

Technoökonomische Optimierung des Produktionsnetzwerkes für die Synthese von Ameisensäure aus erneuerbaren Ressourcen

Dominik Schack¹, Kai Sundmacher^{1,2,*}

Abstract

In diesem Beitrag wird die ökologische sowie ökonomische Machbarkeit einer Ameisensäureproduktion basierend auf erneuerbaren Ressourcen untersucht. Die Analyse erfolgt mithilfe einer Methode zur Identifizierung optimaler Prozesskonfigurationen unter Berücksichtigung von ökonomischen Zielfunktionen. Der chemische Produktionsprozess wird dafür mittels eines Graphen dargestellt. An diesem Prozessgraphen werden Massen- und Energiebilanzen aufgestellt, die in einem linearen Optimierungsproblem (LP) als Nebenbedingungen dienen. Für die Ameisensäure-Synthese werden systematisch die spezifischen Produktionskosten sowie die spezifischen CO₂-Emissionen für verschiedene stoffliche Rohstoffquellen als auch Energiebereitstellungsquellen analysiert. Es kann gezeigt werden, dass eine emissionsarme und ökonomisch sinnvolle Produktion möglich ist, wenn Erdgas als Rohstoffquelle und gleichzeitig erneuerbare Energiequellen genutzt werden. Der vorgestellte Ansatz kann bei der Evaluierung von unterschiedlichen strategischen Konzepten im Kontext der Energiewende ein wichtiges Hilfsmittel sein, da das betrachtete Produktionsnetzwerk für unterschiedliche Zielmoleküle einfach anpassbar und erweiterbar ist.

Schlagwörter: CO₂-Emission, Nachhaltige Chemieproduktion, Strukturoptimierung

Technoeconomic Optimization of the Production Network for the Synthesis of Formic Acid from Renewables

Abstract

In this contribution the possibility of an economically and ecologically feasible formic acid production based on renewable resources is examined. The analysis is carried out by means of a method for the identification of optimal process configurations with respect to economic considerations. By modeling the chemical production process by means of a network graph linear mass- and energy balances can be derived, which serve as constraints of a linear programming problem (LP). For the formic acid synthesis the specific production cost as well as specific CO₂-emissions are systematically analyzed for different feedstock and energy supply sources. As a result, it can be shown that a low emission and economically reasonable production becomes possible if natural gas as feedstock and renewable energy sources are exploited. The proposed approach is a useful tool for evaluating different concepts in the context of energy transition since the considered production network is easily interchangeable and expandable.

Keywords: CO₂-Emissions, Renewable Chemical Production, Structure Optimization

¹Dominik Schack, Prof. Kai Sundmacher (sundmacher@mpi-magdeburg.mpg.de), Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstr.1, 39106 Magdeburg, Deutschland

²Prof. Kai Sundmacher, Otto-von-Guericke Universität, Lehrstuhl Systemverfahrenstechnik, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Deutschland

1 Einleitung

Im Kontext der Energiewende traten in den vergangenen Jahren vermehrt Fragestellungen hinsichtlich einer nachhaltigen Nutzung von stofflichen und energetischen Ressourcen in den Fokus von Industrie und Wissenschaft. Eine nachhaltige Nutzung bedeutet zum einen, dass fossile Energieträger effizienter genutzt werden und somit die Emission von Kohlenstoffdioxid (CO_2) verringert wird. Zum anderen ist es notwendig, dass in größerem Maße auf fossile Energieträger verzichtet wird und diese durch erneuerbare Energien substituiert werden. In der chemischen Industrie ergeben sich hierbei Substitutionspotentiale sowohl bei der Verwendung fossiler Rohstoffe als Edukt des Produktionsprozesses als auch bei der Energiebereitstellung. Eine oft genannte Möglichkeit stellt dabei die Elektrifizierung chemischer Prozesse dar. Bei diesen sogenannten Power-to-X (PtX) Konzepten [1-3] wird elektrische Überschussenergie (Power) genutzt, um chemische Produkte (X) zu erzeugen. Der entscheidende Wandlungsschritt ist dabei die Produktion von Wasserstoff (H_2), welcher entweder zur späteren Rückverstromung zwischengespeichert oder einer weiteren chemischen Wertschöpfungskette zugeführt werden kann. Im Kontext erneuerbarer Energien nimmt hierbei insbesondere die elektrochemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) eine Schlüsselrolle ein [4, 5]. Allerdings werden auch andere H_2 -Produktionstechnologien, wie etwa die Methanpyrolyse [6] sowie die photokatalytische Wasserspaltung [7], diskutiert.

Außerdem werden weiterhin nachhaltige Kohlenstoffquellen benötigt, da auch in Zukunft, insbesondere bei der Chemikalienproduktion und im Mobilitätssektor, ein vollständiger Verzicht auf kohlenstoffhaltige Energieträger auf absehbare Zeit nicht realisierbar ist. Besonders vielversprechend erscheinen dabei die Nutzung von Biomasse zur Erzeugung von Methan (CH_4) [8] sowie sogenannte Carbon Capture and Utilization (CCU) Verfahren [9], also CO_2 Abscheidungs- und Nutzungsverfahren. Fragestellungen hinsichtlich einer optimalen Nutzung erneuerbarer Energien können zu dem Oberbegriff Renewables-to-Chemicals (R2Chem) zusammengefasst werden, da zusätzlich zu der Nutzung von erneuerbarer, elektrischer Energie nachhaltige Kohlenstoffquellen berücksichtigt werden müssen.

Für die Konversion von Rohstoffen in ein Zielprodukt stehen stets verschiedene alternative Prozessstrukturen und Wandlungsketten zur Verfügung. In der Literatur finden sich zahlreiche Superstrukturansätze, die sich mit der Identifizierung der optimalen Prozesskonfiguration beschäftigen. Kim *et al.* [10] nutzten einen linearen Optimierungsansatz (LP), um die optimale Massenflussverteilung von Biomasse-zu-Kraftstoff-Wandlungsketten zu untersuchen. Außerdem existieren in der Literatur unterschiedlichste Formulierungen für gemischt-ganzzahlige Optimierungsprobleme, um die binäre Entscheidung treffen zu können, ob eine Prozessalternative aktiv oder inaktiv ist. Beispielsweise optimierten Maronese *et al.* [11] mithilfe eines gemischt-ganzzahligen linearen Optimierungsproblems (MILP) Bioraffinerien. Dazu ermittelten sie das Input-Output-Verhalten der Einzeleinheiten mittels detaillierter Simulationen und optimierten anschließend die Massenflüsse durch Zusammenschalten der Einheiten in einer Superstruktur.

Die Autoren dieses Beitrags schlugen kürzlich einen eigenen LP-Ansatz vor [12, 13], mit dem es möglich ist, die optimale Prozesskonfiguration von chemischen Produktionsnetzwerken zu bestimmen. Mit diesem Ansatz wird auf binäre Entscheidungsvariablen gänzlich verzichtet und die Entscheidung, ob eine Alternative aktiv oder inaktiv ist, mithilfe kontinuierlicher Variablen beschrieben. Außerdem wird sowohl die Massenfluss- als auch die Energieflussverteilung simultan optimiert, so dass auch die Möglichkeit eines internen Wärmetransfers zwischen den Einzelprozessen berücksichtigt wird. In [13] untersuchten wir den Einfluss verschiedener Rohstoffe und Energiebereitstellungsmedien auf die spezifischen Kosten sowie die spezifischen CO_2 -

Emissionen für die Produktion von Methanol. Im Folgenden wird diese Methode kurz vorgestellt und anschließend auf die Ameisensäure-Synthese übertragen.

2 Netzwerkmodellierung chemischer Produktionssysteme

In diesem Kapitel wird zunächst unser Ansatz zur Modellierung aller in einem Produktionssystem auftretenden Ströme, nämlich die Stoffströme sowie die Energieflüsse, vorgestellt [12, 13]. Anschließend wird kurz die genutzte ökonomische Zielfunktion [13, 14] zur Identifizierung kostenoptimaler Prozesskonfigurationen entwickelt. Das chemische Produktionssystem ist ein Netzwerk von Konversionsprozessen und kann mithilfe der Graphentheorie als Netzwerk von Knoten und Kanten dargestellt werden. Dafür wird für jede chemische Komponente, die in dem Gesamtsystem auftreten kann, ein Knoten eingeführt, an dem alle Zu- und Abflüsse bilanziert werden (vgl. Abbildung 1).

Die chemische Umwandlung wird zwischen den Knoten entlang der Kanten berücksichtigt. Der Bilanzraum eines chemischen Umwandlungsprozess j ist in Abbildung 2 dargestellt. Es werden Reinstoffströme als Zu- und Abflüsse angenommen.

2.1 Modellierung der Komponenten des chemischen Produktionssystems

In dem chemischen Gesamtprozess treten Stoffmengenflüsse zum einen als externe Ströme auf, z.B. zur Bereitstellung der Edukte $\dot{N}_{\alpha,ext}$ oder als Abfluss des finalen Produktes $\dot{N}_{\alpha,out}$. Zum anderen treten sie in Form von Zuflüssen $\dot{N}_{\alpha,in}^{(j)}$ und Abflüssen $\dot{N}_{\alpha}^{(j)}$ der einzelnen Prozesse j als interne Flüsse auf (vgl. Abbildung 1). Durch Einführung eines Knotens für jede Komponente α ergibt sich folgende stationäre Komponentenstoffmengenbilanz:

$$0 = \dot{N}_{\alpha,ext} - \dot{N}_{\alpha,out} - \sum_{j=1}^M \dot{N}_{\alpha,in}^{(j)} + \sum_{j=1}^M \dot{N}_{\alpha}^{(j)} \quad \forall \alpha \quad (1)$$

Die chemische Umwandlung wird mithilfe des stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{\alpha}^{(j)}$ und der Prozesslaufzahl $\xi^{(j)}$ beschrieben. Die Prozesslaufzahl ist dabei von der Reaktionslaufzahl adaptiert, die aus der Reaktionstechnik bekannt ist. Im Folgenden beschreibt sie den Fortschritt des gesamten Prozesses j , wie in Abbildung 2 dargestellt.

$$0 = \dot{N}_{\alpha,in}^{(j)} - \dot{N}_{\alpha}^{(j)} + \nu_{\alpha}^{(j)} \xi^{(j)} \quad \forall \alpha, j \quad (2)$$

Neben den Stoffmengenströmen werden alle auftretenden Energieflüsse betrachtet. Dabei sind sowohl Wärmeströme zur Wärmebereitstellung bzw. -abfuhr berücksichtigt als auch Arbeitsströme, um den Bedarf oder Überschuss an elektrischer Energie zu beschreiben. Zur Berechnung der Nettoenergie wird eine stationäre Enthalpiebilanz unter Vernachlässigung kinetischer und potentieller Energien für jeden Prozess j aufgestellt:

$$0 = \sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha}^{(j)} (\dot{N}_{\alpha,in}^{(j)} - \dot{N}_{\alpha}^{(j)}) + \dot{Q}_{ext}^{(j)} - \dot{Q}_{out}^{(j)} + \sum_{i=1}^M (\dot{Q}_{i,in}^{(j)} - \dot{Q}_{i,out}^{(j)}) + \dot{W}_{ext}^{(j)} - \dot{W}_{out}^{(j)} \quad \forall j \quad (3)$$

In Gl. (3) bezeichnet h_{α} die Enthalpie der Komponente α , $\dot{Q}_{ext}^{(j)}$ den von einer externen Wärmequelle bereitgestellten Wärmestrom und $\dot{Q}_{out}^{(j)}$ den aus dem Prozess j abgeführten Wärmestrom.

mestrom. Gleiches gilt für die externen Arbeitsströme $\dot{W}_{ext}^{(j)}$ und $\dot{W}_{out}^{(j)}$. Zusätzlich wird in unserem Ansatz die Möglichkeit eines internen Wärmetransfers zwischen zwei Prozessen j und i berücksichtigt. $\dot{Q}_{i,in}^{(j)}$ beschreibt den Wärmestrom, der von Prozess i in Prozess j fließt, bzw. $\dot{Q}_{i,out}^{(j)}$ den entgegengesetzten Wärmestrom. Unter Vernachlässigung von Wärmeübertragungsverlusten gilt folgende Gleichung:

$$0 = \dot{Q}_{i,in}^{(j)} - \dot{Q}_{j,out}^{(i)} \quad \forall i, j \quad (4)$$

Bei der Berücksichtigung des internen Wärmetransfers sind neben der vorhandenen, bzw. benötigten, Wärmemenge ebenfalls die Temperaturniveaus entscheidend, da Wärme stets von höherem zu niedrigeren Temperaturniveau fließt. Deshalb werden zwei lineare Ungleichungsbedingungen formuliert. Zum einen wird das maximale Verhältnis der von Prozess i abgegebenen Wärme zu der vom Prozess j aufgenommenen Wärme unter Berücksichtigung einer minimalen Temperaturdifferenz ΔT_{min} bestimmt. ΔT_{min} ist definiert als minimal zulässige Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Strom und gewährleistet, dass für den Wärmetransfer stets eine minimale Triebkraft vorhanden ist.

$$0 \leq \frac{T_i - T_0 - \Delta T_{min}}{T_j - T_0} \left(\dot{Q}_{ext}^{(j)} + \sum_{k=1}^M \dot{Q}_{k,in}^{(j)} \right) - \dot{Q}_{i,in}^{(j)} \quad \forall i, j \quad (5)$$

Außerdem wird eine weitere Verhältnisgleichung für jedes Paar an wärmeabgebenden Prozessen i und l aufgestellt. Dadurch wird für den Gesamtprozess gewährleistet, dass nur den Temperaturniveaus der Einzelprozesse entsprechende und dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik genügende Wärmeströme auftreten können.

$$0 \leq \frac{T_{i,l}^{max} - T_0 - \Delta T_{min}}{T_j - T_0} \left(\dot{Q}_{ext}^{(j)} + \sum_{k=1}^M \dot{Q}_{k,in}^{(j)} \right) - \dot{Q}_{i,in}^{(j)} - \dot{Q}_{l,in}^{(j)} \quad \forall i, j, l \quad (6)$$

Zusätzlich zu den enthalpischen Betrachtungen wird für jeden Prozess j eine Entropiebilanz gelöst, um ebenfalls dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Genüge zu tun. Dies ist notwendig, um neben dem Nettoenergiebedarf oder -überschuss das Verhältnis von Wärme und Arbeit zu bestimmen. In Gl. (7) ist die Entropiebilanz unter Berücksichtigung eines Prozesswirkungsgraden $\eta^{(j)}$ dargestellt. Für den idealen, reversiblen Fall ($\eta^{(j)} = 1$) wird der letzte Term zu Null. Das bedeutet, dass die Arbeit im reversiblen Fall keinen Beitrag zur Entropieerzeugung liefert.

$$0 = - \sum_{(\alpha=1)}^N s_{\alpha} \left(\dot{N}_{\alpha,in}^{(j)} - \dot{N}_{\alpha}^{(j)} \right) - \frac{1}{T_j} \left(\dot{Q}_{ext}^{(j)} - \dot{Q}_{out}^{(j)} + \sum_{i=1}^M \dot{Q}_{i,in}^{(j)} - \sum_{i=1}^M \dot{Q}_{i,out}^{(j)} + (1 - \eta^{(j)}) \dot{W}_{ext}^{(j)} + \left(\frac{1}{\eta^{(j)}} - 1 \right) \dot{W}_{out}^{(j)} \right) \quad \forall j \quad (7)$$

2.2 Formulierung eines linearen Optimierungsproblems

Um die optimale Struktur eines chemischen Produktionsprozesses, d.h. die bestmögliche Kombination und Verschaltung von Konversionsprozessen zu identifizieren, wird ein Optimie-

rungsproblem formuliert. Die im vorherigen Abschnitt eingeführten Bilanzgleichungen fungieren in dem Optimierungsproblem als lineare Gleichungs- bzw. Ungleichungsnebenbedingungen. Diese können in der linearen Vektor-Matrix-Gleichung $\mathbf{Ax} \leq \mathbf{b}$ kompakt zusammengefasst werden, wobei \mathbf{A} die Koeffizientenmatrix, \mathbf{b} die rechten Seiten der Bilanzen und $\mathbf{x} = (\dot{\mathbf{N}}, \dot{\boldsymbol{\xi}}, \dot{\mathbf{Q}}, \dot{\mathbf{W}})^T$ der Vektor aller Entscheidungsvariablen ist. Die unteren (\mathbf{lb}) und oberen (\mathbf{ub}) Grenzen der Entscheidungsvariablen, ergeben sich aus den Betriebsbedingungen und sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Prozessstruktur des chemischen Produktionsprozesses wird hinsichtlich ökonomischer Gesichtspunkte optimiert. Als Zielfunktion werden die jährlichen Gesamtkosten des Produktionsprozesses (TAC) gewählt, welche minimiert werden sollen.

$$\begin{aligned} & \min_{\mathbf{x}} \text{TAC} \\ & \text{s. t. } \mathbf{Ax} \leq \mathbf{b} \\ & \mathbf{lb} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{ub} \end{aligned} \quad (8)$$

In der vorliegenden Studie wurden die Kosten (TAC) mittels Gl. (9) abgeschätzt. Diese Zielfunktion wurde linear bezüglich der Entscheidungsvariablen angesetzt, um insgesamt ein lineares Optimierungsproblem (LP) zu erhalten. Es sind die Betriebskosten für die Rohstoffbereitstellung C_p , die Wärmebereitstellung $C_{H,S}$ bzw. -abfuhr $C_{H,r}$, der Strombedarf $C_{E,S}$ sowie Strafkosten für CO_2 -Emissionen C_{CO_2} berücksichtigt. Neben diesen laufenden Kosten werden auch die einmaligen Kapitalkosten für das Investment C_I und den internen Wärmetransfer C_{HX} erfasst. Mithilfe der Annuitätenmethode kann für einen Zinssatz z und die Amortisierungszeit n der jährliche Anteil der Kapitalkosten berechnet werden. Die Modellgleichungen zur Berechnung der einzelnen Kostenbeiträge sind in Tabelle 2 aufgeführt.

$$\text{TAC} = C_p + C_{H,S} + C_{H,r} + C_{E,S} + C_{\text{CO}_2} + \frac{(C_{HX} + C_I)z}{1 - (i + 1)^{-n}} \quad (9)$$

Zusätzlich werden in der TAC-Funktion, Gl. (9), die ökologischen Kosten in Gestalt der spezifischen CO_2 -Emissionen berücksichtigt. Bei diesen CO_2 -Emissionen kann es sich sowohl um direkte Emissionen handeln, also stoffliche CO_2 -Ausgangsströme $\dot{N}_{\text{CO}_2, \text{out}}$, als auch um indirekte Emissionen. Indirekte Emissionen werden durch die Energiebereitstellung und die damit einhergehenden spezifischen Emissionen $e_{\text{CO}_2, \dot{Q}}$ für die Wärme und $e_{\text{CO}_2, \dot{W}}$ für die elektrische Energie verursacht (vgl. Tabelle 3).

$$E_{\text{CO}_2} = e_{\text{CO}_2, \dot{Q}} \cdot \sum_{j=1}^M \dot{Q}_{\text{ext}}^{(j)} + e_{\text{CO}_2, \dot{W}} \cdot \sum_{j=1}^M \dot{W}_{\text{ext}}^{(j)} + \dot{N}_{\text{CO}_2, \text{out}} \quad (10)$$

3 Entwurf von chemischen Produktionssystemen zur Speicherung erneuerbarer Energien in Ameisensäure

Ameisensäure (HCOOH , *Methansäure*) ist die einfachste Carbonsäure mit einem Kohlenstoffatom (C_1 -Molekül) und einem Säurerest. Da Ameisensäure unter Umgebungsbedingungen flüchtig und Elektrolysewasserstoff für die Synthese genutzt werden kann, wird Ameisensäure häufig als Energiespeichermolekül diskutiert [19]. Des Weiteren bewerteten Otto *et al.* [2] Ameisensäure als das optimale Zielmolekül zur Nutzung von CO_2 als Rohstoff. Die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Methode zur Identifizierung optimaler Prozessstrukturen wird im Folgen-

den genutzt, um den Einfluss verschiedener Rohstoff- und Energiequellen auf die spezifischen Produktionskosten und CO₂-Emissionen bei der Synthese von Ameisensäure zu evaluieren.

Im industriellen Maßstab wird Ameisensäure überwiegend in einem zweistufigen Prozess aus Methanol (CH₃OH) und Kohlenstoffmonoxid (CO) über das Zwischenprodukt Ameisensäuremethyl ester (HCOOCH₃) gewonnen [20].



Allerdings kann Ameisensäure auch direkt in einem einstufigen Prozess aus CO₂ und H₂ gebildet werden [20, 21].



Zur Evaluierung der Eignung von Ameisensäure als Energiespeichermolekül werden die spezifischen Ameisensäure-Produktionskosten und die spezifischen CO₂-Emissionen für zwei mögliche Rohstoffe, Erdgas und CO₂, analysiert sowie der Einfluss verschiedener fossiler und erneuerbarer Ressourcen zur Energiebereitstellung (vgl. Tabelle 3) untersucht. Die Betriebsbedingungen und berücksichtigten Umwandlungsprozesse sind in Tabelle 4 bzw. Tabelle 5 aufgeführt.

3.1 Analyse der spezifischen Kosten und CO₂-Emissionen

Im Folgenden wird für die beiden untersuchten Rohstoffe, Erdgas und CO₂, sowohl der Einfluss der Wärme- als auch der Elektrizitätsquelle auf die spezifischen Produktionskosten und CO₂-Emissionen evaluiert. Dafür wurde für jede Kombination von Rohstoff- und Energiebereitstellungsressource die kostenoptimale Prozesskonfiguration identifiziert, indem das lineare Optimierungsproblem (Gl. (8)) gelöst wurde. In Abbildung 3 sind die am Optimum erhaltenen spezifischen Kosten sowie die entsprechenden CO₂-Emissionen in Form eines Mosaikplots dargestellt. Die verschiedenen Ressourcen der Wärmebereitstellung sind entlang der Abzisse und die Ressourcen der Strombereitstellung entlang der Ordinate aufgeführt.

Es zeigt sich, dass für die Nutzung von Erdgas als Rohstoffquelle die spezifischen Kosten zwischen etwa 100 und 300 € t_{FA}⁻¹ liegen, wohingegen Kosten zwischen etwa 150 und 620 € t_{FA}⁻¹ für die Nutzung von CO₂ abgeschätzt werden. Bei beiden Rohstoffen ergeben sich die niedrigsten Kosten bei der Nutzung von Kohle (Steinkohle oder Braunkohle) als Energiequelle und die höchsten Kosten bei der Nutzung erneuerbarer Energiequellen. Insbesondere die Nutzung von Photovoltaik (PV) führt zu besonders hohen spezifischen Produktionskosten.

Die spezifischen CO₂-Emissionen liegen zwischen 0,02 und 1,7 t_{CO₂} t_{FA}⁻¹ für die Nutzung von fossilem Erdgas als Rohstoff und -0,94 und 0,88 t_{CO₂} t_{FA}⁻¹ bei der Nutzung von CO₂. Die niedrigsten Emissionen ergeben sich, wenn gleichzeitig erneuerbare Ressourcen für die Bereitstellung von Wärme und Elektrizität genutzt werden. Dies gilt insbesondere für die Nutzung von Windenergie. Allerdings ergeben sich für die Nutzung von Windstrom als Wärmequelle auch die höchsten Emissionen, wenn gleichzeitig Kohlestrom für die Bereitstellung der elektrischen Energie verwendet wird. Auf die Ursache wird an späterer Stelle genauer eingegangen. Eine negative CO₂-Emission bedeutet, dass mehr CO₂ in dem Prozess verbraucht wird, als direkt oder indirekt emittiert wird. Dies ist nur bei der Verwendung von CO₂ als stofflicher Rohstoffquelle möglich. Allerdings zeigt sich auch bei der Nutzung von CO₂, dass bei gleichzeitiger Verwendung fossiler Energiequellen die indirekten Emissionen so groß werden, dass es zu einer Netto-Emission kommt. Die Netto-Emission kann dabei sogar deutlich größer sein als bei der Nutzung

von fossilem Erdgas. Deshalb ist es wichtig zu betonen, dass ein Nettoverbrauch von CO_2 nur bei der Nutzung erneuerbarer Energien erzielt werden kann. Die häufig diskutierte Elektrifizierung chemischer Prozesse ist unter Gesichtspunkten der CO_2 -Einsparung daher nur sinnvoll, wenn ein genügend hohes Angebot an Energie aus erneuerbaren Ressourcen zur Verfügung steht.

Vergleicht man die Ergebnisse für Erdgas und CO_2 , dann kann festgestellt werden, dass für die Nutzung von Erdgas als Rohstoff grundsätzlich das Wärmebereitstellungsmedium einen größeren Einfluss auf die spezifischen Kosten und die Emissionen hat als die Ressource der Strombereitstellung. Dagegen ist bei der Nutzung von CO_2 eine umgekehrte Abhängigkeit beobachtbar (vgl. Abbildung 3). Um dies erklären zu können, muss die Struktur des chemischen Gesamtproduktionsprozesses genauer betrachtet werden. Da sämtliche im Prozess auftretenden Flüsse (Massen- und Energieflüsse) Entscheidungsvariablen des durch Gl (8) gestellten Optimierungsproblems sind, entspricht die Lösung des LPs der optimalen Konfiguration von miteinander verschalteten Teilprozessen. In Abbildung 4 sind die optimalen Prozesskonfigurationen für die folgenden Szenarien von Rohstoff- und Energiequellen dargestellt:

- Szenario 1: Rohstoff: CH_4 ; Wärme: CH_4 ; Strom: CH_4
- Szenario 2: Rohstoff: CH_4 ; Wärme: Biomasse; Strom: Wind
- Szenario 3: Rohstoff: CH_4 ; Wärme: Wind; Strom: Steinkohle
- Szenario 4: Rohstoff: CO_2 ; Wärme: Biomasse; Strom: Wind

Es ist erkennbar, dass für die Nutzung von Erdgas als stofflicher Ressource zusätzlich zum Zielprodukt Ameisensäure überschüssiger Wasserstoff als Nebenprodukt gebildet wird, der bei der Reformierung von Methan entsteht. Bei der Wärmebereitstellung durch Erdgas oder Biomasse wird der produzierte Wasserstoff im anschließenden Syntheseprozess nicht benötigt und verlässt den Gesamtprozess. Dabei wird angenommen, dass das in der ersten Synthese-Stufe benötigte Methanol in der anschließenden zweiten Stufe komplett zurückgewonnen wird (vgl. Tabelle 5).

Wenn, wie in Szenario 2, die benötigte Energie vollständig durch erneuerbare Energien bereitgestellt wird, ist ebenfalls im Falle des Einsatzes von Methan als Rohstoff eine nahezu CO_2 -neutrale Produktion möglich. Allerdings steigen die Kosten um etwa 50 % an.

Wie zuvor bereits festgestellt wurde, ergeben sich für den Fall von Windstrom als Wärmequelle und Kohle als Stromquelle (Szenario 3) neben hohen Kosten die deutlich höchsten spezifischen CO_2 -Emissionen. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, wird in diesem Fall die gesamte Wärme elektrisch bereitgestellt, welche im Fall der Stromerzeugung ausschließlich aus Steinkohle hohe indirekte CO_2 -Emissionen aufweist. Des Weiteren wird die Direkt-Synthese von Ameisensäure aufgrund ihres niedrigeren Temperaturniveaus bevorzugt. Zwar wird ebenfalls in den zuvor diskutierten Szenarien elektrische Energie beispielsweise für Druckanpassungen innerhalb des Gesamtprozesses benötigt; allerdings ist die Menge im Vergleich zum Wärmebedarf klein, weshalb in Abbildung 4 für die Szenarien 1 und 2 auf eine explizite Darstellung der zugeführten elektrischen Energieflüsse verzichtet wurde.

Für die Nutzung von CO_2 als Rohstoff ist eine negative Emission möglich, wenn die zuzuführenden Prozessenergien aus erneuerbaren Quellen stammen. Dabei wird CO_2 gemeinsam mit Elektrolysewasserstoff in der Direkt-Synthese zu Ameisensäure umgewandelt.

Um zu verdeutlichen, weshalb die in Abbildung 4 dargestellten Prozesskonfigurationen optimal sind und woher die spezifischen Kosten und CO_2 -Emissionen resultieren, wurde abschließend die Kostenstruktur der Prozesskonfigurationen analysiert. Für die zuvor untersuchten Szenarien und das zusätzliche Szenario einer CO_2 -Nutzung bei gleichzeitiger Energiebereitstellung durch Erdgas sind in Abbildung 5 die spezifischen Kosten in ihre unterschiedlichen Beiträge aufgeschlüsselt. Aufgrund des niedrigeren Einkaufspreises von CO_2 (CO_2 -Zertifikatspreis) im Vergleich zu Erdgas ergeben sich bei der Nutzung von Erdgas als Rohstoff höhere Rohstoffbeschaffungskosten. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Energiebereitstellung und das Investment die höchsten Kostenbeiträge verursachen. Insbesondere für weniger gut entwickelte Technologien, wie die Direkt-Synthese von Ameisensäure oder die Wasserelektrolyse, ergeben

sich hohe Investmentkosten. Beim Vergleich des Wärme- und Arbeitsbedarfs zeigt sich mit Ausnahme des dritten Szenarios (Windstrom zur Wärmebereitstellung), dass die auf Erdgas basierenden Prozesskonfigurationen einen höheren Wärme- als Arbeitsbedarf aufweisen. Lediglich im dritten Szenario steigt der Arbeitsbedarf stark an. Für die Nutzung von CO₂ bei gleichzeitig erneuerbarer Energiebereitstellung (Szenario 4) ergeben sich Bereitstellungskosten für die benötigte elektrische Energie von bis zu 200 € t_{FA}⁻¹, welche für sich betrachtet bereits deutlich oberhalb der Gesamtkosten der ersten beiden Szenarien liegen.

Der Vergleich des zweiten Szenarios (Erdgas als Rohstoff und Energiebereitstellung aus den Erneuerbaren) mit dem vierten Szenario (Nutzung von CO₂ unter erdgasbasierter Energiebereitstellung) liefert mit 171 € t_{FA}⁻¹ und 165 € t_{FA}⁻¹ ähnliche spezifische Produktionskosten. Auch die spezifischen CO₂-Emissionen sind mit 0,09 t_{CO₂} t_{FA}⁻¹ sehr niedrig, bzw. mit -0,12 t_{CO₂} t_{FA}⁻¹ sogar negativ. Höhere Nettoverbräuche von CO₂ sind nur realisierbar, wenn wie in Szenario 4 gleichzeitig CO₂ und erneuerbare Energiequellen genutzt werden. Die Kosten sind in diesem Fall allerdings deutlich erhöht. Deshalb erscheint der Einsatz von Erdgas bei gleichzeitiger Nutzung von erneuerbaren Energien insbesondere in der Übergangsphase von einer konventionellen fossilen hin zu einer vollständig nachhaltigen Produktion, ausschließlich basierend auf erneuerbaren Ressourcen, sinnvoll. Betrachtet man die momentan geringen Kosten, die durch die CO₂-Emission verursacht werden, wird ersichtlich, dass durch Erhöhung der CO₂-Zertifikatspreise ein großes Steuerungspotential in Richtung nachhaltiger Prozesskonfigurationen existiert. In [13] zeigten wir, dass Zertifikatspreise von bis zu 150 € t_{CO₂}⁻¹ notwendig sind, um "Renewables-to-Chemicals (R2Chem)" Prozesskonzepte ökonomisch konkurrenzfähig zu gestalten.

4 Zusammenfassung

In dem vorliegenden Beitrag wird ein linearer Optimierungsansatz zur Identifizierung optimaler Prozessstrukturen von chemischen Produktionsanlagen unter Verwendung einer ökonomischen Zielfunktion vorgestellt. Die chemische Produktionsanlage wird mittels eines Graphen beschrieben, bei dem durch die Einführung von Knoten und Kanten die beteiligten chemischen Konversionsprozesse durch Massen-, Enthalpie- und Entropiebilanzen modelliert werden [12, 13]. Unter Zugrundelegung geeigneter Annahmen ist es möglich, ein vollständig lineares Bilanzgleichungsmodell zu formulieren. Weiterhin kann durch die Einführung einer Prozesslaufzahl mithilfe einer kontinuierlichen Variablen die Entscheidung getroffen werden, ob ein einzelner Prozess innerhalb der Superstruktur aktiv oder inaktiv ist. Insbesondere die Berücksichtigung von internen Wärmeströmen als Entscheidungsvariable ermöglicht die Identifikation von Prozesskonfigurationen mit minimalem externem Wärmebedarf. Des Weiteren wird eine linearisierte, ökonomische Zielfunktion zur Bewertung der verschiedenen Prozesskonfigurationen vorgestellt [13, 14]. Neben laufenden Betriebskosten wurden auch einmalig anfallende Kapitalkosten berücksichtigt.

Die vorgestellte Methodik wurde dazu eingesetzt, optimale Prozesskonfigurationen für die Produktion von Ameisensäure zu entwerfen und zu bewerten. Es wurde der Einfluss unterschiedlicher Rohstoffbasen, sowie der Einfluss verschiedener Energiebereitstellungsmedien auf die spezifischen Produktionskosten und die spezifischen CO₂-Emissionen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von fossilem Methan als Rohstoff tendenziell niedrigere spezifische Kosten aufweist als die Nutzung von CO₂, dafür aber höhere spezifische Emissionen verursacht. Allerdings sind auch bei der Nutzung von Erdgas nahezu CO₂-neutrale Prozesskonfigurationen möglich, wenn erneuerbare Energien für die Energiebereitstellung genutzt werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von CO₂ als Rohstoff im Gesamtprozess mehr CO₂ emittiert als stofflich verbraucht wird, wenn die notwendige Prozessenergie durch fossile Energieträger bereitgestellt wird. Dies liegt in dem hohen Energiebedarf der chemischen Aktivierung des CO₂ begründet. Da insbesondere der elektrische Energiebedarf sehr hoch ist, wird deutlich, dass eine Nutzung von CO₂ oder auch eine Elektrifizierung von chemischen Prozessen nur dann sinnvoll ist, wenn ausreichende Mengen erneuerbarer Energien zur Verfügung stehen.

Die vorgestellte Methode ist ein einfacher und effizienter Ansatz, um optimale Prozesskonfigurationen zu entwerfen. Außerdem kann die Methode genutzt werden, um vielversprechende Zielmoleküle oder Prozesspfade für die chemische Energiewandlung zu evaluieren. In diesem Zusammenhang ist es denkbar, optimale Prozessbedingungen, wie etwa Reaktionstemperatur oder -druck, zu identifizieren. Auf diese Weise kann die Methodik dazu beitragen, neue Prozessschritte hinsichtlich ihrer Nützlichkeit im Systemkontext schnell zu bewerten. Insbesondere kann die Wirkung unterschiedlicher Steuerungspotentiale, beispielsweise durch CO₂-Zertifikate oder einer Angleichung der Besteuerung von fossilen und nachwachsenden Rohstoffen [32], effizient abgeschätzt werden.

Die Voraussetzung von linearen Nebenbedingungen und einer linearen Zielfunktion weist neben dem Vorteil des Auffindens globaler Optima einige Nachteile auf. Beispielsweise können durch Betrachtung der einzelnen Prozesse als Black-Box keine Aussagen über das Innere der Einzelprozesse getroffen werden. Eine detaillierte Optimierung erfordert eine genauere Beschreibung der Reaktor-Separator-Netzwerke im Inneren der Teilprozesse unter Berücksichtigung thermodynamischer und reaktionskinetischer Informationen. Allerdings kann der hier vorgeschlagene Ansatz dazu genutzt werden, um aus großen Superstrukturen von Prozessnetzwerken die vielversprechendsten Alternativen zu identifizieren, welche anschließend mittels Methoden der nichtlinearen Optimierung detailliert untersucht werden können. Insbesondere im Kontext der Energiewende und der einhergehenden Umstellung des gesamten Energiesektors kann der vorgestellte Ansatz einen wichtigen Beitrag leisten, um verschiedene Strategien und Konzepte zu vergleichen und somit als rationale Entscheidungshilfe dienen.

Formelzeichen

A	[-]	Koeffizientenmatrix der Nebenbedingungen des linearen Optimierungsproblems
b	[-]	Vektor der rechten Seiten der Nebenbedingungen des linearen Optimierungsproblems
<i>c</i>	[€ kg ⁻¹] bzw. [€ J ⁻¹]	Massen- bzw. Energiespezifischer Kostenfaktor
<i>C</i>	[€ a ⁻¹]	Kostenbeitrag
<i>e</i>	[t _{CO₂} J ⁻¹]	Energiespezifische CO ₂ -Emission
<i>E</i>	[t _{CO₂} a ⁻¹]	Jährliche CO ₂ -Emission
<i>η</i>	[-]	Wirkungsgrad
<i>h</i>	[J mol ⁻¹]	Molare Enthalpie
<i>Δh_u</i>	[J mol ⁻¹]	Molarer unterer Heizwert
<i>k</i>	[J s ⁻¹ m ⁻² K ⁻¹]	Wärmeübertragungskoeffizient
lb	[-]	Vektor der unteren Grenzen des linearen Optimierungsproblems
<i>M</i>	[-]	Anzahl der Prozesse <i>j</i>
<i>n</i>	[a]	Laufzeit
<i>N</i>	[-]	Anzahl der Komponenten <i>α</i>
<i>\dot{N}</i>	[mol s ⁻¹]	Stoffmengenstrom
\dot{N}	[mol s ⁻¹]	Vektor aller Stoffmengenströme
<i>v</i>	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient
<i>p</i>	[Pa]	Druck
<i>p₁</i>	[€ J ⁻¹ s]	Steigung der linearisierten Investmentkostenfunktion
<i>p₂</i>	[€]	Achsenabschnitt der linearisierten Investmentkostenfunktion
<i>\dot{Q}</i>	[J s ⁻¹]	Wärmestrom

$\dot{\mathbf{Q}}$	[J s ⁻¹]	Vektor aller Wärmeströme
s	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Molare Entropie
T	[K]	Temperatur
$T_{i,l}^{\max}$	[K]	Maximum der Temperaturen der Prozesse i und l
ΔT	[K]	Treibende Temperaturdifferenz für die Wärmeübertragung
ΔT_{\min}	[K]	Minimale Temperaturdifferenz
TAC	[€ a ⁻¹]	Jährliche Gesamtkosten (Total Annualized Cost)
ub	[-]	Vektor der oberen Grenzen des linearen Optimierungsproblems
\dot{W}	[J s ⁻¹]	Technischer Arbeitsfluss (in der Regel elektrischer Energiefluss)
$\dot{\mathbf{W}}$	[J s ⁻¹]	Vektor aller technischen Arbeitsflüsse
\mathbf{x}	[-]	Vektor aller Entscheidungsvariablen des linearen Optimierungsproblems
ξ	[mol s ⁻¹]	Prozesslaufzahl
ξ	[mol s ⁻¹]	Vektor aller Prozesslaufzahlen
z	[%]	Zinssatz

Indizes

0	Referenzzustand
α	Komponente α
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
E	Elektrische Energie
<i>ext</i>	Externer Zufluss
H	Wärme (Heat)
HX	Wärmeaustausch (Heat Exchange)
i, j, l	Prozess i, j bzw. l
<i>in</i>	Interner Zufluss
I	Investment
k	Summationsindex
max	Maximum
min	Minimum
<i>out</i>	Abfließender Fluss
P	Einkauf (Purchase)
r	Abfuhr (Removal)
s	Bereitstellung (Supply)

Abkürzungen

CCU	Kohlenstoff-Abscheidungs- und Nutzungsverfahren (Carbon Capture and Utilization)
CH ₃ OH	Methanol
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid

H ₂	Wasserstoff
HCOOH, FA	Ameisensäure (Formic Acid)
HCOOCH ₃	Ameisensäuremethylester
LP	Lineares Optimierungsproblem (Linear Programming)
MILP	Gemischt-ganzzahligen lineares Optimierungsproblem (Mixed-Integer Linear Programming)
O ₂	Sauerstoff
PtX	Power-to-X
PV	Photovoltaik
R2Chem	Renewables-to-Chemicals

Literatur

- [1] DECHEMA e.V., *Elektrifizierung chemischer Prozesse*. Frankfurt, **2015**.
- [2] A. Otto, T. Grube, S. Schiebahn, D. Stolten, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (11), 3283-3297.
- [3] A. Sternberg, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (2), 389-400.
- [4] B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, I. K. Pena Arias, K. Sundmacher, *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 570-580.
- [5] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (12), 4901-4934.
- [6] O. Machhammer, A. Bode, W. Hormuth, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87* (4), 409-418.
- [7] M. Watanabe, *Science and Technology of Advanced Materials.* **2017**, *18* (1), 705-723
- [8] A. Bornhöft, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, *Nonlinear Dyn.* **2013**, 535-549.
- [9] A. Goepfert, M. Czaun, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (7), 7833-7853.
- [10] J. Kim, S. M. Sen, C. T. Maravelias, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (4), 1093-1104.
- [11] S. Maronese, A. V. Ensinas, A. Mian, A. Lazzaretto, F. Marechal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (28), 7038-7046.
- [12] D. Schack, L. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *Comput.-Aided Chem. Eng.* **2016**, *38*, 1551-1556.
- [13] D. Schack, L. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, **2017**, (submitted).
- [14] D. Schack, L. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *Comput.-Aided Chem. Eng.* **2017**, *40*, 1975-1980.
- [15] U. Nestle, C. Kunz, in *Studienvergleich: Stromgestehungskosten verschiedener Erzeugungstechnologien* **2014**.
- [16] H.-J. Wagner, M. K. Koch, J. Burkhardt, T. Große Böckmann, N. Feck, P. Kruse, *BWK Das Energie-Fachmagazin* **2007**, *59* (10), 44-52.
- [17] S. Wissel, S. Rath-Nagel, M. Blesl, U. Fahl, A. Vöss, in *Stromerzeugungskosten im Vergleich* **2008**.
- [18] P. Icha, G. Kuhs, in *Climate Change*, Umweltbundesamt, **2016**.
- [19] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [20] S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4017.
- [21] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzethin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87* (1-2), 17-89.
- [22] H.-Y. Kim, I. Choi, S. H. Ahn, S. J. Hwang, S. J. Yoo, J. Han, J. Kim, H. Park, J. H. Jang, S.-K. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (29), 16506-16512.
- [23] M. Pozzo, A. Lanzini, M. Santarelli, *Fuel* **2015**, *145*, 39-49.
- [24] A. Goepfert, M. Czaun, J. P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (23), 7995-8048.

- [25] R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [26] B. Dai, G. Zhou, S. Ge, H. Xie, Z. Jiao, G. Zhang, K. Xiong, *Can. J. Chem. Eng.* **2017**, *95* (4), 634-642.
- [27] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Appl. Catal., B* **2016**, *181*, 504-516.
- [28] V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, A. Manerbino, W. G. Coors, M. Stoukides, *Appl. Catal., B* **2016**, *186*, 1-9.
- [29] S. D. Angeli, F. G. Pilitsis, A. A. Lemonidou, *Catal. Today* **2015**, *242*, 119-128.
- [30] S. Abanades, H. Kimura, H. Otsuka, *Fuel* **2015**, *153*, 56-66.
- [31] J. R. Hufton, S. Mayorga, S. Sircar, *AIChE J.* **1999**, *45* (2), 248-256.
- [32] P. Bender, S. Neuendorf, N. D. Schödel, H. D. Winkler, **2008**.
- [33] F. Urbansky, in *Erneuerbare Energien*, Springer, **2017**.

Tabellen

Tabelle 1: Auflistung der unteren (**lb**) und oberen (**ub**) Grenzen

Beschreibung	Untere Grenze	Obere Grenze
Nicht-Negativitätsbedingungen	$\mathbf{0} \leq (\dot{N}, \dot{\xi}, \dot{Q}, \dot{W})^T$	
Minimale Eingangsströme	$\dot{N}_{\text{ext}}^{\text{min}} \leq \dot{N}_{\text{ext}}$	
Minimale Ausgangsströme	$\dot{N}_{\text{out}}^{\text{min}} \leq \dot{N}_{\text{out}}$	
Maximale Eingangsströme		$\dot{N}_{\text{ext}} \leq \dot{N}_{\text{ext}}^{\text{max}}$
Maximale Ausgangsströme		$\dot{N}_{\text{out}} \leq \dot{N}_{\text{out}}^{\text{max}}$
Nicht-elektrochemische Prozesse		$\dot{W}_{\text{out}} = \mathbf{0}$
Endotherme el.chem. Prozesse		$\dot{W}_{\text{out}} = \mathbf{0}$

Tabelle 2: Auflistung der Kostenbeiträge und deren Modellgleichungen [12-14]

Kostenbeitrag	Modellgleichung
Rohstoffbereitstellung	$C_P = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}^P \cdot \dot{N}_{\alpha,ext} \quad (14)$
Externe Wärmebereitstellung	$C_{H,s} = \sum_{j=1}^M c^{H,s} \cdot \dot{Q}_{ext}^{(j)} \quad (15)$
Externe Wärmeabfuhr	$C_{H,r} = \sum_{j=1}^M c^{H,r} \cdot \dot{Q}_{out}^{(j)} \quad (16)$
Elektrische Energiebereitstellung	$C_{E,s} = \sum_{j=1}^M c^{E,s} \cdot \dot{W}_{ext}^{(j)} \quad (17)$
Investment	$C_I = p_1 \sum_{j=1}^M \sum_{\alpha=1}^N (\Delta h_{u,a}^{(j)} \dot{N}_{\alpha,in}^{(j)} - \Delta h_{u,a}^{(j)} \dot{N}_{\alpha}^{(j)}) + \frac{1}{\eta_H} \left(\dot{Q}_{ext}^{(j)} + \sum_{i=1}^M \dot{Q}_{i,in}^{(j)} \right) + \frac{1}{\eta_E} \dot{W}_{ext}^{(j)} + p_2 \quad (18)$
Interne Wärmeübertragung	$C_{HX} = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^M \frac{c_{HX} (\ln \Delta T_{i,1}^{(j)} - \ln \Delta T_{i,2}^{(j)})}{k (\Delta T_{i,1}^{(j)} - \Delta T_{i,2}^{(j)})} \cdot \dot{Q}_{i,in}^{(j)} \quad (19)$
Direkte und indirekte CO ₂ -Emissionen	$C_{CO_2} = c_{CO_2} \left(e_{CO_2,\dot{Q}} \cdot \sum_{j=1}^M \dot{Q}_{ext}^{(j)} + e_{CO_2,\dot{W}} \cdot \sum_{j=1}^M \dot{W}_{ext}^{(j)} + \dot{N}_{CO_2,out} \right) \quad (20)$

Tabelle 3: Auflistung verschiedener Energiequellen und deren Kosten sowie CO₂-Emissionen

Energiequelle Einheit	Spez. Kosten ct/kWh	Spez. CO₂-Emission g/kWh	Referenzen
<i>Elektrische Energie</i>			
Steinkohle	3,3	1025	[15-17]
Braunkohle	2,8	925	[15-17]
Erdgas	4,2	475	[15-17]
Biomasse	9,6	100*	[15-17]
Deutscher Strommix	5,9**	535	[15, 17, 18]
Kernenergie	3,5	10	[15-17]
Wasser	10,2	10,5	[15-17]
Photovoltaik	30	50	[15-17]
Wind	10,1	11	[15-17]
<i>Wärmebereitstellung</i>			
Steinkohle	1,3	410	[15-17]
Braunkohle	1,1	370	[15-17]
Erdgas	2,3	260	[15-17]
Biomasse	5,3	55*	[15-17]
Deutscher Strommix	6,2**	565	[15, 17, 18]
Wind	10,7	11,5	[15-17]

* CO₂-Aufnahme während des Biomassewachstums nicht berücksichtigt

** Berechnet für deutschen Strommix , auf Angaben von 2016 beruhend

Tabelle 4: Eckdaten für die Prozessstrukturoptimierung zur Herstellung von Ameisensäure aus Erdgas oder CO₂

Parameter	Symbol	Einheit	Wert
<i>Betriebsbedingungen</i>			
Anlagenkapazität	$\dot{N}_{FA,out}$	$t_{FA}a^{-1}$	50000
Referenztemperatur	T_0	K	298,15
Referenzdruck	p_0	bar	1
<i>Wirkungsgrade</i>			
Stromerzeugung	η_E	-	0,35
Wärmebereitstellung	η_H	-	0,85
<i>Ökonomie</i>			
Zinssatz	z	%	8
Laufzeit	n	a	15
<i>Wärmetransfer</i>			
Wärmeübertragungskosten	c_{HX}	€m^{-2}	200
Wärmeübertragungskoeffizient	k	$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$	50
Minimale Temperaturdifferenz	ΔT_{min}	K	10
<i>Emissionen</i>			
CO ₂ -Zertifikatspreis	c_{CO_2}	$\text{€t}_{CO_2}^{-1}$	5

Tabelle 5: Berücksichtigte chemische Wandlungsprozesse und typische Betriebsbedingungen

Wandlungsprozess	Stöchiometrie	T [°C]	p [bar]	Quelle
Ameisensäure-Synthese (Stufe 1)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$	80	40	[20]
Ameisensäure-Synthese (Stufe 2)	$\text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	120	9	[20]
Direkt-Synthese	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	80	135	[21]
EC-Ameisensäure-Synthese	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	80	1	[22]
CO ₂ -Elektrolyse	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	850	1	[23]
HT-Coelektrolyse	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$	850	1	[23]
Dampferzeuger	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	100	1	
Trockenreformierung	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	750	1	[24]
LT-Trockenreformierung	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	400	1	[24]
Methanol Synthese (CO)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	250	50	[24]
Methanol Synthese (CO ₂)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	250	50	[24]
Partielle Oxidation	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	1500	150	[25]
Reverser Wasser Gas Shift	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	800	1	[26]
LT-Reverser Wasser Gas Shift	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	400	3	[26]
Sabatier Prozess (CO ₂)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	300	10	[27]
Sabatier Prozess (CO)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	300	10	[27]
Dampfreformierung	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	1000	30	[24]
EC-Dampfreformierung	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	550	1	[28]
LT-Dampfreformierung	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	450	1	[29]
Thermische CH ₄ -Spaltung	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	1250	1	[30]
LT-Wasser Elektrolyse	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	60	1	[4]
HT-Wasser Elektrolyse	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	850	1	[23]
Wasser Gas Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	400	1	[31]
LT-Wasser Gas Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	150	3	[32]

Abbildungen

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Komponentenknotens

Abbildung 2: Schematische Darstellung eines chemischen Umwandlungsprozesses j

Abbildung 3: Darstellung der spezifischen Produktionskosten (oben) und der spezifischen CO₂-Emissionen (unten) für Erdgas (links) und CO₂ (rechts) als Rohstoffquelle

Abbildung 4: Darstellung der optimalen Prozesskonfigurationen unter Berücksichtigung der Massen- und Energieflussverteilung für die vier betrachteten Szenarien; oben: Szenario 1 (links), Szenario 2 (rechts); unten: Szenario 3 (links), Szenario 4 (rechts)

Abbildung 5: Darstellung der anteiligen Kosten an den Gesamtproduktionskosten der unterschiedlichen berücksichtigten Kostenbeiträge für Rohstoff-, Wärme- und Strombereitstellung für die untersuchten Szenarien

Inhaltsverzeichnis

In diesem Beitrag wird die ökologische sowie ökonomische Machbarkeit einer Ameisensäureproduktion basierend auf erneuerbaren Ressourcen untersucht. Es kann gezeigt werden, dass eine emissionsarme und ökonomisch sinnvolle Produktion möglich ist, wenn Erdgas als Rohstoffquelle und gleichzeitig erneuerbare Energiequellen genutzt werden.