

# Der „Methanol-Kreislauf“ – nachhaltige Bereitstellung flüssiger Kraftstoffe

von Michael Specht  
und Andreas Bandi

## Überblick

Für den Verkehr bleiben flüssige Treibstoffe auch in Zukunft wichtig. Methanol wird sowohl in Verbrennungsmotoren als auch in Brennstoffzellen-Fahrzeugen Verwendung finden. Wegen des steigenden Anteils der verkehrsbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen gewinnt die Substitution von fossilen durch erneuerbare Treibstoffe an Bedeutung. In diesem Beitrag werden neue, zukunftsweisende Technologien für die Herstellung von Methanol als regenerativen Kraftstoff aus biogenen Ressourcen und aus CO<sub>2</sub> untersucht hinsichtlich Realisierbarkeit sowie entstehender Emissionen und Kraftstoffkosten. Es wird ein ganzheitliches Konzept vorgeschlagen, das einen allmählichen Übergang zu einem umweltverträglichen Verkehrssystem erlaubt.

Liquid energy carriers will continue to play a crucial role for transportation. Methanol will be used as fuel for internal combustion engines but also for fuel cell-powered cars in. As the contribution of man-made CO<sub>2</sub> emissions by vehicle transport increases continuously, the substitution of fossil by renewable fuels becomes important. In this paper, new and promising technologies for the production of methanol as a renewable fuel from biological resources and from CO<sub>2</sub> is discussed relative to technical feasibility, emission characteristics and fuel costs. An integral concept is proposed for a successive transition to an environmentally compatible transportation system.

## 1. Einführung

Im Bereich der Abfallentsorgung haben wir uns daran gewöhnt, dem Kreislaufgedanken Rechnung zu tragen. Geschlossene Stoffkreisläufe konnten sich im Bereich der Energiebereitstellung jedoch bisher nicht durchsetzen.

Die Verwendung der fossilen Energieressourcen ist mit der Freisetzung von klimarelevantem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) verbunden und stellt somit ein offenes System dar. Eine nachhaltige Entwicklung im Bereich der Energieversorgung ist nur dann möglich, wenn der Eintrag dieser klimarelevanten Emissionen in die Atmosphäre deutlich reduziert werden kann. Neben einem sparsamen Umgang mit den fossilen Energieressourcen ist ein Recycling des CO<sub>2</sub> in einem geschlossenen Kreislauf eine Option, mit der der CO<sub>2</sub>-Eintrag in die Atmosphäre langfristig und signifikant reduziert werden kann.

Im vorliegenden Beitrag wird eine CO<sub>2</sub>-neutrale Kraftstoffbereitstellung und -nutzung sowie eine verstärkte Verwendung heimischer biogener Ressourcen als Ausgangsprodukt untersucht, sowohl für die Wärme- und Elektrizitätserzeugung als auch für die Synthese von Treibstoffen. Diese synthetisch hergestellten Treibstoffe (Synfuels) können im Straßenverkehr eingesetzt werden, um die in diesem Bereich stark steigenden klimarelevanten Emissionen zu reduzieren. Neue Kraftstoffe sind auch für die Markteinführung neuer emissionsarmer Antriebskonzepte (Brennstoffzelle mit Elektromotor) erforderlich<sup>1</sup>.

Das Weißbuch der EU „Energie für die Zukunft: Erneuerbare Energieträger“ definiert als strategisches Ziel, den Anteils der regenerativen Primärenergie in der EU auf 12% bis 2010 zu verdoppeln. Der größte Beitrag entfällt hierbei auf die Biomasse mit 90 Mio t Rohöleinheiten, entsprechend 8,5% des EU Primärenergiebedarfs in 2010. Dieses hohe Potential legt die Treibstoffsynthese aus biogenen Ausgangsmaterialien nahe.

Ein schadgas- und klimagasfreies Energiekonzept erfordert einen geschlossenen Kohlenstoff-Brennstoff-Kreislauf, in dem Kohlenstoff rezykliert wird und verschiedenen Quellen entnommen werden kann<sup>2</sup>. Die bei der Entwicklung eines derartigen Systems zu berücksichtigenden Gesichtspunkte sind:

- CO<sub>2</sub>-Bilanz (i.e., Kohlenstoff-Recycling sowie die Verwendung regenerativer Primärenergie kann den CO<sub>2</sub>-Eintrag in die Atmosphäre reduzieren).

<sup>1</sup> Der Sekundärenergieträger Wasserstoff ist, trotz seiner Emissionsvorteile und seiner CO<sub>2</sub>-freien Verbrennung, kein idealer Treibstoff für mobile Anwendungen, da sowohl die Speicherung an Bord als auch die Errichtung einer Wasserstoff-Infrastruktur (insbesondere für Flüssigwasserstoff) technisch aufwendig und teuer sind.

<sup>2</sup> Am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) werden in Zusammenarbeit mit der Industrie und Forschungsinstituten Konzepte entwickelt, um flüssige Sekundärenergieträger aus kohlenstoffhaltigen regenerierbaren Ressourcen herzustellen.

- *flüssiger Sekundärenergieträgers für den Verkehrsbereich* (i.e., für Langstrecken-Straßenverkehrsfahrzeuge und für den Luftverkehr sind flüssige Kraftstoffe vorteilhaft).
- *Biomasse als Ausgangsprodukt für die Methanolerzeugung* (i.e., Biomasse ist bereits rezyklierter Kohlenstoff in „konzentrierter“ Form).
- *Nutzung netzferner regenerativer Energiepotentiale* (i.e., ferne Wasserkraftpotentiale und solare Energieressourcen werden mit energetisch effizienten interkontinentalen Transportmöglichkeiten an Verbrauchschwerpunkten nutzbar).

## 2. Methanol als Kraftstoff für den Verkehrsbereich

Methanol wird zukünftig erhebliche Bedeutung als Kraftstoff erlangen. Die Entwicklung von Methanol-Brennstoffzellenfahrzeugen werden z.Zt. viel diskutiert: Methanol wird an Bord des Fahrzeuges zu Wasserstoff reformiert, in einer Brennstoffzelle in Elektrizität und anschließend in einem Elektromotor in Traktion umgesetzt. Der Vorteil ist, daß flüssiger Treibstoff beibehalten und Fahrzeuge praktisch schadstofffrei betrieben werden können.

Dem steht der Nachteil entgegen, daß der energetische Wirkungsgrad der Methanolerzeugung aus Erdgas heute unter 68% liegt und damit deutlich unter dem der Benzin-Erzeugung aus Rohöl (> 80 %). Für die Umsetzungskette von Erdgas-Förderung bis zur Nutzung im Brennstoffzellen-Antrieb sind nur geringe Vorteile hinsichtlich der Energiebilanz, der CO<sub>2</sub>-Emissionen und der Ressourcenschonung zu erwarten.

Als Ausweg bietet sich die nicht-fossile Methanolherstellung aus Biomasse, regenerativ erzeugter Elektrizität (Wasserkraft, solare Stromerzeugung) und CO<sub>2</sub> an. Damit könnte Kraftstoff nachhaltig bereitgestellt und von unserem heutigen System „fossiler“ Kraftstoffherzeugung aus begrenzten Ressourcen graduell zu einem nachhaltigen System übergegangen werden.

Die wesentlichen Vorteile der nicht-fossilen regenerativen Methanolsynthese sind:

- Die Kraftstoffherstellung und -nutzung ist im wesentlichen CO<sub>2</sub>-neutral und trägt damit kaum zu klimarelevanten Emissionen bei.
- Methanol kann aus regenerativen und fossilen Rohstoffen hergestellt werden, so daß ein fließender Übergang von konventionellen zu alternativen Kraftstoffen ermöglicht wird.
- Methanol ist flüssig und damit ähnlich handhabbar wie Benzin/Diesel.

Regenerativ erzeugtes Methanol als Element einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft hätte auch den Vorteil, die vorhandene Versorgungs-Infrastruktur im Verkehrssektor weiterhin nutzen zu können. Flüssige Sekundärenergieträger haben auf absehbare Zeit also bessere Marktchancen als der gasförmige – oder erst bei ca. -253°C flüssige – Wasserstoff.

Die Verwertungswege für Methanol reichen von einer Beimischung zu fossilen Treibstoffen (ohne Änderung der Nutzungstechnik) bis zur direkten Nutzung als Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit Direkteinspritzung oder zukünftige Brennstoffzellen-Antrieben. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung als Edukt zur Produktion von Dieselerstattreibstoffen (zusammen mit Pflanzenölen) und zur Herstellung von Oktanboostern.

Die wesentlichen Schwierigkeiten und Hemmnisse für einen umfassenden Einsatz von Methanol sind:

- Der z. Zt. niedrige Rohölpreis führt zu unversteuerten Treibstoffkosten frei Tankstelle von ca. 0,17 DM/l. Regenerativtreibstoffe können zu diesen geringen Kosten praktisch kaum hergestellt werden (siehe Kapitel 6).
- Die mit der Nutzung fossiler Kraftstoffe verbundenen Umweltschadenskosten (Emissionen von der Treibstoffbereitstellung bis zur Umsetzung im Fahrzeug) werden bisher nicht in der Gesamtkostenbetrachtung berücksichtigt. Bei den Emissionsbetrachtungen werden häufig nur die lokalen Schadstoffemissionen vor Ort (NO<sub>x</sub>, CO, VOC, etc.) gesehen. Zukünftig müssen auch die CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Ressourcenschonung bei der Bewertung von

Kraftstoffeigenschaften berücksichtigt und einbezogen werden.

### Methanol – Ein bereits eingeführter Treibstoff

Heute sind bereits Fahrzeuge auf dem Markt, die mit M85, einem Kraftstoffgemisch aus 85% Methanol und 15% Benzin, betrieben werden können. Dieses Kraftstoffgemisch bietet sich insbesondere für eine Übergangszeit als Benzinersatz an, bevor eine eigenständige Infrastruktur für M100 (reines Methanol) aufgebaut ist. M85-betriebene Fahrzeuge können auch mit konventionellem Benzin (oder jeder Mischung zwischen M85 und Benzin) betrieben werden. Der M85-Betrieb hat Schadstoffvorteile gegenüber konventionellem Benzin (insbesondere bei der Ozonbildung), die der wesentliche Grund für den Bestand von ca. 20.000 M85-Fahrzeugen in Kalifornien ist.

Kraftstoffe mit geringen Beimischungen von Methanol können im wesentlichen wie konventionelle Kraftstoffe über das bestehende Tankstellennetz abgesetzt werden. Ein Vertrieb von M85 bzw. M100 erfordert Modifizierungen des Tankstellenbestandes. Eine großflächige Umstellung kann hinausgeschoben werden, wenn zuerst lokale Versorgungssysteme für M85 bzw. M100 für Verkehrsflotten entstehen.

## 3. Ausgangsprodukte zur Erzeugung von regenerativem Methanol

Methanol läßt sich aus praktisch allen organischen Materialien sowie aus anderen Primärenergiequellen herstellen. Verfahrenswege für die Herstellung von Methanol aus biogenen Ressourcen sind in [Abbildung 1](#) dargestellt. Die Methanolerzeugung aus Biomasse erfordert eine Reihe von Komponenten, die richtungsweisend für zukünftige Energieversorgungssysteme sein können, bei denen jedoch noch nicht alle technischen Probleme gelöst sind. Die Vergasung von Biomasse in Verbindung mit der Methanolsynthese zeichnet sich durch hohe Wirkungsgrade bezüglich der erzeugten Sekundärenergie und durch niedrige Schadstoffemissionen aus. Bei der Vergasung sind Fragen der Gasreinheit, der Prozessführung und – insbesondere

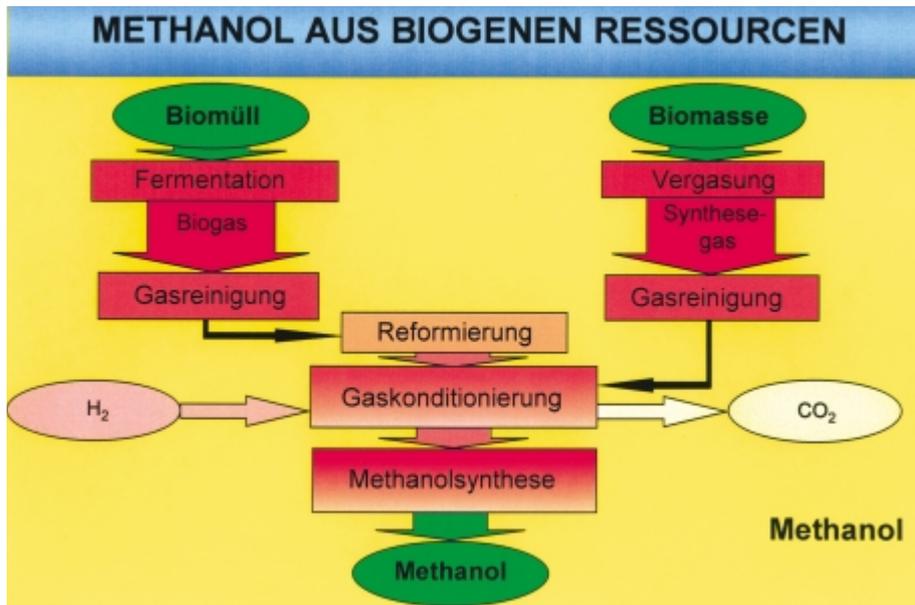
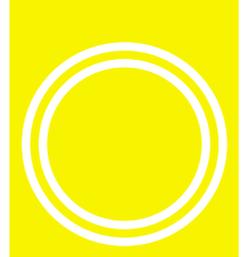


Abbildung 1: Neben der Vergasung von „trockener“ Biomasse (z.B. Restholz) zur Synthesegaserzeugung kann „nasse“ Biomasse (z.B. Biomüll) über eine anaerobe Fermentation zunächst in ein methanhaltiges Gas überführt werden, das in einem nachfolgenden Schritt zu einem Synthesegas reformiert wird.

bei kleineren Anlagen – der im praktischen Betrieb realisierbaren Wirkungsgrade zu klären.

Abfallbiomassen, wie z.B. der in großen Mengen anfallende Biomüll und behandelte Abfallhölzer, sind geeignete Ausgangsprodukte. Verfügbarkeit und Entsorgungserlöse bieten eine günstigere ökonomische Basis für die Herstellung flüssiger Brennstoffe als z.B. Durchforstungsholz, Energiepflanzen, etc., die Kosten für Anbauflächen und Transportlogistik verursachen.

In der Biomasse liegt der Kohlenstoff bereits in angereicherter Form vor, ist also für die Herstellung kohlenstoffhaltiger Synfuels geeignet. Wenn das Nachwachsen der Biomasse sichergestellt ist, entsteht ein im Wesentlichen CO<sub>2</sub>-neutrales und nachhaltiges System. Eine Kombination von Biomassennutzung und elektrolytischer Wasserstoffproduktion ist für biomassereiche Standorte vorteilhaft, wenn weitere regenerative Energiequellen wie z.B. Wasserkraft verfügbar sind (Kanada, Brasilien).

Auch CO<sub>2</sub> bietet sich als Kohlenstoffquelle für die Methanolsynthese an. CO<sub>2</sub> kann aus konzentrierten Quellen, wie Rauchgasen fossil betriebener Kraftwerke, Zementwerken, etc., aber

auch aus der Atmosphäre (vgl. Photosynthese) bezogen werden [1-5]. CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen ist energetisch günstiger zu gewinnen als atmosphärisches CO<sub>2</sub>, führt aber zu fossilem Mehrverbrauch für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung und so zu zusätzlichen klimarelevanten Emissionen.

Werden Synfuels durch Nutzung von Erdgas unter Einbeziehung regenerativer Primärenergie hergestellt, so ist dieser Pfad zwar nicht CO<sub>2</sub>-neutral, aber die synthetischen Brennstoffe beinhalten eine dem regenerativen Energieanteil entsprechende CO<sub>2</sub>-Minderung. Die Herstellung von Synfuels aus regenerativer Primärenergie und aus kohlenstoffhaltigen Ressourcen (fossile Rohstoffe, Biomasse, CO<sub>2</sub>) stellt somit eine optimale Verzahnung mit konventionellen Techniken dar, die die sukzessive Einführung der erneuerbaren Sekundärenergieträger erleichtert.

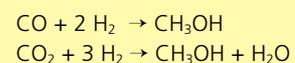
#### 4. Methanolsynthese aus Biomasse

Für den Prozess der Biomassevergasung – mit dem Ziel der nachfolgenden Methanolherstellung aus dem erzeugten Synthesegas (Syngas) – wurde ein Anforderungsprofil definiert, das neben einem kommerziell erhältlichen Prozess mit einer Leistung von circa 10 MWth ein weitgehend inertgasfreies Rohgas mit hohem Wasserstoffan-

teil und möglichst geringer Teer- und Staubfracht umfäßt. Vorausgesetzt wird ferner, daß das erzeugte Syngas hauptsächlich zur Methanol- und nicht zur Stromerzeugung dient. Als Vergasungsverfahren wurde die allotherme Wasserdampfdruckvergasung ausgewählt [6], da sie die o.g. Anforderungen im Wesentlichen erfüllt<sup>3</sup>.

#### Anforderung an die Gaserzeugung aus Biomasse

Von konventionellen Vergasungsverfahren werden die Anforderungen an ein Synthesegas (Syngas) für die nachfolgenden Methanolsynthese nicht erfüllt. Im Gegensatz zu Syngas für eine nachfolgende Verbrennung darf Syngas für die Methanolerzeugung nur einen geringen Anteil an inertem Gas (N<sub>2</sub> bei Einsatz von Luft als Vergasungsmittel) und nicht umgesetztem Methan enthalten. Eine weitere Anforderung ist ein hoher H<sub>2</sub>-Anteil. Optimal für die anschließende Methanolsynthese ist ein H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis >2, da in diesem Fall auf einen Shift-Reaktor – und den damit verbundenen apparativen Mehraufwand – verzichtet werden kann. Bedingt durch die stöchiometrische Zusammensetzung resultiert bei der Vergasung von Biomasse immer ein Gas mit einem für die Methanolsynthese zu geringen H<sub>2</sub>- bzw. zu hohen CO<sub>2</sub>-Gehalt. Da die Methanolsynthesereaktionen durch die beiden Reaktionsgleichungen



beschrieben werden, muß der Stöchiometriekoeffizient S

$$S = \frac{[\text{H}_2] - [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}$$

zur Erzielung hoher Methanolausbeuten ein stöchiometrisches Synthesegasgemisch ( $S \geq 2$ ) aufweisen. Wenn die Bedingung  $[\text{H}_2]/[\text{CO}] > 2$  erfüllt ist, muß zur stöchiometrischen Konditionierung des Gases entweder CO<sub>2</sub> aus dem produzierten Rohgas abgetrennt oder Wasserstoff zugeführt werden.

<sup>3</sup> Hierbei handelt es sich um einen Wirbelschichtvergaser mit Dampf als Fluidisierungsmedium. Die Wärme wird allotherm über einen Brenner außerhalb des Reaktors zugeführt. Das Restgas der Methanolsynthese (Purge-Gas) wird als Brenngas genutzt.

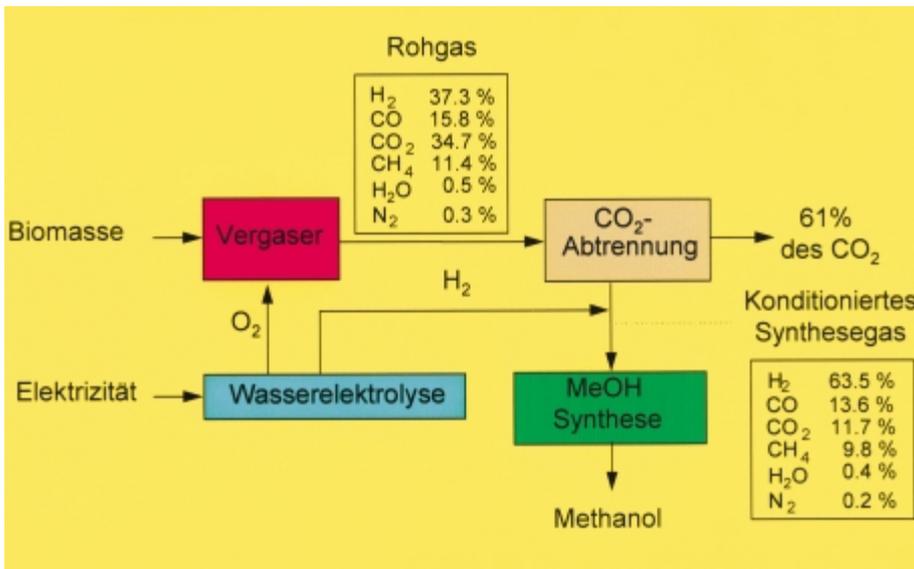


Abbildung 2: Verfahrenskonzept für die Methanolsynthese aus Biomasse unter Einbezug einer (regenerativ betriebenen) Elektrolyse. Die Elektrolyse ist so ausgelegt, daß sie den für die Vergasung notwendigen Sauerstoff liefert. Der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff reicht für die StöchiometrieEinstellung nicht aus und CO<sub>2</sub> muß aus dem Rohgas abgetrennt werden.

Die Zusammensetzung des erzeugten Rohgases ist in [Abbildung 2](#) wiedergegeben. Das heizwertreiche Gas hat den Vorteil eines relativ hohen Wasserstoffgehaltes sowie einer geringen Teer- und Staubfracht. Im nachgeschalteten Prozess wird das Gas von Schwefel, Halogenen und Teeren gereinigt und eine partielle Abtrennung von CO<sub>2</sub> erreicht. Beispielhaft ist in [Abbildung 2](#) ein Verfahrenskonzept für die Methanolsynthese aus Biomasse dargestellt, bei dem eine zusätzliche Elektrolyse den für die Vergasung notwendigen Sauerstoff erzeugt [7]<sup>4</sup>. Dieses Verfahrenskonzept ist sinnvoll, wenn regenerativ erzeugte Elektrizität verfügbar ist, z.B. an biomasse- und wasserkraftreichen Standorten wie Brasilien, Kanada oder den Alpenländern. Die Zugabe des elektrolytisch gewonnenen Wasserstoffs ist jedoch für eine vollständige StöchiometrieEinstellung nicht ausreichend und ein erheblicher Teil des CO<sub>2</sub> (über 60 %) muß im Syngas noch abgetrennt werden. Dabei sinkt die Kohlenstoffkonversion ( $C_{\text{Biomasse}}/C_{\text{Methanol}}$ ) auf ca. 45 %, d.h. ein erheblicher Teil des Kohlenstoffs wird nicht in Methanol überführt sondern wieder in die Atmosphäre entlassen. Für die hier beschrie-

bene Synthesevariante ergibt sich bei einem Biomasseeintrag von 2 t/h (Restholz) ein elektrischer Leistungsbedarf von ca. 5 MW<sub>e</sub> bei einer produzierten Methanolmenge von ca. 1,2 t/h.

Eine hohe Kohlenstoffkonversion von über 80 % erfordert eine wesentlich größere Elektrolyseanlage, bei der das Wasserstoffdefizit des Syngases vollständig durch Elektrolysewasserstoff gedeckt wird. Bei der Holzmenge von 2 t/h ist dann eine Anschlußleistung von ca. 13 MW<sub>e</sub> erforderlich, die dann zu einem Methanolausstoß von ca. 2,2 t/h führt. Wird die StöchiometrieEinstellung nur durch eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung erreicht, sinken die Kohlenstoffkonversion und die produzierte Methanolmenge gegenüber der ersten Variante auf ca. die Hälfte ab. Eine Sauerstoffbereitstellung (z.B. über eine Druckwechseladsorption) ist bei dieser Anlagenkonzeption jedoch zusätzlich erforderlich. Neue Vergasungskonzepte werden z.Zt. entwickelt, die ein für die Methanolsynthese adaptiertes Syngas liefern, ohne Sauerstoffbereitstellung auskommen und trotzdem die oben genannten Anforderungen erfüllen.

Die Nutzung der Biomasse zur Treibstoffherstellung konkurriert mit der Strom- und Wärmeerzeugung, für die jedoch andere alternative Erzeugungsmöglichkeiten vorhanden sind. Bio-

masse ist die einzige erneuerbare Ressource, aus der – aufgrund des chemisch gebundenen Kohlenstoffs – relativ einfach flüssige Energieträger herstellbar sind. Langfristig erscheint es daher sinnvoller, Biomasse zur Treibstoffherstellung einzusetzen anstatt sie zu verstromen oder „nur“ zur Wärmeerzeugung zu nutzen.

## 5. Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub>

Ob der natürliche Prozess zur Fixierung von CO<sub>2</sub> in der Photosynthese auch in einem technischen Prozess – mit höheren energetischen Effizienzen – nachgebildet werden kann, ist vielfach untersucht worden. Hierzu zählen chemische, elektrochemische und photoelektrochemische Methoden. Heute ist nur die heterogen katalysierte Umwandlung von CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff technisch umsetzbar. Auch völlig CO-freie Synthesegase können bei entsprechender Wahl des Katalysators zu Methanol umgesetzt werden. Im Gegensatz zu Biomasse als Ausgangsstoff ist die Herstellung von Methanol aus CO<sub>2</sub> nur unter Einkopplung von (regenerativ gewonnenem) Wasserstoff möglich.

Die Gesamteffizienz der Methanolsyn-

### Methanolsynthese aus H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung wird eine Laboranlage zur heterogen katalysierten Synthese von Methanol aus Wasserstoff und Kohlendioxid betrieben. Alle Katalysatoren für die Niederdruck-Methanolsynthese haben als Basis das Kupfer-Zinkoxid (unter Zusatz diverser Promotoren). Im Versuchsreaktor ([Abbildung 3](#)) konnten an modifizierten Cu/ZnO-Katalysatoren hohe Raum-Zeit-Ausbeuten bei technisch relevanten Gasbelastungen des Katalysators erzielt werden (experimentelle Ergebnisse: bis 0.7 kg<sub>MeOH</sub>|<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> bei Reaktionsbedingungen von 260°C, 80 bar und einer Gasbelastung von 8000 l<sub>syngas</sub>|<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). Das nicht umgesetzte Gas wird nach Abtrennung des Methanols wieder in den Reaktor zurückgeführt (Recycle-Loop). Je nach Zusammensetzung des Frischgases kann eine Kohlenstoffkonversionen bis zu 98 % erreicht werden.

<sup>4</sup> Die kombinierte Nutzung von elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff/Sauerstoff und Biomasse zur Methanolsynthese wurde auch schon früher vorgeschlagen [8,9].

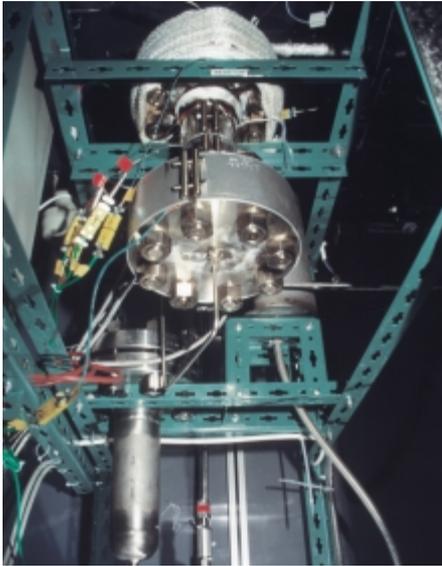
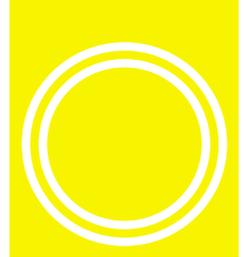


Abbildung 3: Versuchsreaktor für die heterogen katalysierte Methanolsynthese aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Typische Bedingungen sind ein Druck von 50-100 bar und eine Temperatur von 250-280°C. Das Synthesegas wird als stöchiometrisches Gasmischung zugeführt. Der Reaktor ist mit einem Katalysator auf Kupfer/Zinkoxid-Basis befüllt.

these aus  $\text{CO}_2$  und regenerativer Primärenergie hängt entscheidend davon ab, aus welchen Quellen  $\text{CO}_2$  gewonnen wird (aus konzentrierten Emissionen wie z.B. Rauchgasen oder aus der Atmosphäre [10]).  $\text{CO}_2$  wird sinnvoller Weise nur dort zu Methanol umgesetzt, wo regenerative Überschusspotentiale zur Verfügung stehen<sup>5</sup>. Da dies in industriellen Ballungsräumen nicht der Fall ist, ist es dort auch nicht sinnvoll,  $\text{CO}_2$  aus Rauchgasen abzutrennen und dort zu Methanol zu konvertieren. Statt dessen kann abgetrenntes  $\text{CO}_2$  verflüssigt und dorthin transportiert werden, wo regenerative Elektrizität verfügbar ist. Die durch die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung verursachte Mehrproduktion an  $\text{CO}_2$  ist dem erzeugten Methanol anzulasten. Die gesamte Energiekette einschließlich des fossilen Primärenergieeinsatzes ist in [Abbildung 4](#) dargestellt. Der energetische Gesamtwirkungsgrad bis zur Bereitstellung des Methanols beträgt ca. 46 % [10]. Dieser Wert ist jedoch

<sup>5</sup> z.B. Wasserkraftpotentiale, die nicht an ein Elektrizitäts-Verbundnetz angeschlossen sind – wie in Island und Grönland – oder zukünftig Sonnenenergie in den einstrahlungsreichen Gebieten der Erde.

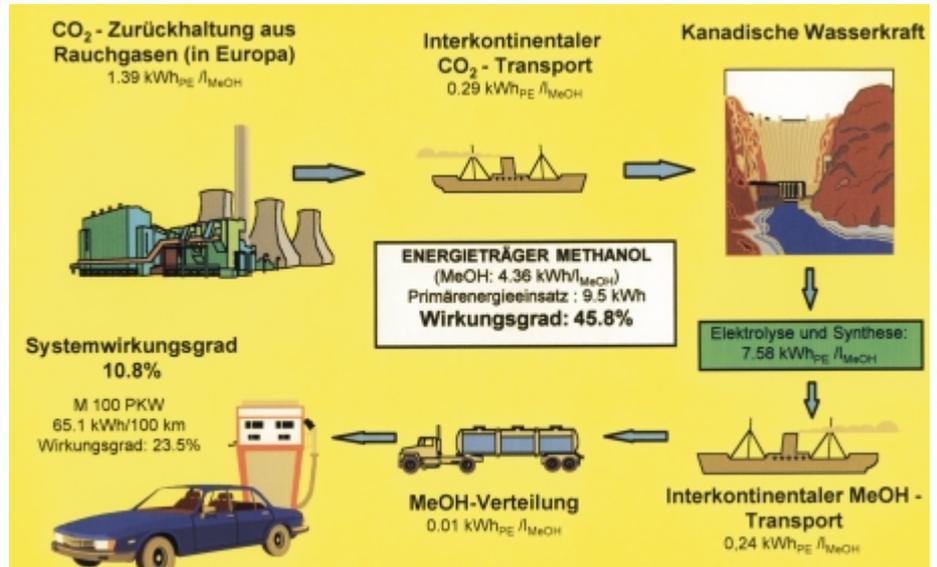
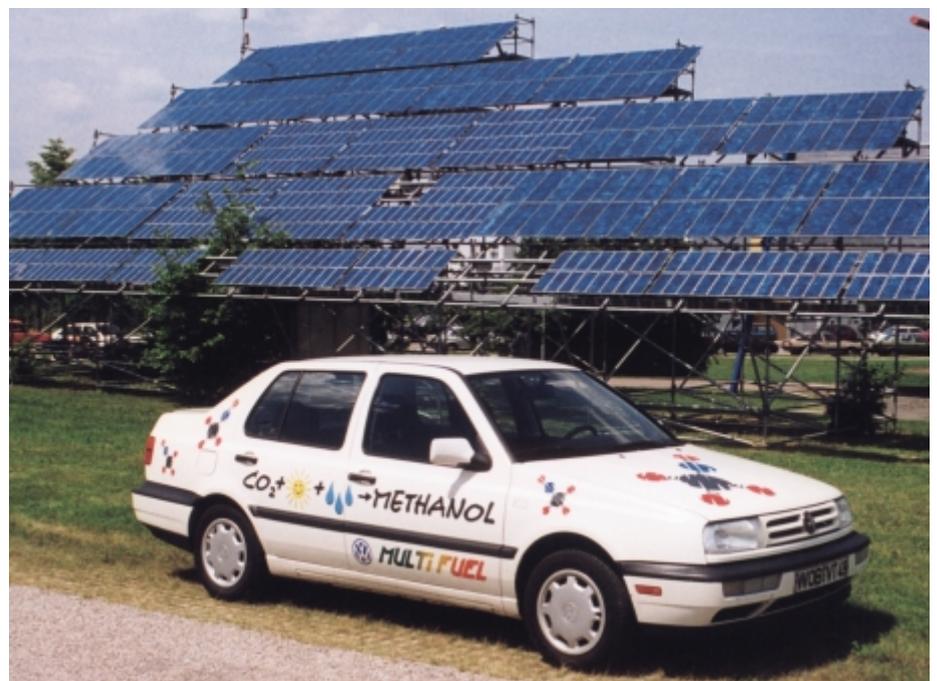


Abbildung 4: Berechnung der Ketteneffizienz für die Methanolherstellung aus Rauchgas- $\text{CO}_2$ . Nach Abtrennung des  $\text{CO}_2$  aus Kraftwerksabgasen in den industriellen Ballungszentren wird  $\text{CO}_2$  zum Ort der regenerativen Ressourcen transportiert, zu Methanol konvertiert und anschließend in die Verbrauchszentren verschifft. Angegeben ist der Primärenergieverbrauch (PE), der zur Herstellung eines Liters Methanol erforderlich ist.

noch bis über 50 % steigerungsfähig, wenn für die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung anstatt konventioneller Prozesse (alkalische Wäscher mit Alkanolaminen) zukünftige Kraftwerkstechnologien eingesetzt werden (Kohlevergasung und  $\text{CO}_2$ -Abtrennung vor Verbrennung).

Wird  $\text{CO}_2$  für die Methanolsynthese aus der Atmosphäre gewonnen, so kann die Synthese am Ort der regenerativen Energiequelle erfolgen ohne weitere  $\text{CO}_2$ -Emissionsbelastung für Abtrennung, Verflüssigung und Transport. Die Gewinnung aus atmosphäri-

Abbildung 5: Multi Fuel-Fahrzeug, das mit regenerativ hergestelltem Methanol betrieben wurde. Prinzipiell wird mit heutigen Technologien eine nachhaltige Mobilität ermöglicht, ohne daß es zu Einschränkungen bezüglich Reichweite, Fahrzeuggewicht, Kraftstoffinfrastruktur, etc., kommen muß.



schem CO<sub>2</sub> bietet also große Vorteile hinsichtlich der Gesamt-CO<sub>2</sub>-Emissionen (siehe Kapitel 6). Wegen des geringen CO<sub>2</sub>-Anteil von ca. 0,035 % in der Atmosphäre – im Gegensatz zu 10-15 % in Rauchgasen – ist die energetische Gesamtbilanz dieses Verfahrens jedoch mit ca. 38 % deutlich geringer [10,11].

## 6. Kosten und CO<sub>2</sub>-Bilanz

Entscheidend für die Marktchancen von regenerativ erzeugtem Methanol sind die Produktionskosten, die durch die Energie- und/oder Biomassekosten sowie durch die Kapitalkosten der Anlage wesentlich bestimmt werden.

Die aufgeführten Kosten für die Methanolherstellung aus Biomasse beziehen sich auf die Nutzung von Holz. Die zu vergasende Holzmenge ist mit 2 t/h (Holzfeuchte 10 %) und ein Rohgasstrom von ca. 3.000 m<sup>3</sup>/h aus dem Vergasungsprozess angenommen. Die Tagesproduktion ist auf 25 – 50 t ausgelegt (200 Tagestunden wenn ausschließlich CO<sub>2</sub> und regenerative Elektrizität aus Wasserkraft zu 0,025 DM/KWh<sub>e</sub> eingesetzt werden). Zinssätze von 8 %/a und Abschreibungszeiten von (meist) 15 Jahren wurden zugrunde gelegt.

Die Ergebnisse [7,10,11] werden kurz dargestellt. Mit ca. 0,6 DM/l<sub>MeOH</sub> ergeben sich die höchsten Kosten für die Methanolerzeugung aus atmosphärischem CO<sub>2</sub>. Mit ca. 0,4 DM/l<sub>MeOH</sub> liegen die Kosten für Methanol aus Rauchgas-CO<sub>2</sub> wesentlich günstiger. Für die Methanolkosten aus Biomasse ist entscheidend, ob das Ausgangsmaterial zugekauft werden muß (Durchforstungsholz) oder ob Erlöse – z.B. für belastetes Altholz – erzielt werden können. Daraus ergibt sich eine Bandbreite für die Methanolkosten aus Biomasse von 0,25 - 0,35 DM/l<sub>MeOH</sub>.

Wird als Vergleichsbasis der Methanolweltmarktpreis herangezogen (1997: 0,14 DM/l<sub>MeOH</sub>), so ist Methanol aus regenerativen Ausgangsstoffen heute nur zu Kosten herstellbar, die mindestens 2- bis 3-fach teurer sind. Unter Berücksichtigung der nur halben Energiedichte des Methanols gegenüber Benzin sind z.Zt. nur bei den biogenen Ressourcen Methanolgestehungs-

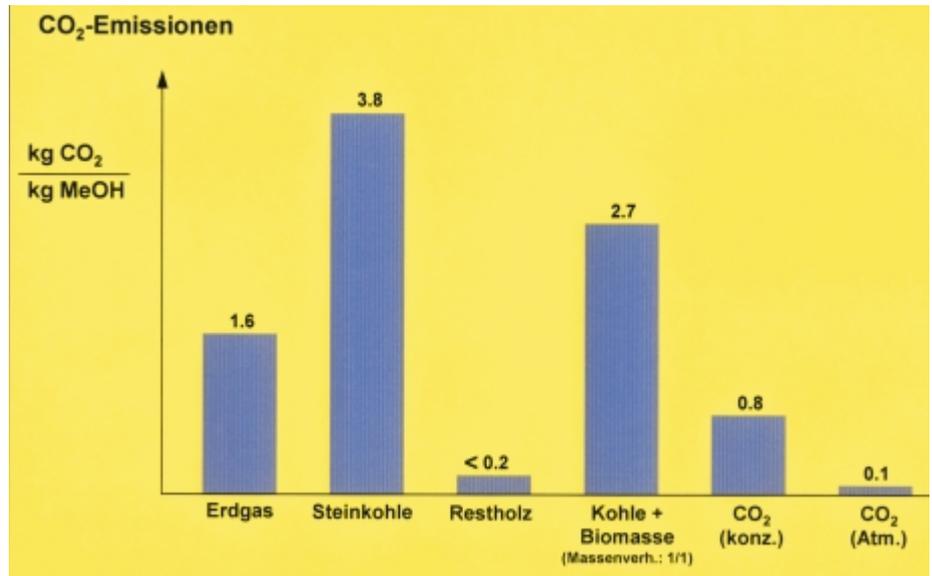


Abbildung 6: CO<sub>2</sub>-Gesamtemissionen bei Verwendung verschiedener Primärenergien bzw. Einsatzstoffe (fossile Rohstoffe; Biomasse; CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen oder aus der Atmosphäre und regenerative Primärenergie) für die Methanolsynthese. Dargestellt sind die Emissionen, die bei der Herstellung und der Nutzung des Methanols entstehen.

kosten im Bereich versteuerter Benzinspreise möglich.

Die Methanolsynthese aus Erdgas führt zu CO<sub>2</sub>-Emissionen von etwa 1.6 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>MeOH</sub> (Abbildung 6). In diesem Wert sind die Emissionen bei der Herstellung und der energetischen Nutzung des Methanols enthalten. Im Vergleich sind die CO<sub>2</sub>-Emissionen bei Einsatz von Kohle um ca. 2,5-fach höher. Auch die Kovergasung von Kohle und Biomasse ist mit wesentlich höheren klimarelevanten Emissionsbelastungen verbunden als die Erzeugung aus Erdgas. Die Emissionen wurden aus den CO<sub>2</sub>-Emissionsfaktoren für Erdgas, Kohle, Diesel, etc., berechnet, einschließlich des (konventionellen) Transports der Biomasse und des Methanols; die Biomasse selbst und die Wasserkraft wurden als CO<sub>2</sub>-emissionsfrei angenommen. Während die Methanolerzeugung aus atmosphärischem CO<sub>2</sub> weitgehend klimaneutral ist, sind bei der Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen 50 % der bei der Synthese aus Erdgas entstehenden Emissionen zu erwarten.

Eine weitgehend nachhaltige Methanolverbereitstellung ist somit nur aus atmosphärischem CO<sub>2</sub> oder aus biogenen Einsatzstoffen möglich. Diese CO<sub>2</sub>-Neutralität bei der Biomasse gilt auch für den Fall einer nur geringen

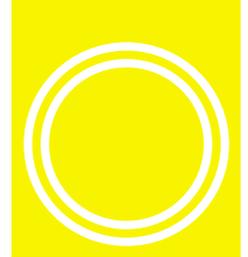
Kohlenstoff-Konversion, sofern die eingesetzten Ressourcen nachhaltig bewirtschaftet werden.

## 7. Fazit

Die Synthese von Methanol sowohl aus CO<sub>2</sub> und erneuerbarer Energie als auch aus Biomasse ist mit den heute technisch verfügbaren Komponenten so realisierbar, daß in der vollständigen Energiekette praktisch keine klimarelevanten Emissionen auftreten. Die dezentrale Methanolerzeugung aus Biomasse im Bereich kleiner Erzeugungskapazitäten von ≤ 50 Tagestunden erfordert jedoch eine innovative Anlagentechnologie, bei der noch nicht alle technischen Detailfragen gelöst sind.

Wegen der Kosten und des bereits gespeicherten Kohlenstoffs kommt der Biomasse eine besondere Bedeutung für die Erzeugung von Kraftstoffen zu. Als Kohlenstoffquelle ist die Biomasse besser geeignet als CO<sub>2</sub>, das erst unter Energieeinsatz angereichert werden muß. Die nutzbaren Biomasseressourcen sollten deshalb der Treibstoffherstellung vorbehalten bleiben, anstatt sie „nur“ zur Wärme- und Stromerzeugung einzusetzen.

Die Systemkomponenten, das Verfahrensschema und die Einsatzstoffe sind



entscheidend für die erzielbaren Methanolkosten. Unter gegenwärtigen Rahmenbedingungen sind die Herstellungskosten von regenerativ erzeugtem Methanol ein Mehrfaches des heutigen unversteuerten Benzinpreises. Die Situation würde sich ändern, wenn konventionelle Kraftstoffe nach dem Schadstoff- und CO<sub>2</sub>-Ausstoß besteuert würden. Die bei der Kraftstoffsynthese aus regenerativen und fossilen Ausgangskomponenten erzielte mittlere CO<sub>2</sub>-Einsparung würde dann in einer reduzierten Kraftstoffsteuer zum Ausdruck kommen (ähnlich der geringeren Besteuerung von Biodiesel und Erdgas) und die Markteinführung von regenerativem Methanol deutlich erleichtern.

Die Methanolerzeugung aus biogenen Ressourcen ist eine kurzfristig realisierbare Option mit einem Zeithorizont von wenigen Jahren, die jedoch nur ca. 10% des Treibstoffmarktes bedienen kann. Die langfristige Option der Methanolerzeugung aus CO<sub>2</sub> und regenerativer Energie ist zwar deutlich teurer, bietet aber ein praktisch unbegrenztes Potential für eine zukünftige, regenerative Treibstoffbereitstellung.

Letztlich reduziert sich die Konkurrenzfähigkeit gegenüber konventionellen Kraftstoffen auf die Fragestellung, ob eine „Sustainable Mobility“ oder nur eine CO<sub>2</sub>-Einsparung über die Effizienzsteigerung der Antriebskonzepte angestrebt werden soll. Wird diese Frage positiv beantwortet,

so ist das vorgeschlagene Konzept der regenerativen Bereitstellung von Methanol als universellem Treibstoff eine prinzipielle Alternative.

## 8. Dank

Den Herrn Dipl.-Ing. (FH) F. Baumgart und den in [4] und [10] genannten Kollegen danken die Autoren für die Mitarbeit. Dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg danken die Autoren für die Förderung, die die Forschungsaktivitäten zur Erzeugung regenerativen Methanols ermöglichte.

## Literatur

- [1] M. Steinberg  
„Synthetic Carbonaceous Fuels and Feedstocks from Oxides of Carbon and Nuclear Power“, *Fuel* 57, 460 (1978)
- [2] M. Specht, A. Bandi, K. Schaber, T. Weimer  
„Electrochemical CO<sub>2</sub> Recovery and Reduction Methods for Fuel Generation“, in „CO<sub>2</sub> Fixation & Efficient Utilization of Energy“, Y. Tamaura, K. Okazaki, M. Tsuji, S. Hirai (Eds.), Tokyo Institute of Technology, Research Center for Carbon Recycling & Utilization, Tokyo (1993) 165
- [3] M. Specht, A. Bandi  
„Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus atmosphärischem Kohlendioxid“, in Themen 94/95 „Energiespeicherung“, FORSCHUNGSVERBUND SONNENENERGIE, Köln (1995) 41
- [4] T. Weimer, K. Schaber, M. Specht, A. Bandi  
„Methanol from Atmospheric Carbon Dioxide: A Liquid Zero Emission Fuel for the Future“, *Energy Convers. Mgmt.* 37 (1996) 1351

de: A Liquid Zero Emission Fuel for the Future“, *Energy Convers. Mgmt.* 37 (1996) 1351

- [5] S. Stucki, A. Schuler, M. Constantinescu  
„Coupled CO<sub>2</sub> Recovery from the Atmosphere and Water Electrolysis: Feasibility of a New Process for Hydrogen Storage“, *Intl. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 653
- [6] „Gaserzeugung aus Biomasse“, Allotherme Wasserdampfdruckvergasung der DMT (Deutsche Montan Technologie, Essen), H&C Engineering GmbH, Gummersbach (1998)
- [7] M. Specht, A. Bandi, F. Baumgart, C.N. Murray, J. Gretz  
„Synthesis of Methanol from Biomass/CO<sub>2</sub> Resources“, *Proc. 4th Intl. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies*, Elsevier, Amsterdam (1998) (im Druck)
- [8] S. Stucki, T. Schucan  
„Speicherung und Transport von Wasserstoff in Form organischer Verbindungen“, *VDI Berichte* 1129 (1994) 175
- [9] N. Ouellette, H.-H. Rogner, D. S. Scott  
„Hydrogen Peroxide or Biomethanol“, in „Hydrogen from Remote Excess Hydroelectricity. Part II“, *Intl. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 873
- [10] M. Specht, A. Bandi, M. Elser, F. Staiss  
„Comparison of CO<sub>2</sub> Sources for the Synthesis of Renewable Methanol“, in „Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide“, T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida, T. Yamaguchi (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1998) 363
- [11] M. Specht, F. Staiss, A. Bandi, T. Weimer  
„Comparison of the Renewable Transportation Fuels Liquid Hydrogen and Methanol with Gasoline – Energetic and Economic Aspects“, *Intl. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 387