dies würde eine Reduktion der benötigten Destillationskolonnen bedeuten sowie eine Vereinfachung des Wärmemanagements. Die Realisierung einer solchen Umstellung würde allerdings einen großen Umbau existierender Anlagen erfordern und Wärme- sowie Massenströme müssten neu eingestellt und kalibriert werden.

Die indirekte Harnstoff-Methanolyse ist konzeptionell stark mit der etablierten Umesterung von Propylencarbonat mit Methanol verwandt. Prinzipiell beschreibt die betrachtete DMC-Synthese aus Propylencarbonat den in China hauptsächlich angewandten Herstellungsprozess. Dementsprechend wäre eine Integration der indirekten Methanolyse dort am einfachsten zu realisieren, da Reaktor und Separation bereits an die Reaktionsbedingungen angepasst sind. Im indirekten Verfahren wäre Propylencarbonat allerdings nur Intermediat, das Nebenprodukt Propylenglykol würde zurückgeführt und nicht verkauft werden. Dementsprechend ändert sich auch hier die Rohstoffbasis weg von Propylenoxid hin zu CO₂. Zusätzlich zur existierenden DMC-Syntheseeinheit müsste eine Harnstoffsynthese, eine Propylencarbonatsynthese aus Propylenglykol und ein NH₃-Recycling etabliert werden. Dies könnte aus Platzgründen zur Herausforderung bei der Integration in den Prozess führen. Massenströme und Wärmeflüsse müssten dabei an die existierende Produktionskapazität angepasst werden. Zudem würden sich Änderungen aus ökonomischer Sicht ergeben, da statt Propylenoxid nun CO₂ bezogen werden müsste, allerdings auch Propylenglykol als wertvolles Nebenprodukt nicht mehr zum Verkauf zur Verfügung stünde.

8.4.1.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Zu Rohstoffen und dem Recycling von eingesetzten Stoffen in den beschriebenen Verfahren liegen in der ausgewerteten Literatur nahezu keine Informationen vor. Für den Rohstoffbedarf können zumindest die in Tabelle 138 gegebenen Informationen von (Huang et al. 2021) herangezogen werden. Da sich die Angaben auf eine Produktion ausgehend von CO₂ und Wasserstoff beziehen, müssen entsprechende Bedarfe für Methanol und CO₂ aus diesen Angaben abgeleitet werden.

Stöchiometrisch werden für die Produktion von einem Kilogramm DMC insgesamt 0,71 kg MeOH und 0,49 kg CO₂ benötigt (Garcia-Herrero et al. 2016b). Die Produktion von einem Kilogramm Methanol aus CO₂ und Wasserstoff benötigt wiederum 0,19 kg H₂ und 1,38 kg CO₂. Insgesamt werden für die DMC-Produktion also 0,13 kg H₂ / kg DMC und 1,47 kg CO₂ / kg DMC benötigt.

Die in Tabelle 138 angegebenen Mengen für Wasserstoff und CO₂ liegen etwas über dem stöchiometrischen Bedarf. Aus den H₂-Mengen für die direkte Harnstoff-Methanolyse kann abgeleitet werden, dass pro kg DMC insgesamt 1,08 kg MeOH benötigt werden. Der überschüssige Wasserstoffbedarf von 0,02 kg H₂ / kg DMC in der Carbonylierung von Methanol wird für die RWGS von CO₂ zu CO benötigt.

Als Hilfsstoffe werden je nach Verfahren Ammoniak, Harnstoff, Ethylenglycol oder Propylenglykol (bzw. deren Umesterungsprodukte Ethylencarbonat / Propylencarbonat) benötigt. Angaben zur benötigten Mengen der Intermediate liegen nicht vor und sind abhängig von der Größe des Reaktors und benötigten Volumenströmen.

Katalysator der reaktiven Destillation in der Carbonylierung von Methanol ist Natriumethanolat (NaOEt), das als starke Base fungiert (Wang et al. 2016). NaOEt wird elektrolytisch über das Amalgamverfahren produziert, sodass damit potenzielle Emissionen von Quecksilber in die Umwelt verbunden sind. Das Verfahren wird jedoch bis 2027 EU-weit verboten und die verbleibenden Standorte der BASF in Ludwigshafen und Evonik in Lülsdorf umgebaut (Ahrens 2017). Ggf. könnten für NaOEt zukünftig alternative Herstellungsmethoden genutzt bzw. entwickelt werden, oder das Verfahren auf andere Basen umgestellt werden.

In der Harnstoff-Methanolyse wird Polyphosphorsäure als Katalysator eingesetzt (Kongpanna et al. 2015). Für den Umesterungsschritt können diverse Säuren und Basen, Metalle und mesoporöse Materialien als Katalysatoren dienen (Feng et al. 2004; Wang et al. 2016). Informationen zur genauen Art und Menge der eingesetzten Katalysatoren in den jeweiligen Prozessen liegen in der Literatur jedoch nicht vor.

Zum Recycling von Stoffen liegen ebenfalls keine Informationen in der Literatur vor. Die Prozessschemen der vorgestellten Prozesse lassen zwar darauf schließen, dass Intermediate wie Harnstoff, Ammoniak und Glycole im Kreislauf zurückgeführt werden. Um welche Mengen es sich dabei handelt und welche Verluste durch das Recycling entstehen, kann allerdings nicht quantifiziert werden.

Direkte und indirekte Emissionen

Zur Art und Menge von Emissionen im Referenzverfahren liegen in der ausgewählten Literatur keine Daten vor. Aus dem Prozessschaubild des Umesterungsverfahrens (Abbildung 87) kann zumindest gefolgert werden, dass bei den Destillationsschritten Abgase bzw. Emissionen in die Luft auftreten. Mögliche Emissionen ins Wasser entstehen möglicherweise durch Spuren von Methanol nach der Abtrennung. Rückstände entstehen bei der Hydrolyse und Karbonisierung.

Informationen zu direkten Emissionen konnten lediglich über das technische Datenblatt von (Eni 2009) zur Carbonylierung von Methanol gefunden werden. Dort wird angegeben, dass 0,056 kg organischer Substanzen / kg DMC als Purge-Strom verbrannt werden. CO₂, welches im Prozess entsteht (0,3 kg / kg DMC), wird abgeschieden und zurück in die CO₂-Herstellung geführt. Zum Referenzprozess liegen keine Informationen in der Literatur vor.

Eine Übersicht zu CO₂-Emissionen, die mit der DMC-Synthese verbunden sind, wurde von (Fallah Ramezani et al. 2020) zusammengestellt (Tabelle 140). Dabei handelt es sich zum Teil um LCA-Analysen und zum Teil aus der Literatur abgeleiteten Werten zu CO₂-Emissionen. Hierbei wird deutlich, dass der etablierte Prozess – die Umesterung von Ethylencarbonat (bzw. Propylencarbonat) – bereits die niedrigsten CO₂-Emissionen aufweist. Die hier vorgestellten alternativen Prozesse haben deutlich höhere Emissionen, was im Falle der direkten Harnstoff-Methanolyse z. B. dem geringen Umsatz und damit entsprechend höheren Energiebedarfen geschuldet ist. Die hier dargestellten (negativen) Emissionen der indirekten Harnstoff-Methanolyse nahe null können nicht weiter beurteilt werden, da die angegebene Quelle nicht verfügbar ist.

Tabelle 140: CO₂-Emissionen verschiedener DMC-Herstellungsprozesse.

Prozess	Emissionen	Einheit	Quelle
Umesterung von Ethylencarbonat	0,05 / 0,45	kg CO ₂ / kg DMC	(Bhanage et al. 2001; Kongpanna et al. 2015)
Carbonylierung (Eni-Prozess)	1,47	kg CO ₂ / kg DMC	(Kongpanna et al. 2015)
Carbonylierung (Bayer-Prozess)	0,52	kg CO ₂ / kg DMC	(Kongpanna et al. 2015)
Direkte Harnstoff-Methanolyse	2,94 / 5,7	kg CO ₂ / kg DMC	(Kongpanna et al. 2015; Sánchez et al. 2019)
Indirekte Harnstoff-Methanolyse	-0,01	kg CO ₂ / kg DMC	Nicht verfügbar ¹
Einschrittige Umesterung von Ethylencarbonat	1,15	kg CO ₂ / kg DMC	(Fallah Ramezani et al. 2020)

¹ S.-H. Wang, *Process Economics Program*, 1993, (92-1), 1.

Quelle: Nach (Fallah Ramezani et al. 2020).

Angaben zu anderen Emissionen sind in der Literatur nicht zu finden. Da jedoch in allen Prozessen Wärme bereitgestellt werden muss und diese Wärme in der Regel durch die Verbrennung fossiler Kraftstoffe wie Methan hergestellt wird, sind energiebedingte Emissionen auf Anlagenebene in allen Prozessen zu berücksichtigen. Gängige Emissionen sind CO₂ und CO, Stickoxide (NO_x) sowie Emissionen von flüchtigen organischen Substanzen (VOC) und Feinstaub. Zur Art und Menge dieser Emissionen liegen keine Informationen vor.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern wurden in der ausgewerteten Literatur keine Informationen gefunden. Aus der Prozessbeschreibung des Referenzprozesses (Umesterung von Propylenglykol) geht zwar hervor, dass Natriumcarbonat als Abfallprodukt anfällt. Mengenangaben sind allerdings nicht vorhanden. In den hier beschriebenen alternativen Prozessen werden keine Angaben zu möglichen Abfällen und Abwässern gemacht. Aus dem technischen Datenblatt von (Eni 2009) geht für die Carbonylierung von Methanol hervor, dass 0,25 kg Prozesswasser / kg DMC entstehen und ca. 0,5 m³ Kühlwasser benötigt werden. Da diese Angaben für die anderen Prozesse jedoch nicht verfügbar sind, kann auch nicht beurteilt werden, ob Abwassermengen reduziert werden.

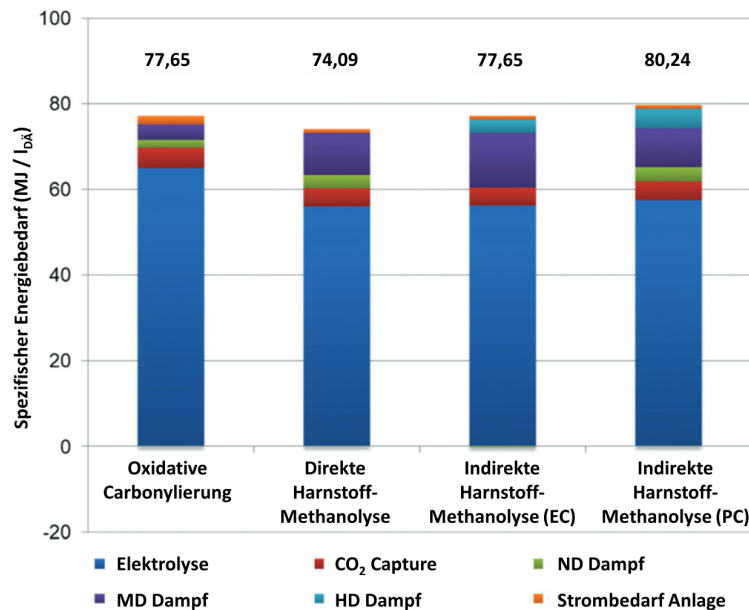
Lediglich aus den Prozessschemen geht hervor, dass die beiden Harnstoff-Verfahren prinzipiell kein Prozesswasser bei der DMC-Synthese produzieren. Bei der Methanolsynthese hingegen fällt Prozesswasser als Abfallprodukt an. Stöchiometrisch werden 0,56 kg Wasser / kg MeOH produziert.

Energieeinsatz und -effizienz

Zum Energieeinsatz und der -effizienz der DMC-Syntheserouten sind Informationen durch die Modellierung von (Huang et al. 2021) verfügbar. Für die Gesamteffizienz der Prozesse wird sowohl die PEM-Effizienz von 70 % zur Erzeugung von Wasserstoff und der Energiebedarf für CO₂-Abscheidung in Höhe von 1,2 MJ / kg CO₂ mitberücksichtigt. Der spezifische Energiebedarf für die Herstellung von DMC ist in Abbildung 94 dargestellt. Hierbei wird bereits deutlich, dass die Herstellung von Wasserstoff für die DMC-Synthese für den größten Energiebedarf verantwortlich ist. Die Routen unterscheiden sich in ihrem Gesamtbedarf jedoch nur um wenige MJ pro Liter Dieseläquivalent (1 l_{DÄ} ≙ 2,28 kg DMC ≙ 35,9 MJ). Die Effizienz liegt entsprechend

bei 45 % für die indirekte Harnstoff-Methanolyse via Propylencarbonat (Minimalwert) und bei 48,5 % für die direkte Harnstoff-Methanolyse (Maximalwert).

Abbildung 94: Spezifischer Energiebedarf CO₂-basierter DMC-Herstellungsv erfahren mit Wasserstoff aus Elektrolyse und CO₂-Capture.



ND = Niederdruck; MD = Mitteldruck; HD = Hochdruck; EC = Ethylencarbonat; PC = Propylencarbonat. Quelle: Nach (Huang et al. 2021).

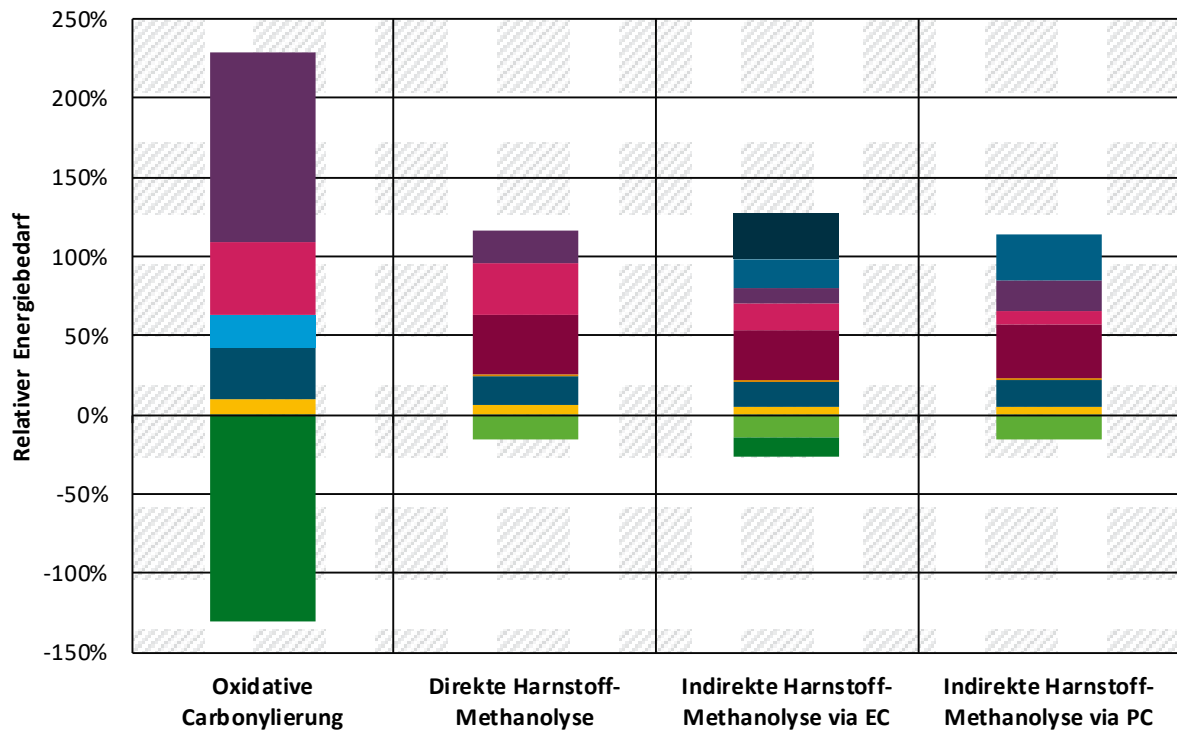
Der Energiebedarf der einzelnen Prozessschritte ohne Berücksichtigung der Wasserstoff- und CO₂-Bereitstellung ist in Abbildung 95 dargestellt. Die oxidative Carbonylierung von Methanol hat den geringsten Energiebedarf mit 7,5 MJ / I_{DÄ}, gefolgt von der direkten Harnstoff-Methanolyse mit 13,8 MJ / I_{DÄ}. Die indirekten Methanolyse-Verfahren haben den höchsten Energiebedarf mit jeweils 16,9 MJ / I_{DÄ} und 17,9 MJ / I_{DÄ} für die Routen über Ethylencarbonat bzw. Propylencarbonat.

Deutlich wird, dass die Carbonylierung von Methanol ein stark exothermer Prozess ist und daher einen hohen Wärmeexport verursacht (-130 %). Diese Energie wird zum größten Teil in der aufwendigen DMC-Separation genutzt (120 %), bei der das ternäre Azeotrop aus Wasser, Methanol und DMC aufgetrennt werden muss. Zudem benötigen die RWGS und CO₂-Abscheidung ca. 20 % der eingesetzten Energie.

Im Gegensatz zur Carbonylierung ist die Synthese von Harnstoff beispielsweise wenig exotherm und liefert nur wenig Energie in Form von Niederdruckdampf (ca. -15 %). Die DMC-Synthese benötigt vor allem bei der direkten Synthese aus Harnstoff Energie, bei den indirekten Verfahren reagieren die Carbonate annähernd ohne externe Energiezufuhr in einer Umesterungsreaktion miteinander.

Der Energiebedarf der Pumpen ist vernachlässigbar und liegt weit unter 1 % des spezifischen Energiebedarfs in allen betrachteten Prozessen.

Abbildung 95: Leistungsparameter der jeweiligen Synthesestufen für die vier beschriebenen DMC-Synthesen ohne CO₂ und Wasserstoff. Energieimport (positiv) und Energieexport (negativ).



- Methanolsynthese, H₂ und CO₂ Kompression
- RWGS und CO₂-Wäsche, Strom
- Harnstoffsynthese, ND Dampf
- DMC-Synthese, Pumpe
- DMC-Synthese, MD Dampf
- DMC-Separation, ND Dampf
- Methanolsynthese, ND Dampf
- Harnstoffsynthese, CO₂ Kompression
- Harnstoffsynthese, MD Dampf
- DMC-Synthese, ND Dampf
- DMC-Separation, HD Dampf
- EC/PC-Synthese, MD Dampf

Prozessschritt	Energieverbraucher	Oxidative Carbonylierung	Direkte Harnstoff-Methanolyse	Indirekte Harnstoff-Methanolyse via EC	Indirekte Harnstoff-Methanolyse via PC
Methanolsynthese	H ₂ und CO ₂ Kompression	10 %	6 %	5 %	5 %
	ND Dampf	33 %	19 %	16 %	17 %
RWGS und CO ₂ -Wäsche	Strom	20 %	0 %	0 %	0 %
	CO ₂ Kompression	0 %	1 %	1 %	1 %
Harnstoffsynthese	ND Dampf	0 %	-16 %	-14 %	-15 %
	MD Dampf	0 %	37 %	31 %	34 %
DMC-Synthese	Pumpe	0 %	0 %	0 %	0 %
	ND Dampf	-130 %	0 %	-12 %	0 %
	MD Dampf	46 %	33 %	17 %	9 %
DMC-Separation	ND Dampf	120 %	20 %	10 %	19 %
	HD Dampf	0 %	0 %	18 %	29 %
EC/PC-Synthese	MD Dampf	0 %	0 %	29 %	0 %
Summe spezifischer Energiebedarf (MJ / l_{DÄ})		7,47	13,80	16,87	17,90

RWGS = Reverse Wassergas-Shift; DMC = Dimethylcarbonat; EC = Ethylencarbonat; PC = Propylencarbonat; ND = Niederdruck; MD = Mitteldruck; HD = Hochdruck; DÄ = Dieseläquivalente. Quelle: Eigene Abbildung, ifeu. Nach (Huang et al. 2021).

Weitere Informationen zum Energiebedarf der Ethylencarbonat-Route, der direkten Harnstoff-Methanolyse und der Carbonylierung von Methanol (Bayer-Prozess) sind in (Kongpanna et al. 2015) aufgeführt.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Eine Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe kommt insbesondere durch die indirekte Harnstoff-Methanolyse zustande. Dort wird durch den Einsatz von Ethylen- bzw. Propylenglykol im Umesterungsschritt auf die Notwendigkeit der entsprechenden Epoxide verzichtet. Ethylenoxid und Propylenoxid sind jeweils Stoffe mit hohem Gefahrenpotenzial. Die Carbonate und Glycole besitzen deutlich weniger gefährliche Eigenschaften, wobei die Propylen-Komponenten gegenüber den Ethylen-Komponenten zu bevorzugen sind. Die Harnstoff-basierten Routen erfordern den Einsatz von Ammoniak, das allerdings nur innerhalb des Prozesses im Kreislauf zirkuliert. Harnstoff besitzt keine Gefahrenklassifikationen. Da alle Prozesse auf die Bereitstellung von Methanol angewiesen sind, ist eine entsprechende Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe durch die jeweilige Synthese auf Basis von CO oder CO₂ bestimmt (siehe Kapitel 8.9).

8.4.2 Bewertung der DMC-Herstellung nach IER Anhang III

Die Bewertung der DMC-Synthese aus CO₂ und Wasserstoff nach IER Anhang III erfolgt gegenüber der Synthese durch Umesterung aus Propylenoxid und ist in Tabelle 141 zusammengefasst. Zum Vordergrundsystem zählen die DMC-Synthese, Rohstoff- und Energiebedarfe, zum Hintergrundsystem die Herstellung der Rohstoffe und Hilfsmaterialien. Zu den meisten Aspekten liegen leider keine Informationen in der Literatur vor, sodass an vielen Stellen keine Bewertung vorgenommen werden kann.

Die Bewertung des Punktes gefährliche Stoffe erfolgt im Vordergrundsystem für die oxidative Carbonylierung neutral, da Propylenoxid (PO) vermieden, dafür jedoch giftiges CO eingesetzt wird. Bei den Harnstoff-basierten Verfahren erfolgt die Bewertung hingegen positiv, da kein PO eingesetzt wird und Ammoniak nur innerhalb des Prozesses zirkuliert. Im Hintergrundsystem liegen meist keine Informationen zu gefährlichen Stoffen vor. Bei der Carbonylierung zählt Quecksilber im Amalgamverfahren zur Herstellung von NaOEt negativ in die Bewertung.

Zum Recycling liegen meist ebenfalls keine Informationen vor. Nicht reagierte Substanzen werden gemäß dem aktuellen Stand der Technik zurückgeführt, weshalb eine neutrale Bewertung im Vordergrundsystem erfolgt. Die indirekte Harnstoff-Methanolyse wird zudem positiv bewertet, da Ethylen- bzw. Propylenglykol nicht mehr als Nebenprodukt des Prozesses anfällt, sondern im Prozess im Kreislauf geführt wird.

Der Punkt vergleichbare Verfahren wird für die Carbonylierung positiv, für die direkte Methanolyse negativ und die indirekte Methanolyse neutral bewertet. Grundlage ist der jeweilige Entwicklungsstand der Anlagen. Dementsprechend werden kaum Technikfortschritte bei der Carbonylierung erwartet, die Bewertung erfolgt negativ. Die Methanolyse-Verfahren allerdings erhalten eine positive Bewertung, da hier noch Optimierungspotenzial in der technischen Entwicklung vermutet wird.

Zu Art und Auswirkungen von Emissionen liegen weder im Vordergrund- noch im Hintergrundsystem detaillierte Informationen vor. Bei der oxidativen Carbonylierung könnten Quecksilberemissionen bei der Herstellung von NaOEt im Amalgamverfahren eine Rolle spielen. Dieses Verfahren wird jedoch bis 2027 in der EU verboten.



















Der Einsatz von Rohstoffen in den betrachteten Verfahren wird durchweg positiv bewertet, da prinzipiell der Einsatz erneuerbarer Rohstoffe wie CO₂ und H₂ möglich ist. Zum Wassereinsatz liegen keine Informationen vor. Die Energieeffizienz der alternativen Prozesse liegt bei rund 70 % (wenn die Effizienz der PEM-Elektrolyse von 70 % nicht berücksichtigt wird) weshalb hier eine vorbehaltlich neutrale Bewertung erfolgt. Für den Vergleich mit dem Referenzprozess

liegen keine Informationen zur Energieeffizienz vor. Im Hintergrundsystem ist die Abhängigkeit von der Strombereitstellung zur Wasserstofferzeugung ausschlaggebend für eine Bewertung.

Zur Minimierung von Risiken liegen keine Informationen vor, sodass die Bewertung durch die Anwesenheit gefährlicher Substanzen in allen Techniken neutral erfolgt.

Tabelle 141: Bewertung nach IER Anhang III – Dimethylcarbonat (DMC).

Chemikalie: Dimethylcarbonat (DMC)		Umesterung aus Propylenoxid	Oxidative Carbonylierung von Methanol		Direkte Harnstoff-Methanolyse		Indirekte Harnstoff-Methanolyse	
		Kapitel 8.4	Kapitel 8.4.1		Kapitel 8.4.1		Kapitel 8.4.1	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Natriumcarbonat als fester Abfall	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen
	Hintergrundsystem	Abfälle in Verbindung mit der Herstellung von Propylenoxid und Methanol	?	Abfälle in Verbindung mit der Herstellung von CO / CO ₂ und Methanol Keine Informationen	?	Abfälle in Verbindung mit der Herstellung von CO ₂ und Methanol Keine Informationen	?	Abfälle in Verbindung mit der Herstellung von CO ₂ und Methanol Keine Informationen
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Propylenoxid als gefährlicher Stoff	+	Kein Propylenoxid, dafür Kohlenmonoxid als giftiges Gas	+	Kein Propylenoxid NH ₃ nur im internen Kreislauf	+	Kein Propylenoxid NH ₃ nur im internen Kreislauf
	Hintergrundsystem	Keine Informationen	-	Quecksilber aus Amalgamverfahren für NaOEt	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen
3. Recycling	Vordergrundsystem	Nicht reagierte Substanzen werden zurückgeführt	+	Nicht reagierte Substanzen werden zurückgeführt	+	Nicht reagierte Substanzen werden zurückgeführt	+	Nicht reagierte Substanzen werden zurückgeführt, Recycling von Ethylenglycol / Propylenglykol
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-	+	Verfahren ist Stand der Technik (TRL 9)	-	Verfahren bisher nur im Labormaßstab entwickelt. Einzelne Verfahrensschritte technisch machbar TRL unklar	+	Pilotanlagen in Asien erprobt. Einzelne Verfahrensschritte bereits technisch realisiert (TRL 7–8)
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	-	Keine großen Fortschritte zu erwarten	+	Große Potenziale zur Etablierung und Optimierung der Technik möglich	+	Große Potenziale zur Etablierung und Optimierung der Technik möglich
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Keine Informationen	?	Organische Substanzen als Purge-Gase Keine Informationen	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen
	Hintergrundsystem	Keine Informationen	?	Keine Informationen Möglicherweise Quecksilber aus Amalgamverfahren für NaOEt	?	Keine Informationen	?	Keine Informationen

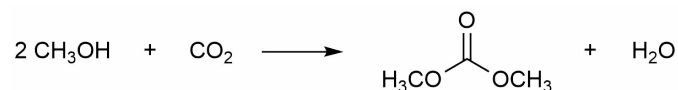
Chemikalie: Dimethylcarbonat (DMC)		Umesterung aus Propylenoxid	Oxidative Carbonylierung von Methanol	Direkte Harnstoff-Methanolyse	Indirekte Harnstoff-Methanolyse			
		Kapitel 8.4	Kapitel 8.4.1	Kapitel 8.4.1	Kapitel 8.4.1			
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Fossile Erzeugung von Propylenoxid und Methanol Prinzipielle Möglichkeit CO ₂ und H ₂ als erneuerbare Grundstoffe für Methanol einzusetzen Keine Informationen zum Wasserbedarf und zur Energieeffizienz	   	Prinzipielle Möglichkeit CO ₂ und H ₂ als erneuerbare Grundstoffe einzusetzen Energieeffizienz ca. 70 % (ohne Elektrolyse, mit <50 %) Keine Informationen zum Wasserbedarf	   	Prinzipielle Möglichkeit CO ₂ und H ₂ als erneuerbare Grundstoffe einzusetzen Energieeffizienz ca. 70 % (ohne Elektrolyse, mit <50 %) Keine Informationen zum Wasserbedarf	   	Prinzipielle Möglichkeit CO ₂ und H ₂ als erneuerbare Grundstoffe einzusetzen Energieeffizienz ca. 70 % (ohne Elektrolyse, mit <50 %) Keine Informationen zum Wasserbedarf
	Hintergrundsystem	Keine Informationen		Stark energieabhängig (H ₂ -Erzeugung)		Stark energieabhängig (H ₂ -Erzeugung)		Stark energieabhängig (H ₂ -Erzeugung)
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Freisetzung von Propylenoxid als größter Risikofaktor		Freisetzung von CO als größter Risikofaktor		Freisetzung von Ammoniak im internen Kreislauf als Risikofaktor		Freisetzung von Ammoniak im internen Kreislauf als Risikofaktor

8.4.3 Weitere Synthesen

8.4.3.1 Direktsynthese aus CO₂ und Methanol (TRL 3)

Die direkte Synthese von DMC aus CO₂ und Methanol ist eine der am häufigsten favorisierte Route in der Literatur. Vorteile liegen in der einfachen Prozessführung, der Abwesenheit gefährlicher Substanzen und einer nahezu 100%igen Selektivität zu DMC. CO₂ ist jedoch thermodynamisch stabil und kinetisch inert, sodass die meisten Prozesse nicht über die Laborphase hinaus entwickelt sind. Probleme im Verfahren liegen in der kurzen Lebenszeit der Katalysatoren und der Hydrolyse von DMC (Shi et al. 2022; Wang et al. 2016). Die japanische Firma Asahi Kasei hat laut einer Pressemitteilung eine Testanlage zur Herstellung von Dialkylcarbonaten aus CO₂ und Alkoholen betrieben. Erste Tests mit Betriebsdauern von bis zu 1.000 Stunden liefen laut eigenen Angaben erfolgreich (Asahi Kasei 2017). Weitere Informationen wurden in der Literatur nicht gefunden.

Abbildung 96: Reaktionsschema der direkten Synthese von DMC aus CO₂ und Methanol.



Quelle: (Wang et al. 2016).

8.4.3.2 Elektrochemische Synthese (TRL 1)

DMC kann auch durch elektrolytische Verfahren aus CO₂ und Methanol hergestellt werden (Garcia-Herrero et al. 2016a; Liu et al. 2012). Als Katalysatoren dienen Kaliummethanolat und ionische Flüssigkeiten wie 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid. Der Prozess ist durch die geringe Ausbeute von 0,7 % zu DMC jedoch noch nicht ausgereift. Eine LCA-Studie von (Garcia-Herrero et al. 2016b) hat gezeigt, dass die Ausbeute der elektrochemischen Synthese mindestens 20 % erreichen muss, um einen Vorteil hinsichtlich der Treibhausgasemissionen gegenüber der herkömmlichen Carbonylierung von Methanol im Eni-Prozess zu erreichen.

8.5 Wasserstoffperoxid (H₂O₂)

Wasserstoffperoxid (H₂O₂) gehört zu den mengenmäßig am meisten hergestellten anorganischen Chemikalien, deren Produktion hauptsächlich auf der Verwendung organischer Grundstoffe beruht. Das Produktionsvolumen in Deutschland lag 2020 laut (Destatis 2021) bei ca. 185 kt und laut (Research and Markets 2023) bei ca. 276 kt (die Ursache für die hohe Diskrepanz konnte nicht ermittelt werden). Es findet Anwendung als Oxidationsmittel in der chemischen Industrie, z. B. bei der Produktion von Natriumpercarbonat, aber auch als Bleichmittel in der Papier- und Textilindustrie sowie zur Abwasserbehandlung.

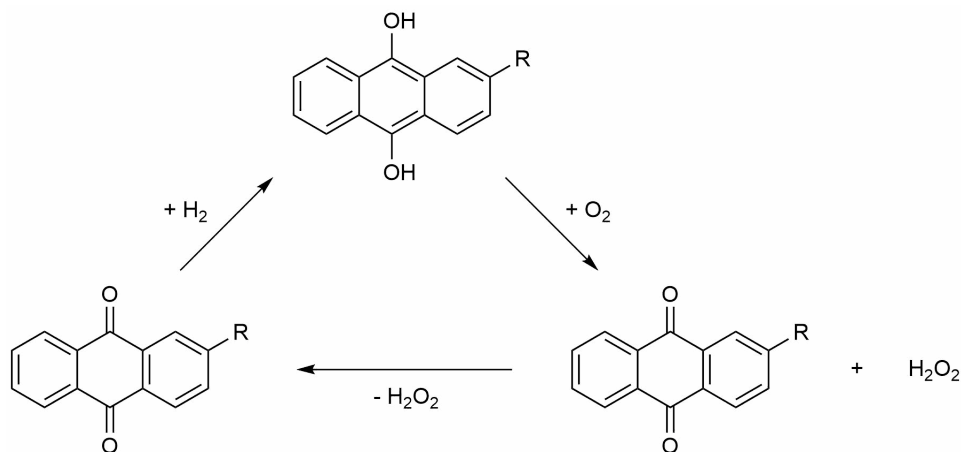
Oxidation von Alkylanthrachinon (Referenzverfahren)

Das Hauptverfahren zur Produktion von H₂O₂ verläuft über die Oxidation von Alkylanthrachinon (AO-Prozess, Referenzverfahren) mit molekularem Sauerstoff bei bis zu 10 bar und 40–70 °C und Regeneration des Alkylanthrachinons durch Hydrierung mit Wasserstoff bei 5 bar und unterhalb 100 °C in einem zyklischen Prozess (Abbildung 97). Für die Hydrierung werden in der Regel Palladiumkatalysatoren eingesetzt, die Oxidation erfolgt ohne Katalysator (Autoxidation). Im Anschluss an die Reaktion wird das erzeugte H₂O₂ mit Wasser aus der Reaktionslösung extrahiert, von Nebenprodukten befreit und durch Verdampfen des Wassers auf die gewünschte Konzentration von meist 50–70 % gebracht. Emissionen entstehen vor allem aus Abgasen und Abwässern in Luft und Wasser. Davon hauptsächlich volatile organische Chemikalien (VOC)

basierend auf den verwendeten Lösemitteln in der Oxidations-Stufe. Abwässer entstehen in verschiedenen Prozessstufen, während Rückstände und Abfälle aus der Arbeitslösung und der Katalysatorregeneration resultieren. Fallen Chinon-Derivate im Abwasser an, müssen diese fachgerecht entsorgt werden (LVOC BREF 2017).

Laut (Hargreaves et al. 2020) besitzt der Prozess signifikante Umweltlasten durch die Notwendigkeit, Alkylanthrachinone regenerieren und große Mengen an Lösemitteln aufbereiten zu müssen. Zudem ist der Prozess sehr energieintensiv, obwohl die Reaktion von H_2 und O_2 zu H_2O_2 thermodynamisch begünstigt ist.

Abbildung 97: Schematische Darstellung der H_2O_2 -Synthese durch Oxidation des Alkylhydrochinons mit Sauerstoff und anschließender Reduktion von Alkylanthrachinon mit Wasserstoff zurück zum Alkylhydrochinon.



Quelle: Eigene Abbildung, ifeu.

Der Rohstoffbedarf und Energieeinsatz des konventionellen AO-Verfahrens ist im (LVOC BREF 2017) aufgeführt. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 142 gegeben.

Tabelle 142: Rohstoff- und Energieeinsatz beim konventionellen Alkylanthrachinon-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid (1.000 kg).

Input	Menge	Einheit
Wasserstoff	60–70	kg / t H_2O_2 (100 %)
Sauerstoff	1.000–1.300	kg / t H_2O_2 (100 %)
Alkylanthrachinon	0,5–2,5	kg / t H_2O_2 (100 %)
Lösemittel (Benzolderivate)	2–5	kg / t H_2O_2 (100 %)
Rückführungslösung	4–20	kg / t H_2O_2 (100 %)
Natriumhydroxid	1,5–4	kg / t H_2O_2 (100 %)
Salpetersäure	2,5–7	kg / t H_2O_2 (100 %)
Stabilisatoren	-	kg / t H_2O_2 (100 %)
Pd-Katalysator	0,1–1	g / t H_2O_2 (100 %)
Demineralisiertes Wasser	1–2	m^3 / t H_2O_2 (100 %)
Kühlwasser (einfacher Durchlauf)	45–350	m^3 / t H_2O_2 (100 %)

Input	Menge	Einheit
Kühlwasserverbrauch (verdampft)	3–15	m ³ / t H ₂ O ₂ (100 %)
Energiebedarf Destillation*	0,3–1,5	GJ / t H ₂ O ₂ (100 %)
Energiebedarf Kompression	1,4	GJ / t H ₂ O ₂ (100 %)
Wärmerückgewinnung	1,7–4,2	GJ / t H ₂ O ₂ (100 %)
Gesamtenergiebedarf	2,9–5,7	GJ / t H ₂ O ₂ (100 %)

* Bis zu einer Konzentration von 50 Gew.-% H₂O₂. Quelle: Nach (LVOC BREF 2017).

8.5.1 Alternativverfahren Direkte H₂O₂-Synthese

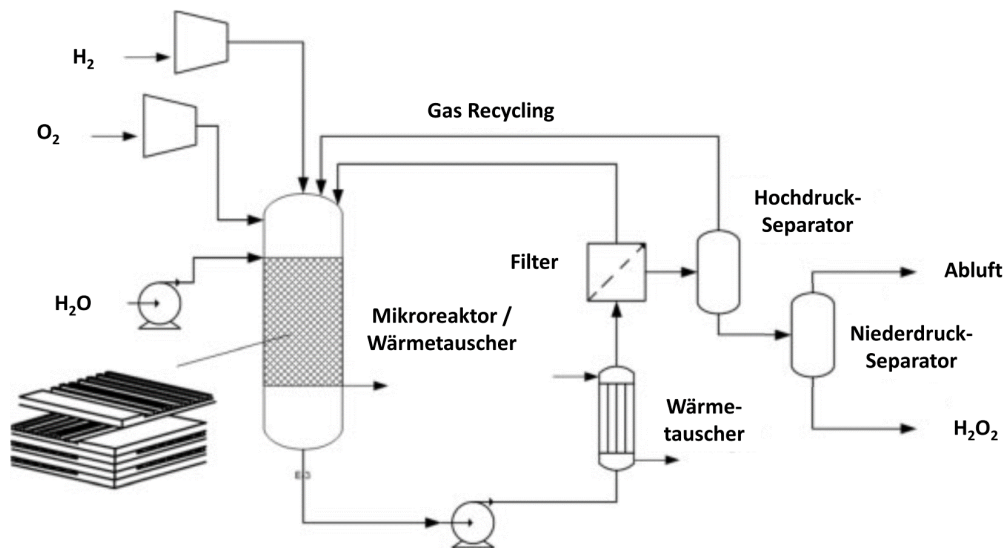
Im Gegensatz zum AO-Verfahren werden bei der direkten H₂O₂-Synthese Wasserstoff und Sauerstoff im direkten Kontakt katalytisch zu Wasserstoffperoxid umgesetzt. Die Entwicklung des Verfahrens begann bereits 1980/1990 und wurde nach der Explosion einer Pilotanlage von DuPont für einige Zeit eingestellt (Centi et al. 2009). Mit dem Aufkommen neuer Reaktortechnologien ist auch das Interesse an weiterer Forschung zur direkten Synthese zurückgekehrt und einige Konzepte weiterentwickelt worden.

8.5.1.1 Verfahrensbeschreibung

Die größte Herausforderung der direkten H₂O₂-Synthese liegt darin die potenzielle Knallgas-Kettenreaktion zu unterdrücken und eine sichere Reaktionsumgebung zum Peroxid zu schaffen. Ein neues Reaktordesign löst diese Problematik durch die Erzeugung von winzigen H₂- und O₂-Gasblasen, welche umspült von einer Flüssigkeit (oft Methanol) miteinander reagieren. Durch die physische Trennung der einzelnen Gasbläschen in „separate Reaktionsräume“ wird die Knallgasreaktion vermieden. Als alternatives Lösemittel wurde zudem superkritisches CO₂ vorgeschlagen (Pashkova und Dittmeyer 2015). Ein weiteres Konzept besteht in der Nutzung von Mikroreaktoren, deren Kanäle einen Durchmesser im Bereich weniger Mikrometer aufweisen und durch das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen effektiv Kettenreaktionen (durch sog. Quenching von Radikalen) unterbrechen (Centi et al. 2009).

Der konzeptuelle Verfahrensaufbau (Abbildung 98) sieht eine Zufuhr von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser (bzw. einem anderen Lösemittel) in einen mikrostrukturierten Reaktor vor. Die Reaktionsmischung wird über eine Pumpe in einen Wärmetauscher und anschließend durch einen Filter geleitet. Nicht reagiertes Gas fließt zurück in den Reaktor, das Produktgemisch wird anschließend über einen Hochdruck-Separator und einen zweiten Niederdruck-Separator aufgetrennt. Aufgrund der starken Verdünnung der Gase zu Sicherheitszwecken wird H₂O₂ in geringen Konzentrationen von 2–5 % gewonnen.

Abbildung 98: Konzeptuelles Prozessdiagramm für die direkte Synthese von H₂O₂ in einem mikrostrukturierten Reaktor.



Quelle: Nach (Centi et al. 2009).

Als Katalysatoren kommen in der Regel Platin und Palladium auf verschiedenen Trägermaterialien zum Einsatz. Neuere Forschung fokussiert sich zudem auf die Nutzung von Pd-Nanokatalysatoren zur Steigerung der Selektivität und Effizienz (Seo et al. 2017).

8.5.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter verschiedener direkter H₂O₂-Syntheseverfahren aus diversen Patenten sind in (Centi et al. 2009) aufgeführt, eine kurze Übersicht ist in Tabelle 143 gegeben. Zum Energiebedarf und zur Effizienz sind weder in (Centi et al. 2009) noch in den Patenten von z. B. (Haas et al. 2005, 2006) Parameter gegeben. Die hohen Prozessdrücke von bis zu 130 bar implizieren jedoch einen etwas höheren Energiebedarf. Zudem wird weitere Energie zur Destillation benötigt um vergleichbar hohe Konzentrationen wie beim herkömmlichen AO-Verfahren zu erreichen.

Tabelle 143: Technische Parameter und Reaktionsbedingungen der direkten H₂O₂-Synthese.

Betreiber	Konzentration H ₂ O ₂ (%)	Selektivität H ₂ O ₂ (%)	Verhältnis H ₂ /O ₂ (%)	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Lösemittel
CSIR	0,72	41	50/50	1	30	Wasser
Degussa	5,2	74	3/20	50	25	Methanol
Repsol	5,8	77	2/48	100	40	Methanol
ENI	6,6	76	3,6/10	100	6	Methanol
Headwaters	1,25	56	3,3/20	51	35	Wasser
Headwaters	10	90	*	28	45	Methanol
ENI	5,9	80	3,6/11	60	25	Methanol
BASF	10,2	72	3/97	50	40	Wasser
Arkema	10,7	92	4/96	63	60	Wasser

Betreiber	Konzentration H ₂ O ₂ (%)	Selektivität H ₂ O ₂ (%)	Verhältnis H ₂ /O ₂ (%)	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Lösemittel
Degussa	5,1	72	3/20	50	25	Methanol
Headwaters	2,5	91	3/97	97	35	Methanol
Polimeri Eur.	6,8–7,2	72–75	3,6/13	130	4	Methanol

* O₂ / H₂ Verhältnis liegt bei ca. 2 pro Reaktorstufe, mit einem gesamt O₂-Überschuss von 17 %. Quelle: Nach (Centi et al. 2009).

8.5.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Die direkte H₂O₂-Synthese befindet sich größtenteils noch in der Pilot- und Demonstrationsphase (TRL 3–5, Stand 2021), das Joint Venture Degussa–Headwaters (Degussa heute Evonik) hat 2008 den Bau einer Anlage mit einer Kapazität von 200 kt im Jahr angekündigt (Centi et al. 2009). Auch nach ausführlicher Recherche finden sich hierzu keine neueren Informationen. In einer späteren Publikation von (García-Serna et al. 2014) werden ebenfalls keine technischen Fortschritte attestiert oder realisierte Projekte genannt.

8.5.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

Die Integrationsfähigkeit der direkten H₂O₂-Synthese hängt vor allem von der Konzentration der Produktlösung ab. In der Regel werden nur geringe Konzentrationen bis 5 % H₂O₂ erreicht, welche nicht für alle Anwendungszwecke geeignet sind. Die gängigste Anwendung liegt in der Kombination der H₂O₂-Synthese mit der Synthese von Propylenoxid (PO) im sogenannten HPPO-Verfahren (siehe Kapitel 7.4.1.2.4). Bei Festbettreaktoren wird eine H₂O₂-Konzentration von typischerweise 3–8 Gew.-% genutzt (Russo et al. 2013), sodass eine direkte Kopplung möglich ist. Eine weitere Anwendung ist die Nutzung als Oxidationsmittel für die Synthese von Caprolactam in Konzentrationen von ca. 5 % (Kapitel 8.6).

Aufgrund der erhöhten Sicherheitsanforderungen der direkten H₂O₂-Synthese und des Einsatzes mikrostrukturierter (oder anderer) Reaktoren ist vor allem eine kleinskalige (10 kt/ a), dezentrale Produktion von Vorteil (Centi et al. 2009). Muss H₂O₂ in höheren Konzentrationen hergestellt werden, so ist eine höhere Energiebereitstellung nötig um Wasser zu verdampfen, bei geringen Konzentrationen der Lösung kann jedoch auf den Zusatz von Stabilisatoren für den Transport verzichtet werden. Auf Seiten der verwendeten Rohstoffe muss vor allem ausreichend Wasserstoff und Sauerstoff zur Verfügung stehen. Ideal wäre auch hier eine Kopplung an die Wasserelektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3), da beide Stoffe H₂ und O₂ direkt als Produkte hoher Reinheit nutzbar sind. Sauerstoff hätte damit als Koppelprodukt einen direkten Nutzen und könnte den Gebrauch von Luftzerlegungsanlagen und deren Energiebedarf minimieren sowie die Herstellung von H₂O₂ deutlich wirtschaftlicher machen.

8.5.1.5 Umweltaspekte

Rohstoffe und Recycling

Auch in der direkten H₂O₂-Synthese können nicht reagierte Substanzen zurückgeführt und recycelt werden, ein geschlossener Stoffkreislauf ist damit möglich. Welche Rohstoffe zum Einsatz kommen, ist maßgeblich durch die Vorkette bestimmt. Bisher stammt der Wasserstoff hauptsächlich aus der Dampfreformierung von Erdgas. Konkrete Informationen wurden in der ausgewählten Literatur jedoch nicht gefunden.

Für H₂O₂ besteht unabhängig vom Verfahren die Möglichkeit einer regenerativen Rohstoffbasis ausgehend von Wasser für die Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) und Wasser oder

Methanol als Lösemittel auf Basis von CO₂ (Kapitel 8.9.1). Damit würden potenziell auch THG-Emissionen reduziert werden. Laut (LVOC BREF 2017) wird der direkten Synthese von H₂O₂ eine größere Ressourceneffizienz als dem AO-Verfahren unterstellt. Katalysatoren aus Pt/Pd sollten nach Möglichkeit recycelt werden.

Direkte und indirekte Emissionen

Die direkte H₂O₂-Synthese zielt vor allem auf die Vermeidung der Emissionen aus der Nutzung von Alkylanthrachinonen als Arbeitslösung im AO-Verfahren ab. Dies sind VOC-Emissionen (hauptsächlich alkylierte Benzole) in die Luft von <0,1 g bis zu 30 g pro Tonne Produkt nach der Rückgewinnung bzw. Trocknung der Alkylanthrachinon-Lösung. Zulässige gesamt VOC nach LVOC BREF BVT sind 5–25 mg / Nm³ oder 150 g / h. Im Abwasser befinden sich vor der biologischen Klärung 0,01–1,4 kg TOC (total organic carbon) pro Tonne bzw. 0,06–5,4 kg CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) pro Tonne H₂O₂ (LVOC BREF 2017).

Zur direkten H₂O₂-Synthese liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen zu Emissionen vor, potenzielle direkte Emissionen können allerdings aus dem Einsatz der verwendeten Materialien und Rohstoffe abgeleitet werden. Werden nur H₂, O₂ und Wasser in der Synthese verwendet, so wäre der Prozess aller Wahrscheinlichkeit nach emissionsfrei. Prozessemissionen entstünden durch die Nutzung von Pumpen, Kompressoren und anderen Anlagenteilen. Bei der Nutzung von Methanol als Lösemittel, wäre mit Emissionen aus dem Verlust von Lösemittel oder möglichen Zersetzungsprodukten zu rechnen. In vielen Systemen werden zudem geringe Mengen an Säuren (Schwefelsäure / Phosphorsäure, 1–3 %) als Stabilisatoren sowie sehr kleine Mengen Halogenide (NaBr / HBr, 2–12 ppm) zur Erhöhung der Selektivität zugesetzt (Centi et al. 2009).

Indirekte Emissionen entstehen hauptsächlich energiebedingt und durch die Nutzung des Feedstocks, also je nach Wasserstoff- und Sauerstoffquelle bzw. der verwendeten Edelmetall-Katalysatoren und Lösemittel. Bei der Nutzung von Wasserstoff aus Wasserelektrolyse mit regenerativ erzeugtem Strom lassen sich THG-Emissionen prinzipiell senken. Bei einem Bedarf von 60–70 kg H₂ / t H₂O₂ und einem Emissionsfaktor von 11 kg CO₂-eq. / kg H₂ für Wasserstoff aus Dampfreformierung (Bhandari et al. 2013; Münter et al. 2021) gegenüber ca. 1 kg CO₂-eq. / kg H₂ aus Elektrolyse ergibt sich eine Entlastung von ca. 600 kg CO₂-eq. / t H₂O₂. Multipliziert mit der Produktionsmenge von bis zu 276 kt H₂O₂ ergibt das ca. 166 kt CO₂-Einsparungspotential in Deutschland – prinzipiell auch bei Weiternutzung des Referenzverfahrens durch Umstellung auf Elektrolysewasserstoff (bei der Annahme H₂ stammt jetzt aus Dampfreformierung).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die direkte Synthese von H₂O₂ soll Abfälle und Abwässer reduzieren, die sonst mit der Nutzung und Aufbereitung der Alkylanthrachinon-Lösungen verbunden sind. Das sind vor allem ätzende Rückstände in Höhe von 0,78–2,4 kg / t H₂O₂, 7–10 kg / t H₂O₂ Reversionsmittel und 0,01–0,34 kg / t H₂O₂ verbrauchte Adsorbentien (LVOC BREF 2017). Informationen zu entsprechenden Mengen in der direkten Synthese sind in der ausgewählten Literatur nicht vorhanden.

Energieeinsatz und -effizienz

Im (LVOC BREF 2017) wird der direkten H₂O₂-Synthese ein geringerer Energieverbrauch und eine höhere Effizienz unterstellt. Diese resultieren vor allem aus der weniger aufwändigen Aufbereitung des Produktes, welche nicht mehr aus der Anthrachinon-Lösung abgetrennt werden muss. Höhere Prozessdrücke benötigen jedoch mehr Energie für die Kompression von

Gasen. Informationen zum Energiebedarf für die Erzeugung der Prozessdrücke und -temperaturen konnten nicht ermittelt werden.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Teile der Arbeitslösung (Evonik 2019) wie Alkylbenzole (z. B. Nonylbenzol) besitzen keine Gefahrenklassifizierung bzw. sind nicht in der Legal-Einstufung der EU gelistet. Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat kann Heitreizungen verursachen. Da bei der Direktsynthese mit Gemischen von H_2 und O_2 im explosiven Bereich (4–94 mol% H_2 in O_2) gearbeitet wird, ist ein zusätzliches Gefahrenpotenzial gegeben. H_2O_2 ist stark oxidierend und kann durch Verunreinigungen katalytisch zersetzt werden, wodurch ein explosives Knallgasgemisch entstehen kann. In einer HPPO-Anlage in China kam es 2023 dadurch zu einer Explosion mit mehreren Toten (Everchem 2023).

8.5.2 Bewertung nach IER Anhang III

Die zusammenfassende Bewertung für Wasserstoffperoxid ist in Tabelle 144 dargestellt und erfolgt im Vergleich zum Anthrachinon-Verfahren als Referenztechnologie. Zum Vordergrundsystem zählt die Herstellung von H_2O_2 , zum Hintergrundsystem die Bereitstellung von Wasserstoff und Sauerstoff, ggf. Hilfsmaterialien wie Anthrachinonderivaten und Energie.

Zum Einsatz abfallarmer Technik existieren keine technischen Informationen, allerdings verliert das direkte Verfahren die Notwendigkeit zum Einsatz von Alkylanthrachinon, weshalb hier eine positive Bewertung erfolgt. Im Hintergrundsystem sind Abfälle vor allem mit der Bereitstellung von Wasserstoff verknüpft (entweder durch Dampfreformierung oder Wasserelektrolyse, siehe Kapitel 3). Beim AO-Verfahren ist die Bereitstellung von Alkylanthrachinon und Lösemitteln wie alkylierten Benzolen aus fossilen Rohstoffen mit Abfällen verbunden. Diese Abfälle entfallen bei der Direktsynthese, sodass eine weitere positive Bewertung erfolgt.

Die Vermeidung von Anthrachinon führt bezüglich des Einsatzes von gefährlichen Stoffen bei der Direktsynthese zu einer neutralen Bewertung. Im Hintergrundsystem besteht ebenfalls die Abhängigkeit zur Wasserstoffsynthese. Zum Recycling von Materialien liegen für die Direktsynthese keine Informationen vor, prinzipiell wird jedoch eine Kreislaufführung von unreaktierten Gasen und Katalysatorregeneration angenommen und damit eine neutrale Bewertung vergeben.

Da es bisher keine vergleichbaren Techniken im kommerziellen Einsatz zur direkten H_2O_2 -Synthese gibt, wird dieser Punkt negativ bewertet. Technikfortschritte sind prinzipiell zu erwarten, da keine aktuellen öffentlichen Informationen zu laufenden Projekten verfügbar sind, jedoch viel F&E betrieben wird, wird dieser Punkt neutral bis positiv bewertet.
























Zur Art und Auswirkungen von Emissionen liegen keine Informationen vor. Aus der Vermeidung von Anthrachinon kann jedoch abgeleitet werden, dass TOC- bzw. CSB-Emissionen vermieden werden, weshalb eine positive Bewertung unter Vorbehalt erfolgt. Wird Methanol in der Direktsynthese eingesetzt, könnten organische Emissionen entstehen. Emissionen im Hintergrundsystem sind energieabhängig sowie abhängig vom Wasserstoff- und Sauerstoff-Bereitstellungspfad.

Die Bewertung zu Rohstoffen im Vordergrundsystem ist (bei beiden Verfahren) ebenfalls abhängig vom Wasserstoff- (und Sauerstoff-) Bereitstellungspfad. Eine Reduktion der fossilen Rohstoffmengen im Vergleich zum AO-Verfahren kann erfolgen, wenn keine organischen Lösemittel benötigt werden. Dafür braucht es Edelmetallkatalysatoren, weshalb die Bewertung insgesamt neutral erfolgt. Zum Energieeinsatz und zum Wasserbedarf liegen bei der direkten Synthese keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem besteht wiederum die Abhängigkeit

vom Wasserstoff sowie Energiesystem. Katalysatoren benötigen Platin und Palladium, weshalb der Rohstoffbedarf neutral bewertet wird.

Da bei der direkten Synthese teilweise mit explosiven Gemischen von H_2 und O_2 gearbeitet und zum Teil giftiges Methanol als LM eingesetzt wird, erfolgt die Bewertung zur Minimierung von Risiken und Unfällen negativ.

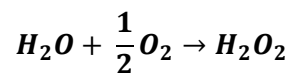
Tabelle 144: Bewertung nach IER Anhang III – Wasserstoffperoxid (H₂O₂).

Chemikalie: Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂)		Anthrachinon-Verfahren	Direkte H ₂ O ₂ -Synthese	
		Kapitel 8.5	Kapitel 8.5.1	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Ca. 10 kg / t H ₂ O ₂ fester und flüssiger Abfälle	 	Keine Informationen, potenzielle Reduktion von Abfällen durch Verzicht auf AO-Einheit
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe) via Dampfreformierung, ggf. Wasserstoff aus Elektrolyse	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff Reduktion von Abfällen in der Vorkette für Alkylanthrachinone und Lösemittel
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	H ₂ brennbar/explosiv, O ₂ oxidierend		H ₂ brennbar/explosiv, O ₂ oxidierend, Säuren in geringen Mengen. Keine Anthrachinone, ggf. organische Lösemittel
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf, Amine für Entschwefelung, Katalysatorförderung, ggf. Wasserstoff aus Elektrolyse		Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff
3. Recycling	Vordergrundsystem	Recycling von Stoffströmen im Kreislauf Pd-Katalysator wird recycelt	 	Recycling von Stoffströmen im Kreislauf, keine Informationen Pd/Pt-Katalysator wird recycelt
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-		Keine vergleichbaren Verfahren bekannt, relativ niedriges TRL
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-	  	Viel F&E Weitere Entwicklungen zu erwarten, allerdings keine Informationen zu laufenden Projekten
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Hauptsächlich Emissionen in Luft und Wasser, größtenteils organische Substanzen	 	Keine Informationen Keine Anthrachinone und korrespondierende Emissionen
	Hintergrundsystem	Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf aus Dampfreformierung oder partieller Oxidation, ggf. Wasserstoff aus Elektrolyse	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff Emissionen in Luft und Wasser energieabhängig
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Rohstoff H ₂ basierend auf Methan, erneuerbare Rohstoffbasis möglich Hoher Wasserbedarf Hoher Energiebedarf	  	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, Sauerstoff, erneuerbare Rohstoffbasis möglich Höhere Energieeffizienz möglich, allerdings keine Informationen Zum Wasserverbrauch keine Informationen
	Hintergrundsystem	Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt Anthrachinon aus Erdöl, Pd-Katalysatoren aus seltenen Erden, ggf. Wasserstoff aus Elektrolyse	  	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, Sauerstoff Pd/Pt-Katalysatoren aus seltenen Erden
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	H ₂ O ₂ oxidierend		Gemisch aus H ₂ und O ₂ hoch explosiv H ₂ O ₂ oxidierend, Methanol giftig

8.5.3 Weitere Synthesen

8.5.3.1 Elektrochemische H₂O₂-Synthese aus Wasser (TRL 1–3)

Besonders elegant und erstrebenswert ist die H₂O₂-Synthese aus Wasser ohne den Umweg über die Synthese von Wasserstoff aus fossilen Quellen oder der Wasserelektrolyse machen zu müssen. Diese Route vermeidet einerseits die aufwändige und energieintensive Herstellung von Wasserstoff sowie den direkten Kontakt von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Auf elektrochemischem Wege handelt es sich dabei um eine Oxidation von Wasser bzw. eine 2-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff. Eine erste Versuchszelle wurde von (Giomo et al. 2008) entworfen, bei der eine 0,5 M H₂SO₄-Lösung als Anolyt und eine 0,07 M NaCl-Lösung als Katholyt fungiert, die Anode aus Pt-beschichtetem Titan und die Kathode aus einer Sauerstoffdiffusionselektrode besteht. Ein Review über verschiedene Ansätze zur elektrochemischen H₂O₂-Synthese wurde von (Perry et al. 2019) veröffentlicht, in dem unter anderem verschiedene Elektrodenmaterialien auf Basis von Metallen, Legierungen, Metalloxiden und kohlenstoffbasierten Materialien aufgeführt werden. Auch metallfreie Routen über polymerische Halbleiter (Polyterthiophene) mit photoelektrokatalytischer Sauerstoffreduktion wurden bereits beschrieben, die Konzentration der H₂O₂-Lösung liegt jedoch noch bei ca. 100 mmol / Liter (3,4 g / Liter bzw. 0,34 Gew-%) (Fan et al. 2020).

Im Jahr 2017 investierte Evonik in das Start-Up HPNow, welches einen kleinen modularen Elektrolyseur entwickelt hat (ChemEurope 2017). Das von der EU im Horizon 2020 geförderte Projekt (European Commission 2019a) führte zur Entwicklung von zwei modularen Anlagengenerationen zur Herstellung von 1–3 kg H₂O₂ am Tag bzw. 5 kg H₂O₂ am Tag, welche von HPNow vertrieben werden (HPNow 2022). Als Eingangsstoffe werden Wasser, Luft und Strom verwendet. Technische Informationen sind bislang nicht vorhanden.

8.5.3.2 Biotechnologisches Verfahren

Ein von der Firma Solugen entwickeltes Verfahren nutzt biotechnologisch modifizierte Enzyme zur Synthese von Wasserstoffperoxid und Gluconsäure aus Glucose und Sauerstoff (TRL 5–6). 2019 gab es zwei Pilotanlagen mit einer Kapazität von 10 Tonnen H₂O₂ pro Monat und eine größere war in Planung (MIT News 2019). Das produzierte Peroxid wird für die Wasserreinigung eingesetzt und soll herkömmliches H₂O₂ ersetzen.

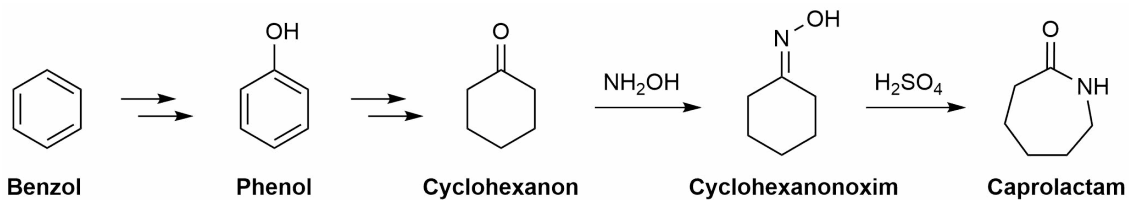
8.6 Caprolactam

Caprolactam ist eines der Hauptmaterialien für die Herstellung des Polymers Polyamid-6 (Perlon / Nylon-6) und wird in einem jährlichen Maßstab von mehreren Megatonnen weltweit (5,5 Mt in 2016) produziert (Tinge et al. 2018). In Deutschland werden ca. 1 Mt Polyamide (verschiedene Sorten) an den Standorten Ludwigshafen⁶⁷ (BASF) und Leuna (Domo) hergestellt, eine einzelne Angabe für Caprolactam existiert nicht (PRODCOM 2021; Tinge et al. 2018). Als Ausgangsstoffe dienen meist Benzol oder Phenol, die zu den Intermediaten Cyclohexanon und anschließend Cyclohexanonoxim umgewandelt werden, aus dem Caprolactam synthetisiert wird (Abbildung 99). Seit kurzem werden auch biotechnologische Ansätze zur Produktion von Caprolactam getestet (Kunststoff Web 2022), in (de Jong et al. 2020) werden die Firmen

⁶⁷ Die Anlage zur Produktion von Caprolactam (und weitere) in Ludwigshafen soll bis 2024 geschlossen werden (Menzel 2023).

Genomatica und Aquafil für eine geplante biobasierte Produktion genannt; diese werden hier aber nicht weiter untersucht.

Abbildung 99: Synthese von Caprolactam aus Benzol über Phenol, Cyclohexanon und das Oxim.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

In der konventionellen Synthese – ausgehend von Phenol – wird Cyclohexanon zunächst durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff erzeugt, als Nebenprodukte fallen Cyclohexanol, Wasserstoff und ein teerartiger Rückstand an. Teer und Wasserstoff werden meist energetisch verwertet, der Alkohol ebenfalls zum Cyclohexanon umgesetzt. Für die Synthese des Oxims wird Ammoniumnitrat, Phosphorsäure und Wasser eingesetzt, formell reagiert dabei Hydroxylamin (NH_2OH) mit Cyclohexanon. Nicht umgesetzte Edukte werden in der Regel zurückgeführt. Zur Überführung des Oxims in die organische Phase wird Toluol verwendet. Anschließend wird das Oxim mit konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser zu Caprolactam umgesetzt (Beckmann-Umlagerung), als Nebenprodukt entstehen dabei große Mengen Ammoniumsulfat (LVOC BREF 2017).

Relevante Emissionen sind Cyclohexanon/-ol, Benzol und Cyclohexan in die Luft durch Vakuumpumpen und Belüftungssysteme der Cyclohexanol-Anlage (LVOC BREF 2017). Eine weitere Emissionsquelle ist die Entstehung von Stickoxiden (NO_x) und Lachgas (N_2O) durch die Oxidation von Ammoniak in einer Zwischenstufe des Synthesewegs (NIR 2022). N_2O ist ein starkes Treibhausgas und 298 mal stärker als CO_2 , der Emissionsfaktor liegt bei 9 kg / t Caprolactam ($\pm 40\%$) (IPCC 2006). In Deutschland werden schon länger redundante Anlagen zur thermischen Zersetzung von N_2O betrieben. Die relevanten Anlagen in Deutschland emittierten 2020 gemeinsam etwa 18 kt CO_2 -Äq. N_2O (NIR 2022). Die Firma LANXESS betreibt zwei Anlagen in Antwerpen, deren N_2O -Emissionen um je 500 t im Jahr reduziert werden sollen (das entspricht etwa 150.000 t CO_2 -Äq.). Im Jahr 2021 ging die erste thermische Abgasbehandlung in Betrieb, die zweite Anlage soll bis zum Jahr 2023 umgerüstet werden und betriebsbereit sein (LANXESS 2021). Bei der Produktion von einer Tonne Caprolactam entstehen darüber hinaus bis zu 1,6 t Ammoniumsulfat als Nebenprodukt (engl. low value chemical, LVC), 0,5 t feste Abfälle, 5 t Abwässer und 5.000 m³ Abgase (Zong et al. 2017).

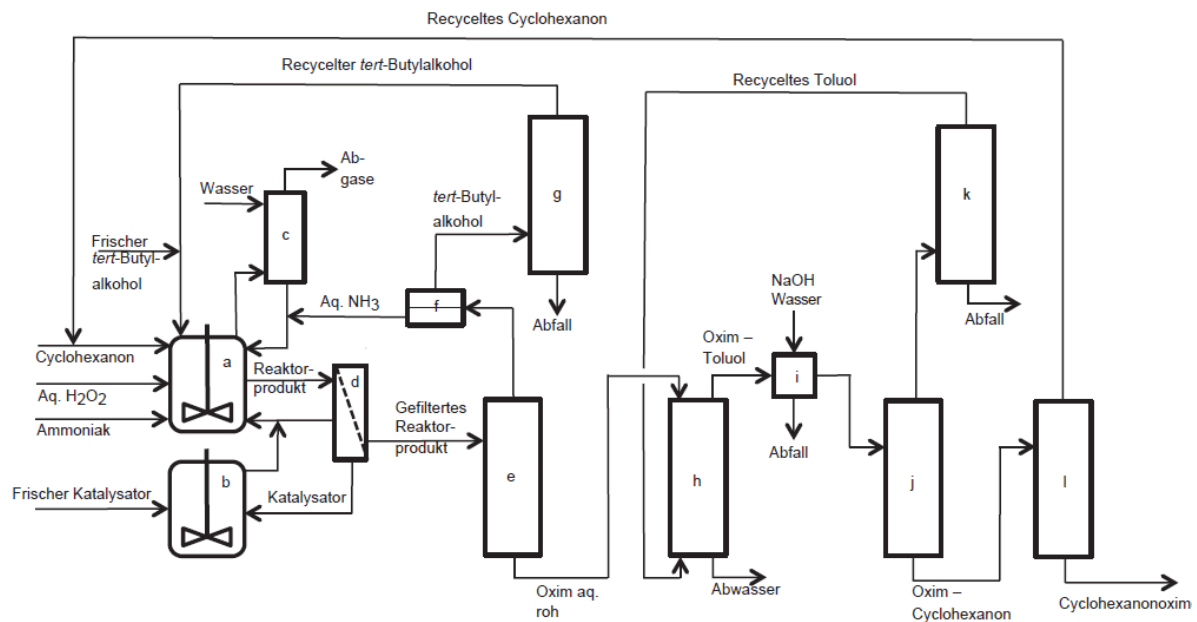
Eine erste Reduktion von Umweltauswirkungen könnte hierbei ebenfalls dadurch erreicht werden, den benötigten Wasserstoff zur Hydrierung aus der Elektrolyse bereitzustellen.

8.6.1 Alternativverfahren Ammoximierung – Oxidation von Cyclohexanon mit NH_3 und H_2O_2

8.6.1.1 Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren zur „grünere“ Caprolactam-Synthese (Ammoximierung) basiert auf der Einbindung von Zeolithen als Katalysatoren und verschiedenen Reaktorstufen. Die Bildung des Oxims aus Cyclohexanon mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid wird in einem Suspensionsreaktor über einem Titansilikat-Zeolith (TS-1) durchgeführt (Abbildung 100). Im weiteren Verlauf wird das Zwischenprodukt gefiltert, mit Wasser und NaOH gewaschen, destilliert und verwendete Lösemittel sowie nicht reagiertes Cyclohexanon recycelt.

Abbildung 100: Vereinfachtes Prozessschema zur Ammoximierung von Cyclohexanon.



a) Ammoximierungsreaktor; b) Katalysatoraufbereitung / -reinigung; c) Auswaschen von Abgasen; d) Filtration; e) Ammoniak / tert-Butylalkohol-Rückgewinnung; f) Flüssig / Flüssig-Trennung; g) tert-Butylalkohol-Destillation; h) Extraktion; i) Waschen; j) Lösungsmittelrückgewinnung; k) Lösungsmittel Destillation; l) Cyclohexanon-Rückgewinnung. Aq. = In wässriger Lösung. Quelle: Nach (Tinge et al. 2018).

Die anschließende Beckmann-Umlagerung zum Caprolactam erfolgt in einem Wanderbettreaktor über einem Silikat-1-Zeolith in der Gasphase. Die Reaktionsbedingungen liegen bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 3 bar im moderaten Bereich. Katalysator und Produktgas werden durch Membranen voneinander getrennt, der Katalysator zurück in den Reaktor geführt. Die anschließende Aufreinigung nutzt amorphes Nickel als Katalysator in einem magnetisch unterstützten Kristallisationsprozess. Der dabei erreichte Umsatz zum Oxim liegt bei 99,9 % mit einer Selektivität von 99,3 % – eine Überoxidation wird durch den Katalysator vermieden –, der Umsatz des Oxims liegt bei 99,9 % mit einer Selektivität zum Caprolactam von 96,5 % (Zong et al. 2017). Die Verwendung von NH_3 und H_2O_2 ersetzt die Nutzung von Ammoniumnitrat, Phosphor- und Schwefelsäure, führt zu einer nahezu vollständigen Nutzung von Stickstoff durch Einbindung in das Produkt und vermeidet gleichzeitig die Bildung von Stickoxiden und Lachgas durch die selektive katalytische Reaktion.

8.6.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter der Caprolactam-Synthese durch Ammoximierung sind in (Zong et al. 2017) gegeben und in Tabelle 145 zusammengefasst. Zum Energiebedarf und zur Effizienz sind keine Parameter bekannt.

Tabelle 145: Technische Parameter und Reaktionsbedingungen der „grüneren“ Caprolactam-Synthese (Ammoximierung).

Parameter	Menge	Einheit
Kapazität	200	kt / a
Druck	3	bar
Temperatur	80	°C

Parameter	Menge	Einheit
Umsatz (Oxim / Caprolactam)	99,9 / 99,9	%
Selektivität (Oxim / Caprolactam)	99,3 / 96,5	%
Stickstoffnutzung	>99	%
Peroxidnutzung	90	%
Katalysatorverbrauch (Aufreinigung)	0,1	kg / t Caprolactam

Quelle: Nach (Zong et al. 2017).

8.6.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Eine erste Anlage zur Produktion von Caprolactam durch Ammoximierung wurde 2003 von Sumitomo Chemical Co., Ltd. in Japan mit einer Kapazität von 65 kt im Jahr gebaut. In den letzten Jahren hat das Research Institute of Petroleum Processing (RIPP) in China den Prozess weiterentwickelt und eine kommerzielle Anlage mit einer Kapazität von 200 kt im Jahr (TRL 9) in Betrieb genommen. Chinas Gesamtproduktion für Caprolactam durch diese Technik lag 2015 bereits bei 3 Mt pro Jahr und macht damit über 50 % der weltweiten Produktionsmenge aus (Zong et al. 2017).

8.6.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In (Zong et al. 2017) sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Die Synthese von Caprolactam bzw. dem Folgeprodukt Polyamid erfolgt in großen Mengen, daher sind vor allem zentralisierte Anlagen mit hoher Kapazität zu berücksichtigen. Ein entsprechende Feedstock-Zufuhr basierend auf Cyclohexanon (bzw. einer gekoppelten Produktionsanlage), H₂O₂ (Kapitel 8.5.1) und Ammoniak (Kapitel 8.2.3) muss diesen Bedarf decken können. H₂O₂ wird nur in geringen Konzentrationen von bis zu 5 % benötigt, weshalb die Kombination mit der direkten Peroxidsynthese geeignet erscheint, aber aufgrund des geringen Entwicklungsstandes (TRL 3–5) und Sicherheitsrisiken noch nicht als praktikabel angesehen wird (Kapitel 8.5.1.3).

Das Nebenprodukt Ammoniumsulfat wird in großen Mengen vermieden und müsste bei Bedarf für eine entsprechende Verwendung in anderen Bereichen (z. B. als Düngemittelzusatz) durch eine entsprechende alternative Produktion oder die Gewinnung aus Mineralien erzeugt werden. Da jedoch auch der Ammoniakbedarf durch die effizientere Nutzung des Stickstoffs reduziert wird, könnte Ammoniumsulfat bzw. andere Stickstoffdünger durch die freiwerdende Produktionskapazität stattdessen gezielt hergestellt werden.

8.6.1.5 Umweltaspekte

Umweltaspekte der Caprolactam-Synthese werden hauptsächlich aus dem (LVOC BREF 2017) und (Zong et al. 2017) abgeleitet. Darüber hinaus existieren einige Lebenszyklusanalysen (LCA) zur Herstellung von Caprolactam (domo 2017; Hong und Xu 2012) sowie des Folgeprodukts Polyamid 6 (PlasticsEurope 2014), die allerdings nicht in die Bewertung mit einbezogen werden. Zum einen, da die Datensätze veraltet sind und daher nach Angaben von PlasticsEurope nicht mehr valide. Zum anderen, da es sich bei der Prozessanalyse meist um das herkömmliche Verfahren handelt und die Ammoximierung (bei Technologiemenen) nicht separat betrachtet wird.

Rohstoffe und Recycling

Cyclohexanon ist fossilen Ursprungs und wird über Benzol bzw. Toluol aus der katalytischen Reformierung von Naphtha gewonnen (Kapitel 6.3). Reagenzien sind Ammoniak (Kapitel 8.2.4) und Wasserstoffperoxid (Kapitel 8.4). Die Ammoximierung benötigt gegenüber der konventionellen Synthese weder Schwefel- noch Phosphorsäure und reduziert den Verbrauch von Ammoniak bzw. Ammoniumnitrat deutlich (Zong et al. 2017); Angaben zum spezifischen Bedarf werden nicht gemacht. Lösemittel sowie nicht reagiertes Cyclohexanon werden im Kreislauf geführt, Katalysatoren in einem zweiten Reaktorsystem reaktiviert und recycelt.

Eine Synthese des Feedstocks Cyclohexanon über CO₂ basierte Pfade ist auch hier möglich, beispielsweise über eine MTA-Reaktion zu Benzol und der weiteren Verarbeitung zu Cyclohexanon. Auch Ammoniak und Wasserstoffperoxid könnten aus erneuerbaren Ressourcen über PtX-Verfahren (Kapitel 4.2) bzw. eine Direktsynthese (Kapitel 8.5.1) hergestellt werden.

Direkte und indirekte Emissionen

Relevante Emissionen der herkömmlichen Synthese sind im (LVOC BREF 2017) aufgeführt. Dies sind unter anderem CSB-Emissionen ins Wasser in Höhe von 1–10 kg / t Caprolactam (vor biologischer Behandlung) und Emissionen organischer Stoffe und NO_x in die Luft. Zudem entstehen N₂O-Emissionen (starkes THG), die aber weitgehend zersetzt werden können. Die „grünere“ Caprolactam-Synthese ist laut (Zong et al. 2017) ein nahezu emissionsfreier Prozess, da kein Ammoniumsulfat gebildet wird. Direkte Emissionen entstehen dabei durch kleine Verunreinigungen des Produktes, die nach der Aufarbeitung mit Wasser und NaOH in die Abwasserbehandlung gegeben werden. Weitere Emissionen sind durch Abwässer der Lösemitteldestillation und die Gaswäsche (vgl. Abbildung 100) zu erwarten. Zur Art und Menge der Emissionen werden keine Aussagen getroffen.

Indirekte Emissionen entstehen durch die Energiebereitstellung und Verwendung des Feedstocks Cyclohexanon, H₂O₂ (Kapitel 8.5.1) und Ammoniak (Kapitel 4.2.5) welche im Falle der PtX-Routen ebenfalls von der Energiequelle abhängig sind.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Abfälle der herkömmlichen Synthese sind vor allem Ammoniumsulfat, welches mit 1,6 t / t Caprolactam als Nebenprodukt (LVC) gebildet wird, sowie weitere 0,5 t nicht spezifizierter Substanzen (Zong et al. 2017). Die Bildung von Ammoniumsulfat wird durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel vollständig vermieden. Durch den hohen Stickstoffumsatz werden weitere Stoffe wie Nitratsalze reduziert und „nahezu keine Abfälle“ gebildet (Zong et al. 2017). Art und Mengen der Abfälle sind nicht beschrieben.

Laut (LVOC BREF 2017) entstehen in der herkömmlichen Synthese Abwassermengen in Höhe von 0,1–1 m³ / t sowie Teer-Rückstände, die verbrannt werden. Bei der Ammoximierung werden keine Aussagen getroffen. Abwässer entstehen in der Gaswäsche und der Extraktion der organischen Phase (vgl. Abbildung 100).

Energieeinsatz und -effizienz

Zum Energieeinsatz und zur -effizienz der Ammoximierung sind in der ausgewählten Literatur keine Informationen vorhanden.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Die alternative Route verhindert den Einsatz von konzentrierter Schwefel- und Phosphorsäure, welche stark ätzend und gesundheitsschädlich sind, benötigt allerdings Wasserstoffperoxid.

Dieses wird in stark verdünnten Konzentrationen (üblicherweise 5 %) genutzt, sodass das entsprechende Gefahrenpotenzial deutlich reduziert ist.

8.6.2 Umweltlastungspotenziale der Ammoximierung von Cyclohexanon

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Für die Herstellung von Caprolactam wird Kohlenstoff benötigt, daher kann die Synthese nicht vollständig dekarbonisiert werden. Eine Defossilisierung ist jedoch möglich, indem

- ▶ Ammoniak auf Basis von Elektrolysewasserstoff und Stickstoff mittels erneuerbarer Energien hergestellt wird, Wasserstoff aus fossilem Methan nicht verwendet wird.
- ▶ Wasserstoffperoxid aus Elektrolysewasserstoff und Sauerstoff mittels erneuerbarer Energien hergestellt wird.
- ▶ Cyclohexanon aus Benzol gewonnen wird, das mittels MTA aus regenerativem Methanol, basierend auf CO₂ und Wasserstoff erzeugt wird.

Ein höherer Energiebedarf für die Produktion von CO₂ und Wasserstoff wäre die Folge.

Umweltlastungspotenziale

Tabelle 146: Zusammenfassende Bewertung der Umweltlastungspotenziale der Ammoximierung von Cyclohexanon.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 8.6, 8.6.1.5 und 8.6.2.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	Ammoniak	Umweltlastungspotenzial durch effizientere Nutzung von Ammoniak. Reduktion des Bedarfs gegenüber der herkömmlichen Synthese durch Vermeidung von Ammoniumsulfat.
	Wasserstoffperoxid	Umweltlastungspotenzial durch effiziente Nutzung von Peroxiden. Keine hochkorrosiven Säuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure benötigt.
	Cyclohexanon	Kein Umweltlastungspotenzial durch Einsatz von Cyclohexanon. Keine Informationen zu eingesetzten Mengen.
Emissionen	Treibhausgase	Keine Informationen zu Umweltlastungspotenzial durch Reduktion von THG-Emissionen.
	Lachgas (N ₂ O)	Umweltlastungspotenzial durch Vermeidung von Lachgasemissionen. Potenzial jedoch gering, da N ₂ O zu über 99 % thermisch / katalytisch zersetzt wird.
	Andere Emissionen	Keine Informationen zu Umweltlastungspotenzial durch Reduktion von anderen Emissionen.
Abfälle	Ammoniumsulfat, andere Stoffe	Umweltlastungspotenzial durch vollständige Vermeidung von Ammoniumsulfat (1,6 t / t) und Reduktion anderer Stoffe wie Nitratsalze (0,5 t / t).
Energiebedarf	Strom und Wärme	Umweltlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Insgesamt keine Informationen zum Energieeinsatz vorhanden.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

8.6.3 Bewertung nach IER Anhang III

Die Bewertung der Caprolactam-Synthese durch Ammoximierung erfolgt gegenüber der herkömmlichen Synthese und ist in Tabelle 147 zusammengefasst. Zum Vordergrundsystem gehört die Herstellung von Caprolactam aus Cyclohexanon, zum Hintergrundsystem die Bereitstellung der Grundstoffe Cyclohexanon sowie Ammoniak und H_2O_2 .

Die Bewertung zur abfallarmen Technik erfolgt im Vordergrundsystem vorbehaltlich positiv, da Ammoniumsulfat sowie Nitratsalze vermieden werden können. Zur Art und Menge der Abfälle liegen jedoch keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem ist die Bewertung abhängig von den verwendeten Rohstoffen, wobei die Ammoximierung die Verbrennung von Teer-Rückständen vermeidet und deshalb auch positiv bewertet wird.

Die Bewertung des Einsatzes gefährlicher Stoffe erfolgt positiv hinsichtlich der Vermeidung von starken Säuren bzw. neutral im Hinblick auf den Einsatz von Wasserstoffperoxid und anderen gefährlichen Stoffen wie Ammoniak. Im Hintergrundsystem ist wiederum die Abhängigkeit von den jeweiligen Rohstoffen gegeben. Auch bei der Ammoximierung werden Materialien und Stoffe weitestgehend recycelt, sodass die Bewertung hier neutral erfolgt.






















Da es bereits vergleichbare Verfahren auf dem höchsten Entwicklungsstand gibt, wird dieser Punkt positiv bewertet. Im Gegenzug werden keine großen Technikfortschritte mehr erwartet, weshalb diese negativ bewertet werden.

Zur Art und Auswirkungen von Emissionen sind keine Informationen gegeben. Die Bewertung erfolgt vorbehaltlich positiv, da NO_x - und N_2O -Emissionen durch die selektiven Reaktionen der Ammoximierung mit Wasserstoffperoxid vollständig vermieden werden können. Im Hintergrundsystem sind Emissionen wiederum abhängig von den verwendeten Rohstoffen, eine Energieabhängigkeit ergibt sich vor allem beim Einsatz von PtX-Routen.

Generell bieten beide Routen die Möglichkeit zur Einbindung von CO_2 durch MTA-Verfahren, sonstige Hilfsstoffe (z. B. *t*-Butylalkohol, Toluol) werden perspektivisch noch aus fossilen Quellen bezogen. Zum Energieeinsatz und Wasserverbrauch liegen für beide Verfahren keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem resultiert weiterhin die Abhängigkeit der Bereitstellungspfade für Rohstoffe wie CO_2 , H_2 , NH_3 und H_2O_2 .

Die Minimierung von Risiken und Unfällen kann aufgrund fehlender Informationen nicht genau evaluiert werden, die Bewertung erfolgt neutral.

Tabelle 147: Bewertung nach IER Anhang III – Caprolactam.

Chemikalie: Caprolactam		Konventionelle Synthese	Ammoximierung mit H ₂ O ₂	
		Kapitel 8.6	Kapitel 8.6.1	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Ammoniumsulfat als Nebenprodukt/Abfall Katalysatoren	 	Keine Informationen, Vermeidung von Ammoniumsulfat und Nitratsalzen möglich Verbrauchte Katalysatoren
	Hintergrundsystem	Teer-Rückstände werden verbrannt Abfälle aus Steamcrackern und katalytischem Cracking mit Naphtha als Rohstoff, meist energetisch Verwertet	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: CO ₂ , Wasserstoff, H ₂ O ₂ , NH ₃ Keine Verbrennung von Rückständen
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Ammoniumnitrat explosiv, Phosphorsäure und Schwefelsäure stark ätzend, Benzol krebserregend	 	Keine konzentrierten Säuren Ammoniak giftig, umweltschädlich. ätzend Peroxid oxidierend
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdölförderung		Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: CO ₂ , Wasserstoff, H ₂ O ₂ , NH ₃
3. Recycling	Vordergrundsystem	Energetische Verwertung von festen Rückständen Katalysatorrecycling		Rückführung von Lösemitteln und Katalysatoren
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-		Großskalige Anlagen in Betrieb, TRL 9
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-		Technik weit entwickelt, keine großen Fortschritte zu erwarten
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Geringe Mengen von N ₂ O-Emissionen (starkes THG, weitgehende thermische oder katalytische Zersetzung) Emissionen in Luft und Wasser, belastet mit Stickoxiden bzw. organischen Substanzen	 	Keine Informationen zu Art und Menge von Emissionen Prinzipiell komplette Vermeidung von N ₂ O-Emissionen möglich
	Hintergrundsystem	Emissionen der Erdölförderung, Methanschlupf	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: CO ₂ , Wasserstoff, H ₂ O ₂ , NH ₃ Cyclohexanon weiterhin fossil aus Erdöl Stark energieabhängig bei PtX-Pfaden
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Rohstoffe fossiler Basis Hoher Wasserverbrauch Einbindung von CO ₂ als Rohstoff möglich, ggf. Wasserstoff aus Elektrolyse	  	Einbindung von CO ₂ als Rohstoff möglich Rohstoffe auf fossiler/erneuerbarer Basis Keine Informationen zum Wasser- und Energieverbrauch
	Hintergrundsystem	Hoher Energieverbrauch in Steamcrackern und beim katalytischen Cracking, hoher Kühlwasserbedarf	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: CO ₂ , Wasserstoff, H ₂ O ₂ , NH ₃ Stark energieabhängig bei PtX-Pfaden
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Exposition gefährlicher Stoffe	 	Keine Informationen, Exposition gefährlicher Stoffe

8.7 Adipinsäure

Adipinsäure (1,6-Hexandisäure) ist eines der Ausgangsmaterialien bei der Herstellung der Nylon-Kunststofffaser. Die Synthese erfolgt wie bei Caprolactam (Kapitel 8.6) typischerweise aus Cyclohexan bzw. den Oxidationsprodukten Cyclohexanol / Cyclohexanon. Diese werden katalytisch mit Salpetersäure (HNO_3) über Kupfer/Vanadium zu Adipinsäure oxidiert. Die Reaktion findet bei 60–80 °C und 1–4 bar statt, in einigen Anlagen wird ein zweiter Reaktor bei 110–120 °C betrieben. Im nächsten Prozessschritt werden Stickoxide durch einen Luftstrom aus der Produktmischung gelöst und in einem Adsorber mit Wasserdampf teilweise zurück zu Salpetersäure regeneriert. Es folgt eine Konzentrierung des Produkts durch Vakuumdestillation. Adipinsäure wird anschließend in zwei Stufen kristallisiert, filtriert oder zentrifugiert, getrocknet und abgekühlt. Überschüssige Mutterlauge, Salpetersäure und Katalysatoren werden zurück in den Reaktor geleitet und somit eine kontinuierliche Rückführung der eingesetzten Stoffe erreicht (Musser 2000).

Durch den Einsatz von Salpetersäure in der klassischen Adipinsäuresynthese werden große Mengen Lachgas (N_2O) produziert – bis zu 300 kg N_2O / t Adipinsäure –, was etwa 8 % der weltweiten N_2O -Emissionen entspricht (Ribeiro et al. 2020). Dieses kann auf zwei Wegen weiterverarbeitet werden (LVOC BREF 2017): Erstens durch die Verbrennung in Anwesenheit von Wasserdampf zur Regeneration von Salpetersäure oder zweitens zur selektiven Oxidation von Benzol zu Phenol. Alternativ steht die katalytische (z. B. mit Magnesiumoxid) oder thermische Zersetzung durch Verbrennen mit Methan zur Verfügung, um eine direkte Emission von N_2O in die Umwelt zu mindern. Je nach Technik werden so bis zu 99 % der N_2O -Emissionen verhindert (IPCC 2006). Seit 1990 sind die N_2O -Emissionen aus der Adipinsäureproduktion in Deutschland von 18.077 kt CO_2 -Äq. um 99 % auf 189 kt CO_2 -Äq. gesunken (NIR 2022).

Weitere Emissionen in Luft und Wasser entstehen hauptsächlich durch Nebenprodukte der Synthese, meist organische Säuren. Die Belastung des Abwassers mit organischen Substanzen (engl. total organic carbon, TOC) liegt nach einer biologischen Behandlung bei unter 3 kg / t Produkt. Abfälle entstehen vor allem in der Reinigung des Reaktors, durch Verbrennungsrückstände sowie Rückstände der Waschlösungen (LVOC BREF 2017).

Aktuelle Informationen zu alternativen Syntheseverfahren im industriellen Maßstab sowie deren Umweltaspekte sind nicht vorhanden. Daher wird keine Bewertung nach IER Anhang III durchgeführt. Einige weitere Syntheserouten sind im Folgenden aufgeführt.

8.7.1 Weitere Synthesen

Alternative Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure und Vermeidung von N_2O als Nebenprodukt sind aktuell noch in der Entwicklung, meist im Labormaßstab. Pilot- und Demonstrationsanlagen für eine alternative Herstellung sind bisher nicht bekannt. Trotzdem existiert umfangreiche Literatur zu alternativen Verfahren, basierend auf anderen Ausgangsmaterialien und der Nutzung neuartiger Katalysatoren oder alternativer Oxidationsmittel (Yan et al. 2020). Laut (de Jong et al. 2020) plant die Firma Genomatica z. B. auch eine biobasierte Route zu Adipinsäure. Im Folgenden sind einige Beispiele weiterer Synthesen aufgeführt.

8.7.1.1 Synthese aus Butadien (TRL 1–2)

Die Synthese aus Buta-1,3-dien erfolgt durch die katalytische Hydroformylierung mit Kohlenmonoxid (CO) und anschließender Oxidation. Ein kurzer Überblick über den aktuellen Forschungsstand hat (Schaub 2019) gegeben. Erste Ansätze sahen eine zweistufige Reaktion mit Cobalt (Co), Palladium (Pd) oder Rhodium (Rh) als Katalysator vor, erzielten allerdings nur

Ausbeuten der Adipinsäureester zwischen 40 % und 80 %. Die einstufige doppelte Hydroformylierung über einem Rh-Katalysator unter Nutzung von Glycol als Schutzgruppe und anschließender Oxidation liefert Adipinsäure mit einer Ausbeute von 52 %. Ein weiteres Verfahren ist die doppelte Carboxylierung mit Mangan und einem Nickelkatalysator, das Adipinsäure mit einer Ausbeute von 61 % liefert. Die vielversprechendste Synthese von Adipinsäureestern gelang (Yang et al. 2019) mit einem homogenen Pd-Katalysator und einer linearen Selektivität von 97 %. Die Gesamtausbeute liegt bei bis zu 95 % zum Adipinsäureester mit einer Atomeffizienz von 100 % und Umlaufzahl des Katalysators (engl. turnover number, TON) von >60.000.

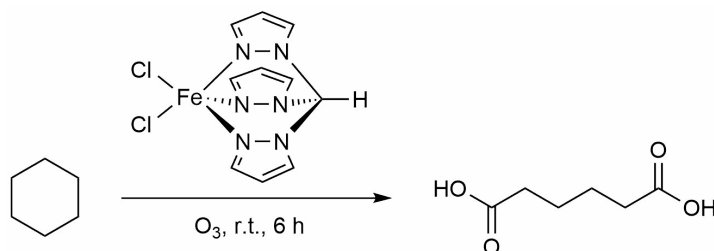
8.7.1.2 Synthese aus Cyclohexen (TRL 1)

Eine Synthese ausgehend von Cyclohexen wurde von (Ribeiro et al. 2020) publiziert, in der Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel fungiert und ein homogener Eisen(II)komplex als Katalysator verwendet wird. Die Reaktionsbedingungen sind bei einer Temperatur von 60 °C recht mild, die Energie kann durch einen Mikrowellenreaktor bereitgestellt werden. Die Ausbeute der Reaktion liegt bei ca. 38 % mit einer H₂O₂-Nutzungseffizienz von 46 %. Das Verfahren kommt ohne Lösemittel aus, verwendet nicht-toxische Katalysatoren, produziert kein N₂O und Adipinsäure lässt sich einfach aufarbeiten und isolieren.

8.7.1.3 Synthese aus Cyclohexan mit Ozon (TRL 1)

Auch die Synthese aus Cyclohexan kann durch katalytische Oxidation mit einem Eisen(II)komplex erfolgen (Ribeiro et al. 2017). Als Oxidationsmittel dient Ozon (O₃), die Reaktion findet lösemittelfrei bei Raumtemperatur statt und ist nach 6 Stunden abgeschlossen (Abbildung 101). Die Selektivität zu Adipinsäure liegt bei 98 % mit einer Gesamtausbeute von 96 %, die TON liegt bei 1.800.

Abbildung 101: Reaktionsschema der einstufigen Adipinsäuresynthese aus Cyclohexan mit Ozon, katalysiert durch einen Eisen-Katalysator.



Katalysator: [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] ; pz = Pyrazol-1-yl. Quelle: Nach (Ribeiro et al. 2017).

Es existiert eine weitere von (Hwang und Sagadevan 2014) entwickelte Synthese; ebenfalls mit Ozon als Oxidationsmittel, allerdings ohne Katalysator. Zur Oxidation von Cyclohexan wird Ozon und UV-Licht bei Raumtemperatur und Standarddruck verwendet, die Reaktion kann lösemittelfrei oder in einer wässrigen Salzsäurelösung (8 Vol.-%, 0,5 M) erfolgen. Intermediate sind Cyclohexanol und Cyclohexanon, die weiter zu Adipinsäure reagieren. Der Umsatz liegt bei 83 %, die Selektivität bei 90 % mit einer Gesamtausbeute von 75 % zu Adipinsäure. Auch andere Cycloalkane können auf diese Weise zu den entsprechenden Disäuren umgesetzt werden, die Ausbeuten liegen zwischen 50 % und 70 %.

8.8 Methan (CH₄)

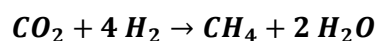
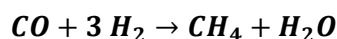
Methan (CH₄) ist der einfachste Kohlenwasserstoff und wird oftmals mit dem Begriff Erdgas synonym verwendet, wobei dieses meist aus einer Mischung verschiedener Gase mit Methan als Hauptbestandteil zusammengesetzt ist. Erdgas wird je nach Ursprung und Zusammensetzung verschieden klassifiziert. Es wird entweder aus konventionellen Gaslagerstätten (Onshore sowie Offshore) gewonnen oder aus unkonventionellen Lagerstätten wie Kohle, Schiefergas und Methanhydraten. Die Zusammensetzung wird je nach Vorkommen anderer Kohlenwasserstoffe als trocken oder nass (C₂₊ >10 %) bezeichnet, der Schwefelwasserstoffgehalt (H₂S) bestimmt ob das Gas als süß oder sauer (H₂S >5mg / Nm³) klassifiziert wird (Faramawy et al. 2016).

Die Gasaufbereitung erfordert mehrere Schritte, die nachfolgend kurz beschrieben werden (REF BREF 2015). Das Roherdgas muss von Wasser und Verunreinigungen wie Staub befreit werden, was in großvolumigen Niederdrucksektionen der Förderpipeline geschieht, in denen flüssige und feste Bestandteile aufgefangen werden. Die Entfernung saurer Gase (H₂S) erfolgt z. B. durch Wäsche mit Aminlösungen oder katalytisch. Anschließend folgt eine Separation der gasförmigen und flüssigen Bestandteile, welche weiter fraktioniert werden können. Verunreinigungen des Gases durch Spuren von Stickstoff oder Helium werden z. B. durch Druck- oder Membranverfahren entfernt. Restgase oder überschüssiges Methan werden in der Regel verbrannt. Das Gas wird durch Wärmeaustausch mit Propan abgekühlt und ggf. verflüssigt, sodass Methan mit entsprechender Qualität zur Nutzung in Industrie, Verkehr und Haushalten in das Pipeline-Netzwerk eingespeist werden kann, bzw. mit Tankern als verflüssigtes Erdgas (engl. liquefied natural gas, LNG) weiter transportiert wird. Die Verflüssigung zur LNG ist jedoch ein sehr energieintensiver Prozess und daher der Transport im Erdgasnetz bevorzugt.

8.8.1 Alternativverfahren Methanisierung (Sabatier-Verfahren)

8.8.1.1 Verfahrensbeschreibung

Die Synthese von Methan aus CO oder CO₂ wird auch als Sabatier-Verfahren bezeichnet, benannt nach dem Entdecker der Reaktion (Sabatier und Senderens 1902). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Beide Reaktionen sind mit -206 kJ / mol (CO) und -164 kJ / mol (CO₂) stark exotherm und produzieren eine große Menge Wasser als Nebenprodukt. Die Methanisierung wird in vielen Studien unter dem Begriff Power-to-X (PtX) bzw. Power-to-Gas (PtG), gekoppelt mit einer erneuerbaren Wasserstoff- und CO₂-Produktion betrachtet (Bazzanella und Ausfelder 2017; Filippousi et al. 2020; Geres et al. 2019; Liebich et al. 2020; Norskov et al. 2019). Für die Reaktion von CO₂ mit Wasserstoff zu Methan werden allgemein Reaktionsbedingungen von 300–600 °C und moderate Drücke angegeben, katalysiert wird die Umwandlung durch Nickel, das als effektiver und günstiger Katalysator fungiert (Ghaib et al. 2016). Die Einspeisung eines Gasgemisches mit der richtigen Zusammensetzung aus CO und H₂ bzw. CO₂ und H₂ steht am Beginn der Reaktion. Das entstehende Produktgas wird von Wasser getrennt, teilweise zurück in den Reaktor geleitet und das Methan durch eine Aufbereitung von weiteren Nebenprodukten getrennt. Für die Reaktion stehen dabei verschiedene Reaktorkonzepte zur Verfügung, beispielsweise zwei-Phasen Fest- und Flüssigbettreaktoren, (mikro)strukturierte Reaktoren und Drei-Phasen-Flüssigbettreaktoren (Rönsch et al. 2016).

8.8.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter der Methanisierung sind in Tabelle 148 (Liebich et al. 2020) aufgelistet und abgeleitet aus den Testanlagen des Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Stuttgart (Specht et al. 2016) und der Audi E-Gas Anlage in Werlte (Audi AG 2016). Die finale Produktgaszusammensetzung, wie sie auch ins deutsche Gasnetz eingespeist werden darf, beträgt dabei 93,9 % CH₄, 4,9 % H₂ und 1,2 % CO₂.

Tabelle 148: Technische Parameter einer 6.000 kW Methanisierungsanlage, skaliert auf eine Leistung von 6.000 MW.

Parameter	Menge	Einheit
Kapazität	2.200	t CH ₄ / a
Leistung	6.000	MW
Betriebsstunden	8.000	h
Lebensdauer Anlage	25	a
Wirkungsgrad	78	% LHV
H ₂ -Bedarf	1.080	t / a
CO ₂ -Bedarf	5.875	t / a
Abwasser	4.745	t / a
Katalysatorbedarf (Ni)	388	kg / a
Strombedarf Anlage & Peripherie	528	MWh / a
Prozessabwärme (>200 °C)	20.717	GJ / a
Prozessabwärme (<200 °C)	14.014	GJ / a

Quelle: Nach (Liebich et al. 2020).

Aus (Gruber et al. 2018) gehen technische Parameter der HELMETH PtG-Anlage (Dresden) mit einer gekoppelten SOEC zur Wasserstofferzeugung hervor. Einige der Parameter sind in Tabelle 149 aufgeführt. Der Energieverbrauch für die Wasserstoffsynthese liegt bei 3,37–3,73 kWh / m³ Wasserstoff. Unter den für die Methanisierung gewählten Reaktionsbedingungen wird ein Umsatz zu Methan von 93,5–99,3 % erreicht, während der H₂-Gehalt auf 2,5 Vol.-% sinkt. Da weder CO noch andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden, liegt die Selektivität zu Methan bei 100 %. Ein kritischer Parameter für die Gesamteffizienz des Systems ist der Dampf-Umsatz in der SOEC. Bei einem Umsatz von 90 % kann eine Gesamteffizienz von >82 % erreicht werden. Der gekoppelte Betrieb der beiden Anlagenteile war jedoch nicht komplett erfolgreich, sodass die Gesamteffizienz bisher bei 76 % liegt. Hindernisse sind technische Schwierigkeiten für präzise Dampf-Massenflüsse bei geringen Volumenflussraten am Elektrolyseur-Einlass, welche neue technische Lösungen benötigen.

Tabelle 149: Technische Parameter der SOEC- und Methanisierungs-Module der HELMETH-PtG-Demonstrationsanlage (Stand 2017).

Parameter	Menge	Einheit
SOEC Modul		

Parameter	Menge	Einheit
Stack-Anzahl	2–3	-
Zellen pro Stack	30	-
Aktive Zellfläche	127,8	cm ²
Maximaldruck Druckbehälter	30	bar
Maximal in Tests	15	bar
Stack-Temperatur	820	°C
Dampf-Umsatz	50–90	%
Elektrische Leistung Stack	10	kW
Massenfluss Dampf	6	kg / h
CO₂-Methanisierungsmodul		
Gasdruck	10–30	bar
Wasserdruck	1–86	bar
Wassertemperatur	Bis zu 300	°C
Volumenstrom H ₂	0–362,5	l / min
Volumenstrom CO ₂	0–90,63	l / min
Modulation Auslastung	20–100	%
SNG-Produktion (Leistung)	12–60	kW HHV CH ₄
Gasvolumenstrom	Bis zu 6.750	h ⁻¹
Reaktor-Rohrdurchmesser und -dicke	30 × 3	mm × mm
Katalysatorbetthöhe	1	m

Quelle: Nach (Gruber et al. 2018).

8.8.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Ein Überblick der Deutschen Energie-Agentur (dena) über Power-to-Gas Projekte in Deutschland findet sich online (dena 2022). Eine aktuelle Übersicht (Stand 2022) über Projekte in Planung, Bau und Betrieb ist in Tabelle 150 gegeben.

Tabelle 150: Power-to-Gas Projekte zur Methanisierung in Deutschland (dena, Stand 2022).

Projektname	Beginn	Status	Kategorie	Leistung / Output
bioCO ₂ invert	2018	Im Bau	Demonstrationsvorhaben	6,8 kg H ₂ / 13,6 kg CH ₄ (ohne Zeitangabe)
Exytron Bestands- und Neubauten Bernsteinsee	-	Im Bau	Kommerzielles Vorhaben	52 kW / 2,5 Nm ³ CH ₄ / h
R2Chem: FOReCAST	2019	Im Bau	Forschungsvorhaben	1–2 Nm ³ CH ₄ / h
CCU P2C Salzbergen (Reallabor der Energiewende)	2019	In Planung	Reallabor	64.000 t CO ₂ / a Abscheidung

Projektname	Beginn	Status	Kategorie	Leistung / Output
Dezentrales Energieversorgungssystem für das Energiedorf Lübesse	2022	In Planung	Kommerzielles / Pilotprojekt	4–10 MW
Exytron Zero-Emission-Wohnpark	2019	In Planung	Kommerzielles Vorhaben	62,5 kW / 2,5 Nm ³ / h CH ₄
hybride	2019	In Planung	Pilotprojekt	100 MW
HYPOS	-	In Planung	Demonstrationsvorhaben	-
HySynGas (Reallabor der Energiewende)	2019	In Planung	Kommerzielles Vorhaben / Reallabor	-
MethQuest	2019	In Planung	Pilotprojekt	1 MW
Demonstrationsanlage Falkenhagen des Innovationsprojekts STORE&GO	2018	In Betrieb	Pilotprojekt	1 MW / 1.400 Nm ³ CH ₄ / Tag
Exytron Demonstrationsanlage	2015	In Betrieb	Pilotprojekt	21 kW / 1 Nm ³ CH ₄ / h
Rieselbettreaktor GICON-Großtechnikum	2015	In Betrieb	Pilotprojekt	1 Nm ³ CH ₄ / h
Viessmann Power-to-Gas im Eucolino	2012	In Betrieb	Forschungsvorhaben	108 kW / 5,3 Nm ³ CH ₄ / h
WindGas Falkenhagen	2018	In Betrieb	Pilotanlage	2 MW / 750 Nm ³ CH ₄ / h

Quelle: (dena 2022).

8.8.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Die zentralisierte Methanisierung aus CO₂ und H₂ erfordert ein entsprechendes Versorgungsnetzwerk. Dazu sind entweder eine großtechnische Abscheidung von CO₂ aus Abgasen (Punktquellen wie Zementwerke) oder die Versorgung aus Direct Air Capture (DAC) mit einer geeigneten Transportinfrastruktur nötig. Die korrespondierende Wasserstoffkapazität kann zum einen modular durch Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) oder durch Methanpyrolyse (Kapitel 3.3) sowie weitere Techniken zur Verfügung gestellt werden. Viel diskutiert wird vor allem die Kopplung der Methanisierung mit der Hochtemperaturelektrolyse (SOEC), da die Methanisierung viel Abwärme erzeugt (vgl. Tabelle 148), die in der SOEC genutzt werden kann. Ein in (Filippousi et al. 2020) genanntes Projekt ist beispielsweise HELMETH, das unter anderem in Dresden die Erzeugung von Methan in Kombination mit SOEC-Wasserstoff getestet („HELMETH“ 2021). Wird eine andere Form der Wasserstoffbereitstellung gewählt, ist eine Wärmeintegration am entsprechenden Produktionsstandort zur effizienten Prozesswärmenutzung zu wählen.

8.8.1.5 Umweltaspekte

Die moderne Entwicklung der Methanisierung ist maßgeblich auf die Nutzung von CO₂ als Rohstoff und die damit verbundenen Minderungen der THG-Emissionen zurückzuführen. In (Bazzanella und Ausfelder 2017) wird z. B. von der Einsparung oder Vermeidung von CO₂-Emissionen gesprochen, welche bei 1,31 t CO₂-Äq. / t CH₄ gegenüber der herkömmlichen Synthese liegen sollen. Nähere Betrachtungen auf Basis von (Liebich et al. 2020) legen dabei jedoch komplexere Abhängigkeiten offen, wodurch pauschale Aussagen zu Umweltwirkungen im Bereich von PtX-Technologien nicht allgemeingültig sind. Einflussfaktoren sind beispielsweise Synthesestandort (z. B. Deutschland, Saudi-Arabien, Marokko), Stromquelle (z. B. Wind, PV, Solarkraftwerk), CO₂-Quelle (z. B. Biogas, Zementwerk, Luft), Transportweg (LKW, Tanker, Pipeline) und -distanz. An dieser Stelle kann jedoch nicht explizit auf jeden einzelnen Bereitstellungspfad eingegangen werden.

Einige Umweltaspekte der IER für eine Methanisierung von CO₂ sind in Tabelle 151 aufgeführt. Zu den direkten Emissionen und dem Recycling von Gasströmen liegen keine Informationen vor. Die Daten der Demonstrationsanlage basieren auf Publikationen von (Specht et al. 2016) und (Liebich et al. 2020). Alle Routen, die Methan nutzen, besitzen ein enorm hohes Potenzial für unerwünschte THG-Emissionen durch Leckagen oder anderen Verlusten von Methan. Ein effizienter Transport lässt sich durch die Anbindung ans Erdgasnetz gewährleisten. Die Funktionalisierung von Methan ist aufgrund der stabilen C–H-Bindung jedoch schwierig und oft nicht selektiv.

Tabelle 151: Umweltaspekte der IER für die Methanisierung von CO₂.

Kriterium	Methanisierung	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	6–9	Demonstrationsanlage in (Specht et al. 2016) entspricht einer Produktion von 2.200 t / a, 6 MW Leistung (Produkt-Output)	Für alle: (Liebich et al. 2020; Specht et al. 2016)
Prozess-Parameter	260 °C, 8 bar	-	
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	2,16 kg H ₂ O / kg CH ₄	Wasser entsteht in der Methanisierung und wird auskondensiert, könnte Spuren org. Verunreinigungen enthalten	
Recycling	k. A.	Katalysator wahrscheinlich recycelbar	
Emissionen in Luft	k. A.	-	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	2,67 kg CO ₂ / kg CH ₄ 0,49 kg H ₂ / kg CH ₄ 0,18 g Ni / kg CH ₄	CO ₂ -Bedarf lt. Quelle liegt unterhalb des stöchiometrischen CO ₂ -Bedarfs von 2,75 kg CO ₂ / kg CH ₄ Nickel ist Katalysatormaterial	

Kriterium	Methanisierung	Kommentare	Quelle
Energiebedarf	0,24 kWh Strom / kg CH ₄	Nur Prozessbedarf ohne Rohstoffe	
Energieüberschuss (Abwärme)	1,18 kWh / kg CH ₄ (>200 °C) 0,80 kWh / kg CH ₄ (<200 °C)	Reaktion exotherm, Wärmeexport für z. B. Dampferzeugung	
Energieeffizienz	78–83 %	Wirkungsgrad bezogen auf Brennwert bzw. energetisch	

Rohstoffe und Recycling

Rohstoffe für die Methanisierung sind CO₂ und H₂ bzw. CO und H₂. Der CO₂-Bedarf liegt bei ca. 2,7 t / t CH₄ und der H₂-Bedarf bei 0,5 t / t CH₄. Als Katalysator wird Nickel verwendet, der Verbrauch liegt laut (Liebich et al. 2020) bei etwa 0,18 kg / t CH₄. Der Katalysatorbedarf der 6 MW-Anlage in Werlte beträgt 1.600 kg. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer wird ein Zuschlag von 20 % auf diese Menge aufgerechnet (Audi AG 2016). Umweltwirkungen der Rohstoffbereitstellung bei der Methanisierung sind größtenteils an die entsprechenden Vorketten geknüpft. Je nach Technik sind daher die Bereitstellung von Wasserstoff (Kapitel 3), Kohlendioxid (Kapitel 8.1.2) oder Synthesegas (Kapitel 8.1) relevant und proportional zur benötigten Menge. Bei der Methanisierung werden gegenüber der Erdgasförderung keine Hilfsstoffe wie Monoethylenglycol (MEG), Aminlösungen zur Gaswäsche oder Propan zum Ausfrieren benötigt.

Zum Recycling von Materialien finden sich in den vorliegenden Studien keine Aussagen, es ist jedoch anzunehmen, dass verwendete Katalysatormetalle (Nickel) gemäß dem aktuellen Stand der Technik aufbereitet und wiederverwendet bzw. in den Rohstoffkreislauf zurückgeführt werden können.

Direkte und indirekte Emissionen

Zu direkten Emissionen aus der Methanisierung liegen in der ausgewählten Literatur keine Informationen vor. Emissionsmessungen an neuen Anlagen wurden bisher nicht durchgeführt oder Ergebnisse nicht veröffentlicht. Es ist allerdings anzunehmen, dass ein Teil der nicht reagierten Gase als Purge-Gas verbrannt wird und entsprechende Emissionen (CO, CO₂, NO_x, etc.) in die Luft entstehen. Aufgrund der hohen Reinheit des Feedstocks ist auch davon auszugehen, dass diese Emissionen deutlich niedrigere Belastungen von z. B. Schwefelverbindungen (SO_x) und anderen Kontaminationen aufweisen. Weitere Emissionen von Feedstocks und Produkten können aufgrund von Undichtigkeiten und Leckagen der Anlagen entstehen. Dabei ist insbesondere Methan zu berücksichtigen, das aufgrund seiner hohen Treibhausgaswirkung klimaschädigend wirkt.

Maßgeblich für indirekte Emissionen bei strombasierten Synthesepfaden mit Wasserstoff aus der Elektrolyse ist die Herkunft des verwendeten Stroms. Entlastungen in nahezu allen Umweltkategorien sind dabei nur durch den Einsatz von EE-Strom zu erreichen. Dabei dominiert der Anteil der strombedingten Emissionen aus der Elektrolyse entlang der gesamten Wertschöpfungskette. Zusätzliche THG-Emissionen werden dabei durch den Anlagenbau der Elektrolyseure (und den Einsatz von Direct Air Capture (DAC)-Anlagen bei einer CO₂-Abscheidung aus der Umgebungsluft) verursacht. Die Bandbreite des Treibhauspotenzials (GWP₁₀₀) in (Liebich et al. 2020) für strombasiertes Methan verschiedener Synthesepfade liegt bei 8–52 g CO₂-Äq. / MJ CH₄ bei Nutzung von EE-Strom (Minimum: Wind Offshore DE, Maximum: PV Freifläche DE), der Referenzwert für fossiles Methan auf Basis der ecoinvent Datenbank liegt

bei 63 g CO₂-Äq. / MJ CH₄ (mit einem LHV von 49 MJ / kg CH₄). Die Nutzung von EE-Strom führt durch den Mehrbedarf an Infrastruktur (Stahl, Kupfer, Aluminium, Zement) allerdings zu höheren indirekten Emissionen in den Umweltwirkungskategorien Versauerung und Eutrophierung (aggregierte LCA-Daten).

Indirekte Methanemissionen durch die Förderung aus fossilen Quellen entfallen bei der Methanisierung, genauso wie das Abfackeln (flaring) und Entlüften (venting) von Gasen bei der fossilen Produktion (IEA 2020a).

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zu Abfällen der Methanisierung von CO₂ sind in der ausgewählten Literatur keine Informationen bekannt. Die hohen Umsätze und Selektivitäten führen nicht zur Bildung von ungewünschten Nebenprodukten. Dennoch werden wahrscheinlich kleine Mengen Kohlenstoff auf dem Katalysator abgeschieden, die aus dem Reaktor entfernt werden müssen. Dies kann z. B. durch eine thermische Verwertung durch das Ausbrennen des Katalysators erfolgen, wodurch dieser gleichzeitig reaktiviert wird. Abwassermengen werden in (Liebich et al. 2020) mit 2,2 t / t CH₄ angegeben. Dieses resultiert aus dem Kühlwasserbedarf der exothermen Reaktion. Ein Großteil dieses Bedarfs lässt sich wahrscheinlich in einem geschlossenen Kreislauf führen, Informationen hierzu liegen nicht vor.

Emissionen bzw. Abfälle, die bei der Methanföderung anfallen, sind Quecksilber, Arsen (ppb bis ppm Bereich) und natürliche radioaktive Materialien (NORM), die entsprechend abgetrennt und entsorgt werden müssen (Faramawy et al. 2016), für deren Entsorgung aber teilweise keine Nachweise vorhanden sind (Döschner 2010). Der Bundesverband Erdgas, Erdöl und Geoenergie e. V. (BVEG) gibt an, dass in Deutschland etwa 300–400 t NORM-Stoffe im Jahr anfallen, das sind ca. 0,3 % des NORM-Aufkommens. Produktionsschlämme liegen zwischen 70 und 250 t im Jahr (BVEG 2020). Auf das Erdgas-Fördervolumen von rund 5,2 Mrd. m³ im Jahr 2020 umgerechnet, sind diese Abfallmengen sehr klein.

Energieeinsatz und -effizienz

Der Energieverbrauch für die Methanisierung von CO₂ liegt (ohne Energie des H₂) laut (Liebich et al. 2020) bei ca. 0,24 kWh / kg CH₄. Energie wird für den Betrieb der Kompressoren und Pumpen benötigt, eine genaue Aufschlüsselung ist nicht gegeben.

Der Hauptteil der Energie wird durch den Feedstock Wasserstoff (0,5 kg H₂ entsprechen 60 MJ LHV bzw. 100–120 MJ Energieeinsatz in der H₂O-Elektrolyse) geliefert, die Synthese zu Methan ist exotherm. Hinzu kommt der Energiebedarf für die Abscheidung von ca. 2,7 kg CO₂ je nach CO₂-Quelle (Kapitel 8.2). Abwärme der Methanisierung lässt sich auf verschiedenen Temperaturniveaus (Mitteldruck- oder Hochdruckdampf) nutzen. Die Effizienz des Prozesses bei einer Wärmenutzung (z. B. für DAC oder HTE) liegt zwischen 76 und 80 % bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) von Methan. Wird die Elektrolyseeffizienz von ca. 60 % mit einbezogen, so liegt die Gesamteffizienz zur Herstellung von SNG aus CO₂ bei ca. 50 %.

Im Gegensatz dazu sind die energetischen Aufwendungen zur Förderung auf Aufbereitung von Erdgas minimal, die Energie wird wiederum aus den geförderten Gasen bezogen. Der kumulierte Energieaufwand liegt in der ecoinvent Datenbank bei ca. 1,01 MJ / MJ CH₄ (51 MJ / kg CH₄), das heißt es werden nur 0,01 MJ für die Förderung und Aufbereitung aufgewendet (Energie für den Transport kommt hinzu). Für CO₂-basierte PtX-Pfade liegt der KEA bei 1,5–2,5 MJ / MJ CH₄ (76–128 MJ / kg CH₄) – der Energieaufwand zur Herstellung von 1 MJ Methan liegt demnach bei 0,5–1,5 MJ – je nach Prozesskette und Technologiepfad (z. B. kleinster Wert für CO₂ aus einer Biogasanlage und Strom für Elektrolyse aus onshore Windkraft). Diese beinhalten z. B. verschiedene H₂-Bereitstellungspfade, CO₂-Quellen und Transportdistanzen für SNG (Liebich et

al. 2020). Der große Unterschied für Energiebedarfe der Referenz- und PtX-Prozesse liegt implizit in der geringen Exergie von CO₂ und der hohen Exergie von Methan.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Bei der fossilen Förderung von Methan wird teilweise Monoethylenglycol (MEG) als Frostschutzmittel eingesetzt (REF BREF 2015), welches gesundheitsschädlich ist und organschädigend wirken kann. Bei der Methanisierung kann auf dieses verzichtet werden. Eine Aminwäsche zur Entschwefelung ist ebenfalls nicht nötig.

8.8.2 Bewertung nach IER Anhang III

Die Bewertung der Methanisierung erfolgt gegenüber der konventionellen Erdgasförderung als Referenztechnik und ist in Tabelle 152 zusammengefasst. Zum Vordergrundsystem gehört die Methanisierung, zum Hintergrundsystem die Bereitstellung von Wasserstoff und CO oder CO₂.

Zum Einsatz abfallarmer Technik liegen in der gesichteten Literatur keine Informationen vor. Da zu erwarten ist, dass in der Methanisierung kaum Abfälle entstehen und Abfälle gefährlicher NORM-Stoffe, Arsen und Quecksilber in der Erdgasförderung vermieden werden, erfolgt die Bewertung dennoch positiv. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung für CO₂ und H₂.

Die Reduktion gefährlicher Stoffe wird positiv bewertet, da keine Amine und kein MEG für die Methanisierung benötigt werden. Im Hintergrundsystem besteht ebenfalls die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung für CO₂ und H₂.

Das Recycling wird neutral bewertet, da hier prinzipiell auf den Stand der Technik zurückgegriffen wird und verbrauchte Katalysatoren recycelt werden können.



















Die Punkte vergleichbare Verfahren sowie Technikfortschritte werden positiv gewertet, da es bereits einige weitentwickelte Anlagen gibt und zurzeit viele Forschungsprojekte auf allen Technologie-Entwicklungsstufen ablaufen.

Zur Art und Menge von direkten Emissionen im Vordergrundsystem der Methanisierung liegen bisher keine Informationen vor. Im Hintergrundsystem herrscht eine starke Abhängigkeit der jeweiligen Rohstoff-Bereitstellungspfade sowie eine Stromabhängigkeit. Bei der Nutzung von EE-Strom können Emissionen von schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffen für die Herstellung der Infrastrukturmaterialien zu potenziell höheren Umweltbelastungen führen.

Prinzipiell hat die Methanisierung die Möglichkeit erneuerbare Ressourcen sowie CO₂ aus der Luft zu nutzen, die Bewertung der Rohstoffbasis erfolgt positiv. Die Methanisierung hat einen deutlich erhöhten Kühlwasserbedarf, welcher negativ bewertet wird und eine Effizienz unter 80 %, welche neutral bewertet wird. Im Hintergrundsystem hängt die Bewertung von der jeweiligen Rohstoffbasis ab.

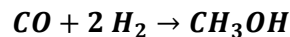
Der Punkt zur Risiko- und Unfallminimierung wird positiv bewertet. Obwohl weiterhin brennbare und explosive Substanzen verwendet und produziert werden, ist das Risiko von unkontrollierten Gasaustritten und Explosionen aus Öl- und Gasfeldern minimiert.

Tabelle 152: Bewertung nach IER Anhang III – Methan (CH₄).

Chemikalie: Methan (CH ₄)		Erdgasförderung	Sabatier-Verfahren (Power-to-Methan)	
		Kapitel 8.8	Kapitel 8.8.1	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)	 	Keine Informationen, ggf. verbrauchte Katalysatoren bzw. Kohlenstoffablagerungen darauf
	Hintergrundsystem	Abfälle durch Infrastruktur		Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	Methan brennbar/explosiv Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe) Amine für Entschwefelung, MEG		Keine Amine, kein MEG H ₂ und Methan brennbar/explosiv
	Hintergrundsystem	Keine Informationen		Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ Ggf. Amine als Adsorbentien für CO ₂ -Abscheidung
3. Recycling	Vordergrundsystem	Recycling von Hilfsmaterialien Nicht genutzte Gase werden meist abgefackelt oder in die Atmosphäre freigesetzt (Venting)		Recycling von Gasströmen zurück in den Reaktor Recycling von Katalysatoren
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-		Hoch entwickelte Verfahren der CO- und CO ₂ -Methanisierung bis TRL 7
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-		Viele F&E-Vorhaben, weitere Fortschritte zu erwarten
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	THG-Emissionen durch Venting und Abfackeln von Gasen 63 g CO ₂ -Äq. / MJ CH ₄ Mit Abfällen der Erdgasförderung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)	 	Bei Nutzung von CO ₂ aus der Luft teilweise negative THG-Emissionen möglich Keine Informationen zu direkten Emissionen
	Hintergrundsystem	Keine Informationen	 	Stark energieabhängig, Höhere Emissionen in Kategorien Versauerung und Eutrophierung Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt Energiebedarf ca. 1,01 MJ / MJ CH ₄	  	H ₂ und CO ₂ als Rohstoffe auf erneuerbarer Basis möglich Hoher Kühlwasserbedarf Hoher Energiebedarf 1,5–2,5 MJ / MJ CH ₄ (bzw. 76–128 MJ / kg CH ₄), Effizienz <80 %
	Hintergrundsystem	Keine Informationen	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ z. B. bei AEL ca. 100–120 MJ / kg CH ₄ bzw. 1,2–2,4 MJ / MJ CH ₄ Energiebedarf für die H ₂ -Herstellung.
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Risikofaktor brennbare/explosive Gase Unkontrollierte Gasaustritte		Risikofaktor brennbare/explosive Gase Geringeres Risiko, da keine fossilen Öl- und Gasfelder bearbeitet werden

8.9 Methanol

Methanol (MeOH) wird typischerweise durch katalytische Umwandlung aus Synthesegas (Referenzverfahren, Kapitel 8.1) hergestellt, welches durch Dampfreformierung aus Erdgas gewonnen wird (LVOC BREF 2017).



Die Synthese wird in Hochdruckverfahren (250–350 bar, 360–380 °C), Mitteldruck- (100–250 bar, 220–300 °C) und Niederdruckverfahren (50–100 bar, 200–300 °C) unterschieden, wobei das Niederdruckverfahren aus ökonomischen Gründen den am häufigsten verwendeten Prozess darstellt. Als Katalysatoren werden meist Kupfer (Cu) und Zinkoxid (ZnO) auf Aluminiumoxid (Al₂O₃) als Trägermaterial verwendet (Lange 2001).

Eingeschlossen der Dampfreformierung enthält die konventionelle Methanolsynthese die folgenden Prozessschritte: Zunächst wird das Erdgas gereinigt, von Schwefel befreit und vorgeheizt, um anschließend mit Wasserdampf im Reformier bei 20 bar und 800–950 °C zu Synthesegas zu reagieren. Das Produktgas wird abgekühlt und mit CO₂ angereichert, um ein ideales Verhältnis von CO/CO₂ zur Methanolsynthese einzustellen. Nach der Reaktion zu MeOH wird unreaktiertes Gas recycelt, ein kleiner Teil als Purge-Gas verbrannt und überschüssige Wärme zurückgewonnen. Ungewünschte Nebenprodukte und Wasser werden in einer Destillation abgetrennt, um reines Methanol zu erhalten (Bazzanella und Ausfelder 2017). Prozessparameter dieser Route sind in (Chen et al. 2019) angegeben und in Tabelle 153 aufgeführt.

Tabelle 153: Prozessparameter der Methanolsynthese aus Methan, inkl. Dampfreformierung und Luftzerlegung.

Parameter	Menge	Einheit
Methan	617	Nm ³ / t MeOH
Sauerstoffbedarf	142	Nm ³ / t MeOH
Frischwasserbedarf	11	t / t MeOH
Entsalztes Wasser	3,6	t / t MeOH
Strombedarf (gesamt) ¹	0,576	MWh / t MeOH
Natriumhydroxid	0,2	kg / t MeOH
Natriumphosphat	0,15	kg / t MeOH

¹ Strombedarf für Erdgasextraktion, Entschwefelung, Dampfreformierung, Luftzerlegung, Synthese und Destillation.
Quelle: Nach (Chen et al. 2019).

Parameter für die direkte MeOH-Synthese aus Synthesegas (exklusive der vorgelagerten Schritte bis zum Synthesegas) lassen sich aus (Luyben 2010) ableiten (Tabelle 154).

Tabelle 154: Prozessparameter der Methanolsynthese aus Synthesegas (H₂:CO = 3:1).

Parameter	Menge	Einheit
Syngas (60 bar)	1,232	t / t MeOH
Strombedarf	110	kWh / t MeOH

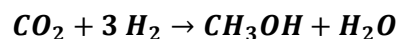
Parameter	Menge	Einheit
Prozesswasserbedarf	18	kg / t MeOH
Dampfbedarf	1,014	GJ / t MeOH
Dampfexport	5,154	GJ / t MeOH

Quelle: Nach (Luyben 2010).

8.9.1 Alternativverfahren zur Herstellung von Methanol

8.9.1.1 Verfahrensbeschreibung

Die Direktsynthese von Methanol aus CO₂ und Wasserstoff, oft auch als Power-to-X (PtX) oder Power-to-Chemical (PtC) – aufgrund der strombasierten Rohstoffe – bezeichnet, wird in vielen aktuellen Studien und Forschungsarbeiten behandelt und erforscht (Bazzanella und Ausfelder 2017; Filippousi et al. 2020; Geres et al. 2019; Liebich et al. 2020; Norskov et al. 2019). Als Feedstock dienen H₂ und CO₂ aus diversen Quellen, deren Produktion in Kapitel 3 und Kapitel 8.1.2 beschrieben wurde. Grundprinzip ist die Bildung von Methanol aus CO₂ nach folgender Reaktionsgleichung:



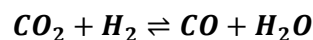
Die Reaktion ist mit einer Reaktionswärme von etwa -50 kJ/mol weniger exotherm als die konventionelle Synthese mit -90 kJ/mol. Ausgehend vom verwendeten Feedstock und dem Reaktionspfad, lassen sich auch hier verschiedene Verfahren unterscheiden:

► Direktsynthese aus CO₂

Bei der Direktsynthese werden CO₂ und H₂ gemeinsam in den Reaktor geführt und reagieren dort zu Methanol und Wasser. Aufgrund der geringeren exothermen Reaktionswärme muss der Reaktor nicht so aufwändig gekühlt werden, wie bei der Erzeugung aus Synthesegas. Die milderen Reaktionsbedingungen führen ebenfalls dazu, dass weniger Nebenprodukte in der Reaktion gebildet werden, sodass die Gesamtumsetzung von CO₂ zu Methanol höher ausfällt, als bei der herkömmlichen Synthese mit CO (Marlin et al. 2018). Die anschließende Kondensation, Gasrückführung und Destillation unterscheiden sich kaum von der herkömmlichen Synthese.

► Synthese aus CO₂ mit RWGS

Die Synthese mittels reverser Wasser-Gas-Shift-Reaktion (RWGS) läuft in zwei Stufen ab, zunächst erfolgt die Umwandlung von CO₂ zu CO und anschließend zu Methanol. Dabei wird das Gleichgewicht der folgenden Reaktion genutzt:



Für die Synthese zu Methanol, werden CO und Wasser voneinander getrennt und CO zusammen mit einem Wasserstoffstrom in den Reaktor geführt. Dies erfolgt identisch zu der konventionellen Synthese. Die Inhibierung von empfindlichen Katalysatoren durch im Reaktor entstehendes Wasser kann somit umgangen werden (Norskov et al. 2019).

► Synthese aus biogenem Feedstock

Eine Nutzung von Biomasse als Kohlenstoffbasis wird vor allem in (Geres et al. 2019), (Bazzanella und Ausfelder 2017) und (Liebich et al. 2020) beschrieben und diskutiert. An erster Stelle der Prozesskette steht dabei die Vergasung von Biomasse (Kapitel 9.1.2) und Synthesegaserzeugung zur weiteren Synthese von MeOH. Das erzeugte biogene Synthesegas

wird mittels WGS/RWGS-Reaktion auf das gewünschte Verhältnis von CO und H₂ (in der Regel 2:1 gemäß der Stöchiometrie) eingestellt und im Reaktor zu MeOH umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Als Biomasse-Feedstock werden in (Geres et al. 2019) organische Abfälle, Forst- und Agrarreststoffe aufgeführt, wobei die Nutzung von lignozellulosebasierten Reststoffen (z. B. Holz) zu einer 1,5–2-mal höheren Ausbeute im Gegensatz zu Zucker oder Stärke führt. Dabei muss die Biomasse zunächst durch Trocknung auf einen Wassergehalt von ca. 15 % gebracht und von Fremdstoffen befreit werden. Die Vergasung erfolgt allotherm durch externe Wärmezufuhr oder autotherm durch partielle Verbrennung der Rohstoffe in Festbett-, Wirbelschicht- oder Flugstromvergäsern, gefolgt von einer entsprechenden Gasreinigung. Auf die Biomassenutzung wird in Kapitel 9.1 weiter eingegangen.

8.9.1.2 Technologieparameter

Technische Parameter der direkten Methanolsynthese finden sich in diversen Studien und Veröffentlichungen. Meist wird dabei auf den Rohstoff- und Energiebedarf eingegangen, wobei sich die Aussagen je nach betrachtetem System deutlich unterscheiden.

(Bazzanella und Ausfelder 2017) gehen beispielsweise von einem stöchiometrischen H₂- und CO₂-Bedarf aus, sodass pro Tonne Methanol 1.373 kg CO₂ und 189 kg H₂ benötigt werden. Für die Herstellung von H₂ durch Elektrolyse werden dabei 34,3 GJ Strom / t MeOH benötigt, weitere 5,4 GJ für den Anlagenbetrieb und zusätzliche 2 GJ, um den fehlenden Wärmeexport zu kompensieren (insgesamt 41,7 GJ / t MeOH).

Bei der Nutzung von biogenen Materialien läge der Trockenmassebedarf (Holz) bei 2,6 t / t MeOH, der Energiebedarf (mit einer Effizienz von 60 %) bei 14,6 GJ / t MeOH. (Geres et al. 2019) beschreibt denselben Prozess, wird jedoch Wasserstoff aus der Methanpyrolyse gewonnen, so liegt der Methanbedarf bei 0,85 t / t MeOH und der Strombedarf bei 11,88 GJ (3,3 MWh) / t MeOH. Vergleichbare Parameter lassen sich aus den Arbeiten des Forschungszentrum Jülich (FZJ) (Schemme 2020), der Studie von (Liebich et al. 2020), Prozesssimulationen von (Meunier et al. 2018) sowie Prozessdaten der CRI-Anlage in Island (Stefánsson 2020) entnehmen, welche in Tabelle 155 zusammengefasst sind. Größere Unterschiede im Energiebedarf und der Abwärme sind vor allem auf unterschiedliche Grade der Wärmeintegration oder die Nutzung von Oxyfuel-Brennern in (Liebich et al. 2020) zurückzuführen.

Tabelle 155: Technische Parameter der direkten MeOH-Synthese aus CO₂ bezogen auf 1 kg MeOH.

Parameter	FZJ (Schemme 2020)	(Liebich et al. 2020)	(Meunier et al. 2018)	CRI (Stefánsson 2020)	Einheit
Kapazität	k. A.	150.000	564.290	3.950	t / a
H ₂ -Bedarf	0,189	0,213	0,203	0,2	kg / kg
CO ₂ -Bedarf	1,373	1,42	1,441	1,45	kg / kg
Strombedarf	0,556	-	1,188	1,62	MJ / kg
Wärmebedarf	-	-	-	0,9	MJ / kg
Abwärme	-1,748	-3,595	-1,4	-2,16	MJ / kg

Leere Felder = kein Bedarf.

Eine feinere Aufschlüsselung der Energiebedarfe ist in (Pérez-Fortes et al. 2016) gegeben. Die Werte beruhen auf Prozesssimulationen. Rohstoffbedarfe liegen im Bereich der oben zusammengefassten Werte und werden daher nicht nochmals aufgeführt. Die Energiebedarfe entsprechen einer Anlage mit einer Produktionsleistung von 440 kt MeOH im Jahr. Der Energiebedarf liegt mit 0,169 MWh / t MeOH etwas höher als der Energiebedarf einer konventionellen Anlage mit 0,147 MWh / t MeOH. Der Wasserbedarf ist mit 26 t / t MeOH jedoch deutlich geringer als die Referenz mit 90 t / t MeOH. Beide Werte sind Folge der geringeren Exothermie der Reaktion mit CO₂. Da weniger Abwärme generiert wird, muss mehr Energie von außen zugeführt, jedoch auch weniger Kühlwasser zur Temperaturkontrolle genutzt werden.

Tabelle 156: Energiebedarfe bzw. Leistung einer Methanol-Produktionsanlage auf Basis von CO₂ mit einer Kapazität von 440 kt MeOH im Jahr.

Anlagenkomponente	Leistung (MW)
Strom für Kompressoren	16,78
Strom für Wasserkreislauf	0,58
Strom generiert durch Turbinen	8,03
Wärmenutzung für Turbinen	37,71
Integrierte Wärme entlang Prozessflüssen	81,37
Wärmebedarf	24,20
Kältebedarf	47,56

Quelle: Nach (Pérez-Fortes et al. 2016).

8.9.1.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Die direkte Methanolsynthese aus CO₂ ist Gegenstand mehrerer aktueller Forschungsprojekte und wurde bereits in einigen Pilot- und Demonstrationsanlagen getestet (Tabelle 157). Das prominenteste Beispiel stellt zurzeit die Anlage von Carbon Recycling International (CRI) in Island dar, welche ein Teil des von der EU geförderten Horizon 2020 Programms ist und sich bereits in der Kommerzialisierungsphase befindet (CRI 2022). Seit 2021 werden dort 110 kt Methanol im Jahr produziert. Ein weiteres bekanntes Projekt ist MefCO₂ in Niederaussem in Deutschland, welches ebenfalls Förderung durch das Horizon 2020 Programm erfährt (MefCO₂ 2019). Für die Herstellung von Methanol aus Biomasse existiert bspw. eine Anlage von Krupp mit VärmlandsMetanol AB in Hagfors, Schweden (VärmlandsMetanol AB 2017).

Tabelle 157: Ausgewählte Projekte der alternativen Methanolsynthese aus CO₂.

Betreiber	Anlagentyp	TRL
Carbon Recycling International, Island	Direktsynthese aus CO ₂	9
MefCO ₂ , Niederaussem, DE	Direktsynthese aus CO ₂	7
Mitsui Chemicals, Japan	Direktsynthese aus CO ₂	7
ThyssenKrupp / VärmlandsMetanol AB, Schweden	Biomassevergasung	6–7

8.9.1.4 Auswirkungen auf / Integrationsfähigkeit in bestehende Anlagensysteme

In den ausgewählten Studien sind keine Information zur Integrationsfähigkeit und der Auswirkung in Bezug auf bestehende Anlagensysteme vorhanden. Trotzdem lassen sich einige generelle Aussagen treffen.

Die Umstellung der Methanolsynthese von Synthesegas als Feedstock auf CO₂ und H₂ erfordert ein entsprechendes Versorgungsnetzwerk. Dazu sind entweder eine großtechnische Abscheidung von CO₂ aus Abgasen (Punktquellen wie Kraft- oder Zementwerke) oder die Versorgung aus Direct Air Capture (DAC) mit einer geeigneten Transportinfrastruktur nötig. Die korrespondierende Wasserstoffkapazität kann zum einen modular durch Elektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3), zum anderen durch Methanpyrolyse (Kapitel 3.3) sowie durch weitere Techniken zur Verfügung gestellt werden. Wird Synthesegas aus biogenem Feedstock gewonnen, so ist der Aufbau einer entsprechenden Anlage zur Biomassevergasung und Gasaufbereitung am jeweiligen Standort von Vorteil. Methanol kann anschließend weiterverarbeitet werden, z. B. in MTO- oder MTA-Anlagen zur Herstellung von Olefinen (Kapitel 6.2.1) und Aromaten (Kapitel 6.3.1), oder als Kraftstoffzusatz verwendet werden.

8.9.1.5 Umweltaspekte

Die Entwicklung der direkten Methanolsynthese aus CO₂ ist maßgeblich auf die Nutzung von CO₂ als Rohstoff und die damit verbundenen Minderungen der THG-Emissionen zurückzuführen. Vor allem in (Geres et al. 2019) und (Bazzanella und Ausfelder 2017) wird von der Einsparung oder Vermeidung von CO₂-Emissionen gesprochen, welche je nach Prozess zwischen 1,32 und 1,53 t CO₂-Äq. / t MeOH gegenüber der herkömmlichen Synthese liegen sollen. Nähere Betrachtungen auf Basis von (Liebich et al. 2020) legen dabei jedoch komplexere Abhängigkeiten offen, wodurch pauschale Aussagen zu Umweltwirkungen im Bereich von PtX-Technologien nicht allgemeingültig sind. Einflussfaktoren sind beispielsweise Synthesestandort (z. B. Deutschland, Saudi-Arabien, Marokko), Stromquelle (z. B. Wind, PV, Solarkraftwerk), CO₂-Quelle (z. B. Biogas, Zementwerk, Luft), Transportweg (z. B. LKW, Tanker, Pipeline) und -distanz. An dieser Stelle kann jedoch nicht explizit auf jeden einzelnen Bereitstellungspfad eingegangen werden.

Umweltaspekte der IER für die RWGS zur Erzeugung von CO sind in Tabelle 158 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von (Bayer Technology Services 2014) und (Sternberg 2017), Angaben zur Energieeffizienz wurden durch eigene Berechnungen ergänzt.

Tabelle 158: Umweltaspekte der IER für die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS).

Kriterium	RWGS	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	9	-	Für alle: (Bayer Technology Services 2014; Sternberg 2017)
Prozess-Parameter	650–900 °C, 1 bar	-	
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	0,647 kg H ₂ O / kg CO	Wasser entsteht in der RWGS und wird auskondensiert	

Kriterium	RWGS	Kommentare	Quelle
Recycling	Rückführung unreaktierter Gase + Katalysatorrecycling	-	
Emissionen in Luft	0,006 kg CO / kg CO 0,0002 kg CH ₄ / kg CO	Aus Purge-Gas	
Emissionen in Wasser	k. A.	-	
Rohstoffverbrauch	1,581 kg CO ₂ / kg CO 0,072 kg H ₂ / kg CO	H ₂ bei 50 bar	
Energiebedarf	1,40 (+ 0,14) kWh Strom 0,71 kWh Wärme	Elektrische Beheizung (+ Beheizung mit Dampf)	
Energieüberschuss (Abwärme)	k. A.	-	
Energieeffizienz*	60 %	Eigene Berechnung	

* LHV: H₂ = 120 MJ / kg, CO = 10,2 MJ / kg.

Umweltaspekte der IER für die Methanoldirektsynthese sind in Tabelle 159 aufgeführt. Die Daten basieren auf Publikationen von („Carbon Recycling International“ 2020; Liebich et al. 2020; Meunier et al. 2018; Schemme 2020). Zum Recycling und direkten Emissionen liegen in der ausgewerteten Literatur keine Informationen vor. Die Methanolsynthese benötigt im direkten Vergleich mit der Synthese von Methan weniger Wasserstoff (bezogen auf 1 kg), dessen Produktion sehr energieintensiv ist. Da Methanol in flüssiger Form vorliegt, ist es gut transportierbar. Es kann mit hohen Ausbeuten und in hoher Reinheit hergestellt werden.

Tabelle 159: Umweltaspekte der IER für die Methanolsynthese aus CO₂ und Wasserstoff.

Kriterium	Methanolsynthese	Kommentare	Quelle
Entwicklungsstand (TRL)	9	CRI Anlage in Island	(„Carbon Recycling International“ 2020)
Prozess-Parameter	250–260 °C, 80–100 bar	-	(Liebich et al. 2020; Schemme 2020)
Abfälle	k. A.	-	
Abwasser	0,56–0,87 kg H ₂ O / kg MeOH	Wasser entsteht in der MeOH-Synthese und wird auskondensiert	(„Carbon Recycling International“ 2020; Liebich et al. 2020; Schemme 2020)
Recycling	k. A.	Nahezu vollständige Konversion von CO ₂ zu Methan, daher kein Recycling nötig	
Emissionen in Luft	k. A.	-	
Emissionen in Wasser	k. A.	Mögliche Nebenprodukte im Abwasser	

Kriterium	Methanolsynthese	Kommentare	Quelle
Rohstoffverbrauch	1,37–1,45 kg CO ₂ / kg MeOH 0,19–0,21 kg H ₂ / kg MeOH 0,027 g Cr ₂ O ₃ / kg MeOH 69 kg H ₂ O / kg MeOH (Prozesswasser)	Stöchiometrischer Bedarf: 1,37 kg CO ₂ / kg MeOH 0,19 kg H ₂ / kg MeOH Chrom-Oxid ist Katalysatormaterial	(„Carbon Recycling International“ 2020; Liebich et al. 2020; Meunier et al. 2018; Schemme 2020)
Energiebedarf	0,14–0,45 kWh / kg MeOH	-	(„Carbon Recycling International“ 2020; Liebich et al. 2020; Meunier et al. 2018; Schemme 2020)
Energieüberschuss (Abwärme)	0,4–1,0 kWh / kg MeOH	-	(„Carbon Recycling International“ 2020; Liebich et al. 2020; Meunier et al. 2018; Schemme 2020)
Energieeffizienz	78–84 %	-	(„Carbon Recycling International“ 2020; Liebich et al. 2020)

Rohstoffe und Recycling

Für das Referenzverfahren der Methanolsynthese aus Syngas werden 1,232 t Syngas pro t MeOH benötigt (Luyben 2010) bzw. 617 Nm³ Erdgas oder Methan (entspricht ca. 0,487 t / t MeOH) für die vorige Dampfpreformierung (Chen et al. 2019).

Rohstoffe für die PtX-Methanolsynthese sind CO₂ und H₂. Der CO₂-Bedarf liegt bei 1,37–1,45 kg / kg MeOH, der H₂-Bedarf liegt bei 0,19–0,21 kg / kg MeOH und damit sehr nah am stöchiometrischen Limit. In (Liebich et al. 2020) wird von einem Katalysatorbedarf von ca. 4 t bei einer Anlagenkapazität von 150 kt Methanol im Jahr ausgegangen. Umweltwirkungen der Rohstoffbereitstellung bei der Methanolsynthese sind größtenteils an die entsprechenden Vorketten geknüpft. Je nach Technik sind daher die Bereitstellung von Wasserstoff (Kapitel 3), Kohlendioxid (Kapitel 8.1.2), Synthesegas (Kapitel 8.1) und Methan (Kapitel 8.3.2) relevant und proportional zur benötigten Menge.

Zum Recycling von Materialien finden sich in den vorliegenden Studien keine Aussagen, es ist jedoch anzunehmen, dass verwendete Katalysatormetalle (Chrom, Kupfer, Zink, Aluminium) entsprechend dem derzeitigen Stand der Technik aufbereitet und wiederverwendet bzw. in den Rohstoffkreislauf zurückgeführt werden können.

Direkte und indirekte Emissionen

Beim Referenzverfahren wird das Synthesegas üblicherweise durch Dampfpreformierung von Methan gewonnen. Die THG-Emissionen dieser Vorkette aus der Förderung und Aufbereitung von Erdgas und die prozessbedingten CO₂-Emissionen der Dampfpreformierung von Methan sind eine wesentliche Triebkraft nach klimaschonenden Alternativverfahren für die Methanolherstellung zu streben. Diese THG-Emissionen entfallen bei der Herstellung aus CO₂ und H₂ aus Wasserelektrolyse.

Direkte Emissionen entstehen bei der Direktsynthese vor allem aus der Verbrennung von Purgegasen und Nebenprodukten, welche im Reaktor entstehen und aus den entsprechenden

Abwässern der Destillation, welche in Aufbereitungsanlagen geklärt werden müssen. Diese unterscheiden sich jedoch kaum von den Emissionen, welche bei der herkömmlichen Methanolsynthese entstehen. Quantitative Angaben zu direkten Emissionen sowie deren Art sind nicht vorhanden.

Maßgeblich für indirekte Emissionen bei strombasierten Synthesepfaden mit Wasserstoff aus der Elektrolyse ist die Herkunft des verwendeten Stroms. Entlastungen in nahezu allen Umweltwirkungskategorien sind dabei nur durch den Einsatz von EE-Strom zu erreichen. Dabei dominiert der Anteil der strombedingten Emissionen aus der Elektrolyse entlang der gesamten Wertschöpfungskette. Zusätzliche THG-Emissionen werden dabei durch den Anlagenbau der Elektrolyseure (und den Einsatz von Direct Air Capture (DAC)-Anlagen bei einer CO₂-Abscheidung aus der Umgebungsluft) verursacht. Die Bandbreite des Treibhauspotenzials (GWP₁₀₀) für strombasiertes MeOH verschiedener Synthesepfade in (Liebich et al. 2020) liegt bei 20–150 g CO₂-Äq. / MJ MeOH (0,4–2,9 kg CO₂-Äq. / kg MeOH) bei Nutzung von EE-Strom, der Referenzwert liegt bei 89 g CO₂-Äq. / MJ MeOH. Die Nutzung von EE-Strom führt durch den Mehrbedarf an Infrastruktur allerdings zu höheren Emissionen in den Umweltwirkungskategorien Versauerung und Eutrophierung. Ähnliche Aussagen werden auch in (Rosental et al. 2020) getroffen.

Wird Biomasse als Feedstock verwendet, so sind Emissionen vor allem davon abhängig, ob es sich um Primärrohstoffe handelt oder Reststoffe verwendet werden. Primärrohstoffe tragen zu einem erhöhten Flächenfußabdruck bei, zumal THG-Emissionen aus intensiver Landwirtschaft, Überdüngung und Landnutzungsänderungen berücksichtigt werden müssen. Diese werden jedoch auch von der durch Photosynthese gebundenen CO₂-Menge kompensiert, wobei auf Produktebene rechnerisch kurzzeitig negative Emissionen auftreten können (wird die im Produkt gespeicherte CO₂-Menge berücksichtigt, welche am Lebensende des Produktes durch Verbrennung wieder freigesetzt wird, so werden die Emissionen nicht negativ). Die Verwendung von Reststoffen in der Methanolsynthese übernimmt dagegen keine Lasten der Vorkette und führt somit zu deutlich geringeren THG-Emissionen. Allerdings wird in dieser Prozesskette auch keine CO₂-Aufnahme berücksichtigt. Die Bandbreite des Treibhauspotenzials (GWP₁₀₀) in (Liebich et al. 2020) für biobasiertes MeOH verschiedener Synthesepfade liegt bei 7–45 g CO₂-Äq. / MJ MeOH (0,1–0,9 kg CO₂-Äq. / kg MeOH) und damit deutlich unter dem Referenzwert von 89 g CO₂-Äq. / MJ MeOH.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zu Abfällen der Methanolsynthese aus CO₂ sind keine Informationen bekannt. Die hohen Umsätze und Selektivitäten führen nicht zur Bildung von ungewünschten Nebenprodukten. Dennoch werden wahrscheinlich kleine Mengen Kohlenstoff auf dem Katalysator abgeschieden, die aus dem Reaktor entfernt werden müssen. Dies kann z. B. durch eine thermische Verwertung durch das Ausbrennen des Katalysators erfolgen, wodurch dieser gleichzeitig reaktiviert wird. Der Wasserbedarf wird in (Pérez-Fortes et al. 2016) mit ca. 26 t / t MeOH angegeben. Ein Großteil dieses Bedarfs lässt sich wahrscheinlich in einem geschlossenen Kreislauf führen, Informationen hierzu liegen nicht vor. Wird der Bedarf allerdings mit dem der herkömmlichen Synthese verglichen (90 t / t MeOH), ist eine Reduktion der Abwassermengen sehr wahrscheinlich.

Energieeinsatz und -effizienz

Das Referenzverfahren ausgehend von Synthesegas (ohne SMR) hat einen elektrischen Energiebedarf von ca. 0,11 kWh / kg MeOH und einen Dampfbedarf von 1,014 MJ / kg MeOH.

Durch die exotherme Reaktion werden 5,154 MJ / kg MeOH Wärme in Form von Dampf freigesetzt (Luyben 2010).

Der Energieeinsatz für die Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ liegt bei 0,6–2,5 MJ / kg MeOH (s. Tabelle 155), hauptsächlich in Form elektrischer Energie zum Betrieb der Pumpen und Kompressoren. Der Einsatz von 0,2 kg H₂ pro kg MeOH entspricht einem Energieeinsatz von 24 MJ LHV bzw. 40–48 MJ in der Elektrolyse. Hinzu kommt der Energiebedarf für die Abscheidung von ca. 1,37–1,45 kg CO₂ / kg MeOH je nach CO₂-Quelle (Kapitel 8.2).

Gleichzeitig kann ein großer Teil der Reaktionswärme als Abwärme zur Dampferzeugung und in Turbinen genutzt werden. Je nach Anlagenkonfiguration können somit 1,4–3,6 MJ / kg MeOH exportiert oder direkt genutzt werden (s. Tabelle 155). Die Synthese aus CO₂ und H₂ ist weniger exotherm und liefert damit weniger Abwärme als die Reaktion aus Synthesegas zu Methanol. Laut (Liebich et al. 2020) liegt die energetische Effizienz der PtX-Methanolsynthese bei 84 % und ist damit sehr hoch.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Verglichen mit der herkömmlichen Methanolsynthese wird der Einsatz von giftigem und brennbarem CO durch die Direktsynthese aus CO₂ gemindert.

8.9.2 Umweltentlastungspotenziale der direkten Methanolsynthese aus H₂ und CO₂

Schwerpunkt Dekarbonisierung / Defossilisierung

Eine vollständige Dekarbonisierung ist für Methanol nicht möglich, da Kohlenstoff benötigt wird. Die Methanolherstellung lässt sich defossilisieren, indem regenerativ gewonnenes CO₂ und Elektrolysewasserstoff eingesetzt werden. Ein höherer Energiebedarf für die Produktion von CO₂ und Wasserstoff wäre die Folge. Nicht fossiles Methanol ist die Basis für viele weitere Wertschöpfungsketten, z. B. MTO und MTA.

Umweltentlastungspotenziale

Tabelle 160: Zusammenfassende Bewertung der Umweltentlastungspotenziale der Methanolsynthese.

Referenzen für die Bewertungen sind die Kapitel 8.9, 8.9.1.5 und 8.9.2.

Kategorie	Aspekte	Bewertung
Rohstoffe	CO ₂	Umweltbelastungspotenzial durch zusätzliche Aufwendungen zur Gewinnung von CO ₂ als Rohstoff. Insbesondere Energiebedarf für DAC. Bedarf 1,37 kg CO ₂ / kg MeOH.
	Wasserstoff	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von Wasserstoff anstelle von Methan aus Erdgas als Rohstoff und Energieträger. Bedarf 0,19 kg H ₂ / kg MeOH.
Emissionen	Treibhausgase	Umweltentlastungspotenzial durch Reduktion von THG-Emissionen, vor allem in der Vorkette gegenüber der Förderung von fossilen Rohstoffen wie Erdgas für die Erzeugung von Synthesegas. Vermeidung von CO ₂ aus der Dampfreformierung durch Wasser-Gas-Shift.
Abfälle	Abfälle	Keine Informationen zu Umweltentlastungspotenzial durch Reduktion von Abfällen.
Energiebedarf	Strom	Umweltentlastungspotenzial durch Einsatz von regenerativem Strom. Geringer Strombedarf und hohe Effizienz. Aber Energieverluste in der Vorkette durch geringere Effizienz bei Wasserelektrolyse und CO ₂ -Abscheidung.
	Wärme	Umweltentlastungspotenzial durch Nutzung von Abwärme aus der Reaktion. Kein Wärmebedarf für die Synthese.

Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

8.9.3 Bewertung nach IER Anhang III

Die Bewertung der PtX-Methanolsynthese erfolgt gegenüber der konventionellen Synthese aus Synthesegas als Referenztechnik und ist in Tabelle 161 zusammengefasst.

Zum Einsatz abfallarmer Technik liegen keine Informationen vor. Da nicht von Änderungen ausgegangen wird, erfolgt die Bewertung neutral. Im Hintergrundsystem besteht die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung für CO₂ und H₂.

Die Reduktion gefährlicher Stoffe wird positiv bewertet, da kein giftiges CO in der Synthese benötigt wird. Im Hintergrundsystem besteht ebenfalls die Abhängigkeit von der Rohstoffbereitstellung für CO₂ und H₂.

Das Recycling wird neutral bewertet, da hier prinzipiell auf den Stand der Technik zurückgegriffen wird und verbrauchte Katalysatoren recycelt werden können.









Der Punkt vergleichbare Verfahren wird positiv bewertet, da die Technik bereits weit entwickelt und an die Referenztechnik angelehnt ist. Große Technikfortschritte sind aufgrund der weiten Entwicklung jedoch nicht mehr zu erwarten, weshalb eine neutrale Bewertung erfolgt.

Zur Art und Menge von direkten Emissionen liegen bisher keine Informationen vor, Unterschiede werden nicht erwartet. Im Hintergrundsystem herrscht eine starke Abhängigkeit der jeweiligen Rohstoff-Bereitstellungspfade sowie eine Stromabhängigkeit. Bei der Nutzung von EE-Strom können Emissionen von schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffen in der Vorkette der Infrastrukturmaterialien zu potenziell höheren Umweltbelastungen führen.

Prinzipiell hat die Methanolsynthese aus CO₂ die Möglichkeit erneuerbare Ressourcen sowie CO₂ aus der Luft zu nutzen, die Bewertung der Rohstoffbasis erfolgt positiv. Die Synthese aus CO₂ hat einen deutlich niedrigeren Kühlwasserbedarf, welcher positiv bewertet wird und eine Effizienz über 80 %, welche ebenfalls positiv bewertet wird. Im Vergleich der Referenzsynthese mit der Synthese aus CO₂ liegt der Energiebedarf ähnlich hoch (1,1 MJ / kg MeOH bei Referenz gegenüber 0,6–2,5 MJ / kg MeOH), es wird bei der Synthese aus CO₂ jedoch weniger Energie exportiert (1,4–3,6 MJ / kg MeOH gegenüber 5,1 MJ / kg MeOH). Im Hintergrundsystem hängt die Bewertung von der jeweiligen Rohstoffbasis ab.

Unfälle und Risiken können durch die Vermeidung von CO reduziert werden, weshalb eine positive Bewertung erfolgt.

Tabelle 161: Bewertung nach IER Anhang III – Methanol.

Chemikalie: Methanol		Klassische Methanolsynthese	Direkte Methanol-Synthese aus CO ₂ (Power-to-Methanol)	
		Kapitel 8.9	Kapitel 8.9.1	
1. Abfallarme Technik	Vordergrundsystem	Keine Informationen		Keine Informationen, Keine Änderungen erwartet
	Hintergrundsystem	Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe)		Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂
2. Gefährliche Stoffe	Vordergrundsystem	CO sehr giftig Methanol und H ₂ brennbar bzw. explosiv	 	CO ₂ ungiftig Methanol und H ₂ brennbar bzw. explosiv
	Hintergrundsystem	Methan brennbar/explosiv Abfälle der Erdgasförderung (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methanschlupf, Amine für Entschwefelung		Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂
3. Recycling	Vordergrundsystem	Katalysatoren recycelbar Abfälle thermisch verwertbar		Katalysatoren recycelbar Abfälle thermisch verwertbar
4. Vergleichbare Verfahren	Vordergrundsystem	-		Angelehnt an Referenztechnik, hohes TRL 7–9
5. Technikfortschritte	Vordergrundsystem	-		Weit entwickelte Technik, wenige Fortschritte zu erwarten
6. Art / Auswirkungen von Emissionen	Vordergrundsystem	Emissionen in Luft und Wasser durch Verbrennung von Purge-Gasen und organischen Rückständen der Destillation	  	Bei Nutzung von CO ₂ aus der Luft teilweise negative THG-Emissionen möglich Emissionen in Luft und Wasser durch Verbrennung von Purge-Gasen und organischen Rückständen der Destillation Keine Informationen zu direkten Emissionen
	Hintergrundsystem	Emissionen durch Venting und Abfackeln von Gasen Mit Erdgasförderung und Aufbereitung verbundene Emissionen (Quecksilber, Arsen, natürliche radioaktive Stoffe), Methan Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoff Synthesegas (CO/CO ₂ aus SMR)	 	Stark energieabhängig Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂ Höhere Emissionen in Kategorien Versauerung und Eutrophierung
9. Rohstoffe / Wasser / Energieeffizienz	Vordergrundsystem	Nutzt fossile Rohstoffe CO und H ₂ Hoher Kühlwasserbedarf Energie wird aus Reaktionswärme gedeckt und exportiert	  	H ₂ und CO ₂ als Rohstoffe auf erneuerbarer Basis Geringerer Kühlwasserbedarf Energie wird aus Reaktionswärme gedeckt und exportiert, Effizienz >80 %
	Hintergrundsystem	Erdgas (fossil), evtl. Kühlwasserbedarf, Energie aus Methan gedeckt	 	Abhängig von verwendeten Techniken für Rohstoffe: Wasserstoff, CO ₂
11. Unfälle / Risiken minimieren	Vordergrundsystem	Exposition gefährlicher Stoffe		Exposition gefährlicher Stoffe, kein giftiges CO

8.9.4 Weitere Synthesen

8.9.4.1 Selektive Methanoxidation (TRL 1–2)

Eine Möglichkeit der Methanolsynthese ist die sogenannte Methan-zu-Methanol-Reaktion, bei der Methan direkt zu Methanol oxidiert wird – oftmals auch als „Dream Reaction“ bezeichnet. Die Schwierigkeit besteht in der Aktivierung der sehr stabilen C–H-Bindung des Methanmoleküls (Bindungsenergie 440 kJ / mol), während die weitere Oxidation des entstehenden Methanols mit einer geringeren Bindungsstärke zu Formaldehyd, Ameisensäure und CO₂ unterdrückt werden muss. Obwohl in der Vergangenheit viele verschiedene Systeme untersucht wurden, zeigte eine kritische Analyse von (Ravi et al. 2017), dass keiner der entwickelten homogenen und heterogenen Katalysatoren dazu in der Lage ist eine ausreichend hohe Selektivität zu Methanol zu erzielen. Katalysatorsysteme auf Basis von Kupfer und Zeolithen ermöglichen beispielsweise eine Konversion zu Methanol (Groothaert et al. 2005), allerdings werden die für einen industriellen Prozess benötigten Anforderungen an Selektivität, Aktivität, Katalysatorverbrauch und Produktkonzentration nicht erfüllt (Lange et al. 2019).

9 Allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen

Neben den bisher genannten alternativen Techniken zur Herstellung bestimmter organischer und anorganischer Chemikalien existieren sowohl bereits genannte sowie noch nicht genannte Techniken und Ansätze, die mehr allgemeiner Natur sind. Diese Techniken und Ansätze waren nicht Schwerpunkt dieser Studie, daher war die Recherche dazu begrenzt. Im weitesten Sinne ist eine „Technik“ ein auf eine bestimmte Art und Weise festgelegtes Vorgehen, eine Methode zur Bewältigung einer Aufgabe – oder in diesem Fall einem Prozess(schritt). Daher lassen sich weitere allgemeine Techniken beschreiben, die nicht nur einem, sondern vielen Verfahren zugeordnet werden und auf die, auf Basis der bereits oben genannten Studien, besonders detailliert eingegangen wird. Diese können als „Baukasten“ der chemischen Synthese verstanden werden. Die Betrachtung der Umweltaspekte erfolgt dabei ebenfalls nur allgemein und nicht auf spezielle Prozesse bezogen. Angaben zu Emissionen und der Reduktion von Abfällen etc. erfolgen aus Sicht der Lebenszyklusanalyse sofern genügend Informationen vorliegen.

9.1 Biomassenutzung / Weiße Biotechnologie

Die Nutzung von Biomasse stellt einen zentralen Ansatz für die Vermeidung von fossilen Rohstoffen wie Kohle, Öl und Gas in der chemischen Industrie dar und ermöglicht eine Reduktion der damit verbundenen fossilen CO₂-Emissionen. Durch die Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre durch Photosynthese während der Wachstumsphase binden Pflanzen diesen als Kohlenstoff in verschiedenen Formen innerhalb ihrer Zellen. Im Gegensatz zu den endlichen fossilen Kohlenstoffträgern ist Biomasse regenerativ, weil Pflanzen nachwachsen. Die Biomasse sollte nachhaltig sein.⁶⁸

Viele Verfahren nutzen bereits natürliche Rohstoffe zur Erzeugung von Chemikalien, welche stofflich oder energetisch weiterverarbeitet werden. Eines der bereits genannten Beispiele ist die Erzeugung von Biogas als ein Gemisch aus Methan und CO₂, deren Bestandteile durch eine Abscheidung bzw. Wäsche voneinander getrennt und so separat weiterverarbeitet werden können (Kapitel 8.2.1). Ein Großteil der aus Biomasse gewonnenen Naturstoffe wird in der Lebensmittelindustrie sowie in der Kosmetik- und Pharmaindustrie genutzt, beispielsweise als Aromen, Duftstoffe und natürliche Wirkstoffe. Die schier unendliche Bandbreite der in der Natur vorkommenden organischen Stoffe spiegelt dabei auch die Vielfalt der dort verwendeten Chemikalien wieder. In der chemischen Industrie sind (mengenmäßig) größtenteils sogenannte „Plattformchemikalien“⁶⁹ im Einsatz – einige wenige Grundbausteine, die in großen Mengen benötigt werden. Ein Unterschied zu dem aus Erdöl gewonnenen Chemierohstoff Naphtha ist z. B. der Gehalt an Heteroatomen in Biomasse. Die Herausforderung für eine chemische Wertschöpfung besteht darin, aus der vielfältigen und heterogenen Biomasse geeignete Grundbausteine für die industrielle Synthese von Chemikalien zu schaffen sowie Feinchemikalien auf effizientem Weg aus geeigneten Feedstocks zu gewinnen.

Biotechnologische Verfahren sind eine Kombination aus industriellen oder technischen Prozessen mit biologischen Komponenten. Dazu gehören Enzyme, Zellen oder auch ganze Mikroorganismen wie Hefen und Bakterien. Die Biokonversion oder Biokatalyse von und zu Chemikalien greift dabei zunehmend auf molekularbiologische, genetische und gentechnische

⁶⁸ Eine genauere Betrachtung der Nachhaltigkeit von Biomasse und verfügbarer Biomassepotenziale wurde in Kapitel 6.7.2 vorgenommen.

⁶⁹ Nutzungsmöglichkeiten biomassebasierter alternativer Feedstocks für Steamcracker zur Herstellung von Olefinen und Aromaten wurden in einigen Unterkapiteln der Kapitel 6.5 und 6.7 ausführlich betrachtet.

Entwicklungen zurück, mit deren Hilfe die biologischen Komponenten effizienter in die technischen Prozesse eingegliedert werden. Zur Herstellung verschiedener Chemikalien wurden bereits einige biotechnologische Verfahren beschrieben.

9.1.1 Arten von Biomasse

Biomasse ist ein weitläufiger Begriff, der praktisch alle organischen Lebensformen umfasst. Diese kann verschieden klassifiziert werden, beispielsweise in Holz und hölzerne Biomasse, krautige Biomasse, aquatische Biomasse, tierische und menschliche Biomasse sowie deren Ausscheidungen (Tursi 2019). Wesentliche LCA-Daten zur Bereitstellung von Biomasse wie Energiebedarfe, Anbauflächen, Transportdistanzen etc. sind in der Studie von (Liebich et al. 2020) aufgeführt und zusammengefasst und werden hier nicht detailliert beschrieben. Dort betrachtete Biomassequellen sind: Waldrestholz, Gülle, Stroh, Bioabfall, Altholz, Silomais, Kurzumtriebsplantagen und Miscanthus, welche allgemein in Anbau- und Abfallbiomasse unterschieden werden können und daher verschiedene ökologische Lasten mit sich bringen.

Für die Verarbeitung und Nutzung auf stofflicher Ebene ist eine Unterteilung auf Basis der chemischen Komponenten von größerer Relevanz, da diese bereits einen Hinweis auf potenzielle Anwendungen geben kann. Die Zusammensetzung von Biomasse variiert dabei stark, ein Überblick ist in einem aktuellen Review von (Tursi 2019) gegeben:

Zellulose

Zellulose ist ein lineares Polymer (Polysaccharid), das aus mehreren hundert bis zu 10.000 Einheiten des Zuckers β -D-Glucose (allg. Summenformel $C_6H_{12}O_6$) aufgebaut ist. Sie ist eine der am häufigsten vorkommenden Komponenten, Hauptbestandteil von Zellwänden, Holz (50 %) und Baumwollfasern (90 %). Zellulose bildet stabile Wasserstoffbrückenbindungen aus und ist daher äußerst rigide. Verwendung findet sie u. a. für Fasern in der Papier- und Chemieindustrie (Tursi 2019).

Hemizellulose

Hemizellulose ist ein weiterer wichtiger Bestandteil von Zellwänden und besteht aus verschiedenen verzweigten Polysacchariden, welche an die Oberfläche der Zellulosefasern gebunden sind. An die einzelnen Zuckereinheiten binden viele weitere Substituenten in diverser Zusammensetzung, abhängig von der Pflanze und der jeweiligen Struktur der Hemizellulose. Die thermische Zersetzung setzt bei 180–350 °C ein und produziert ein nicht kondensierbares Gas, Kohle und eine Reihe an Ketonen, Aldehyden, Säuren und Furanen. Bestandteile sind vorwiegend Zucker mit fünf Kohlenstoffatomen (Xylose und Arabinose) und sechs Kohlenstoffatomen (Glucose, Galactose, Mannose und Rhamnose), die – wiederum untereinander verknüpft – verschiedene Untereinheiten der Hemizellulose mit einem Molekulargewicht von bis zu 30.000 u bilden (Tursi 2019).

Lignin

Lignin fungiert als Bindemittel zwischen den Zellulosefasern einer Pflanze und stärkt die Struktur und Widerstandsfähigkeit der Zellen. Je nach Alter und Art der Pflanze variiert der Lignin-Anteil von 10–12 % für Jungpflanzen, bis hin zu 25–30 % im Durchschnitt oder sogar 50 % für sehr hartes Ebenholz. Die Bezeichnung Lignin beschreibt im Ganzen ein amorphes, dreidimensionales aromatisches Polymer aus verschiedenen verknüpften Phenylpropan-Einheiten. Aufgrund des hohen Anteils polarer Hydroxidgruppen bildet Lignin starke intra- und intermolekulare Wechselwirkungen aus, die es außer in alkalischer Lösung schwer löslich machen. Durch Kondensationsreaktionen erfolgt eine Aufspaltung in lösliches und unlösliches

Lignin. Die Temperatur zum Aufweichen von trockenem Lignin liegt bei 127–129 °C mit steigender Tendenz bei wachsendem Molekulargewicht. Wasser hingegen wirkt als Weichmacher und führt mit steigendem Gehalt zu einer Verringerung der Aufweich-Temperatur. Alleine in der Zellstoff- und Papierindustrie wurden im letzten Jahrzehnt ca. 50 Mt Lignin weltweit produziert, von denen jedoch nur 1 Mt zu höherwertigen Stoffen weiterverarbeitet wurden. Der Rest wurde der thermischen Verwertung zugeführt, da Lignin zudem einen höheren Brennwert aufweist als lignozellulose-basierte Biomasse (Tursi 2019).

Für die Verarbeitung von Lignin zur Wertschöpfung jenseits der Energiegewinnung wurden bereits verschiedene Verfahren entwickelt und Anwendungen als Dispergenzien, Emulgatoren, Bausteine für die Synthese von Aromaten und biobasierten Polymeren etabliert. Entscheidend bleibt jedoch der Schritt zur Trennung von Lignin und Lignozellulose. Dazu existieren eine Reihe an Verfahren: Dampf-Explosions-, Kraft-, Organosolv-, Soda-, Lignosulfonat-, und ein pyrolytisches Lignin-Verfahren. Alkalische und saure Verfahren sind bisher die Verfahren mit der höchsten Effizienz. Das Lignin kann entweder als Makromolekül verwendet oder durch Depolymerisierung in seine Bestandteile zerlegt und anschließend durch Funktionalisierung, Oxidation oder Reduktion modifiziert werden (Tursi 2019).

Stärke

Hauptenergiespeicher von Pflanzen ist Stärke, die aus zwei Arten von Polysacchariden besteht: Amylose und Amylopektin. Amylose ist ein lineares Polymer aus 500–20.000 miteinander verknüpften α -(1-4)-D-Glucose-Molekülen, das in helikaler Struktur vorliegt. Amylopektin besteht aus demselben Zucker und besitzt neben den 1-4-glycosidischen Bindungen zusätzliche Verzweigungen über 1-6-glycosidische Bindungen. Mit einem Gewicht von 10^7 – 10^8 Dalton (1 Dalton entspricht in etwa der Masse eines Wasserstoffatoms) gehört es zu den größten in der Natur vorkommenden Molekülen (Tursi 2019).

Andere

Neben den hauptsächlich vorkommenden Zuckern können in Biomasse weitere wichtige Substanzen und Verbindungen enthalten sein. Organische Komponenten sind beispielsweise Lipide (2–40 %), Proteine (6–71 %) und bis zu 6 % Nucleinsäuren in einigen Algenarten. In Stroh und Flachs kommen Acetylene (2–4 %) vor, in Pinien, Kiefern, Eukalyptus und Sorghum ist es Uronsäure (1–4 %). Lignozellulose-basierte Pflanzen enthalten zudem geringe Mengen an Pigmenten, Wachsen, Alkaloiden und Terpenen. Auch anorganische Substanzen sind in Spuren enthalten, vorwiegend Metalle wie Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Silicium, Aluminium und Eisen. Weitere Komponenten sind die wasserlöslichen Bestandteile der Salze, also Chloride, Sulfate, Oxalate, Nitrate, Carbonate und weitere anorganische und organische Substanzen. Bei der Trocknung und Verbrennung von Biomasse bei 750 °C werden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in gasförmigen Verbindungen freigesetzt, mineralische Elemente verbleiben als Asche in Form von Oxiden (Tursi 2019).

9.1.2 Möglichkeiten zur Verarbeitung von Biomasse zur Herstellung von Chemikalien und biotechnologische Verfahren

Für die stoffliche Nutzung der Biomasse stehen verschiedene Behandlungsmethoden zur Konversion zur Verfügung. Auf weitere Techniken zur meist notwendigen Vorbehandlung lignozellulose-basierter Biomasse – mechanische, chemische und biologische – wird an dieser Stelle nicht eingegangen, ein Überblick ist ebenfalls in (Tursi 2019) gegeben.

Pyrolyse

Die Pyrolyse ist die partielle Verbrennung von Biomasse in feste (Kohle), flüssige (Bio-Öl) und gasförmige (Pyrolysegas) Bestandteile bei etwa 500 °C unter Ausschluss von Sauerstoff. Bei hohen Temperaturen werden flüchtige Bestandteile aus der festen Masse verdampft und die Gase durch Kondensation weitestgehend verflüssigt. Im ersten Schritt wird die eingehende Biomasse bei 100–120 °C getrocknet, im zweiten Schritt die Destillation von Stickstoff, CO, CO₂, Essigsäure und Methanol bei 275 °C vollzogen. Bei höheren Temperaturen von 280–350 °C finden komplexe exotherme Reaktionen statt, bei denen die schwächeren chemischen Bindungen gebrochen werden. Dabei verdampfen Ketone, Aldehyde, Phenole und Ester, CO, CO₂, Methan, Ethan und Wasserstoff. Die abschließende Entfernung aller restlichen flüchtigen Verbindungen erfolgt bei 350 °C, hauptsächlich Wasserstoff und CO, Kohlenstoff verbleibt als fester Rückstand. Die aus den Gasen kondensierten Flüssigkeiten können im Anschluss weiter aufgetrennt werden. Je nach Prozessführung kann die Zusammensetzung der Produktfraktionen gesteuert werden (Tursi 2019):

- a) Bei 300–500 °C, der ältesten Art der Pyrolyse, wird die Karbonisierung bevorzugt und nur die feste Fraktion gewonnen.
- b) Die konventionelle, langsame Pyrolyse findet bei um die 500 °C statt, in der nacheinander alle drei Fraktionen gewonnen werden.
- c) Die schnelle Pyrolyse bei 500–650 °C führt bei höheren Temperaturen und kürzeren Kontaktzeiten der Gase zu einer größeren Umwandlung von Intermediaten. In Bezug auf die eingesetzte Biomasse werden 70–80 Gew.-% als flüssige Fraktion gewonnen. Generell produziert dieses Verfahren ca. 60 % Bio-Öl, 20 % Kohle und 20 % Pyrolysegas.
- d) Bei über 650 °C erfolgt eine sehr schnelle Pyrolyse mit Kontaktzeiten unterhalb einer Sekunde. Hauptsächlich gewonnen werden Gase mit einer Effizienz von bis zu 80 %.

Lignozellulosebasierte Biomasse kann durch Pyrolyse oder hydrothermale Prozesse verflüssigt werden. Für die Pyrolyse kommen saure Zeolithe, für die hydrothermale Verflüssigung homogene basische Katalysatoren zum Einsatz. Katalytische Verfahren müssen vor allem tolerant gegenüber Sauerstoff sein, der in großen Mengen in Biomasse enthalten ist. Das erzeugte Öl besteht aus einer Mischung vieler hundert monomeren und oligomeren Substanzen, die in Raffinerien in komplexen Aufreinigungsschritten wie der katalytischen Hydrodeoxygenierung, Hydroisomerisierung und dem Hydrocracking weiter umgesetzt und isoliert werden müssen (Filippousi et al. 2020).

Vergasung

Die Vergasung von kohlehaltigen Rohstoffen zur Produktion von Synthesegas (Kapitel 8.1) ist ein weit entwickelter Prozess, das Prinzip einen kohlenstoffhaltigen Feedstock zu vergasen lässt sich ebenso auf Biomasse übertragen. In Abgrenzung zur Pyrolyse werden hier überwiegend gasförmige Produkte gebildet. Die Technik beinhaltet vier Verfahrensschritte (Tursi 2019):

1. Oxidation (exotherm) der Biomasse unter Ausschluss von Sauerstoff in Bezug auf das stöchiometrische Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in der Biomasse. Die ablaufenden Reaktionen sind exotherm und erzeugen einen Teil der nötigen Energie für die weiteren Schritte; Hauptprodukte der Oxidation sind CO, CO₂ und Wasser.
2. Trocknung (endotherm) der Biomasse bei 100–150 °C durch das Verdampfen von Wasser.
3. Pyrolyse (endotherm) der Biomasse bei 600–700 °C zu Wasserstoff, CO, CO₂, Methan, Wasser, Teer und Kohle.

4. Reduktion (endotherm) in der Gas und Kohle aus der Pyrolyse zum Endprodukt Synthesegas reformieren. Dabei ablaufende Reaktionen sind u. a. die Boudouard-Reaktion, Methanisierung und die Wasser-Gas-Shift-Reaktion bei Temperaturen von 800–1.100 °C.

Insgesamt ist der Anteil der endothermen Reaktionen größer als der der exothermen Reaktionen, sodass der Prozess bilanziell Energie benötigt. Die Reduktionstemperatur ist einer der fundamentalen Parameter bezüglich der Komposition und Charakteristik des entstehenden Synthesegases. Je höher die Temperatur, desto höher der Oxidationsgrad der Biomasse und desto geringer die Mengen fester und teerartiger Rückstände.

Die Herausforderung liegt in der Verknüpfung mit anderen Techniken, beispielsweise zur Synthese von Kraftstoffen via Fischer-Tropsch-Synthese (Biomass-to-Liquid, BtL), BtL-Methanolsynthese oder anderen Verfahren (Filippousi et al. 2020).

Verflüssigung

Die Biomasse-Verflüssigung zielt auf die Gewinnung eines Produktes mit einem hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, vornehmlich Öl. Basierend auf den Rohmaterialien werden zwei Prozesse unterschieden: Lignozellulose-basierte (Trockenbiomasse) und Algen-basierte (Feuchtbiomasse). In beiden Verfahren muss das Rohmaterial vorbehandelt, also z. B. von hölzernen Rückständen befreit und in eine stabile Suspension überführt werden, da die Verflüssigung in wässriger Phase abläuft. Die am häufigsten eingesetzte Technik basiert auf Lignozellulose als Rohstoff, welche für 15 Minuten bei 350 °C und 150 bar behandelt wird. Unter diesen Bedingungen findet eine spontane Phasentrennung statt, in der CO₂, feste Reststoffe, ein Rohöl und eine wässrige Phase entstehen. Die entstehenden Feststoffe können als Heizstoffe oder Dünger verwendet werden, das Rohöl wird in einer Aufbereitungsanlage für die entsprechenden qualitativen Anforderungen in der Nutzung aufgewertet (Tursi 2019).

Aufwertung von Lignozellulose

Lignozellulose kann über Hydrolyseprozesse in Lignin, Zellulose und Hemizellulose fraktioniert und die einzelnen Fraktionen zu Chemikalien umgesetzt werden. Die Umsetzung von Lignin ist aufgrund seiner komplexen chemischen Struktur und der Reaktivität besonders anspruchsvoll. Verfahren, welche die oligomere Struktur des Lignins bewahren sind deutlich höher entwickelt als die Depolymerisierung von Lignin (Filippousi et al. 2020).

Anaerobe Vergärung

Die anaerobe Vergärung von Biomasse verläuft in vier Verfahrensschritten, an dessen Ende als Hauptprodukt Methan entsteht. Dabei wird eine Reihe chemischer Reaktionen durchlaufen, welche von Bakterien in sauerstofffreier Umgebung ermöglicht werden. Diese verarbeiten die komplexen Bestandteile der Biomasse zunächst in ihre monomeren Bestandteile (die prinzipiell auch Zielprodukte sein können) und dann durch enzymatische Reaktionen weiter hin zum entsprechenden Zielprodukt Methan und CO₂.

1. Hydrolyse der Polymere, Fette, Proteine etc. durch Bakterien in einfache Bestandteile wie Zucker, Fettsäuren und Aminosäuren.
2. Acidogenese mit fermentierenden Bakterien, welche die monomeren Einheiten in kleinere Moleküle zersetzen, z. B. Ammoniak, CO₂, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Alkohole, und volatile Fett- und Carbonsäuren.
3. Acetogenese mit Mikroorganismen, die auf Basis der vorigen Produkte Essigsäure, CO₂ und Wasserstoff herstellen.
4. Methanogenese als anaerobe Vergärung der vorigen Produkte zu Methan.

Das erzeugte Biogas hat einen Energiegehalt, der etwa 20–40 % geringer ist, als der des Ausgangsmaterials und wird aus Gründen der Nutzungseffizienz vorwiegend aus organischen Reststoffen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 80–90 % produziert. Die Gesamteffizienz des Verfahrens liegt bei etwa 21 % (Tursi 2019).

Fermentation

Die Fermentation ist ebenfalls eine Reihe biochemischer Reaktionen, bei denen vornehmlich Hefen unter Ausschluss von Sauerstoff Einfachzucker (Hexosen und Pentosen) in Ethanol und CO₂ umwandeln. Als Rohstoffe dienen Zucker, Stärke und Substrate auf Basis von Lignozellulose. 100 g Zucker liefern dabei theoretisch bis zu 51 g Ethanol. Weitere Stoffe wie Glycerin und Carbonsäuren können als Nebenprodukte entstehen, die Qualität und Ausbeute des Prozesses hängt von vielen Faktoren wie dem Substrat, der Temperatur, dem pH-Wert, Hefekultur und Fermentationszeit ab. Für ein entsprechend hochwertiges Produkt muss das gewonnene Ethanol anschließend destilliert und von Wasser befreit werden (Tursi 2019).

Veresterung / Umesterung

In Biomasse enthaltene Fette werden auch als Triglyceride bezeichnet und bestehen aus Glycerin und (drei) Fettsäuren. Nach der Extraktion werden die Ester in alkalischer Lösung bei 50–70 °C aufgespalten, in ihre Bestandteile zerlegt und ggf. mit kurzkettigen Alkoholen (Methanol oder Ethanol) zu Methyl- oder Ethylestern verarbeitet. Als Nebenprodukt entsteht Glycerin. Dieses Verfahren ist vor allem in der Produktion von Biokraftstoffen üblich, da Glycerin und Triglyceride stark viskos und deshalb nicht als Kraftstoffe geeignet sind. Nach einer anschließenden Trennung durch destillative Verfahren und Wäschen können die Produkte getrocknet und der weiteren Nutzung zugänglich gemacht werden (Tursi 2019).

Biotechnologische Verfahrensvarianten

In (Sunrise 2019) wurden bereits zwei Techniken zur Erzeugung von Wasserstoff und Ammoniak genannt. Für die Wasserstoffsynthese werden Mikroorganismen (grüne Algen oder Cyanobakterien) in Kombination mit photokatalytischen Systemen genutzt, die mit Sonnenlicht in transparenten Beutelsystemen betrieben werden (Kapitel 3.4.4). Die mikrobielle Synthese von Ammoniak erfolgt über photoautotrophe Bakterien (Cyanobakterien), die Stickstoff aus der Luft über ein Nitrogenase-Enzym fixieren können (Kapitel 4.3.3). Weitere allgemein beschriebene Verfahren setzen auf die Produktion von Chemikalien auf Basis von Sonnenlicht, Wasser und CO₂ durch verschiedene Mikroorganismen. Dies können natürliche oder auch modifizierte Organismen sein, als Produkte kommen Wachse, Ester, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffe und viele weitere Produkte in Frage. Eine Kultivierung der Organismen in Photobioreaktoren sowie Feststoffproduktionsplattformen in Form von künstlichen Biofilmen ist ebenso denkbar wie hybride Konzepte mit anorganischen Photoelektroden, welche die aus Sonnenlicht gewonnenen Elektronen auf die Organismen übertragen.

Die Studie von (Norskov et al. 2019) sieht insbesondere die biochemische Umwandlung von Synthesegas zu großvolumigen Chemikalien durch Fermentation vor, da diese eine höhere Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie Stickstoff und Schwefel als die herkömmlichen Verfahren besitzen. Natürliche acetogene Bakterien sind in der Lage Acetat, Ethanol, 2,3-Butandiol sowie zum Teil Butyrat, Butanol, Hexanol und Capronsäure herzustellen. Zur Ausweitung des Produktspektrums werden zusätzlich modifizierte Bakterien (Bioengineering) und hybride Systeme ähnlich der Sunrise Studie beschrieben.

In (Bazzanella und Ausfelder 2017) wird die Fermentation von Synthesegas zur Herstellung von Butanol bzw. Hexanol angeführt. Der Prozess beruht auf einer von Siemens, Evonik und Covestro entwickelten Anlage zur Herstellung von Synthesegas durch CO₂-Elektrolyse (Kapitel

8.1.1) und der Kopplung mit einer Fermentationsanlage. Die Technik wird im Rahmen des Kopernikus P2X-Projektes entwickelt und die prinzipielle Funktionsweise wurde von (Haas et al. 2018) demonstriert.

Darüber hinaus werden in der SusChem SIRA Studie (Filippousi et al. 2020) weitere mit biotechnologischen Verfahren verknüpfte Techniken genannt. Diese im Detail zu beschreiben, übersteigt allerdings den Umfang der Studie, daher sind die Techniken an dieser Stelle nur kurz aufgeführt:

Modifikation von Enzymen und Mikroorganismen (*in silico* und *in vitro*)

- ▶ Mikrobielle Wirte, die tolerant gegenüber extremen Umgebungen sind
- ▶ Kombination von metabolischem- und Prozess-Engineering
- ▶ In vitro synthetische Biologie

Bioprozess-Entwicklung (Upstream & Downstream)

- ▶ Kontinuierliche Bioprozesse
- ▶ Fermentation mit Gas-Substraten
- ▶ Verstärkte Industrialisierung durch Prozess-Intensivierung
- ▶ Prozess-Intensivierung der Biogasproduktion zur besseren Abfallverwertung

Bioprozess-Entwicklung (Aufwertung von Biomasse und Abfall)

- ▶ Aufwertung pflanzenbasierter Rohstoffe für hochqualitativen Fleischersatz
- ▶ Fortschrittliche Prozesse und Messtechniken für spezielle Kohlenhydrate und Lipide
- ▶ Neue Produkte für nachhaltige Land-, Wald- und Meereswirtschaft

9.1.3 Herstellbare Chemikalien und Polymere

Biomasse ist ein komplexes Gemisch vieler verschiedener Stoffe, die sich entweder separat extrahieren oder durch die beschriebenen Verfahren in weitere Chemikalien umwandeln lassen. Bisher erwähnte Produkte sind verschiedene Zucker (Pentosen und Hexosen) aus Zellulose, Hemizellulose und Stärke; Lipide, Fette, Aminosäuren und Nukleinsäuren sowie anorganische Mineralien aus anderen Bestandteilen; Synthesegase, Öle und Kohle aus Pyrolyse-, Vergasungs- und Verflüssigungsprozessen; Methan, Methanol, Ethanol und CO₂ aus Vergärung und Fermentation; sowie Glycerin und Fettsäureester aus der Umesterung für die Herstellung von Biokraftstoffen. Biotechnisch herstellbare Chemikalien (teilweise zukünftig) sind Wasserstoff und Ammoniak, Butanol und Hexanol sowie Wachse, Ester, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffe und viele weitere Produkte wie Acetat, 2,3-Butandiol sowie zum Teil Butyrat, Butanol, Hexanol und Capronsäure (de Jong et al. 2020).

Insbesondere Lignin stellt an dieser Stelle noch einen interessanten Baustein dar, da dieses einen hohen Gehalt aromatischer Verbindungen aufweist. Je nach Verarbeitungsverfahren und Produktzusammensetzung sind verschiedene Anwendungsfelder denkbar. Hauptprodukte in drei Gruppen sind bislang Energieträger, Makromoleküle und Aromaten. Vor allem in (ICCA 2019) wird die besondere Rolle von biobasierten Chemikalien als Bausteine für nachhaltige chemische Produkte angesehen. Die Synthese von Aromaten (BTX) als wichtige chemische Zwischenprodukte aus Bioethanol ist eine dieser Routen und soll die Abhängigkeit von Erdöl als

Rohstoff mindern. Der katalytische Umsatz von Ethanol zu Aromaten im Labor liegt bereits bei 97 %. Wichtig sind auch Katalysatoren für die Verflüssigung von Biomasse, das Aufwerten von Lignozellulose und die Erzeugung von Synthesegas aus Biomasse (siehe Kapitel 9.1.2).

Ein breiterer Überblick über weitere biobasierte Chemikalien ist in der IEA Bioenergy Studie von (de Jong et al. 2020) gegeben. Biobasierte Chemikalien mit einer globalen Produktionskapazität von mehr als 1.000 kt im Jahr sind z. B. Ethanol (80.800 kt / a), Glycerin (1.500 kt/ a), Lysin (1.100 kt / a), Sorbitol (1.800 kt / a) und Zitronensäure (2.000 kt/ a).

9.1.4 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Weitere Verfahren zur Produktion von Chemikalien basierend auf Biomasse sind in verschiedenen Studien genannt und werden hier aufgeführt. Viele biotechnologische Verfahren sind ebenfalls seit langem etabliert und auf einem hohen Entwicklungsstand (TRL 9) (UBA 2006). Dies trifft z. B. auf Stoffe wie Vitamine oder pharmazeutische Produkte zu.

Biomethanol/-ethanol (TRL 5–9)

Biomethanol lässt sich aus Biomasse basierend auf Holz, Zucker oder Stärke herstellen. Prozessschritte sind die Trocknung und Vergasung des Feedstocks, eine Gasreinigung, Reformierung, Wassergas-Shift-Reaktion und anschließende Methanolsynthese aus Synthesegas. Das Verfahren befindet sich bei TRL 6–7 und wird von VärmslandMetanol AB in Hagfors, Schweden betrieben (Bazzanella und Ausfelder 2017; Geres et al. 2019).

Die Produktion von Bioethanol aus zuckerhaltiger Biomasse durch Fermentation und anschließender Destillation ist Stand der Technik (TRL 7–9). Als Schritte zur Vorbehandlung gelten die Extraktion von Zucker mit Hilfe von Wärme aus Zuckerrüben oder durch Hydrolyse aus Mais und Getreide. Für Lignozellulose kommen Dampf-Explosions-Verfahren zum Einsatz, bei denen ein kurzer Kontakt mit Dampf bei sehr hohem Druck und Temperaturen und eine anschließende schnelle Dekompression erfolgt. Alternativ werden superkritisches CO₂ als Extraktionsmittel und eine enzymatische Zuckerspaltung angewendet. Die Fermentation mit herkömmlichen Hefen liefert bis zu 12 % Ethanol, durch Destillation wird eine Konzentration von 96 % Ethanol erreicht (Bazzanella und Ausfelder 2017). Laut (de Jong et al. 2020) beträgt die globale Produktionskapazität für Bioethanol bereits 80.800 kt / a.

Biomasseverflüssigung (TRL 3–5)

Die Verflüssigung von Biomasse mit Feststoffkatalysatoren und Ölaufbereitung befindet sich aktuell in der Demonstrationsphase, Beispiele für eine spezifische Anlage werden nicht genannt. Bis 2030 sind weitere Demonstrationsprojekte nötig, um ein TRL von 7–9 zu erreichen (Filippousi et al. 2020).

Aufwertung von Lignozellulose (TRL 2–6)

Der Stand der Entwicklung hängt im Einzelnen vom Anwendungsfeld der jeweiligen Technik ab. Die katalytische Aufwertung von fraktionierter Lignozellulose basierend auf der Dehydrierung von Zuckern über festen acidischen Katalysatoren liegt bei TRL 4–5, Demonstrationsprojekte sind nötig, um bis 2030 TRL 7–8 zu erreichen. Die Konversion von Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF) durch katalytische Hydrierung und Oxidation ist bei TRL 2–3 mit einem Entwicklungspotenzial zu TRL 6–8 bis 2030. Die katalytische Umsetzung von Zuckern zu Monomeren liegt bei TRL 4–6 mit einem Entwicklungspotenzial zu TRL >7 bis 2030 (Filippousi et al. 2020).

Synthesegas aus Biomasse (TRL 4–5)

BtL-Syntheserouten befinden sich noch in der Demonstrationsphase, weitere Projekte sind nötig, um TRL 5–6 bis zum Jahr 2030 zu erreichen (Filippousi et al. 2020).

Bioethylen/-propylen (TRL 6–9)

Bioethylen kann durch Dehydratisierung von Ethanol über Alumina-Silica-Katalysatoren bei 300 °C hergestellt werden und liegt bei TRL 8–9. In Europa wurde 2014 ein Projekt von Axens, Total und IFP Energies Nouvelles angekündigt, weltweit größter Produzent von Bioethylen ist Brasilien (Bazzanella und Ausfelder 2017; IEA 2018).

Durch einen zusätzlichen Schritt kann die Synthese von Biopropylen als Erweiterung der Bioethylen-Route verstanden werden. Es erfolgt eine Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten, dann eine Isomerisierung zu 2-Buten und abschließend die Metathese mit Ethylen zu Propylen (TRL 6–7, Braskem, Brasilien). Alternativ ist eine Biomassevergasung zu Methanol mit anschließender MTO-Synthese (Kapitel 6.2.1) möglich (Bazzanella und Ausfelder 2017).

Aromaten (TRL 6–7)

Aromaten können ebenfalls über Biomassevergasung, Reformierung, WGS, MeOH-Synthese und MTA hergestellt werden, das TRL liegt bei 6–7. Routen über Lignin waren bislang nicht sonderlich erfolgreich. Die schnelle Pyrolyse von Lignozellulose wird von Anellotech in Kooperation mit Johnson Matthey und IFP Energies Nouvelles entwickelt. (Bazzanella und Ausfelder 2017).

Bioethanol zu BTX (TRL 1–3)

Die Synthese von BTX aus Ethanol ist bisher nur im Labormaßstab demonstriert worden. Katalysatoren für eine selektive und hochwertige Synthese müssen weiterentwickelt und im technischen Maßstab erprobt werden (ICCA 2019).

Polymere (TRL 7–9)

In (ICCA 2019) ist vor allem die Produktion von Polyethylen (PE) und Ethylvinylacetat (EVA) als Co-Polymer auf Basis von Bioethanol durch Dehydratation und Polymerisierung genannt. Kommerzielle Anlagen werden von Braskem betrieben (TRL 7–9), weitere Anlagen zur Produktion von Monoethylenglycol (MEG) aus Zucker werden zusammen mit Haldor Topsoe entwickelt. Das Verfahren verkürzt die Produktion auf nur zwei Prozessschritte und reduziert somit deutlich die Aufwendungen und Anforderungen an den Produktionsstandort.

Auch Polymere wie Polylactat und Textilfasern wie Viscose oder Lyocell können auf Basis biogener Rohstoffe hergestellt werden. In den ausgewählten Studien wird allerdings kein Fokus auf diesen Bereich gelegt. Grundlegende Informationen zu biobasierten Kunststoffen finden sich z. B. auf der Website des Umweltbundesamts (UBA 2020c).

Weitere Chemikalien

BASF und LanzaTech haben ein Verfahren entwickelt, um industrielle Abgase aus der Stahlerzeugung durch Fermentation in Alkohole wie *n*-Octanol umzuwandeln (BASF 2021b).

Die in (Sunrise 2019) genannten Techniken zur biotechnologischen Produktion von Wasserstoff liegen bei TRL 3–4 und von Ammoniak bei TRL 1–2. Für die Produktion weiterer Chemikalien variiert die Bandbreite von TRL 1 für neue Verfahren, bis hin zu TRL 6 für die Produktion von Milchsäure/Lactat. In (Norskov et al. 2019) wird die Milchsäureproduktion (Photanol-Prozess) mit TRL 8 bewertet, andere Prozesse im Entwicklungsstadium mit TRL 2–3. In Europa werden industrielle Verfahren von Ecoduna, Algaenergy und Algosource betrieben, in Japan von Euglena

Co. Ltd. Die bereits erwähnte Fermentation von Synthesegas zu Butanol und Hexanol wird von Evonik entwickelt (TRL 4–6).

9.1.5 Umweltaspekte

Das Umweltbundesamt hat Anfang der 2000er Jahre einige Studien zu Entlastungseffekten für die Umwelt durch den Einsatz von biotechnischen Verfahren veröffentlicht, z. B. (Brellocks et al. 2001; Hoppenheidt et al. 2005), die sowohl Entlastungen als auch Belastungen identifizierten. (UBA 2020c) schlussfolgert auf Basis einer Studie von 2021 zu umweltschonenden Materialien für Verpackungen, dass biobasierte Kunststoffe eher nicht nachhaltiger als konventionelle Kunststoffe sind. Geringere THG-Emissionen stehen einem höheren Eutrophierungs- und Versauerungspotential und höherem Flächenbedarf für die Rohstoffproduktion gegenüber; ökologisch vorteilhafter ist in der Regel die Nutzung von Reststoffen. Da das Thema Biomassenutzung / Weiße Biotechnologie nicht Schwerpunkt dieser Studie ist, war die Recherche nach Umweltaspekten hinsichtlich Literatursauswahl begrenzt und beschränkt sich vor allem auf qualitative, nicht quantitative Aussagen. Aus den ausgewerteten Quellen zu biomassebasierten Chemikalienherstellungsverfahren gehen meist wenig Informationen zu den Umweltaspekten der IER Anhang III hervor, trotzdem wird versucht einige allgemeingültige Aussagen aus den Technikbeschreibungen und deren Implikationen abzuleiten.

Rohstoffe und Recycling

Als Rohstoffe dienen Anbaubiomasse sowie biogene Rest- und Abfallstoffe. Wie oben bereits beschrieben, ist die Wahl des Rohstoffs für jedes Anwendungsfeld von entsprechender Bedeutung und kann daher nicht beliebig erfolgen. Da die Nutzung von Anbaubiomasse zur Herstellung von Chemikalien eine direkte Nutzungskonkurrenz gegenüber der Nahrungsmittelerzeugung darstellt, sollten für deren Nutzung gewisse Reglementierungen gelten. Die Verfügbarkeit von Rest- und Abfallbiomasse wiederum ist begrenzt, sodass auch hier auf eine effiziente Verwendung zu achten ist (siehe Kapitel 6.7.2). Viele biotechnologische Verfahren nutzen Biomasse, einige in Entwicklung befindliche Verfahren CO₂ als Rohstoff und Kohlenstofflieferant. Dadurch werden fossile Ressourcen eingespart (Brellocks et al. 2001).

CO₂ kann aus verschiedenen Quellen bezogen werden (Kapitel 8.2), idealerweise aus der Luft oder anderen Quellen, bei denen die CO₂-Entstehung nicht vermeidbar ist. Als weitere Rohstoffe dienen teilweise Wasserstoff als Reduktionsäquivalent sowie Nährlösungen (biologisch oder synthetisch hergestellt) zur Versorgung der Bakterien.⁷⁰ Inwiefern Stoffströme bei biotechnologischen Verfahren recycelt werden, ist vermutlich stark anlagenabhängig.

Die Nutzung von Rest- und Abfallbiomasse stellt einerseits bereits ein Recycling von Rohstoffen auf der Inputseite von Prozessen dar und kann andererseits auf die jeweiligen Produkte erweitert werden. Dabei muss beachtet werden, dass Agrar-Reststoffe meist einem andern Nutzungskreislauf entzogen werden und dort dann nicht mehr verfügbar sind. Eine kaskadenartige Nutzung von z. B. biobasierten Kunststoffen ist prinzipiell möglich (und sollte vorrangig angestrebt werden) sowie auch die anschließende thermische Verwertung (de Jong et al. 2020), wenn eine stoffliche Nutzung nicht mehr möglich ist. Entscheidend dafür sind, wie bei den herkömmlichen Produkten auch, die jeweiligen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe und die Art der Verarbeitung, z. B. in Verbundwerkstoffen.

Direkte und indirekte Emissionen

Emissionen entstehen an verschiedenen Stellen der Produktionskette. Während der Anbauphase der Biomasse entstehen Emissionen von Stickstoffverbindungen und Phosphorverbindungen

⁷⁰ Persönliche Kommunikation mit Evonik im Rahmen des Koperikus-P2X-Projektes.

durch den Einsatz von Düngemitteln. Die Bearbeitung von landwirtschaftlichen Flächen kann zur Bildung von Feinstaub führen sowie weiteres CO₂ aus dem Boden freisetzen. Ebenso verursacht der Einsatz von Diesel in landwirtschaftlichen Maschinen diverse Emissionen durch die Verbrennung im Motor. Je nach Rohstoff und Region müssen weitere Emissionen berücksichtigt werden, beispielsweise durch das teilweise Abbrennen der oberen Pflanzenteile bei der Ernte von Zuckerrohr in Brasilien. Der Transport spielt für indirekte Emissionen generell eine eher untergeordnete Rolle (de Jong et al. 2020).

Direkte Emissionen entstehen bei vielen Prozessen während der Produktionsphase der jeweiligen Chemikalien aus Biomasse. Detaillierte Lebenszyklusanalysen für einige Kunststoff-Produkte aus Biomasse wurden in einer Studie der (European Commission 2019b) zusammengefasst. THG-Emissionen der Biokunststoffe sind für die dort vorgenommenen LCAs deutlich geringer als deren fossile Gegenstücke. Allerdings besteht eine starke Abhängigkeit vom Einsatz (fossiler) Energieträger und dem Lebensende (End-of-Life).

Bei den biotechnologischen Verfahren entstehen zunächst kaum direkte Emissionen in die Luft, da viele Reaktionen in (wässriger) Lösung ablaufen und vorrangig die gewünschten Zielprodukte erzeugen. Nebenprodukte in Lösung sind biologisch abbaubar und werden in der Regel einer biologischen Abwasserbehandlung unterzogen. Indirekte Emissionen entstehen dennoch durch den Betrieb der Anlagen, Strom- und Wärmebedarf und durch den Einsatz von Hilfsstoffen. Werden beispielsweise organische Lösemittel zur Extraktion der Produkte verwendet, so können Lösemitteldämpfe entweichen (VOC-Emissionen), die in den meisten Anlagen jedoch durch entsprechende Filtersysteme aufgefangen werden.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die Verwendung von Rest- und Abfallbiomasse als Rohstoffe in der Herstellung von Chemikalien ist gleichbedeutend mit einer direkten Reduktion von Abfällen. Sofern Abfälle genutzt werden können, werden Umweltwirkungen aus der Abfallbehandlung, Deponierung oder thermischen Verwertung zunächst reduziert. Trotzdem können bei der Verarbeitung von Biomasse weitere Abfälle entstehen, z. B. unbrauchbare Reststoffe aus der Fermentation oder Pyrolyse. Diese sind aufgrund ihrer biogenen Natur jedoch meist deutlich unbedenklicher als Abfälle aus fossilen chemischen Prozessen. Eine Reduktion von Abwässern ist stark prozessabhängig und kann hier nicht genau betrachtet werden.

Es ist anzunehmen, dass Abwassermengen bei biotechnologischen Produktionsverfahren zunehmen, da die Reaktionen oft in wässriger Lösung ablaufen und entsprechende Fluss- und Austauschraten zur kontinuierlichen Extraktion der Produkte nötig sind. Die Wassermengen können durch die Etablierung geschlossener Systeme und Wasserrecyclingsysteme minimiert werden.

Energieeinsatz und -effizienz

Während das Wachstum der Biomasse hauptsächlich durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht verläuft, muss für die Umwandlung von Biomasse in nutzbare Rohstoffe meist Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Energieintensive Prozesse bei hohen Temperaturen sind vor allem die Pyrolyse und Vergasung von Biomasse. Prozesse wie die Fermentation laufen bei milden Temperaturen ab oder sind teils exotherm, weshalb Energie zur Kühlung aufgewendet werden muss. Die Effizienz ist von den entsprechenden Prozessbedingungen abhängig. Bei Anbaubiomasse kommen zudem Aufwendungen für die Herstellung von Düngemitteln (z. B. NH₃) hinzu. Katalytische Verfahren haben einen geringeren Energiebedarf.

Die Energieaufwendungen für die Behandlung von Biomasse (z. B. durch Pyrolyse, Verflüssigung oder Vergasung) sind häufig höher im Vergleich zu fossilen Prozessen, da die Biomasse zunächst

von Wasser befreit, stark aufgetrennt und oft thermisch behandelt werden muss. Zur Energieerzeugung werden dabei häufig die entstehenden Pyrolysegase verbrannt (vgl. Kapitel 5.2). Gleichzeitig geht damit ein großer Massenverlust einher, sodass die Ausbeuten bezogen auf den Feedstockbedarf sowie die Effizienz im Vergleich zu fossilen Feedstocks etwas kleiner ausfallen.

Viele Organismen arbeiten bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck sodass kaum externe Energie in Form von Wärme zu biotechnologischen Verfahren zugeführt werden muss. Energie wird in chemischer Form, z. B. in Form von Nährlösungen oder Feedstocks eingebracht. Die Effizienz der Organismen führt dabei oftmals zu einer hohen Effizienz des Prozesses. Große Anteile der eingebrachten Energie werden jedoch für die Separation der Produkte aus den verdünnten Lösungen aufgewendet, insbesondere bei Extraktionen in Kombination mit einer Destillation.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Durch den Ersatz von fossilen Rohstoffen durch Biomasse wird der Einsatz gefährlicher Stoffe generell vermindert. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen auf Basis von Kohle, Öl und Gas besitzen Biomassen wie z. B. Lignozellulose, Stärke oder Zucker weniger gefährliche Inhaltsstoffe, bzw. können als unbedenklich klassifiziert werden (mit Ausnahme z. B. von hochwirksamen Naturstoffen). Berücksichtigt werden sollte jedoch der Einsatz von z. B. Pestiziden beim Anbau von Biomasse. Während der Verarbeitung hin zu chemischen Wertprodukten, spielen dann jedoch die jeweiligen Eigenschaften der Stoffe (z. B. Ethanol) die entscheidende Rolle bei der Bewertung der Gefahrenpotenziale. In der weißen Biotechnik werden vergleichsweise weniger aggressive Chemikalien und mildere Bedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur eingesetzt als bei klassisch-chemischen Verfahren.

Die eingesetzten Organismen in biotechnischen Verfahren brauchen kaum Hilfsstoffe, vor allem dürfen diese jedoch nicht toxisch für die Organismen sein, sodass Gefahrenpotenziale gesenkt werden. Organismen sind oft gentechnisch verändert. Das Risiko dadurch ist größtenteils gering, da in der Regel mit Organismen geringer Risikostufe in geschlossenen Anlagen mit Einhaltung der rechtlichen Regelungen gearbeitet wird.

9.1.6 Fazit

Die Nutzung von Biomasse ist vor allem eine gute Möglichkeit um Chemikalien auf Basis von regenerativen Rohstoffen herzustellen. Die Vielseitigkeit der biogenen Stoffe stellt dabei einen Vorteil für die potenziell herstellbaren Produkte und einen Nachteil für die Prozessaufwendungen dar. In einigen Fällen können Umweltauswirkungen z. B. bei der Produktion von Biokunststoffen reduziert werden (European Commission 2019b). Die meisten Prozesse mit biogenen Rohstoffen bieten vor allem Treibhauseinsparungen im Vergleich zu konventionellen fossilen Verfahren. Geringere THG-Emissionen stehen einem höheren Eutrophierungs- und Versauerungspotential und höherem Flächenbedarf für die Rohstoffproduktion gegenüber; ökologisch vorteilhafter ist in der Regel die Nutzung von Reststoffen (UBA 2020c). Durch Prozessoptimierungen, Effizienzsteigerung und die Entwicklung neuer Verfahren könnten biomassebasierte Prozesse in Zukunft an Bedeutung gewinnen und weitere Beiträge zur Entlastung der Umwelt leisten. Die Verfügbarkeit nachhaltiger Biomasse ist jedoch begrenzt.

Die Biotechnologie liefert zudem Ansätze zur energieeffizienten Produktion von Chemikalien und bietet eine Möglichkeit CO₂ in der Wertschöpfungskette zu integrieren. Zudem werden vor allem Emissionen und der Einsatz gefährlicher Stoffe gemindert. Wo die Durchsätze und Kapazitäten der Anlagen nicht groß sind, ist ein größerer Ressourcenaufwand bezüglich der

Infrastruktur nötig. Skaleneffekte werden nicht so einfach erreicht wie bei herkömmlichen Verfahren, die Prozesse bleiben kostenintensiv (Yu et al. 2019).

9.2 Elektrochemische / (Photo)elektrokatalytische Prozesse

Auch elektrochemische Prozesse wurden bereits behandelt, insbesondere die Wasserelektrolyse (Kapitel 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3) und die CO₂-Elektrolyse (Kapitel 8.1.1). Im Allgemeinen handelt es sich um Verfahren, die durch Anlegen einer Spannung und dem Fluss von elektrischem Strom elektrochemische Reaktionen hervorrufen. Bei der Reaktion wandern Elektronen, weshalb es sich um Redoxreaktionen handelt, deren Teilreaktionen – die Oxidation und Reduktion – meist an voneinander getrennten Elektroden ablaufen. Wird die Energie zum Elektronentransfer durch direkte Sonnen- oder Lichteinstrahlung bewirkt, spricht man auch von Photoelektrokatalyse. Beispiele hierfür wurden ebenfalls bereits genannt, auf die im Folgenden erneut kurz eingegangen wird. Generell sind elektrochemische Prozesse eine gute Möglichkeit, um die chemische Synthese von fossilen Rohstoffen zu entkoppeln und an den Stromsektor anzubinden. Gleichzeitig ermöglichen sie einen Zugang zu Reaktionen, die auf thermischem Wege oft nicht zu bewerkstelligen sind.

9.2.1 Verfahrensvarianten und Einsatzbereiche

In der SusChem SIRA Studie (Filippousi et al. 2020) werden vor allem drei Wege zur Anwendung elektrochemischer und (photo)elektrokatalytischer Reaktionen diskutiert:

Elektrochemische Reaktoren und Prozesse

Anwendungen für die elektrochemische Produktion von Chemikalien sind bisher selten und nur in einigen wenigen, bereits lange existierenden Verfahren wie der Chlor-Alkali-Elektrolyse etabliert. Bemühungen zur Verbreiterung der Produktpalette sollen deshalb gefördert werden. Eine Kombination mit alternativen Rohstoffen wie Biomasse (Kapitel 9.1) oder CO₂ (Kapitel 8.2) könnten zu einer Entlastung der THG-Emissionen führen. Bei einer breiten Verfügbarkeit von Strom aus erneuerbaren Energiequellen, können THG- sowie andere Emissionen ebenfalls reduziert und Chemikalien umweltfreundlicher hergestellt werden.

Neben der CO₂-Elektrolyse (Kapitel 8.1.1) liegt der Fokus auf der Entwicklung von Verfahren zur Produktion von C₂-Chemikalien wie Ethylen und Acetat aber auch auf C₄-C₆-Chemikalien durch weitere Fermentationsschritte. Elektrochemische Verfahren lassen sich auch auf andere Rohstoffe wie Lignin oder Zucker übertragen und werden aktuell erforscht. Allgemein kann die Technik auch zur Speicherung von Energie in Power-to-X-Verfahren angewendet werden. Spezielle Herausforderungen kommen u. a. beim Mechanismus des Elektronentransfers zum Vorschein. Entscheidender Faktor für eine erfolgreiche Reaktion sind geeignete Katalysatoren und der Elektronenübergang an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Gerade in Verbindung mit organischen Substanzen werden organische Radikale erzeugt, deren Lebensdauer und Stabilität ebenfalls kontrolliert werden müssen (Filippousi et al. 2020).

Elektrochemische Prozesse zur Rückgewinnung hochwertiger Materialien

Nicht nur die Synthese, sondern auch die Rückgewinnung von Materialien, hauptsächlich Edelmetalle bzw. Katalysatoren, die Entfernung organischer Substanzen oder toxischer Metalle kann elektrochemisch erfolgen. Die Metalle werden dabei direkt oxidiert oder reduziert, ohne dass weitere Chemikalien zum Einsatz kommen. Zur Entfernung von organischen Molekülen oder zum Transfer dieser zwischen verschiedenen Lösungen, kann die Polarisierbarkeit der Moleküle genutzt werden, welche sich im elektrischen Feld entsprechend der elektrostatischen

Anziehung bewegen. Dies kann außerdem zum Schutz der elektrochemischen Komponenten dienen, welche durch Kontamination passiviert werden. Fortschritte in der Technik haben vor allem zum Ziel korrosionsresistente und günstige Elektrodenmaterialien zu entwickeln, kohlenstoffbasierte Materialien für eine effiziente Elektrosorption zu finden und die Bildung von Nebenprodukten zu reduzieren. Darüber hinaus müssen Zelldesigns optimiert, Sensoren für den Sauerstoffbedarf entwickelt und geeignete Skalierungsmöglichkeiten gefunden werden (Filippousi et al. 2020).

Photoelektrochemische Reaktoren

Grundlegende Forschungsarbeiten zur photokatalytischen Spaltung von Wasser wurden von (Fujishima und Honda 1972) durchgeführt, die erstmals Wasser mit Hilfe von Licht an Titanoxid- und Platinelektroden in Wasserstoff und Sauerstoff umsetzten. In der Studie von (Liebich et al. 2020) sind die grundlegenden Verfahren nach dem Overall- und dem Z-Schema im Detail beschrieben, als Katalysatoren kommen Metalloxide, Metallnitride, Sulfide, Oxynitride und Oxysulfide sowie metallfreie, polymerische und graphitische Kohlenstoffnitride als organische Halbleiter in Frage.

Solar- oder lichtgetriebene Reaktionen auf elektrochemischer Basis werden nicht nur in der SIRA Studie (Filippousi et al. 2020), sondern auch in (Sunrise 2019) beschrieben. Das Funktionsprinzip ist dort erneut am Beispiel der Wasserstoffproduktion erklärt und prinzipiell auf andere Stoffe übertragbar. In der Zelle kommt eine Kombination aus Licht sammelnden Materialien zum Einsatz, das können organische und anorganische Halbleiter, molekulare Farbstoffe oder biologische Pigmente sein sowie Katalysatoren für die Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Oxidation und Reduktion laufen jeweils an getrennten Photoelektroden ab, die durch eine Membran voneinander getrennt sind und somit eine einfache Produktseparation ermöglichen. Ist das Produkt wie beispielsweise bei der Elektrolyse von Essigsäure/Acetat im Elektrolyten löslich, so muss dieses durch einen Fluss des Elektrolyten aus der Zelle hinaus und mit einer geeigneten Separationsmethode abgetrennt werden. Alternativ können auch Flüssigphasen-Suspensionen genutzt werden, in denen photokatalytische Nanopartikel oder supramolekulare Aggregate die Reaktion katalysieren. In diesem Fall müssen die Produkte anschließend von Sauerstoff befreit werden.

9.2.2 Herstellbare Chemikalien und Polymere

Durch elektrochemische und photoelektrokatalytische Verfahren herstellbare Chemikalien sind bereits aufgeführt worden. Dies sind unter anderem Wasserstoff (Kapitel 3), Kohlenmonoxid (Kapitel 8.1), Ammoniak (Kapitel 4) und Wasserstoffperoxid (Kapitel 8.4). Weitere hier genannte Stoffe sind Chlor als Produkt der Chlor-Alkali-Elektrolyse, diverse Kohlenwasserstoffe wie Ethylen und Acetat, aber auch Metalle bzw. Katalysatoren.

9.2.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

In (Filippousi et al. 2020) wird der Stand der Entwicklung für elektrochemische Prozesse inklusive der Elektrolyte als Alternative zur herkömmlichen Synthese (von z. B. CO₂) auf TRL 4–5, mit einem Entwicklungspotenzial bis zu TRL 6–8 bis zum Jahr 2030 geschätzt. Die Aufbereitung von Wasser und Abfällen zur Rückgewinnung von Metallen liegt bei TRL 3–5 bzw. 5–7 bis zum Jahr 2030. Photoelektrokatalytische Systeme sind weniger weit entwickelt und liegen bei TRL 2–4 mit einem Potenzial bis zu TRL 5–7 bis 2030. Die (Sunrise 2019) Studie bewertet photoelektrokatalytische Systeme zur Spaltung von Wasser mit TRL 2–4 und einem Entwicklungspotenzial von TRL 5–8 bis 2030. Allgemeine Prozesse für kohlenstoffhaltige Chemikalien liegen bei TRL 1–3 und einem Entwicklungspotenzial von TRL 6–7 bis 2030.

9.2.4 Umweltaspekte

Zu den meisten Umweltaspekten liegen in der ausgewählten Literatur bisher keine generellen Erkenntnisse vor, trotzdem wird versucht einige allgemeingültige Aussagen aus den Technikbeschreibungen und deren Implikationen abzuleiten.

Rohstoffe und Recycling

Ziel vieler elektrochemischer Verfahren ist es breit verfügbare erneuerbare Rohstoffe wie Wasser und CO₂ nutzbar zu machen. Geeignete Rohstoffe müssen elektrochemisch aktiv sein und Elektroden oder Protonen akzeptieren oder abgeben können. Dies ist für viele Stoffe in Kombination mit geeigneten Elektroden und Elektrolyten der Fall. Nicht reagierte bzw. umgesetzte Anteile lassen sich oft innerhalb des Systems rückführen und recyceln, allgemeingültige Aussagen sind hier jedoch nicht abzuleiten.

Direkte und indirekte Emissionen

Vorteil der elektrochemischen Verfahren ist, dass kaum direkte Emissionen aus der Elektrolyse selbst resultieren. Bei der Wasserelektrolyse z. B. entsteht Sauerstoff, ggf. geht ein kleiner Teil Wasserstoff verloren. Direkte Emissionen sind also davon abhängig, ob beide Produkte der Kathoden- und Anodenseite verwertet werden können, oder wie im Falle der Wasser- und CO₂-Elektrolyse Sauerstoff einfach in die Atmosphäre entlassen oder genutzt wird. Es entstehen indirekte Emissionen aus dem Betrieb der verschiedenen Anlagenkomponenten (Pumpen, Kompressoren, etc.) sowie der Strombereitstellung. Je nach Rohstoff können weitere Emissionen bei der Aufbereitung entstehen, beispielsweise bei der Wasserentsalzung.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Zur Reduktion von Abfällen und Abwässern liegen keine allgemeingültigen Informationen vor. In der Wasserelektrolyse wird Wasser kontinuierlich verbraucht, sodass keine Abwässer entstehen. In anderen Verfahren wird Wasser als Elektrolyt oder Lösemittel genutzt, sodass potenziell größere Abwassermengen anfallen können. Eine Kreislaufführung und Recycling von Wasser würde dem entgegenwirken. Abfälle sind prozessspezifisch und vor allem durch die Art und Menge der benötigten Hilfsstoffe festgelegt.

Energieeinsatz und -effizienz

Elektrochemische Verfahren benötigen elektrische Energie. Der Bedarf wird durch die Reaktionsenthalpie bestimmt. Für die Umwandlung der energiearmen Moleküle Wasser und CO₂ wird besonders viel Energie benötigt. Die Energieeffizienz wird durch Nebenreaktionen oder durch das Aufwenden von Überspannung an den Elektroden gemindert. Theoretisch sind für elektrochemische Verfahren eine hohe Effizienz erreichbar, praktisch besteht noch viel Spielraum für mögliche Optimierungen.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Zur Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe können keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden. Dies ist abhängig von Prozessanforderungen, Wahl der Rohstoffe und der angestrebten Produkte, Nebenreaktionen, der Wahl des Elektrolyten und benötigten Hilfsstoffe.

9.2.5 Fazit

Elektrochemische Reaktionen sind vor allem hilfreich, um eine Elektrifizierung von Prozessen zu ermöglichen. Dadurch können direkte Emissionen gemindert werden und eine stärkere Eingliederung von erneuerbaren Energieträgern in chemische Wertschöpfungsketten erfolgen. Eine Bewertung der Emissionen, Abwässer, Abfällen und eingesetzten Gefahrstoffen muss im

Einzelfall erfolgen. Insgesamt wird elektrochemischen Reaktionen jedoch ein großes Potenzial eingeräumt positive Umweltwirkungen zu erzielen.

9.3 Katalyse

Die Katalyse ist eines der größten Anwendungsfelder in der chemischen Industrie und praktisch nicht aus der modernen Welt wegzudenken. Über 80 % der chemischen Produkte werden katalytisch hergestellt, der größte Anteil am Gesamtumsatz wird durch heterogene Katalysatoren erzielt. Im Allgemeinen sind Katalysatoren Stoffe, welche die Aktivierungsenergie – und damit meist den Energiebedarf – einer Reaktion durch die Eröffnung neuer Reaktionspfade senken und selbst unverbraucht und unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Unterschiedliche Katalysatoren führen auch bei gleichen Edukten zum Teil zu verschiedenen Produkten. Eine klassische Unterscheidung erfolgt in homogene (in einer Phase befindliche) und heterogene (in verschiedenen Phasen befindliche) Katalysatoren aber auch eine weitere Unterteilung, beispielsweise in Phasentransferkatalysatoren oder Biokatalysatoren etc., ist möglich. Zudem können verschiedene katalytische Mechanismen unterschieden werden, auf die an dieser Stelle jedoch nicht eingegangen wird.

9.3.1 Arten der Katalyse

Einen ersten Überblick über die Verwendung alternativer Katalysatoren gibt die Studie (GAO 2018) ausgehend von der häufigen Nutzung von Edelmetallen, allen voran denen der Platingruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) als Katalysatoren. Diese besitzen meist herausragende katalytische Eigenschaften, sind jedoch äußerst selten, sehr teuer, teilweise gesundheitlich bedenklich und unterliegen starken Preisschwankungen⁷¹. Daher zielen laufende Bestrebungen vor allem darauf ab, Metalle der Platingruppe durch andere Katalysatoren abzulösen, beispielsweise durch gut verfügbare Eisenmetalle (Fe, Co, Ni, Cu), metallfreie Organokatalysatoren oder Biokatalysatoren. Auf alle drei Typen wird im Folgenden eingegangen:

Metallkatalyse

Viele Chemikalien werden klassischerweise bereits mit gut verfügbaren Katalysatormetallen wie Eisen (Haber-Bosch-Verfahren), Nickel (Raney-Nickel für die Hydrierung) oder Kupfer (Methanol-Synthese) hergestellt. Ihr Vorteil liegt in ihrer breiten Verfügbarkeit und den dadurch deutlich geringeren Preisen und Lieferungsfluktuationen. Viele der Metalle weisen geringere toxische Eigenschaften als die Platinmetalle auf, darunter auch Titan, das oft in medizinischen Produkten zur Anwendung kommt, wodurch die Notwendigkeit aufwändiger Aufreinigungsschritte zur Entfernung von Katalysatorresten und entsprechende energetische Lasten teilweise reduziert werden können. Die Fähigkeit eine breite Anzahl von Oxidationsstufen einnehmen zu können, macht Eisenmetalle zu vielfältigen Katalysatoren. Abhängig von der Oxidationsstufe agieren die Metalle als Elektronendonatoren oder -akzeptoren in einem breiten Feld synthetischer Transformationen. Besonders Nickel zeigt zudem enantioselektive Eigenschaften, was für viele Synthesen mit einer Reduktion von Nebenprodukten und flüssigen / festen Abfällen verbunden ist.

Nichtsdestotrotz sind Nachteile in den katalytischen Eigenschaften gegenüber den Edelmetallen zu verzeichnen. Darunter fällt zum einen die hohe Reaktivität gegenüber anderen Atomen, was in Bezug auf die Toleranz funktioneller Gruppen Limitierungen mit sich bringt und zum anderen die geringere Selektivität und damit verbundene Produktion von Nebenprodukten und

⁷¹ Der Preis für Iridium hat sich zwischen November 2020 und Mai 2021 auf über 6.300 \$ / Oz fast vervierfacht, Rhodium liegt bei über 28.000 \$ / Oz (<http://www.platinum.matthey.com/prices/price-tables>, Stand 11.05.2021). 1 Oz = 28,35 g.

geringeren Ausbeuten. Zudem lassen sich viele Katalysatoren nicht einfach ersetzen („Drop-In-Substitution“), sondern müssen durch aufwändiges Ligandendesign an die jeweiligen Reaktionsbedingungen angepasst werden (GAO 2018).

Organokatalyse

Organokatalysatoren sind organische, metallfreie Moleküle, die in der Lage sind Reaktionen zu katalysieren. Dazu zählen sowohl kleine Moleküle wie Aminosäuren, als auch komplexere organische Moleküle wie der MacMillan-Katalysator (chirales Molekül aus der Klasse der Imidazolidinone). Ein großer Vorteil besteht in ihrer einfachen Handhabbarkeit im Vergleich mit Metallkatalysatoren. Sie sind stabil und unreaktiv gegenüber Wasser und Luft und benötigen daher keine Schutzatmosphäre oder besonders niedrige Reaktionstemperaturen. Zudem sind sie kompatibel mit vielen verschiedenen Lösemitteln und teilweise auch mit Wasser, worin einige Reaktionen sogar schneller ablaufen als in organischen Lösemitteln (GAO 2018).

Die Abwesenheit von Metallen macht sie besonders geeignet für die Anwendung in pharmazeutischen Synthesen, da auch hier die aufwändige Aufbereitung zur Entfernung von Metallresten entfällt. Im Gegenzug sind in der Organokatalyse deutlich größere Katalysatormengen erforderlich, um die gewünschten Reaktionsraten zu erreichen. Aufgrund ihres geringen Preises ist der höhere Materialbedarf jedoch nicht unbedingt mit einer Kostensteigerung verbunden. In einigen Fällen kann eine verringerte Reaktionsrate sogar eine höhere Stereoselektivität und damit eine höhere Ausbeute bzw. weniger Abfälle bedeuten. Das Recycling der Organokatalysatoren ist oft schwieriger, da die meisten Reaktionen homogen katalysiert sind, die Katalysatoren also aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden müssen. Eine Technik dieses Problem zu umgehen ist die Immobilisierung der organischen Substanzen auf Oberflächen oder porösen Materialien wie Silica oder Zeolithen. Toxische Eigenschaften organischer Substanzen sind letztendlich im Einzelnen zu prüfen, besonders wenn die entsprechenden Produkte im pharmazeutischen, kosmetischen oder Lebensmittelbereich angewendet werden sollen (GAO 2018).

Biokatalyse

Wie der Name bereits andeutet, sind Biokatalysatoren biologischen Ursprungs (siehe auch Kapitel 9.1). Meist handelt es sich um Enzyme oder Mikroorganismen wie Hefen und Bakterien. Aufgrund ihres biologischen Ursprungs sind Biokatalysatoren besonders „nachhaltig“ – biologisch abbaubar und erneuerbar. Angewendet werden sie schon jetzt in vielen Bereichen, hauptsächlich in der pharmazeutischen Synthese in spezialisierten Reaktionen. Hauptvorteil ist ihre Löslichkeit in Wasser und die hohe Aktivität bei Raumtemperatur und Standarddruck. Dadurch benötigen biokatalysierte Reaktionen nahezu keine zusätzliche Energie. Ihre komplexe Struktur führt zu einer außerordentlichen Selektivität, substratspezifisch sowie stereospezifisch, sodass viele Reaktionen Produkte mit einer hohen Ausbeute und Reinheit liefern. Die hohe Selektivität bedingt außerdem, dass die Notwendigkeit Schutzgruppen oder Aktivierungsreaktionen in Zwischenschritten der Synthese einzusetzen, sinkt, wodurch weiterer Abfall vermieden und Energie gespart wird.

Auf der anderen Seite bedingt die gute Wasserlöslichkeit der Enzyme auch, dass die Reaktanden und Produkte löslich in bzw. kompatibel mit Wasser sein müssen, welches zusätzlich vor und nach der Reaktion aufbereitet werden muss. Die Isolation der Produkte ist oft begleitet von einer Extraktion mit organischen Lösemitteln, welche unter Umständen einen zusätzlichen energetischen Aufwand bedeutet. Die Substratspezifität kann darüber hinaus ein Problem bei der Suche nach einem geeigneten Katalysator einer speziellen Reaktion darstellen. Zudem unterliegen viele Enzyme einer Produktinhibierung, ein Mechanismus der die Aktivität des Enzyms reduziert, je mehr Produkt gebildet wird, ein Problem, das durch eine Komplexierung

der Produkte oder eine kontinuierliche Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch gelöst werden muss. Die herausragenden reaktiven Eigenschaften, vor allem bei Raumtemperatur, werden von einer relativ hohen Instabilität bei höheren Temperaturen (Denaturierung) der Enzyme sowie einer Intoleranz gegenüber vielen organischen Lösemitteln begleitet. Wie schon bei den Organokatalysatoren laufen biokatalytische Reaktionen üblicherweise in homogener Phase ab, sodass eine Immobilisierung der Enzyme auf Oberflächen eine gute Möglichkeit darstellt die eingesetzte Menge zu reduzieren und eine längere Aktivität zu ermöglichen (GAO 2018).

9.3.2 Herstellbare Chemikalien und Polymere

Wie bereits eingehend erwähnt, werden über 80 % der chemischen Produkte durch katalytische Verfahren hergestellt, daher ist eine Auflistung der Stoffe an dieser Stelle obsolet. Insbesondere die SIRA Studie (Filippousi et al. 2020) geht jedoch auf spezielle Bereiche herstellbarer Chemikalien ein, für die neue Katalysatoren entwickelt werden müssen und die hier in aller Kürze aufgeführt werden sollen. Darunter fallen Katalysatoren für die thermo- und elektrokatalytische Verwertung von CO₂ und die katalytische Verwertung leichter Kohlenwasserstoffe. In (ICCA 2019) ist im Bereich der Katalyse die Umwandlung von Bioethanol zu BTX-Aromaten aufgeführt.

Thermokatalytisches Cracking von Plastik

Die thermokatalytische Verwertung von Plastik gehört zu den ersten Stufen des chemischen Recyclings und soll in diesem Vorhaben nicht weiter betrachtet werden, der Vollständigkeit halber ist es an dieser Stelle kurz genannt.

Thermo- und elektrokatalytische CO₂-Verwertung

Thermokatalytische Verfahren zur Verwertung von CO₂ wurden bereits im Hinblick auf PtX-Verfahren besprochen. Darunter zählen die Synthese von C₁-Bausteinen wie Methan (Kapitel 8.8.1) und Methanol (Kapitel 8.9.1) sowie höhere Moleküle, die Olefine und Aromaten (Kapitel 6). Die elektrokatalytische Verwertung durch CO₂-Elektrolyse wurde in Kapitel 8.1.1 beschrieben. Ein weiteres Verfahren ist die Nutzung von CO₂ als Baustein in Polymeren, beispielsweise in Polyolen oder Polycarbonaten (Filippousi et al. 2020).

Katalytische Verwertung leichter Kohlenwasserstoffe

Ein Großteil leichter Kohlenwasserstoffe (C₁–C₄) wird bisher nicht stofflich, sondern nur energetisch genutzt. Eine katalytische Wertschöpfung von C₂–C₄-Kohlenwasserstoffen zu Olefinen und Butadien, Konversion von Methan zu höheren Alkanen und Alkenen (siehe Kapitel 6.4.4) oder die Synthese von HVCs aus ebendiesen Stoffen würde zu einer Verbreiterung der Rohstoffbasis und zu einer Minimierung von Emissionen aus der Verbrennung zur Energiegewinnung führen (Filippousi et al. 2020).

9.3.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Zu den in (Filippousi et al. 2020) und (ICCA 2019) aufgeführten Katalysatortechniken sind jeweils Beispiele zum Stand der Entwicklung gegeben sowie die zu erwartenden Technikfortschritte bis zum Jahr 2030.

Thermokatalytisches Cracking von Plastik (TRL 3–4)

Das thermokatalytische Cracking von Plastik befindet sich aktuell auf TRL 3–4. Weitere Forschungsarbeiten sind nötig, um bis 2030 ein TRL von 5–6 zu erreichen (Filippousi et al. 2020).

Thermo- und elektrokatalytische CO₂-Verwertung

Anlagen zur katalytischen Erzeugung chemischer Produkte aus CO₂ sind teilweise schon weit entwickelt und in vielen Demonstrations- und Pilotprojekten erprobt. Mehrschrittige Verfahren liegen bei TRL 5–7 mit absehbarer Kommerzialisierung (TRL 8–9) bis zum Jahr 2030. Direkte Synthesen von Fischer-Tropsch-Kraftstoffen liegen noch bei TRL 2–3 und können bis 2030 auf TRL 6–7 entwickelt werden. Die direkten PtC-Routen für CO₂ zu Chemikalien liegen bei TRL 1–4 mit einem Potenzial zu TRL 5–7 bis zum Jahr 2030. Für die Produktion von Polymeren aus CO₂ sind einige Demonstrationsanlagen in Betrieb. Elektrochemische Verfahren zur Produktion von Chemikalien liegen aktuell bei TRL 3–4 mit einem Entwicklungspotenzial von TRL 5–7 bis 2030 (Filippousi et al. 2020).

Katalytische Verwertung leichter Kohlenwasserstoffe

Katalytische Verfahren zur Konversion von Methan zu höheren Produkten befinden sich im Labormaßstab (TRL 2–3) und können bis zum Jahr 2030 auf TRL 4–5 gehoben werden. Ein Förderprojekt des EU Horizon 2020 Vorhabens ist das „ADREM“ Projekt, das 2020 abgeschlossen wurde („ADREM“ 2021). Die Konversion leichter Alkane liegt bei TRL 3–5 und kann bis 2030 um eine Stufe weiterentwickelt werden (Filippousi et al. 2020).

9.3.4 Umweltaspekte

Zu den meisten Umweltaspekten liegen in der ausgewählten Literatur bisher keine generellen Erkenntnisse vor, trotzdem wird versucht einige allgemeingültige Aussagen aus den Technikbeschreibungen und deren Implikationen abzuleiten.

Rohstoffe und Recycling

Die meisten Katalysatoren benötigen Metalle oder Edelmetalle, die aus entsprechenden Vorkommen abgebaut und gewonnen werden müssen. Insbesondere in der homogenen Katalyse sind organische Liganden wichtig, deren Synthese zurzeit aus fossil gewonnenen Chemikalien erfolgt. Die Herstellung von Biokatalysatoren erfordert biotechnologische Verfahren bzw. eine analoge Synthese auf Basis herkömmlicher Grundstoffe. Das Katalysatorrecycling stellt im Labormaßstab oft eine Herausforderung dar, mit zunehmender Kommerzialisierung werden Recyclingprobleme jedoch meist gelöst. Vor allem Metallkatalysatoren lassen sich gut recyceln, organische Moleküle degradieren in der Regel und müssen ersetzt werden.

Direkte und indirekte Emissionen

Viele Katalysatoren senken durch ihre Aktivität die Art und Menge der entstehenden Nebenprodukte und somit auch potenzielle Emissionen. Gleichzeitig werden sie eingesetzt um schädliche Stoffe zu zersetzen und tragen damit aktiv zur Emissionsminderung bei. Die Art und Menge der bei der Herstellung freiwerdenden Emissionen ist stark abhängig vom herzustellenden Katalysator, weshalb dazu keine generellen Aussagen getroffen werden können. Allgemein ist dieser Anteil an den Gesamtemissionen eines Prozesses jedoch sehr gering und wiegt vor allem die Emissionen auf, die sonst ohne Einsatz eines Katalysators entstehen würden.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Auch die Reduktion von Abfällen und Abwässern gelingt durch Katalysatoren, insbesondere wenn die Umstellung von stöchiometrischen auf katalytische Mengen erfolgt. Hohe Selektivitäten und Umsätze vermeiden die Bildung unerwünschter Nebenprodukte und reduzieren ebenfalls Abfallmengen. Abfälle durch Katalysatoren selbst können reduziert werden, indem diese möglichst regenerierbar gestaltet werden, z. B. durch Erhitzen wieder aktiviert werden können oder durch längere Lebensdauern nicht so häufig ausgetauscht werden müssen. Abwassermengen werden reduziert, indem Katalysatoren z. B. den Wärmebedarf von

Reaktionen herabsetzen und so zu einem geringeren Kühlwasserbedarf (gegebenenfalls mit Chemikalienzusätzen) führen können.

Energieeinsatz und -effizienz

Generell zielt die Katalyse darauf ab den Energieeinsatz für Reaktionen zu senken, vor allem durch die Senkung der Aktivierungsenergie. Dementsprechend benötigen katalysierte Reaktionen weniger Energie als die entsprechende Reaktion ohne Katalysator. Der Energieeinsatz bei der Herstellung der Katalysatoren ist im Vergleich zum Gesamtenergiebedarf eines Prozesses – auch über die gesamte Lebensdauer betrachtet – quasi zu vernachlässigen.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Zur Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe können keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden. Dies ist abhängig von den einzelnen Prozessen, den einzusetzenden Rohstoffen und Katalysatoren sowie der entstehenden Produkte und Nebenprodukte.

9.3.5 Fazit

Katalysatoren spielen bereits eine wichtige Rolle zur Entwicklung neuer Techniken und bei der Reduktion von Umweltwirkungen und werden das auch in Zukunft tun. Dabei werden die meisten Umweltaspekte positiv beeinflusst, insbesondere der Energieeinsatz sowie Emissionen, Abfall- und Abwassermengen. Die Entwicklung neuer Katalysatoren wird in Zukunft vor allem entscheidend sein für die Etablierung neuer umweltschonender Prozesse.

9.4 Lösemittel

Viele chemische Reaktionen laufen in Lösung ab, also während die reagierenden Komponenten in einem geeigneten Medium gelöst sind. Lösemittel (LM) besitzen eine Reihe verschiedener physikalischer Eigenschaften, welche für eine Reaktion von Bedeutung sein können, die wichtigsten sind in der Regel die Siedetemperatur, Polarität und Acidität. Der Siedepunkt bestimmt bei welcher Temperatur eine Reaktion abläuft und meist ist eine gewisse Mindesttemperatur erforderlich, damit die Aktivierungsenergie der Reaktion überwunden werden kann. Eine zu hohe Temperatur öffnet jedoch auch Reaktionspfade zu anderen Produkten, sodass es häufiger zur Bildung von Nebenprodukten kommt und somit die Ausbeute verringert wird. Die Wahl eines LMs mit passender Siedetemperatur ist daher entscheidend für viele Reaktionen. Ähnlich verhält es sich mit der Polarität, Lösemittel können polar oder unpolar sein, je nach Verteilung der Elektronen im Molekül und dem Vorhandensein elektrischer Ladungen. Generell gilt der Leitsatz „Gleiches löst sich in Gleichem“, also die Löslichkeit polarer Substanzen in polaren LM und umgekehrt. Die Acidität eines Lösemittels, also die Fähigkeit Protonen abzugeben, ist meistens bei säurekatalysierten Reaktionen von Bedeutung, solche LM werden auch als protische (bzw. aprotische) LM bezeichnet. In jedem Fall ist die richtige Wahl des LMs entscheidend für den Ausgang einer Reaktion. Anleitungen zur Auswahl von Lösemitteln unter Umwelt- und Sicherheitsaspekten sind z. B. im (OFC BREF 2005) aufgeführt, eine weiterführende Betrachtung des Themas findet sich in Kapitel 7.5.3. Im Folgenden werden neben den klassischen organischen Lösemitteln einige Alternativen aufgeführt.

9.4.1 Arten von Lösemitteln

Eine Übersicht über Techniken, um den Gebrauch von Lösemitteln nachhaltiger zu gestalten, ist in (GAO 2018) gegeben. Die Studie fokussiert sich auf den Einsatz biobasierter Lösemittel, sowohl volatile organische Komponenten (VOC) als auch nicht-VOC; auf die nicht-VOC-LM

Wasser, superkritisches CO₂ und ionische Flüssigkeiten; sowie Reaktionen in lösemittelfreier Umgebung. Nachfolgend sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Lösemittel aufgeführt.

Biobasierte Lösemittel

Die Nutzung von Biomasse (Kapitel 9.1) ist auch für die Herstellung und den Einsatz biobasierter Lösemittel geeignet. Biobasierte LM besitzen drei Vorteile: Die geringere Abhängigkeit von fossilen Rohstoffquellen, die Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre während der Wachstumsphase der Pflanze, aus dem das LM stammt, sowie potenziell geringeren Preisschwankungen aufgrund der erneuerbaren Rohstoffbasis im Gegensatz zum fossilen Feedstock. Einige dieser Lösemittel können biologisch abbaubar, weniger gefährlich oder toxisch sein als erdölbasierte LM. Die jeweiligen VOC besitzen dagegen inhärente Risiken von Entflammbarkeit, Toxizität, Umwelt- und Gesundheitsschädlichkeit abhängig von den jeweiligen chemischen Eigenschaften. Manche Lösemittel können konventionelle Lösemittel direkt ablösen (Drop-In), andere bedingen aufgrund der verschiedenen physikalischen Eigenschaften möglicherweise eine Änderung des Verfahrens und eröffnen so Möglichkeiten zur Implementierung neuer Techniken. Oft sind biobasierte LM jedoch teurer als ihre fossilen Pendanten, die schwankende Zusammensetzung des Feedstocks bedingt eine entsprechende schwankende Qualität und Versorgung. Bei einer Herkunft aus Zellulose und Stärke beinhalten biobasierte LM oft Sauerstoff. Chlorierte Lösemittel können bisher nicht hergestellt werden ohne dass Chlor von außen zugeführt werden muss. Beispiele für biobasierte Lösemittel sind Ethanol, 1,3-Propanediol, Glycerol, Methysojat, Ethyl-lactat, 2-Methyltetrahydrofuran und d-Limonen (GAO 2018).

Wasser

Wasser gehört bereits zu den gängigen Lösemitteln, ist aber der Vollständigkeit halber hier nochmals mit aufgeführt. Die Vorteile als Lösemittel liegen vor allem in der breiten Verfügbarkeit und dem niedrigen Preis, Wasser ist weder toxisch, noch entflammbar, noch in irgendeiner Weise umweltschädlich. Wie in Kapitel 9.3 beschrieben, laufen einige Reaktionen in Wasser sogar schneller ab als in organischen Lösemitteln. Der Nachteil von Wasser als polares LM liegt darin, dass viele organische Chemikalien unpolar sind und sich deshalb nicht darin lösen lassen. Viele Reaktionen sind zudem empfindlich gegenüber Wasser und müssen in einer wasserfreien Umgebung erfolgen, da dieses sonst Konkurrenzreaktionen mit entsprechenden Reaktanden eingeht oder zur Katalysatordeaktivierung führt. Reaktionen, welche in Wasser durchgeführt werden, benötigen im Anschluss meist organische Lösemittel, um die Produkte zu extrahieren, oder eine energieaufwendige Destillation. Daher ist der Aufwand zur Separation und dem Recycling der eingesetzten LM und des Wassers möglicherweise höher als bei einer Reaktion in organischen LM. Techniken um diese Problematik zu reduzieren, beinhalten die Nutzung von Zwei-Phasen-Systemen, Phasentransferkatalysatoren und Mizellen, in denen Reaktionen in wässriger Umgebung teilweise besser ablaufen (GAO 2018). Ein Beispiel für eine Mizellen-Reaktion in Mikroemulsionen im Kontext der Chlorvermeidung ist in Kapitel 7.5.2 aufgeführt.

Superkritisches CO₂

Auch superkritisches CO₂ (sc-CO₂) gehört zu den alternativen Lösemitteln mit besonders interessanten Eigenschaften. Superkritische Fluide entstehen, wenn Stoffe über den kritischen Punkt hinaus erwärmt und komprimiert werden, sodass Flüssigphase und Gasphase zu einer Phase verschmelzen, welche dieselbe Dichte der Flüssigkeit und dieselbe Viskosität des Gases besitzt. CO₂ ist abgesehen von seiner Wirkung als Treibhausgas umweltfreundlich, ungiftig, nicht entflammbar und relativ günstig. CO₂ erreicht bei relativ milden Temperaturen (31 °C) und

moderaten Drücken (73 bar) die superkritische Phase, in der die Löslichkeit verschiedener Substanzen über die Höhe des Drucks eingestellt werden kann. Da CO₂ eine unpolare Substanz ist, sind polare Stoffe allerdings schlecht löslich, ähnlich verhält es sich mit Stoffen, die ein hohes Molekulargewicht aufweisen. Gase hingegen lösen sich im Gegensatz zu vielen organische LM gut in sc-CO₂. Der erhöhte Druck, um CO₂ in die superfluide Phase zu überführen, benötigt einen höheren Energieaufwand sowie spezielle Reaktoren und Vorkehrungen zur Einhaltung der sicherheitstechnischen Anforderungen. Gleichzeitig verringert sich der Energiebedarf für die Separation der Produkte, da durch Entspannung der Druckkammer CO₂ gasförmig wird und sich somit einfach aus der Reaktionsmischung abtrennen lässt (GAO 2018).

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind eine relativ neue Verbindungsklasse, meist bestehend aus Salzen mit einem positiv geladenen organischen Kation und einem negativen organischen oder anorganischen Anion. Der Schmelzpunkt ionischer Flüssigkeiten liegt unter 100 °C, dem Siedepunkt von Wasser. Aufgrund der ionischen Struktur sind sie nicht volatil, einer der primären Vorteile gegenüber organischen LM, besitzen eine hohe Wärmekapazität und sind äußerst robust. Durch die Zusammensetzung aus zwei komplementären (an/organischen) Anteilen sind die LM-Eigenschaften besonders gut einstellbar. Allerdings ist in vielen Fällen die akute Toxizität ionischer Flüssigkeiten schlecht erforscht und daher eines der größeren Risiken bei einer intensivierten Anwendung. Zur Separation der Reaktionsprodukte aus der Lösung sind ebenfalls organische LM nötig, wodurch die Möglichkeit zum Recycling technisch eingeschränkt wird oder in einigen Fällen ökonomisch nicht rentabel ist (GAO 2018).

Lösemittelfreie Reaktionen

Reaktionen in Abwesenheit von Lösemitteln durchzuführen, wäre der effektivste Weg Abfälle zu vermeiden. Viele Reaktionen, insbesondere bei der Produktion von Grundchemikalien, laufen bereits ohne LM ab. Ohne Reaktionsmedium kann es allerdings auch zur Ausbildung von „Hot-Spots“ und Nebenreaktionen kommen, da entstehende Reaktionswärme nicht so gut verteilt und abgeführt werden kann wie in Reaktionen mit Lösemitteln. Wird für die Auftrennung der Produkte ein LM verwendet, ist auch hier die Reaktion aber nicht der Prozess als Ganzes frei von Lösemitteln. Als weiterer Ansatz gilt die „Mechanochemie“, bei der Feststoffe miteinander vermahlen werden und so zusammen reagieren (siehe auch Anhang A.2 „IUPAC – Ten Chemical Innovations“). Insgesamt sind Feststoffreaktionen in der chemischen Industrie jedoch nicht weit verbreitet (GAO 2018). Eine weitere gängige Methode ist die Reaktion in Gasphase, die in vielen großindustriellen Prozessen genutzt wird.

9.4.2 Herstellbare Chemikalien und Polymere

Prinzipiell lässt sich nahezu jede Reaktion durch die Verwendung eines geeigneten Lösemittels moderieren und realisieren. Da es weniger darum geht, welche Chemikalien durch Lösemitteltechniken hergestellt werden können, sondern mehr darum welche Prozesse mit den oben genannten alternativen LM umgestellt werden können, werden einige Beispiele innerhalb des nächsten Abschnitts diskutiert.

9.4.3 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Anhand der in (GAO 2018) genannten Lösemittel werden einige Beispiele für alternative LM und deren Einsatz in der Praxis aufgeführt. Eine allgemeine Abschätzung des TRL ist an dieser Stelle schwierig, da keine ausreichenden Informationen zum Stand der Entwicklung verfügbar sind.

Biobasierte LM (2-Methyltetrahydrofuran)

2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) ist ein biobasiertes LM, das aus Abfallbiomasse hergestellt werden kann und ähnliche Eigenschaften wie das gängige organische LM Tetrahydrofuran (THF) besitzt. Es ist weniger gut mit Wasser mischbar als THF und lässt sich daher besser separieren und reduziert so die Menge flüssiger Abfälle. Das Pharmaunternehmen GlaxoSmithKline gab an, dass zwischen 2007 und 2009 16 % der chemischen Prozesse in deren Pilotanlagen 2-MTHF als Lösemittel verwendeten, zwischen 2005 und 2006 waren es nur 3,5 %. Eine Studie von (Sicaire et al. 2015) legte Nahe, dass 2-MTHF als Alternative zu *n*-Hexan für die Extraktion von Pflanzenölen verwendet werden kann. Darüber hinaus wird es als geeigneter Ersatz für einige chlorierte Kohlenwasserstoffe gehalten, sowohl als Extraktionsmittel, als auch als Reaktionsmedium.

Superkritisches CO₂

Eine der bekanntesten Anwendungen von superkritischem CO₂ (sc-CO₂) ist die als Extraktionsmittel für das Entkoffeinieren von Kaffeebohnen. Alternative Anwendungen in der chemischen Industrie sind beispielsweise die Nutzung als LM in superkritischer Flüssigchromatografie anstelle von organischen LM oder als Ersatz von *n*-Hexan als Extraktionsmittel aufgrund der unpolaren Eigenschaften. Ein Prozess zur Herstellung von PTFE mit Hilfe von sc-CO₂ wurde von DuPont entwickelt, bei dem die Verwendung von perfluorierten Substanzen wie Perfluorooctansäure (PFOA) vermieden wurde. Diese sind äußerst persistent, toxisch und stehen im Verdacht Krebs zu erzeugen. Die Technik wurde aufgrund finanzieller und politischer Abwägungen allerdings nicht über die Demonstrationsphase hinaus entwickelt (DeSimone et al. 2016).

Ionische Flüssigkeiten

Ein prominentes Beispiel für die Nutzung ionischer Flüssigkeiten als LM ist der 2002 von BASF entwickelte BASIL™ -Prozess zur Herstellung von Diethoxyphenylphosphin, einem Photoinitiator, bei dessen Produktion Salzsäure als Nebenprodukt gebildet und abgefangen werden muss. Normalerweise werden dafür tertiäre Aminbasen wie Triethylamin verwendet, das entstehende Salz kann anschließend mit Wasser extrahiert werden. Der Kontakt mit Wasser führt jedoch zur Zersetzung von Diethoxyphenylphosphin, sodass anstelle von Triethylamin das Molekül 1-Methylimidazol verwendet wurde, welches mit HCl eine ionische Flüssigkeit bildet, deren Schmelzpunkt bei 75 °C liegt. Die Anwendung führte zu einer Steigerung der Ausbeute von 50 auf 98 % sowie einer Steigerung der Produktivität von 8 auf 690.000 kg / m³ und h, wodurch der große 20 m³ Batchreaktor durch einen daumengroßen Jetreaktor ersetzt werden konnte (Maase und Massonne 2005). Ob der BASIL™-Prozess noch betrieben wird, konnte auch auf Nachfrage bei BASF nicht in Erfahrung gebracht werden.

Lösemittelfreie Reaktionen

Für die Anwendung einer lösemittelfreien Reaktion ist hier beispielhaft die Synthese eines Tuberkulosemedikaments (PA-824) aufgeführt. Die Ringöffnung des Glycidylsilylethers mit Dinitroimidazol in einer Lösung der Reaktanden, führte zu höheren Ausbeuten als dieselbe Reaktion in Ethanol und wurde anschließend mit weiteren Syntheseschritten kombiniert. Der reduzierte Aufwand zur Separation und Aufreinigung der Substanzen führte zu einer Reduktion der eingesetzten Lösungsmittel auf unter 33 %, die Gesamtausbeute der Reaktion wurde verdreifacht, und die Masseneffizienz der Reaktion (RME) um den Faktor 2,5 gesteigert (Orita et al. 2007).

Ein industrielles Beispiel für die Umstellung auf eine Gasphasentechnologie ist die Phosgenierung von Toluoldiamin (TDA) zu Toluoldiisocyanat (TDI) (siehe auch Kapitel

7.4.5.1.1). Laut (Covestro 2021d) werden am Standort in Dormagen dadurch 60 % weniger Energie und 80 % weniger Lösemittel bei der Produktion von 1 kg TDI benötigt. Abfallmengen werden um 40 % reduziert.

9.4.4 Umweltaspekte

Zu den meisten Umweltaspekten liegen in der ausgewählten Literatur bisher keine generellen Erkenntnisse vor, trotzdem wird versucht einige allgemeingültige Aussagen aus den Technikbeschreibungen und deren Implikationen abzuleiten.

Rohstoffe und Recycling

Rohstoffe für Lösemittel können sowohl biogen bzw. erneuerbar als auch fossil sein. Für die Herstellung von chlorierten Lösemitteln muss zusätzliche Chlor bzw. HCl bereitgestellt werden. In den meisten industriellen Verfahren werden Lösemittel aufbereitet und recycelt, um den Verbrauch zu verringern.

Direkte und indirekte Emissionen

Die Nutzung von Lösemitteln, insbesondere volatiler Lösemittel kann zu zusätzlichen Emissionen durch Verflüchtigung führen. Je nach Lösemittel und Herstellungsverfahren können unterschiedliche Schadstoffe von Bedeutung sein, beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe bei der Herstellung chlorierter Lösemittel. Indirekte Emissionen resultieren dann aus der Förderung bzw. Gewinnung der jeweiligen Rohstoffe und dem Energieeinsatz.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Die Wahl des richtigen Lösemittels bzw. der Verzicht auf LM kann zu einer deutlichen Reduktion von Abfällen und Abwässern führen. Dabei sind die jeweiligen Details der Reaktionen von entscheidender Bedeutung. Insbesondere lösemittelfreie Reaktionen führen in vielen Fällen zu einer starken Verbesserung der Abfallbilanz. Eine Metrik hierfür ist z. B. der E-Faktor (siehe auch Kapitel 7.6).

Energieeinsatz und -effizienz

Durch die Wahl des Lösemittels lässt sich auch der Energieeinsatz, vornehmlich zur Aufbereitung der Zielprodukte, verringern und optimieren. Erfolgt eine Umstellung von destillativen Verfahren mit hohem Energiebedarf auf z. B. Kristallisationsverfahren oder Fällungsreaktionen, so wird eine höhere Energieeffizienz erreicht. Entscheidend sind jedoch die entsprechenden Reaktionsbedingungen.

Eine LCA-Studie von (Kralisch et al. 2005) hat gezeigt, dass lösemittelfreie Reaktionen nicht unbedingt ökologisch vorteilhaft sind – ebenso können zwei-phasige Reaktionen (z. B. mit ionischen Flüssigkeiten) Nachteile gegenüber homogenen Reaktionen haben. Grund hierfür ist die vergleichsweise geringe Energiemenge zur Aufbereitung homogener Lösungen und der hohe Energiebedarf zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten. Ein effizientes Recycling von Lösemitteln spielt dabei eine besonders wichtige Rolle.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Viele Lösemittel besitzen Gefahren entsprechend der CLP-Verordnung, weshalb generelle Aussagen zu diesem Punkt nicht getroffen werden können. Die Art und Menge der eingesetzten Lösemittel lässt sich jedoch unter Berücksichtigung dieses Punktes wählen, sodass ein Einsatz gefährlicher Stoffe insgesamt reduziert werden kann, siehe z. B. (OFC BREF 2005).

Die in der Literatur häufig als „umweltfreundlich“ bezeichneten ionischen Flüssigkeiten sind jedoch vermehrt aufgrund toxikologischer Aspekte in den Fokus wissenschaftlicher Arbeiten

geraten. Dabei wurden auch Richtlinien entwickelt wie diese Moleküle gestaltet werden sollten um Umweltauswirkungen möglichst zu reduzieren. Hinsichtlich der Toxizität wird z. B. empfohlen möglichst kurze, polare Seitenketten zu nutzen, den organischen Kern aus Morpholin oder Pyridin zu bilden und das Anion aus diversen Alkylsulfonen, -sulfonaten oder organischen Säuren zu bilden. Im Gegensatz dazu sollen für eine gute biologische Abbaubarkeit lange, hydrophobe Seitenketten eingeführt werden, als Kern wird nur Pyridin empfohlen. Der Einsatz von Imidazol als Kernbaustein, wie auch im BASIL™-Prozess von BASF genutzt, wird nicht empfohlen (Cvjetko Bubalo et al. 2014).

Ein aktuelles Review zu Vorteilen und Gefahren von ionischen Flüssigkeiten wurde von (Flieger und Flieger 2020) veröffentlicht. Dabei wird vor allem auf eine Vielzahl biologischer Essays verwiesen, die die (öko)toxikologischen Auswirkungen und biologische Abbaubarkeit von ionischen Flüssigkeiten untersuchen. Viele dieser Studien bezweifeln die „grünen“ Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften.

9.4.5 Fazit

Auch Lösemittel spielen jetzt und in Zukunft eine bedeutende Rolle für die Herstellung von Chemikalien. Durch die Wahl geeigneter Lösemittel lassen sich sowohl Emissionen, Abfälle und Abwassermengen als auch Energiebedarfe mindern. Dabei sollte möglichst auf ungefährliche Lösemittel zurückgegriffen werden. Der Entwicklung von Reaktionen ohne Lösemittel werden die größten umwelttechnischen Potenziale in Bezug auf die Reduktion von Abfällen, Abwässern, Emissionen, Energiebedarf und Risiken bzw. dem Einsatz gefährlicher Stoffe beigemessen, wenn bestehende Prozesse abgelöst werden können.

9.5 Power-to-Heat

Als Power-to-Heat (PtH) wird die Erzeugung von Wärme aus elektrischer Energie bezeichnet. Die klassische Wärmebereitstellung in chemischen Prozessen erfolgt über die Verbrennung fossiler Rohstoffe (z. B. Erdgas, leichte Gase aus dem Steamcracker, vgl. auch Kapitel 6.1 und 6.4.4) und erzeugt eine erhebliche Menge an THG- und weiteren schädlichen Emissionen. Der Einsatz von PtH-Technologien eröffnet die Möglichkeit zur Nutzung erneuerbarer Energie im Wärmesektor der chemischen Industrie und zur Senkung der direkten Emissionen.

9.5.1 Verfahrensvarianten

Auf PtH-Technologien wird in verschiedenen Studien eingegangen, insbesondere in (Bazzanella und Ausfelder 2017; Filippousi et al. 2020; Geres et al. 2019) sowie in (A.SPIRE 2021). Viele der beschriebenen Techniken ähneln sich in ihrer Funktionsweise und eine scharfe Abtrennung ist in einigen Fällen nicht möglich. Daher werden die in den Studien genannten Techniken in den nachfolgend beschriebenen Technikgruppen zusammengefasst.

Elektrische Beheizung

Unter elektrischer Beheizung werden Systeme verstanden, die Wärme durch Strom für Öfen, Brenner und Reaktoren wie z. B. Steamcracker bereitstellen (siehe auch Kapitel 6.1). Diese können implementiert werden ohne den Prozess modifizieren zu müssen (als prozessintegrierte Maßnahme) oder auf alternative Techniken wie Mikrowellen und Radiowellen, Infrarotstrahlung zur Beheizung von Oberflächen oder elektromagnetische Induktion, z. B. zum Schmelzen von nicht-Eisen-Legierungen, zurückgreifen, welche eine Änderung der Prozessführung mit sich bringen. Elektrische Öfen werden auch als E-Cracker bezeichnet, wenn sie für die entsprechenden Verfahren zum Cracken von Naphtha oder der Dampfreformierung

genutzt werden sollen. Darüber hinaus existieren hybride Systeme, die als Antwort auf die fluktuierende Bereitstellung erneuerbarer Energien im Stromnetz zwischen elektrischer und klassischer Beheizung umschalten können. Ein Nebeneffekt der Elektrifizierung von Crackern ist, dass die entstehenden Nebenprodukte (LVC) nicht mehr für die Wärmebereitstellung durch Verbrennung genutzt werden können und daher anderweitig verwertet werden könnten (siehe Kapitel 6.4.4).

Die Herausforderung besteht in der gleichmäßigen Verteilung der Wärme, um die Bildung von „Hot-Spots“ und einer Degradation der Materialien am Ursprung der Wärmequelle zu vermeiden. Limitierungen resultieren bisher aus den verfügbaren Materialien und bisher entwickelten Konzepten, insbesondere für Hochtemperaturprozesse. Eine Nutzung von Strom aus erneuerbaren Energien zur Beheizung stünde in direkter Verbindung mit der Reduktion von THG-Emissionen (Filippousi et al. 2020).

Elektrische Wärmepumpen / Dampfkompansion

Wärmepumpen mobilisieren Abwärme aus Prozessen und werten diese auf ein höheres Temperaturniveau auf. Durch die Wärmeführung im Kreislauf wird weniger Wärme ungenutzt an die Umgebung abgegeben und weniger Kühlaggregate gebraucht. Eine Möglichkeit zur Aufwertung von Wärme besteht in der Rekompansion von Dampf auf geringem Temperaturniveau, bevor diese durch Kondensation verloren geht. Durch die Kompression werden Druck sowie Temperatur erhöht und die Wärme kann auf einem höheren Niveau für weitere Prozessschritte genutzt werden. Die dafür benötigte Energie entspricht in etwa 5–10 % der sonst verlorenen Energie, mit steigender Temperaturdifferenz nimmt allerdings auch die Effizienz ab. Kommerziell erhältliche Systeme sind in der Lage Wärme auf einem Temperaturniveau von 90 °C bereitzustellen, neue Systeme zielen auf ein Temperaturniveau von 150 °C mit niedrigem Druck. Für chemische Prozesse ist oft ein Niveau von über 200 °C bei höheren Drücken erforderlich (A.SPIRE 2021).

Elektrische Dampferzeugung

Die elektrische Erzeugung von Dampf lässt sich mit den übrigen Techniken verknüpfen, z. B. können hier hybride Systeme mit klassischen Erdgas-Brennern eingesetzt werden (A.SPIRE 2021). Die elektrische Dampferzeugung besitzt den Vorteil einer flexiblen Betriebsweise und schnellen Reaktionszeiten gegenüber herkömmlichen Systemen.

9.5.2 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Der Stand der Entwicklung verschiedener Power-to-Heat-Systeme liegt größtenteils im Bereich von Demonstrationsanlagen (A.SPIRE 2021). Elektrische Öfen und Brenner werden in (A.SPIRE 2021) mit einem TRL von 3–5 eingeschätzt, liegen 2022 für elektrisch beheizte Steamcracker bei ca. 5–6 (siehe Kapitel 6.4), elektrische Dampferzeuger mit Dampfkompressoren und auch hybride Systeme liegen bei TRL 6–7. Elektrische Wärmepumpen mit einer Temperatur von 100–120 °C liegen bei TRL 7–9, der Stand der Entwicklung für höhere Temperaturen >150 °C liegt dagegen nur bei TRL 3–5. Elektrisch beheizte Reaktoren, welche Schwankungen in der Energiebereitstellung tolerieren können, liegen bei TRL 3. Innovationen und Demonstrationsanlagen sollen bis 2030 entwickelt werden.

9.5.3 Umweltaspekte

Als prozessintegrierte Maßnahme haben Power-to-Heat-Techniken Einfluss auf einige der hier betrachteten Umweltaspekte, zu denen jedoch an dieser Stelle nur allgemeingültige Aussagen getroffen werden können.

Rohstoffe und Recycling

Durch elektrische Heizverfahren wird der Einsatz fossiler Brennstoffe reduziert sofern die Energie aus erneuerbaren Quellen stammt. PtH-Techniken haben keinen Einfluss auf das Recycling.

Direkte und indirekte Emissionen

Direkte Emissionen wie CO₂, NO_x, SO_x und Staub aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern können durch PtH-Techniken vollständig vermieden werden. Dabei können nicht nur die Herstellungsprozesse umgestellt werden, sondern auch alle Hilfsprozesse und sonstigen Wärmeverbraucher wie z. B. die Gebäudebeheizung. Indirekte Emissionen aus der jeweiligen Stromquelle müssen jedoch weiterhin berücksichtigt werden.

Je nachdem welches Arbeitsmittel in einer Wärmepumpe eingesetzt wird, können Emissionen z. B. von (teil)halogenierten Substanzen entstehen, die als THG wirken oder ein Ozonabbaupotenzial besitzen oder beim Zerfall die persistente Trifluoressigsäure (TFA) bilden können. Das GWP der Kältemittel sollte möglichst klein sein, das Ozonabbaupotenzial (ODP) Null. Das natürliche Kältemittel Ammoniak hat zwar kein ODP, ist aber giftig, so dass auch hier darauf geachtet werden muss, dass es zu keiner Freisetzung kommt.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

PtH-Techniken können Abfälle und Abwässer reduzieren, indem z. B. die Menge von Ablagerungen und Verbrennungsrückständen in klassischen Öfen oder benötigte Kühlwasserbedarfe reduziert werden. Im Hintergrundsystem der Energieerzeugung werden durch die Nutzung von EE-Strom Abfälle und Abwässer in der fossilen Vorkette der Brennstoffbereitstellung gemindert.

Energieeinsatz und -effizienz

Je nach Einsatzgebiet können PtH-Techniken den Energieeinsatz durch eine gesteigerte Effizienz verringern. Insbesondere bei der Aufwertung von nicht genutzter Abwärme entsteht ein positiver Effekt bezüglich der Gesamteffizienz einer Anlage.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

PtH-Techniken führen durch die Substitution von fossilen Energieträgern zur Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe. Gleichzeitig werden Schadstoffe reduziert, die aus der Verbrennung der Energieträger resultieren. Bei Wärmepumpen gibt es Kältemittel mit gefährlichen Eigenschaften.

9.5.4 Fazit

PtH-Techniken sollen vor allem fossile Energieträger ersetzen und zu einem effizienteren Energiegebrauch führen. Voraussetzung ist eine Kopplung an erneuerbare Energiequellen und somit eine stückweise Elektrifizierung von Produktionsanlagen. Damit einher geht die Minderung von Emissionen, insbesondere THG-Emissionen. Kurzfristig könnten viele Wärmeverbraucher auf geringen Temperaturlevels mit PtH versorgt werden, für die langfristige Versorgung bei hohen Temperaturen muss die Technik jedoch weiterentwickelt werden.

9.6 Reaktortechniken

Wie bei den anderen Themen des Kapitels 9 war die Recherche hierzu begrenzt und es kann nur ein grober Überblick und eine mit Unsicherheiten behaftete Abschätzung der Umweltaspekte gegeben werden. Als Reaktor wird der Reaktionsraum bezeichnet, in dem eine Reaktion abläuft und innerhalb derer die geeigneten Bedingungen – Druck, Temperatur, Durchflussrate oder

Verweilzeit, Kühlung etc. – für einen sicheren und erfolgreichen Ablauf der jeweiligen Reaktion herrschen. Reaktorsysteme sind meist gut integrierte Bestandteile eines Anlagenverbundes und operieren je nach Prozess kontinuierlich oder im Batch-Verfahren. Gängige Reaktortypen sind beispielsweise Rührkesselreaktoren, Festbett-, Flüssigbett-, Wanderbettreaktoren, oder Vergaser. Neuartige und alternative Reaktorsysteme sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.

9.6.1 Arten von Reaktoren

Eine Übersicht über neue Reaktordesigns und -konzepte ist in der SusChem SIRA-Studie (Filippousi et al. 2020) gegeben. Hintergrund für die Entwicklung neuer Systeme ist die Optimierung von Prozessen durch erhöhte Selektivität und Ausbeute einer Reaktion, bessere Energieeffizienz und dadurch letztendlich verbesserte ökologische und ökonomische Bedingungen. Darüber hinaus lässt sich durch neue Reaktortechniken auch die Qualität der Produkte und die Sicherheit der Produktion steigern. In (GAO 2018) wurde zudem ein Schwerpunkt auf kontinuierliche Verfahren und Mikroreaktoren gelegt.

Tolerante und intensivierte Reaktoren und Prozesse

Der Übergang zu alternativen Rohstoffen (z. B. Biomasse, Reststoffe, CO₂) für einen verbesserten und geschlossenen CO₂-Kreislauf stellt wachsende Ansprüche an das Reaktordesign. Dies betrifft vor allem die Toleranz gegenüber einem variablen Feedstock und einer fluktuierenden Energiebereitstellung durch erneuerbare Energieträger. Biobasierter Feedstock besitzt eine große Variabilität der chemischen Bestandteile und führt zu starken Einflüssen in der Prozesskontrolle, Upstream- und Downstream-Aufreinigungsschritten sowie der notwendigen Analytik. Diese Herausforderungen müssen bereits in der Planung neuer Reaktorsysteme berücksichtigt werden, um tolerante und flexible Prozesse für die Nutzung alternativer Rohstoffe unter Einhaltung gewünschter Produktspezifikationen zugänglich zu machen. Die Energiewende spielt dabei eine bedeutende Rolle für innovative Gestaltungen neuer Reaktoren, die hochtolerant gegenüber einer fluktuierenden Energiebereitstellung sind, beispielsweise kurze Anlaufzeiten besitzen und Temperaturschwankungen tolerieren (Filippousi et al. 2020).

Kontinuierliche Verfahren

Kontinuierliche Verfahren werden bereits in vielen Produktionsverfahren, vor allem für großvolumige Basischemikalien wie Methanol angewandt. Dabei wird die Reaktionsmischung kontinuierlich durch Rohre oder Leitungen gepumpt, Reaktanden und Nebenprodukte an entsprechenden Punkten im Prozess eingeführt oder abgetrennt. Eine Umstellung von Batch-Verfahren auf eine kontinuierliche Betriebsweise erlaubt eine deutlich bessere Handhabung von Reaktionen mit hoher Reaktionsenthalpie durch kontrolliertere Wärmeabfuhr. Darüber hinaus können mehrstufige Verfahren in kontinuierlicher Produktionsweise direkt hintereinandergeschaltet und somit Produktionszyklen verkürzt werden. Vorteilhaft ist dies bei der Handhabung toxischer, luftsensitiver oder instabiler Substanzen durch geringere Exposition von Chemikalien. Die Kombination kontinuierlicher Verfahren mit Mikroreaktoren erlaubt dabei eine besonders gute Prozesskontrolle und Optimierung der Ausbeute und Produktselektivität. Insgesamt wird durch kontinuierliche Verfahren eine gleichbleibende und oft höhere Qualität der Produkte erreicht als in Batch-Verfahren, deren Produkte qualitativen Schwankungen ausgesetzt sind (GAO 2018).

Mikroreaktoren

Mikrostrukturierte Reaktoren besitzen typischerweise einen Kanal- oder Porendurchmesser mit einer Größe unterhalb 1 mm, Systeme mit einem Durchmesser von 50–1000 µm sind bekannt. Die dünnen Kanäle werden in Glas, Silikonglas, Keramiken oder Polymere geätzt und sind damit fein justierbar. Reaktionen in Mikroreaktoren werden in der Regel kontinuierlich betrieben,

Vorteile sind ein stark verbesserter Wärmeaustausch durch die höhere Oberfläche und eine effiziente Durchmischung der Reaktanden in kurzer Zeit. Der gute Wärmeaustausch erlaubt eine präzise Kontrolle der Temperatur, vor allem bei stark exothermen Reaktionen. Darüber hinaus erlauben Mikroreaktoren die Durchführung von Reaktionen, die in klassischen Reaktoren nicht möglich sind, beispielsweise durch die Unterdrückung von Kettenreaktionen wie in der direkten Wasserstoffperoxidsynthese (Kapitel 8.5.1). Wie auch bei den kontinuierlichen Verfahren ist eine erhöhte Produktqualität, Reproduzierbarkeit und Konsistenz der Produkte ein entscheidender Vorteil. Eine entsprechende Analytik zur Überwachung der Reaktionen zu etablieren sowie das Verstopfen der Mikrokanäle durch sich bildende Feststoffe zu verhindern, sind Gegenstand derzeitiger Entwicklungen (GAO 2018). Eine Skalierung von Mikroreaktoren kann vermutlich durch modulare Systeme realisiert werden.

Membranreaktoren

Membranreaktoren sind integrierte und multifunktionale Systeme, welche die gleichzeitige Kontrolle der Reaktion sowie Zufuhr und Entnahme einzelner Reaktanden und Produkte ermöglichen. Diese Kontrolle ermöglicht den sicheren Betrieb von besonders exothermen Reaktionen in der Gas- und Flüssigphase. Die eingesetzten Membranen müssen in der Lage sein, einzelne Produkte aus dem Reaktionsgemisch abtrennen zu können, wodurch Limitierungen des thermodynamischen Gleichgewichts überwunden werden. Die Herausforderung besteht in der Entwicklung und Implementierung von (an)organischen, keramischen oder metallischen Membranen, deren Selektivität, Permeabilität und Stabilität den jeweiligen Reaktionsanforderungen entspricht (Filippousi et al. 2020).

Wärmetauscher-Reaktoren

Wärmetauscher-Reaktoren (engl. heat-exchanger, HEX) sind eine Kombination von Wärmetauschern innerhalb eines Reaktorsystems und kombinieren beide Funktionen miteinander. Zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen werden HEX-Reaktoren (meist in Modellen oder im Labormaßstab) modifiziert, beispielsweise mit kleinen Finnen, um die Strömungseigenschaften zu verbessern. Die Betriebsweise erfolgt in der Regel kontinuierlich, die Kanalgröße liegt im Millimeterbereich, sodass das Risiko von verstopften Kanälen minimiert wird. HEX-Reaktoren lassen sich modular skalieren und besitzen als integrierte Systeme einen potenziellen ökonomischen Vorteil gegenüber klassischen Reaktoren und externen Wärmetauschern. Ein Review verschiedener HEX-Reaktorkonzepte und -technologien ist in (Anxionnaz et al. 2008) gegeben.

Hochtemperatur-Gas-Feststoff-Reaktoren

HT-Gas-Feststoff-Reaktionen werden bereits in der Produktion von einigen HVCs wie Katalysatoren und Pigmenten oder in der katalytischen Pyrolyse von Biomasse genutzt. Potenziell besteht die Möglichkeit im Vergleich zu Flüssigphasenreaktionen Abfälle zu reduzieren, weil keine Lösemittel genutzt werden oder Separationsschritte entfallen. Andererseits benötigen diese Reaktoren deutlich höhere Temperaturen und zeigen damit einen großen Energiebedarf. Optimierungspotenzial besteht aufgrund des Anspruchs deutlich kleinere Partikel zu produzieren sowie Aggregationen der Partikel zu vermeiden. Die Skalierung der Reaktorsysteme gestaltet sich in beide Richtungen als schwierig, da hohe Temperaturen beim Upscaling schwer zu überwachen sind und der Wärmeverlust beim Downscaling dramatisch steigt (Filippousi et al. 2020).

Maßgeschneiderte Systeme durch 3D-Druck

Die Möglichkeit zum 3D-Druck eröffnet gänzlich neue Wege in der Gestaltung von Reaktoren und anderen Komponenten durch die Produktion hochspezialisierter, komplexer

dreidimensionaler Strukturen. Innerhalb des Reaktors können zusätzliche Funktionen zum Wärme- bzw. Massenaustausch oder zur katalytischen Aktivität eingebaut und moduliert werden, die zu Systemen mit gesteigerter Effizienz führen können. Grundlegende Forschung zur Entwicklung von theoretischen Modellen, Korrelationen und Designregeln sind nötig, um die Technik weiterzuentwickeln (Filippousi et al. 2020).

9.6.2 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

In (Filippousi et al. 2020) ist nicht zu jeder Technik ein Beispiel zum Stand des Einsatzes in der Praxis gegeben, daher werden nur die dort genannten Techniken weiter betrachtet.

Tolerante und intensivierte Reaktoren und Prozesse

Stand 2020 existieren einige wenige spezialisierte Anlagen für variablen Feedstock mit TRL 7–9, das generelle Design für „transferfähige“ Standard-Anlagen liegt bei TRL 1–4. Fundamentale Arbeit und experimentelle Validierung wird benötigt, um das TRL auf 5–7 bis zum Jahr 2030 zu bringen. Anlagen, die mit Fluktuationen in der Energiebereitstellung umgehen können, befinden sich aktuell auf TRL 4–5 mit einem Entwicklungspotenzial von TRL 6–9 bis 2030 (Filippousi et al. 2020).

Kontinuierliche Verfahren

Viele Verfahren in der organischen Synthese sind bereits kontinuierlich. Neuere Reaktionen in kontinuierlicher Betriebsweise liegen laut (Filippousi et al. 2020) für Feinchemikalien bei TRL 4 (jedoch ohne die Beispiele zu nennen). Eine systematische Skalierung und Demonstration in Pilotanlagen in Kombination mit techno-ökonomischen Analysen soll bis 2030 erfolgen.

Maßgeschneiderte Systeme durch 3D-Druck

Für die Erzeugung maßgeschneiderter Reaktoren durch 3D-Druck nennen (Filippousi et al. 2020) TRL 4, weitere Entwicklungen und Demonstrationen zu TRL 6–8 sind bis 2030 möglich.

9.6.3 Umweltaspekte

Als prozessintegrierte Maßnahme haben Reaktortechniken auch einen direkten Einfluss auf einige der hier betrachteten Umweltaspekte. Einige allgemeingültige Aussagen können hierbei aus den Technikbeschreibungen und deren Implikationen abgeleitet werden.

Rohstoffe und Recycling

Reaktortechniken haben einen Einfluss auf die Art der einsetzbaren Rohstoffe, wenn sie dazu führen, dass wechselnde Rohstoffe eingesetzt werden können oder die geeignete Rohstoffbasis verbreitert wird. Damit tragen sie ggf. zur Vermeidung fossiler Rohstoffe bei. Bei der Umstellung von Batch-Verfahren auf kontinuierliche Verfahren kann unter Umständen das Recycling optimiert werden, z. B. indem Stoffe kontinuierlich in den Reaktor zurückfließen können und nicht zwischengelagert werden müssen.

Der Rohstoffbedarf der alternativen Reaktoren im Vergleich zu herkömmlichen Systemen kann nicht belastbar abgeschätzt werden. Eventuell brauchen z. B. mikrostrukturierte Reaktoren mehr Masse (Edelstahl etc.) pro Reaktionsvolumen. Erhöhte Umsätze und Selektivitäten könnten aber zu einem niedrigeren Bedarf pro produzierte Produktmasse führen, sodass hier keine abschließende Bewertung erfolgt.

Direkte und indirekte Emissionen

Reaktortechniken haben auch einen direkten Einfluss auf Emissionen. Durch verbesserte Reaktionsbedingungen kann die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermieden werden, die

an anderen Stellen eines Prozesses möglicherweise als Emission auftreten. HEX-Reaktoren und elektrifizierte Reaktoren können durch effizientere Wärmenutzung dazu beitragen, dass indirekte Emissionen aus der Wärmeerzeugung reduziert werden.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Indem neue Reaktortechniken prinzipiell auch neue Reaktionspfade ermöglichen, können sie maßgeblich zur Reduktion von Abfällen beitragen. Beispielsweise könnte durch eine optimierte Temperaturkontrolle in Mikrostrukturreaktoren die Bildung von Nebenprodukten bzw. Abfallprodukten vermindert werden. Zum Einfluss auf die Reduktion von Abwässern liegen keine Informationen vor.

Energieeinsatz und -effizienz

Neue Entwicklungen bei Reaktortechniken zielen oft darauf ab den Energieeinsatz von Prozessen zu senken und damit die Effizienz zu erhöhen. Dies kann z. B. der geringere Energieaufwand zum Heizen und Kühlen bei der Umstellung von Batch-Verfahren auf kontinuierliche Verfahren sein. Insbesondere HEX-Reaktoren und ggf. elektrisch beheizte Reaktoren erlauben eine effiziente Temperaturkontrolle. Gleichzeitig lässt sich eine Kopplung der Reaktortechniken an emissionsarme erneuerbare Energiequellen realisieren.

Die Kombination von kontinuierlichen Prozessen, Modularisierung und Digitalisierung könnte z. B. für die deutsche Spezialchemie laut Ergebnissen der Forschungsinitiative ENPRO rund 1,3 TWh Strom und 1,7 TWh Wärme im Jahr einsparen (ENPRO 2022).

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Prinzipiell wird der Einsatz gefährlicher Stoffe durch Reaktortechniken nicht gemindert. Vor allem Mikrostrukturreaktoren können jedoch zu einer deutlich sichereren Handhabung von gefährlichen Stoffen beitragen, z. B. indem deren Menge innerhalb des Reaktors viel geringer ist oder die Gefahr unkontrollierter Kettenreaktionen durch die große Oberfläche minimiert wird.

9.6.4 Fazit

Neue Reaktortechniken sollen vor allem einen optimierten Prozessfluss ermöglichen und neue Reaktionspfade eröffnen. Die Auswirkungen einiger Techniken auf verschiedene Umweltaspekte sind potenziell als hoch einzuschätzen und abhängig von dem jeweiligen Prozess. Umweltentlastungen werden vor allem durch eine Optimierung der Energieeffizienz und der Reduktion von Abfällen angestrebt.

9.7 Separationstechniken

Die Separation und Aufreinigung von Chemikalien in großtechnischen Verfahren aber auch nach Reaktionen in kleineren Maßstäben ist einer der wichtigsten, energieintensivsten und auch kostspieligsten Schritte in der chemischen Wertschöpfungskette. Viele thermische Verfahren wie die Destillation, Trocknung oder das Verdampfen von Produkten und Lösemitteln sind weit entwickelt, benötigen jedoch bis zu 50 % der in der chemischen Industrie bereitgestellten Energie (Sholl und Lively 2016). Alternative Separationstechniken können damit zu einer verbesserten Energie- und Ressourceneffizienz beitragen, das Recycling von Stoffen fördern oder neue Prozesse ermöglichen. Eine Auswahl neuartiger Separationstechniken ist im folgenden Abschnitt aufgeführt, die Abgrenzungen zwischen den Verfahren sind nicht immer scharf und viele greifen ineinander oder ergänzen sich komplementär.

9.7.1 Verfahrensvarianten

Für die Auswahl der Separationstechniken wurden die Studien (A.SPIRE 2021; Filippousi et al. 2020; ICCA 2019) herangezogen und deren Grundlagen hier in Kürze aufgeführt werden. Ein in Nature publizierter Kommentar von (Sholl und Lively 2016) nennt darüber hinaus sieben Prozesse, in denen ein hohes Potenzial besteht die energieintensive thermische Auftrennung durch neue Verfahren zu ersetzen und damit Wege zu neuen Rohstoffen und einer Senkung der Emissionen zu öffnen. Darunter zählen z. B. die Abtrennung von Kohlenwasserstoffen aus Rohöl, Uran aus Meerwasser, Alkenen von Alkanen, Treibhausgasen aus verdünnten Emissionen, seltenen Erden aus Erzen, Benzolderivaten aus Mischungen sowie Spuren von Verunreinigungen aus Wasser.

Membranintegration in kontinuierlichen Verfahren

Membranverfahren wurden bereits unter Reaktortechniken (Kapitel 9.6) aufgeführt; im weitesten Sinne handelt es sich um eine Kombination von Reaktortechniken im kontinuierlichen Betrieb mit (an)organischen, keramischen oder metallischen Membranen, welche die Katalyse der Reaktion und Separation der Produkte in einer Einheit zusammenführen. Für Gasphasenreaktionen kann der Katalysator auf der Membranoberfläche abgeschieden oder für Flüssigphasenreaktion in Membranreaktoren dispergiert werden. Entscheidend für die Optimierung eines Prozesses sind verbesserte Ausbeuten und Selektivitäten zu Produkten durch die selektiven Transporteigenschaften der Membranen und deren Kinetik, insbesondere durch das Abführen der Produkte. Eine weitere Anwendung der Membranintegration ist die Destillation für die Aufbereitung von Wasser, in der organische Materialien oder Metalle zurückgewonnen, oder industrielle Abfälle behandelt werden können (Filippousi et al. 2020; ICCA 2019).

Kontinuierliche reaktive Abtrennung

Hierbei handelt es sich um eine Kombination der kontinuierlichen Abtrennung und der Reaktion in einer Einheit (ggf. mit der Verwendung von Membranen). Die Abtrennung von Produkten kann einerseits die Reaktion begünstigen oder andererseits von jener profitieren, bestenfalls in einem synergetischen Verhältnis. Die Herausforderung in der Anwendung der Technik beziehen sich aktuell auf die Separation bzw. die *in-situ* Verwertung von Produkten und sensitiven Reaktionskomponenten, Reagenzien und Katalysatoren (Filippousi et al. 2020; ICCA 2019). Als Beispiel wurde unter dem Abschnitt Lösemittel (Kapitel 9.4) bereits der Einsatz ionischer Flüssigkeiten zur Abtrennung von Salzsäure aus einem Reaktionsgemisch durch Reaktion mit einer Aminbase im BASIL™-Prozess aufgeführt.

Alternative Lösemittel

Alternative Lösemittel wurden in Kapitel 9.4 behandelt. Zur Abtrennung von Stoffen aus Reaktionsgemischen kommen insbesondere superkritisches CO₂, superkritische Flüssigchromatografie, ionische Flüssigkeiten und eutektische Gemische⁷² zum Einsatz. Ihre Vorteile liegen in den geringen Risiken durch Exposition und Entflammbarkeit sowie in guten Recyclingeigenschaften. Während der Einsatz von superkritischem CO₂ bereits weit verbreitet ist, sind superkritische Flüssigchromatografie, ionische Flüssigkeiten und Eutektika noch wenig erforscht und angewendet (Filippousi et al. 2020; ICCA 2019).

Adsorptionstechniken

Adsorptionsverfahren werden bereits breit angewendet, vor allem die Physisorption und Chemisorption zur Abtrennung von Verunreinigungen in Upstream- und Downstream-

⁷² Legierungen an einem bestimmten Punkt im Phasendiagramm, an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht sind.

Prozessen der chemischen Wertschöpfung. Materialien mit einer höheren Adsorptionskapazität und besserer Selektivität könnten so als alternative zur Destillation in Betracht kommen oder beispielsweise Absorptionsverfahren wie die Aminwäsche zur Abscheidung von CO₂ ablösen (Filippousi et al. 2020; ICCA 2019).

Destillationsintensivierung

Die Destillation stellt eine der am weitesten entwickelten und am meisten genutzten Separationstechniken dar. Um den hohen Energiebedarf und die hohen Kosten zu senken, sind Entwicklungen neuer Techniken erforderlich. Darunter zählen z. B. die weitere Entwicklung von Destillationskolonnen mit Wärmeintegration oder Trennwandkolonnen (z. T. Stand der Technik), die Gravitations-Destillation durch Zentrifugalkraft oder bio-reaktive Destillation durch enzymatische Prozesse. Die resultierenden Prozesse sind kompakter, einfacher zu handhaben und weniger energieintensiv, benötigen jedoch entsprechende theoretische und thermodynamische Modelle zur Entwicklung neuer Anlagen (Filippousi et al. 2020; ICCA 2019).

Filtration

Auch Filtrationstechniken werden bereits häufig angewendet. Fortgeschrittene Techniken wie durch elektrische Pumpen und Kompressoren druckgetriebene Nano- oder Ultra-Filtration zur Wiedergewinnung von homogenen Katalysatoren oder Partikeln sowie die effektive Separation im Bereich der Prozesswasser-, Abfall- und Biomasseverwertung müssen jedoch weiterentwickelt werden. Herausforderungen existieren in der Limitierung geeigneter Materialien und der Kombination mit weiteren Prozessschritten.

Elektrische Separation

Verfahren zur elektrischen Abtrennung werden insbesondere in (A.SPIRE 2021) aufgeführt. Dies sind die Elektrodialyse und die kapazitive Deionisierung an Membranen. Anwendung finden können diese Techniken in der Abtrennung von Verunreinigungen in geringen Konzentrationen, womit Abwässer behandelt und Wasserkreisläufe geschlossen werden können. Eine Ablösung der thermischen Destillation wird genannt, jedoch nicht weiter ausgeführt.

9.7.2 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Für einige der hier genannten Techniken ist der Stand der Entwicklung in der Literatur nicht genauer beschrieben, andere Techniken (wie Adsorption, Destillation, Filtration) sind dagegen industriell etabliert. Daher wird nur auf einige ausgewählte Verfahren in (A.SPIRE 2021; Filippousi et al. 2020; ICCA 2019) eingegangen.

Membranintegration in kontinuierlichen Verfahren

Membrantechniken für die Abtrennung von Wasserstoff oder die Umkehrosiose sind bereits weit entwickelt (TRL 9). In einigen Anwendungsbereichen, z. B. der Wasserabtrennung für die Kohlenwasserstoffsynthese liegt das TRL bei 5. Weitere Entwicklungen auf TRL 6–8 müssten laut (Filippousi et al. 2020) bis zum Jahr 2030 erreicht werden. Entwicklungen auf fundamentaler Ebene liegen im Bereich der Energieeffizienz, Emissionen, Membrandesigns und alternativen Rohstoffe (TRL 1–5).

Kontinuierliche reaktive Abtrennung

Reaktive Separationsprozesse für die Aufwertung von Chemikalien aus Biomasse liegen bei TRL 5. Eine Entwicklung auf TRL 6–8 kann bis zum Jahr 2030 erfolgen. Für die Rückgewinnung von Metallen oder die Wasseraufbereitung liegt das TRL der reaktiven Abtrennung bei 1–5, ähnlich den membranbasierten Prozessen.

Beispiele für eine Kombination aus kontinuierlicher Abtrennung mit Membranverfahren sind in (ICCA 2019) aufgeführt. Zum einen existiert eine Pilotanlage zur Abtrennung von Ammoniak aus einem Gemisch von H_2 und N_2 mit Hilfe einer Zeolithmembran, welche von Mitsubishi Chemical in Kooperation mit Prof. Hideo Hosono vom Tokio Institute of Technology entwickelt wird. Zum anderen entwickelt Toray Industries Membranen zur kontinuierlichen Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen mit polymerischen Membranen. Bei der Abtrennung von Wasserstoff aus Erdgas sind solche Verfahren bereits Stand der Technik (vgl. Kapitel 8.2.1).

Weitere Forschungsvorhaben des Horizon 2020 Vorhabens sind das MEMERE-Projekt zur Umwandlung von Methan zu Ethylen in Membranreaktoren („MEMERE“ 2015) und das eCOCO2-Projekt zur Konversion von CO_2 in chemische Energieträger über co-ionische Membranreaktoren („eCOCO2 Project | H2020“ 2019).

9.7.3 Umweltaspekte

Zu den meisten Umweltaspekten liegen in der ausgewählten Literatur bisher keine generellen Erkenntnisse vor, trotzdem wird versucht einige allgemeingültige Aussagen aus den Technikbeschreibungen und deren Implikationen abzuleiten.

Rohstoffe und Recycling

Separationstechniken haben als prozessintegrierte Maßnahme einen Einfluss auf die im Prozess benötigten Rohstoffe. Werden Lösemittel oder Fällmittel ersetzt, verringert sich der Rohstoffbedarf. Das Recycling von Stoffen kann verbessert werden, beispielsweise indem nicht umgesetzte Reaktanden abgetrennt und zurückgewonnen werden oder Kontaminationen entfernt und Lösemittel wieder nutzbar gemacht werden. Aufwände zum Einsatz und Recycling von Lösemitteln können verringert werden, wenn direkte Verfahren zur Abtrennung von Produkten realisiert werden (z. B. Filtration oder Kristallisation).

Direkte und indirekte Emissionen

Generelle Aussagen zu direkten Emissionen lassen sich nicht treffen, da diese für jede Separationstechnik und den dort eingesetzten Stoffen variieren. Eine weitgehende Abtrennung von Emissionen aus Abgasen und Abwässern durch diverse Techniken sollte grundlegend erfolgen. Sofern der Einsatz von Lösemitteln vermieden wird, ist auch eine Reduktion von flüchtigen Emissionen zu erwarten. Insbesondere indirekte Emissionen durch die Energiebereitstellung können durch energieärmere Separationstechniken gemindert werden. Aber auch Membrantechnologien brauchen Energie zur Erzeugung von (mehr oder weniger) hohen Drücken.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Eine verbesserte Abtrennung von Produkten sowie auch von Abfallstoffen aus Reaktionsgemischen kann zu einer deutlichen Reduktion von Abfällen und Abwässern führen. Beispielsweise können Abwässer aus Waschverfahren reduziert werden, wenn eine Wäsche durch ein selektives Membranverfahren ersetzt wird. Auch die reaktive Abtrennung von Stoffen (z. B. Metallen) zur Rückgewinnung reduziert Abfallmengen.

Energieeinsatz und -effizienz

Der eingangs erwähnte hohe Energieverbrauch durch Trennverfahren, insbesondere der Destillation, lässt sich stark vermindern. Die genaue Effizienzsteigerung muss allerdings anhand von Fallbeispielen evaluiert werden und kann nicht pauschal quantifiziert werden.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Neue Separationstechniken können den Einsatz gefährlicher Stoffe mindern, wenn auf den Einsatz von Lösemitteln (z. B. bei Extraktionen) oder bedenklicher Adsorbentien verzichtet wird. Generelle Aussagen können jedoch auch hier nicht getroffen werden.

9.7.4 Fazit

Techniken zur besseren Abtrennung von Produkten sowie auch von Emissionen und Schadstoffen stellen ein großes Potenzial zur Minderung von Emissionen und vor allem des Energiebedarfs dar. Die Techniken können jedoch nicht immer einfach integriert werden, sondern müssen teilweise abgestimmt auf das jeweilige Herstellungsverfahren optimiert werden. Da insbesondere die Produktqualität eine entscheidende Rolle bei der Wahl der Separationstechnik spielt, ist nicht jede Technik geeignet, auch wenn sie beispielsweise zu starken Energieeinsparungen führen würde. Trotzdem wird neuen Separationstechniken ein großes Potenzial hinsichtlich einer zukünftigen Transformation der Herstellungsverfahren eingeräumt, mit einem starken Fokus auf eine Reduktion des Energiebedarfs.

9.8 Unkonventionelle Energieformen

Energie für chemische Reaktionen wird klassischerweise durch erhöhte Temperaturen, Druck oder elektrischen Strom bereitgestellt, z. B. durch Verbrennung von Methan, Kompression von Gasen oder in der Elektrolyse für Redoxreaktionen. Alternative und bisher unkonventionelle Energieformen wie der Einsatz von Plasma, Licht, Mikrowellen und Ultraschall können neue und flexible Prozessmöglichkeiten eröffnen. Sie sind teilweise effizienter, weil sie die Energie genau dort fokussieren, wo diese gebraucht wird, führen zu verkürzten Reaktionszeiten und ermöglichen die Automatisierung von Prozessen, insbesondere in Kombination mit einer kontinuierlichen Prozessführung.

9.8.1 Energieformen

In der SusChem SIRA-Studie (Filippousi et al. 2020) wird insbesondere auf drei der oben genannten Energieformen eingegangen: Plasma, Ultraschall und Mikrowellen. Sie gelten als Schlüsseltechniken zur Implementierung in kontinuierlichen Verfahren und Mikroreaktoren bei der Herstellung von Feinchemikalien und potenziell größeren Prozessen. Diese Energieformen sind strombasiert und bieten somit die Möglichkeit zur Integration und Nutzung erneuerbarer Energien in der chemischen Produktion. Darüber hinaus können sie dazu beitragen eine Verwertung von Abfallstoffen, Biomasse und CO₂ zu ermöglichen.

Plasma

Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas bestehend aus freien Ladungsträgern: Ionen und Elektronen. Innerhalb des Plasmas herrschen hohe Temperaturen und Energiedichte sowie eine hohe Konzentration reaktiver Spezies (freie Radikale, Elektronen, Ionen, angeregte Zustände). Erzeugt werden kann ein Plasma durch elektrische oder elektromagnetische Felder, durch thermische Anregung oder Mikrowellen. In allen Fällen führt eine ausreichende Energiezufuhr zu einer Entladung des Gases und einer Anregung in den Plasmazustand, deren freie Teilchen durch Rekombination wieder in den Grundzustand zurückkehren können. Durch die Nutzung eines Plasmas in chemischen Reaktionen werden insbesondere Reaktionen weit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglicht (Filippousi et al. 2020).

Ultraschall

Als Ultraschall werden mechanische Schallwellen mit einer Frequenz von über 20.000 Hz bis hoch in den Gigahertz-Bereich bezeichnet. Er wird vor allem genutzt, um Massentransfer in Form von molekularer Bewegung, Wärmetransfer und die Aktivierung chemischer Reaktionen zu induzieren. Darunter fällt auch die Anwendung in der Synthese durch Erzeugung von Radikalen für chemische Reaktionen. Der mechanische Charakter von Ultraschallwellen begünstigt vor allem Anwendungen in chemischen Prozessen wie der Extraktion, Kristallisation und akustophoretischen Separation von Stoffen und wird bereits kommerziell für die Säuberung und Dekontaminierung von Werkstoffen oder das Dispergieren von Feststoffen oder Pigmenten in Lösungen sowie zum Fixieren in der Textilindustrie eingesetzt. Die Reaktionsmechanismen sind allerdings nicht gut verstanden, sodass nur rudimentäre Modelle zur weiteren Implementierung der Technik existieren (Filippousi et al. 2020).

Mikrowellen

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen im Mikrometer-Wellenlängenbereich und daher geeignet Schwingungszustände von Molekülen anzuregen, ähnlich dem Prinzip in der Infrarot-Spektroskopie. Die katalytischen Effekte für chemische Reaktionen liegen vor allem in der schnellen, selektiven und volumetrischen Erwärmung von Stoffen durch die Anregung von Schwingungszuständen durch einstrahlen von Mikrowellen. Genutzt werden können Mikrowellen bei der Konversion von Biomasse und Nebenprodukten in der Pyrolyse, Carbonisierung und bioaktiven Extraktion. Darüber hinaus können bereits existierende (reaktive) Verfahren wie Extraktion, Destillation, Kristallisation, Desorption, Verdunstung oder Demulgieren intensiviert werden. In der Kristallisation führen Mikrowellen beispielsweise zu einer schnelleren Verdunstung und Kristallisation, wodurch kleinere Kristalle entstehen (Filippousi et al. 2020).

9.8.2 Stand des Einsatzes in der Praxis und Entwicklungsstand (TRL)

Plasma

Plasmaverfahren für die Vergasung von Biomasse sind bereits weit entwickelt (TRL 7–8), andere Verfahren (z. B. zur Erzeugung ionisierter Gase oder Ozon) befinden sich bei TRL 5–7, eine Entwicklung auf TRL 8–9 wird bis zum Jahr 2030 erwartet (Filippousi et al. 2020).

Ultraschall

Die meisten Ultraschall-Verfahren befinden sich bei TRL 3–4 oder darunter, einige wenige Katalysatorsynthesen darüber bei TRL 5. Weitere Investitionen und Forschungen können diese Technik auf TRL 7–9 bis zum Jahr 2030 heben (Filippousi et al. 2020).

Mikrowellen

Ein großer Teil der Anwendungen mikrowellenassistierter Beheizung und Katalyse befinden sich bei TRL 5–6 mit einem Entwicklungspotenzial von TRL 7–9 bis zum Jahr 2030 (Filippousi et al. 2020).

9.8.3 Umweltaspekte

Als prozessintegrierte Maßnahme haben unkonventionelle Energieformen einen Einfluss auf einige der hier betrachteten Umweltaspekte. Zu den meisten Umweltaspekten liegen in der ausgewählten Literatur bisher keine generellen Erkenntnisse vor, einige allgemeingültige Aussagen können dennoch aus den Technikbeschreibungen abgeleitet werden.

Rohstoffe und Recycling

Alternative Energieformen haben einen Einfluss auf die eingesetzten Rohstoffe indem Sie die Verwertung von Abfallstoffen, Biomasse und CO₂ ermöglichen. Möglicherweise lässt sich auch das Recycling von Stoffen optimieren, z. B. indem feste Ablagerungen in Reaktoren durch Ultraschall abgelöst und verwertet werden.

Direkte und indirekte Emissionen

Je nach Technik kann der Einfluss auf die direkten Emissionen sehr groß sein. Bei der Erzeugung von Plasma laufen Reaktionen mechanistisch auf anderen Pfaden ab, sodass die Bildung von Nebenprodukten und Emissionen stark beeinflusst wird. Die Wahl des Plasmagases ist dabei ebenfalls von Bedeutung, z. B. kann im Sauerstoffplasma Ozon gebildet werden, dessen Exposition vermieden werden sollte. Da Plasma, Ultraschall und Mikrowellen strombasierte Verfahren sind, können indirekte Emissionen wie bereits mehrfach erwähnt durch die Kopplung mit erneuerbaren Energien gesenkt werden, falls dadurch fossil basierte Energiebereitstellung reduziert wird.

Reduktion von Abfällen und Abwässern

Ein direkter Einfluss auf die Reduktion von Abfällen und Abwässern ist durch unkonventionelle Energieformen zu erwarten, wenn alternative Rohstoffe genutzt oder Reaktionspfade komplett geändert werden. Dabei ändert sich ggf. auch die Art und Menge der zu erwartenden Abfälle und Abwässer, z. B. weil ein (O₂)-Plasma andere Abfallprodukte und wasserlösliche Sauerstoffspezies bilden könnte. Gleichzeitig könnten die Verfahren helfen schädliche Abfälle in weniger schädliche Abfälle umzuwandeln. Damit würde allerdings auch eine Verlagerung von festen Abfällen hin zu Emissionen in die Luft wie z. B. CO₂ einhergehen (wenn die Abfallstoffe nicht ohnehin verbrannt würden).

Energieeinsatz und -effizienz

Inwiefern der Energieeinsatz durch die Verwendung von unkonventionellen Energieformen minimiert wird, muss im Einzelfall untersucht werden. Die Erzeugung und Aufrechterhaltung eines Plasmas kann einerseits sehr energieintensiv sein, andererseits können die darin ablaufenden Reaktionen deutlich weniger Energie verbrauchen. Ultraschall und Mikrowellen können bisher eher unterstützend genutzt werden, sodass zunächst ein zusätzlicher Energiebedarf anfällt. Trotzdem kann die Gesamteffizienz von Prozessen dadurch gesteigert und optimiert werden. Prinzipiell ist hier der Einsatz erneuerbarer Energien möglich.

Minderung des Einsatzes gefährlicher Stoffe

Auch der Einsatz gefährlicher Stoffe ist im Einzelfall zu untersuchen. Bei der Nutzung von Plasmatechniken können z. B. völlig neue Stoffe entstehen, z. B. Ozon bei Sauerstoffplasma, dessen Exposition vermieden werden muss.

9.8.4 Fazit

Der Einsatz unkonventioneller Energieformen befindet sich meist noch in der Entwicklungsphase und ist nur in wenigen Prozessen wie der Biomassevergasung, reaktiven Extrusion oder Katalysatorherstellung etabliert worden. Das oft fehlende Verständnis über mechanistische Grundlagen sind Hindernisse bei der weiteren Implementierung der Techniken. Daher werden diese in naher Zukunft wohl noch keine breite Anwendung in chemischen Prozessen finden. Davon ausgenommen sind Plasmaverfahren, die teilweise bereits ein hohes TRL erreicht haben, aber zum Teil noch nicht wirtschaftlich betrieben werden können (siehe Kapitel 3.3). Ein positiver Einfluss auf verschiedene Umweltaspekte muss an konkreten

Fallbeispielen demonstriert werden, denn bisher sind generelle Aussagen mit großen Unsicherheiten belastet.

10 Fazit

Insgesamt existieren bereits viele technisch erprobte Prozesse, die einen Beitrag zur Entlastung der Umwelt leisten können. Emissionen von Treibhausgasen werden vor allem dann reduziert, wenn strombasierte Techniken wie die Wasserelektrolyse mit erneuerbarem Strom als Grundstein für chemische Wertschöpfungsketten etabliert werden. Aber auch spezifische Umweltaspekte einzelner Techniken wie Emissionen von Lachgas oder Abfälle wie Ammoniumsulfat bei der Herstellung von Caprolactam können durch die jeweiligen alternativen Techniken reduziert werden.

Auch bei den Techniken, die mangels technischer Reife oder fehlender Bewertungsreferenz nicht in die zusammenfassende Bewertung aufgenommen wurden, bestehen weitere Umweltentlastungspotenziale. Techniken, die noch nicht besonders weit entwickelt sind, bzw. nur im Demonstrationsmaßstab getestet wurden, könnten in Zukunft an Bedeutung erlangen. Umweltentlastungspotenziale bestehen z. B. durch den Einsatz alternativer Feedstocks in Steamcrackern und durch die Elektrifizierung von Steamcrackern. Allgemeine Techniken wie der Einsatz von Katalysatoren oder neuen Separationstechniken tragen zur kontinuierlichen Entwicklung der Prozesse bei.

Potenziale bestehen auch bei der Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffträger in der chemischen Industrie, indem fossile Kohlenstoffquellen abgelöst werden. Die Gewinnung von CO₂ aus der Luft oder die Abscheidung aus nicht vermeidbaren Punktquellen erfordert allerdings viel erneuerbare Energie, die zum jetzigen Zeitpunkt noch knapp ist.

Prozesse wie die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff ohne Alkylanthrachinone und die biotechnische Herstellung sind vielversprechend um Emissionen ins Wasser zu minimieren. Jedoch fehlen Informationen zu neueren technischen Entwicklungen. Möglicherweise treten Probleme bei der Entwicklung auf oder finanzielle Hürden beeinträchtigen die weitere Entwicklung.

Prozesse, die sich im Grunde nicht ändern, sondern mit anderen Rohstoffen versorgt werden, tragen ebenfalls zur Umweltentlastung bei. Dazu zählt beispielsweise das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniakherstellung. Wasserstoff wird dann nicht mehr aus Erdgas, sondern durch Elektrolyse bereitgestellt. Eine Bewertung der Umweltaspekte ist damit neben der Vermeidung bzw. Verringerung der Umweltbelastungen durch die Produktionsprozesse vor allem eine Frage der Wertschöpfungskette.

Das Umweltentlastungspotenzial (insb. der THG-Emissionen) durch den Einsatz von regenerativem Strom ist dabei natürlich nicht nur auf die alternativen Techniken beschränkt, sondern wird auch zu einer Entlastung bestehender Prozesse führen. Die Bewertungen sind daher als Momentaufnahmen zu verstehen, denn auch die bestehenden Prozesse werden kontinuierlich weiterentwickelt und Lösungen zur Reduktion von Umweltwirkungen etabliert.

Ausblick für eine quantitative Bewertung

Eine quantitative Bewertung wird möglich, wenn Produktionsmengen und Umweltaspekte einzelner bzw. aller Anlagen in Deutschland herangezogen würden. Damit könnte dargestellt werden wie die Umstellung eines Prozesses an einem bestehenden Standort zu einer Veränderung der Umweltwirkungen durch den Einsatz einer alternativen Technik führt. Werden alle relevanten Standorte in Deutschland in die Betrachtung mit einbezogen, so ließe sich das Gesamtpotenzial zur Verringerung von Umweltwirkungen in Deutschland bestimmen.

Für eine umfassende und vollständige Bewertung von Umweltentlastungspotenzialen müssen Lebenszyklusanalysen herangezogen werden, bei denen die gesamte Wertschöpfungskette

abgebildet wird und entsprechende Produktsysteme miteinander vergleichbar dargestellt werden. Dabei kann auch berücksichtigt werden, welche Umweltauswirkungen ins Ausland verlagert werden (z. B. die Förderung gewisser Rohstoffe) oder welche Auswirkungen effektiv in Deutschland adressiert und reduziert werden könnten.

Solche gesamtwirtschaftlichen Betrachtungen in Kombination mit prospektiven LCA-Studien werden z. B. in laufenden UBA-Projekten wie „Grenzen des Konsums“ (FKZ 3720 37 306 0), „REFINE: Betrachtung von Rohstoffaufwendungen und Umweltwirkungen für die Energiewende in einem ressourcenschonenden und treibhausgasneutralen Deutschland“ (FKZ 3719 31 103 0) oder „Analyse der Umweltbilanz von Kraftfahrzeugen mit alternativen Antrieben oder Kraftstoffen auf dem Weg zu einem treibhausgasneutralen Verkehr“ (FKZ 3720 57 101 0) durchgeführt. Studien mit einem solchen Fokus auf die nationale und internationale Chemieindustrie stehen bisher jedoch aus.

11 Quellenverzeichnis

- Abdalla, N.; Fehrenbach, H. (2020): Verfügbarkeit und nachhaltige Bereitstellung von Biokraftstoffen nach Anhang IX Teil B (Biodiesel aus gebrauchtem Speiseöl und Tierfett). ifeu - Institut für Energie und Umweltforschung. https://www.ifeu.de/fileadmin/uploads/UCO_ifeu-Studie_final_28-10-20.pdf (17.07.2023).
- Abts, G.; Eckel, T.; Wehrmann, R. (2014): Polycarbonates. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–18 DOI: 10.1002/14356007.a21_207.pub2.
- ADREM (2021): In: *Adaptable Reactors for Resource- and Energy-Efficient Methane Valorisation*. <https://www.spire2030.eu/adrem> (11.03.2021).
- AGC VINYTHAI (2022): EPINITY. In: *Epinity*. <https://epinitychem.com/company/> (05.07.2023).
- AGEB (2020): Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland Daten für die Jahre von 1990 bis 2019. AG Energiebilanzen e.V. https://ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=awt_2019_d.pdf (06.04.2021).
- Agfa (2020): ZIRFON UTP Separator Membrane. Agfa. https://www.agfa.com/specialty-products/wp-content/uploads/sites/8/2021/05/ZIRFON-UTP-Storage-Handling_20210519.pdf (02.03.2022).
- agilyx (2022): TruStyrenyx™. agilyx. https://agilyx-prod-assets.s3.amazonaws.com/uploads/2022/09/Flysheet_Trustyrenyx_web.pdf (11.07.2023).
- Ahrens, R. H. (2017): Komplettumbau der Elektrolyse - VDI nachrichten. In: *VDI nachrichten - Das Nachrichtenportal für Ingenieure*. <https://www.vdi-nachrichten.com/technik/produktion/komplettumbau-der-elektrolyse/> (07.06.2023).
- Air Liquide (2017): Lurgi MTP™ - Methanol-zu-Propylen. In: *Air Liquide*. <https://www.engineering-airliquide.com/de/lurgi-mtp-methanol-zu-propylen> (25.11.2021).
- Air Liquide (2021a): Air Liquide inaugurates the world's largest low-carbon hydrogen membrane-based production unit in Canada. <https://www.airliquide.com/group/press-releases-news/2021-01-26/air-liquide-inaugurates-worlds-largest-low-carbon-hydrogen-membrane-based-production-unit-canada> (19.10.2022).
- Air Liquide (2021b): HyBalance-D7.5-Final-Technical-Performance-Report. <https://hybalance.eu/wp-content/uploads/2021/12/HyBalance-D7.5-Final-Technical-Performance-Report.pdf> (26.07.2023).
- Alfa Laval et al. (2020): Ammonfuel – An industrial view of ammonia as a marine fuel. Alfa Laval, Hafnia, Haldor Topsoe, Vestas, Siemens Gamesa. https://www.topsoe.com/hubfs/DOWNLOADS/DOWNLOADS%20-%20White%20papers/Ammonfuel%20Report%20Version%2009.9%20August%203_update.pdf (31.01.2022).
- Amghizar, I.; Dedeyne, J. N.; Brown, D. J.; Marin, G. B.; Geem, K. M. V. (2020): Sustainable innovations in steam cracking: CO₂ neutral olefin production. In: *Reaction Chemistry & Engineering*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 5, No. 2, S. 239–257 DOI: 10.1039/C9RE00398C.
- Amghizar, I.; Vandewalle, L. A.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B. (2017): New Trends in Olefin Production. In: *Engineering*. Vol. 3, No. 2, S. 171–178 DOI: 10.1016/J.ENG.2017.02.006.
- Anastas, P. T.; Warner, J. C. (1998): *Green chemistry: theory and practice*. Oxford University Press, Oxford (England); New York.
- Anthonykutty, J. M.; Linnekoski, J.; Harlin, A.; Laitinen, A.; Lehtonen, J. (2015a): Catalytic upgrading of crude tall oil into a paraffin-rich liquid. In: *Biomass Conversion and Biorefinery*. Vol. 5, No. 2, S. 149–159 DOI: 10.1007/s13399-014-0132-8.

- Anthonykutty, J. M.; Linnekoski, J.; Harlin, A.; Lehtonen, J. (2015b): Hydrotreating reactions of tall oils over commercial NiMo catalyst. In: *Energy Science & Engineering*. Vol. 3, No. 4, S. 286–299 DOI: [10.1002/ese3.70](https://doi.org/10.1002/ese3.70).
- Antos, G. J.; Aitani, A. M. (2004): *Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded*. CRC Press.
- Anxionnaz, Z.; Cabassud, M.; Gourdon, C.; Tochon, P. (2008): Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol. 47, No. 12, S. 2029–2050 DOI: [10.1016/j.cep.2008.06.012](https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.06.012).
- AREVA (2016): Areva H₂Gen PEM Electrolysers Technical Specifications. AREVA. <https://pdf.directindustry.com/pdf/elogen/pem-electrolysers/57578-651992.html> (23.02.2022).
- Arkema (2021): Arkema's Production Unit in Saint-Auban. <https://www.arkema.com/france/en/locations/production-centers/saint-auban/> (20.10.2021).
- Arpe, H.-J.; Weissermel, K. (2010): *Industrial organic chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Asahi Kasei (2017): Demonstration of validation plant for DRC process to produce DPC, a monomer of PC. In: *Asahi Kasei Corporation*. <https://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/news/2017/e170807.html> (16.05.2022).
- Aschauer, S.; Gerdes, T.; Willert-Porada, M. (2012): Prozess- und Reaktorentwicklung für die plasmaunterstützte chlorfreie TFE Synthese. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück. <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-28227.pdf> (13.04.2021).
- Aschauer, S. J.; Herdegen, J.; Schmidt, A.; Gerdes, T.; Hintzer, K.; Zipplies, T.; Willert-Porada, M. (2014): Kontinuierliches Verfahren zur chlorfreien Synthese von Tetrafluorethylen. In: *Chemie Ingenieur Technik*. Vol. 86, No. 4, S. 529–537 DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201300157>.
- A.SPIRE (2021): Strategic Research and Innovation Agenda. A.SPIRE, Process4Planet. https://www.aspire2050.eu/sites/default/files/users/user85/p4planet_07.06.2022._final.pdf (18.10.2022).
- von der Assen, N.; Müller, L. J.; Steingrube, A.; Voll, P.; Bardow, A. (2016): Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves. In: *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society. Vol. 50, No. 3, S. 1093–1101 DOI: [10.1021/acs.est.5b03474](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03474).
- ASTM (2017): Committee D36 on Recovered Carbon Black (rCB). In: *ASTM International*. <https://www.astm.org/get-involved/technical-committees/committee-d36> (26.10.2022).
- Atchison, J. (2021): KBR selected as technology partner for Oman green ammonia project – Ammonia Energy Association. In: *Ammonia Energy Association*. <https://www.ammoniaenergy.org/articles/kbr-selected-as-technology-partner-for-oman-green-ammonia-project/> (23.03.2022).
- Audi AG (2016): WOMBAT - Wirkungsgrad-Optimierung von Methanisierungs und Biogasanlagen-Technologie im Rahmen eines EE-Speicherungs-Pilotprojekts. Audi AG. <https://www.worldcat.org/title/wombat-wirkungsgrad-optimierung-von-methanisierungs-und-biogasanlagen-technologie-im-rahmen-eines-ee-speicherungs-pilotprojekts-audi-teilvorhaben-berichtszeitraum-01072012-30092016-wombat-efficiency-optimisation-of-methanation-and-biogas-plant-technology-within-the-framework-of-a-renewable-energies-storage-pilot-project/oclc/981930238> (28.10.2020).
- Ausfelder et al. (2018): Flexibilitätsoptionen in der Grundstoffindustrie Methodik | Potenziale | Hemmnisse. „Flexibilitätsoptionen und Perspektiven in der Grundstoffindustrie“ im Kopernikus-Projekt „SynErgie – Synchronisierte und energieadaptive Produktionstechnik zur flexiblen Ausrichtung von Industrieprozessen auf eine fluktuierende Energieversorgung“, https://dechema.de/dechema_media/Bilder/Publikationen/Buch_FLEXIBILITAETSOPTIONEN.pdf (10.01.2022).
- Ausfelder, F.; Dura, H. (2019): Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X-Technologien. Frankfurt a.M. <https://www.kopernikus->

projekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/91CCA671751B049BE0539A695E86710C/live/document/P2X_Roadmap_2.pdf (06.04.2021).

Ausfelder, F.; Dura, H.; Bauer, F.; Fröhlich, T.; Cadavid, A.; Gawlick, J.; De la Rúa, C.; Hamacher, T.; Kotzur, L.; Hildebrand, J.; López, L.; Patyk, A.; Jupke, A.; Raab, M.; Kortsch, T.; Rau, I.; Stenzel, P.; Röver, L.; Rosental, M.; Wyndorps, J. (2021): 3. Roadmap des Kopernikus-Projektes P2X. Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X-Technologien. Transformation - Anwendung - Potenziale.

Baer, H.; Bergamo, M.; Forlin, A.; Pottenger, L. H.; Lindner, J. (2012): Propylene Oxide. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a22_239.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a22_239.pub3).

Bailey, M. (2022): Dow and Shell start up electrified steam cracker unit. In: *Chemical Engineering*. <https://www.chemengonline.com/dow-and-shell-start-up-electrified-steam-cracker-unit/> (05.07.2023).

Bareißen, K.; de la Rúa, C.; Möckl, M.; Hamacher, T. (2019): Life cycle assessment of hydrogen from proton exchange membrane water electrolysis in future energy systems. In: *Applied Energy*. Vol. 237, S. 862–872 DOI: [10.1016/j.apenergy.2019.01.001](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.001).

Barger, P. (2002): Methanol to olefins (MTO) and beyond. In: *Catalytic Science Series*. NETHERLAND INSTITUTE FOR CATALYSIS RESEARCH. Vol. 3, S. 239–260.

BASF (2021a): BASF, SABIC und Linde arbeiten gemeinsam an der Realisierung des weltweit ersten elektrisch beheizten Steamcracker-Ofens. <https://www.basf.com/global/de/who-we-are/sustainability/whats-new/sustainability-news/2021/basf-sabic-and-linde-join-forces-to-realize-wolds-first-electrically-heated-steam-cracker-furnace.html> (13.07.2021).

BASF (2021b): LanzaTech and BASF achieve first milestone in utilizing industrial off-gases for chemical production. <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/whats-new/sustainability-news/2021/lanzatech-and-basf-achieve-first-milestone-in-utilizing-industrial-off-gases-for-chemical-production.html> (15.02.2023).

BASF (2022a): BASF, SABIC und Linde beginnen mit dem Bau der weltweit ersten Demonstrationsanlage für großtechnische elektrisch beheizte Steamcracker-Öfen. <https://www.basf.com/global/de/media/news-releases/2022/09/p-22-326.html> (05.09.2022).

BASF (2022b): BASF and thyssenkrupp Uhde optimize STAR process® dehydrogenation technology and demonstrate significant sustainability benefits. <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2022/04/p-22-204.html> (12.07.2023).

BASF (2023): BASF zeigt Widerstandskraft in einem schwierigen Marktumfeld und setzt Maßnahmen zur Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit um. <https://www.basf.com/global/de/media/news-releases/2023/02/p-23-131.html> (18.09.2023).

Bassler, P.; Weidenbach, M.; Göbbel, H.-G. (2010): The new HPPO Process for Propylene Oxide: From Joint Development to Worldscale Production. In: *Chemical Engineering Transactions*. Vol. 21, S. 571–576 DOI: [10.3303/CET1021096](https://doi.org/10.3303/CET1021096).

Batamack, P. T. D.; Mathew, T.; Prakash, G. K. S. (2017): One-Pot Conversion of Methane to Light Olefins or Higher Hydrocarbons through H-SAPO-34-Catalyzed in Situ Halogenation. In: *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society. Vol. 139, No. 49, S. 18078–18083 DOI: [10.1021/jacs.7b10725](https://doi.org/10.1021/jacs.7b10725).

Bayer Technology Services (2014): CO2RRECT : Schlussbericht ; Berichtszeitraum: 01.10.10 - 30.09.2013. Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, Leverkusen [u.a.]. DOI: [10.2314/GBV:792621247](https://doi.org/10.2314/GBV:792621247) <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A792621247/CO2RRECT-Schlussbericht-Berichtszeitraum-01-10/> (27.09.2021).

- Bazzanella, A.; Krämer, D. (Hrsg.) (2011): Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂. S. 12.
- Bazzanella, A. M.; Ausfelder, F. (2017): Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry. DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Technology_study_Low_carbon_energy_and_feedstock_for_the_European_chemical_industry.pdf.
- BCG (2021): KLIMAPFADE 2.0 – Ein Wirtschaftsprogramm für Klima und Zukunft. Boston Consulting Group, BDI.
https://issuu.com/bdi-berlin/docs/211021_bdi_klimapfade_2.0_-_gesamtstudie_-_vorabve (15.03.2022).
- Becker, M. (2015): Meerwasser-Entsalzung soll Dürre in Kalifornien lindern. In: *Der Spiegel*.
- Beerbühl, S. S.; Kolbe, B.; Roosen, C.; Schultmann, F. (2014): Ammoniaksynthese als Beispiel einer stofflichen Nutzung von intermittierend erzeugtem Wasserstoff. In: *Chemie Ingenieur Technik*. Vol. 86, No. 5, S. 649–657 DOI: 10.1002/cite.201300167.
- Behr, A.; Agar, D. W.; Jörissen, J.; Vorholt, A. J. (2016): Fossile Rohstoffe und Basischemikalien. In: *Einführung in die Technische Chemie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. S. 179–192 DOI: 10.1007/978-3-662-52856-3_14.
- Bell, B. M.; Briggs, J. R.; Campbell, R. M.; Chambers, S. M.; Gaarenstroom, P. D.; Hippler, J. G.; Hook, B. D.; Kearns, K.; Kenney, J. M.; Kruper, W. J.; Schreck, D. J.; Theriault, C. N.; Wolfe, C. P. (2008): Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process. In: *CLEAN – Soil, Air, Water*. Vol. 36, No. 8, S. 657–661 DOI: <https://doi.org/10.1002/cle.200800067>.
- Bello, A.; Idem, R. O. (2005): Pathways for the Formation of Products of the Oxidative Degradation of CO₂-Loaded Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions during CO₂ Absorption from Flue Gases. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 44, No. 4, S. 945–969 DOI: 10.1021/ie049329+.
- Benavides, P. T.; Sun, P.; Han, J.; Dunn, J. B.; Wang, M. (2017): Life-cycle analysis of fuels from post-use non-recycled plastics. In: *Fuel*. Vol. 203, S. 11–22 DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.070.
- Berger, C.; Raichle, A.; Rakoczy, R. A.; Traa, Y.; Weitkamp, J. (2003): Hydroconversion of methylcyclohexane on TEOS-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts: Production of a high-quality synthetic steamcracker feedstock. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 59, No. 1, S. 1–12 DOI: 10.1016/S1387-1811(03)00270-1.
- Bernardo, P.; Clarizia, G. (2013): 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation. In: *Chemical Engineering Transactions*. Vol. 32 DOI: 10.3303/CET1332334.
- Bernhard, M.; Anton, J.; Schmidt, F.; Sandkaulen, F.; Pascaly, M. (2017): Über den Technologiewandel in der Propylenoxid-Herstellung. In: *Chemie in unserer Zeit*. Vol. 51, No. 3, S. 198–209 DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.201700764>.
- Bhanage, B. M.; Fujita, S.; Ikushima, Y.; Arai, M. (2001): Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. In: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 219, No. 1–2, S. 259–266 DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00698-6.
- Bhanage, B. M.; Fujita, S.; Ikushima, Y.; Arai, M. (2003): Transesterification of urea and ethylene glycol to ethylene carbonate as an important step for urea based dimethyl carbonate synthesis. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 5, No. 4, S. 429–432 DOI: 10.1039/B304182D.
- Bhandari, R.; Trudewind, C. A.; Zapp, P. (2013): Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 85, S. 151–163 DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.

Billig, E. (2016): Bewertung technischer und wirtschaftlicher Entwicklungspotenziale künftiger und bestehender Biomasse-zu-Methan-Konversionsprozesse: Dissertationsschrift. DBFZ-Report Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig.

BIW Isolierstoffe GmbH (2020): <https://www.biw.de/en/news2/116/2020-04-22/chlorine-free-production-biw-as-a-pioneer-in-the-silicone-industry/> (27.04.2021).

BKV, DECHEMA, Plastics Europe, VCI (2021): Forschungspolitische Empfehlungen zum chemischen Kunststoffrecycling – neue Verfahren und Konzepte. BKV, DECHEMA, Plastics Europe, VCI. S. 22 <https://www.vci.de/ergaenzende-downloads/2021-07-05-dechema-ped-vci-forschungspolitische-empfehlungen-zum-chemischen-recycling.pdf> (27.09.2021).

BlackCycle (2022): BlackCycle breakthrough: validation of a bus tyre containing s-CB from pyrolytic oil from end-of-life tyre. <https://blackcycle-project.eu/blackcycle-breakthrough-validation-of-a-bus-tyre-containing-s-cb-from-pyrolytic-oil-from-end-of-life-tyre/> (06.06.2023).

Blattmann, H.; Fleischer, M.; Bähr, M.; Mülhaupt, R. (2014): Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide. In: *Macromolecular Rapid Communications*. Vol. 35, No. 14, S. 1238–1254 DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.201400209>.

BLE (2019): Evaluations und Erfahrungsbericht für das Jahr 2018. Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, Bonn. https://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/DE/Klima-Energie/Nachhaltige-Biomasseherstellung/Evaluationsbericht_2018.pdf?__blob=publicationFile&v=2 (07.04.2021).

BMBF (2017): Feste und fluide Produkte aus Gas - FfPaG. Bundesministerium für Bildung und Forschung.

BMWi (2020): Die Nationale Wasserstoffstrategie. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin. https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf?__blob=publicationFile&v=20 (15.03.2022).

BMWK (2021): IPCEI Wasserstoff: Gemeinsam einen Europäischen Wasserstoffmarkt schaffen. In: *Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz*. <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Energie/ipcei-wasserstoff.html> (03.03.2022).

Bolder Industries (2021): Bolder Industries. In: *Bolder Industries*. <https://www.bolderindustries.com> (20.12.2021).

Boldrin, P.; Brandon, N. P. (2019): Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications. In: *Nature Catalysis*. Nature Publishing Group. Vol. 2, No. 7, S. 571–577 DOI: [10.1038/s41929-019-0310-y](https://doi.org/10.1038/s41929-019-0310-y).

Borealis (2020): Borealis produziert zertifiziertes, erneuerbares Polypropylen in eigenen Anlagen in Belgien. In: *Borealisgroup (en-GB)*. <https://www.borealisgroup.com/news/borealis-produziert-zertifiziertes-erneuerbares-polypropylen-in-eigenen-anlagen-in-belgien> (12.07.2023).

Borealis (2021): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch (Borealis). 30.09.2021.

Boretti, A. (2021): Technology Readiness Level of Solar Thermochemical Splitting Cycles. In: *ACS Energy Letters*. American Chemical Society. Vol. 6, No. 4, S. 1170–1174 DOI: [10.1021/acseenergylett.1c00181](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00181).

Bosetti, A.; Cesti, P.; Calderazzo, F. (1997): US5698731A. Process for the production of aromatic carbamates. <https://patents.google.com/patent/US5698731A/en> (18.05.2021).

Bösmann, A. (2018): Wasserstoff und Energie. In: *Friedrich-Alexander-Universität / Technische Fakultät / Department Chemie- und Bioingenieurwesen*. <https://www.crt.tf.fau.de/forschung/arbeitsgruppen/komplexe-katalysatorsysteme-und-kontinuierliche-verfahren/wasserstoff-und-energie/> (13.06.2022).

Botella, P.; Corma, A.; Carr, R. H.; Mitchell, C. J. (2011): Towards an industrial synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) using novel delaminated materials: A breakthrough step in the production of isocyanates

for polyurethanes. In: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 398, No. 1, S. 143–149 DOI: [10.1016/j.apcata.2011.03.026](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.026).

Boulamanti, A.; Moya, J. A. (2017): Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 68, S. 1205–1212 DOI: [10.1016/j.rser.2016.02.021](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.021).

bp (2022): Zahlen & Fakten | Wo wir sind | bp in Deutschland. In: *bp Deutschland*. https://www.bp.com/de_de/germany/home/wo-wir-sind/raffinerie-gelsenkirchen/wer-wir-sind/zahlen-und-fakten.html (31.10.2022).

Brandon, N. P.; Ruiz-Trejo, E.; Boldrin, P. (2017): Solid oxide fuel cell lifetime and reliability: critical challenges in fuel cells.

Brecher, L. E.; Spewock, S.; Warde, C. J. (1977): The Westinghouse Sulfur Cycle for the thermochemical decomposition of water. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 2, No. 1, S. 7–15 DOI: [10.1016/0360-3199\(77\)90061-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(77)90061-1).

Brée, L. C.; Bulan, A.; Herding, R.; Kuhlmann, J.; Mitsos, A.; Perrey, K.; Roh, K. (2020): Techno-Economic Comparison of Flexibility Options in Chlorine Production. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 59, No. 26, S. 12186–12196 DOI: [10.1021/acs.iecr.0c01775](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01775).

Brellocks, A.; Schmolken, A.; Wolff, H. (2001): Substitution chemisch-technischer Prozesse durch biotechnische Verfahren am Beispiel ausgewählter Grund- und Feinchemikalien. Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/substitution-chemisch-technischer-prozesse-durch> (15.02.2023).

Brereton, G.; Emanuel, R. M.; Lomax, R.; Pennington, K.; Ryan, T.; Tebbe, H.; Timm, M.; Ware, P.; Winkler, K.; Yuan, T.; Zhu, Z.; Adam, N.; Avar, G.; Blankenheim, H.; Friederichs, W.; Giersig, M.; Weigand, E.; Halfmann, M.; Wittbecker, F.-W.; Larimer, D.-R.; Maier, U.; Meyer-Ahrens, S.; Noble, K.-L.; Wussow, H.-G. (2019): Polyurethanes. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–76 DOI: [10.1002/14356007.a21_665.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_665.pub3).

Brinner, A.; Schmidt, M.; Schwarz, S.; Wagener, L.; Zuberbühler, U. (2018): Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff) innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende. S. 55.

Brown, T. (2019): JGC Corporation demonstrates “world’s first” carbon-free ammonia energy cycle. <https://ammoniaindustry.com/jgc-corporation-demonstrates-worlds-first-carbon-free-ammonia-energy-cycle/> (15.02.2021).

Bukold, S. (2020): KURZSTUDIE BLAUER WASSERSTOFF PERSPEKTIVEN UND GRENZEN EINES NEUEN TECHNOLOGIEPFADES. Greenpeace Energy. <https://green-planet-energy.de/fileadmin/docs/publikationen/Studien/blauer-wasserstoff-studie-2020.pdf> (28.10.2020).

Bussa, M.; Jungbluth, N.; Meili, C. (2021): Life cycle inventories for long-distance transport and distribution of natural gas. S. 127 <http://www.esu-services.ch/fileadmin/download/publicLCI/bussa-2021-LCI%20for%20the%20gas%20distribution.pdf> (10.06.2021).

Buttler, A.; Spliethoff, H. (2018): Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 82, S. 2440–2454 DOI: [10.1016/j.rser.2017.09.003](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003).

BVEG (2020): FAQ – Antworten auf häufig gestellte Fragen / NORM-Stoffe / Umwelt und Sicherheit / Erdgas / Startseite - BVEG - Bundesverband Erdgas, Erdöl und Geoenergie e.V. In: *Bundesverband Erdgas, Erdöl und Geoenergie e. V.* <https://www.bveg.de/Erdgas/Umwelt-und-Sicherheit/NORM-Stoffe/FAQ-Antworten-auf-haeufig-gestellte-Fragen> (09.02.2022).

- BZE (2018): Zero Carbon Industry Plan: Electrifying Industry. Beyond Zero Emissions, Melbourne. S. 1–132 <https://bze.org.au/wp-content/uploads/2020/12/electrifying-industry-bze-report-2018.pdf> (15.09.2021).
- CA BREF (2014): Best available techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-Alkali: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). European Commission. <https://data.europa.eu/doi/10.2791/13138> (11.03.2021).
- Cahn, R. P.; Angier, D. J. (1972): US3641183A. Injection of an electrically heated stream into a steam cracked product. <https://patents.google.com/patent/US3641183/en?q=electric+steam+cracker> (27.08.2021).
- Çam, E.; Jeddi, S.; Schoch, N. (2022): Regulatorische (Fehl-)Anreize bei der Produktion von grünem Wasserstoff. Energiewirtschaftliches Institut an der Universität zu Köln gGmbH. https://www.ewi.uni-koeln.de/cms/wp-content/uploads/2022/03/Policy_Brief_Elektrolyseursregulierung.pdf (14.12.2022).
- Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. (2006): Wasserstoffperoxid-Synthese: Perspektiven jenseits des Anthrachinon-Verfahrens. In: *Angewandte Chemie*. Vol. 118, No. 42, S. 7116–7139 DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200503779>.
- Cañedo-Argüelles, M.; Hawkins, C. P.; Kefford, B. J.; Schäfer, R. B.; Dyack, B. J.; Bruçet, S.; Buchwalter, D.; Dunlop, J.; Frör, O.; Lazorchak, J.; Coring, E.; Fernandez, H. R.; Goodfellow, W.; Achem, A. L. G.; Hatfield-Dodds, S.; Karimov, B. K.; Mensah, P.; Olson, J. R.; Piscart, C.; Prat, N.; Ponsá, S.; Schulz, C.-J.; Timpano, A. J. (2016): Saving freshwater from salts. In: *Science*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 351, No. 6276, S. 914–916 DOI: [10.1126/science.aad3488](https://doi.org/10.1126/science.aad3488).
- Carbon Engineering (2019): Engineering of world’s largest Direct Air Capture plant begins. In: *Carbon Engineering*. <https://carbonengineering.com/news-updates/worlds-largest-direct-air-capture-and-sequestration-plant/> (24.02.2021).
- Carbon Engineering (2022): Occidental, 1PointFive to Begin Construction of World’s Largest Direct Air Capture Plant in the Texas Permian Basin. In: *Carbon Engineering*. <https://carbonengineering.com/news-updates/construction-direct-air-capture-texas/> (07.06.2023).
- Carbon Recycling International (2020): .
- Cardona-Urbe, N.; Betancur, M.; Martínez, J. D. (2021): Towards the chemical upgrading of the recovered carbon black derived from pyrolysis of end-of-life tires. In: *Sustainable Materials and Technologies*. Vol. 28, S. e00287 DOI: [10.1016/j.susmat.2021.e00287](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00287).
- Carnevale, P.; Sachs, J. D. (2019): Roadmap to 2050: A Manual for Nations to Decarbonize by Mid-Century. S. 1–144 <https://roadmap2050.report/static/files/roadmap-to-2050.pdf> (28.10.2020).
- CASALE (2022a): Ammonia Process A60. CASALE. <https://www.casale.ch/downloads/ammonia/7-ammonia-process-a60/file> (24.03.2022).
- CASALE (2022b): Ammonia Process A600. CASALE. <https://www.casale.ch/downloads/ammonia/8-ammonia-process-a600/file> (24.03.2022).
- Caspari, A.; Offermanns, C.; Schäfer, P.; Mhamdi, A.; Mitsos, A. (2019): A flexible air separation process: 1. Design and steady-state optimizations. In: *AIChE Journal*. Vol. 65, No. 11, S. e16705 DOI: [10.1002/aic.16705](https://doi.org/10.1002/aic.16705).
- Centi, G.; Perathoner, S.; Abate, S. (2009): Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Recent Advances. In: *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*. John Wiley & Sons, Ltd. S. 253–287 DOI: [10.1002/9783527627547.ch8](https://doi.org/10.1002/9783527627547.ch8).
- Chang, C. D.; Silvestri, A. J. (1977): The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. In: *Journal of Catalysis*. Vol. 47, No. 2, S. 249–259 DOI: [10.1016/0021-9517\(77\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90172-5).
- Chatterjee, S.; Parsapur, R. K.; Huang, K.-W. (2021): Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector. In: *ACS Energy Letters*. American Chemical Society. Vol. 6, No. 12, S. 4390–4394 DOI: [10.1021/acsenergylett.1c02189](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02189).

- Cheema, I. I.; Krewer, U. (2018): Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia. In: *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry. Vol. 8, No. 61, S. 34926–34936 DOI: [10.1039/C8RA06821F](https://doi.org/10.1039/C8RA06821F).
- Cehade, G.; Dincer, I. (2021): Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel. In: *Fuel*. Vol. 299, S. 120845 DOI: [10.1016/j.fuel.2021.120845](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120845).
- ChemEurope (2017): Breakthrough in electrochemical production of hydrogen peroxide. In: *ChemEurope*. <https://www.chemeurope.com/en/news/166198/breakthrough-in-electrochemical-production-of-hydrogen-peroxide.html> (03.02.2022).
- CHEMIE TECHNIK (2019): BASF: Neustart der TDI-Produktion in Ludwigshafen. In: *CHEMIE TECHNIK*. <https://www.chemietechnik.de/markt/basf-neustart-der-tdi-produktion-in-ludwigshafen.html> (04.07.2022).
- Chemie Technik (2021): Rekordanlage zur Wasserstoff-Speicherung entsteht in Dormagen. In: *CHEMIE TECHNIK*. <https://www.chemietechnik.de/anlagenbau/rekordanlage-zur-wasserstoff-speicherung-entsteht-in-dormagen-280.html> (21.12.2022).
- Chemistry4Climate (2022): Webinar Klimapfadestudien Chemistry4Climate. VCI, VDI. S. 11 <https://www.vci.de/services/termine-veranstaltungen/webinar-klimapfadestudien-am-24-februar-2022.jsp> (15.03.2022).
- Chen, C.-J.; Back, M. H.; Back, R. A. (1976): Mechanism of the Thermal Decomposition of Methane. In: *Industrial and Laboratory Pyrolyses*. ACS Symposium Series AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. S. 1–16 DOI: [10.1021/bk-1976-0032.ch001](https://doi.org/10.1021/bk-1976-0032.ch001).
- Chen, Y. (2019): Recent Advances in Methylation: A Guide for Selecting Methylation Reagents. In: *Chemistry – A European Journal*. Vol. 25, No. 14, S. 3405–3439 DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201803642>.
- Chen, Z.; Shen, Q.; Sun, N.; Wei, W. (2019): Life cycle assessment of typical methanol production routes: The environmental impacts analysis and power optimization. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 220, S. 408–416 DOI: [10.1016/j.jclepro.2019.02.101](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.101).
- Cheng, K.; Gu, B.; Liu, X.; Kang, J.; Zhang, Q.; Wang, Y. (2016): Direct and Highly Selective Conversion of Synthesis Gas into Lower Olefins: Design of a Bifunctional Catalyst Combining Methanol Synthesis and Carbon–Carbon Coupling. In: *Angewandte Chemie International Edition*. Vol. 55, No. 15, S. 4725–4728 DOI: [10.1002/anie.201601208](https://doi.org/10.1002/anie.201601208).
- Cheng, K.; Zhou, W.; Kang, J.; He, S.; Shi, S.; Zhang, Q.; Pan, Y.; Wen, W.; Wang, Y. (2017): Bifunctional Catalysts for One-Step Conversion of Syngas into Aromatics with Excellent Selectivity and Stability. In: *Chem*. Vol. 3, No. 2, S. 334–347 DOI: [10.1016/j.chempr.2017.05.007](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.05.007).
- Chi, J.; Yu, H. (2018): Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. In: *Chinese Journal of Catalysis*. Vol. 39, No. 3, S. 390–394 DOI: [10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
- Citrine Informatics (2020): SOLVENT BLEND DISCOVERY ACCELERATED Digital R&D reduces laboratory work. Citrine Informatics. <https://1hrkl410nh36441q7v2112ft-wpengine.netdna-ssl.com/wp-content/uploads/2021/04/Case-Study-Showa-Denko-Solvent-Blend.pdf> (25.05.2021).
- Clariant (2020): AmoMax 10 Plus. In: *Clariant Ltd*. <https://www.clariant.com/de/Business-Units/Catalysts/Syngas-Catalysts/AmoMax-10-Plus> (22.03.2022).
- Clarke, C. J.; Tu, W.-C.; Levers, O.; Bröhl, A.; Hallett, J. P. (2018): Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. In: *Chemical Reviews*. Vol. 118, No. 2, S. 747–800 DOI: [10.1021/acs.chemrev.7b00571](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571).
- Climeworks (2018a): Capturing CO2 from the air: our technology. Climeworks. <https://climeworks.com/co2-removal> (05.02.2021).
- Climeworks (2018b): Direct Air Capture & Storage (DACs) Factsheet for Researchers. Climeworks. <http://newweb.stoltze.se/wp-content/uploads/2018/12/Climeworks.pdf> (08.02.2022).

- Climeworks (2020): Climeworks, ON Power and Carbfix lay the foundation to scale up carbon dioxide removal significantly to 4000 tons per year. <https://climeworks.com/news/climeworks-has-signed-groundbreaking-agreements-with> (24.02.2021).
- Condon, M. (2018): Chemical Profile: Europe epichlorohydrin. In: *ICIS Explore*. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/10/25/10268693/chemical-profile-europe-epichlorohydrin> (20.07.2021).
- Conesa, J. A.; Ortuño, N.; Palmer, D. (2020): Estimation of Industrial Emissions during Pyrolysis and Combustion of Different Wastes Using Laboratory Data. In: *Scientific Reports*. Vol. 10, No. 1, S. 6750 DOI: [10.1038/s41598-020-63807-w](https://doi.org/10.1038/s41598-020-63807-w).
- Conte, M.; Lopez-Sanchez, J. A.; He, Q.; Morgan, D. J.; Ryabenkova, Y.; Bartley, J. K.; Carley, A. F.; Taylor, S. H.; Kiely, C. J.; Khalid, K.; Hutchings, G. J. (2012): Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction. In: *Catalysis Science & Technology*. Vol. 2, No. 1, S. 105–112 DOI: [10.1039/C1CY00299F](https://doi.org/10.1039/C1CY00299F).
- Coolbrook (2022): Coolbrook's RotoDynamic Technology carries out successful first real-world demonstration. In: *Coolbrook*. <https://coolbrook.com/news/coolbrooks-rotodynamic-technology-carries-out-successful-first-real-world-demonstration/> (05.07.2023).
- Coolbrook (2023): The Pilot. In: *Coolbrook*. <https://coolbrook.com/the-pilot/> (05.07.2023).
- Cotarca, L.; Lange, C.; Meurer, K.; Pauluhn, J. (2019): Phosgene. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–30 DOI: [10.1002/14356007.a19_411.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_411.pub2).
- Covestro (2015): 50 Jahre MDI-Produktion in Krefeld-Uerdingen, Covestro AG, Pressemitteilung - PresseBox. <https://www.pressebox.de/inaktiv/bayer-materialscience-ag-leverkusen/50-Jahre-MDI-Produktion-in-Krefeld-Uerdingen/boxid/753492> (11.11.2021).
- Covestro (2016): Covestro erweitert Kapazität in Brunsbüttel. In: *Covestro erweitert Kapazität in Brunsbüttel*. <https://www.covestro.com/investors/news/de/covestro-erweitert-kapazitaet-in-brunsbuettel/> (11.11.2021).
- Covestro (2021a): Unser Standort Brunsbüttel. In: *Covestro AG*. <https://www.covestro.com/de/company/covestro-worldwide/deutschland/covestro-in-deutschland/standorte/brunsbuettel> (04.07.2022).
- Covestro (2021b): Covestro's new chlorine production plant Deacon II starts up in Shanghai. In: *Covestro AG*. <https://www.covestro.com/de/news-pages/ch/covestros-new-chlorine-production-plant-deacon-ii-starts-up-in-shanghai> (25.10.2022).
- Covestro (2021c): Sauerstoffverzehrkatode: Energieeinsparung bei Chlor-Herstellung. In: *Covestro AG*. <https://www.covestro.com/de/sustainability/flagship-solutions/oxygen-depolarized-cathode> (13.02.2023).
- Covestro (2021d): Gas phase technology: 60% less energy. In: *Covestro AG*. <https://www.covestro.com/en/sustainability/flagship-solutions/gas-phase-technology> (16.02.2023).
- Covestro (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch (Covestro), 22.11.22.
- Creamer, M. (2022): Formal launch of South Africa's first green ammonia project on Tuesday. In: *Mining Weekly*. <https://www.miningweekly.com/article/formal-launch-of-south-africas-first-green-ammonia-project-on-tuesday-2022-01-12> (31.01.2022).
- Creos et al. (2021): Extending the European Hydrogen Backbone. Creos, DESFA, Elering, Enagás, Energinet, Eustream, FGSZ, Fluxys Belgium, Gasgrid Finland, Gasunie, GAZ-SYSTEM, GCA, GNI, GRTgaz, National Grid, NET4GAS, Nordion Energi, OGE, ONTRAS, Plinovodi, Snam, TAG, Teréga. https://gasforclimate2050.eu/wp-content/uploads/2021/06/European-Hydrogen-Backbone_April-2021_V3.pdf (14.06.2022).
- CRI (2022): Technology to Product Renewable or Recycled Carbon Methanol. In: *CRI - Carbon Recycling International*. <https://www.carbonrecycling.is/technology> (09.02.2022).

Curtius, Th. (1894): 20. Hydrazide und Azide organischer Säuren I. Abhandlung. In: *Journal für Praktische Chemie*. Vol. 50, No. 1, S. 275–294 DOI: [10.1002/prac.18940500125](https://doi.org/10.1002/prac.18940500125).

Cvjetko Bubalo, M.; Radošević, K.; Radojčić Redovniković, I.; Halambek, J.; Gaurina Srček, V. (2014): A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 99, S. 1–12 DOI: [10.1016/j.ecoenv.2013.10.019](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019).

cyclos-HTP (2021): Prüfung und Testierung der Recyclingfähigkeit. Anforderungs- und Bewertungskatalog des Institutes cyclos-HTP zur EU-weiten Zertifizierung CHI-Standard. cyclos-HTP. S. 79 <https://www.cyclos-htp.de/app/download/7233341859/Anforderungs-+und+Bewertungskatalog+Version+5.0.pdf?t=1633094987> (23.11.2021).

Dadi, D. (2021): Oil Palm Plantation Expansion: An Overview of Social and Ecological Impacts in Indonesia. In: *Budapest International Research and Critics Institute (BIRCI-Journal): Humanities and Social Sciences*. Vol. 4, No. 3, S. 6550–6562 DOI: [10.33258/birci.v4i3.2469](https://doi.org/10.33258/birci.v4i3.2469).

Dautzenberg, G.; Bruhn, T. (2013): Environmental Impacts of Carbon Capture Technologies. An overview of the state of development, potential side effects and current challenges for science and society. In: *IASS Working Paper*. Institute for Advanced Sustainability Studies (IASS). DOI: [10.2312/iass.2013.007](https://doi.org/10.2312/iass.2013.007).

David, M.; Ocampo-Martínez, C.; Sánchez-Peña, R. (2019): Advances in alkaline water electrolyzers: A review. In: *Journal of Energy Storage*. Vol. 23, S. 392–403 DOI: [10.1016/j.est.2019.03.001](https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.001).

Davies, M. (2018): Alloy selection for service in chlorine, hydrogen chloride and hydrochloric acid. Nickel Institute. https://nickelinstitute.org/media/3795/nickelpub10020_12pgdec03final.pdf (11.05.2021).

Davis, N. (2019): BASF aims to develop electric furnaces for steam cracking to cut CO₂ emissions. In: *ICIS Explore*. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2019/01/10/10304937/basf-aims-to-develop-electric-furnaces-for-steam-cracking-to-cut-co2-emissions> (13.07.2021).

Dedov, A. G.; Loktev, A. S.; Nipan, G. D.; Dorokhov, S. N.; Golikov, S. D.; Spesivtsev, N. A.; Moiseev, I. I. (2015): Oxidative coupling of methane to form ethylene: Effect of the preparation method on the phase composition and catalytic properties of Li-W-Mn-O-SiO₂ composite materials. In: *Petroleum Chemistry*. Vol. 55, No. 2, S. 163–168 DOI: [10.1134/S0965544115020061](https://doi.org/10.1134/S0965544115020061).

Degnan, T. (2016): Siluria and OCM – close to full scale commercialization? In: *Focus on Catalysts*. Vol. 2016, No. 12, S. 1–2 DOI: [10.1016/j.focat.2016.11.001](https://doi.org/10.1016/j.focat.2016.11.001).

DEHSt (2021): Treibhausgasemissionen 2020 Emissionshandelspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland (VET-Bericht 2020). Deutsche Emissionshandelsstelle, Umweltbundesamt. S. 149 https://www.dehst.de/SharedDocs/downloads/DE/publikationen/VET-Bericht-2020.pdf?__blob=publicationFile&v=4 (21.03.2022).

Delikonstantis, E. (2019): Plasma-assisted Non-oxidative Methane Coupling to Olefins. KU Leuven.

Delikonstantis, E.; Igos, E.; Augustinus, M.; Benetto, E.; D. Stefanidis, G. (2020): Life cycle assessment of plasma-assisted ethylene production from rich-in-methane gas streams. In: *Sustainable Energy & Fuels*. Royal Society of Chemistry. Vol. 4, No. 3, S. 1351–1362 DOI: [10.1039/C9SE00736A](https://doi.org/10.1039/C9SE00736A).

Delledonne, D.; Rivetti, F.; Romano, U. (2001): Developments in the production and application of dimethylcarbonate. In: *Applied Catalysis A: General*. Hoelderich Special Issue Vol. 221, No. 1, S. 241–251 DOI: [10.1016/S0926-860X\(01\)00796-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00796-7).

Deloitte Sustainability; British Geological Survey; Bureau de Recherches Géologiques et Minières; Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (2017): Study on the review of the list of critical raw materials: final report. Publications Office of the European Union, LU.

- dena (2018): Power to X: Strombezug. Deutsche Energie-Agentur GmbH, Berlin. https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/607/9264_Power_to_X_Strombezug.pdf (14.03.2022).
- dena (2021): dena-Leitstudie Aufbruch Klimaneutralität. Deutsche Energie-Agentur GmbH. https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/2021/Abschlussbericht_dena-Leitstudie_Aufbruch_Klimaneutralitaet.pdf (02.12.2021).
- dena (2022): Strategieplattform Power to Gas. In: *Strategieplattform Power to Gas*. <https://web.archive.org/web/20220126152026/https://www.powertogas.info/projektkarte/> (08.02.2021).
- DERA (2022): Mineralische Rohstoffe für die Wasserelektrolyse. DERA Themenheft Deutsche Rohstoffagentur (DERA), Berlin. S. 28 <https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Downloads/DERA%20Themenheft-01-22.pdf> (23.02.2022).
- Derevshikov, V. S.; Veselovskaya, J. V.; Kardash, T. Y.; Trubitsyn, D. A.; Okunev, A. G. (2014): Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Y₂O₃ composite sorbent. In: *Fuel*. Vol. 127, S. 212–218 DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.060.
- Derwent, R.; Simmonds, P.; O'Doherty, S.; Manning, A.; Collins, W.; Stevenson, D. (2006): Global environmental impacts of the hydrogen economy. In: *International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications*. Vol. 1, No. 1, S. 57 DOI: 10.1504/IJNHPA.2006.009869.
- DeSimone, J. M.; Mecham, S. J.; Farrell, C. L. (2016): Organic Polymer Chemistry in the Context of Novel Processes. In: *ACS Central Science*. American Chemical Society. Vol. 2, No. 9, S. 588–597 DOI: 10.1021/acscentsci.6b00195.
- Destatis (2021): GENESIS-ONLINE Die Datenbank des Statistischen Bundesamtes. <https://www-genesis.destatis.de/genesis/online> (26.10.2021).
- Destatis (2022): Statistisches Bundesamt Deutschland - GENESIS-Online. Text, <https://www-genesis.destatis.de/genesis/online> (21.03.2022).
- Deußling, G. (2010): Grüne Chemie auf dem Vormarsch. https://www.k-online.de/de/News/Thema_des_Monats/Thema_des_Monats/Grüne_Chemie_auf_dem_Vormarsch/Grüne_Chemie_auf_dem_Vormarsch (06.04.2021).
- Deutscher Bundestag (2021): Oranger Wasserstoff: Herstellung von Wasserstoff aus Abfall. Sachstand WD 8 - 3000 - 075/21 Deutscher Bundestag, Wissenschaftliche Dienste. <https://www.bundestag.de/resource/blob/866384/6f31ce3d496d03eb92d35856544ac1ba/WD-8-075-21-pdf-data.pdf> (09.08.2023).
- Deutz, S.; Bardow, A. (2021): Life-cycle assessment of an industrial direct air capture process based on temperature–vacuum swing adsorption. In: *Nature Energy*. DOI: 10.1038/s41560-020-00771-9.
- DexLeChem (2021): http://www.dexlechem.com/home_en (07.07.2021).
- Dobson, S. (2000): Ethylene glycol : environmental aspects. World Health Organization.
- domo (2017): ENVIRONMENTAL PRODUCT DECLARATION - ECONAMID® FL6 unfilled & reinforced. domo. <https://www.domochemicals.com/sites/domo/files/2019-10/domofl6-epd-29917-epd.pdf> (08.02.2022).
- Döschner, J. (2010): Unbekannte Gefahr - Radioaktive Abfälle aus der Öl- und Gasindustrie. In: *Deutschlandfunk*. https://www.deutschlandfunk.de/unbekannte-gefahr.724.de.html?dram:article_id=99731 (09.02.2021).
- Dreher, E.-L.; Beutel, K. K.; Myers, J. D.; Lübbe, T.; Krieger, S.; Pottenger, L. H. (2014): Chloroethanes and Chloroethylenes. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–81 DOI: 10.1002/14356007.o06_o01.pub2.

- Driver, J. G.; Owen, R. E.; Makanyire, T.; Lake, J. A.; McGregor, J.; Styring, P. (2019): Blue Urea: Fertilizer With Reduced Environmental Impact. In: *Frontiers in Energy Research*. Frontiers. Vol. 7 DOI: [10.3389/fenrg.2019.00088](https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00088).
- Duan, Q.; Lee, J. (2020): Fast-developing machine learning support complex system research in environmental chemistry. In: *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry. Vol. 44, No. 4, S. 1179–1184 DOI: [10.1039/C9NJ05717J](https://doi.org/10.1039/C9NJ05717J).
- DUH (2022): Eröffnung des LNG-Terminals Wilhelmshaven: DUH kündigt rechtliche Schritte gegen Biozid-Einleitung, langfristige Betriebsgenehmigung und unnötige Überkapazitäten an. In: *Deutsche Umwelthilfe e.V.* <https://www.duh.de/presse/pressemitteilungen/pressemitteilung/eroeffnung-des-lng-terminals-wilhelmshaven-duh-kuendigt-rechtliche-schritte-gegen-biozid-einleitung/> (25.01.2023).
- Dunkelberg, E.; Katner, J. (2022): Ökologische Bewertung der inländischen Erzeugung synthetischer Gase. IÖW. https://www.ioew.de/fileadmin/user_upload/BILDER_und_Downloaddateien/Publikationen/2022/IOEW_SR_22_5_OEkoologische_Bewertung_der_inlaendischen_Erzeugung_synthetischer_Gase.pdf (09.08.2023).
- Dunkelberg, E.; Rothe, S.; Böning, G.; Salecki, S.; Weiß, J. (2015): Biomethan im Energiesystem: ökologische und ökonomische Bewertung von Aufbereitungsverfahren und Nutzungsoptionen; gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des Projektes „Optimierung des innovativen Einsatzes eines Membranverfahrens zur Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung ins öffentliche Erdgasnetz (MEGAS)“. Schriftenreihe des IÖW Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (IÖW), Berlin.
- DVGW (2022a): DVGW Website: Interaktive Power to Gas Karte. In: *Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches*. <https://www.dvgw.de/themen/energiewende/power-to-gas/interaktive-power-to-gas-karte> (03.03.2022).
- DVGW (2022b): Wasserstoff speichern - soviel ist sicher. DVGW, BVEG, INES. https://erdgasspeicher.de/wp-content/uploads/2022/06/20220610_DBI-Studie_H2-speichern-soviel-ist-sicher.pdf (22.12.2022).
- Dwars, T.; Paetzold, E.; Oehme, G. (2005): Reactions in Micellar Systems. In: *Angewandte Chemie International Edition*. Vol. 44, No. 44, S. 7174–7199 DOI: [10.1002/anie.200501365](https://doi.org/10.1002/anie.200501365).
- Dwivedi, C.; Manjare, S.; Rajan, S. K. (2020): Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: Alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds. In: *Composites Part B: Engineering*. Vol. 200, S. 108346 DOI: [10.1016/j.compositesb.2020.108346](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108346).
- Dyneon (2021): Bau einer Demonstrationsanlage zur Rückgewinnung fluorierte Monomere aus Fluorpolymerabfällen. <https://www.umweltinnovationsprogramm.de/projekte/bau-einer-demonstrationsanlage-zur-rueckgewinnung-fluorierter-monomere-aus> (20.02.2023).
- Ebbesen, S. D.; Mogensen, M. (2009): Electrolysis of carbon dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells. In: *Journal of Power Sources*. Scientific Advances in Fuel Cell Systems Vol. 193, No. 1, S. 349–358 DOI: [10.1016/j.jpowsour.2009.02.093](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.093).
- ECHA (2022): Proposal to ban ‘forever chemicals’ in firefighting foams throughout the EU. In: *European Chemicals Agency*. <https://echa.europa.eu/nl/-/proposal-to-ban-forever-chemicals-in-firefighting-foams-throughout-the-eu> (11.04.2022).
- ECHA (2023): Annex XV Restriction Report, Proposal for a Restriction. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/documents/10162/f605d4b5-7c17-7414-8823-b49b9fd43aea> (21.09.2023).
- eCOCO2 Project | H2020 (2019): In: *CORDIS | European Commission*. <https://cordis.europa.eu/project/id/838077> (22.03.2021).
- ecoinvent (2007): Life Cycle Inventories of Chemicals. ecoinvent report No. 8, v2.0. ecoinvent.

- ECSPP (2018): ARLANXEO to expand production capacities for chloroprene rubber in Dormagen, Germany. In: *chemicalparks.eu*. <https://chemicalparks.eu/news/2018-1-22-arlanxEO-to-expand-production-capacities-for-chloroprene-rubber-in-dormagen-germany> (14.07.2022).
- Eder, K. (2020): EP3162165B1. Einrichtung und Verfahren zum Heizen eines Fluides in einer Rohrleitung mit Drehstrom. <https://patents.google.com/patent/EP3162165B1/de> (17.11.2021).
- EEP (2021): 100 Tage in Betrieb: Energieflexible Luftzerlegungsanlage läuft erfolgreich. In: *SynErgie*.
- EL-Fattah, M. A.; El-Kady, M.; Batah, A. (2008): The effect of heavy naphtha on the blended gasolines and oxygenates. In: *Oriental Journal of Chemistry*. Vol. 24, No. 1, S. 53–62.
- Ellermann, N. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Niels Ellermann (Pyrum) 08.11.2022.
- Enapter (2021): AEM Electrolyser EL 2.1 Datasheet. Enapter. https://handbook.enapter.com/electrolyser/el21a/downloads/Enapter_Datasheet_EL21a_EN.pdf (24.02.2022).
- Enapter (2022): AEM Multicore Datasheet (draft). Enapter. <https://www.enapter.com/app/uploads/2022/10/Enapter-AEM-Multicore%E2%84%A2-Datasheet-EN.pdf> (24.02.2022).
- ENCON.Europe GmbH (2018): Potentialatlas für Wasserstoff. Analyse des Marktpotentials für Wasserstoff, der mit erneuerbaren Strom hergestellt wird, im Raffineriesektor und im zukünftigen Mobilitätssektor. ENCON.Europe GmbH, Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH. S. 64 https://www.innovationsforum-energiewende.de/fileadmin/user_upload/Potentialstudie-fuer-gruenen-Wasserstoff-in-Raffinerien.pdf (12.10.2021).
- Endrődi, B.; Kecsenovity, E.; Samu, A.; Darvas, F.; Jones, R. V.; Tőrök, V.; Danyi, A.; Janáky, C. (2019): Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency. In: *ACS Energy Letters*. American Chemical Society. Vol. 4, No. 7, S. 1770–1777 DOI: 10.1021/acsenergylett.9b01142.
- Energie Campus Nürnberg (2022): Wasserstoffspeicher. In: *Energie Campus Nürnberg*. <https://www.encn.de/forschung/energiespeicher/wasserstoffspeicher> (09.06.2022).
- Eni (2009): Dimethylcarbonate Proprietary process technology. Eni, Polymeri Europa. https://web.archive.org/web/20110828042200/http://www.eni.com/it_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/petrolchimica/licensing/Dimethylcarbonate-A4-lug09.pdf (19.05.2022).
- ENPRO (2022): Drei Terawattstunden Energieeinsparung: Initiative ENPRO legt Ergebnisse vor. In: *ENPRO*. http://enpro-initiative.de/News/Drei+Terawattstunden+Energieeinsparung_+Initiative+ENPRO+legt+Ergebnisse+vor-p-913.html (13.06.2023).
- enviro (2021a): Tyre Recycling Plants. In: *Scandinavian Enviro Systems*. <https://www.envirosystems.se/en/plants-circular-materials/modular-recycling-facilities/> (16.12.2021).
- enviro (2021b): Information on enviro recovered carbon black (rCB) and ISCC GHG calculations (not published).
- Ernhofer, W. (2018): Covestro hat Verfahren zum Salz-Recycling im Kreislauf entwickelt. In: <https://www.process.vogel.de>. <https://www.process.vogel.de/covestro-hat-verfahren-zum-salz-recycling-im-kreislauf-entwickelt-a-706829/> (12.05.2021).
- Euro Chlor (2022): Chlorine (The Chlor-Alkali Process). Euro Chlor. <https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2022/02/2022-Euro-Chlor-Eco-profile.pdf> (09.06.2022).
- EuroChlor (2010): The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage. Euro Chlor, Brussels. https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2019/04/3-2-the_european_chlor-alkali_industry_-_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf (12.07.2021).

EuroChlor (2020a): Pharmaceuticals. In: *Eurochlor*. <https://www.eurochlor.org/uses/pharmaceuticals-2/> (20.07.2021).

EuroChlor (2020b): Chlor-alkali industry review 2019 - 2020. Euro Chlor. S. 24 https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2020/09/Industry-Review-2019_2020.pdf (12.05.2021).

Europäische Kommission (2020): Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken. Europäische Kommission, Brüssel. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN> (31.03.2021).

Europäisches Parlament (2022): Verkaufsverbot für neue Benzin- und Dieselfahrzeuge ab 2035 – Was bedeutet das? <https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/economy/20221019STO44572/verkaufsverbot-fur-neue-benzin-und-dieselfahrzeuge-ab-2035-was-bedeutet-das> (19.06.2023).

European Commission (2014): HORIZON 2020 – WORK PROGRAMME 2014-2015 General Annexes. G. Technology readiness levels (TRL). European Commission. https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl_en.pdf (14.02.2022).

European Commission (2019a): On-site Hydrogen Peroxide Generator for effective, safe and sustainable irrigation water treatment | HPGen Project | Fact Sheet | H2020 | CORDIS | European Commission. In: *CORDIS | European Commission*. <https://cordis.europa.eu/project/id/767568/de> (03.02.2022).

European Commission (2019b): Environmental impact assessments of innovative bio-based product. Task 1 of “Study on Support to R&I Policy in the Area of Bio-based Products and Services“. Publications Office of the European Union, LU.

European Commission (2021): Update of benchmark values for the years 2021 – 2025 of phase 4 of the EU ETS. European Commission, Directorate-General Climate Action. https://climate.ec.europa.eu/system/files/2021-10/policy_ets_allowances_bm_curve_factsheets_en.pdf (18.09.2023).

Evans, R. (2019): Lifecycle analysis of Enviro’s recovered carbon black shows huge potential to reduce tire CO₂ production. In: *Tire Technology International*. <https://www.tiretechnologyinternational.com/news/manufacturing-facilities/lifecycle-analysis-of-enviros-recovered-carbon-black-shows-huge-potential-to-reduce-tire-co2-production.html> (16.12.2021).

Everchem (2023): Hydrogen Peroxide Accident Impacts HPOO Production in China. In: *Everchem Specialty Chemicals*. <https://everchem.com/hydrogen-peroxide-accident-impacts-hppo-production-in-china/> (12.06.2023).

Evonik (2019): Wie H₂O₂ produziert wird: das Anthrachinon Verfahren. Evonik. <https://elements.evonik.de/wp-content/uploads/2019/03/das-Anthrachinon%20ADVerfahren-DE.pdf> (25.09.2023).

Evonik Industries (2014): Evonik’s new hydrogen peroxide plant officially opened in Jilin (China) - Evonik Industries. <https://corporate.evonik.com/en/media/press-releases/corporate/evoniks-new-hydrogen-peroxide-plant-officially-opened-in-jilin-china-101170.html> (11.03.2021).

Evonik Industries (2022): Die HPOO-Technologie - Evonik Industries. <https://active-oxygens.evonik.com/de/products-technologies/hp-technologien/hppo> (16.08.2022).

Fallah Ramezani, S.; Karimi, M.; Panahi, M.; Rafiee, A. (2020): Sustainable Dimethyl Carbonate Production from Ethylene Oxide and Methanol. In: *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 43, No. 12, S. 2484–2492 DOI: 10.1002/ceat.202000150.

Fan, W.; Zhang, B.; Wang, X.; Ma, W.; Li, D.; Wang, Z.; Dupuis, M.; Shi, J.; Liao, S.; Li, C. (2020): Efficient hydrogen peroxide synthesis by metal-free polyterthiophene via photoelectrocatalytic dioxygen reduction. In:

Energy & Environmental Science. The Royal Society of Chemistry. Vol. 13, No. 1, S. 238–245 DOI: 10.1039/C9EE02247C.

Fang, Z. Z.; Middlemas, S.; Fang, P. (2015): US20150176103A1. Production of titanium dioxide pigments. <https://patents.google.com/patent/US20150176103A1/en> (26.05.2021).

Faramawy, S.; Zaki, T.; Sakr, A. A.-E. (2016): Natural gas origin, composition, and processing: A review. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 34, S. 34–54 DOI: 10.1016/j.jngse.2016.06.030.

Farla, J. C. M.; Hendriks, C. A.; Blok, K. (1995): Carbon dioxide recovery from industrial processes. In: *Climatic Change*. Vol. 29, No. 4, S. 439–461 DOI: 10.1007/BF01092428.

Fasihi, M.; Efimova, O.; Breyer, C. (2019): Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 224, S. 957–980 DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.

Fasihi, M.; Weiss, R.; Savolainen, J.; Breyer, C. (2021): Global potential of green ammonia based on hybrid PV-wind power plants. In: *Applied Energy*. Vol. 294, S. 116170 DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.116170.

Fehrenbach, H.; Giegrich, J.; Köppen, S.; Wern, B.; Pertagnol, J.; Baur, F.; Hünecke, K.; Dehoust, G.; Bulach, W.; Wiegmann, K. (2019): BioRest: Verfügbarkeit und Nutzungsoptionen biogener Abfall- und Reststoffe im Energiesystem (Strom-, Wärme- und Verkehrssektor). Umweltbundesamt. S. 315 https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-09-24_texte_115-2019_biorest.pdf (04.10.2021).

Fehrenbach, H.; Pehnt, M.; Lambrecht, U.; Fröhlich, T.; Liebich, A.; Münter, D. (2021): Kriterien für die Herstellung von nachhaltigem PtL für den Flugverkehr. ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg gGmbH, Heidelberg. S. 77 https://www.ifeu.de/fileadmin/uploads/ifeu_Bericht_Atmosfair_PtL_Kriterien_2021.pdf (16.02.2022).

Fendler, R.; Kleiber, M.; Watorowski, J. (2020): Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in verfahrenstechnischen Anlagen (ZEMA): Jahresbericht 2015 - 2017. Umweltbundesamt.

Feng, X.-J.; Lu, X.-B.; He, R. (2004): Tertiary amino group covalently bonded to MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for the continuous synthesis of dimethyl carbonate from methanol and ethylene carbonate. In: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 272, No. 1–2, S. 347–352 DOI: 10.1016/j.apcata.2004.06.007.

Fesmire, J. E.; Swanger, A. (2021): Economics of Energy-Efficient, Large-Scale LH₂ Storage Using IRAS & Glass Bubble Insulation. NASA. <https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-10/economics-of-energy-efficient-lh2-storage.pdf> (22.12.2022).

FfE (2016): Verbundforschungsvorhaben Merit Order der Energiespeicherung im Jahr 2030 Teil 2: Technoökonomische Analyse Funktionaler Energiespeicher.

Fichter, T.; Creutzburg, P. (2020): Bericht an: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. S. 13.

Filippousi, V.; Wilmet, S.; Winter, M.; Gonzalez Ramon, N. (2020): Strategic Innovation and Research Agenda (SIRA) - Innovation Priorities for EU and Global Challenges. http://www.suschem.org/files/library/SIRA-2020/SusChem_SIRA_07_02_V02_interactif.pdf.

Finch, H. (2017): Chemical Profile: Europe propylene oxide. In: *ICIS Explore*. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2017/11/02/10160063/chemical-profile-europe-propylene-oxide> (21.10.2021).

Fischedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M. (Hrsg.) (2015): CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie. Springer Vieweg. DOI: 10.1007/978-3-642-19528-0.

Fischer, F.; Tropsch, H. (1923): Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. In: *Brennst. Chem*. Vol. 4, S. 276–285.

- Fivga, A.; Dimitriou, I. (2018): Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment. In: *Energy*. Vol. 149, S. 865–874 DOI: [10.1016/j.energy.2018.02.094](https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.094).
- Flieger, J.; Flieger, M. (2020): Ionic Liquids Toxicity—Benefits and Threats. In: *International Journal of Molecular Sciences*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Vol. 21, No. 17, S. 6267 DOI: [10.3390/ijms21176267](https://doi.org/10.3390/ijms21176267).
- Flory, P. J. (1936): Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers. In: *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society. Vol. 58, No. 10, S. 1877–1885 DOI: [10.1021/ja01301a016](https://doi.org/10.1021/ja01301a016).
- FNR (2015): Biomassepotenziale von Rest und Abfallstoffen: Status quo in Deutschland. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. https://mediathek.fnr.de/downloadable/download/sample/sample_id/1251/ (05.10.2021).
- Fraunhofer IBP (2021): Carbon Black aus Autoreifen recyceln. In: *Fraunhofer IBP*. <https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2021/juli-2021/carbon-black-aus-autoreifen-recyceln.html> (15.12.2021).
- Fraunhofer IMM (2022): Obtaining hydrogen from methanol. In: *Fraunhofer-Gesellschaft*. <https://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2022/march-2022/obtaining-hydrogen-from-methanol.html> (13.06.2022).
- Freitag, D.; Fengler, G.; Morbitzer, L. (1991): Routes to New Aromatic Polycarbonates with Special Material Properties. In: *Angewandte Chemie International Edition in English*. Vol. 30, No. 12, S. 1598–1610 DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.199115981>.
- Fröhlich, T.; Blömer, S.; Münter, D.; Brischke, L.-A. (2019): CO₂-Quellen für die PtX-Herstellung in Deutschland - Technologien, Umweltwirkung, Verfügbarkeit. ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg gGmbH, Heidelberg. https://www.ifeu.de/fileadmin/uploads/ifeu_paper_03_2019_CO2-Quellen-f%c3%bcr-PtX.pdf (08.02.2022).
- Frøhlke, U. (2021): Topsoe to build large-scale SOEC electrolyzer manufacturing facility to meet customer needs for green hydrogen production and SOEC efficiency | Large scale electrolysis. In: *Topsoe*. <https://blog.topsoe.com/haldor-topsoe-to-build-large-scale-soec-electrolyzer-manufacturing-facility-to-meet-customer-needs-for-green-hydrogen-production> (14.02.2022).
- Fujishima, A.; Honda, K. (1972): Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. In: *Nature*. Nature Publishing Group. Vol. 238, No. 5358, S. 37–38 DOI: [10.1038/238037a0](https://doi.org/10.1038/238037a0).
- Fukuoka, S.; Fukawa, I.; Adachi, T.; Fujita, H.; Sugiyama, N.; Sawa, T. (2019): Industrialization and Expansion of Green Sustainable Chemical Process: A Review of Non-phosgene Polycarbonate from CO₂. In: *Organic Process Research & Development*. Vol. 23, No. 2, S. 145–169 DOI: [10.1021/acs.oprd.8b00391](https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00391).
- Gabrielli, P.; Gazzani, M.; Mazzotti, M. (2020): The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO₂ Emissions Chemical Industry. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 59, No. 15, S. 7033–7045 DOI: [10.1021/acs.iecr.9b06579](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06579).
- Galanov, S. I.; Zherlitsyn, A. G.; Medvedev, Yu. V.; Sidorova, O. I.; Shiyan, V. P. (2011): Production of a highly dispersed carbon material and hydrogen from natural gas in a microwave reactor with metallic catalysts. In: *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 84, No. 6, S. 997–1002 DOI: [10.1134/S1070427211060176](https://doi.org/10.1134/S1070427211060176).
- Gallou, F.; Isley, N. A.; Ganic, A.; Onken, U.; Parmentier, M. (2015): Surfactant technology applied toward an active pharmaceutical ingredient: more than a simple green chemistry advance. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 18, No. 1, S. 14–19 DOI: [10.1039/C5GC02371H](https://doi.org/10.1039/C5GC02371H).
- GAO (2018): Chemical Innovation - Technologies to Make Processes and Products More Sustainable. GAO. <https://www.gao.gov/assets/700/690003.pdf> (07.07.2021).

- Garcia-Herrero, I.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. (2016a): Electrosynthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ using potassium methoxide and the ionic liquid [bmim][Br] in a filter-press cell: a study of the influence of cell configuration. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. Vol. 91, No. 2, S. 507–513 DOI: [10.1002/jctb.4605](https://doi.org/10.1002/jctb.4605).
- Garcia-Herrero, I.; Cuéllar-Franca, R. M.; Enríquez-Gutiérrez, V. M.; Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A.; Azapagic, A. (2016b): Environmental Assessment of Dimethyl Carbonate Production: Comparison of a Novel Electrosynthesis Route Utilizing CO₂ with a Commercial Oxidative Carbonylation Process. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. American Chemical Society. Vol. 4, No. 4, S. 2088–2097 DOI: [10.1021/acssuschemeng.5b01515](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01515).
- García-Serna, J.; Moreno, T.; Biasi, P.; Cocero, M. J.; Mikkola, J.-P.; Salmi, T. O. (2014): Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 16, No. 5, S. 2320–2343 DOI: [10.1039/C3GC41600C](https://doi.org/10.1039/C3GC41600C).
- Gardiner, M. (2009): Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs. US Department of Energy, Washington. S. 6
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/9013_energy_requirements_for_hydrogen_gas_compression.pdf (14.01.2021).
- Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; Kaiser, M. J. (2007a): Petroleum Refining: Technology and Economics, Fifth Edition. CRC Press.
- Gary, J. H.; Handwerk, J. H.; Kaiser, M. J.; Geddes, D. (2007b): Hydrotreating. In: *Petroleum Refining*. CRC Press. S. 195–205.
- Gary, J. H.; Handwerk, J. H.; Kaiser, M. J.; Geddes, D. (2007c): Catalytic Hydrocracking. In: *Petroleum Refining*. CRC Press. S. 161–179.
- Gasido (2023): Wasserstoff Bündel kaufen: Eigenschaften und Kosten. In: *Gasido*.
<https://www.gasido.de/wasserstoff-buendel-kaufen-eigenschaften-und-kosten> (14.06.2023).
- GENERON (2019): Carbon Dioxide, CO₂ Separation. In: *Nitrogen & Gas Solutions | GENERON*.
<https://www.generon.com/product/carbon-dioxide-co2-separation/> (09.02.2023).
- Geres, R.; Kohn, A.; Lenz, S.; Ausfelder, F.; Bazzanella, A. M.; Möller, A. (2019): Roadmap Chemie 2050 | Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland. FutureCamp Climate GmbH, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V.
https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/2019_Studie_Roadmap_Chemie_2050-p-20005590.PDF (28.10.2020).
- GF Commodities (2019): Commercial Uses for UCO (Used Cooking Oil) - GF Commodities.
<https://gfcommodities.com/blog/commercial-uses-for-recycled-cooking-oil/> (16.11.2021).
- Ghaib, K.; Nitz, K.; Ben-Fares, F.-Z. (2016): Chemical Methanation of CO₂: A Review. In: *ChemBioEng Reviews*. Vol. 3, No. 6, S. 266–275 DOI: [10.1002/cben.201600022](https://doi.org/10.1002/cben.201600022).
- Gillespie, M. (2023): Hazer Commercial Demonstration Plant. In: *HyResource*.
<https://research.csiro.au/hyresource/hazer-commercial-demonstration-plant/> (01.06.2023).
- Giomo, M.; Buso, A.; Fier, P.; Sandonà, G.; Boye, B.; Farnia, G. (2008): A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis. In: *Electrochimica Acta*. Vol. 54, S. 808–815 DOI: [10.1016/j.electacta.2008.06.038](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.038).
- Giraud, R. J.; Williams, P. A.; Sehgal, A.; Ponnusamy, E.; Phillips, A. K.; Manley, J. B. (2014): Implementing Green Chemistry in Chemical Manufacturing: A Survey Report. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol. 2, No. 10, S. 2237–2242 DOI: [10.1021/sc500427d](https://doi.org/10.1021/sc500427d).

- Glasnov, T. N.; Holbrey, J. D.; Kappe, O. C.; Seddon, K. R.; Yan, T. (2012): Methylation using dimethylcarbonate catalysed by ionic liquids under continuous flow conditions. In: *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry. Vol. 14, No. 11, S. 3071–3076 DOI: [10.1039/C2GC36226K](https://doi.org/10.1039/C2GC36226K).
- Göbelbecker, J. (2021): Die wichtigsten Wasserstoff-Projekte in Deutschland. In: *CHEMIE TECHNIK*. <https://www.chemietechnik.de/markt/die-wichtigsten-wasserstoff-projekte-in-deutschland-114.html> (03.03.2022).
- Göbelbecker, J. (2023): Finanzierung gesichert: Ineos investiert Milliarden in neuen Cracker. In: *CHEMIE TECHNIK*. <https://www.chemietechnik.de/anlagenbau/finanzierung-gesichert-ineos-investiert-milliarden-in-neuen-cracker-326.html> (18.09.2023).
- Gogate, M. R. (2019): Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects. In: *Petroleum Science and Technology*. Taylor & Francis. Vol. 37, No. 5, S. 559–565 DOI: [10.1080/10916466.2018.1555589](https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1555589).
- Gomes, R.; Liteplo, R. G.; Meek, M. E. (2002): Ethylene glycol : human health aspects. World Health Organization.
- Gómez-Hernández, R.; Panecatl-Bernal, Y.; Méndez-Rojas, M. Á. (2019): High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires. In: *Heliyon*. Vol. 5, No. 7, S. e02139 DOI: [10.1016/j.heliyon.2019.e02139](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02139).
- Gomollón-bel, F. (2019): Ten Chemical Innovations That Will Change Our World. In: *Chemistry International*. Vol. 41, No. 2, S. 12–17.
- Goor, G.; Glenneberg, J.; Jacobi, S.; Dadabhoy, J.; Candido, E. (2019): Hydrogen Peroxide. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–40 DOI: [10.1002/14356007.a13_443.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub3).
- Gordienko, Y.; Usmanov, T.; Bychkov, V.; Lomonosov, V.; Fattakhova, Z.; Tulenin, Y.; Shashkin, D.; Sinev, M. (2016): Oxygen availability and catalytic performance of NaWMn/SiO₂ mixed oxide and its components in oxidative coupling of methane. In: *Catalysis Today*. Selectivity in Oxidation: Key to new resources valorization (ISO '15) Vol. 278, S. 127–134 DOI: [10.1016/j.cattod.2016.04.021](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.021).
- Graforce (2023a): Graforce GmbH – Home. <https://www.graforce.com/> (09.08.2023).
- Graforce (2023b): Schmutzwasser Plasmalyse. http://www.synreform.com/images/pdfs/Broschuere_Schmutzwasser_Plasmalyse_dt.pdf (09.08.2023).
- Grand View Research (2020a): Global Recovered Carbon Black Market Size Report, 2020-2027. In: *Grand View Research*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/recovered-carbon-black-market> (16.12.2021).
- Grand View Research (2020b): Global Chloromethane Market Size | Industry Report, 2020-2027. In: *Grand View Research*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/chloromethane-market> (26.04.2021).
- Graumann, G. (2022): Persönliche Kommunikation - Guido Graumann, Expertengespräch (INEOS). 06.07.2022.
- Green Car Congress (2022): CEMEX, Sasol and ENERTRAG partner to turn CO₂ from cement plant into Sustainable Aviation Fuel. In: *Green Car Congress*. <https://www.greencarcongress.com/2022/04/20220419-cemex.html> (04.04.2023).
- Greenlee, L. F.; Lawler, D. F.; Freeman, B. D.; Marrot, B.; Moulin, P. (2009): Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. In: *Water Research*. Vol. 43, No. 9, S. 2317–2348 DOI: [10.1016/j.watres.2009.03.010](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010).
- Groothaert, M. H.; Smeets, P. J.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A.; Schoonheydt, R. A. (2005): Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ -oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites. In: *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 127, No. 5, S. 1394–1395 DOI: [10.1021/ja047158u](https://doi.org/10.1021/ja047158u).

Grot, S. A.; Moore, R. (2021): (Invited) Recycling of NAFIONTM Ion Exchange Membranes: Opportunities and Challenges. In: *ECS Meeting Abstracts*. IOP Publishing. Vol. MA2021-02, No. 60, S. 1796 DOI: [10.1149/MA2021-02601796mtgabs](https://doi.org/10.1149/MA2021-02601796mtgabs).

Gruber, M.; Weinbrecht, P.; Biffar, L.; Harth, S.; Trimis, D.; Brabandt, J.; Posdziech, O.; Blumentritt, R. (2018): Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results. In: *Fuel Processing Technology*. Vol. 181, S. 61–74 DOI: [10.1016/j.fuproc.2018.09.003](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.003).

Gullberg, R. M. B. (2018): Controllability Analysis of Ammonia Synthesis Loops. NTNU.

Guo, X.; Fang, G.; Li, G.; Ma, H.; Fan, H.; Yu, L.; Ma, C.; Wu, X.; Deng, D.; Wei, M.; Tan, D.; Si, R.; Zhang, S.; Li, J.; Sun, L.; Tang, Z.; Pan, X.; Bao, X. (2014): Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. In: *Science*. Vol. 344, No. 6184, S. 616–619 DOI: [10.1126/science.1253150](https://doi.org/10.1126/science.1253150).

H2-INDUSTRIES (2018): Energiespeicherung mit LOHC. <https://h2-industries.com/technologie/> (11.04.2022).

Haas, T.; Krause, R.; Weber, R.; Demler, M.; Schmid, G. (2018): Technical photosynthesis involving CO₂ electrolysis and fermentation. In: *Nature Catalysis*. Vol. 1, No. 1, S. 32–39 DOI: [10.1038/s41929-017-0005-1](https://doi.org/10.1038/s41929-017-0005-1).

Haas, T.; Stochniol, G.; Jahn, R. (2005): CA2566072A1. Process for the direct synthesis of hydrogen peroxide. <https://patents.google.com/patent/CA2566072A1/ja> (03.02.2022).

Haas, T.; Stochniol, G.; Rollmann, J. (2006): US7005528B2. Direct synthesis of hydrogen peroxide and integration thereof into oxidation processes. <https://patents.google.com/patent/US7005528B2/pt-PT> (03.02.2022).

Habiba, F. (2022): What's behind Egypt's green hydrogen hype? In: *Mada Masr*. <https://www.madamasr.com/en/2022/09/29/feature/economy/whats-behind-egypts-green-hydrogen-hype/> (14.09.2023).

Hack, M.; Koss, U.; König, P.; Rothaemel, M.; Holtmann, H.-D. (2006): US7015369B2. Method for producing propylene from methanol. [https://patents.google.com/patent/US7015369B2/en?q=Patent+US+7015369+\(2006\)](https://patents.google.com/patent/US7015369B2/en?q=Patent+US+7015369+(2006)) (07.09.2021).

Häfele, S.; Hauck, M.; Dailly, J. (2016): Life cycle assessment of the manufacture and operation of solid oxide electrolyser components and stacks. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 41, No. 31, S. 13786–13796 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.05.069](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.069).

Haldor Topsoe (2021): Renewable Dynamic Distributed Ammonia Plant (REDDAP). In: *energiforskning.dk*. <https://energiforskning.dk/en/node/16250> (23.03.2022).

Han, P. (2021): Dynamic Green Ammonia by Haldor Topsoe - NK2 Workshop. Haldor Topsoe. https://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/professur-fuer-energieverfahrenstechnik-und-thermische-rueckstandsbehandlung-16460/PDF/nk2workshop_dynamic_green_ammonia_by_haldor_topsoe_ammonia_workshop_haldortopsoe_p_at_han.pdf (14.02.2022).

Hargreaves, J. S. J.; Chung, Y.-M.; Ahn, W.-S.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Kung, M. C.; Kung, H. H. (2020): Minimizing energy demand and environmental impact for sustainable NH₃ and H₂O₂ production—A perspective on contributions from thermal, electro-, and photo-catalysis. In: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 594, S. 117419 DOI: [10.1016/j.apcata.2020.117419](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117419).

Hassan, A. (2003): Stand der Verwertung von verbrauchten Katalysatoren aus der chemischen Industrie sowie Einflussfaktoren zur Verbesserung der Kreislaufführung. Umweltbundesamt, Berlin. S. 163 <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2284.pdf> (05.09.2022).

- Hauch, A.; Küngas, R.; Blennow, P.; Hansen, A. B.; Hansen, J. B.; Mathiesen, B. V.; Mogensen, M. B. (2020): Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. In: *Science*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 370, No. 6513 DOI: [10.1126/science.aba6118](https://doi.org/10.1126/science.aba6118).
- Hawtof, R.; Ghosh, S.; Guarr, E.; Xu, C.; Sankaran, R. M.; Renner, J. N. (2019): Catalyst-free, highly selective synthesis of ammonia from nitrogen and water by a plasma electrolytic system. In: *Science Advances*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 5, No. 1, S. eaat5778 DOI: [10.1126/sciadv.aat5778](https://doi.org/10.1126/sciadv.aat5778).
- Hazer Group (2022): HAZER COMMERCIAL DEMONSTRATION PROJECT UPDATE. Hazer Group. <https://hazergroup.com.au/wp-content/uploads/2022/01/220120-CDP-Project-Update-FINAL.pdf> (15.02.2022).
- Hebling, C.; Ragwitz, M.; Fleiter, T.; Groos, U.; Härle, D.; Held, A.; Jahn, M.; Müller, N.; Pfeifer, T.; Plötz, P.; Ranzmeyer, O.; Schaadt, A.; Sensfuß, F.; Smolinka, T.; Wietschel, M. (2019): Eine Wasserstoff-Roadmap für Deutschland. S. 51 <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/2020/fraunhofer-wasserstoff-roadmap.html> (28.10.2020).
- Heijl, J.; Sluyts, E.; Yao, X. (2021): US20210163679A1. Process for producing a polycarbonate using an organic solvent based on chlorohydrocarbons. <https://patents.google.com/patent/US20210163679A1/en?q=US20210163679A1> (19.12.2022).
- HELMETH (2021): <http://www.helmeth.eu/index.php> (08.02.2021).
- Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. (1984): Fischer-Tropsch Synthesis. In: G. HENRICI-OLIVÉ: / S. OLIVÉ: *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*. Springer, Berlin, Heidelberg. S. 143–196 DOI: [10.1007/978-3-642-69662-6_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-69662-6_9).
- Herron, J. A.; Kim, J.; Upadhye, A. A.; Huber, G. W.; Maravelias, C. T. (2014): A general framework for the assessment of solar fuel technologies. In: *Energy & Environmental Science*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 8, No. 1, S. 126–157 DOI: [10.1039/C4EE01958J](https://doi.org/10.1039/C4EE01958J).
- Hilbers, T. J.; Sprakel, L. M. J.; van den Enk, L. B. J.; Zaalberg, B.; van den Berg, H.; van der Ham, L. G. J. (2015): Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study. In: *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 38, No. 4, S. 651–657 DOI: [10.1002/ceat.201400648](https://doi.org/10.1002/ceat.201400648).
- Hintzer, K.; Schwertfeger, W. (2014): Fluoropolymers—Environmental Aspects. In: *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. S. 495–520 DOI: [10.1002/9781118850220.ch21](https://doi.org/10.1002/9781118850220.ch21).
- Hmiel, B.; Petrenko, V. V.; Dyonisius, M. N.; Buizert, C.; Smith, A. M.; Place, P. F.; Harth, C.; Beaudette, R.; Hua, Q.; Yang, B.; Vimont, I.; Michel, S. E.; Severinghaus, J. P.; Etheridge, D.; Bromley, T.; Schmitt, J.; Fain, X.; Weiss, R. F.; Dlugokencky, E. (2020): Preindustrial (14)CH₄ indicates greater anthropogenic fossil CH₄ emissions. In: *Nature*. Department of Earth and Environmental Sciences, University of Rochester (UR), Rochester, NY, USA. bhmiel@ur.rochester.edu. Department of Earth and Environmental Sciences, University of Rochester (UR), Rochester, NY, USA. College of Earth, Ocean and Atmosp. Vol. 578, No. 7795, S. 409–412 DOI: [10.1038/s41586-020-1991-8](https://doi.org/10.1038/s41586-020-1991-8).
- Hodges, A.; Hoang, A. L.; Tsekouras, G.; Wagner, K.; Lee, C.-Y.; Swiegers, G. F.; Wallace, G. G. (2022): A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen. In: *Nature Communications*. Nature Publishing Group. Vol. 13, No. 1, S. 1304 DOI: [10.1038/s41467-022-28953-x](https://doi.org/10.1038/s41467-022-28953-x).
- Hoffmann, C.; Hübner, J.; Klauke, F.; Milojević, N.; Müller, R.; Neumann, M.; Weigert, J.; Esche, E.; Hofmann, M.; Repke, J.-U.; Schomäcker, R.; Strasser, P.; Tsatsaronis, G. (2021): Assessing the Realizable Flexibility Potential of Electrochemical Processes. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 60, No. 37, S. 13637–13660 DOI: [10.1021/acs.iecr.1c01360](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01360).
- Hoffmann, C.; Weigert, J.; Esche, E.; Repke, J.-U. (2020): Towards demand-side management of the chlor-alkali electrolysis: Dynamic, pressure-driven modeling and model validation of the 1,2-dichloroethane synthesis. In: *Chemical Engineering Science*. Vol. 214, S. 115358 DOI: [10.1016/j.ces.2019.115358](https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115358).

- Hofmann, M.; Müller, R.; Christidis, A.; Fischer, P.; Klauke, F.; Vomberg, S.; Tsatsaronis, G. (2021): Flexible and economical operation of chlor-alkali process with subsequent polyvinyl chloride production. In: *AIChE Journal*. Vol. n/a, No. n/a, S. e17480 DOI: [10.1002/aic.17480](https://doi.org/10.1002/aic.17480).
- Holst, M.; Aschbrenner, S.; Smolinka, T.; Voglstätter, C.; Grimm, G. (2021): Cost Forecast for Low-Temperature Electrolysis – Technology Driven Bottom-Up Prognosis for PEM and Alkaline Water Electrolysis Systems. Fraunhofer ISE. S. 79
https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/presseinformationen/2022/2021-11-17_CATF_Report_Electrolysis_final.pdf (03.03.2022).
- Holzmayr, N.; Oggermüller, H. (2020): Alternative Chlorine-free Peroxide for Silicone Rubber: Benefits with Aktisil Q. HOFFMANN MINERAL GmbH, Neuburg (Donau). S. 15.
- Hong, J.; Xu, X. (2012): Environmental impact assessment of caprolactam production – a case study in China. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 27, S. 103–108 DOI: [10.1016/j.jclepro.2011.12.037](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.037).
- Hoppenheidt, K.; Mücke, W.; Peche, R.; Tronecker, D.; Roth, U.; Würdinger, E.; Hottenroth, S.; Rommel, W. (2005): Entlastungseffekte für die Umwelt durch Substitution konventioneller chemisch-technischer Prozesse und Produkte durch biotechnische Verfahren. Umweltbundesamt.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/entlastungseffekte-fuer-umwelt-durch-substitution> (15.02.2023).
- Hossaini, R.; Chipperfield, M. P.; Montzka, S. A.; Leeson, A. A.; Dhomse, S. S.; Pyle, J. A. (2017): The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane. In: *Nature Communications*. Vol. 8, No. 1, S. 15962 DOI: [10.1038/ncomms15962](https://doi.org/10.1038/ncomms15962).
- HPNow (2022): Direct electrochemical synthesis of hydrogen peroxide. In: *HPNow*.
<https://www.hpnow.eu/electrochemical-hydrogen-peroxide-technology> (03.02.2022).
- H-TEC Systems (2022): PEM Electrolyser ME450/1400: H-TEC SYSTEMS products. In: *H-TEC Systems*.
<https://www.h-tec.com/en/products/detail/h-tec-pem-electrolyser-me450-1400/me450-1400/> (22.02.2022).
- Huang, H.; Samsun, R. C.; Peters, R.; Stolten, D. (2021): Greener production of dimethyl carbonate by the Power-to-Fuel concept: a comparative techno-economic analysis. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 23, No. 4, S. 1734–1747 DOI: [10.1039/D0GC03865B](https://doi.org/10.1039/D0GC03865B).
- Hutsteiner, R. (2017): Autoreifen aus Essensresten. In: *science.ORF.at*.
<https://science.orf.at/v2/stories/2831424/> (01.09.2022).
- Hwang, K. C.; Sagadevan, A. (2014): One-pot room-temperature conversion of cyclohexane to adipic acid by ozone and UV light. In: *Science*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 346, No. 6216, S. 1495–1498 DOI: [10.1126/science.1259684](https://doi.org/10.1126/science.1259684).
- Hydrogen Europe (2020a): HYDROGEN PRODUCTION & WATER CONSUMPTION. Hydrogen Europe.
https://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2022/02/Hydrogen-production-water-consumption_fin.pdf (28.02.2022).
- Hydrogen Europe (2020b): Hydrogen Europe: projects. <https://hydrogeneurope.eu/index.php/projects> (14.02.2022).
- Hysata (2022): Hysata's electrolyser breaks efficiency records. <https://hysata.com/news/hysatas-electrolyser-breaks-efficiency-records-enabling-world-beating-green-hydrogen-cost/> (20.07.2022).
- ICCA (2019): ENABLING THE FUTURE. ICCA. <https://icca-chem.org/wp-content/uploads/2020/05/Enabling-the-Future.pdf> (28.10.2020).

- ICIS (2000): Dow Plans MDI Increase at Stade. In: *ICIS Explore*.
<https://www.icis.com/explore/resources/news/2000/09/25/122271/dow-plans-mdi-increase-at-stade> (11.11.2021).
- IEA (2007): Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions. International Energy Agency, Paris. DOI: 10.1787/9789264030404-en https://www.oecd-ilibrary.org/energy/tracking-industrial-energy-efficiency-and-co2-emissions_9789264030404-en (15.09.2021).
- IEA (2018): The Future of Petrochemicals – Towards more sustainable plastics and fertilisers. In: *International Energy Agency*. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals> (28.10.2020).
- IEA (2019): The Future of Hydrogen. International Energy Agency. S. 203
https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf (14.06.2022).
- IEA (2020a): World Energy Outlook 2020. IEA. S. 1–464 <https://iea.blob.core.windows.net/assets/a72d8abf-de08-4385-8711-b8a062d6124a/WEO2020.pdf> (09.02.2022).
- IEA (2020b): Hydrogen Projects Database. <https://www.iea.org/reports/hydrogen-projects-database> (16.11.2020).
- IEA (2021a): Ammonia Technology Roadmap: Towards more sustainable nitrogen fertiliser production. International Energy Agency. DOI: 10.1787/f6daa4a0-en https://www.oecd-ilibrary.org/energy/ammonia-technology-roadmap_f6daa4a0-en (04.04.2022).
- IEA (2021b): Global Hydrogen Review 2021. International Energy Agency. S. 223 DOI: 10.1787/39351842-en <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abda-e9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf> (16.03.2022).
- IEA (2023): Global Methane Tracker 2023. International Energy Agency.
https://iea.blob.core.windows.net/assets/48ea967f-ff56-40c6-a85d-29294357d1f1/GlobalMethaneTracker_Documentation.pdf (01.06.2023).
- IHS Markit (1993): Coproduction of Dimethyl Carbonate and Ethylene Glycol by Transesterification. In: *IHS Markit*. <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-reviews-coproduction-of-dimethyl-carbonate-1993.html> (17.05.2022).
- INEOS (2014): Market Forces At Work. <http://www.ineos.com/inch-magazine/articles/issue-7/business-profile-ineos-chlorotoluenes/> (20.07.2021).
- INEOS (2022): Rheinberg. <https://www.ineos.com/sites/rheinberg/> (27.06.2022).
- INEOS (2023a): About Project ONE. In: *Ineos Project One*. <https://project-one.ineos.com/en/about-project-one/> (18.09.2023).
- INEOS (2023b): INEOS Secures €3.5 billion financing for project one – The greenest cracker in Europe. <https://www.ineos.com/news/ineos-group/ineos-secures-3.5-billion-financing-for-project-one---the-greenest-cracker-in-europe/> (05.07.2023).
- Infinitree LLC (2021): In: *Infinitree LLC*. <http://www.infinitree.com> (24.02.2021).
- InVerTec (2014): Pilotprojekt: Recycling von Fluorpolymeren (PTFE). <https://www.invertec-ev.de/projekte/umwelt-ressourcen-schonung/ptfe-recycling/> (26.01.2022).
- IPCC (2006): CHEMICAL INDUSTRY EMISSIONS. In: *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 3 - Industrial Processes and Product Use*. S. 3.1-3.110.

IPCC (2013): Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC (2018): Global warming of 1.5°C – an IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change. IPCC.

https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.pdf (08.02.2022).

IPCC (2021): Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. DOI: 10.1017/9781009157896.

Ishimoto, Y.; Voldsund, M.; Neksa, P.; Roussanaly, S.; Berstad, D.; Gardarsdottir, S. O. (2020): Large-scale production and transport of hydrogen from Norway to Europe and Japan: Value chain analysis and comparison of liquid hydrogen and ammonia as energy carriers. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 45, No. 58, S. 32865–32883 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.017.

Ismagilov, I. Z.; Matus, E. V.; Popkova, V. S.; Kuznetsov, V. V.; Ushakov, V. A.; Yashnik, S. A.; Prosvirin, I. P.; Kerzhentsev, M. A.; Ismagilov, Z. R. (2017): Ethylene production by the oxidative condensation of methane in the presence of MnMW/SiO₂ catalysts (M = Na, K, and Rb). In: *Kinetics and Catalysis*. Vol. 58, No. 5, S. 622–629 DOI: 10.1134/S0023158417050068.

JAG (2021a): AEM-Elektrolyse. In: *JA-Gastechnology*. <https://ja-gastechnology.com/portfolio-item/skalierbare-aem-elektrolyse-systeme/> (10.03.2022).

JAG (2021b): AEM-Elektrolyser Data Sheet. JA-Gastechnology GmbH. https://www.hannovermesse.de/apollo/hannover_messe_2021/obs/Binary/A1088821/Data%20sheet%20Elektrolyzer.pdf (22.02.2022).

Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. (2008): Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 108, No. 6, S. 3867–3875 DOI: <https://doi.org/10.1002/app.27995>.

Jendrischik, M. (2021a): Wie Pyrum mit BASF den Durchbruch bei der Reifen-Pyrolyse schaffte. <https://www.cleantalking.de/wie-pyrum-mit-basf-den-durchbruch-bei-der-reifen-pyrolyse-schaffte/> (24.09.2021).

Jendrischik, M. (2021b): Orca: Climeworks und CarbFix versteinern 4.000 Tonnen Kohlendioxid pro Jahr. In: *CleanThinking.de*. <https://www.cleantalking.de/orca-climeworks-und-carbfix-versteinern-4000-tonnen-kohlendioxid-pro-jahr/> (26.01.2022).

Jiang, J.; Feng, X.; Yang, M.; Wang, Y. (2020): Comparative techno-economic analysis and life cycle assessment of aromatics production from methanol and naphtha. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 277, S. 123525 DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123525.

Jiang, Y.; Mathias, P. M.; Freeman, C. J.; Swisher, J. A.; Zheng, R. F.; Whyatt, G. A.; Heldebrant, D. J. (2021): Techno-economic comparison of various process configurations for post-combustion carbon capture using a single-component water-lean solvent. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 106, S. 103279 DOI: 10.1016/j.ijggc.2021.103279.

Jiao, F.; Li, J.; Pan, X.; Xiao, J.; Li, H.; Ma, H.; Wei, M.; Pan, Y.; Zhou, Z.; Li, M.; Miao, S.; Li, J.; Zhu, Y.; Xiao, D.; He, T.; Yang, J.; Qi, F.; Fu, Q.; Bao, X. (2016): Selective conversion of syngas to light olefins. In: *Science*. Vol. 351, No. 6277, S. 1065–1068 DOI: 10.1126/science.aaf1835.

de Jong, E.; Stichnothe, H.; Bell, G.; Jørgensen, H. (2020): Bio-Based Chemicals: A 2020 Update. S. 79–79 https://www.researchgate.net/publication/339738545_Bio-Based_Chemicals_A_2020_Update_Bio-Based_Chemicals_A_2020_Update_With_input_from_pdf_version_Published_by_IEA_Bioenergy (28.10.2020).

- Jordan, A.; Stoy, P.; Sneddon, H. F. (2021): Chlorinated Solvents: Their Advantages, Disadvantages, and Alternatives in Organic and Medicinal Chemistry. In: *Chemical Reviews*. American Chemical Society. Vol. 121, No. 3, S. 1582–1622 DOI: [10.1021/acs.chemrev.0c00709](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00709).
- Jürgens, S.; Oßwald, P.; Selinsek, M.; Piermartini, P.; Schwab, J.; Pfeifer, P.; Bauder, U.; Ruoff, S.; Rauch, B.; Köhler, M. (2019): Assessment of combustion properties of non-hydroprocessed Fischer-Tropsch fuels for aviation. In: *Fuel Processing Technology*. Vol. 193, S. 232–243 DOI: [10.1016/j.fuproc.2019.05.015](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.015).
- Kaczur, J. J.; Yang, H.; Liu, Z.; Sajjad, S. D.; Masel, R. I. (2018): Carbon Dioxide and Water Electrolysis Using New Alkaline Stable Anion Membranes. In: *Frontiers in Chemistry*. Vol. 6.
- Kaiser, W. (2021): Persönliche Kommunikation - Prof. Dr. Wulf Kaiser, Expertengespräch (Hochschule Kaiserslautern). 27.09.2021.
- Kalz, K. F.; Kraehnert, R.; Dvoyashkin, M.; Dittmeyer, R.; Gläser, R.; Krewer, U.; Reuter, K.; Grunwaldt, J.-D. (2017): Future Challenges in Heterogeneous Catalysis: Understanding Catalysts under Dynamic Reaction Conditions. In: *ChemCatChem*. Vol. 9, No. 1, S. 17–29 DOI: [10.1002/cctc.201600996](https://doi.org/10.1002/cctc.201600996).
- Kaminsky, W. (2016): Production of Polyolefins by Metallocene Catalysts and Their Recycling by Pyrolysis. In: *Macromolecular Symposia*. Vol. 360, No. 1, S. 10–22 DOI: [10.1002/masy.201500127](https://doi.org/10.1002/masy.201500127).
- Kanzler, W. (2009): EP2093221A1. Verfahren zur Herstellung von Epichlorhydrin aus Glycerin. Graz.
- Kapsom (2022): The World's First Green Ammonia Plant Was Made By Kapsom. In: *Nanjing Kapsom Engineering Limited*. <https://www.kapsom.com/the-worlds-first-green-ammonia-plant-was-made-by-kapsom/> (22.03.2022).
- Karaba, A.; Patera, J.; Ruskayova, P. D.; Carmona, H. de P.; Zamostny, P. (2021a): Experimental Evaluation of Hydrotreated Vegetable Oils as Novel Feedstocks for Steam-Cracking Process. In: *Processes*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Vol. 9, No. 9, S. 1504 DOI: [10.3390/pr9091504](https://doi.org/10.3390/pr9091504).
- Karaba, A.; Rozhon, J.; Patera, J.; Hájek, J.; Zámstný, P. (2021b): Fischer-Tropsch Wax from Renewable Resources as an Excellent Feedstock for the Steam-Cracking Process. In: *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 44, No. 2, S. 329–338 DOI: [10.1002/ceat.202000400](https://doi.org/10.1002/ceat.202000400).
- Karakaya, C.; Kee, R. J. (2016): Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. In: *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 55, S. 60–97 DOI: [10.1016/j.pecs.2016.04.003](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.003).
- Keggenhoff, B.; Lokum, H.; Böhm, M. (2007): EP 1 854 783 B1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten. Leverkusen. (18.05.2021).
- Keil, F. J. (1999): Methanol-to-hydrocarbons: process technology. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 29, No. 1, S. 49–66 DOI: [10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- Keith, D. W.; Holmes, G.; St. Angelo, D.; Heidel, K. (2018): A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. In: *Joule*. Vol. 2, No. 8, S. 1573–1594 DOI: [10.1016/j.joule.2018.05.006](https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.006).
- Keller, G. E.; Bhasin, M. M. (1982): Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. In: *Journal of Catalysis*. Vol. 73, No. 1, S. 9–19 DOI: [10.1016/0021-9517\(82\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90075-6).
- Keller, T. C.; Arras, J.; Wershofen, S.; Pérez-Ramírez, J. (2015): Design of Hierarchical Zeolite Catalysts for the Manufacture of Polyurethane Intermediates. In: *ACS Catalysis*. American Chemical Society. Vol. 5, No. 2, S. 734–743 DOI: [10.1021/cs5017694](https://doi.org/10.1021/cs5017694).
- Kender, R.; Rößler, F.; Wunderlich, B.; Pottmann, M.; Thomas, I.; Ecker, A.-M.; Rehfeldt, S.; Klein, H. (2022): Improving the load flexibility of industrial air separation units using a pressure-driven digital twin. In: *AIChE Journal*. Vol. n/a, No. n/a, S. e17692 DOI: [10.1002/aic.17692](https://doi.org/10.1002/aic.17692).

- Kihara, N.; Endo, T. (1993): Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 31, No. 11, S. 2765–2773 DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311113>.
- KIT (2020): KIT - Institute of Thermal Process Engineering - Wasserstoff aus Erdgas ohne CO₂-Emissionen. Text, Tim Laube. https://www.tvt.kit.edu/21_3600.php (09.11.2022).
- Klaucke, F.; Hoffmann, C.; Hofmann, M.; Tsatsaronis, G. (2020): Impact of the chlorine value chain on the demand response potential of the chloralkali process. In: *Applied Energy*. Vol. 276, S. 115366 DOI: [10.1016/j.apenergy.2020.115366](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115366).
- Klean Carbon (2016): Carbon Black Users | Better Performing, Environmentally Superior Carbon Blacks. <https://kleancarbon.com/carbon-black-users/> (16.12.2021).
- Klean Industries (2021): Tire Pyrolysis Produces Recovered Carbon Black & Marine Fuel | Klean Industries. <https://kleanindustries.com/waste-processing-innovations/tire-pyrolysis-recycling/klean-carbon-usa/> (16.12.2021).
- Klein, H.; Fritsch, P.; Haider, P.; Kender, R.; Rößler, F.; Rehfeldt, S.; Freko, P.; Hoffmann, R.; Thomas, I.; Wunderlich, B. (2020): Flexibler Betrieb von Luftzerlegungsanlagen. In: *Chemie Ingenieur Technik*. Vol. 92, No. 12, S. 1921–1940 DOI: [10.1002/cite.202000054](https://doi.org/10.1002/cite.202000054).
- de Klerk, A.; Maitlis, P. M. (2013): What Can We Do with Fischer-Tropsch Products? In: P. M. MAITLIS; / A. DE KLERK: *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. S. 81–105 DOI: [10.1002/9783527656837.ch4](https://doi.org/10.1002/9783527656837.ch4).
- K-MAG (2010): Dow: MDI-Produktion in Stade wird für vorerst zwei Wochen eingestellt. https://www.k-online.de/de/News/Dow_MDI-Produktion_in_Stade_wird_für_vorerst_zwei_Wochen_eingestellt (04.07.2022).
- Koempel, H.; Liebner, W. (2007): Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation. In: F. BELLOT NORONHA; / M. SCHMAL; / E. FALABELLA SOUSA-AGUIAR: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Natural Gas Conversion VIII Elsevier. S. 261–267 DOI: [10.1016/S0167-2991\(07\)80142-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80142-X).
- Koenig, G.; Lohmar, E.; Rupprich, N.; Lison, M.; Gnass, A. (2012): Chloroacetic Acids. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a06_537.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_537.pub3).
- Köhler, E. (2014): Technologies for BTX Production from Advantaged Gaseous Feedstocks. In: *21st World Petroleum Congress*. World Petroleum Congress, Moscow, Russia.
- Kohli, K.; Prajapati, R.; Sharma, B. (2019): Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries. In: *Energies*. Vol. 12, No. 2, S. 233–233 DOI: [10.3390/en12020233](https://doi.org/10.3390/en12020233).
- Kohnke, S. (2021): YARA Brunsbüttel the color of Ammonia. Lausitzer Fachkonferenz. YARA. https://www.klimaschutz-industrie.de/fileadmin/user_upload/KEI_download_pdf/Veranstaltungen/Lausitzer_Fachkonferenz/LFK_2021/21111_2_Lausitzer_Fachkonferenz_Kohnke.pdf (24.03.2022).
- Kohnke, S. (2023): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Sven Kohnke (Yara) 25.01.2023.
- Koj, J. C.; Schreiber, A.; Zapp, P.; Marcuello, P. (2015): Life Cycle Assessment of Improved High Pressure Alkaline Electrolysis. In: *Energy Procedia*. Vol. 75, S. 2871–2877 DOI: [10.1016/j.egypro.2015.07.576](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.576).
- Koj, J. C.; Wulf, C.; Schreiber, A.; Zapp, P. (2017): Site-Dependent Environmental Impacts of Industrial Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. In: *Energies*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Vol. 10, No. 7, S. 860 DOI: [10.3390/en10070860](https://doi.org/10.3390/en10070860).
- Kolbe, B.; Roosen, C.; Johanning, J.; Schulte Beerbühl, S.; Schultmann, F. (2019): DE102016203753. EP 2589574 A1 20130508 - METHOD FOR LOAD REGULATION OF AN AMMONIA PLANT. Essen. <https://data.epo.org/gpi/EP2589574A1> (11.04.2022).

- Kolesnichenko, N. V.; Ezhova, N. N.; Sntenkova, Y. M. (2020): Lower olefins from methane: recent advances. In: *Russian Chemical Reviews*. IOP Publishing. Vol. 89, No. 2, S. 191 DOI: [10.1070/RCR4900](https://doi.org/10.1070/RCR4900).
- Kolesnichenko, N. V.; Goryainova, T. I.; Biryukova, E. N.; Yashina, O. V.; Khadzhiev, S. N. (2011): Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds. In: *Petroleum Chemistry*. Vol. 51, No. 1, S. 55–60 DOI: [10.1134/S0965544111010105](https://doi.org/10.1134/S0965544111010105).
- Kondratenko, E. V.; Peppel, T.; Seeburg, D.; Kondratenko, V. A.; Kalevaru, N.; Martin, A.; Wohlrab, S. (2017): Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation. In: *Catalysis Science & Technology*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 7, No. 2, S. 366–381 DOI: [10.1039/C6CY01879C](https://doi.org/10.1039/C6CY01879C).
- Kongpanna, P.; Pavarajarn, V.; Gani, R.; Assabumrungrat, S. (2015): Techno-economic evaluation of different CO₂-based processes for dimethyl carbonate production. In: *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 93, S. 496–510 DOI: [10.1016/j.cherd.2014.07.013](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.013).
- Kopernikus-Projekt Ariadne (2021): Ariadne-Report: Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 - Szenarien und Pfade im Modellvergleich. <https://doi.org/10.48485/pik.2021.006> (15.03.2022).
- Kosinov, N.; Coumans, F. J. A. G.; Uslamin, E. A.; Wijkema, A. S. G.; Mezari, B.; Hensen, E. J. M. (2017): Methane Dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or Bifunctional Catalysis? In: *ACS Catalysis*. American Chemical Society. Vol. 7, No. 1, S. 520–529 DOI: [10.1021/acscatal.6b02497](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02497).
- Kralisch, D.; Stark, A.; Körsten, S.; Kreisel, G.; Ondruschka, B. (2005): Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 7, No. 5, S. 301–309 DOI: [10.1039/B417167E](https://doi.org/10.1039/B417167E).
- Kreidelmeyer, S.; Dambeck, H.; Kirchner, A.; Wunsch, M. (2020): Kosten und Transformationspfade für strombasierte Energieträger. Prognos. S. 107 https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Downloads/Studien/transformationpfade-fuer-strombasierte-energetraeger.pdf?__blob=publicationFile (14.06.2022).
- Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. (2013): Sustainable routes to polyurethane precursors. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 15, No. 6, S. 1431–1455 DOI: [10.1039/C3GC40440D](https://doi.org/10.1039/C3GC40440D).
- Krylova, A. Yu. (2014): Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review). In: *Solid Fuel Chemistry*. Vol. 48, No. 1, S. 22–35 DOI: [10.3103/S0361521914010030](https://doi.org/10.3103/S0361521914010030).
- Kuckshinrichs, W.; Hake, J.-F. (2015): Carbon Capture, Storage and Use. Springer. DOI: [10.1007/978-3-319-11943-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-11943-4).
- Kuckshinrichs, W.; Ketelaer, T.; Koj, J. (2017): Economic Analysis of Improved Alkaline Water Electrolysis. In: *Frontiers in Energy Research*. Vol. 5, S. 1–1 DOI: [10.3389/fenrg.2017.00001](https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00001).
- Kuhn, R. (2021): Strukturwandel & Innovation Aufbruch in eine resiliente Zukunft. CEMEX. https://www.klimaschutz-industrie.de/fileadmin/user_upload/KEI_download_pdf/Veranstaltungen/Lausitzer_Fachkonferenz/LFK_2021/21111_2_Lausitzer_Fachkonferenz_Kuhn.pdf (07.02.2023).
- Küngas, R. (2020): Review—Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. In: *Journal of The Electrochemical Society*. The Electrochemical Society. Vol. 167, No. 4, S. 044508 DOI: [10.1149/1945-7111/ab7099](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7099).
- Küngas, R.; Blennow, P.; Heiredal-Clausen, T.; Holt Nørby, T.; Rass-Hansen, J.; Moses, P. G. (2018): Increasing the lifetime of stacks in CO₂ electrolysis. Proceedings of the 13th European SOFC and SOEC Forum (Lucerne) B.

- Kunststoff Web (2022): Aquafil: Erfolgreiche Pilotproduktion von pflanzenbasiertem Caprolactam. In: *KunststoffWeb*. https://www.kunststoffweb.de/branchen-news/aquafil_erfolgreiche_pilotproduktion_von_pflanzenbasiertem_caprolactam_t250905 (02.02.2023).
- Kunststoffe international (2019): Polystyrene Chemical Recycling Plant in Europe. In: *Kunststoffe: Nachrichten, Stellenmarkt, Produkte für die Kunststoffindustrie | Kunststoffe.de*. <https://en.kunststoffe.de/a/news/polystyrene-chemical-recycling-plant-in--269954> (13.10.2021).
- Kusenbergh, M.; Eschenbacher, A.; Djokic, M. R.; Zayoud, A.; Ragaert, K.; De Meester, S.; Van Geem, K. M. (2022a): Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate? In: *Waste Management (New York, N.Y.)*. Vol. 138, S. 83–115 DOI: [10.1016/j.wasman.2021.11.009](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.009).
- Kusenbergh, M.; Mys, N.; Ragaert, K.; Zayoud, A.; Djokic, M. R.; De Meester, S.; Kresovic, U.; Alderweireldt, N.; Van Geem, K. M. (2020): Mixed Plastic Waste to Olefins: From Sorting, over Impurities to Product Yields and Coke Formation (Abstract). AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety. <https://www.aiche.org/academy/conferences/aiche-spring-meeting-and-global-congress-on-process-safety/2020/proceeding/paper/124a-mixed-plastic-waste-olefins-sorting-over-impurities-product-yields-and-coke-formation> (21.09.2021).
- Kusenbergh, M.; Roosen, M.; Zayoud, A.; Djokic, M. R.; Dao Thi, H.; De Meester, S.; Ragaert, K.; Kresovic, U.; Van Geem, K. M. (2022b): Assessing the feasibility of chemical recycling via steam cracking of untreated plastic waste pyrolysis oils: Feedstock impurities, product yields and coke formation. In: *Waste Management*. Vol. 141, S. 104–114 DOI: [10.1016/j.wasman.2022.01.033](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.01.033).
- Kutz, R. B.; Chen, Q.; Yang, H.; Sajjad, S. D.; Liu, Z.; Masel, I. R. (2017): Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis. In: *Energy Technology*. Vol. 5, No. 6, S. 929–936 DOI: [10.1002/ente.201600636](https://doi.org/10.1002/ente.201600636).
- Lackner, K. S. (2009): Capture of carbon dioxide from ambient air. In: *The European Physical Journal Special Topics*. Vol. 176, No. 1, S. 93–106 DOI: [10.1140/epjst/e2009-01150-3](https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-01150-3).
- Lackner, K.; Ziock, H.-J.; Grimes, P. (1999): Carbon dioxide extraction from air: Is it an option? Los Alamos National Lab., NM (US). <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc715467/> (08.02.2022).
- Laguna-Bercero, M. A. (2012): Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. In: *Journal of Power Sources*. Vol. 203, S. 4–16 DOI: [10.1016/j.jpowsour.2011.12.019](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019).
- Lan, R.; Irvine, J. T. S.; Tao, S. (2013): Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. In: *Scientific Reports*. Nature Publishing Group. Vol. 3, No. 1, S. 1145 DOI: [10.1038/srep01145](https://doi.org/10.1038/srep01145).
- Lange, J.-P. (2001): Methanol synthesis: a short review of technology improvements. In: *Catalysis Today*. Vol. 64, No. 1, S. 3–8 DOI: [10.1016/S0920-5861\(00\)00503-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00503-4).
- Lange, J.-P.; Sushkevich, V. L.; Knorpp, A. J.; van Bokhoven, J. A. (2019): Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 58, No. 20, S. 8674–8680 DOI: [10.1021/acs.iecr.9b01407](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01407).
- LANXESS (2021): LANXESS inaugurates nitrous oxide reduction plant in Antwerp. In: *LANXESS*. https://lanxess.com/Media/Press_Releases/2021/02/LANXESS_inaugurates_nitrous_oxide_reduction_plant_in_Antwerp (07.02.2022).
- Lari, G. M.; Pastore, G.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. (2018): Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 20, No. 1, S. 148–159 DOI: [10.1039/C7GC02610B](https://doi.org/10.1039/C7GC02610B).
- Lauf, J. (2022): Hydrogen as Fuel: Production and Costs A closer look to highly regulated market situations.

- Layritz, L. S.; Dolganova, I.; Finkbeiner, M.; Luderer, G.; Penteadó, A. T.; Ueckerdt, F.; Repke, J.-U. (2021): The potential of direct steam cracker electrification and carbon capture & utilization via oxidative coupling of methane as decarbonization strategies for ethylene production. In: *Applied Energy*. Vol. 296, S. 117049 DOI: [10.1016/j.apenergy.2021.117049](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117049).
- Leah, R. T.; Bone, A.; Hammer, E.; Selcuk, A.; Rahman, M.; Clare, A.; Mukerjee, S.; Selby, M. (2017): Development Progress on the Ceres Power Steel Cell Technology Platform: Further Progress Towards Commercialization. In: *ECS Transactions*. IOP Publishing. Vol. 78, No. 1, S. 87 DOI: [10.1149/07801.0087ecst](https://doi.org/10.1149/07801.0087ecst).
- Lebling, K.; McQueen, N.; Pisciotta, M.; Wilcox, J. (2021): Direct Air Capture: Resource Considerations and Costs for Carbon Removal.
- Leckel, D. (2005): Hydrocracking of Iron-Catalyzed Fischer–Tropsch Waxes. In: *Energy & Fuels*. American Chemical Society. Vol. 19, No. 5, S. 1795–1803 DOI: [10.1021/ef050085v](https://doi.org/10.1021/ef050085v).
- Lehner, M.; Tichler, R.; Steinmüller, H.; Koppe, M. (2014): Water Electrolysis. In: M. LEHNER: / R. TICHLER: / H. STEINMÜLLER: / M. KOPPE: *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. SpringerBriefs in Energy Springer International Publishing, Cham. S. 19–39 DOI: [10.1007/978-3-319-03995-4_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4_3).
- Levasseur, A.; Lesage, P.; Margni, M.; Deschênes, L.; Samson, R. (2010): Considering Time in LCA: Dynamic LCA and Its Application to Global Warming Impact Assessments. In: *Environmental science & technology*. Vol. 44, S. 3169–3174 DOI: [10.1021/es9030003](https://doi.org/10.1021/es9030003).
- Lewis, J. (2022): Australian government backs Strike Energy’s Perth basin urea project | Upstream Online. In: *Upstream Online | Latest oil and gas news*. <https://www.upstreamonline.com/hydrogen/australian-government-backs-strike-energys-perth-basin-urea-project/2-1-1161213> (02.02.2022).
- Li, C.; Shi, H.; Cao, Y.; Kuang, Y.; Zhang, Y.; Gao, D.; Sun, L. (2015): Modeling and optimal operation of carbon capture from the air driven by intermittent and volatile wind power. In: *Energy*. Vol. 87, S. 201–211 DOI: [10.1016/j.energy.2015.04.098](https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.098).
- Liebetrau, J. (2017): IEA Bioenergy Task 37 Biogas: Country Report Germany.
- Liebich, A.; Fröhlich, T.; Münter, D.; Fehrenbach, H.; Giegrich, J.; Koeppen, S.; Dünnebeil, F.; Knoerr, W.; Biemann, K.; Simon, S.; Maier, S.; Albrecht, F.; Pregger, T.; Schillings, C.; Moser, M.; Reißner, R.; Hosseiny, S.; Jungmaier, G.; Beermann, M.; Frieden, D.; Bird, N. (2020): Systemvergleich speicherbarer Energieträger aus erneuerbaren Energien (SYSEET). TEXTE | 68/2020 Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_2020_68_systemvergleich_speicherbarer_energietraeger_aus_erneuerbaren_energien.pdf (04.06.2021).
- Liemberger, W.; Groß, M.; Miltner, M.; Harasek, M. (2017): Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 167, S. 896–907 DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.08.012](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.012).
- Lin, T.; Gong, K.; Wang, C.; An, Y.; Wang, X.; Qi, X.; Li, S.; Lu, Y.; Zhong, L.; Sun, Y. (2019): Fischer–Tropsch Synthesis to Olefins: Catalytic Performance and Structure Evolution of Co₂C-Based Catalysts under a CO₂ Environment. In: *ACS Catalysis*. American Chemical Society. Vol. 9, No. 10, S. 9554–9567 DOI: [10.1021/acscatal.9b02513](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02513).
- Linde (2013): Wasserstoff-Daten. https://www.linde-gas.at/de/images/1007_rechnen_sie_mit_wasserstoff_v110_tcm550-169419.pdf (14.02.2022).
- Linde (2022): HiQ® Specialty Gases Finder. Nitrogen. Linde. S. 2 http://hiq.linde-gas.com/en/images/HiQ%20Nitrogen_tcm899-89983.pdf (28.02.2022).
- Linde Engineering (2023): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch (Linde Engineering) 27.09.2023.

- Linde Gas (2022): Wasserstoff als Energiespeicher | Linde Gas Deutschland. <https://www.linde-gas.de/shop/de/de-ig/wasserstoff-als-energiespeicher> (07.02.2023).
- Lipper, K.-A.; Löser, E.; Brücher, O. (2017): Benzyl Chloride and Other Side-Chain-Chlorinated Aromatic Hydrocarbons. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–22 DOI: [10.1002/14356007.o04_o01.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.o04_o01.pub2).
- Liu, F.; Liu, S.; Feng, Q.; Zhuang, S.; Zhang, J.; Bu, P. (2012): Electrochemical Synthesis of Dimethyl Carbonate with Carbon Dioxide in 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborate on Indium Electrode. In: *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol. 7, S. 7.
- Liu, F.; Zhang, N. (2004): Strategy of Purifier Selection and Integration in Hydrogen Networks. In: *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 82, No. 10, S. 1315–1330 DOI: [10.1205/cerd.82.10.1315.46739](https://doi.org/10.1205/cerd.82.10.1315.46739).
- Liu, Q.; Wen, D.; Yang, Y.; Fei, Z.; Zhang, Z.; Chen, X.; Tang, J.; Cui, M.; Qiao, X. (2018a): Enhanced catalytic performance for light-olefins production from chloromethane over hierarchical porous ZSM-5 zeolite synthesized by a growth-inhibition strategy. In: *Applied Surface Science*. Vol. 435, S. 945–952 DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.11.153](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.153).
- Liu, X.; Zhou, W.; Yang, Y.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhang, L.; Zhang, G.; Min, X.; Zhang, Q.; Wang, Y. (2018b): Design of efficient bifunctional catalysts for direct conversion of syngas into lower olefins via methanol/dimethyl ether intermediates. In: *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry. Vol. 9, No. 20, S. 4708–4718 DOI: [10.1039/C8SC01597J](https://doi.org/10.1039/C8SC01597J).
- Liu, Y.; Kamata, H.; Ohara, H.; Izumi, Y.; Ong, D. S. W.; Chang, J.; Poh, C. K.; Chen, L.; Borgna, A. (2020): Low-Olefin Production Process Based on Fischer–Tropsch Synthesis: Process Synthesis, Optimization, and Techno-Economic Analysis. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 59, No. 18, S. 8728–8739 DOI: [10.1021/acs.iecr.0c00542](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00542).
- Liu, Y.; Qian, J.; Wang, J. (2000): Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. In: *Fuel Processing Technology*. Vol. 63, No. 1, S. 45–55 DOI: [10.1016/S0378-3820\(99\)00066-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00066-1).
- Loewert, M.; Pfeifer, P. (2020): Dynamically Operated Fischer-Tropsch Synthesis in PtL-Part 1: System Response on Intermittent Feed. In: *ChemEngineering*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Vol. 4, No. 2, S. 21 DOI: [10.3390/chemengineering4020021](https://doi.org/10.3390/chemengineering4020021).
- Löw, S. A.; Nestl, B. M.; Weissenborn, M. J.; Zepeck, F.; Hauer, B. (2015): Process Investigations on the One-Pot Synthesis of Rifamycin S Avoiding Chlorinated Solvents. In: *Organic Process Research & Development*. American Chemical Society. Vol. 19, No. 11, S. 1544–1547 DOI: [10.1021/acs.oprd.5b00070](https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00070).
- Luis, P. (2016): Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. In: *Desalination*. Vol. 380, S. 93–99 DOI: [10.1016/j.desal.2015.08.004](https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.004).
- Luna, S. (2016): Hybrid Fortune 500 Partner PPG-Comex Launches Green Polyurethane™ Based Coating Product. <https://www.globenewswire.com/news-release/2016/08/25/867029/0/en/Hybrid-Fortune-500-Partner-PPG-Comex-Launches-Green-Polyurethane-Based-Coating-Product.html> (19.05.2021).
- Lunsford, J. H. (1995): The Catalytic Oxidative Coupling of Methane. In: *Angewandte Chemie International Edition in English*. Vol. 34, No. 9, S. 970–980 DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.199509701>.
- Luyben, W. L. (2010): Design and Control of a Methanol Reactor/Column Process. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 49, No. 13, S. 6150–6163 DOI: [10.1021/ie100323d](https://doi.org/10.1021/ie100323d).
- LVIC-AAF BREF (2007): Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU) Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung Anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel. Umweltbundesamt, Dessau. S. 448

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/beste-verfuegbare-techniken/sevilla-prozess/bvt-merkblaetter-durchfuehrungsbeschluesse> (11.02.2021).

LVIC-S BREF (2007): Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry. European Commission. <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/large-volume-inorganic-chemicals-solids-and-others-industry> (12.05.2021).

LVOC BREF (2017): Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). European Commission. DOI: 10.2760/77304 https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC109279_LVOC_Bref.pdf (28.10.2020).

Ma, S.; Luo, R.; Gold, J. I.; Yu, A. Z.; Kim, B.; Kenis, P. J. A. (2016): Carbon nanotube containing Ag catalyst layers for efficient and selective reduction of carbon dioxide. In: *Journal of Materials Chemistry A*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 4, No. 22, S. 8573–8578 DOI: 10.1039/C6TA00427J.

Ma, Z.; Ma, H.; Zhang, H.; Wu, X.; Qian, W.; Sun, Q.; Ying, W. (2021): Direct Conversion of Syngas to Light Olefins through Fischer–Tropsch Synthesis over Fe–Zr Catalysts Modified with Sodium. In: *ACS Omega*. Vol. 6, No. 7, S. 4968–4976 DOI: 10.1021/acsomega.0c06008.

Maase, M.; Massonne, K. (2005): Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids: The First Commercial Process with Ionic Liquids. In: *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*. ACS Symposium Series American Chemical Society. S. 126–132 DOI: 10.1021/bk-2005-0902.ch010.

Machhammer, O.; Bode, A.; Hormuth, W. (2016): Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale. In: *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 39, No. 6, S. 1185–1193 DOI: 10.1002/ceat.201600023.

Maga, D.; Aryan, V.; Blömer, J. (2022): Vergleichende Ökobilanz von End-of-Life-Optionen für Altreifen. Fraunhofer UMSICHT. https://www.pyrum.net/fileadmin/pdf/lca/2022-09-16_EXTERN_Pyrum_LCA_Ergebnisse.pdf (24.10.2022).

MAHYTEC (2022): Compressed hydrogen storage. In: *MAHYTEC*. <https://www.mahytec.com/en/compressed-hydrogen-storage/> (22.12.2022).

Makowski, P.; Rothe, R.; Thomas, A.; Niederberger, M.; Goettmann, F. (2009): Chlorine borrowing: an efficient method for an easier use of alcohols as alkylation agents. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 11, No. 1, S. 34–37 DOI: 10.1039/B807230B.

Makridis, S. S. (2016): Hydrogen storage and compression. In: R. CARRIVEAU; / D. S.-K. TING: *Methane and Hydrogen for Energy Storage*. Institution of Engineering and Technology. S. 1–28 DOI: 10.1049/PBPO101E_ch1.

Mankins, J. C. (2009): Technology readiness assessments: A retrospective. In: *Acta Astronautica*. Vol. 65, No. 9, S. 1216–1223 DOI: 10.1016/j.actaastro.2009.03.058.

Marlin, D.; Sarron, E.; Sigurbjörnsson, Ó. (2018): Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis. In: *Frontiers in Chemistry*. Vol. 6, S. 446–446 DOI: 10.3389/fchem.2018.00446.

MARSH (2020): 100 Largest Losses in the Hydrocarbon Industry 1974–2019. MARSH JLT SPECIALTY. S. 80 <https://www.marsh.com/content/dam/marsh/Documents/PDF/UK-en/100-largest-losses-in-hydrocarbon-history.pdf> (27.06.2022).

Martínez, J. D.; Cardona-Urbe, N.; Murillo, R.; García, T.; López, J. M. (2019): Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. In: *Waste Management*. Vol. 85, S. 574–584 DOI: 10.1016/j.wasman.2019.01.016.

Marton, S. (2013): Renewable Ethylene A Review of Options for Renewable Steam Cracker Feedstocks. *Masterarbeit*, <https://odr.chalmers.se/bitstream/20.500.12380/193712/1/193712.pdf> (20.09.2021).

- Mayer, M. (2014): From prototype to serial production manufacturing hydrogen fuelling stations. The Linde Group. https://www.a3ps.at/sites/default/files/conferences/2014/papers/01_linde_mayer.pdf (23.03.2022).
- MefCO₂ (2019): MefCO₂. In: *Methanol fuel from CO₂*. <http://www.mefco2.eu/index.php> (09.02.2022).
- Meili, C.; Jungbluth, N.; Bussa, M. (2021): Life cycle inventories of crude oil and natural gas extraction. S. 193 <http://www.esu-services.ch/fileadmin/download/publicLCI/meili-2021-LCI%20for%20the%20oil%20and%20gas%20extraction.pdf> (10.06.2021).
- MEMERE (2015): In: *MEthane activation via integrated MEMbrane REactors*. <https://www.spire2030.eu/memere> (22.03.2021).
- Mende, S. (2004): Mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen. Göttingen.
- Menzel, N. (2023): BASF schließt neun Anlagen in Ludwigshafen und baut 700 Stellen ab. In: *CHEMIE TECHNIK*. <https://www.chemietechnik.de/service-standorte/basf-schliesst-neun-anlagen-und-baut-700-stellen-in-ludwigshafen-ab-486.html> (12.06.2023).
- Merck (2022): Wasser Distilled, ASTM Type II | Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/> (28.02.2022).
- Meunier, N.; Chauvy, R.; Mouhoubi, S.; Thomas, D.; De Weireld, G. (2018): Alternative production of methanol from industrial CO₂. In: *Renewable Energy*. Vol. 146, S. 1192–1203 DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.010.
- Middlemas, S.; Fang, Z. Z.; Fan, P. (2013): A new method for production of titanium dioxide pigment. In: *Hydrometallurgy*. Vol. 131–132, S. 107–113 DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.11.002.
- Middlemas, S.; Fang, Z. Z.; Fan, P. (2015): Life cycle assessment comparison of emerging and traditional Titanium dioxide manufacturing processes. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 89, S. 137–147 DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.019.
- Mierdel, K.; Jess, A.; Gerdes, T.; Schmidt, A.; Hintzer, K. (2019): Energy and Resource Efficient Production of Fluoroalkenes in High Temperature Microreactors. In: *ChemEngineering*. Vol. 3, No. 4, S. 77 DOI: 10.3390/chemengineering3040077.
- Milanzi, S.; Spiller, C.; Grosse, B.; Hermann, L.; Müller-Kirchenbauer, J. (2018): Technischer Stand und Flexibilität des Power-to-Gas-Verfahrens. S. 30.
- Miller, H. A.; Bouzek, K.; Hnat, J.; Loos, S.; Bernäcker, C. I.; Weißgärber, T.; Röntzsch, L.; Meier-Haack, J. (2020): Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions. In: *Sustainable Energy & Fuels*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 4, No. 5, S. 2114–2133 DOI: 10.1039/C9SE01240K.
- Miller, S. (1983): Chlorinated hydrocarbon wastes. In: *Environmental Science & Technology*. Vol. 17, No. 7, S. 274A–277A DOI: <https://doi.org/10.1021/es00113a714>.
- MIT News (2019): Cleaning up hydrogen peroxide production. In: *MIT News | Massachusetts Institute of Technology*. <https://news.mit.edu/2019/solugen-hydrogen-peroxide-0905> (02.02.2023).
- Mittal, C.; Hadsbjerg, C.; Blennow, P. (2017): Small-Scale CO from CO₂ using Electrolysis. *Chemical Engineering World*. https://cdn2.hubspot.net/hubfs/2115834/Campaigns/eCOs/Haldor%20Topsoe%20India%20article.pdf?__hstc=157468453.98a26a690095e85943c0e63e04e6dd8b.1613573395764.1613573395764.1613573395764.1&__hssc=157468453.1.1613573395765&__hsfp=1997672411&hsCtaTracking=9af77ce1-1bd6-4611-9a6c-4ba6630bfe9e%7C2ce977b0-d30d-4a7e-a23c-c5eb8aaf916e (17.02.2021).
- Mogensen, M. B.; Chen, M.; Frandsen, H. L.; Graves, C.; Hansen, J. B.; Hansen, K. V.; Hauch, A.; Jacobsen, T.; Jensen, S. H.; Skafte, T. L.; Sun, X. (2019): Reversible solid-oxide cells for clean and sustainable energy. In: *Clean Energy*. Vol. 3, No. 3, S. 175–201 DOI: 10.1093/ce/zkz023.

- Monolith (2021): Monolith Carbon Black. Monolith Materials, Inc. <https://monolith-corp.com/storage/documents/media-kit/21-mono-0069-carbon-black-brochure-fin.pdf> (05.06.2023).
- Moore, A. (2020): How Artificial Intelligence Could Help the Chemical Industry Reduce its Environmental Footprint. In: *College of Natural Resources News*. <https://cnr.ncsu.edu/news/2020/03/artificial-intelligence-chemical-industry/> (07.07.2021).
- Moreno Ruiz, E.; FitzGerald, D.; Bourgault, G.; Vadenbo, C.; Ioannidou, D.; Symeonidis, A.; Sonderegger, T.; Müller, J.; Dellenbach, D.; Valsasina, L.; Minas, N.; Baumann, D. (2022): Documentation of changes implemented in the ecoinvent database v3.9. ecoinvent, Zurich. <https://ecoinvent.org/wp-content/uploads/2022/10/Change-Report-v3.9.pdf> (01.06.2023).
- Mori, M.; Lotrič, A.; Stropnik, R. (2019): New technologies and strategies for fuel cells and hydrogen technologies in the phase of recycling and dismantling. D4.3 Case studies with new strategies in dismantling and recycling stage. HyTechCycling. <http://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/d4-3-case-studies-with-new-strategies-in-dismantling-and-recycling-stage.pdf> (02.03.2022).
- Moritz, M.; Schönfisch, M.; Schulte, S. (2021): Grünes Ammoniak: Bezugsoptionen für Deutschland. Kostenvergleich von importiertem und inländisch produziertem grünem Ammoniak. *EWI Policy Brief*, Energiewirtschaftliches Institut an der Universität zu Köln gGmbH, Köln. https://www.ewi.uni-koeln.de/cms/wp-content/uploads/2021/11/EWI_Policy_Brief_Gruenes_Ammoniak_fuer_Deutschland.pdf (05.04.2022).
- Moritz, M.; Schönfisch, M.; Schulte, S. (2022): Estimating global production and supply costs for green hydrogen and hydrogen-based green energy commodities. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.046.
- Morken, A. K.; Nenseter, B.; Pedersen, S.; Chhaganlal, M.; Feste, J. K.; Tyborgnes, R. B.; Ullestad, Ø.; Ulvatn, H.; Zhu, L.; Mikoviny, T.; Wisthaler, A.; Cents, T.; Bade, O. M.; Knudsen, J.; de Koeijer, G.; Falk-Pedersen, O.; Hamborg, E. S. (2014): Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. In: *Energy Procedia*. Vol. 63, S. 6023–6038 DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.636.
- Morken, A. K.; Pedersen, S.; Kleppe, E. R.; Wisthaler, A.; Vernstad, K.; Ullestad, Ø.; Flø, N. E.; Faramarzi, L.; Hamborg, E. S. (2017): Degradation and Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. In: *Energy Procedia*. Vol. 114, S. 1245–1262 DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1379.
- Motealleh, B.; Liu, Z.; Masel, R. I.; Sculley, J. P.; Richard Ni, Z.; Meroueh, L. (2021): Next-generation anion exchange membrane water electrolyzers operating for commercially relevant lifetimes. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 46, No. 5, S. 3379–3386 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.244.
- Müller, C.; Graf, F.; Lehnert, F.; Eler, R. (2019): Technologien und Potenziale der Biomassevergasung in Deutschland. DVGW, DBI. <https://www.dvgw.de/medien/dvgw/forschung/berichte/1909-mueller.pdf> (17.11.2021).
- Müller, C.; Strofer, E. (2006): WO2006103189A1. MDI production by means of liquid phase and gas phase phosgenation. <https://patents.google.com/patent/WO2006103189A1/en> (18.05.2021).
- Münter, D.; Liebich, A.; Fröhlich, T. (2021): Indikatoren zu Treibhauswirkung und kumuliertem Energieaufwand: Wasserstoff und Ammoniak (nicht öffentlich). ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg gGmbH. S. 10.
- Musser, M. T. (2000): Adipic Acid. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Chemical Society. DOI: 10.1002/14356007.a01_269.

Nassar, N. T.; Graedel, T. E.; Harper, E. M. (2015): By-product metals are technologically essential but have problematic supply. In: *Science Advances*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 1, No. 3, S. e1400180 DOI: [10.1126/sciadv.1400180](https://doi.org/10.1126/sciadv.1400180).

Nationaler Wasserstoffrat (2021): Wasserstofftransport. Nationaler Wasserstoffrat. S. 10 https://www.wasserstoffrat.de/fileadmin/wasserstoffrat/media/Dokumente/2021-07-02_NWR-Grundlagenpapier_Wasserstofftransport.pdf (14.06.2022).

ndion (2022): Das erste Wasserstoff-Transportschiff der Welt ist unterwegs. In: *ndion*. <https://ndion.de/de/das-erste-wasserstoff-transportschiff-der-welt-ist-unterwegs/> (14.06.2022).

Nel Hydrogen (2018a): PEM Electrolyser. In: *Nel Hydrogen*. <https://nelhydrogen.com/product/m-series-3/> (24.02.2022).

Nel Hydrogen (2018b): Atmospheric Alkaline Electrolyser. In: *Nel Hydrogen*. <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/> (24.02.2022).

Nel Hydrogen (2022): FAQ. In: *Nel Hydrogen*. <https://nelhydrogen.com/faq/> (28.02.2022).

Neste (2021): Neste and LyondellBasell agree on long-term commercial relationship to make polymers and chemicals from renewable feedstock more widely available to global brands. In: *Neste worldwide*. <https://www.neste.com/releases-and-news/renewable-solutions/neste-and-lyondellbasell-agree-long-term-commercial-relationship-make-polymers-and-chemicals> (15.10.2021).

Nielsen, C. J.; D'Anna, B.; Bossi, R.; Bunkan, A. J. C.; Dithmer, L.; Glasius, M.; Hallquist, M.; Hansen, A. M. K.; Lutz, A.; Salo, K.; Maguta, M. M.; Nguyen, Q.; Mikoviny, T.; Müller, M.; Skov, H.; Sarrasin, E.; Stenstrøm, Y.; Tang, Y.; Westerlund, J.; Wisthaler, A. (2012): Atmospheric Degradation of Amines (ADA) : summary report from atmospheric chemistry studies of amines, nitrosamines, nitramines and amides.

Niermann, M.; Drünert, S.; Kaltschmitt, M.; Bonhoff, K. (2019): Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) – techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain. In: *Energy & Environmental Science*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 12, No. 1, S. 290–307 DOI: [10.1039/C8EE02700E](https://doi.org/10.1039/C8EE02700E).

Nikander, S. (2008): GREENHOUSE GAS AND ENERGY INTENSITY OF PRODUCT CHAIN: CASE TRANSPORT BIOFUEL. HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/case_study_of_nexbtl_ghg_and_energy_intensity.pdf (17.07.2023).

NIR (2022): National Inventory Report for the German Greenhouse Gas Inventory 1990 – 2020. United Nations Climate Change. <https://unfccc.int/documents/461930> (02.02.2023).

No Waste Technology (2021): Tire pyrolysis. In: *No Waste Technology GmbH*. <https://www.no-waste-technology.com/en/tire-pyrolysis> (16.12.2021).

Noll, W. (2012): Chemistry and Technology of Silicones. Elsevier.

Nordio, M.; Wassie, S. A.; Van Sint Annaland, M.; Pacheco Tanaka, D. A.; Viviente Sole, J. L.; Gallucci, F. (2021): Techno-economic evaluation on a hybrid technology for low hydrogen concentration separation and purification from natural gas grid. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Hydrogen Separation, Production and Storage Vol. 46, No. 45, S. 23417–23435 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.05.009](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.009).

Norlin, L.-H. (2000): Tall Oil. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. DOI: [10.1002/14356007.a26_057](https://doi.org/10.1002/14356007.a26_057).

Norsk e-Fuel (2023): Our Technology. <https://www.norsk-e-fuel.com/technology> (04.04.2023).

Norskov, J. K.; Latimer, A. A.; Dickens C.F (2019): Research needs towards sustainable production of fuels and chemicals. https://web.archive.org/web/20201229085440/https://www.energy-x.eu/wp-content/uploads/2020/02/Energy_X_Research-needs-report_final_24.02.2020.pdf (30.05.2023).

- NPM (2019): Nationale Plattform Zukunft der Mobilität AG 5, Roadmap PTX. Nationale Plattform Zukunft der Mobilität. https://www.plattform-zukunft-mobilitaet.de/wp-content/uploads/2019/10/NPM_Bericht_AG-5_Roadmap-PtX_ly02.pdf (14.03.2022).
- OFC BREF (2005): Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung organischer Feinchemikalien. Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/367/dokumente/bvt_organische-feinchemikalien_vv1.pdf (16.02.2023).
- OGCI (2020): OGCI Member Case Study | Total and the petrochemical consortium “cracker of the future”. In: OGCI. <https://www.ogci.com/case-study/total-cracker-of-the-future-consortium/> (08.09.2021).
- Ohlig, K.; Decker, L. (2014): The latest developments and outlook for hydrogen liquefaction technology. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics. Vol. 1573, No. 1, S. 1311–1317 DOI: 10.1063/1.4860858.
- Ohligschläger, A.; Menzel, K.; Kate, A. T.; Martinez, J. R.; Frömbgen, C.; Arts, J.; McCulloch, A.; Rossberg, M.; Lendle, W.; Pfeleiderer, G.; Tögel, A.; Torkelson, T. R.; Beutel, K. K. (2019): Chloromethanes. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–31 DOI: 10.1002/14356007.a06_233.pub4.
- OIES (2022): Cost-competitive green hydrogen: how to lower the cost of electrolyzers? Oxford Institute for Energy Studies.
- Olfe-Kräutlein, B.; Naims, H.; Bruhn, T.; Lafuente Lorente, M. A.; Lafuente, A. M. L. (2016): CO₂ als Wertstoff-Herausforderungen und Potenziale für die Gesellschaft. IASS. DOI: 10.2312/iass.2016.025 https://publications.iass-potsdam.de/rest/items/item_1962394_8/component/file_2793987/content (08.02.2022).
- Oliveira, C.; Van Dril, A. W. N. (2021): Decarbonisation options for Large Volume Organic Chemicals production, SABIC Geleen. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, TNO. S. 66 https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2021-decarbonisation-options-for-large-volume-organic-chemicals-production-sabic-geleen_3718.pdf (25.08.2021).
- Oliveira Machado dos Santos, C.; Moncada Botero, J.; West, K. J.; Apeldoorn, T. (2021): Pathways to industrial decarbonisation in the Netherlands: paper & board and steam cracking. TNO. S. 1–77 <https://publications.tno.nl/publication/34638547/D8nzld/TNO-2020-P11732.pdf> (16.09.2021).
- Olofsson, F. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Frederik Olofsson (enviro Systems) 12.01.2022.
- Onvista (2022): Erdgaspreis aktuell | Erdgaspreis | Erdgaspreis Kurs. In: *Onvista.de*. <https://www.onvista.de/rohstoffe/Erdgaspreis-26263269> (31.10.2022).
- O'Reilly, C. (2022): Clariant supplies catalyst for green ammonia project in Oman. In: *Hydrocarbon Engineering*. <https://www.hydrocarbonengineering.com/clean-fuels/31012022/clariant-supplies-catalyst-for-green-ammonia-project-in-oman/> (31.01.2022).
- Orion Carbon; DGW (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch (Orion Carbon, Deutsche Gasrußwerke) 07.11.2022.
- Orita, A.; Miwa, K.; Uehara, G.; Otera, J. (2007): Integration of Solventless Reaction in a Multi-Step Process: Application to an Efficient Synthesis of PA-824. In: *Advanced Synthesis & Catalysis*. Vol. 349, No. 13, S. 2136–2144 DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.200700119>.
- Ortiz-Bravo, C. A.; Chagas, C. A.; Toniolo, F. S. (2021): Oxidative coupling of methane (OCM): An overview of the challenges and opportunities for developing new technologies. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. 96, S. 104254 DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104254.

- Ostuni, R.; Bialkowski, M.; Corbetta, M. (2021): Dynamic Analysis of Casale Green Ammonia Synthesis Process. Casale, Boston.
- Ostuni, R.; Zardi, F. (2016): US9463983B2. Method for load regulation of an ammonia plant. <https://patents.google.com/patent/US9463983/en> (11.04.2022).
- Otashu, J. I.; Baldea, M. (2019): Demand response-oriented dynamic modeling and operational optimization of membrane-based chlor-alkali plants. In: *Computers & Chemical Engineering*. Vol. 121, S. 396–408 DOI: 10.1016/j.compchemeng.2018.08.030.
- Ottewell, S. (2021): Heat Transfer: Interest In Electricity Heats Up. In: *Chemical Processing*. <https://www.chemicalprocessing.com/articles/2021/heat-transfer-interest-in-electricity-heats-up/> (08.09.2021).
- Pagliari, M. (2017): Chapter 2 - C3-Monomers. In: *Glycerol: The Renewable Platform Chemical*. Elsevier. S. 23–57 DOI: 10.1016/B978-0-12-812205-1.00002-3.
- Pakusch, A. (2007): Sparsam in großem Maßstab. In: *Nachrichten aus der Chemie*. Vol. 55, No. 7–8, S. 763–763 DOI: <https://doi.org/10.1002/nadc.200750662>.
- Panchaksharam, Y.; Kiri, P.; Bauen, A.; vorn Berg, C.; Puente, A.; Chinthapalli, R.; Spekrijse, J.; Vos, J.; Pfau, S.; Rübberdt, K.; Michels, J.; König, L. (2019): Roadmap for the Chemical Industry in Europe towards Bioeconomy. In: www.roadtobio.eu/uploads/publications/roadmap/RoadToBio_strategy_document.pdf. S. 40 https://www.roadtobio.eu/uploads/publications/roadmap/RoadToBio_strategy_document.pdf (28.10.2020).
- Pashkova, A.; Dittmeyer, R. (2015): Carbon dioxide as an alternative solvent for the direct synthesis of hydrogen peroxide: A review of recent activities. In: *Catalysis Today*. Perspectives in the HO direct synthesis reaction process Vol. 248, S. 128–137 DOI: 10.1016/j.cattod.2014.03.012.
- Pasquariello, R. (2020): Gas turbine innovation, with or without hydrogen. In: *Turbomachinery Magazine*. MJH Life Sciences. <https://www.turbomachinerymag.com/view/gas-turbine-innovation-with-or-without-hydrogen> (26.10.2022).
- Pérez-Fortes, M.; Schöneberger, J. C.; Boulamanti, A.; Tzimas, E. (2016): Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. In: *Applied Energy*. Vol. 161, S. 718–732 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.07.067.
- PERGAN GmbH (2021): Crosslinking of rubber and polyolefines with organic peroxides. PERGAN The Peroxide Company, Bocholdt. https://www.pergan.com/files/downloads/Crosslinking_CL_EN.pdf (10.05.2021).
- Perry, S. C.; Pangotra, D.; Vieira, L.; Csepei, L.-I.; Sieber, V.; Wang, L.; Ponce de León, C.; Walsh, F. C. (2019): Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen. In: *Nature Reviews Chemistry*. Nature Publishing Group. Vol. 3, No. 7, S. 442–458 DOI: 10.1038/s41570-019-0110-6.
- Persson, L.; Carney Almroth, B. M.; Collins, C. D.; Cornell, S.; de Wit, C. A.; Diamond, M. L.; Fantke, P.; Hassellöv, M.; MacLeod, M.; Ryberg, M. W.; Sjøgaard Jørgensen, P.; Villarrubia-Gómez, P.; Wang, Z.; Hauschild, M. Z. (2022): Outside the Safe Operating Space of the Planetary Boundary for Novel Entities. In: *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society. DOI: 10.1021/acs.est.1c04158.
- Peschel, A. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Dr. Andreas Peschel (Linde) 01.09.2022.
- Peters, D.; Stojcheva, V. (2017): Crude tall oil low ILUC risk assessment. ECOFYS. S. 30 <https://www.upmbiofuels.com/siteassets/documents/other-publications/ecofys-crude-tall-oil-low-iluc-risk-assessment-report.pdf> (29.11.2022).
- Peters, R.; Frank, M.; Tiedemann, W.; Hoven, I.; Deja, R.; Kruse, N.; Fang, Q.; Blum, L.; Peters, R. (2021): Long-Term Experience with a 5/15kW-Class Reversible Solid Oxide Cell System. In: *Journal of The Electrochemical Society*. The Electrochemical Society. Vol. 168, No. 1, S. 014508 DOI: 10.1149/1945-7111/abdc79.

- Petipas, F.; Brisse, A.; Bouallou, C. (2013): Model-based behaviour of a high temperature electrolyser system operated at various loads. In: *Journal of Power Sources*. Vol. 239, S. 584–595 DOI: [10.1016/j.jpowsour.2013.03.027](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.027).
- Petrochemicals Europe (2021): Cracker Capacity - Petrochemicals Europe. In: *Petrochemicals Europe*. <https://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/petrochemicals-facts-and-figures/cracker-capacity/> (16.09.2021).
- Pichler, H.; Krüger, G.; Driesen, H. E. (1970): Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle. Carl Engler und Hans Bunte Institut für Mineralöl und Kohleforschung und Institut für Gastechnik Feuerungstechnik und Wasserchemie der Universität.
- Pigné, Y.; Gutiérrez, T. N.; Gibon, T.; Schaubroeck, T.; Popovici, E.; Shimako, A. H.; Benetto, E.; Tiruta-Barna, L. (2020): A tool to operationalize dynamic LCA, including time differentiation on the complete background database. In: *The International Journal of Life Cycle Assessment*. Vol. 25, No. 2, S. 267–279 DOI: [10.1007/s11367-019-01696-6](https://doi.org/10.1007/s11367-019-01696-6).
- Pilenga, A.; Tsotridis, G. (2018): EU harmonised terminology for low temperature water electrolysis for energy storage applications. Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union, LU.
- Ping, E.; Sakwa-Novak, M.; Eisenberger, P. (2018): Lowering the cost of direct air capture: pilot to commercial deployment. In: *Presentation at International Conference on Negative CO₂*. S. 22–24.
- Pires da Mata Costa, L.; Miranda, D.; Oliveira, A.; Falcon, L.; Pimenta, M.; Bessa, I.; Wouters, S.; Andrade, M.; Pinto, J. (2021): Capture and Reuse of Carbon Dioxide (CO₂) for a Plastics Circular Economy: A Review. In: *Processes*. Vol. 9, S. 759 DOI: [10.3390/pr9050759](https://doi.org/10.3390/pr9050759).
- Pistocchi, A.; Bleninger, T.; Breyer, C.; Caldera, U.; Dorati, C.; Ganora, D.; Millán, M. M.; Paton, C.; Poullis, D.; Herrero, F. S.; Sapiano, M.; Semiat, R.; Sommariva, C.; Yuce, S.; Zaragoza, G. (2020): Can seawater desalination be a win-win fix to our water cycle? In: *Water Research*. Vol. 182, S. 115906 DOI: [10.1016/j.watres.2020.115906](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115906).
- Plasteurope (1998): GE PLASTICS: New PC plant in Spain uses phosgene-free process / Largest investment outside US. In: *Plasteurope.com*. https://www.plasteurope.com/news/GE_PLASTICS_t18566/ (25.10.2022).
- PlasticsEurope (2012): Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers. Ethylene, Propylene, Butadiene, Pyrolysis Gasoline, Ethylene Oxide (EO), Ethylene Glycols (MEG, DEG, TEG). PlasticsEurope. <https://www.plasticseurope.org/de/resources/eco-profiles> (28.10.2020).
- PlasticsEurope (2013): Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers. Benzene, Toluene, and Xylenes (Aromatics, BTX). PlasticsEurope. <https://www.plasticseurope.org/de/resources/eco-profiles> (28.10.2020).
- PlasticsEurope (2014): Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers - Polyamide 6 (PA6). PlasticsEurope. <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/life-cycle-thinking/eco-profiles-set/> (08.02.2022).
- PlasticsEurope (2019): Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers Polycarbonate (PC). PlasticsEurope. https://www.plasticseurope.org/download_file/812/0 (08.04.2021).
- PlasticsEurope (2021): Eco-profile of Steam Cracker Products: Ethylene, Propylene, Butadiene, Pyrolysis Gasoline, Ethylene Oxide (EO), Ethylene Glycols (MEG, DEG, TEG) (Unveröffentlicht). PlasticsEurope.
- PlasticsEurope; ECVM (2015): Vinyl chloride (VCM) and Polyvinyl chloride (PVC) PlasticsEurope / The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). PlasticsEurope, ECVM. <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/life-cycle-thinking/eco-profiles-set/> (04.07.2022).

- Pleyer, O.; Petr, S.; Vrtiška, D.; Hájek, J.; Černý, R. (2020): Hydrocracking of Fischer-Tropsch Wax. In: *Paliva*. S. 26–33 DOI: [10.35933/paliva.2020.02.01](https://doi.org/10.35933/paliva.2020.02.01).
- Plotkin, J. S. (2015): The propylene gap: how can it be filled. In: *Washington, DC: American Chemical Society. Accessed December*. Vol. 1, S. 2018.
- Pollex, A. (2019): stROhgas: Entwicklung eines Verfahrens zur Vergasung von asche- und chlorhaltiger Biomasse am Beispiel Stroh. DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum. S. 61 https://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/Steckbriefe/dokumente/03KB085B_StROhgas_Schlussbericht.pdf (18.11.2021).
- Posdziech, O. (2021): PRODUCTION OF RENEWABLE HYDROGEN AND SYNGAS VIA HIGH-TEMPERATURE ELECTROLYSIS. Sunfire. https://multiplhy-project.eu/Documents/Workshop%20on%20Advanced%20PtG%20and%20PtL%20Technologies%20High-Temperature%20Electrolysis_Posdziech.pdf (23.02.2022).
- Posdziech, O. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Dr. Oliver Posdziech (Sunfire) 24.03.2022.
- Posdziech, O.; Schwarze, K.; Brabandt, J. (2019): Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. A Special Issue with the Papers Selected from the 7th World Hydrogen Technologies Convention Vol. 44, No. 35, S. 19089–19101 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.05.169](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.169).
- Pougin, A.; Maljus, A.; van Krüchten, F.; Borowski, P.; Däschlein, C. (2020): Anion Conducting Membrane for Anion Membrane Water Electrolysis.
- Pressebox (2012): TDI-Produktion Dormagen setzt Meilenstein, Covestro AG, Pressemitteilung. <https://www.pressebox.de/inaktiv/bayer-materialscience-ag-leverkusen/TDI-Produktion-Dormagen-setzt-Meilenstein/boxid/528006> (04.07.2022).
- Pressebox (2015): 50 Jahre MDI-Produktion in Krefeld-Uerdingen, Covestro AG, Pressemitteilung. <https://www.pressebox.de/inaktiv/bayer-materialscience-ag-leverkusen/50-Jahre-MDI-Produktion-in-Krefeld-Uerdingen/boxid/753492> (04.07.2022).
- PRODCOM (2021): PRODCOM Datenbank - Eurostat. <https://ec.europa.eu/eurostat/de/data/database> (09.06.2021).
- Prognos, Öko-Institut, Wuppertal-Institut (2021): Klimaneutrales Deutschland 2045. Wie Deutschland seine Klimaziele schon vor 2050 erreichen kann. Langfassung im Auftrag von Stiftung Klimaneutralität, Agora Energiewende und Agora Verkehrswende. Prognos, Öko-Institut, Wuppertal-Institut. S. 120 https://static.agora-energiewende.de/fileadmin/Projekte/2021/2021_04_KNDE45/A-EW_231_KNDE2045_Langfassung_DE_WEB.pdf (15.03.2022).
- pro-K (2017): pro-K Fluorpolymergroup Recycling von Fluorpolymeren. Industrieverband Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoff e.V. <https://www.pro-kunststoff.de/assets/Merkbl%3%A4tter%20und%20Co/FP%20TM-10-Recycling-von-Fluorkunststoffen.pdf> (08.02.2023).
- Puts, G. J.; Crouse, P.; Ameduri, B. M. (2019): Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer. In: *Chemical Reviews*. American Chemical Society. Vol. 119, No. 3, S. 1763–1805 DOI: [10.1021/acs.chemrev.8b00458](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00458).
- Puxty, G.; Rowland, R.; Allport, A.; Yang, Q.; Bown, M.; Burns, R.; Maeder, M.; Attalla, M. (2009): Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines. In: *Environmental Science & Technology*. Vol. 43, No. 16, S. 6427–6433 DOI: [10.1021/es901376a](https://doi.org/10.1021/es901376a).

- Pyl, S. P.; Schietekat, C. M.; Reyniers, M.-F.; Abhari, R.; Marin, Guy. B.; Van Geem, K. M. (2011): Biomass to olefins: Cracking of renewable naphtha. In: *Chemical Engineering Journal*. XIX 4 International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19) Vol. 176–177, S. 178–187 DOI: [10.1016/j.cej.2011.04.062](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.062).
- Pyle, W.; Hayes, M. H.; Healy, J. D.; Petersen, E. C.; Spivak, A. L.; Cortez, R. (1994): Direct-Thermal Solar Hydrogen Production from Water Using Nozzles/Skimers and Glow Discharge in the Gas Phase at Low Pressure and High Temperature. H-Ion Solar Company, Richmond, California. DOI: [10.13140/RG.2.1.2919.3445](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2919.3445) https://www.researchgate.net/publication/281295848_Direct-Thermal_Solar_Hydrogen_Production_from_Water_Using_NozzlesSkimmers_and_Glow_Discharge_in_the_Gas_Phase_at_Low_Pressure_and_High_Temperature (16.02.2021).
- Pyrum (2019): Technical Data Sheet. Pyrum Innovations AG. https://www.pyrum.net/fileadmin/redakteur_upload/Technical_data_sheet_complete_plant_02.2019.pdf?v=1550141569 (01.12.2021).
- Pyrum (2020a): Pyrum Carbon / rCB. <https://www.pyrum.net/loesungen/produkte/pyrum-carbon-rcb/> (30.05.2022).
- Pyrum (2020b): Stoffsteckbrief Thermolysekoks. Pyrum Innovations AG. https://www.pyrum.net/fileadmin/pdf/Datenbla%CC%88tter/O%CC%88l%20und%20Koks/2020-09/Stoffsteckbrief_Thermolysekoks%28V10%29%202000911docx.pdf?v=1600850637 (30.05.2022).
- Pyrum (2020c): Stoffsteckbrief ThermoTireOil RR. Pyrum Innovations AG. https://www.pyrum.net/fileadmin/pdf/Datenbla%CC%88tter/O%CC%88l%20und%20Koks/2020-09/Stoffsteckbrief_ThermoTireOil%20RR%20%28DE%29%20V10_%20200918%20docx.pdf (01.12.2021).
- Pyrum (2021): Pyrum Innovations AG: Industrieanlagen. <https://www.pyrum.net/loesungen/industrieanlagen/> (01.12.2021).
- Pyrum (2022): Pyrum Innovations AG: Technik. <https://www.pyrum.net/ueber-uns/technik/> (12.01.2022).
- Pyrum (2023): Pyrum und Continental schließen Vertrag über die Lieferung von Industrieruß (rCB). <https://www.pyrum.net/pressemitteilungen/pyrum-und-continental-schliessen-vertrag-ueber-die-lieferung-von-industrieruss-rcb/> (05.06.2023).
- Qian, W.; Wei, F. (2017): RECTOR TECHNOLOGY FOR METHANOL TO AROMATICS. In: Y. CHENG: / F. WEI: / Y. JIN: *Multiphase Reactor Engineering for Clean and Low-Carbon Energy Applications*. S. 295–311 DOI: [10.1002/9781119251101.ch9](https://doi.org/10.1002/9781119251101.ch9).
- Quantius, D. (2007): Solarthermische Wasserstofferzeugung: Prozessentwicklung für den Schwefel-Hybrid-Zyklus. *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, Köln.
- Quesne, M. G.; Silveri, F.; de Leeuw, N. H.; Catlow, C. R. A. (2019): Advances in Sustainable Catalysis: A Computational Perspective. In: *Frontiers in Chemistry*. Frontiers. Vol. 7 DOI: [10.3389/fchem.2019.00182](https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00182).
- Quílez, A. F.; Montenegro, A. B.; Mainé, L. C. (2017): New technologies and strategies for fuel cells and Hydrogen Technologies in the phase of recycling and dismantling. D2.5 Study on needs and challenges in the phase of recycling and dismantling (DRAFT). HyTechCycling. <http://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/D2.5-Study-on-needs-and-challenges-in-the-phase-of-recycling.pdf> (02.03.2022).
- Rajendran, V. K.; Breikreuz, K.; Kraft, A.; Maga, D.; Font Brucart, M. (2016): ANALYSIS OF THE EUROPEAN CRUDE TALL OIL INDUSTRY – ENVIRONMENTAL IMPACT, SOCIO-ECONOMIC VALUE & DOWNSTREAM POTENTIAL. Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy Technology UMSICHT. S. 81 https://circulareconomy.europa.eu/platform/sites/default/files/eu_cto_added_value_study_fin.pdf (14.10.2021).

- Rambeau, G.; Amariglio, H. (1981): Improvement of the catalytic performance of a ruthenium powder in ammonia synthesis by the use of a cyclic procedure. In: *Applied Catalysis*. Vol. 1, No. 5, S. 291–302 DOI: [10.1016/0166-9834\(81\)80035-8](https://doi.org/10.1016/0166-9834(81)80035-8).
- Ramirez, A. R.; Khamlichi, A. E.; Markowz, G.; Rettenmaier, N.; Baitz, M.; Jungmeier, G.; Bradley, T. (2020): LCA4CCU - Guidelines for Life Cycle Assessment of Carbon Capture and Utilisation. European Commission Directorate-General for Energy. [internal-pdf://199.128.190.55/LCA4CCU March 2020 Release v1-0.pdf](https://internal-pdf://199.128.190.55/LCA4CCU%20March%202020%20Release%20v1-0.pdf).
- Rao, M.; Sun, X.; Hagen, A. (2020): Durability of solid oxide electrolysis stack under dynamic load cycling for syngas production. In: *Journal of Power Sources*. Vol. 451, S. 227781 DOI: [10.1016/j.jpowsour.2020.227781](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227781).
- Rausch, P. (2021): Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachsen mit Polyoxometallaten als Katalysator. *Dissertation*, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Ravi, M.; Ranocchiaro, M.; van Bokhoven, J. A. (2017): The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment. In: *Angewandte Chemie International Edition*. Vol. 56, No. 52, S. 16464–16483 DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201702550>.
- Ravn, S. (2019): Haldor Topsoe. <https://blog.topsoe.com/delille-oxygen-co.-leases-two-ecos-units-for-cost-competitive-onsite-co-production> (17.02.2021).
- RCB Nanotechnologies (2021): Recovered Carbon Black - RCB. In: *Recovered Carbon Black*. <https://recovered-carbon-black.com/> (16.12.2021).
- Reck, E.; Richards, M. (1997): Titanium dioxide — Manufacture, environment and life cycle analysis: The titanium experience. In: *Surface Coatings International*. Vol. 80, No. 12, S. 568–572 DOI: [10.1007/BF02693848](https://doi.org/10.1007/BF02693848).
- REF BREF (2015): Best available techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). European Commission. S. 754 <https://data.europa.eu/doi/10.2791/010758> (05.11.2020).
- Ren, T.; Patel, M.; Blok, K. (2006): Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. In: *Energy*. Vol. 31, No. 4, S. 425–451 DOI: [10.1016/j.energy.2005.04.001](https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.04.001).
- Ren, X.; Cornish, K. (2019): Eggshell improves dynamic properties of durable guayule rubber composites co-reinforced with silanized silica. In: *Industrial Crops and Products*. Vol. 138, S. 111440 DOI: [10.1016/j.indcrop.2019.06.003](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.003).
- Renk, C. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Dr. Christian Renk (thyssenkrupp) 29.03.2022.
- Research and Markets (2023): Germany Hydrogen Peroxide Market Analysis Plant Capacity, Production, Operating Efficiency, Technology, Demand & Supply, End User Industries, Distribution Channel, Region-Wise Demand, Import & Export , 2015-2030. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5174614/germany-hydrogen-peroxide-market-analysis-plant> (19.07.2023).
- Reuß, M.; Grube, T.; Robinius, M.; Preuster, P.; Wasserscheid, P.; Stolten, D. (2017): Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model. In: *Applied Energy*. Vol. 200, S. 290–302 DOI: [10.1016/j.apenergy.2017.05.050](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.050).
- Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. (2017): N₂O-Free single-pot conversion of cyclohexane to adipic acid catalysed by an iron(II) scorpionate complex. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 19, No. 6, S. 1499–1501 DOI: [10.1039/C6GC03208G](https://doi.org/10.1039/C6GC03208G).
- Ribeiro, A. P. C.; Spada, E.; Bertani, R.; Martins, L. M. D. R. S. (2020): Adipic Acid Route: Oxidation of Cyclohexene vs. Cyclohexane. In: *Catalysts*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Vol. 10, No. 12, S. 1443 DOI: [10.3390/catal10121443](https://doi.org/10.3390/catal10121443).

- Roche, E. G.; Stuart, A. D.; Grazier, P. E.; Nicholson, S. (2005): WO2005038060A1. Production of titania. <https://patents.google.com/patent/WO2005038060A1/en?q=Roche%2c+E.G.%2c+Stuart%2c+A.D.%2c+Grazier%2c+P.E.%2c+Nicholson%2c+S.%2c+2005.+Production+of+Titania.+WO2005038060-A1>. (18.05.2021).
- Rochelle, G. T. (2009): Amine Scrubbing for CO₂ Capture. In: *Science*. Vol. 325, No. September 2009, S. 1652–1654 DOI: [10.1126/science.1176731](https://doi.org/10.1126/science.1176731).
- Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G.; Mazurek, M. (2015): Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. In: *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 26, No. 7, S. 707–761 DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.3522>.
- Rönsch, S.; Schneider, J.; Matthischke, S.; Schlüter, M.; Götz, M.; Lefebvre, J.; Prabhakaran, P.; Bajohr, S. (2016): Review on methanation – From fundamentals to current projects. In: *Fuel*. Vol. 166, S. 276–296 DOI: [10.1016/j.fuel.2015.10.111](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111).
- Roosen, M.; Mys, N.; Kusenbergh, M.; Billen, P.; Dumoulin, A.; Dewulf, J.; Van Geem, K. M.; Ragaert, K.; De Meester, S. (2020): Detailed Analysis of the Composition of Selected Plastic Packaging Waste Products and Its Implications for Mechanical and Thermochemical Recycling. In: *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society. Vol. 54, No. 20, S. 13282–13293 DOI: [10.1021/acs.est.0c03371](https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03371).
- Rosental, M.; Fröhlich, T.; Liebich, A. (2020): Life Cycle Assessment of Carbon Capture and Utilization for the Production of Large Volume Organic Chemicals. In: *Frontiers in Climate*. Vol. 2, No. October, S. 1–14 DOI: [10.3389/fclim.2020.586199](https://doi.org/10.3389/fclim.2020.586199).
- Rossetti, I. (2020): Reactor Design, Modelling and Process Intensification for Ammonia Synthesis. In: INAMUDDIN / R. BODDULA / A. M. ASIRI: *Sustainable Ammonia Production*. Green Energy and Technology Springer International Publishing, Cham. S. 17–48 DOI: [10.1007/978-3-030-35106-9_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-35106-9_2).
- Rozanov, V. N.; Treger, Yu. A.; Murashova, O. P.; Silina, I. S.; Averina, E. A. (2015): Comparison of Technologies of Production Processes of Lower Olefins from Methane via the Intermediate Synthesis and Subsequent Pyrolysis of Methanol or Methyl Chloride. In: *Neftegasokhimiya*. No. 2, S. 29–34.
- Rühl, R.; Rouw, A. (2019): Arbeitssicherheit fachliche Grundlagen. Sicher ist sicher Erich-Schmidt-Verlag.
- Russ, M.; Gonzalez, M.; Horlacher, M. (2020): Evaluation of pyrolysis with LCA – 3 case studies. BASF. S. 150 https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiCkKuKmsDOAhXSCOWkHSR1A3cQFnoECAMQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.basf.com%2Fglobal%2Fdocuments%2Fen%2Fsustainability%2Fwe-drive-sustainable-solutions%2Fcircular-economy%2Fselected-down_load%2FBASF_ChemCycling_LCA_Study.pdf&usg=AOvVaw2YvqgXRwzdeQFnDfSg_In2.
- Russo, V.; Tesser, R.; Santacesaria, E.; Di Serio, M. (2013): Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (HPPO Process). In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 52, No. 3, S. 1168–1178 DOI: [10.1021/ie3023862](https://doi.org/10.1021/ie3023862).
- RWE (2022): Import von grüner Energie: RWE errichtet Ammoniak-Terminal in Brunsbüttel. In: RWE. <https://www.rwe.com/presse/rwe-ag/2022-03-18-import-von-gruener-energie-rwe-errichtet-ammoniak-terminal-in-brunsbuettel> (05.04.2022).
- Sabatier, P.; Senderens, J. B. (1902): Comptes Rendus Des Seances De L'Academie Des Sciences Section VI—Chimie. In: *Imprimerie Gauthier-Villars: Paris, France*.
- SABIC (2008): SABIC Innovative Plastics Wins 2007 National Energy Globe Award for Brine Recovery Project at Bergen op Zoom Facility. In: *ChemEurope*. <https://www.chemeuropa.com/en/news/82706/sabic-innovative-plastics-wins-2007-national-energy-globe-award-for-brine-recovery-project-at-bergen-op-zoom-facility.html> (19.12.2022).

- Sánchez, A.; Gil, L. M.; Martín, M. (2019): Sustainable DMC production from CO₂ and renewable ammonia and methanol. In: *Journal of CO₂ Utilization*. Vol. 33, S. 521–531 DOI: [10.1016/j.jcou.2019.08.010](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.010).
- Sánchez-Bastardo, N.; Schlögl, R.; Ruland, H. (2021): Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 60, No. 32, S. 11855–11881 DOI: [10.1021/acs.iecr.1c01679](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679).
- Sanz-Bermejo, J.; Muñoz-Antón, J.; Gonzalez-Aguilar, J.; Romero, M. (2015): Part load operation of a solid oxide electrolysis system for integration with renewable energy sources. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 40, No. 26, S. 8291–8303 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2015.04.059](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.059).
- Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A.; Jones, C. W. (2016): Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. In: *Chemical Reviews*. Vol. 116, No. 19, S. 11840–11876 DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00173](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173).
- Sapountzi, F. M.; Gracia, J. M.; Weststrate, C. J.; Fredriksson, H. O. A.; Niemantsverdriet, J. W. (2017): Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. In: *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 58, S. 1–35 DOI: [10.1016/j.pecs.2016.09.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001).
- Saravia, F. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Florencia Saravia (DVGW-EBI, KIT) 16.11.2022.
- Sasol (2023): Sasol Chemicals unterstützt INERATECs neue Anlage für synthetische Kraftstoffe mit kostenlosem Katalysator für ihre innovativen FT-Reaktoren. <https://www.sasol.com/Sasol%20Chemicals%20unterst%C3%BCtzt%20INERATECs%20neue%20Anlage%20f%C3%BCr%20synthetische%20Kraftstoffe%20mit%20kostenlosem%20Katalysator%20f%C3%BCr%20ihre%20innovativen%20FT-Reaktoren> (04.04.2023).
- Sauer, A.; Abele, E.; Buhl, H. U.; Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (Hrsg.) (2019): Energieflexibilität in der deutschen Industrie: Ergebnisse aus dem Kopernikus-Projekt - Synchronisierte und energieadaptive Produktionstechnik zur flexiblen Ausrichtung von Industrieprozessen auf eine fluktuierende Energieversorgung (SynErgie). Fraunhofer Verlag, Stuttgart.
- Sauer, P. (2021): Neues Verfahren für das Recycling von Altreifen. In: *tagesschau.de*. <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/unternehmen/thermolyse-altreifen-recycling-101.html> (22.11.2021).
- Schäfer, D.; Janßen, T.; Fang, Q.; Merten, F.; Blum, L. (2021): System-Supporting Operation of Solid-Oxide Electrolysis Stacks. In: *Energies*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. Vol. 14, No. 3, S. 544 DOI: [10.3390/en14030544](https://doi.org/10.3390/en14030544).
- Schaub, T. (2019): Producing adipic acid without the nitrous oxide. In: *Science*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 366, No. 6472, S. 1447–1447 DOI: [10.1126/science.aaz6459](https://doi.org/10.1126/science.aaz6459).
- Schefold, J.; Brisse, A.; Surrey, A.; Walter, C. (2020): 80,000 current on/off cycles in a one year long steam electrolysis test with a solid oxide cell. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. 22nd World Hydrogen Energy Conference Vol. 45, No. 8, S. 5143–5154 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.05.124](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.124).
- Schemme, S. (2020): Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂. S. 378.
- Scheuermann, A. (2017): Evonik und Thyssenkrupp kooperieren mit Mol bei Polyol-Projekt. In: *CHEMIE TECHNIK*. <https://www.chemietechnik.de/anlagenbau/evonik-und-thyssenkrupp-kooperieren-mit-mol-bei-polyol-projekt.html> (11.03.2021).
- Scheuermann, A. (2022): Grünes Gas auf großer Fahrt. In: *Chemie Technik*. No. 05, S. 18–20.
- Schimek, F.; Glegola, J.; Heimann, M.; Carels, F.; Robinius, M.; Stolten, D. (2020): Wasserstoffpotential in Berlin 2025, Eine Analyse im Auftrag der Initiative H₂Berlin. umlaut energy, ETC Energy Transition Consulting.

<https://group.vattenfall.com/de/siteassets/2.-dokumentablage---newsroom/3.-pressemeldungen/h2berlin-wasserstoffpotenzial-in-berlin-2025-september-2020.pdf> (09.08.2023).

Schirmann, J.-P.; Bourdauducq, P. (2001): Hydrazine. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a13_177](https://doi.org/10.1002/14356007.a13_177).

Schmidt, F.; Bernhard, M.; Morell, H.; Pascaly, M. (2014): HPPO Process Technology A novel route to propylene oxide without coproducts. In: *Chem. Today*. Vol. 32, No. 2, S. 31–35.

Schmidt, J. P. (1976): DE2617432A1. Verfahren zur Herstellung von Äthylbenzolhydroperoxid. <https://patents.google.com/patent/DE2617432A1/de> (14.07.2021).

Schmidt, T. (2022): Persönliche Kommunikation, Kommentierung Berichtsentswurf - Timm Schmidt, Expertengespräch (Covestro AG). September 2022.

Schmittinger, P.; Florkiewicz, T.; Curlin, L. C.; Lüke, B.; Scannell, R.; Navin, T.; Zelfel, E.; Bartsch, R. (2011): Chlorine. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a06_399.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_399.pub3).

Schneider, S.; Bajohr, S.; Graf, F.; Kolb, T. (2020a): State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. In: *ChemBioEng Reviews*. Vol. 7, No. 5, S. 150–158 DOI: <https://doi.org/10.1002/cben.202000014>.

Schneider, S.; Bajohr, S.; Graf, F.; Kolb, T. (2020b): Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse. In: *Chemie Ingenieur Technik*. Vol. 92, No. 8, S. 1023–1032 DOI: [10.1002/cite.202000021](https://doi.org/10.1002/cite.202000021).

Schreiber, A.; Peschel, A.; Hentschel, B.; Zapp, P. (2020): Life Cycle Assessment of Power-to-Syngas: Comparing High Temperature Co-Electrolysis and Steam Methane Reforming. In: *Frontiers in Energy Research*. Vol. 8, S. 287 DOI: [10.3389/fenrg.2020.533850](https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.533850).

Schühle, P.; Stöber, R.; Semmel, M.; Schaadt, A.; Szolak, R.; Thill, S.; Alders, M.; Hebling, C.; Wasserscheid, P.; Salem, O. (2023): Dimethyl ether/CO₂ – a hitherto underestimated H₂ storage cycle. In: *Energy & Environmental Science*. Vol. 16, No. 7, S. 3002–3013 DOI: [10.1039/D3EE00228D](https://doi.org/10.1039/D3EE00228D).

Schüwer, D.; Schneider, C. (2018): Electrification of industrial process heat: long-term applications, potentials and impacts. Wuppertal Institut. S. 12 https://epub.wupperinst.org/frontdoor/deliver/index/docId/7037/file/7037_Schuewer.pdf (15.09.2021).

Schwalbe (2022): Nachhaltigkeit bei Schwalbe. In: *Schwalbe | Ralf Bohle GmbH*. <https://www.schwalbe.com/nachhaltigkeit/> (01.12.2022).

Seitz, M.; Copus, V.; Klätte, M.; Thamm, D.; Pohl, M.; Klapproth, J.; Engelhardt, A.; Stam-Creutz, T.; Kohlsmann, A.; Sauermann, U.; Aue, L.; Weißelberg, C. (2020): Evaluierung unter Realbedingungen von thermisch-chemischen Depolymerisationstechnologien (Zersetzungsverfahren) zur Verwertung von Kunststoffabfällen. DBU. S. 127 https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-34351_01-Hauptbericht.pdf (23.09.2021).

Seo, M.; Kim, H. J.; Han, S. S.; Lee, K.-Y. (2017): Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen Using Tailored Pd Nanocatalysts: A Review of Recent Findings. In: *Catalysis Surveys from Asia*. Vol. 21, No. 1, S. 1–12 DOI: [10.1007/s10563-016-9221-y](https://doi.org/10.1007/s10563-016-9221-y).

Sharifzadeh, M.; Wang, L.; Shah, N. (2015): Decarbonisation of olefin processes using biomass pyrolysis oil. In: *Applied Energy*. Vol. 149, S. 404–414 DOI: [10.1016/j.apenergy.2015.03.081](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.081).

Shell (2016): Catalysts: speeding up chemical reactions. <https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/catalysts-speeding-up-chemical-reactions.html> (12.07.2023).

Shell (2018): Shell GTL Fuel Technische Details. Shell. <https://www.bremer-mineraloel.de/wp-content/uploads/2018/06/Shell-GTL-Fuel-techn.-Details.pdf> (05.04.2023).

SHELL (2020): Dow and Shell team up to develop electric cracking technology. <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/media-releases/2020-media-releases/dow-and-shell-team-up-to-develop-electric-cracking-technology.html> (13.07.2021).

Shelley, M. D.; El-Halwagi, M. M. (1999): Techno-Economic Feasibility and Flowsheet Synthesis of Scrap Tire/Plastic Waste Liquefaction. In: *Journal of Elastomers & Plastics*. Vol. 31, No. 3, S. 232–254 DOI: 10.1177/009524439903100305.

Shi, D.; Heyte, S.; Capron, M.; Paul, S. (2022): Catalytic processes for the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol: a review. In: *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 24, No. 3, S. 1067–1089 DOI: 10.1039/D1GC04093F.

Shi, X.; Liao, X.; Li, Y. (2020): Quantification of fresh water consumption and scarcity footprints of hydrogen from water electrolysis: A methodology framework. In: *Renewable Energy*. Vol. 154, S. 786–796 DOI: 10.1016/j.renene.2020.03.026.

Shit, S. C.; Shah, P. (2013): A Review on Silicone Rubber. In: *National Academy Science Letters*. Vol. 36, No. 4, S. 355–365 DOI: 10.1007/s40009-013-0150-2.

Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. (2019): Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. In: *Materials Science for Energy Technologies*. Vol. 2, No. 3, S. 442–454 DOI: 10.1016/j.mset.2019.03.002.

Sholl, D. S.; Lively, R. P. (2016): Seven chemical separations to change the world. In: *Nature*. Vol. 532, No. 7600, S. 435–437 DOI: 10.1038/532435a.

SIC BREF (2007): Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Speciality Inorganic Chemicals. European Commission. https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/sic_bref_0907.pdf (10.11.2021).

Sicaire, A.-G.; Vian, M.; Fine, F.; Joffre, F.; Carré, P.; Tostain, S.; Chemat, F. (2015): Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing. In: *International Journal of Molecular Sciences*. Vol. 16, S. 8430–8453 DOI: 10.3390/ijms16048430.

Siegemund, G.; Schwertfeger, W.; Feiring, A.; Smart, B.; Behr, F.; Vogel, H.; McKusick, B.; Kirsch, P. (2016): Fluorine Compounds, Organic. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. S. 1–56 DOI: 10.1002/14356007.a11_349.pub2.

Siemens Energy (2020): Overview of the PEM Silyzer Family. GIZ Workshop. Siemens Energy. https://4echile-datastore.s3.eu-central-1.amazonaws.com/wp-content/uploads/2020/10/10132733/20200930-SE-NEB-PEM-Electrolyzer-and-Applications_EW.pdf (22.02.2022).

Siemens Energy (2021): Silyzer 300 Datasheet. Siemens Energy. <https://assets.siemens-energy.com/siemens/assets/api/uuid:a193b68f-7ab4-4536-abe2-c23e01d0b526/datasheet-silyzer300.pdf> (31.01.2022).

Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T. (2000): Epoxides. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: 10.1002/14356007.a09_531.

Siluria (2018): Demonstration Plant. https://siluria.com/Technology/Demonstration_Plant (25.08.2021).

Simoes, S. G.; Catarino, J.; Picado, A.; Lopes, T. F.; Bernardino, S. D.; Amorim, F.; Gírio, F.; C M Rangel; Leão, T. P. D. (2021): Assessing water availability and use for electrolysis in hydrogen production. Unpublished. DOI: 10.13140/RG.2.2.18531.27685.

Singh, A.; Stéphenne, K. (2014): Shell Cansolv CO₂ capture technology: Achievement from First Commercial Plant. In: *Energy Procedia*. 12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-12 Vol. 63, S. 1678–1685 DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.177.

- Sinha, A.; Darunte, L. A.; Jones, C. W.; Realf, M. J.; Kawajiri, Y. (2017): Systems Design and Economic Analysis of Direct Air Capture of CO₂ through Temperature Vacuum Swing Adsorption Using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF Adsorbents. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 56, No. 3, S. 750–764 DOI: [10.1021/acs.iecr.6b03887](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03887).
- Six, C.; Richter, F. (2003): Isocyanates, Organic. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a14_611](https://doi.org/10.1002/14356007.a14_611).
- Skaftø, T. L.; Rizvandi, O. B.; Smitshuysen, A. L.; Frandsen, H. L.; Thorvald Høgh, J. V.; Hauch, A.; Kær, S. K.; Araya, S. S.; Graves, C.; Mogensen, M. B.; Jensen, S. H. (2022): Electrothermally balanced operation of solid oxide electrolysis cells. In: *Journal of Power Sources*. Vol. 523, S. 231040 DOI: [10.1016/j.jpowsour.2022.231040](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231040).
- SKLCC (2014): 1000 t/a Pilot Plant for Indirect Production of DMC from Urea Successfully Operated. In: *State Key Laboratory of Coal Conversion*. http://sklcc.sicc.ac.cn/eng/news/202008/t20200820_575805.html (17.05.2022).
- SKW Piesteritz (2021): SKW Piesteritz drosselt Ammoniakproduktion. <https://www.skwp.de/media-center/aktuelles/mitteilungen/presse-detail/skw-piesteritz-drosselt-ammoniakproduktion/> (31.10.2022).
- Skytree (2021): Skytree | A fresh breath of air. In: *Skytree*. <https://www.skytree.eu/technology/> (24.02.2021).
- Smith, C.; Torrente-Murciano, L. (2021): Exceeding Single-Pass Equilibrium with Integrated Absorption Separation for Ammonia Synthesis Using Renewable Energy—Redefining the Haber-Bosch Loop. In: *Advanced Energy Materials*. Vol. 11, No. 13, S. 2003845 DOI: [10.1002/aenm.202003845](https://doi.org/10.1002/aenm.202003845).
- Smolinka, T. (2014): Water Electrolysis: Status and Potential for Development. Fraunhofer ISE. S. 26 <https://publica-rest.fraunhofer.de/server/api/core/bitstreams/86282028-7708-49a8-a4e9-cb7975434abd/content> (19.05.2022).
- Smolinka, T. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Dr. Tom Smolinka (Fraunhofer ISE) 06.04.2022.
- Smolinka, T.; Günther, M.; Garche, J. (2011): Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. Fraunhofer ISE, FCBAT. <https://www.now-gmbh.de/wp-content/uploads/2020/09/now-studie-wasserelektrolyse-2011.pdf> (16.05.2022).
- Smolinka, T.; Wiebe, N.; Sterchele, P.; Palzer, A.; Lehner, F.; Jansen, M.; Kiemel, S.; Mieke, R.; Wahren, S.; Zimmermann, F. (2018): Studie IndWEDe – Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme. Fraunhofer ISE, E4Tech Särl, Fraunhofer IPA, NOW GmbH. S. 201 <https://www.ipa.fraunhofer.de/content/dam/ipa/de/documents/Publikationen/Studien/Studie-IndWEDe.pdf> (30.05.2023).
- Song, Y.; Johnson, D.; Peng, R.; Hensley, D. K.; Bonnesen, P. V.; Liang, L.; Huang, J.; Yang, F.; Zhang, F.; Qiao, R.; Baddorf, A. P.; Tschaplinski, T. J.; Engle, N. L.; Hatzell, M. C.; Wu, Z.; Cullen, D. A.; Meyer, H. M.; Sumpter, B. G.; Rondinone, A. J. (2018): A physical catalyst for the electrolysis of nitrogen to ammonia. In: *Science Advances*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 4, No. 4, S. e1700336 DOI: [10.1126/sciadv.1700336](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700336).
- S&P Global (2021): Europe's nascent bionaphtha market gearing up to serve demand for cleaner fuels and petchems. <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/market-insights/blogs/oil/060921-bionaphtha-market-biofuels-gasoline-petchems-plastics-clean-energy> (17.07.2023).
- Spallina, V.; Velarde, I. C.; Jimenez, J. A. M.; Godini, H. R.; Gallucci, F.; Van Sint Annaland, M. (2017): Techno-economic assessment of different routes for olefins production through the oxidative coupling of methane (OCM): Advances in benchmark technologies. In: *Energy Conversion and Management*. Vol. 154, S. 244–261 DOI: [10.1016/j.enconman.2017.10.061](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.061).

- Specht, M. (2021): Phosgenfreie Produktion von Polycarbonat. In: *Plastverarbeiter.de*.
<https://www.plastverarbeiter.de/109232/phosgenfreie-produktion-von-polycarbonat/> (12.04.2021).
- Specht, M.; Brellocks, J.; Frick, V.; Stürmer, B.; Zuberbuehler, U. (2016): The Power To Gas Process: Storage of Renewable Energy in the Natural Gas Grid via Fixed Bed Methanation of CO₂/H₂. In: T. J. SCHILDHAUER: / S. M. A. BIOLLAZ: *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*.
- Spolchemie (2011): ENVIRONMENTAL PRODUCT DECLARATION. Spolchemie, Ústí nad Labem.
<http://lcastudio.cz/dokumenty/epd283%20epichlorhydrin.pdf> (07.04.2021).
- Stangland, E. E. (2015): The Shale Gas Revolution: A Methane-to-Organic Chemicals Renaissance? In: *Frontiers of Engineering: Reports on Leading-Edge Engineering from the 2014 Symposium*. The National Academies Press, Washington, DC. DOI: 10.17226/18985.
- Stefánsson, B. (2020): Carbon Recycling International (confidential presentation). CRI.
- Stephan, D. (2015): Ein Wunderstoff kehrt heim: Gasphasentechnologie bringt TDI zurück.
<https://www.process.vogel.de/ein-wunderstoff-kehrt-heim-gasphasentechnologie-bringt-tdi-zurueck-a-473165/> (27.06.2022).
- Stephan, D. (2021): Kolben- oder Turbo-Verdichter? Die passende Kompressor-Technologie für Wasserstoffspeicher. <https://www.process.vogel.de/kolben-oder-turbo-verdichter-die-passende-kompressor-technologie-fuer-wasserstoffspeicher-a-1031566/> (30.03.2022).
- Sternberg, A.; Bardow, A. (2016): Life Cycle Assessment of Power-to-Gas: Syngas vs Methane. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol. 4, S. 4156–4165 DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00644.
- Sternberg, A. D. (2017): System-wide perspective for life cycle assessment of CO₂-based C₁-chemicals / Ökologische Bewertung von CO₂-basierten C₁-Chemikalien aus einer systemweiten Perspektive. Aachener Beiträge zur Technischen Thermodynamik Wissenschaftsverlag Mainz GmbH, Aachen.
- Sternner, M.; Bauer, F.; Crotogino, F.; Eckert, F.; von Olshausen, C.; Teichmann, D.; Thema, M. (2017): Chemische Energiespeicher. In: M. STERNER: / I. STADLER: *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer, Berlin, Heidelberg. S. 327–493 DOI: 10.1007/978-3-662-48893-5_8.
- Stevens, J. (2017): Virtually going green: The role of quantum computational chemistry in reducing pollution and toxicity in chemistry. In: *Physical Sciences Reviews*. De Gruyter. Vol. 2, No. 7 DOI: 10.1515/psr-2017-0005.
- Streng, M. (2018): EP2861647B1. VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBONAT. Arnstadt.
- Struble, T. J.; Alvarez, J. C.; Brown, S. P.; Chytil, M.; Cisar, J.; DesJarlais, R. L.; Engkvist, O.; Frank, S. A.; Greve, D. R.; Griffin, D. J.; Hou, X.; Johannes, J. W.; Kreatsoulas, C.; Lahue, B.; Mathea, M.; Mogk, G.; Nicolaou, C. A.; Palmer, A. D.; Price, D. J.; Robinson, R. I.; Salentin, S.; Xing, L.; Jaakkola, T.; Green, William. H.; Barzilay, R.; Coley, C. W.; Jensen, K. F. (2020): Current and Future Roles of Artificial Intelligence in Medicinal Chemistry Synthesis. In: *Journal of Medicinal Chemistry*. American Chemical Society. Vol. 63, No. 16, S. 8667–8682 DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b02120.
- Stuart, A. D.; Lawson, J. A.; Ward, C. B.; Peng, H. (2010): WO2010034083A1. A sulfate process.
<https://patents.google.com/patent/WO2010034083A1/en?q=Stuart%2c+A.D.%2c+Lawson%2c+J.A.%2c+Ward%2c+C.B.%2c+and+Peng%2c+H.%2c+2010.+A+sulphate+process.+WO+Patent+2010034083-A1> (18.05.2021).
- Sun, Q. W. (2006): New process in R&D and scale-up studies on the indirect coal liquefaction technology. In: *Appl Chem Ind*. Vol. 35, S. 212–216.
- Sunfire (2021a): SUNFIRE-HYLINK SOEC – TECHNICAL DATA. Sunfire.
[https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20\(neu\)/Sunfire-Factsheet-HyLink-SOEC-20210108.pdf](https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20(neu)/Sunfire-Factsheet-HyLink-SOEC-20210108.pdf) (22.02.2022).

Sunfire (2021b): Sunfire - Successful test operation of the world's largest high-temperature electrolysis module. In: *Sunfire*. <https://www.sunfire.de/en/news/detail/successful-test-operation-of-the-worlds-largest-high-temperature-electrolysis-module> (07.03.2022).

Sunfire (2021c): SUNFIRE-SYNLINK SOEC – TECHNICAL DATA. Sunfire. [https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20\(neu\)/Sunfire-Factsheet-SynLink-SOEC-20210303.pdf](https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Sunfire.de%20(neu)/Sunfire-Factsheet-SynLink-SOEC-20210303.pdf) (24.01.2022).

Sunfire (2023): Kraftstoff der Zukunft (e-Fuel). In: *Sunfire*. <https://www.sunfire.de/de/e-fuel> (04.04.2023).

Sunrise (2019): Technological Roadmap. DOI: 10.1007/978-3-319-98839-9_2 https://www.researchgate.net/publication/327878701_Technological_Roadmap_Efficient_Computational_Solutions_for_Protein_Structures.

Swanger, A. (2022): World's Largest Liquid Hydrogen Tank Nears Completion. https://www.cryogenicsociety.org/index.php?option=com_dailyplanetblog&view=entry&year=2022&month=05&day=05&id=48:world-s-largest-liquid-hydrogen-tank-nears-completion (22.12.2022).

Synreform (2023): Synreform GmbH – Wasserreinigung. <https://www.synreform.com/leistungen/wasserreinigung> (09.08.2023).

tagesschau (2021): Herstellung von klimaneutralem Kerosin gestartet. In: *tagesschau.de*. <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/technologie/synthetisches-kerosin-emsland-atmosfair-lufthansa-101.html> (03.03.2022).

tagesschau (2022a): Russische Offensive: Bodentruppen dringen in Ukraine ein. In: *tagesschau.de*. <https://www.tagesschau.de/ausland/europa/ukraine-bombardements-103.html> (31.03.2022).

tagesschau (2022b): Was wäre der Preis eines Energie-Embargos gegen Russland? In: *tagesschau.de*. <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/weltwirtschaft/rohstoffe-russland-embargo-oekonomien-101.html> (31.03.2022).

tagesschau (2023): Europas Gasmarkt ohne Russland. In: *tagesschau.de*. <https://www.tagesschau.de/wirtschaft/verbraucher/gaspreise-Ing-russland-energiepreise-energieimporte-gas-101.html> (05.06.2023).

Tagesspiegel (2022): Zittern vor Putin: Was bei einem Gas-Lieferstopp droht – von Preisschock bis Jobverlusten. <https://plus.tagesspiegel.de/politik/zwei-neue-studien-so-hart-wurde-deutschland-ein-gas-lieferstopp-treffen-439480.html> (31.03.2022).

Taibi, E.; Blanco, H.; Miranda, R.; Carmo, M. (2020): Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5 °C climate goal. International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi. S. 106 https://irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf (14.03.2022).

Takht Ravanchi, M.; Kaghazchi, T.; Kargari, A. (2009): Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. In: *Desalination*. Vol. 235, No. 1, S. 199–244 DOI: 10.1016/j.desal.2007.10.042.

Talbot, D. (2015): Desalination out of Desperation | California Turns to the Pacific Ocean for Water. In: *MIT Technology Review*. <https://web.archive.org/web/20150314052805/http://www.technologyreview.com/featuredstory/533446/desalination-out-of-desperation/> (28.02.2022).

Teles, J. H.; Gumlich, K.; Bassler, P.; Bartosch, C.; Kampe, P.; Göbbel, H.-G.; Müller, U.; Jacobinas, R. (2012): US20120142950A1. Process for the production of propylene oxide. <https://patents.google.com/patent/US20120142950A1/en> (11.03.2021).

- Teles, U. M.; Fernandes, F. A. N. (2008): Hydrocracking of Fischer-Tropsch Products. Optimization of Diesel and Naphtha Cuts. In: *Chem. Biochem. Eng. Q.* Vol. 22, No. 2, S. 227–231.
- Tesser, R.; Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Di Nuzzi, G.; Fiandra, V. (2007): Kinetics of Glycerol Chlorination with Hydrochloric Acid: A New Route to α,γ -Dichlorohydrin. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 46, No. 20, S. 6456–6465 DOI: [10.1021/ie070708n](https://doi.org/10.1021/ie070708n).
- The Chemours Company (2016): Nafion N115, N117, N1110 Ion Exchange Materials. The Chemours Company. <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/chemours-nafion-115-117-1110-spec-sheet.pdf> (07.03.2022).
- van Thienen, S.; Clinton, A.; Mahto, M.; Sniderman, B. (2016): Industry 4.0 and the chemicals industry - Catalyzing transformation through operations improvement and business growth. Deloitte University Press. <https://www2.deloitte.com/us/en/insights/focus/industry-4-0/chemicals-industry-value-chain.html> (06.07.2021).
- thyssenkrupp (2018a): Hydrogen from large-scale electrolysis. thyssenkrupp, Dortmund. https://ucpcdn.thyssenkrupp.com/_legacy/UCPthyssenkruppBAISMicrositePowertoX/assets/files/power-to-x/hydrogen-brochure.pdf (15.02.2021).
- thyssenkrupp (2021): Green ammonia | Power-to-X | ThyssenKrupp. In: *Industrial Solutions*. <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/power-to-x/en/green-ammonia> (15.02.2021).
- thyssenkrupp, I. S. (2018b): Propylene Oxide The Evonik-uhde HPO rechnology: Innovative, Proftable, Clean. <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/chemical-plants-and-processes/hppo> (09.03.2021).
- thyssenkrupp nucera (2023): HCl Electrolysis Chlorine recovery for greater sustainability. thyssenkrupp nucera. <https://thyssenkrupp-nucera.com/wp-content/uploads/2023/03/HCl-Brochure-thyssenkrupp-nucera.pdf> (14.06.2023).
- Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z. (2015): Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. In: *ACS Catalysis*. Vol. 5, No. 3, S. 1922–1938 DOI: [10.1021/acscatal.5b00007](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007).
- Timmerberg, S.; Kaltschmitt, M.; Finkbeiner, M. (2020): Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs. In: *Energy Conversion and Management: X*. Vol. 7, S. 100043 DOI: [10.1016/j.ecmx.2020.100043](https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100043).
- Tinge, J.; Groothaert, M.; op het Veld, H.; Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; Moran, W. C. (2018): Caprolactam. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. S. 1–31 DOI: [10.1002/14356007.a05_031.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a05_031.pub3).
- Torres Galvis, H. M.; de Jong, K. P. (2013): Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review. In: *ACS Catalysis*. American Chemical Society. Vol. 3, No. 9, S. 2130–2149 DOI: [10.1021/cs4003436](https://doi.org/10.1021/cs4003436).
- Transparency Market Research (2020): Dimethyl Carbonate Market. In: *Transparency Market Research*. <https://www.transparencymarketresearch.com/dimethyl-carbonate-market.html> (12.05.2022).
- Treger, Y. A.; Rozanov, V. N.; Sokolova, S. V.; Murasheva, O. P. (2014): Proceeding of ethylene and propylene from natural gas via the intermediate synthesis of methyl chloride and its subsequent catalytic pyrolysis. In: *Kataliz v promyshlennosti*. Vol. 0, No. 3, S. 15–20.
- Tripodi, A.; Conte, F.; Rossetti, I. (2021): Process Intensification for Ammonia Synthesis in Multibed Reactors with Fe-Wustite and Ru/C Catalysts. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 60, No. 2, S. 908–915 DOI: [10.1021/acs.iecr.0c05350](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05350).
- Tullo, A. H. (2019): McDermott buys Siluria for oxidative methane-coupling technology. In: *Chemical & Engineering News*. <https://cen.acs.org/business/petrochemicals/McDermott-buys-Siluria-oxidative-methane/97/i32> (17.11.2021).

- Tullo, A. H. (2021): Is ammonia the fuel of the future? In: *Chemical & Engineering News*. <https://cen.acs.org/business/petrochemicals/ammonia-fuel-future/99/i8> (31.01.2022).
- Tullo, A. H. (2022): Firms partner for hydrogen to Japan. In: *Chemical & Engineering News*. <https://cen.acs.org/energy/hydrogen-power/Firms-partner-hydrogen-Japan/100/i21> (14.09.2023).
- Tundo, P.; He, L.-N.; Lokteva, E.; Mota, C. (Hrsg.) (2016): *Chemistry Beyond Chlorine*. Springer International Publishing, Cham. DOI: 10.1007/978-3-319-30073-3.
- Tundo, P.; Rossi, L.; Loris, A. (2005): Dimethyl Carbonate as an Ambident Electrophile. In: *The Journal of Organic Chemistry*. American Chemical Society. Vol. 70, No. 6, S. 2219–2224 DOI: 10.1021/jo048532b.
- Tuomi, S.; Frilund, C.; Irslinger, A.; Püschel, S. (2022): REDIFUEL Report on the results of the validation test runs in REDIFUEL pilot. VTT, INERATEC, MPI. https://redifuel.eu/wp-content/uploads/2020/05/REDIFUEL_D4.3_Report-on-the-results-of-the-validation-test-runs_FINAL_webversion.pdf (05.04.2023).
- Tursi, A. (2019): A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. In: *Biofuel Research Journal*. Vol. 6, No. 2, S. 962–979 DOI: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.
- UBA (2006): Weiße Biotechnologie – Ökonomische und ökologische Chancen. Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3260.pdf> (13.06.2023).
- UBA (2014): Treibhausgasneutrales Deutschland im Jahr 2050. UBA. S. 348 <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/treibhausgasneutrales-deutschland-im-jahr-2050> (28.10.2020).
- UBA (2019): Wege in eine ressourcenschonende Treibhausgasneutralität - RESCUE. In: *Climate Change 36/2019*. UBA. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/rescue_studie_cc_36-2019_wege_in_eine_ressourcenschonende_treibhausgasneutralitaet.pdf (28.10.2020).
- UBA (2020a): Verpackungsabfälle | Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/verpackungsabfaelle> (22.09.2021).
- UBA (2020b): PFAS Gekommen, um zu bleiben. Schwerpunkt Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/2546/publikationen/uba_sp_pfas_web_0.pdf (27.06.2022).
- UBA (2020c): Biobasierte und biologisch abbaubare Kunststoffe. In: *Umweltbundesamt. Text*, Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/biobasierte-biologisch-abbaubare-kunststoffe> (05.07.2023).
- UBA (2021a): Kunststoffabfälle | Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle> (22.09.2021).
- UBA (2021b): Persönliche Kommunikation - Dr. Julia Vogel, Expertengespräch (Umweltbundesamt). 23.09.2021.
- UBA (2022): Stromverbrauch. In: *Umweltbundesamt. Text*, Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/stromverbrauch> (31.01.2023).
- UmweltDialog (2016): Versalzung schadet Menschen und Gewässern. <https://www.umweltdialog.de/de/umwelt/biodiversitaet/2016/Versalzung-schadet-Menschen-und-Gewaessern.php> (20.10.2021).
- USDRIIVE (2013): Hydrogen Delivery Technical Team Roadmap. United States Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability. https://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/hdttd_roadmap_june2013.pdf (22.12.2022).

USGS (2021a): Platinum-Group Metals, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. United States Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-platinum.pdf> (10.03.2022).

USGS (2021b): Platinum-Group Metals Statistics and Information. In: *National Minerals Information Center*. Professional Paper <https://www.usgs.gov/centers/nmic/platinum-group-metals-statistics-and-information> (10.03.2022).

Valderrama, C. (2015): Ion-Exchange Membranes in Chlor-Alkali Process. In: E. DRIOLI / L. GIORNO: *Encyclopedia of Membranes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. S. 1–4 DOI: 10.1007/978-3-642-40872-4_2121-1.

Valente, A.; Iribarren, D.; Dufour, J. (2017): New technologies and strategies for fuel cells and hydrogen technologies in the phase of recycling and dismantling. D3.1 New end-of-life technologies applicable to FCH products. HyTechCycling. <http://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/d3-1-report-on-new-recycling-technologies-applied-to-fch-products.pdf> (02.03.2022).

Valente, A.; Martín-Gamboa, M.; Iribarren, D.; Dufour, J. (2016): New technologies and strategies for fuel cells and hydrogen technologies in the phase of recycling and dismantling. D2.2 Existing end-of-life technologies applicable to FCH products. HyTechCycling. <http://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/d2-2-report-on-existing-recycling-technologies-applicable-to-fch-products.pdf> (02.03.2022).

Van Geem, K.; Kusenbergh, M. (2021): Challenges and Opportunities for Plastic Waste Pyrolysis Oils As Steam Cracking Feedstock (Abstract). AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety. <https://www.aiche.org/academy/conferences/aiche-spring-meeting-and-global-congress-on-process-safety/2021/proceeding/paper/41a-challenges-and-opportunities-plastic-waste-pyrolysis-oils-steam-cracking-feedstock> (21.09.2021).

Varela, C.; Mostafa, M.; Zondervan, E. (2021): Modeling alkaline water electrolysis for power-to-x applications: A scheduling approach. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 46, No. 14, S. 9303–9313 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.111.

VärmlandsMetanol AB (2017): World's first Commercial Scale Biomethanol Plant in Hagfors SWEDEN. VärmlandsMetanol AB. http://www.varmlandsmetanol.se/dokument/History_2017.pdf (09.02.2022).

Vatopoulos, K.; Tzimas, E. (2012): Assessment of CO₂ capture technologies in cement manufacturing process. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 32, S. 251–261 DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.03.013.

Vázquez, F. V.; Koponen, J.; Ruuskanen, V.; Bajamundi, C.; Kosonen, A.; Simell, P.; Ahola, J.; Frilund, C.; Elfving, J.; Reinikainen, M.; Heikkinen, N.; Kauppinen, J.; Piermartini, P. (2018): Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept. In: *Journal of CO₂ Utilization*. Vol. 28, S. 235–246 DOI: 10.1016/j.jcou.2018.09.026.

VCI (2019): Rohstoffbasis der Chemieindustrie. VCI. S. 2 <https://www.bayerische-chemieverbaende.de/wp-content/uploads/sites/4/2019/09/daten-fakten-rohstoffbasis-chemieindustrie-3.pdf> (12.10.2021).

VCI (2020): Chemiewirtschaft in Zahlen 2020. Verband der Chemischen Industrie e. V. S. 177 <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chemiewirtschaft-in-zahlen-print.pdf>.

VCI (2022a): Daten und Fakten Energiestatistik. Verbund der chemischen Industrie e.V. <https://www.vci.de/ergaenzende-downloads/energiestatistik-2022.pdf> (04.04.2022).

VCI (2022b): Branchenporträt - Daten und Fakten im Überblick. Verband der Chemischen Industrie e. V. <https://www.vci.de/ergaenzende-downloads/branchenportraet-2022.pdf> (05.07.2023).

Verleysen, K.; Parente, A.; Contino, F. (2021): How sensitive is a dynamic ammonia synthesis process? Global sensitivity analysis of a dynamic Haber-Bosch process (for flexible seasonal energy storage). In: *Energy*. Vol. 232, S. 121016 DOI: 10.1016/j.energy.2021.121016.

- Verma, S.; Hamasaki, Y.; Kim, C.; Huang, W.; Lu, S.; Jhong, H.-R. M.; Gewirth, A. A.; Fujigaya, T.; Nakashima, N.; Kenis, P. J. A. (2018): Insights into the Low Overpotential Electroreduction of CO₂ to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer. In: *ACS Energy Letters*. American Chemical Society. Vol. 3, No. 1, S. 193–198 DOI: [10.1021/acseenergylett.7b01096](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01096).
- Vermaak, L.; Neomagus, H. W. J. P.; Bessarabov, D. G. (2021): Hydrogen Separation and Purification from Various Gas Mixtures by Means of Electrochemical Membrane Technology in the Temperature Range 100–160 °C. In: *Membranes*. Vol. 11, No. 4, S. 282 DOI: [10.3390/membranes11040282](https://doi.org/10.3390/membranes11040282).
- Vermeiren, W.; Bouvart, F.; Dubut, N. (2014): US8889933B2. Process for the steamcracking of bio-naphtha produced from complex mixtures of natural occurring fats and oils. <https://patents.google.com/patent/US8889933B2/en?q=US8889933B2> (08.09.2021).
- Vermeiren, W.; Gyseghem, N. V. (2014): US8648224B2. Process for the production of bio-naphtha from complex mixtures of natural occurring fats and oils. <https://patents.google.com/patent/US8648224B2/en?q=US8648224B2> (08.09.2021).
- Viebahn, P.; Horst, J.; Scholz, A.; Zelt, O. (2018): Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft. Wuppertal Institut, ISI, IZES. S. 58 https://epub.wupperinst.org/frontdoor/deliver/index/docId/7062/file/7062_CO2-Abtrennung.pdf (24.02.2021).
- Villa Zaragoza, A. (2017): A Framework for Environmental Impact Assessment of Carbon Dioxide Utilisation Processes. *phd*, University of Sheffield.
- Vogel, J. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Dr. Julia Vogel (Umweltbundesamt) 07.11.2022.
- Voll, M.; Kleinschmit, P. (2010): Carbon, 6. Carbon Black. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. DOI: [10.1002/14356007.n05_n05](https://doi.org/10.1002/14356007.n05_n05).
- Vollmer, I.; Jenks, M. J. F.; Roelands, M. C. P.; White, R. J.; Harmelen, T. van; Wild, P. de; Laan, G. P. van der; Meirer, F.; Keurentjes, J. T. F.; Weckhuysen, B. M. (2020): Die nächste Generation des Recyclings – neues Leben für Kunststoffmüll. In: *Angewandte Chemie*. Vol. 132, No. 36, S. 15524–15548 DOI: [10.1002/ange.201915651](https://doi.org/10.1002/ange.201915651).
- Vora, B. V.; Pujado, P. R. (2008): US7317133B2. Process for enhanced olefin production. <https://patents.google.com/patent/US7317133B2/en> (07.09.2021).
- WACKER (2016a): WACKER Chemie AG Sustainability Report 2015/16 Integrated Production. In: *Wacker Chemie AG Sustainability Report 2015/2016*. <https://reports.wacker.com/2016/sustainability-report/products-safety/integrated-production.html> (09.11.2021).
- WACKER (2016b): POLYSILICIUM VON WACKER – DAMIT AUS SONNE STROM WIRD. WACKER AG. S. 16 <https://www.wacker.com/h/de-de/medias/7416-DE.pdf> (28.06.2022).
- Wagner, J.; Steinmetzer, S.; Theophil, L.; Strues, A.-S.; Kösegi, N.; Hoyer, S. (2022): Evaluation der Erfassung und Verwertung ausgewählter Abfallströme zur Fortentwicklung der Kreislaufwirtschaft. TEXTE | 31/2022 Umweltbundesamt. S. 445 https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/texte_31-2022_evaluation_der_erfassung_und_verwertung_ausgewaehelter_abfallstroeme_zur_fortentwicklung_der_kreislaufwirtschaft.pdf (30.05.2022).
- Wang, D.; Chu, J.; Liu, Y.; Li, J.; Xue, T.; Wang, W.; Qi, T. (2013): Novel Process for Titanium Dioxide Production from Titanium Slag: NaOH-KOH Binary Molten Salt Roasting and Water Leaching. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 52, No. 45, S. 15756–15762 DOI: [10.1021/ie400701g](https://doi.org/10.1021/ie400701g).
- Wang, H.; Hodgson, J.; Shrestha, T. B.; Thapa, P. S.; Moore, D.; Wu, X.; Ikenberry, M.; Troyer, D. L.; Wang, D.; Hohn, K. L.; Bossmann, S. H. (2014): Carbon dioxide hydrogenation to aromatic hydrocarbons by using an

iron/iron oxide nanocatalyst. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology*. Vol. 5, S. 760–769 DOI: 10.3762/bjnano.5.88.

Wang, J. (2020): AEM Wasserelektrolyse: Wie funktioniert das eigentlich? In: *Enapter*. <https://www.enapter.com/de/newsroom/aem-water-electrolysis-how-it-works> (24.02.2022).

Wang, L.; Liu, Y.; Xie, W.; Zhang, H.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu, P. (2007a): Highly efficient and selective production of epichlorohydrin through epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide over Ti-MWW catalysts. In: *Journal of Catalysis*. Vol. 246, No. 1, S. 205–214 DOI: 10.1016/j.jcat.2006.12.003.

Wang, M.; Wang, H.; Zhao, N.; Wei; Sun, Y. (2007b): High-Yield Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol Using a Catalytic Distillation Process. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 46, No. 9, S. 2683–2687 DOI: 10.1021/ie061101u.

Wang, M.; Zhao, N.; Wei; Sun, Y. (2005): Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over ZnO. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 44, No. 19, S. 7596–7599 DOI: 10.1021/ie0504553.

Wang, M.; Zhou, J.; Mao, G.; Zheng, X. (2012): Synthesis of TS-1 from an Inorganic Reactant System and Its Catalytic Properties for Allyl Chloride Epoxidation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 51, No. 39, S. 12730–12738 DOI: 10.1021/ie202524t.

Wang, M.-Y.; Wang, H.-B.; Qu, Q.-H.; He, L.-N. (2016): Industrial Production of Dimethyl Carbonate from CO₂ in China. In: P. TUNDO; / L.-N. HE; / E. LOKTEVA; / C. MOTÁ: *Chemistry Beyond Chlorine*. Springer International Publishing, Cham. S. 387–411 DOI: 10.1007/978-3-319-30073-3_14.

Wang, S.; Wang, J.; Jia, Y.; Ding, C.; Gao, P.; Li, Y.; Wang, M.; Zhang, K.; Meng, Y. (2021): Tandem catalysts for the conversion of methanol to aromatics with excellent selectivity and stability. In: *New Journal of Chemistry*. Vol. 45, No. 18, S. 7999–8007 DOI: 10.1039/D1NJ00592H.

Wang, S.-J.; Wong, D. S.-H.; Lim, I. J. Q.; Chen, Y.-T.; Huang, C.-C. (2018): Design and Control of a Novel Plant-Wide Process for Epichlorohydrin Synthesis by Reacting Allyl Chloride with Hydrogen Peroxide. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 57, No. 20, S. 6926–6936 DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04617.

Wang, Y.; Kazumi, S.; Gao, W.; Gao, X.; Li, H.; Guo, X.; Yoneyama, Y.; Yang, G.; Tsubaki, N. (2020): Direct conversion of CO₂ to aromatics with high yield via a modified Fischer-Tropsch synthesis pathway. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 269, S. 118792 DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118792.

Warrick, E. L.; Pierce, O. R.; Polmanteer, K. E.; Saam, J. C. (1979): Silicone Elastomer Developments 1967–1977. In: *Rubber Chemistry and Technology*. Vol. 52, No. 3, S. 437–525 DOI: 10.5254/1.3535229.

Warwick, N.; Griffiths, P.; Keeble, J.; Archibald, A.; Pyle, J.; Shine, K. (2022): Atmospheric implications of increased Hydrogen use. University of Cambridge and NCAS, University of Reading. S. 75 https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/1067144/atmospheric-implications-of-increased-hydrogen-use.pdf (14.04.2022).

wastefront (2021): Sunderland to host „UK’s greenest“ waste tyre recycling plant. In: *wastefront*. <https://wastefront.com/portfolio/sunderland-site-construction> (15.12.2021).

wdk (2020): Recyclingquote bei Altreifen steigt auf neues Rekordhoch – Beleg für eine funktionierende Kreislaufwirtschaft. In: *Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V.* <https://www.wdk.de/altreifenzahlen-2019/> (22.11.2021).

Weber, J. L.; Martínez del Monte, D.; Beerthuis, R.; Dufour, J.; Martos, C.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E. (2021): Conversion of synthesis gas to aromatics at medium temperature with a fischer tropsch and ZSM-5 dual

catalyst bed. In: *Catalysis Today*. Contributions from the 12th Natural Gas Conversion Symposium Vol. 369, S. 175–183 DOI: [10.1016/j.cattod.2020.05.016](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.016).

Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kluszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R.-J.; Orzesek, H.; Pirkl, H.-G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M. (2001): Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. In: *Applied Catalysis A: General*. Hoelderich Special Issue Vol. 221, No. 1, S. 303–335 DOI: [10.1016/S0926-860X\(01\)00910-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00910-3).

Weibold (2021): Standard terminology on recovered Carbon Black published by ASTM International. In: *Weibold*. <https://www.weibold.com/standard-terminology-on-recovered-carbon-black-published-by-astm-international> (05.06.2023).

Welch, V. A.; Fallon, K. J.; Gelbke, H.-P. (2005): Ethylbenzene. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a10_035.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a10_035.pub2).

Wen, D.; Liu, Q.; Fei, Z.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Chen, X.; Tang, J.; Cui, M.; Qiao, X. (2018): Organosilane-Assisted Synthesis of Hierarchical Porous ZSM-5 Zeolite as a Durable Catalyst for Light-Olefins Production from Chloromethane. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Vol. 57, No. 2, S. 446–455 DOI: [10.1021/acs.iecr.7b02332](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02332).

WGC BREF (2023): Best available techniques (BAT) reference document for common waste gas management and treatment systems in the chemical sector. Publications Office, LU. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/220326> (19.06.2023).

Wijayasekera, S. C.; Hewage, K.; Siddiqui, O.; Hettiaratchi, P.; Sadiq, R. (2022): Waste-to-hydrogen technologies: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 47, No. 9, S. 5842–5870 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2021.11.226](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.226).

Wolf, E. (2022): Persönliche Kommunikation - Expertengespräch, Erik Wolf (Siemens Energy) 29.03.2022.

Wongpiyabovorn, O.; Hart, C.; Crespi, J. M. (2022): Fertilizer Markets: The Clash between Energy, Ag, Weather, Profits, and Policy. Center for Agricultural and Rural Development (CARD) at Iowa State University. https://www.card.iastate.edu/ag_policy_review/pdf/winter-2022.pdf (31.03.2022).

Wood, R. A.; Boardman, R. D.; Patterson, M. W.; Mills, P. M. (2010): HTGR-Integrated Hydrogen Production via Steam Methane Reforming (SMR) Process Analysis. Idaho National Laboratory. [https://art.inl.gov/NGNP/INL%20Documents/Year%202010/HTGR-Integrated%20Hydrogen%20Production%20via%20Steam%20Methane%20Reforming%20\(SMR\)%20Process%20Analysis%20rev%200.pdf](https://art.inl.gov/NGNP/INL%20Documents/Year%202010/HTGR-Integrated%20Hydrogen%20Production%20via%20Steam%20Methane%20Reforming%20(SMR)%20Process%20Analysis%20rev%200.pdf) (21.03.2022).

Worrell, E.; Phylipsen, D.; Einstein, D.; Martin, N. (2000): Energy use and energy intensity of the U.S. chemical industry. S. LBNL--44314, 773773 DOI: [10.2172/773773](https://doi.org/10.2172/773773) <http://www.osti.gov/servlets/purl/773773-UFjL87/webviewable/> (15.09.2021).

Wulf, C.; Reuß, M.; Grube, T.; Zapp, P.; Robinius, M.; Hake, J.-F.; Stolten, D. (2018): Life Cycle Assessment of hydrogen transport and distribution options. In: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 199, S. 431–443 DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.07.180](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.180).

Wulf, C.; Zapp, P. (2018): Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. HYdrogen POver THEoretical and Engineering Solutions – International Symposium (Hypothesis XII) Vol. 43, No. 26, S. 11884–11895 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.01.198](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.198).

WWF (2018): CO2 as a raw material — good for the climate? WWF's position on Carbon Capture and Utilization (CCU). In: WWF. WWF. DOI: [10.1038/nclimate3231](https://doi.org/10.1038/nclimate3231) <https://www.wwf.de/fileadmin/fm-wwf/Publikationen-PDF/WWF-Germany-CCU-Position-Paper-engl.pdf> (28.10.2020).

- Xiang, D.; Yang, S.; Qian, Y. (2016): Techno-economic analysis and comparison of coal based olefins processes. In: *Energy Conversion and Management*. Vol. 110, S. 33–41 DOI: [10.1016/j.enconman.2015.12.011](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.12.011).
- Xu, T.; Liu, H.; Zhao, Q.; Cen, S.; Du, L.; Tang, Q. (2019): Conversion of chloromethane to propylene over fluoride-treated H-ZSM-35 zeolite catalysts. In: *Catalysis Communications*. Vol. 119, S. 96–100 DOI: [10.1016/j.catcom.2018.10.029](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.10.029).
- Xu, X.; Liu, Y.; Zhang, F.; Di, W.; Zhang, Y. (2017): Clean coal technologies in China based on methanol platform. In: *Catalysis Today*. Vol. 298 DOI: [10.1016/j.cattod.2017.05.070](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.070).
- Xu, Y.; Liu, D.; Liu, X. (2018): Conversion of syngas toward aromatics over hybrid Fe-based Fischer-Tropsch catalysts and HZSM-5 zeolites. In: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 552, S. 168–183 DOI: [10.1016/j.apcata.2018.01.012](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.012).
- Xue, T.; Wang, L.; Qi, T.; Chu, J.; Qu, J.; Liu, C. (2009): Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. In: *Hydrometallurgy*. Vol. 95, No. 1–2, S. 22–27 DOI: [10.1016/j.hydromet.2008.04.004](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.004).
- Yan, W.; Zhang, G.; Wang, J.; Liu, M.; Sun, Y.; Zhou, Z.; Zhang, W.; Zhang, S.; Xu, X.; Shen, J.; Jin, X. (2020): Recent Progress in Adipic Acid Synthesis Over Heterogeneous Catalysts. In: *Frontiers in Chemistry*. Vol. 8 DOI: [10.3389/fchem.2020.00185](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00185).
- Yang, J.; Liu, J.; Neumann, H.; Franke, R.; Jackstell, R.; Beller, M. (2019): Direct synthesis of adipic acid esters via palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes. In: *Science*. American Association for the Advancement of Science. Vol. 366, No. 6472, S. 1514–1517 DOI: [10.1126/science.aaz1293](https://doi.org/10.1126/science.aaz1293).
- Yara (2023): Yara treibt die Wasserstoffwirtschaft in Deutschland voran. In: *Yara Deutschland*. <https://www.yara.de/news-veranstaltungen/news/yara-treibt-wasserstoffwirtschaft-voran/> (05.06.2023).
- Ye, M.; Tian, P.; Liu, Z. (2021): DMTO: A Sustainable Methanol-to-Olefins Technology. In: *Engineering*. Vol. 7, No. 1, S. 17–21 DOI: [10.1016/j.eng.2020.12.001](https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.12.001).
- Yu, L.-P.; Wu, F.-Q.; Chen, G.-Q. (2019): Next-Generation Industrial Biotechnology-Transforming the Current Industrial Biotechnology into Competitive Processes. In: *Biotechnology Journal*. Vol. 14, No. 9, S. 1800437 DOI: [10.1002/biot.201800437](https://doi.org/10.1002/biot.201800437).
- Zaby, G. D.; Judat, H. D.; Humburger, S. D.; Vos, S. D.; Eckermann, R.-W. (1989): DE3736988C1. Process for the continuous production of organic mono- and polyisocyanates. <https://data.epo.org/publication-server/document?iDocId=759393&iFormat=0> (18.05.2021).
- ZARE (2020): Altreifenverwertung & Altreifenrecycling in Deutschland. In: *ZARE - Die Initiative für zertifizierte Altreifenentsorger*. <https://zertifizierte-altreifenentsorger.de/nachhaltige-altreifenentsorgung/altreifenverwertung-in-deutschland/> (22.11.2021).
- Zavvalova, U.; Holena, M.; Schlögl, R.; Baerns, M. (2011): Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts. In: *ChemCatChem*. Vol. 3, No. 12, S. 1935–1947 DOI: [10.1002/cctc.201100186](https://doi.org/10.1002/cctc.201100186).
- Zhang, H.; Wang, L.; Van herle, J.; Maréchal, F.; Desideri, U. (2020): Techno-economic comparison of green ammonia production processes. In: *Applied Energy*. Vol. 259, S. 114135 DOI: [10.1016/j.apenergy.2019.114135](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114135).
- Zhang, P.; Tan, L.; Yang, G.; Tsubaki, N. (2017): One-pass selective conversion of syngas to para-xylene. In: *Chemical Science*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 8, No. 12, S. 7941–7946 DOI: [10.1039/C7SC03427J](https://doi.org/10.1039/C7SC03427J).
- Zhang, W.; Zhu, Z.; Cheng, C. Y. (2011): A literature review of titanium metallurgical processes. In: *Hydrometallurgy*. Vol. 108, No. 3, S. 177–188 DOI: [10.1016/j.hydromet.2011.04.005](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005).
- Zhao, B.; Zhai, P.; Wang, P.; Li, J.; Li, T.; Peng, M.; Zhao, M.; Hu, G.; Yang, Y.; Li, Y.-W.; Zhang, Q.; Fan, W.; Ma, D. (2017): Direct Transformation of Syngas to Aromatics over Na-Zn-Fe₅C₂ and Hierarchical HZSM-5 Tandem Catalysts. In: *Chem*. Vol. 3, No. 2, S. 323–333 DOI: [10.1016/j.chempr.2017.06.017](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.06.017).

Zhao, G.; Kraglund, M. R.; Frandsen, H. L.; Wulff, A. C.; Jensen, S. H.; Chen, M.; Graves, C. R. (2020a): Life cycle assessment of H₂O electrolysis technologies. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 45, No. 43, S. 23765–23781 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.05.282](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.282).

Zhao, J.; Shi, R.; Li, Z.; Zhou, C.; Zhang, T. (2020b): How to make use of methanol in green catalytic hydrogen production? In: *Nano Select*. Vol. 1, No. 1, S. 12–29 DOI: [10.1002/nano.202000010](https://doi.org/10.1002/nano.202000010).

Zhao, Z.; Jiang, J.; Wang, F. (2021): An economic analysis of twenty light olefin production pathways. In: *Journal of Energy Chemistry*. Vol. 56, S. 193–202 DOI: [10.1016/j.jechem.2020.04.021](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.021).

Zhong, L.; Yu, F.; An, Y.; Zhao, Y.; Sun, Y.; Li, Z.; Lin, T.; Lin, Y.; Qi, X.; Dai, Y.; Gu, L.; Hu, J.; Jin, S.; Shen, Q.; Wang, H. (2016): Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas. In: *Nature*. Vol. 538, No. 7623, S. 84–87 DOI: [10.1038/nature19786](https://doi.org/10.1038/nature19786).

Zhu, Y.; Tjokro Rahardjo, S. A.; Valkenburt, C.; Snowden-Swan, L. J.; Jones, S. B.; Machinal, M. A. (2011): Techno-economic Analysis for the Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels. S. PNNL-19009, 1128665 DOI: [10.2172/1128665](https://doi.org/10.2172/1128665) <http://www.osti.gov/servlets/purl/1128665/> (11.10.2021).

Zimmermann, H.; Walzl, R. (2009): Ethylene. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: [10.1002/14356007.a10_045.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a10_045.pub3).

Zong, B.; Sun, B.; Cheng, S.; Mu, X.; Yang, K.; Zhao, J.; Zhang, X.; Wu, W. (2017): Green Production Technology of the Monomer of Nylon-6: Caprolactam. In: *Engineering*. Vol. 3, No. 3, S. 379–384 DOI: [10.1016/J.ENG.2017.03.003](https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.003).

A Anhang – Weitere Publikationen und Techniken

A.1 ICCA – Enabling The Future

Die hier bereits mehrfach zitierte Studie „Enabling the Future“ (ICCA 2019) liefert einen Einblick in viele alternative Techniken zur Herstellung von Chemikalien auf verschiedenen Ebenen. Darunter befinden sich die Nutzung von CO₂ und von Biomasse, die Anwendung von Power-to-X-Verfahren sowie Katalyse- und Separationstechniken. In der ICCA Studie wurden allerdings nicht nur die fünf hier genannten Techniken betrachtet, sondern insgesamt 17 Techniken, die in fünf verschiedene Sektoren gegliedert wurden:

- ▶ Energieerzeugung und -speicherung
- ▶ Industrie und Produktion
- ▶ Mobilität und Transport
- ▶ Nährstoffversorgung und Landwirtschaft
- ▶ Bauen und Wohnen

Die 17 Techniken stehen wiederum für einen kleinen Teil von insgesamt 137 Techniken, die im Zuge der ICCA Studie zur Auswahl aus einem Pool von über 1.000 Vorschlägen in 17 Clustern standen. Die Auswahl erfolgte anhand von Kriterien zur Einsatzrate, der Umsetzbarkeit und der Auswirkungen auf die globale Reduktion von Treibhausgasen. Einige dieser 137 Techniken, die nicht in der ICCA Studie betrachtet wurden, kamen bereits an anderen Stellen innerhalb dieser Arbeit vor. Andere dieser Techniken wurden bislang nicht erwähnt. Aus diesem Grund ist im Folgenden eine Aufzählung aller in (ICCA 2019) und für diese Studie relevanten Techniken gegeben:

- ▶ **Alternative Energieerzeugung**
 - Bleifreie Perowskit-Solarzellen
 - Methanol-Wirtschaft
 - Organische Photovoltaik
 - Perowskit-Tandem-Solarzellen
 - Quantenpunkt-Solarzellen
 - Superhydrophobe Beschichtungen für Windkraftanlagen
- ▶ **Batterien**
 - Superkondensatoren auf Graphenbasis
 - Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien
 - Metall-Luft-Batterien
 - Natrium-basierte Batterien
 - Festkörper-Batterien

► **Biologisch abbaubare Produkte**

- Biobasierte abbaubare Kunststoffe aus nicht essbaren Pflanzen oder Zucker
- Essbare Verpackungen

► **Biotreibstoffe**

- Alternative Kraftstoffe für die Schifffahrt
- Bioethanol / Biomethanol / Biomethan
- Biokraftstoffe für Flugzeuge

► **Biomasse als Feedstock**

- Kunststoff auf Algenbasis
- Aromaten aus Lignin
- Biobasiertes Polyhydroxyalkanoat (PHA) aus Zuckerrübenabfällen
- Biobasierte Kunststoffe aus Agavenabfällen
- Biobasierte Kunststoffe aus erneuerbarem Isoalkan-Öl
- Biobasierte Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen
- Biobasierte Polymere aus Itaconsäure
- Biobasiertes Polyethylenterephthalat (PET)
- Biobasierte Bernsteinsäure
- Biomasse zu Flüssigkeit
- Bionylon
- Biokunststoffe aus Ligninabfällen
- Glycerin-Verwertung
- Verbesserte Biokraftstoff-Rohstoffe
- Mikroalgen
- Polyolefin-Verbundwerkstoffe auf Sojabasis
- Diesel und Naphtha auf Holzbasis

► **CO₂-Abscheidung und Speicherung (engl. carbon capture and storage, CCS)**

- Abscheidung aus der Umgebungsluft
- Biokohle
- Bioenergie-gekoppelte Kohlenstoffabscheidung (BECCS)
- Enzymatische CO₂-Fixierung

- Geothermische Energie mit direkter Kohlenstoffabscheidung
- Hybrid-Membranen
- Metallorganische Gerüste (MOFs)
- Mikroporöses Kupfersilikat zur Kohlenstoffabscheidung
- Mineralische Sequestrierung
- Nano-Schwämme
- ▶ **CO₂-Abscheidung und Nutzung (engl. carbon capture and utilization, CCU)**
 - Acrylsäurederivate aus CO₂ und Ethylen
 - Luft zu Methanol
 - Künstliche Photosynthese
 - Künstliche Bäume
 - CO₂ zu Monoethylenglykol
 - CCU-Kunststoffe: Luft-Kohlenstoff
 - Elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid zu Ethylen
 - Geothermische erneuerbare Methanolanlage
 - Hydrierung von Kohlendioxid zu Formaldehyd
 - Membranen für die thermochemische Reduktion von CO₂
 - Skalierbare CO₂-zu-Oxygenat-Produktion
 - Symbiose mit der Stahlherstellung
- ▶ **Wasserstoffproduktion**
 - Biowasserstoff
 - Biosynthetische Wasserspaltung
 - Wasserstoff aus Biogas
 - Wasserstoff-Brennstoffzellen für Flugzeuge
 - Verfahren zur Wasserstofferzeugung
 - Photokatalytische Wasserspaltung
 - Photoelektrochemische Wasserspaltung
 - Dampfreformierung mit Kohlenstoffabscheidung
- ▶ **Kohlenstoffarme Produkte**
 - Ethanol zu Olefinen

- Kohlenstoffarmer Zement
- Niedertemperatur-Detergentien
- Methanol zu Olefinen
- ▶ **Neue katalytische Prozesse**
 - Ethanol zu BTX
 - Direkte Methankonversion
 - HPPO-Prozess für Propylenoxid
 - Olefine aus katalytischem Cracking von Naphtha
- ▶ **Prozesseffizienz**
 - Erweiterte Steuerung und Optimierung
 - Fortschrittliche Wärmeintegration
 - Ionische Flüssigkeiten für die Biomasseverarbeitung
 - Niedertemperatur-/Niederdruck-Ammoniaksynthese
 - Mechanochemische Synthese
 - Reduziertes Abfackeln von Gasen
 - Urease-Inhibitoren
- ▶ **Abfall zu Chemikalien**
 - Alkalische Feststoffabfälle zur Kohlenstoffmineralisierung und -verwertung
 - Biokraftstoff aus Kaffeeabfällen
 - Ruß aus Altreifen
 - Chemisches Recycling von Kunststoffabfällen
 - Kommunale Feststoffabfälle (insb. Restbrennstoffe) zu Harnstoff
 - Verwertung von Palmölabfällen
 - PVC-Verwertung
 - Restmüll zu Methanol
 - Abfälle von Kaffeemehl zu Biodiesel
 - Abfälle von Polyolefinen zu Kraftstoff oder Chemikalien

A.2 IUPAC – Ten Chemical Innovations

Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) hat 2019 eine Publikation mit dem Titel "Ten Chemical Innovations That Will Change Our World", zu Deutsch: Zehn chemische Erfindungen, die unsere Welt verändern werden, veröffentlicht (Gomollón-bel 2019). Darin wird ein Blick auf zehn Techniken geworfen, die potenziell zu Durchbrüchen in der Chemie innerhalb des 21. Jahrhunderts und zu mehr Nachhaltigkeit führen können. Ausgewählt wurden diese Techniken von einem Expertengremium, das aus einer Reihe von eingesendeten Publikationen wählen konnte. Dabei handelt es sich um Techniken, die in ihrem Reifegrad zwischen dem Laborstadium und kommerziellen Projekten stehen. Unabhängig von der für diese Studie mögliche Relevanz der Techniken, werden diese hier kurz beschrieben:

► **Nanopestizide**

Mit dem weiteren Bevölkerungswachstum wird es immer wichtiger eine zuverlässige Nahrungsmittelproduktion sicherzustellen und gleichzeitig Umweltwirkungen durch intensive Landwirtschaft, Wasserverbrauch sowie den Einsatz von Düngemitteln und Chemikalien zur Schädlingsbekämpfung zu minimieren. Nanopestizide könnten ein Weg sein, Risiken wie Kontamination, Bioakkumulation und verstärkte Resistenzen der Schädlinge gegenüber herkömmlichen Pestiziden zu verringern. Bisher sind die Erfolge noch sehr gering und eine genaue Abwägung der Vorteile und Risiken muss im Einzelfall vorgenommen werden.

► **Enantioselektive Organokatalyse**

Organokatalysatoren stellen einen eleganten Zugang zu Reaktionen ohne die Beteiligung von Edelmetallen dar. Sie sind deutlich günstiger und einfacher zu handhaben und daher leicht zugänglich für junge Forschende. Anfängliche Probleme des hohen Katalysatorbedarfs und der schlechten Recycelbarkeit werden zunehmend gelöst, beispielsweise durch Immobilisation auf Oberflächen. Enantioselektive Reaktionen für die Herstellung von Chemikalien und Pharmazeutika könnten somit bald schon ohne seltene Erden und teure Edelmetalle auskommen.

► **Feststoffbatterien**

Vor allem für die Energiespeicherung stellen Feststoffbatterien eine interessante Lösung dar. Sie sind im Vergleich zu den aktuell gängigen Lithium-Ionen-Batterien deutlich leichter, speichern mehr Energie und funktionieren auch bei hohen Temperaturen gut. Darüber hinaus sind sie nicht entflammbar, was das Risiko von Unfällen bei der Nutzung der Batterien deutlich reduziert. Eine Kombination mit leitfähigen Polymeren ist gut denkbar, allerdings ist noch viel Forschungsarbeit bis zum technischen Durchbruch nötig.

► **Kontinuierliche Verfahren (Flow Chemistry)**

Die Etablierung von kontinuierlichen Verfahren zur Ablösung von Batch-Verfahren ist eine der Techniken, um Risiken bei der Handhabung von Chemikalien zu minimieren und die Produktivität von Verfahren zu erhöhen. Obwohl die Technik noch nicht weit entwickelt ist, wurden bereits Synthesen von Alzheimermedikamenten im Maßstab von 100 kg erprobt (Merck). Auch die Suche nach optimalen Reaktionsbedingungen für neue Synthesen kann durch automatisierte Reaktorsysteme im Durchflussmodus auf weit über 1500 Reaktionen am Tag gesteigert werden (Pfizer).

► **Lösemittelfreie Reaktionen (Reactive Extrusion)**

Reaktionen in Abwesenheit von Lösemitteln sind ein weiteres Forschungsfeld auf dem Weg zu einer nachhaltigen Chemie. Der Ansatz wird auch als Mechanochemie bezeichnet, da Reaktionen durch das Mahlen von Chemikalien in Kugelmøhlen bewerkstelligt werden. Neuere Ansätze nutzen Schraubgewinde, bei denen die Substanzen nicht nur reagieren, sondern in stetigem Fluss weiterbewegt werden. Die Synthese vieler verschiedener Produkte konnte bereits demonstriert werden: Aminosäuren, Hydrazone, Nitrone und Peptide; und auch klassische Reaktionen wie die Suzuki-Kopplung und Reaktionen im Bereich der Click-Chemie waren schon erfolgreich.

► **Metal-Organic Frameworks (MOFs) und poröse Materialien zur Wassergewinnung**

MOFs sind poröse Materialien, welche durch das Vorhandensein von Hohlräumen in der Lage sind selektiv Moleküle zu adsorbieren und zu binden. Eine zufällige Entdeckung zeigte, dass einige MOFs auch Wasser aus Abgasen und folglich aus der Atmosphäre aufnehmen können. Ein Kilogramm des porösen Materials kann aktuell bis zu 2,8 Liter Wasser aus der Luft entziehen – bei einer Luftfeuchtigkeit von nur 20 % und somit zu einer sichereren Trinkwasserversorgung in ariden Gebieten beitragen. Die Energie zur Freisetzung der Wassermoleküle kann aus Sonnenlicht bereitgestellt werden.

► **Gerichtete Evolution von selektiven Enzymen**

Die Forschung zur gerichteten Evolution von Enzymen wurde 2018 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Es ist eine Methode die Funktionen von Enzymen durch Mutationen auf spezielle Reaktionen und Bedarfe anzupassen, ohne die hohe Funktionalität durch künstliche Eingriffe zu verlieren. Dafür werden neben computergestützten Methoden auch Fortschritte im Protein-Engineering, der Gensynthese, Sequenzanalyse und Bioinformatik eingesetzt. Selektive Enzyme können anschließend zur Herstellung von Produkten wie Biokraftstoffen bis hin zu Pharmazeutika genutzt werden.

► **Chemisches Recycling**

Das chemische Recycling ist ein Schlüsselement auf dem Weg zur Kreislaufwirtschaft und der Wiederverwendung von Plastik und Kunststoffen. Einige Polymere wie Polymilchsäure (PLA) und Polyethylenterephthalat (PET) können auf einfachem Wege chemisch und thermisch in ihre monomeren Bausteine zerlegt werden. Bei anderen Polymeren ist dies bisher nicht der Fall. In jüngster Zeit wurden Bakterienstämme entdeckt, welche Enzyme zur Spaltung von Kunststoffen wie PET entwickelt haben. Die Entwicklung von Methoden zum Kunststoffrecycling ist jedoch noch in der Anfangsphase und Anwendungen dementsprechend teuer.

► **Reversible Deaktivierung von Radikal-Polymerisationen (RDRP)**

Die Kontrolle von radikalischen Polymerisationen mittels reversibler Deaktivierung (RDRP) ermöglicht die Synthese von Polymeren mit höchster Präzision. Durch RDRP lassen sich Polymerisations- und Verzweigungsgrade von Polymeren und damit chemische und physikalische Eigenschaften exakt steuern. Mittlerweile sind Methoden entwickelt worden, welche ohne Metalle oder organischen Lösemitteln auskommen (bzw. in Wasser ablaufen), nur durch Licht gesteuert werden und sogar in kontinuierlichen Verfahren betrieben werden können. RDRP-Produkte zählen bereits jetzt zu den weit verbreiteten Polymeren und werden in Zukunft wohl an Bedeutung gewinnen.

► 3D-Biodruck

Die Möglichkeit zum dreidimensionalen Drucken führte in jüngster Zeit zum 3D-Druck von Biomaterialien, Wachstumsfaktoren und lebenden Zellen. Daraus hergestellte künstliche Fasern, Gewebe und Organe könnten die Diagnostik und Behandlung im medizinischen Bereich revolutionieren. Der Chemie kommt die Aufgabe zu, geeignete Farbstoffe und Kontrastmittel (z. B. auf Basis von Gadolinium), chemische Stabilisatoren und Gerüstsubstanzen zu entwickeln. Für Anwendungen in der Transplantation ist vor allem die Kommunikation zwischen den Zellen entscheidend, für die passende Glycolipide und -proteine hergestellt werden müssen, damit das Gewebe nicht vom Körper abgestoßen wird.

B Anhang – Inhalte und Ergebnisse des Abschlussfachgesprächs

Im Rahmen des Projektes wurde ein Abschlussfachgespräch durchgeführt. Das Fachgespräch diente der Präsentation und Evaluation des Projektes. Durch die Teilnahme von Expert*innen wurden die Ergebnisse des Projektes diskutiert und bewertet.

Das Abschlussfachgespräch fand am 01. und 02. September 2022 von 9:00–13:00 Uhr statt.

Während der Veranstaltungen wurden kurze Impulsvorträge zur Einführung in die jeweiligen Themen gegeben und diese anschließend mit den beteiligten Expert*innen diskutiert. Die Ergebnisse der inhaltlichen Diskussionen wurden stichpunktartig dokumentiert.

B.1 Zusammenfassungen der inhaltlichen Diskussionen

Die inhaltlichen Diskussionen des Abschlussfachgesprächs orientierten sich thematisch grob an der Struktur des Berichtsentwurfs. Diskussionsinhalte sind im Folgenden anhand der jeweiligen Themenfelder dargestellt. Zu einzelnen Themenfeldern wurden zusätzliche Umfragen durchgeführt, die Ergebnisse sind jeweils mit aufgeführt.

B.1.1 Wasserstoff (AEL / PEM / HTE)

- ▶ Gibt es Nutzungsmöglichkeiten für Sauerstoff? Ökonomisch sinnvoll ab ca. 100 MW Elektrolyseleistung, wenn Sauerstoffbedarf in der Nähe. Sauerstoff aus Elektrolyse braucht eine Aufbereitung.
- ▶ Weitere potenzielle Nutzungsfelder für Sauerstoff: Verbrennung von grünem Wasserstoff unter Vermeidung von Stickoxiden.
- ▶ Welche kritischen Rohstoffe werden bei der Hochtemperatur-Elektrolyse gesehen? Es gibt hierbei keine Bedenken.
- ▶ Sauerstoffemissionen könnten ein Risiko darstellen. Firmen führen Ausbreitungsrechnungen für Sauerstoff unter dem Aspekt der Anlagensicherheit durch.
- ▶ Kann Brauchwasser aus Industrieanlagen genutzt werden? Wasser muss sehr rein sein, Rückstände werden bei der Aufbereitung lediglich aufkonzentriert.
- ▶ Für die alkalische Elektrolyse gib es inzwischen Stacks mit einer Leistung von 20 MW.
- ▶ Zur Ökonomie: Durch die Skalierung ergeben sich andere Kostenstrukturen, große Anlagen werden sehr viel günstiger. Abflachung der Kosten bei ca. 100 MW. Ökonomie verbessert sich durch Modernisierung der Industrie, Lieferketten etc.
- ▶ Thema Gefahrenpotenziale: Industrie handhabt gefährliche Stoffe sehr gut. Andere Stoffe oft kritischer, z. B. Stickstoff-Unfälle durch hohe Konzentrationen in der Luft (in geschlossenen Räumen).

Tabelle 162: Frage: Welche Technologie zur Wasserstoffherzeugung ist in Zukunft am wichtigsten?

Nennungen (insgesamt 14 Personen)	Wichtigste Technologie in Zukunft	Zweitwichtigste Technologie in Zukunft	Drittwichtigste Technologie in Zukunft
AEL	4	5	3
PEM	3	6	3
HTE	6	2	5
AEM	1	1	1
Methanpyrolyse	-	-	2

AEL = Alkalische Elektrolyse; PEM = Polyelektrolyt-Membran-Elektrolyse; HTE = Hochtemperaturelektrolyse; AEM = Anion-Exchange-Membran-Elektrolyse.

B.1.2 Ammoniak

- ▶ Die Verfügbarkeit und der Preis von Erdgas für konventionelle Ammoniakanlagen sind unsicher. Es besteht hoher Handlungsdruck.
- ▶ Grüner Ammoniak ist ein Drop-In-Produkt und gut integrierbar. Ammoniak wird eher ein Importprodukt sein.
- ▶ Die Produktion von Düngemitteln auf Ammoniak-Basis wird „grau“ bleiben bzw. „blau“ werden.
- ▶ Konventionelle Ammoniakanlagen könnten bestehen bleiben, wenn CO₂ für CCU genutzt wird CO₂ ist ein notwendiges Nebenprodukt.
- ▶ Synthetisches Methan ist als Feedstock nicht energieeffizient.
- ▶ Die Industrie benötigt ein klares Regelwerk mit Fokus auf Kreislauf, u. a. auf CCU als eine Voraussetzung für mehr Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen und gute Basis für Europa als prosperierenden Produktionsstandort.
- ▶ Wie gut ist das Verkaufsargument „grün“? Marktentwicklung: Bedarf für „grünen“ Ammoniak ist da, Preise sind aktuell hoch. Ökonomische Anreize sind aktuell klein, „grün“ kann ein Trend sein. Kunden wollen zukunftssicher handeln. Weitergabe der Kosten ist nur bedingt möglich. Nachfrage nach „grünem“ oder „blauen“ Ammoniak ist nicht stark.
- ▶ Die Gesellschaft sollte insgesamt emotionsfreier auf CCU / CCS schauen. Das drängende Ziel sei CO₂-Neutralität in Bezug auf die Klimaerwärmung. Fossilfreiheit ist eine wichtige Vision aber lange nicht so drängend.

Tabelle 163: Frage: Welches Anwendungsfeld für den Einsatz von grünem Ammoniak ist in Zukunft am wichtigsten?

Nennungen (insgesamt 18 Personen)	Wichtigste Anwendung in Zukunft	Zweitwichtigste Anwendung in Zukunft
Düngemittelherstellung	11	4
Wasserstoffspeicher/-transport	7	8
Kraftstoff (z. B. Schiffe)	-	6

B.1.3 Industrieruß / Recovered Carbon Black (rCB)

- ▶ Problem: Partikelgröße von rCB ist zu groß, kein direkter Ersatz für Industrieruß.
- ▶ Verfahren ist eher ein Downcycling. Mengenpotenziale sind nicht ausreichend für Nutzung in Reifenherstellung. Potenzial ist bereits in anderer Nutzung (energetisch oder stofflich).
- ▶ Industrieruß kann auch aus Eierschalen und Tomatenschalen erzeugt werden (Studien der Universität Ohio 2017).

Tabelle 164: Frage: Wie schätzen Sie die Einsatzfähigkeit von rCB ein?

Nennungen (insgesamt 13 Personen)	Wie schätzen Sie die Einsatzfähigkeit von rCB ein?
Gut einsetzbar	-
Mäßig einsetzbar	4
Nicht einsetzbar	1
Kann ich nicht beurteilen	8

B.1.4 Methanol aus CO₂

- ▶ Chance zur Unabhängigkeit von fossilen Importen, Produktion von „grünen“ Polyolefinen.
- ▶ Direct Air Capture (DAC) als CO₂-Quelle ist aufwendig und ineffizient. Ökonomisch: Methanol aus CO₂ ist noch wesentlich teurer herzustellen als konventionelles Methanol.
- ▶ Mit welchem CO₂ ist Methanol „grün“? Entscheidung auf EU-Ebene gefragt.
- ▶ Kundeninteresse ist da, größter Markt maritim und ggf. in der Petrochemie.

Tabelle 165: Frage: Wie wichtig wird Methanol als Plattformchemikalie in naher Zukunft?

Nennungen (insgesamt 12 Personen)	Wie wichtig wird Methanol als Plattformchemikalie in naher Zukunft?
Sehr wichtig	2
Mittel (teilweise als Plattformchemikalie)	8
Nicht wichtig	-
Kann ich nicht beurteilen	2

B.1.5 Allgemeine Techniken und prozessintegrierte Maßnahmen

- ▶ Biomasse: Um Biomasse wird stark konkurriert, daher wird hier kein Potenzial gesehen. Auch Biomasse kann ökologisch nachteilig sein, z. B. Tropenholz.
- ▶ Lösemittel: Potenzial wird im Automobilbereich genutzt.
- ▶ Power-to-Heat: Industrierwärme ist ein Bereich mit Potenzial. Grüner Strom ist allgemein limitierend.
- ▶ Regulation: Technologieoffenheit bei der Erreichung der ökologischen Ziele bewahren. Beschränkungen behindern die Forschung eher.
- ▶ Allgemeine Frage: Was sind die besten Wege für den Standort Europa, die nicht fossil sind? Es gibt jedoch keinen „einen“ besten Weg. Die Industrie und Wirtschaft sollten mitbestimmen. Infrastruktur muss geschaffen werden, ohne „einen“ Weg von oben vorzuschreiben.
- ▶ Aufklärung auch zu „blauen“ Produkten und Gefahren (Ammoniak gefährlich, Wasserstoff gilt als „sauber“) muss geschehen, um einen Weg zu ermöglichen.

B.1.6 Flexibilisierungsoptionen in der chemischen Industrie

- ▶ Hintergrund: Im Rahmen der Verfügbarkeit erneuerbarer Energien. Regulatorische Hürde: Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) ist bekannt und wird diskutiert.
- ▶ Konventionelle Anlagen: Die meisten Verfahren lassen sich auch mit 50–70 % Auslastung fahren. Flexibilisierung z. B. nach Stromverfügbarkeit. Sinnhaftigkeit der Flexibilisierung vs. Speicherung von Zwischenprodukten (z. B. CO₂ und H₂).
- ▶ Welche Priorität hat Flexibilität in der Entwicklung von Elektrolyseuren? Nicht höchste Priorität. Bis 50 % kein Einfluss auf Lebensdauer. Langlebigkeit und Robustheit hat höhere Priorität.
- ▶ Elektrolyse: Begriff „Ausschalten“ ist nicht korrekt. Elektrolyseure können auch über 100 % der Last gefahren werden, auf Kosten von Lebensdauer und Effizienz. Anlagen und Standorte sind aber auf bestimmte Produktion ausgelegt, die sich nach der Nachfrage richtet.
- ▶ Eine Kernfrage bleibt: Wer zahlt die hohen Kosten der Flexibilisierung? Produktion ist für die Firma ökonomisch sinnvoller als Flexibilisierung bereitzustellen. Strompreisregelung ist nicht ausreichend. Betreiber möchte auf Volllast fahren (praktische Hürde: „Totes Kapital“).
- ▶ Chlor: Dichlorethan (DCE) Batterie als Chlorspeicher.
- ▶ Teilweise fragwürdige Datenquellen, z. B. LOHC: Aufwand für Nachreinigung? Quellen für H₂-Transportoptionen: ESIS Projekt (Esys Acatech) und PtX-Roadmap.

B.1.7 Propylenoxid (HPPO-Verfahren)

- ▶ Wie hoch ist der Energieverbrauch bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid?
- ▶ Können sich die Chlorhersteller vorstellen, die HPPO-Technik zu etablieren? Keine Intention, zu aufwendig. Kein Interesse als PVC-Hersteller mit Nebenprodukten wie NaOH und HCl.

- ▶ Neue Technologie setzt sich nicht durch, sondern wird für Wachstum verwendet. Alte Anlagen außer Betrieb nehmen ist unrealistisch.

Tabelle 166: Frage: Zukünftige Relevanz des HPPO-Verfahrens in Deutschland?

Nennungen (insgesamt 13 Personen)	Zukünftige Relevanz des HPPO-Verfahrens in Deutschland
Sehr hoch	1
Mittel	3
Gering	-
Kann ich nicht beurteilen	9

B.1.8 Epichlorhydrin

- ▶ Herkunft von Glycerin ist wichtig: z. B. Palmöl aus Asien.
- ▶ Wichtig bei der Diskussion: Unterscheidung von Neuanlagen oder Ersatz von alten Anlagen.

Tabelle 167: Frage: Zukünftige Relevanz des Glycerin-Verfahrens für Epichlorhydrin in Deutschland?

Nennungen (insgesamt 12 Personen)	Zukünftige Relevanz des Glycerin-Verfahrens für ECH in Deutschland
Sehr hoch	1
Mittel	1
Gering	-
Kann ich nicht beurteilen	10

B.1.9 Lösemittel

- ▶ Pharma: Änderung von Lösemitteln erfordert neue Zertifizierungen von Arzneimitteln.
- ▶ Methylchlorid ist für Zellulose bisher nicht zu ersetzen.
- ▶ Aufarbeitung der (neuen) Lösemittel muss mitbetrachtet werden, z. B. bei ionischen Flüssigkeiten. Entfernung von Wasser / ionischen Flüssigkeiten aus Produkt.

B.1.10 Elektrische Steamcracker

- ▶ Die Reduktion von CO₂-Emissionen aus dem Rauchgas kann bestätigt werden.
- ▶ Stromversorgung ist kompliziert aber lösbar, wurde schon in Demonstratoren umgesetzt.
- ▶ Kleine Anlagen sind möglich, kommerzielle, große Anlagen sind neu und eine Herausforderung.
- ▶ Elektrische Steamcracker gut als Zubau, Umrüstung ist schwierig und komplex.

- ▶ Neuanlagen werden da entstehen, wo der Strom gut verfügbar und günstig ist (wahrscheinlich nicht in Deutschland).
- ▶ Effizienz strombasierter Steamcracker ist überschätzt.
- ▶ Leichte Gase: Ethan wird in den meisten Crackern zu Ethylen umgesetzt und nicht verbrannt.

B.1.11 Steamcracker Feedstocks

- ▶ Kunststoff-zu-Monomer-Verfahren werden schon umgesetzt wo es sich anbietet und geringe Verunreinigungen zu finden sind. Kunststoffe sind jedoch zu differenzieren.
- ▶ Mischung aus Feedstocks, neuen Nutzungsformen. Raffinerien werden Mischung von Technologien.
- ▶ Erwartung: Ähnlich wie bei Erdöl wird für alternative Feedstocks etwas analog zu Raffinerien erwartet, um den Anteil an Kraftstoffpotenzialen zu erhöhen.
- ▶ Cracker sind an die C-Kettenlänge von Fischer-Tropsch-Naphtha anpassbar.
- ▶ Synthetisches Naphtha in Cracker ist unrealistisch, man würde vorher abzweigen.
- ▶ Grenzwerte für Feedstocks nochmal prüfen (Alkali-Metalle).
- ▶ Potenzial: Hydrocracking Anlagen nutzen, wenn fossile Feedstocks verringert werden.
- ▶ Wie sieht es aus mit freiwerdenden Raffinerie-Kapazitäten?

B.1.12 Alternative Herstellungsverfahren von Olefinen und Aromaten

- ▶ Pfad über Methanol ist sinnvoller als über Fischer-Tropsch-Zwischenprodukte. Entscheidend ist der verfügbare Feedstock.
- ▶ Recycling von Kunststoffen ist sinnvoller als die Grundlagenchemikalien aus Wasserstoff herzustellen. Stoffe nutzen, wo der Kohlenstoff schon im Molekül ist.
- ▶ Klassisches Verfahren: „Benzin aus Kohle“ – es entsteht viel Ruß, sodass Kohlenstoff eingelagert werden kann.
- ▶ Alte Konzepte wiederaufnehmen: Acetylenverfahren von Evonik.
- ▶ Forschung in China vor allem an Aromaten via MTA.

B.1.13 Umweltlastungspotenziale

- ▶ Kosten von DAC werden unterschätzt, Kosten von Punktquellen für CO₂ um Größenordnung niedriger.

B.2 Mentimeter-Umfragen

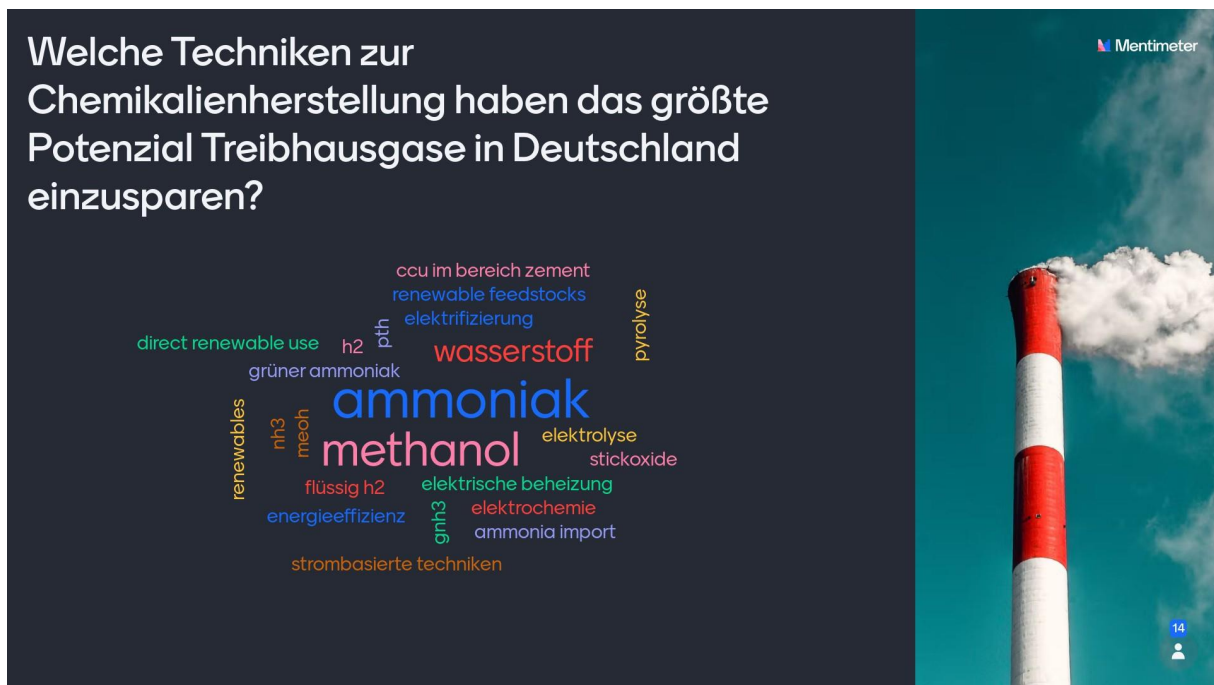
Während des Abschlussfachgesprächs wurden weitere Umfragen zu ausgewählten Fragestellungen unter den Teilnehmer*innen durchgeführt. Für die Umfrage wurde das Online-

Tool Mentimeter⁷³ genutzt. Im Folgenden sind die Fragen und Antworten der Umfrage grafisch dargestellt. An beiden Tagen des Abschlussfachgesprächs wurde dieselbe Umfrage durchgeführt, da nicht alle Teilnehmer*innen an beiden Tagen anwesend waren bzw. neue Teilnehmer*innen am zweiten Tag hinzukamen.

B.2.1 Abschlussfachgespräch Tag 1 – Donnerstag

Abbildung 102: Wortwolke – Welche Techniken zur Chemikalienherstellung haben das größte Potenzial Treibhausgase in Deutschland einzusparen?

Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 14 Personen haben auf diese Frage geantwortet.

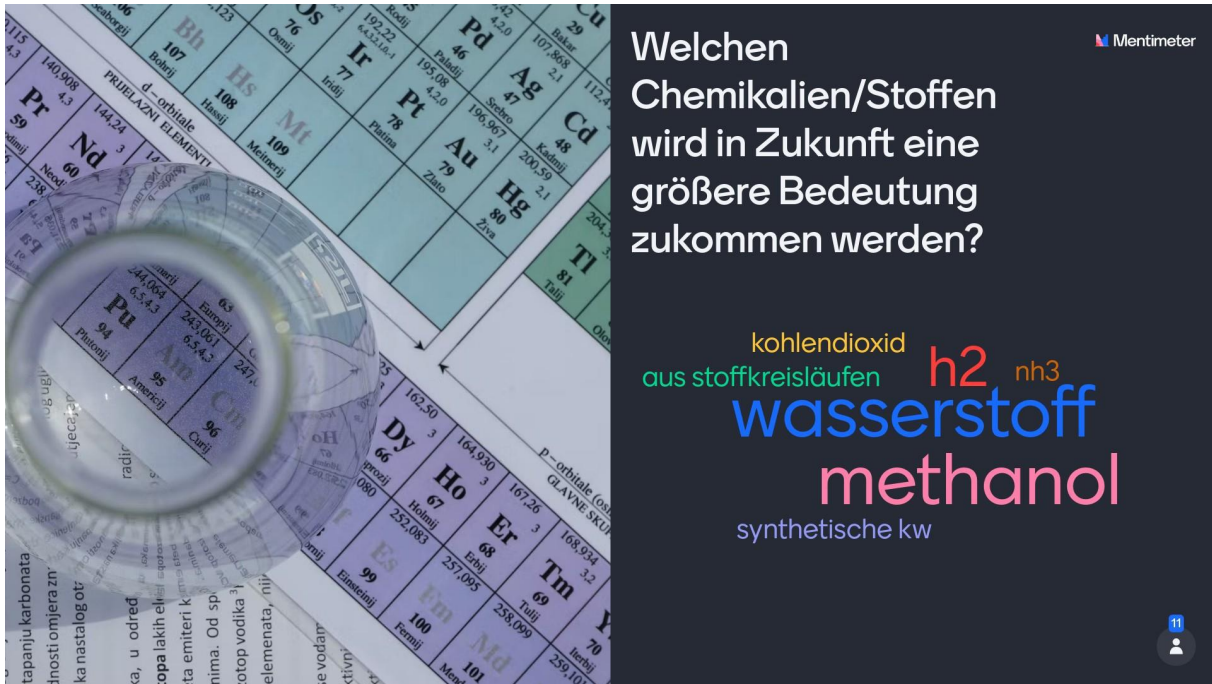


Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

⁷³ <https://www.mentimeter.com/>

Abbildung 103: Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft eine größere Bedeutung zukommen werden?

Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 11 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 104: Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft kaum noch eine Bedeutung zukommen werden?

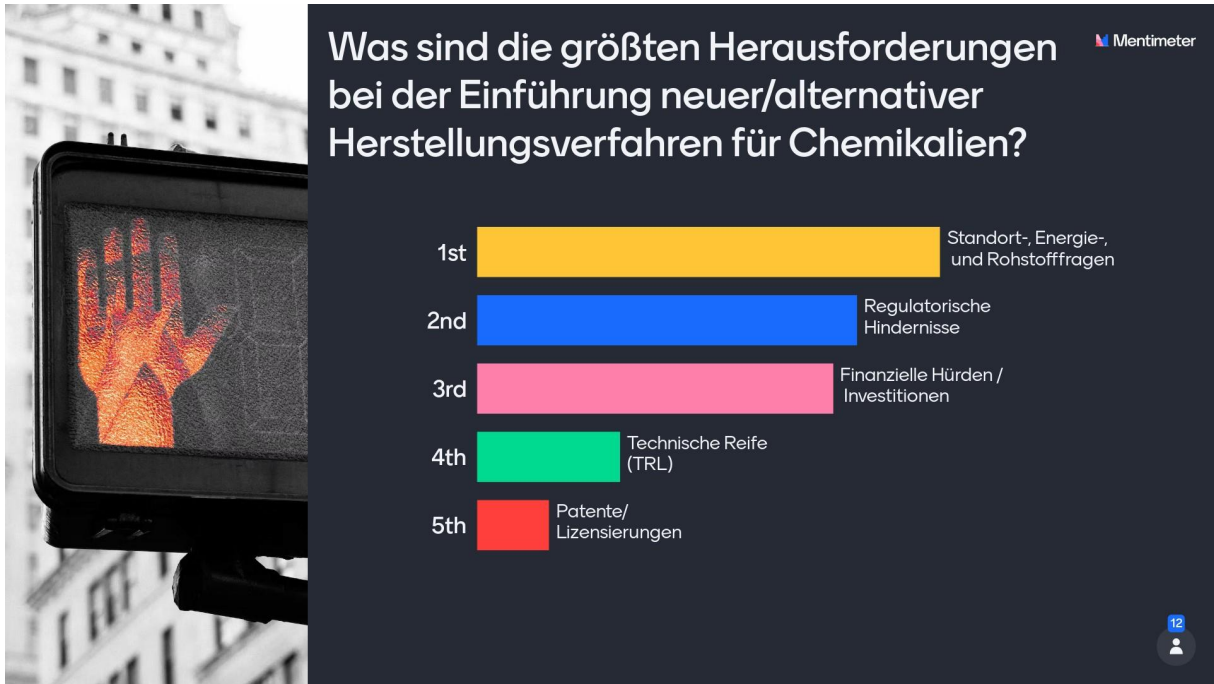
Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 8 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 105: Ranking – Was sind die größten Herausforderungen bei der Einführung neuer/alternativer Herstellungsverfahren für Chemikalien?

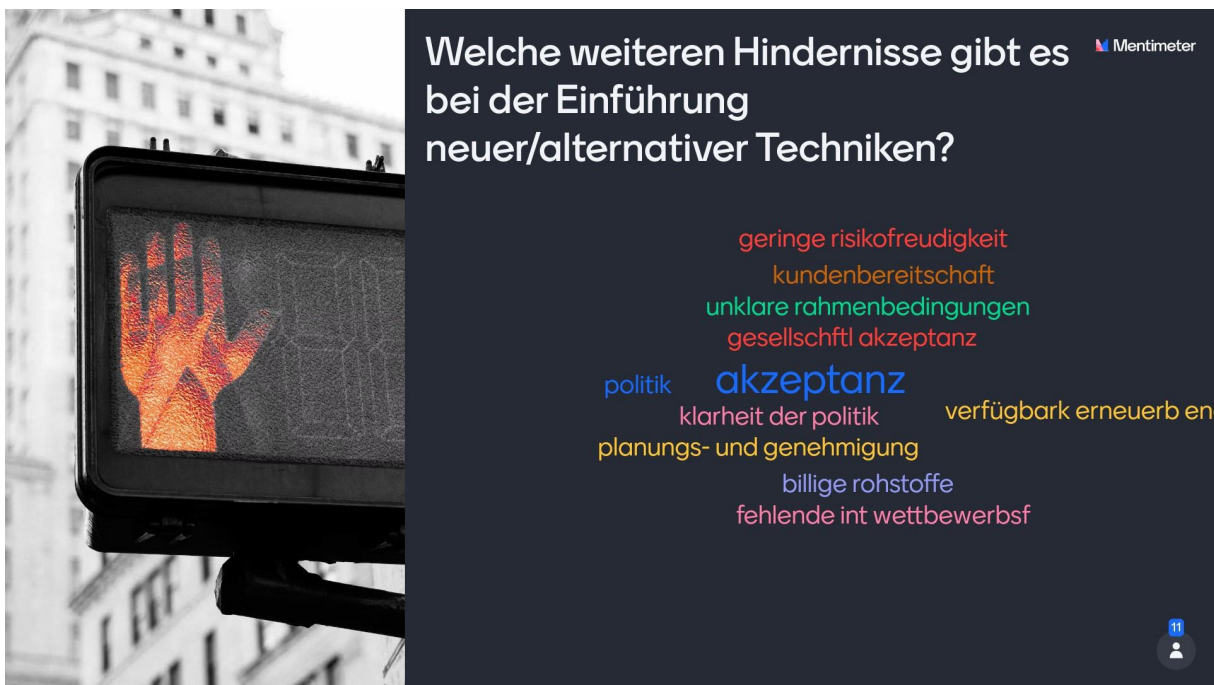
Je mehr Nennungen, desto höher in der Liste erscheint das Wort. Insgesamt 12 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 106: Wortwolke – Welche weiteren Hindernisse gibt es bei der Einführung neuer/alternativer Techniken?

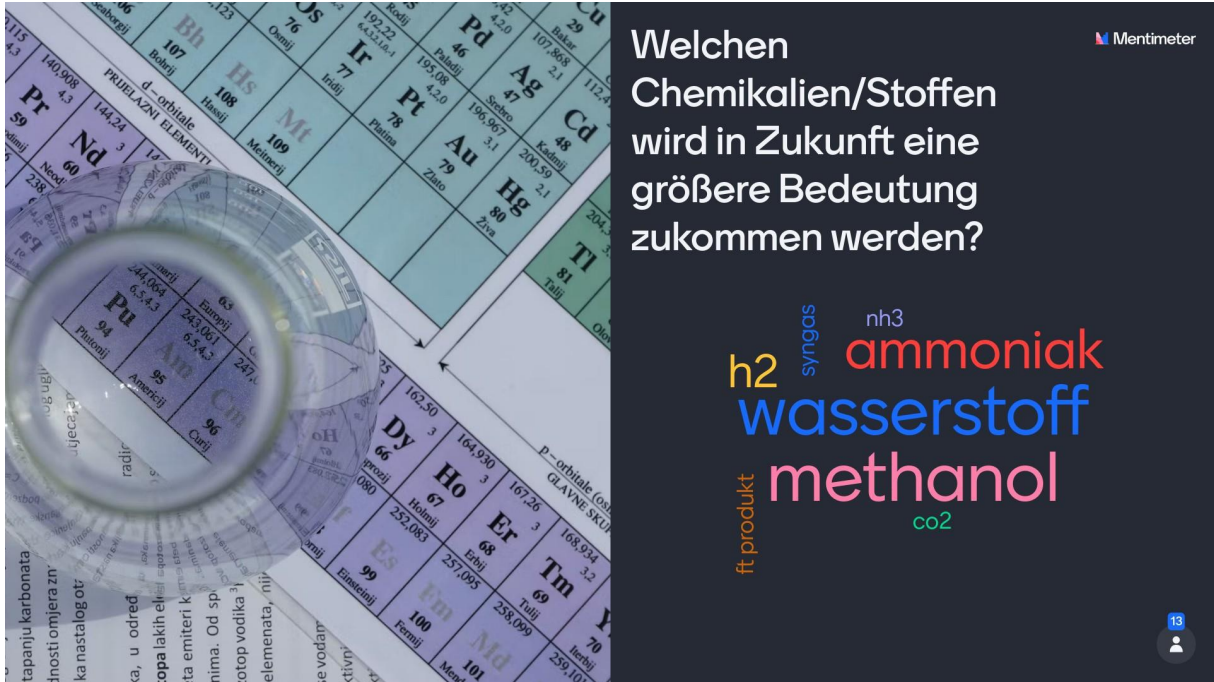
Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 11 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 108: Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft eine größere Bedeutung zukommen werden?

Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 13 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 109: Wortwolke – Welchen Chemikalien/Stoffen wird in Zukunft kaum noch eine Bedeutung zukommen werden?

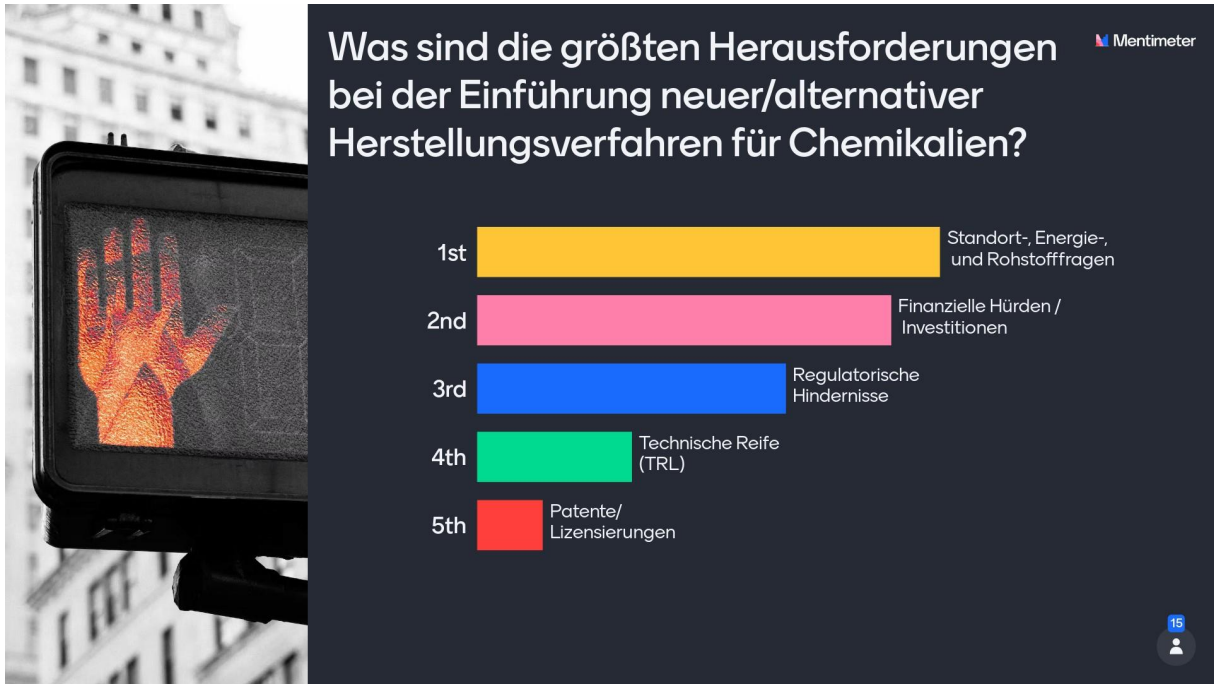
Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 9 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 110: Ranking – Was sind die größten Herausforderungen bei der Einführung neuer/alternativer Herstellungsverfahren für Chemikalien?

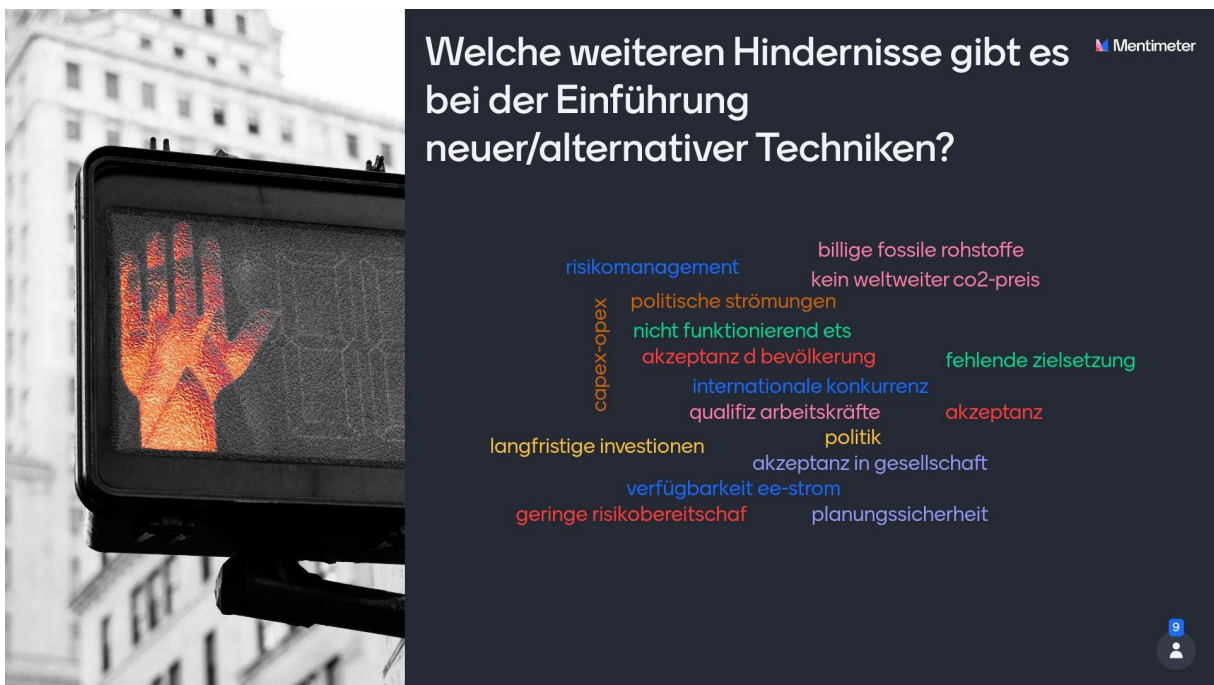
Je mehr Nennungen, desto höher in der Liste erscheint das Wort. Insgesamt 15 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

Abbildung 111: Wortwolke – Welche weiteren Hindernisse gibt es bei der Einführung neuer/alternativer Techniken?

Je mehr Nennungen, desto größer erscheint das Wort. Insgesamt 9 Personen haben auf diese Frage geantwortet.



Quelle: Eigene Darstellung, ifeu.

C Energieeinheiten und Umrechnungsfaktoren

C.1 Umrechnung Einheiten für Wasserstoff und Methan

Tabelle 168: Umrechnungsfaktoren für Mengenangaben von Wasserstoff und Methan.

Gas	Gasvolumen Nm ³ (15 °C, 1 bar)	Volumen flüssig (l bei 1,013 bar)	Masse (kg)	Stoffmenge (mol)	Molmasse (g / mol)
Wasserstoff	1,0	1,188	0,841	403,77	2,016
	0,8418	1,0	0,0708	35,12	2,016
	11,89	14,124	1,0	496,03	2,016
	0,02378	0,028248	0,002	1,0	2,016
Methan	1,0	1,588	0,671	38,47	16,04
	0,63	1,0	0,423	26,37	16,04
	1,49	2,366	1,0	62,34	16,04
	0,02384	0,037856	0,016	1,0	16,04

Quelle: <https://www.linde-gas.at/de/services/gaseumrechner/index.html>.

Tabelle 169: Energiegehalt von Wasserstoff.

Energiewert (LHV)	Energieeinheit
3,00	kWh / Nm ³
2,359	kWh / l LH ₂
33,33	kWh / kg
10,80	MJ / Nm ³
8,495	MJ / l LH ₂
120,0	MJ / kg

Quelle: Nach (Linde 2013).

Energiegehalt (LHV) von Methan: 49 MJ / kg CH₄ (ecoinvent 2007).

C.2 Umrechnungsfaktoren physikalischer Einheiten

Tabelle 170: Umrechnungsfaktoren physikalischer Einheiten.

physikalische Größe	von	in	multiplizieren mit
Energie	MJ	kWh	0,2778
	kWh	MJ	3,6
Druck	bar	MPa	0,1
	MPa	bar	10
Stoffmenge	mol H ₂	kg H ₂	0,002
	kg H ₂	mol H ₂	504