
Projektbearbeitung

Institution

Forschungsinstitut für Wasser- und Abfallwirtschaft
an der RWTH Aachen (FiW) e.V.
Kackertstraße 15-17
D-52056 Aachen

Emschergenossenschaft
Kronprinzenstraße 24
D-45128 Essen

TUTTAHS & MEYER Ingenieurgesellschaft für
Wasser-, Abwasser- und Energiewirtschaft mbH
Bismarckstraße 2-8
D-52066 Aachen

Ingenieurbüro Redlich und Partner GmbH
Beratende Ingenieure für Elektrotechnik
Rheingauer Straße 9
D-65388 Schlangenbad

Bearbeiter

Dr.-Ing. H. Riße
Dipl.-Ing. A. Lenis
Dr.-Ing. K. Ooms

Dipl.-Ing. Peter Jagemann
Dipl.-Ing. Patrick Schulte
Dr.-Ing. Daniel Klein

Eric Gramlich, M. Sc.
Prof.-Dr.-Ing. M. Schröder

Dipl.-Ing F. Illing

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Motivation und Vorgehensweise.....	6
3	Ausführungsplanung einer Versuchsanlage zur Methanolsynthese aus Biogas.....	9
4	Einholung der behördlichen Genehmigungen.....	13
4.1	Genehmigungsrecht für den Bau und Betrieb einer Versuchsanlage.....	13
4.1.1	Genehmigungen nach Wasserrecht, LWG § 58 (2)	13
4.1.2	Einleiterlaubnis nach WHG § 8 und § 9.....	13
4.1.3	Befreiung vom Landschaftsgesetz.....	13
4.1.4	Umweltverträglichkeitsprüfung.....	13
4.1.5	Genehmigung nach BauO NRW.....	14
4.1.6	Genehmigung nach BImSchV	14
4.2	Explosionsschutz	15
4.2.1	Beurteilungsrelevante Stoffe	15
4.2.2	Potentielle Zündquellen	17
4.2.3	Ermittlung und Bewertung der Explosionsgefahren, Explosionsschutzvorkehrungen	17
4.2.4	Detailbeurteilung	23
4.3	Brandschutz	24
4.3.1	Allgemeine Angaben	25
4.3.2	Betriebliche Maßnahmen zur Brandverhütung.....	25
4.3.2.1	Brandschutz während der Bauphase; u.a. Heierlaubnis	25
4.3.2.2	Brandschutz während des Betriebs	25
4.3.2.3	Erfordernis zur Benennung von Brandschutzbeauftragten; für den Brandschutz verantwortlichen Personen im baurechtlichen Bezugsrahmen	26
4.3.2.4	Erfordernis zur Aufstellung einer Brandschutzordnung und deren Umfang; spezifische Aspekte des Brandschutzkonzeptes, die in die Brandschutzordnung übernommen werden müssen.....	26
4.3.2.5	Erfordernis zur Erstellung von Flucht und Rettungsplänen und ggf. Hinweise zu Inhalt und Anordnung	26
4.3.2.6	Erfordernis und ggf. Anforderungen an Werkfeuerwehr, Betriebsfeuerwehr und Hausfeuerwehr	26
4.3.2.7	Maßnahmen zur Evakuierung des Gebäudes; Festlegung von Sammelplätzen	26
4.3.2.8	Wesentliche Maßnahmen zur Brandverhütung.....	26
4.3.2.9	Objektspezifische Zusammenstellung des Prfumfangs nach PrfVO27	
4.3.2.10	Objektspezifische Zusammenstellung erforderlicher Eignungsnachweise	27

4.3.2.11	Pflichten des Bauherrn und des Betreibers	27
4.4	Arbeitsschutz	27
5	Einrichtung der Pilotanlage.....	28
5.1	Rohgas- und Wasseraufbereitung und deren Einspeisung.....	30
5.2	Dampfreformierung	31
5.3	Kondensatabtrennung und Verdichtung	32
5.4	Methanolsynthese	33
5.5	Produktkondensation und Recycle-Loop	35
5.6	Zusätzliche Einrichtungen und analytische Methoden	37
6	Grundlagen der chemischen Reaktionen.....	40
6.1	Dampfreformierung	40
6.2	Methanolsynthese	41
7	Einfahrbetrieb Methanolsynthese aus Biogas	43
7.1	Versuchsreihe „Semi-Batch-Betrieb“	43
7.1.1	Reaktionsverhalten der reformierten Gaskomponenten.....	44
7.1.2	Einstellung der Recyclegas-Geschwindigkeit	45
7.2	Versuchsreihe „One-Through-Betrieb“	47
7.3	Versuchsreihe „Recycle-Loop-Betrieb“	48
7.4	Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Reformierung“	48
7.4.1	Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Methanolsynthese“ ...	50
8	Probetrieb der Methanolsynthese aus Biogas.....	51
8.1	Versuchseinstellung „Reformer“	51
8.2	Versuchseinstellung „VE-Wasserdosierung“	54
8.3	Prüfung der gaschromatographischen Messungen	57
9	Forschungsbetrieb Methanolsynthese aus Biogas	59
9.1	Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Reformierung“	60
9.2	Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Methanolsynthese“	68
9.2.1	C-Konversion	68
9.2.2	Methanol-Ausbeute	73
9.2.3	Abreinigungsvorgang	79
9.2.4	Produktzusammensetzung.....	82
9.3	Fazit der Versuche	85
10	Erarbeitung von Empfehlungen und Richtwerten für die Umsetzung der Methanolsynthese auf anderen Kläranlagen.....	86
10.1	Technische Optimierungsmaßnahmen	86
10.2	Betriebliche Optimierungsmaßnahmen	88
10.3	Organisatorische Aspekte	89

11 Erarbeitung von Richtwerten und energetischen Betrachtungen für die Integration in Kläranlagen	90
11.1 Energetische Betrachtungen	90
11.2 Erarbeitung von Richtwerten für den Einsatz der Methanolsynthese auf Kläranlagen	94
11.3 Integration in den Kläranlagenprozess	96
12 Erarbeitung von wirtschaftlichen Bewertungskriterien.....	99
12.1 Einleitung	99
12.2 Aufstellung der Kosten	102
12.2.1 Szenario 1	102
12.2.2 Szenario 2	104
12.3 Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsabschätzung	105
13 Literatur	108

Anhang

Anhang 1: Ergänzungen zum Kapitel MBZ des Kompendiums Wasserstoff (Band I)

Anhang 2: Optimierungspotentiale und Handlungsbedarf zur Implementierung der H₂-Technologie auf Kläranlagen in NRW

Anhang 3: R&I-Schema der WaStraK-Anlage

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der WaStraK-Anlage mit den wesentlichen Prozessen (eingerahmt).....	2
Abbildung 2:	Verfahrensschema mit den Ventilen VSO 900 und VSO 902 zur Biogaseinspeisung sowie Ventil VSO 021 und Dosiereinheit FIC 020 für Zusatzwasserstoff (in rot eingekreist).....	18
Abbildung 3:	Synthesegas-Wärmeübertrager W110 zur Wasserkondensation (in rot eingekreist).....	20
Abbildung 4:	Außenansicht der WaStraK-Anlage.....	28
Abbildung 5:	Innenansicht der WaStraK-Anlage.....	29
Abbildung 6:	Darstellung der Kernprozesse der WaStraK-Anlage.....	30
Abbildung 7:	Außenansicht der WaStraK-Anlage mit Rohgasaufbereitung.....	30
Abbildung 8:	Ansicht des in der WaStraK-Anlage eingesetzten Reformers.....	32
Abbildung 9:	Links: Kompressor, Mitte: Kondensationsbehälter, Rechts: Pulsationsdämpfungsbehälter.....	33
Abbildung 10:	Isolierte Methanolsynthesereaktoren mit Wärmeübertrager.....	33
Abbildung 11:	Kupferbasierte Katalysatorpellets für die Methanolsynthese.....	34
Abbildung 12:	Produktkondensator.....	35
Abbildung 13:	Ansicht Produktprobeentnahme.....	36
Abbildung 14:	Bedieneroberfläche des Prozessleitsystems der WaStraK-Anlage.....	37
Abbildung 15:	Eingesetzter Gaschromatograph.....	38
Abbildung 16:	Probeentnahmestellen über Mehrwegeventil zum GC.....	39
Abbildung 17:	Veränderung der Gasanteile über die Zeit.....	44
Abbildung 18:	Veränderung des H ₂ -Anteiles im Synthesegas über die Zeit.....	45
Abbildung 19:	Produziertes Methanol-Wassergemisch in Abhängigkeit der Recyclegas-Geschwindigkeit.....	46
Abbildung 20:	Druck im Methanolsynthesereaktor in Abhängigkeit der Recyclegas-Geschwindigkeit.....	47
Abbildung 21:	Fließschema des One-through-Betriebes (keine Rezirkulation vorhanden).....	48
Abbildung 22:	Effektivitätsverlauf des Reformers über das Verhältnis der Feedgasmenge zur Brenngasmenge in Abhängigkeit der Feedgasmenge.....	52
Abbildung 23:	Darstellung der Entlastung für Synthesegas durch Ventil VPO111.....	52
Abbildung 24:	Biogasdurchfluss durch den Reformer über die Zeit.....	53
Abbildung 25:	Druckverlauf im Reformer über die Zeit.....	53
Abbildung 26:	Vorentionisierter (VE) Wasserdurchfluss in den Reformer über die Zeit....	55
Abbildung 27:	Füllstand VE-Wasserbehälter T350.....	55
Abbildung 28:	Angezeigte Förderrate der Wasserpumpe in Abhängigkeit des Durchflusses.....	56
Abbildung 29:	Verlauf des Biogasdurchflusses in den Reformer nach Installation der neuen VE-Wasserpumpe am Beispiel der 1. Messreihe.....	61

Abbildung 30:	Druckverlauf im Reformier am Beispiel der 1. Messreihe	61
Abbildung 31:	Schematische Darstellung des Wechsels des Brenn- und FLOX®- Modus im Reformier [Fa. WS-Reformier].....	62
Abbildung 32:	Wasserstoffausbeute aller Messreihen ($S/C = 5$, $SV_{Ref} = 0,55 \text{ m}^3/(\text{kg}_{Kat}\cdot\text{h})$, $T_{Reaktor} = 850^\circ\text{C}$)	63
Abbildung 33:	Synthesegaszusammensetzung aller Messreihen ($S/C = 5$, $SV_{Ref} = 0,55 \text{ m}^3/(\text{kg}_{Kat}\cdot\text{h})$, $T_{Reaktor} = 850^\circ\text{C}$)	65
Abbildung 34:	CH_4 - und CO_2 - Umsätze für die Messreihen an der WaStrak-Anlage	66
Abbildung 35:	Stöchiometriezahl jeder Messreihe	67
Abbildung 36:	C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur	69
Abbildung 37:	C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der SV_{MeOH} und Temperatur	70
Abbildung 38:	C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes	71
Abbildung 39:	C-Konversion der unterschiedlichen Versuchsreihen bei 250°C	73
Abbildung 40:	Methanolausbeute in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und einer SV von $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{Kat}\cdot\text{h})$	74
Abbildung 41:	Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit SV_{MeOH} bei 20 bar.....	75
Abbildung 42:	Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes bei einer SV_{MeOH} von $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{Kat}\cdot\text{h})$	75
Abbildung 43:	Methanol-Ausbeute der Messreihen 4, 5, 6 und 7 bei 250°C	76
Abbildung 44:	Abhängigkeit der Methanol-Ausbeute von der Temperatur mit linearer Regression.....	79
Abbildung 45:	Auswirkungen des Abreinigungsvorgangs auf Synthesegasqualität vor Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren.....	80
Abbildung 46:	Veränderung der S-Zahl vor Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren über die Versuchszeit (bei 250°C , 20 bar und $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{Kat}\cdot\text{h})$)	81
Abbildung 47:	Flussdiagramm mit Ablassventil in rot eingekreist	82
Abbildung 48:	Wasser- und Methanolgehalt im Produkt der WaStrak-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur	83
Abbildung 49:	Gehalt an höheren Alkoholen im WaStrak-Produkt in Abhängigkeit der Temperatur	84
Abbildung 50:	Verteilung der höheren Alkohole im Produkt der WaStrak-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur	85
Abbildung 51:	Skizze der angedachten Optimierungsmaßnahmen a) bis e)	88
Abbildung 52:	Darstellung der Prozessenergieströme der WaStrak-Anlage	91
Abbildung 53:	Darstellung der Prozessenergieverbräuche der WaStrak-Anlage nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen	93
Abbildung 54:	Integration einer Methanolsynthese in den KA-Prozess und in das Energiesystem einer KA.....	97

Abbildung 55:	Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 1)	106
Abbildung 56:	Sensitivitätsanalyse Energiekostensteigerung.....	106
Abbildung 57:	Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 2)	107

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Gegenüberstellung der Kosten für die Versuchsanlagen - Kalkulierte Kosten vs. Kostensteigerung.....	10
Tabelle 2:	Auflistung der wesentlichen Anlagenteile, dazugehöriger Hersteller und entsprechende Spezifikation	11
Tabelle 3:	Aufstellung und Einzelbeurteilung beurteilungsrelevanter Stoffe	15
Tabelle 4:	Stoffeigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten mit Relevanz zur WaStraK-Anlage	16
Tabelle 5:	Abschätzung notwendige stündliche Verdünnungsluftmenge bei Biogasaustritt	19
Tabelle 6:	Abschätzung notwendige Verdünnungsluftmenge [m^3/min] bei Leck in der Biogaszufuhr bezogen auf Zeitraum von 10 min	20
Tabelle 7:	Abschätzung Verdünnung bei Leck im Synthesegassystem vor dem Kondensator W 110, Synthesegaszusammensetzung aus theoretischen Annahmen	21
Tabelle 8:	Verdünnungsrechnung bei Freisetzung aus Synthesegassystem nach dem Kondensator W 110	22
Tabelle 9:	Ermittlung und Beurteilung der Explosionsgefahren und Explosionsschutzvorkehrungen.....	24
Tabelle 10:	Vergleich der Qualität des im Reformier produzierten Synthesegases beim Betrieb mit Methan und Biogas mit den Herstellerangaben	49
Tabelle 11:	Produziertes Methanol-Wasser-Gemisch	50
Tabelle 12:	Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Reformierung (T = Temperatur im Reformier / SV_{Ref} = Space Velocity im Reformier).....	59
Tabelle 13:	Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Methanolsynthese (T = Temperatur im Methanolsynthesereaktor / SV_{MeOH} = Space Velocity im Methanolsynthesereaktor).....	59
Tabelle 14:	Vergleich der H_2 – Ausbeute bei einem S/C- Verhältnis von 5.....	63
Tabelle 15:	Vergleich der Synthesegaszusammensetzung bei einem S/C-Verhältnis von 5	65
Tabelle 16:	Vergleich der CH_4 - und CO_2 -Konversion, die durch die Reformierung erreicht wurden	67
Tabelle 17:	Vergleich der C-Konversion der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten	71
Tabelle 18:	Vergleich der C-Konversion des Versuches mit zusätzlicher Wasserstoffzugabe in die WaStraK-Anlage mit der Literatur	72
Tabelle 19:	Vergleich der Methanol-Ausbeuten der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten	77

Tabelle 20:	Vergleich der erreichten Methanol-Ausbeuten der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten bei 250°C und in einem Druckbereich zwischen 20 und 50 bar.....	78
Tabelle 21:	Potentiell gewinnbare Verbrennungsenergie der jeweiligen Stoffströme der WaStraK-Anlage für den Versuch bei 22 bar, 190°C und 1,25 m ³ /(kg _{Kat} ·h)	93
Tabelle 22:	Potentiell gewinnbare Verbrennungsenergie der jeweiligen Stoffströme der WaStraK Anlage mit erhöhter Methanolproduktion nach Durchführung aller Optimierungsmaßnahmen.....	94
Tabelle 23:	Wirkung der Änderung der Betriebsbedingungen auf die Methanol-Ausbeute für Messreihen 7, 8, 9 und 10.....	95
Tabelle 24:	Gewählte Reaktionsbedingungen für den Einsatz der WaStraK-Anlage auf anderen Kläranlagen.....	96
Tabelle 25:	Richtwerte für den Einsatz der Methanolsynthese auf einer Kläranlage	96
Tabelle 26:	Installierte Leistung der WaStraK-Pilotanlage	100
Tabelle 27:	Hochrechnung der installierten Leistung auf eine großtechnische Anlage.....	101
Tabelle 28:	Aufstellung der Eingangsgrößen (Faktoren nach LAWA berechnet).....	102
Tabelle 29:	Skalierung der Investitionskosten für eine großtechnische Anlage	102
Tabelle 30:	Aufstellung der Jahresbetriebskosten (Szenario 1)	103
Tabelle 31:	Aufstellung des Jahresnutzens (Szenario 1)	103
Tabelle 32:	Vergleich des Kosten-Nutzen (Szenario 1).....	103
Tabelle 33:	Aufstellung der Eingangsgrößen (Szenario 2) (Faktoren nach LAWA)	104
Tabelle 34:	Aufstellung der Jahresbetriebskosten (Szenario 2)	104
Tabelle 35:	Aufstellung des Jahresnutzens (Szenario 2)	105
Tabelle 36:	Vergleich des Kosten-Nutzen (Szenario 2).....	105

Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Erläuterung	Einheit
a	Jahr	[a]
BauO NRW	Landesbauordnung NRW	
BB	Belebungsbecken	
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzgesetz	
BGV	Berufsgenossenschaftliche Vorschriften	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
CH ₄	Methan	
CH ₃ OH	Methanol	
CO	Kohlenstoffmonoxid	
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	
EE	Erneuerbare Energien	
EEG	Erneuerbaren-Energien-Gesetz	
EMSR	Elektrische Mess-, Steuer- und Regelungstechnik	
Ex-Schutz	Explosionsschutz	
FB	Faulbehälter	
FeuVO	Feuerungsverordnung	
FLOX-Mode	Modus flammenlose Oxidation	
GC	Gaschromatograph	
ggf.	Gegebenenfalls	
h	Stunde/n	[h]
H ₂	Wasserstoff	
H ₂ O	Wasser	
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	
KA	Kläranlage	
Kalk.	Kalkulatorisch	
Kat	Katalysator	
KLEM	Kläranlage Emschermündung	
K/N-Verhältnis	Kosten-Nutzen-Verhältnis	
kW	Kilowatt	[1x10 ³ W]
L	Liter	[L]
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser	
LG	Landschaftsgesetz	
LWG	Landeswassergesetz	
M	Molmasse	[g/mol]
MBZ	Mikrobielle Brennstoffzellensysteme	
MeOH	Methanol	

Kürzel	Erläuterung	Einheit
MW	Megawatt	[1x10 ⁶ W]
mWS	Meter Wassersäule	
MZE	Mindestzündenergie	[mJ]
N ₂	Stickstoff	
NKB	Nachklärbecken	
Nm ³	Normkubikmeter	[m ³]
NRW	Nordrhein-Westfalen	
O ₂	Sauerstoff	
OEG	Obere Explosionsgrenze	[g/m ³]
PLS	Prozessleitsystem	
ppm	Parts per million	
PrüfVO	Prüfverordnung NRW	
PV	Photovoltaik	
Q _{Gas}	Gasstrom	[m ³ /h]
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumenten-Schema	
RWGS	Reverse water gas shift	
μS	Mikro Siemens	[1x10 ⁻⁶ S]
S/C-Verhältnis	Steam to Carbon ratio	
SV	Space Velocity (Raumgeschwindigkeit)	[m ³ /(kg _{Kat} ·h)]
S-Zahl	Stöchiometrie-Zahl	
TCD	Thermal Conductivity Detector (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)	
T _{FIP}	Flammpunkttemperatur	[°C]
TRBS	Technische Regeln für Betriebssicherheit	
TÜV	Technischer Überwachungsverein	
T _z	Zündtemperatur	[°C]
UEG	Untere Explosionsgrenze	[g/m ³]
UVPG	Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung	
ÜS	Überschussschlamm	
VE-Wasser	Vorentionisiertes Wasser	
WaStrak	W asserstoff s trategien auf K läranlagen	
WEA	Windenergie Anlage	
WGS	Wasser-Gas-Shift	
WHG	Wasserhaushaltsgesetz	
WT	Wärmetauscher	
WÜ	Wärmeübertrager	
z.B.	Zum Beispiel	

1 Zusammenfassung

Die verstärkte Nutzung regenerativer Energien sowie die Reduzierung des Energieverbrauches sind wesentliche Bestandteile der Klimaschutzziele zur Förderung einer nachhaltigen Energieversorgung, wozu auch Kläranlagen (KA) ihren Beitrag leisten können. Ein Ansatz hierfür ist die effizientere Nutzung des Biogases als wesentlichem regenerativem Energieträger der Abwassertechnik sowie weiterer regenerativer Quellen auf Kläranlagen. In diesem Zusammenhang sollte auch die Optimierung des Wärmemanagements von Kläranlagen betrachtet werden. In Zeiten von Energieüberschüssen im Stromnetz bzw. nur minimalem sommerlichen Wärmebedarfs auf der KA ergibt es gesamtwirtschaftlich Sinn, einen anderen Pfad der Biogasverwertung zu gehen. Dieser könnte darin bestehen, Biogas in einen Energieträger mit höherer Energiedichte, einfacher Speicherbarkeit und mobiler Verwertbarkeit umzuwandeln. Ein Ansatz dafür ist die Methanolsynthese, bei der aus Biogas Synthesegas erzeugt wird, welches schließlich in den flüssigen Energieträger Methanol umgewandelt wird. In Phase I des Vorhabens wurde die Methanolsynthese aus Biogas theoretisch untersucht und konzeptionell für den Anwendungsfall auf Kläranlagen entwickelt [WaStraK NRW, Phase I, 2012].

In der Projektphase I wurde ebenfalls ein Kompendium zum Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserwirtschaft erarbeitet. Die Ergebnisse zur Ausarbeitung des Kompendiums flossen in den Arbeitsbereich II „Untersuchungen zur Methanolsynthese aus Biogas“ ein. Das Kompendium bildet hierbei den Stand der Technik, Chancen und Nutzen sowie notwendigen Handlungsbedarf zur Wasserstofftechnologie auf Kläranlagen ab [WaStraK NRW, Phase I, 2012]. Dieser holistische Überblick hat in seiner Aktualität nicht an Bedeutung verloren. Lediglich die mikrobielle Brennstoffzellentechnologie wurde in einer Reihe von Vorhaben in den letzten Jahren weiterentwickelt. Anhang 1 bietet hier einen kompakten Überblick einiger Vorhaben zu diesem Thema in Deutschland.

Die im vorliegenden Bericht des Vorhabens WaStraK beschriebene Phase II umfasst die Detailplanung, Genehmigungsphase, Inbetriebnahme, Erprobung sowie die wissenschaftliche Untersuchung einer halbtechnischen Pilotanlage, bei der erstmalig in einem kontinuierlichen Prozess die Methanolsynthese aus Biogas erprobt wurde. Abbildung 1 verdeutlicht die grundlegenden Prozessschritte und Reaktionen auf dem Weg von Biogas zu Methanol.

Bis zur Realisierung der WaStraK-Pilotanlage und Durchführung der Versuche wurden sehr intensive technische Planungsprozesse sowie ein aufwendiges Genehmigungs- und Prüfverfahren (TÜV, Brandschutz, Explosionsschutz (Ex-Schutz)) beschritten. Dabei konnten wertvolle, auf vergleichbare Projekte übertragbare Erfahrungswerte gewonnen werden.

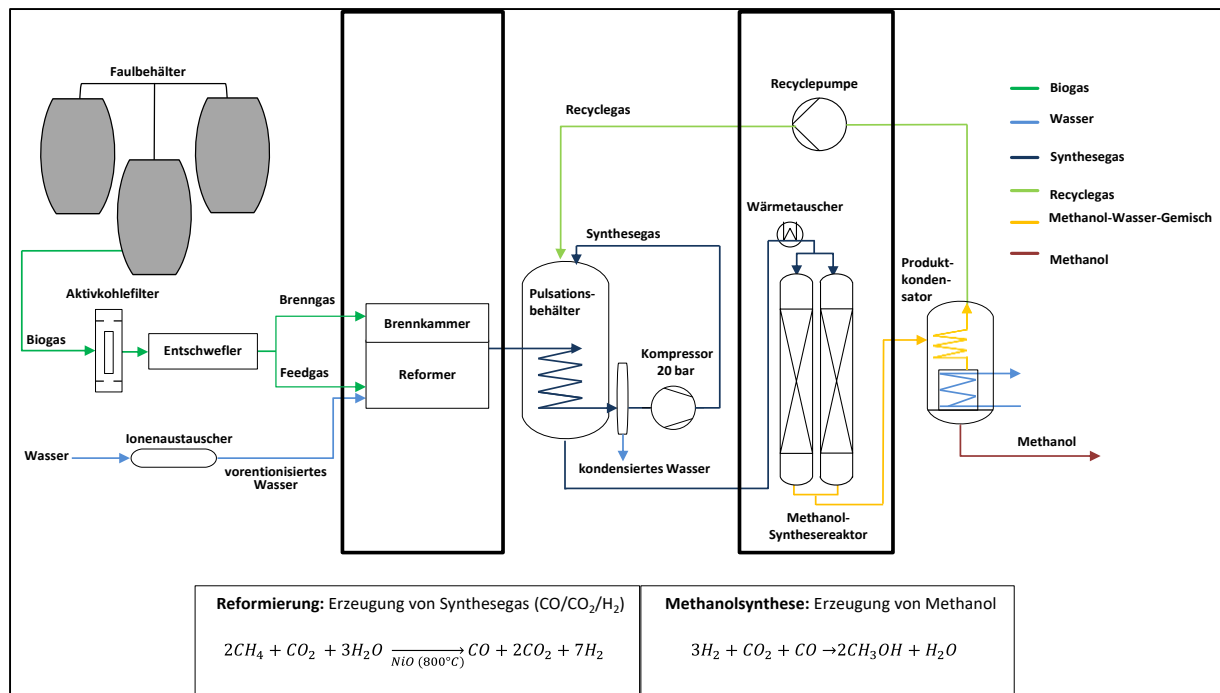


Abbildung 1: Schematische Darstellung der WaStraK-Anlage mit den wesentlichen Prozessen (eingerahmt)

Bei der Inbetriebnahme der Anlage erfolgte eine intensive Erprobung und Abstimmung der einzelnen Prozessstufen. Hierbei wurden unter anderem Modifikationen an einzelnen Geräten wie z.B. am Prozessgaschromatograph, die Anpassung der Temperierung sowie der Einbau angepasster Geräte wie z.B. einer kleinen Feedpumpe für den Reformer vorgenommen. Insbesondere das Zusammenspiel der Aggregate sowie die Plausibilisierung der Messergebnisse und Prozessparameter (Gaszusammensetzung in den Zwischenstufen) erforderte eine intensive Auseinandersetzung mit den eingebauten Anlagenbestandteilen.

Im Forschungsbetrieb wurden die Betriebsparameter der WaStraK-Pilotanlage über einen Zeitraum von etwa 15 Monaten systematisch variiert, um die Einstellungen zu ermitteln, mit denen die höchste Methanolausbeute zu erreichen ist. Dazu zählten sowohl die Versuchsreihen zur Ermittlung einer geeigneten Gasqualität aus dem Reformer als auch die Versuchsreihen, in denen die eigentliche Methanolsynthese bzw. deren Produktivität im Blickpunkt standen.

Die Effektivität der Reformierung wurde im Hinblick auf das Verhältnis zwischen benötigtem Brenngas zu eingesetztem Feedgas untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bei höheren Feedgas-Durchflüssen der Reformer effektiver arbeitet. Darüber hinaus wurden weitere Optimierungspotentiale erkannt, wie z.B. die Optimierung des S/C-Verhältnisses, die Nutzung von Abwärme zur Brenn- und Feedgas-Vorwärmung sowie die Einspeisung von Wasserdampf anstatt Wasser in den Reformer.

Die Methanolsynthese wurde in nahezu allen Versuchsreihen mit einer Gasrezirkulationsrate zwischen 7 bis 10 betrieben, um das Synthesegas möglichst vollständig in Methanol umzu-

wandeln. Bedingt durch die Synthesegasrezirkulation kam es zur Anreicherung von nicht umgesetzten Gasbestandteilen, z.B. CO₂. Diese Komponenten mussten durch geeignete Maßnahmen abgereichert werden (Purgen).

Während des Versuchsbetriebes wurden die Parameter Druck, Temperatur und Recyclegasdurchfluss im Methanolsynthesekreislauf variiert. Bei einer Versuchsreihe wurde zusätzlich nach der Reformierung Wasserstoff in den Methanolsynthesekreislauf eingespeist.

Die Ergebnisse aus diesen Versuchen zeigen, dass sowohl die im Vorhaben ermittelten Umsatzraten und Ergebnisse bzgl. der Reformierung als auch die ermittelten Umsatzraten für die Methanolproduktion aus Biogas mit der Literatur vergleichbar sind und sich somit für eine großtechnische Umsetzung nutzen lassen. In Bezug auf die Methanolproduktion wurden folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen:

1. Eine effiziente Methanolsynthese erfolgt mit dem verwendeten Katalysator auch bei Drücken von deutlich kleiner als 50 bar.
2. Die optimalen Betriebsparameter der WaStraK-Pilotanlage ohne zusätzliche Einspeisung von H₂ sind 190°C, 22 bar und eine Raumgeschwindigkeit (SV) von 1,25 m³/(kg_{Kat}·h).
3. Eine Erhöhung des Druckes und des H₂-Anteiles im Synthesegas haben den größten Einfluss auf die Maximierung der Methanolproduktion.
4. Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit stellt ebenfalls ein großes Potential zur Erhöhung der Methanolproduktion dar.
5. Mit Erhöhung des H₂-Anteiles im Synthesegas kann die Synthesegaszusammensetzung soweit verbessert werden, dass die zeitlichen Abstände zwischen den Purge-Intervallen deutlich verlängert werden bzw. die zu purgende Gasmenge bei kontinuierlichem Purgen deutlich sinkt.

Ein wesentlicher Aspekt der Vorüberlegungen zum Bau und Betrieb der Anlage war die thermische Optimierung. Es zeigte sich, dass die bereits getroffenen Maßnahmen wie die Nutzung der im Reformat enthaltenen Wärme zur Vorwärmung des Recyclegases bzw. des von Wasser befreiten Reformates sowie die Rekuperierung bei der Produktausschleusung wesentliche Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmebilanz waren. Dennoch lagen die Wärmeverluste in der Praxis deutlich über den Erwartungen, was sich am Bedarf für die dauerhafte Temperierung der Methanolsynthesereaktoren zeigte, welche theoretisch exotherm arbeiten. Gründe hierfür waren das ungünstige Verhältnis zwischen Oberflächen der Rohrleitungen bzw. der Apparate und Massendurchflüsse sowie die in diesem Maßstab nicht optimal mögliche Entkopplung der „heißen“ Bauteile von der Rahmenkonstruktion.

Die Versuche und auch die Auswertung der Literatur haben gezeigt, dass mit der untersuchten Anlagenkonfiguration bei optimalem Betrieb unter modifizierten Randbedingungen ein Scale-

up der Anlage durchaus realistisch wäre. Im Rahmen einer wirtschaftlichen Analyse wurden daher zwei Szenarien betrachtet, welche eine Anpassung der Versuchsanlage an großtechnisch umsetzbare Anlagen hinsichtlich Größe und Output darstellen. Hierzu wurde das vereinfachte Verfahren der Kostenvergleichsrechnung nach LAWA (Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) angewendet.

In Szenario 1 wurden mit variablem Anlagenoutput die Fälle „Ist“ und „Optimiert“ gegenübergestellt, wobei für die Variante „Optimiert“ ein Kosten-Nutzen-Faktor von 1,5 ermittelt werden konnte.

Im Szenario 2 wurde zwischen einem Betrieb in Grundlast oder Spitzenlast unterschieden. Als Spitzenlast wurde das Abfangen von Produktionspeaks aus erneuerbaren Energien (EE) in Zeiten der Überproduktion von Strom verstanden. Ein wirtschaftlicher Betrieb der Anlage ist nach den Berechnungen dann zu erreichen, wenn die Betriebszeit sich einem Dauerbetrieb nähert.

Ebenfalls wurden Voraussetzungen definiert, die allgemein zu einer gut handhabbaren Bedienung und Einsetzbarkeit der Technologie auf Kläranlagenstandorten führen. Mit Blick auf die grundsätzliche Integration der Methanolsynthese in den KA-Prozess lassen sich folgende Optimierungsansätze formulieren:

- a) Bzgl. Optimierung des elektrischen Energieeinsatzes hätte die Druckreformierung das Potential, die notwendige Gaskompressionsenergie auf einen Bruchteil des spezifischen IST-Wertes zu reduzieren.
- b) Thermische Optimierungspotentiale ergeben sich bei der Druckreformierung, da die Auskondensierung des Wasserdampfes im Reformat ggf. entfällt oder unter Druck bei hoher Temperatur ablaufen könnte.
- c) Erhebliche thermische Optimierungspotentiale ergeben sich aus der Anbindung an das BHKW der Kläranlage, wenn dort die Abgaswärme auf dem Niveau 250 bis 300°C ausgekoppelt und für die Vorerhitzung der Inputströme genutzt wird.
- d) BHKW-Abwärme (Kühlwasser) könnte zudem dazu genutzt werden, die Produktdestillation zu betreiben.
- e) Überschüssige BHKW-Abwärme sollte auf hohem Temperatur-Niveau (250°C) für den eher nur diskontinuierlichen Betrieb einer Methanolsynthese zwischengespeichert werden.

Die Methanolsynthese auf Kläranlagen bleibt aus energetischer und betrieblicher Sicht somit ganz eng mit dem BHKW gekoppelt und könnte in dieser Kombination mittelfristig auch wirtschaftlich sinnvoll betrieben werden. Die Nutzung weiterer erneuerbarer Energiequellen für den KA-Betrieb könnte besonders im Sommerhalbjahr in erheblichem Maße Biogas substituieren, das dann in Richtung Methanolsynthese fließen könnte. Skaleneffekte bzw. eine deutliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Konzeptes wären durch Anlagentypisierung und

entsprechende Stückzahlen für derartige Anlage zu erreichen. Das hier vorgestellte Vorhaben hat dazu wesentliche Grundlagen und Nachweise erarbeitet und die Machbarkeit der Methanolsynthese in kleinem Maßstab zeigen können.

Eine Fortschreibung der Defizitanalyse aus Band I der Phase I mit den Optimierungspotentialen und dem Handlungsbedarf zur grundsätzlichen Implementierung der H₂-Technologie auf Kläranlagen in NRW ist in Anhang 2 aufgeführt.

Mit Blick auf den weiteren Entwicklungsbedarf stehen zunächst die Erschließung bzw. der Nachweis der o.g. Optimierungspotentiale im Blickpunkt. Nach erster Einschätzung ließen sich diese zu einem Teil (Punkt 3, 4, 5 aus den Erkenntnissen) an der vorhandenen Anlage nach einigen Modifikationen und ergänzenden Verfahrensstufen erproben. Lediglich die Druckreformierung würde die Entwicklung eines neuen Aggregates erfordern.

Die Punkte c) bis e) der Optimierungsansätze können nur in Zusammenwirken mit einem realen BHKW untersucht werden. Eine enge räumliche Nähe der WaStraK-Pilotanlage zum BHKW wäre daher wünschenswert, aber durchaus mit den vorhandenen, jedoch zu ergänzenden Versuchsanlagenkomponenten zu realisieren.

Ein sehr großes Potential für die Methanolsynthese wird außerhalb des unmittelbaren Kläranlagenbereiches im Biogassektor gesehen. In naher Zukunft endet bei vielen landwirtschaftlichen Biogasanlagen die EEG-Vergütung, sodass neue Geschäftsmodelle für deren Weiterbetrieb gefunden werden müssen. Landwirtschaftliche Biogasanlagen bieten aufgrund ihres zu meist sehr großen Wärmeüberschusses im Sommerhalbjahr gute Bedingungen für die dezentrale Methanolsynthese, mittels derer regenerativer Kraftstoff als Ergänzungstreibstoff für Diesel- und Benzinmotoren erzeugt würde. Landwirtschaftliche Biogasanlagen könnten zudem Netzdienstleistungen erbringen, indem sie an sonnigen und/oder stark windigen Tagen nicht ins Stromnetz einspeisen, sondern stattdessen das anfallende Biogas in den universell einsetzbaren EE-Treibstoff Methanol umwandeln.

2 Motivation und Vorgehensweise

Wasserstoff (H_2) wird als ein idealer Energieträger für die emissionsfreie Energieversorgung und emissionsfreie Antriebssysteme der Zukunft gesehen. Hier sind insbesondere Brennstoffzellen geeignet, deren Einsatz auf Kläranlagen bisher jedoch nur in einzelnen Pilot-Projekten erfolgte. Die Herstellung von Wasserstoff basiert bislang fast ausschließlich auf der Dampfreformierung von Erdgas. Für die Lagerung und den Transport von Wasserstoff sind zwar technische Lösungen vorhanden, jedoch sind insbesondere die Speicherdichten gering und die Umwandlungsverluste bei Flüssigwasserstofflagerung signifikant hoch. Zudem stellt das Handling von Wasserstoff sehr hohe Ansprüche an die Werkstoffe, die Armaturen sowie an die Sicherheitstechnik.

Alternativ zum molekularen Wasserstoff bietet sich zur Speicherung der chemisch gebundene Wasserstoff, z.B. in Form von Methan oder Methanol an. Während die Methanisierung, d.h. die Synthese von Methan aus elementarem, elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff und Kohlendioxid, in großtechnischem Maßstab erprobt ist, fand die Umwandlung in Methanol bisher nur wenig Beachtung. Methanol (CH_3OH) bietet gegenüber gasförmigem Wasserstoff oder Methangas die entscheidenden Vorteile der einfachen Lagerung, der relativ hohen Energiedichte und der universellen Einsetzbarkeit sowohl in der bestehenden Energieinfrastruktur, wie z.B. Pipelines und Tankstellen [Kunkes et al., 2012], als auch im Hinblick auf den Einsatz in Brennstoffzellen und als Brennstoff für Verbrennungsmotoren. Beim Einsatz in Verbrennungsmotoren hätte Methanol sogar deutliche Vorteile im Hinblick auf niedrige Emissionswerte und dadurch minimierte Aufwendungen zur Abgasnachbehandlung. Zudem wird bei der Synthese von Methanol im Vergleich zur Methanherstellung weniger Wasserstoff benötigt.

Die verstärkte Nutzung regenerativer Energien sowie die Reduzierung des Energieeinsatzes sind wesentliche Bestandteile der nationalen und internationalen Klimaschutzziele zur Förderung einer nachhaltigen Energieversorgung, wofür auch Kläranlagen ihren Beitrag leisten müssen und können. Ein Ansatz hierfür ist die effizientere Nutzung des Biogases als wesentlicher regenerativer Energieträger der Abwassertechnik sowie weiterer regenerativer Quellen auf den Kläranlagen. In diesem Zusammenhang sollte auch die Optimierung des Wärmemanagements von Kläranlagen betrachtet werden. In Zeiten von Energieüberschüssen im Stromnetz bzw. nur minimalem sommerlichen Wärmebedarf auf der KA ergibt es gesamtwirtschaftlich Sinn, einen anderen Pfad der Biogasverwertung zu gehen. Dieser könnte darin bestehen, Biogas in einen Energieträger mit höherer Energiedichte, einfacher Speicherbarkeit und mobiler Verwertbarkeit umzuwandeln. Ein Ansatz dafür ist die Methanolsynthese, bei der aus Biogas Synthesegas erzeugt wird, welches schließlich in den flüssigen Energieträger Methanol umgewandelt wird. In der Form, wie sich das WaStraK-Gesamtkonzept zur Einbindung der Methanolsynthese in ein Kläranlagenkonzept darstellt, ist die Methanolsynthese aus Klärgas deutschlandweit bisher weder im halbtechnischen noch im großtechnischen Maßstab realisiert worden.

Im Rahmen der ersten Phase des Projektes „WaStraK NRW - Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“ vertieften die Projektbearbeiter die Analyse und die Weiterentwicklung der Methanolsynthese aus Biogas. In der Projektphase I wurde darüber hinaus ein Kompendium zum Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserwirtschaft erarbeitet. Das Kompendium bildet hierbei den Stand der Technik, die Chancen und Nutzen sowie den notwendigen Handlungsbedarf zur Wasserstofftechnologie auf Kläranlagen ab [WaStraK NRW, Phase I, 2012]. Dieser holistische Überblick hat in seiner Aktualität nicht an Bedeutung verloren. Lediglich die mikrobielle Brennstoffzellentechnologie wurde in einer Reihe von Vorhaben in den letzten Jahren weiterentwickelt. Anhang 1 bietet hier einen kompakten Überblick einiger Vorhaben zu dem Thema in Deutschland.

Die Ergebnisse zur Ausarbeitung des Kompendiums flossen in den Arbeitsbereich II „Untersuchungen zur Methanolsynthese aus Biogas“ ein [WaStraK NRW, Phase I, 2012]. Die Recherchen und Berechnungen in Phase I haben gezeigt, dass der Prozess nicht nur in Großanlagen mit einer Produktion von über 88.000 Tonnen pro Tag weltweit [Olah et al., 2006], sondern prinzipiell auch in kleinerem Maßstab durchführbar ist.

Der mögliche Versuchsmaßstab wird vornehmlich von den lieferbaren (minimalen) Größen der wesentlichen Aggregate, wie z.B. Reformier, Hochdruck-Kompressor und Reaktor, bestimmt. Dabei handelte es sich zumeist um Kleinserien oder quasi in Manufaktur gefertigte Aggregate bzw. Bauteile.

In Erweiterung zu den Überlegungen zu Projektbeginn, die Kläranlage Bottrop als Standort für die WaStraK-Pilotanlage zu nutzen, ist mit fortlaufender Projektdauer und weiteren Abstimmungen unter den Projektpartnern die Kläranlage Emschermündung (KLEM) mit dem Technikum und der entsprechenden technischen und personellen Umgebung als Standort ausgewählt worden.

Um den Prozess im kleineren Maßstab auch wirtschaftlich interessant zu machen, müssen die besonderen Gegebenheiten auf Kläranlagen Berücksichtigung finden. Dies betrifft die unterschiedliche und schwankende Verfügbarkeit des Rohstoffes und Energieträgers Biogas sowie die schwankende Energienachfrage auf der Kläranlage selbst. Ganz wesentlich für die wirtschaftliche Attraktivität sind möglichst geringe Anlagenkosten. Zudem muss gezielt nach Synergien zwischen den verschiedenen Prozessen gesucht werden.

Für die Untersuchung der gesamten Prozesskette beginnend mit der Gasreinigung über die Reformierung und schließlich der Synthese ist es notwendig, dass diese Prozesse im Zusammenwirken in einem handhabbaren Maßstab untersucht werden. Sowohl die Untersuchungen der Einzelprozesse als auch deren Zusammenwirken schließen insbesondere ein, dass Probleme der einzelnen Stufen erkannt und gelöst werden müssen.

Für die halbtechnische Realisierung der Methanolsynthese durch die WaStraK-Pilotanlage wurde als Grundprinzip die Synthese über die Gasphasenreaktion im unteren Niederdruckbereich über feste Katalysatoren gewählt. Die Synthesegasbereitstellung erfolgte mittels einer Wasserdampfreformierung mit der Option der Einspeisung externer Gase.

Ein Ziel der CH_3OH -Synthese ist die Fixierung von CO_2 in einem nutzbaren Produkt. Im Synthesegas, welches aus Faulgas gewonnen wird, liegt das CO_2 : CO -Verhältnis in einem für die Methanolsynthese günstigen Bereich von etwa 10 : 13. Im Gegensatz zum nahezu CO_2 -freien Erdgas enthält Biogas ca. 1/3 Volumenanteile CO_2 , welches im Syntheseprozess in das Produkt Methanol eingebunden wird und somit die CO_2 -Bilanz positiv beeinflusst. Es erfolgt eine Netto-Reduzierung, wenn der Rohstoff Biogas als CO_2 -neutral angesehen wird.

Die im vorliegenden Bericht des Vorhabens beschriebene Phase II umfasst die Detailplanung, Genehmigung, Installation, Inbetriebnahme, die Erprobung und die wissenschaftliche Untersuchung der WaStraK-Pilotanlage am Standort des Klärwerks Emschermündung. Anhand der verschiedenen Versuchsreihen und Betriebsfahrweisen sind Richtwerte für die Bemessung von Anlagen zur Methanolsynthese im großtechnischen Maßstab sowie für die Umsetzung der Methanolsynthese auf anderen Kläranlagenstandorten entstanden.

Die WaStraK-Anlage soll systematisch hinsichtlich der optimalen Betriebsparameter mit der Zielsetzung einer möglichst hohen Methanolausbeute untersucht werden, sowie hinsichtlich der Randbedingungen, die zur einer handhabbaren Bedienung und Einsetzbarkeit auf anderen Kläranlagenstandorten führen.

In den nachfolgenden Kapiteln beinhaltet dieser Bericht die verfahrenstechnischen Hintergründe der chemischen Prozesse, die notwendigen planerischen und genehmigungsrechtlichen Aktivitäten bis zur Inbetriebnahme der WaStraK-Anlage, die eigentliche Versuchsdurchführung im Probe- und im Dauerbetrieb sowie die daraus abgeleiteten übergeordneten organisatorischen, technischen und wirtschaftlichen Erkenntnisse.

3 Ausführungsplanung einer Versuchsanlage zur Methanolsynthese aus Biogas

Mit Abschluss der Phase I lag ein erster Entwurf für das WaStraK-Versuchsanlagenkonzept samt einer Vorbemessung der einzelnen Anlagenkomponenten und ersten Vorstellungen zum Design der Apparate vor [WaStraK NRW, Phase I, 2012]. Dieser Entwurf diente als Diskussionsgrundlage mit potentiellen Anbietern für die Fertigung der Anlage. Im Rahmen der Ausführungsplanung wurde die Dimensionierung der einzelnen Aggregate vertieft und anhand der Massen, Volumenströme und der Prozessbedingungen weitergehend verifiziert, wodurch sich Änderungen zu den Planungsgrundlagen ergaben. Bei der Anbietersuche zeigte sich recht schnell, dass die Fertigung solch komplexer chemischer Versuchsanlagen eine absolute Nische ist, die nur sehr wenige Anbieter bedienen können. Von drei überhaupt in Frage kommenden potentiellen Anbietern war schließlich nur die Fa. AP Miniplant willens und in der Lage, die WaStraK-Anlage zu bauen.

In zahlreichen Iterationsschleifen wurde zunächst das Anlagenfließbild mit den wichtigsten Automatisierungsfunktionen und Notwendigkeiten weiterentwickelt. Da sich bestimmte Aggregate änderten, aufgrund z.B. der detaillierteren Leistungsbeschreibung und deren Verfügbarkeit, sowie der geänderten Prozessführung, z.B. der Integration des Wärmetauschers in den Pulsationsdämpfungsbehälter zur Erwärmung des Synthese- und Recyclegases, bedingten diese weiteren Verifizierungsschritte ebenfalls eine mehrmalige Iteration der Kosten. Zusätzlich musste dabei intensiv nach Möglichkeiten zur Kostenoptimierung gesucht werden. Als besonders schwierig erwies sich die Suche nach geeigneten Lieferanten für die Gasverdichtung im gewählten Maßstab (2 – 5 m³/h). Letztlich gefundene Anbieter überzeugten durch die Qualität und die enthaltenen technischen Reserven, die für die Verdichtung von brennbaren Gasen im anvisierten Druckniveau (20 bar) angebracht waren. Bei einer der Schlüsselkomponenten – dem Reformier – gab es ebenfalls lediglich einen Anbieter. Der eingesetzte Reformier musste werkseitig an die Erfordernisse der WaStraK-Anlage angepasst werden (keine Shift-Stufe).

Die zunächst als „Blackbox“ skizzierten weiteren Apparate und Geräte wurden in weiteren Schritten abschließend dimensioniert und die Konstruktionsunterlagen finalisiert. Für die Versuchsanlage sind Vereinfachungen notwendig geworden, um die Kopplungsgrade unter den Prozessen auf einem beherrschbaren Level zu halten. So wurde versucht, Prozesse in weniger Aggregaten, z.B. durch Rekuperierung der Abwärme aus der Reformierung zum Vorwärmen des Synthesegases in Wärmetauscher (= Pulsationsdämpfer + Wärmeaustauschtechnik), zusammenzufassen und kleine Kühlkreisläufe offener zu gestalten. Hinzu kam die Auswahl der Instrumente für die Messstellen (Durchfluss, Druck, Temperatur) und die Gasanalytik (GC, Sensoren für Gaswarnsystem usw.).

Nach finaler Abstimmung der Konstruktionsunterlagen insbesondere für die Apparate (Kondensator, Druckstoßdämpfer, Produktkühler/Rekuperator, spezielle Wärmetauscher) begann eine mehrmonatige Fertigung, die bis März 2016 andauerte.

Eine Gegenüberstellung des gerechneten Angebotes im Jahr 2012 im Vergleich zur errichteten Anlage ist Tabelle 1 zu entnehmen. Eine Beschreibung der Versuchsanlage, die Aggregate und deren Zusammenhänge befindet sich im Kapitel 5.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Kosten für die Versuchsanlagen - Kalkulierte Kosten vs. Kostensteigerung

Auftragnehmer	Art der Dienstleistung	Kalkulierte Kosten 2012	Zusätzliche Kosten und Kostensteigerung	Anteil K.-steigerung
AP Miniplant	Technik, Apparate - Wärmetauscher, Pumpen, Behälter für z.B. Kondensationsanlage, Abfüllungsanlage	193.269,21 €	259.473,38 €	47%
	Engineering	37.486,41 €	53.370,32 €	11%
	Labor Chromatograph*	- €	30.410,00 €	22%
	Container <30m ³ , Umbau des Containers - Türen, Zwischenwand, Isolierung, Anschlüsse und Leitungen** und Transportkosten	2.000,00 €	19.850,44 €	13%
	Ex-Schutz-System - Gasdetektoren, Warmleuchten, Anlagenabschaltung etc.***	- €	17.681,96 €	13%
Fachberater	Katalysator	2.000,00 €	2.000,00 €	0%
	Beratung	1.000,00 €	1.000,00 €	0%
IB Wäscher	Vorreinigung Aktivkohlefilter BTEX; Siloxane	- €	17.800,00 €	13%
	Vorreinigung Aktivkohlefilter Schwefel	- €	2.000,00 €	1%
	Anbindung an die Kläranlage	10.000,00 €	10.000,00 €	0%
WS-Reformer	Reformer	31.700,00 €	31.700,00 €	0%
	Kompressor Geräteluftversorgung	- €	1.000,00 €	1%
Linde	Zusatzgase (CO, CO ₂ , H ₂) und Betriebsmittel	36.000,00 €	8.000,00 €	-20%
	Externe Analysen	34.000,00 €	34.000,00 €	0%
	Entsorgung Reststoffe	- €	1.000,00 €	1%
AFT	VE-Wasser Aufbereitungsanlage	3.000,00 €	930,45 €	-1%
Jumo	Leitfähigkeitsmessung	- €	1.038,70 €	1%
TüV	Gutachterkosten	15.000,00 €	15.000,00 €	0%
	Summe	365.455,62 €	506.255,25 €	
<p>* Bei den kalkulierten Kosten 2012 ist der Laborchromatograph in den Kosten für Technik und Apparate enthalten. ** Container und dessen fachgerechter Umbau im Jahr 2014 mit in das Angebot des Anlagenbauers aufgenommen, vorher Container als eigene Kostenposition sowie Umbau durch FIW, Kosten übersteigen Annahme aus 2012. *** Kosten für den Ex-Schutz und die Vorreinigung waren bisher in den Kosten für die Anbindung an die Kläranlage berücksichtigt, wobei der Betrag nicht ausreichend ist.</p>				

Die fertiggestellte Anlage wurde am Standort des Herstellers einer Werkserprobung unterzogen, wo die wesentlichsten Funktionen noch ohne Katalysator erprobt wurden. Dazu zählten die Reformierung und Gasverdichtung, die Gaskreislaufführung sowie die Sicherheitsfunktionen (Überdrucksicherung, Notabschaltung, Gaswarnanlage). Die Reformierung wurde zunächst mit Methan getestet. Weiterhin wurden der Druckregler eingestellt und die Kühlsysteme getestet. In der folgenden Tabelle 2 ist eine Liste der wichtigsten Anlagenkomponenten mit zugehörigem Hersteller und Bezeichnung, die als Ergebnis der Ausführungsphase folgten.

Tabelle 2: Auflistung der wesentlichen Anlagenteile, dazugehöriger Hersteller und entsprechende Spezifikation

Anlagenkomponente	Hersteller	Bezeichnung / Spezifikation
Aktivkohlefilter	Sommer & Strass	Edelstahl-Behälter Aktivkohleadsorption 33/38 l; P=0,5bar, TS=100°C
Ionenaustauscher	TKA	Druckfeste Ionenaustauscher Patrone, Edelstahl, R 3/4", 2800 l bei 10° GSG, 950 l/h
Reformer (inkl. Entschwefler)	WS-Reformer	FLOX®Reformer Compact C5, Nickel- basiert, max.1,25m³/h, 20-50 mbar, 880 -910 °C
Pulsationsbehälter	Glatt - Pharma	Edelstahl-Pufferbehälter mit Schlange; 30 Liter, 30 bar, 300 °C, 1.4571, 25 m Rohr 10x1
Kondensationsbehälter	Glatt - Pharma	Edelstahl-Kondensationsbehälter; 30 Liter, 0,5 bar, 250 °C
Kompressor	Haug	Gaskompressor, gasdicht, Typ WTEGX60/35/20LM-L
Wärmeübertrager	Glatt - Pharma	Wärmetauscher mit Innenschlange 8x1, Schlangenseite: PS = -1/160 bar, TS = 400 °C, Mantelseite: PS = -1/10 bar, TS = 400 °C, Außenhülle Ø60 x 615 mm, Gesamtlänge 735 mm, Gestreckte Rohrleitungslänge ca. 8600 mm, ärmetauscherfläche auf Ø6: 0,155 m², Mantelanschluss 12x1,5 mm Rohrstutzen,
Methanolreaktoren	Glatt - Pharma	Edelstahl-Synthesereaktor als doppeltes Rohr, ca. 1,2 m hoch, DN50, mit Mantel
Rekuperator	Glatt - Pharma	Edelstahl-Rekuperator und Abscheider, 33 Liter, 30 bar, 350 °C
Gas-Zirkulationspumpe	K-Engineering	HMZ050-2, 40 bar, 250°C
Gaschromatograph	SRI	SRI 8610C Gas Chromatograph Multiple Gas #3 GC configuration
Durchflussmesser Biogas	GasService-Frei	Balgengaszähler für Erdgas BGZ G 2,5, Einstutzen DN25, Pop max = 0,1 bar, PS = 0,5 bar, Messbereich 0,025 bis 4,000 m³
Durchflussanzeiger Feedgas	ABB Automation	FGM1190 Schwebekörper-Durchflussmesser, 0,16-2,12 m³/h, 1/2" IG, Biogas, 2mbar Druckverl.
Durchflussmesser vorentionisiertes Wasser	EGE	Inline Kompakt Strömungssensor thermisch, 6mm Rohr, Bereich 1-200 ml/min Wasser
Wasserpumpe	kfn	Membran-Flüssigkeitspumpe NF 1.5 DCB-4, 5-50 mL/min, max. Saughöhe 3 mWS, max. Druckhöhe 60/100 mWS
Durchflussmesser Reformat	Krohne	Schwebekörper-Durchflußmesser mit 4-20 mA, G 1/2" IG, Edelstahl, 300°C, Mischgas 1-10 Nm³/h
Durchflussmesser Reformat + Recyclegas	Krohne	Schwebekörper-Durchflußmesser mit 4-20 mA; G 1/2" IG, Edelstahl, 300°C, Mischgas 2- 20 Nm³/h
Durchflussmesser Recyclegas	Krohne	Schwebekörper-Durchflußmesser mit 4-20 mA, G 1/2" IG, Edelstahl, 300°C, Mischgas 1,5-15 Nm³/h
Gaswarnanlage	Etox	H ₂ S Transmitter Sens H2S-100-EC-BIO; H ₂ S, 0-100 ppm, 4-20 mA Ausgang, CO Transmitter Sens CO-300-EC, CO, 0-300 ppm, 4-20 mA Ausgang, elektro-chem., H ₂ Transmitter Sens BG-WT, H ₂ , 0-100 %UEG, 4-20 mA Ausgang, Wärmetönung, CH ₄ Transmitter Sens BG-WT, CH ₄ , 0-100 %UEG, 4-20 mA Ausgang, Wärmetönung, Gaswarnzentrale ET-4D2, 1-4 Sensoren Eing. 4-20mA, Wandmontage mit Netzteil, 230VAC

Nach bestandener Werksabnahme wurde die Anlage werkseitig finalisiert, zum Transport vorbereitet und Anfang Mai 2016 am Standort der KA Emschermündung aufgestellt. Dort ist ein geeigneter Aufstellungsort am Technikum der Emschergenossenschaft vorhanden, wo neben

der notwendigen Infrastruktur, die auf den Betrieb von Versuchsanlagen zugeschnitten ist, auch das ständig im Technikum arbeitende Personal für die Betreuung der Versuchsanlage bereitsteht. Es wurden der Aufstellungsort und die örtlichen Anpassungsmaßnahmen geplant wie

- a) der Anschluss an das Biogassystem der KA Emschermündung,
- b) die Trocknung des Biogases,
- c) die dafür notwendigen Sicherheitseinrichtungen (z.B. Brandschutzmaßnahmen) und
- d) die notwendigen Baumaßnahmen.

Dort erfolgte die Anbindung an die zum Betrieb notwendigen Medien wie Strom, Kühlwasser, Biogas, Stickstoff und Prüfgas. Zusätzliche Maßnahmen zur Erdung und zum Anfahrerschutz mussten ergriffen werden, da im Zeitraum der Aufstellung und des Betriebs umfangreiche Abriss- und Tiefbauarbeiten in unmittelbarer Nähe der Anlage erfolgten.

Vor Inbetriebnahme der Anlage wurden eine Gefährdungsbeurteilung und ein Explosionsschutzdokument erstellt, die maßgebliche Bestandteile der Prüfunterlagen für die TÜV-Prüfung waren (s. Kapitel 4). Nach Vorliegen dieser Dokumente und formeller Prüfung durch den TÜV Rheinland erfolgte die praktische TÜV-Abnahme vor Ort Mitte 2016, die primär die Elektroinstallation und die Sicherheitsfunktionen im Fokus hatte.

Erst danach konnte die WaStrak-Anlage für den eigentlichen Versuchsbetrieb endgültig vorbereitet werden. Dies umfasste die Füllung der Reaktoren mit dem beschafften Katalysator, die Installation des externen Aktivkohlefilters (Entschwefelung) sowie die Füllung des internen Aktivkohlefilters (Siloxanabtrennung), die Füllung und Inbetriebnahme des Kühlsystems sowie schließlich die Aktivierung des Synthesekatalysators mit H_2/N_2 -Gasgemisch.

4 Einholung der behördlichen Genehmigungen

4.1 Genehmigungsrecht für den Bau und Betrieb einer Versuchsanlage

4.1.1 Genehmigungen nach Wasserrecht, LWG § 58 (2)

Nach Landeswassergesetz NRW § 58 (2) [LWG, 2018] sind Maßnahmen zu „Bau und Betrieb“ genehmigungspflichtig. Da der Betrieb des Klärwerks Emschermündung durch die WaStraK-Anlage nicht verändert wird, entfällt dieser Aspekt. Bauliche Maßnahmen, die das Bild der Kläranlage verändern, sind durch die Versuchsanlage ebenfalls nicht gegeben, sodass sich keine grundsätzliche Genehmigungspflicht ergibt.

4.1.2 Einleiterlaubnis nach WHG § 8 und § 9

Da Planung und Betrieb der WaStraK-Anlage keinen Einfluss auf die Ablaufqualität der Kläranlage hat, ist eine Neubearbeitung der Erlaubnis nach WHG (Wasserhaushaltsgesetz) § 8 und 9 nicht erforderlich [LANUV, 2018].

4.1.3 Befreiung vom Landschaftsgesetz

Das Gelände des Planungsgebietes befindet sich außerhalb von Naturschutzgebieten und Landschaftsschutzgebieten [LG, 2018].

4.1.4 Umweltverträglichkeitsprüfung

Die Umweltverträglichkeitsprüfung nach UVPG ist nach § 3 (1) gültig für die in der Anlage 1 des Gesetzes aufgeführten Vorhaben, die aufgrund ihrer Art, ihrer Größe oder ihres Standortes erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt haben können. Forschungsanlagen sind hierbei auch enthalten und somit waren nach Anlage 1 für die WaStraK-Anlage zwei Punkte zu prüfen [UVPG, 2018]:

- Wärmeerzeugung, Bergbau und Energie (UVPG, Anhang I, Nr. 1)
- Chemische Erzeugnisse, Arzneimittel, Mineralölraffination und Weiterverarbeitung (UVPG, Anhang I, Nr. 4)

Die geplanten Maßnahmen fallen nach Nr. 1 nicht unter die Prüfpflicht des UVPG, da die Feuerungswärmeleistung der Anlage unterhalb des Mindestgrenzwertes von 100 kW liegt (Nr. 1.2.4.2). Von einer Einstufung als Anlage zur Herstellung von organischen Grundchemikalien (Methanol) nach Nr. 4 ist auch abzusehen, da es sich hierbei nicht um einen industriellen Umfang handelt.

Die WaStraK-Anlage unterliegt daher nicht der UVP-Pflicht.

4.1.5 Genehmigung nach BauO NRW

Eine Baugenehmigung nach § 65 der Landesbauordnung ist für die WaStraK-Anlage nicht erforderlich, da der Versuchsanlagencontainer ein Volumen $< 30 \text{ m}^3$ aufweist. Die Berechnung des Brutto-Rauminhaltes erfolgt nach DIN 277. Baurechtlich besteht hier bezüglich einer Feuerstätte ebenfalls keine Relevanz, da Feuerstätten nach der Feuerungsverordnung (FeuVO) als solche nur dann baurechtlich relevant werden, wenn sie der Beheizung von Räumen oder der Warmwasserversorgung dienen. Dies ist hier nicht der Fall. Dieser Sachverhalt wurde von der Stadt Duisburg mit E-Mail vom 27. Januar 2015 bestätigt [BauO, 2018].

4.1.6 Genehmigung nach BImSchV

Im Bundes-Immissionschutz-Gesetz (BImSchG) ist in Anlage 6 § 1 dargelegt, dass Anlagen, welche der Forschung, Entwicklung oder Erprobung neuer Einsatzstoffe, Brennstoffe, Erzeugnisse oder Verfahren im Labor- oder Technikumsmaßstab dienen, **nicht genehmigungsbedürftig** sind [BImSchV, 2017]. Dies trifft auf die WaStraK-Anlage zu. Für die Genehmigung nach BImSchV sind des Weiteren zwei grundsätzliche Sachverhalte zu prüfen:

1. Genehmigungspflicht für die Gasaufbereitungsanlage.
2. Genehmigungspflicht für die Gasaufbereitungsanlage, wenn diese **als Nebeneinrichtung zu einer BImSchG-antragspflichtigen Anlage erstellt wird** (z.B. Sicherheitseinrichtung zu einer Energieerzeugungsanlage mit einer Primärleistung über 1 Megawatt, auch wenn die Anlage nach Punkt 1 zunächst nicht genehmigungspflichtig wäre).

Zu 1:

Die geplante Verarbeitungskapazität der WaStraK-Anlage beträgt $\text{max. } 2,5 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 8.760 \text{ h/a} = \mathbf{21.900 \text{ m}^3/\text{a}} \ll \mathbf{1,2 \text{ Mio. m}^3/\text{a} \text{ Rohgas}}$, womit nach Anhang 1 der 4. BImSchV (neben § 1 (6) BImSchG) für die WaStraK-Anlage ein BImSch-Verfahren **nicht** erforderlich ist.

Zu 2:

Auch wenn der voran beschriebene Sachverhalt ausweist, dass die WaStraK-Anlage nicht genehmigungspflichtig ist, ist zu prüfen, ob die WaStraK-Anlage als **Nebeneinrichtung zu einer BImSchG-genehmigungspflichtigen Anlage** gehört. Dies ist nicht der Fall. Die WaStraK - Anlage ist **keine Nebeneinrichtung**, die mit der BHKW-Anlage in einem räumlichen oder betriebstechnischen Zusammenhang steht – die Methanolaufbereitung ist unabhängig von der BHKW- Anlage. Da beide Sachverhalte geprüft und mit der Bezirksregierung während eines Termins am 20. Januar 2015 abgestimmt wurden, ist eine **Genehmigung nach BImSchG nicht erforderlich**.

Des Weiteren ist die 12. BImSchV zu beachten, da durch die Lagerung von Methanol, welches durch die EU-Gefahrenstoffklassifizierung als giftig klassifiziert wird, bestimmte Schwellenwerte auf dem Klärwerk überschritten werden könnten. Die Mengenschwelle ergibt sich für

giftige Stoffe im Anhang I Spalte 4 zu 50.000 kg. Dies wird bei der WaStrak-Anlage deutlich unterschritten, **daher kommt die Störfallverordnung hier nicht zum Tragen.**

4.2 Explosionsschutz

4.2.1 Beurteilungsrelevante Stoffe

Für die WaStrak-Anlage ist ein Explosionsschutzkonzept bzw.- dokument erstellt worden. Dieses beinhaltet die Auflistung aller relevanten Stoffe und eine Beurteilung bezüglich ihres Explosionsverhaltens sowie die Ermittlung und Bewertung der Explosionsgefahren und Explosionsschutzvorkehrungen (vgl. Tabelle 3 und Tabelle 4).

Tabelle 3: Aufstellung und Einzelbeurteilung beurteilungsrelevanter Stoffe

Auflistung beurteilungsrelevanter Stoffe			
Lfd. Nr.	Stoffbezeichnungen	Aufgabe/Funktion Auftreten	Beurteilungsrelevante Eigenschaften / Bemerkungen
1	Faulgas / Hauptkomponente Methan Gasförmige Inhaltsstoffe: Methan CH ₄ max. 60 Vol.-% Kohlendioxid CO ₂ max. 40 Vol.-% Stickstoff N ₂ max. 8 Vol.-% Sauerstoff O ₂ max. 2 Vol.-% Wasserstoff H ₂ max. 2 Vol.-% Schwefelwasserstoff H ₂ S max.1 Vol.-%	Inputgas für Anlage	relative Gasdichte beträgt ca. 0,85 (Luft = 1) bei einem Faulgasgemisch von: CH ₄ : 70 Vol.-% und CO ₂ : 30 Vol.-% Hauptkomponente: brennbar
2	Syngas / Hauptkomponente Wasserstoff Gasförmige Inhaltsstoffe: Methan CH ₄ 1,2 Vol.-% Wasserstoff H ₂ 67,4 Vol.-% Kohlenmonoxid CO 15,7 Vol.-% Kohlendioxid CO ₂ 12 Vol.-% Wasser H ₂ O 3,7 Vol.-%	Wird generiert	Relative Gasdichte= 0,370 Hauptkomponente: hochentzündlich
3	Zusatzgas Wasserstoff H ₂	Zur Nacheinstellung Syn.-gasgemisches	hochentzündlich
4	Produktgas / Hauptkomponente Wasserstoff H ₂ Gasförmige Inhaltsstoffe: Methan CH ₄ 1,6 Vol.-% Wasserstoff H ₂ 51,9 Vol.-% Kohlenmonoxid CO 14,6 Vol.-% Kohlendioxid CO ₂ 11,2 Vol.-% Wasser H ₂ O 10,2 Vol.-% Methanol 10,5 Vol.-%	Produkt des Syntheseprozesses	4,83 kg/m ³
5	Methanol/Wasser-Gemisch	Produkt aus Kondensation	3,43 kg/m ³
6	Recyclinggas / Hauptkomponente Wasserstoff H ₂ Gasförmige Inhaltsstoffe: Methan CH ₄ 1,4 Vol.-% Wasserstoff H ₂ 60,8 Vol.-% Kohlenmonoxid CO 18,8 Vol.-% Kohlendioxid CO ₂ 14,5 Vol.-% Wasser H ₂ O 4,4 Vol.-%	Restgas nach Kondensation	4,64 kg/m ³

Tabelle 4: Stoffeigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten mit Relevanz zur WaStrak-Anlage

Stoffbezeichnung	Faulgas	Synthesegas ¹⁾ 2)	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Methanol	Produktgas ^{1), 3)}	Recyclinggas ^{1) 4)}
Chemische Formel	Hauptkomponente CH ₄	Hauptkomponente H ₂	H ₂	CO	CH ₃ OH	Hauptkomponente H ₂	Hauptkomponente H ₂
CAS-Nr.	74-82-8	-	1333-74-0	630-08-0	67-56-1	-	-
Kennzeichnung nach GefStoffV	F+	F+	F+, R12	F+, R12	F, R11	F+	F+
Gasdichte ρ	16,0 g/cm ³	0,40 kg/m ³	0,0899 kg/m ³	1,25 kg/m ³	0,79 g/cm ³	4,83 kg/m ³	4,64 kg/m ³
Dichteverhältnis Gas zu Luft	0,55 : 1		0,07 : 1	1 : 1	1,1 : 1		
Flammpunkt T _{FIP}	---			-191 °C	11 °C		
Untere Explosionsgrenze (UEG) bei P=101,3 kPa und T=293,15 K	β(UEG) = 29 g/m ³ φ(UEG) = 4,4 %	4 Vol.-%	4 Vol.-%	11,3 Vol.-% (bei rel. Luftfeuchte < 10%)	4,4 Vol.-% / 59 g/m ³	4 Vol.-%	4 Vol.-% ³
Obere Explosionsgrenze (OEG) bei P=101,3 kPa und T=293,15 K	β(OEG) = 113g/m ³ φ(OEG) = 17%	77 Vol.-%	77 Vol.-%	75,6 Vol.-% (bei rel. Luftfeuchte < 10%)	38,5 Vol.-% / 515 g/m ³	77 Vol.-%	77 Vol.-%
Zündtemperatur T _z	595°C	560 °C	560 °C	620 °C	455 °C	455 °C	560 °C
Zulässige Temperaturklasse	T1	T1	T1	T1	T1	T1	T1
Explosionsgruppe	IIA	IIC	IIC	IIA	IIA	IIC	IIC
Mindestzündenergie MZE	0,29 mJ		0,016 mJ		0,2 mJ		
Maximaler Explosionsdruck P _{max} (Absolutwert)	8,1 bar						

- 1) Für das Synthesegas, das Produktgas und das Recyclinggas werden die niedrigsten unteren Explosionsgrenzen und Zündtemperaturen auf Basis der Gaskomponenten angenommen.
- 2) Synthesegas = Produkt aus Reformierung
- 3) Produktgas = Abgas aus der Methanolsynthese
- 4) Recyclinggas = Abgas aus der Methanolsynthese nach Methanolkondensation, wird in den Prozess zurückgeführt

4.2.2 Potentielle Zündquellen

- a) Elektrischer Funkenschlag (z.B. Schaltanlagen, Motoren)
- b) Heiße Oberflächen (z.B. Thermostat, Reaktoren, Reformer)
- c) Mechanischer Funkenschlag (eventuell im Kompressor oder bei Gaszirkulationspumpe bei Fehlfunktion)

4.2.3 Ermittlung und Bewertung der Explosionsgefahren, Explosionsschutzvorkehrungen

Die WaStrak-Anlage benötigt die aufgrund ihrer geringen Durchsätze keine BImSch-Genehmigung. Die Durchsätze liegen praktisch bei $<1,7 \text{ m}^3/\text{h}$ Biogas für den Syntheseprozess und $<1 \text{ m}^3/\text{h}$ Brenngas zur Beheizung des Reformers.

Für die Gefährdungsanalyse ist es notwendig, realistische Explosions-Szenarien zu betrachten. Das Explosionsschutzkonzept der WaStrak-Anlage basiert auf Maßnahmen des primären Explosionsschutzes, das heißt, die Mengen der brennbaren Gase so zu verringern, dass die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches ausgeschlossen werden kann. Es wurde eine technische Belüftung in Kombination mit einer Konzentrationsüberwachung mittels Gaswarnanlage innerhalb des Containers installiert. Für die Abführung der Abgase wurde ein Abgaskamin auf dem Dach des Containers montiert, der 3,5 m über dem Container die Abgase ableitet. Somit fällt der Anlagencontainer nicht in die Ex-Zone 1 oder 2 (siehe Kapitel 4.2.4). Die Maßnahmen werden nachfolgend genauer erläutert. Aufgrund der verwendeten Technologien und Werkstoffe kann grundsätzlich von dauerhaft technisch dichten Anlagenteilen und einem dauerhaft technisch dichten System (vgl. TRBS 2152 Teil 2) ausgegangen werden.

Zu den betrachteten Szenarien zählen Undichtigkeiten an Verschraubungen, Dichtungen sowie Undichtigkeiten an Stopfbuchsen von Ventilen und am Gasverdichter. Die dort auftretenden Undichtigkeiten bewirken einen relativ gedrosselten Austritt der brennbaren und in definierten Mischungen explosiven Gase, keinesfalls eine schlagartige Freisetzung. Zur Vermeidung von Undichtigkeiten insbesondere nach Wiedermontage sind zugelassene Verbindungen und Dichtungen zu verwenden. Wird z.B. ein Katalysatorwechsel oder ein anderer Eingriff an der Anlage vorgenommen, wird anschließend ein Druckhaltetest durchgeführt, um die Betriebssicherheit des Systems zu gewährleisten.

Für die Detektion der brennbaren und/oder explosiven Gase wurden zwei Sensoren installiert, einmal in Bodennähe und einmal im oberen Drittel des Raumes nahe der Versuchsanlage. Diese Detektoren messen die Raumluftzusammensetzung und erzeugen über das Prozessleitsystem (PLS) bei Überschreitung definierter Warnschwellen Alarme für die Überschreitung der unteren (25 % UEG) und der oberen Explosionsschutzgrenze (40% OEG). Wird die zweite Alarmschwelle erreicht, erfolgt eine automatische Abschaltung der Anlage mit Unterbrechung der Biogaszufuhr mittels der Absperrung der redundant ausgeführten Magnetventile VSO 900

und VSO 902 (siehe Abbildung 2). Der Zusatzwasserstoff wird in diesem Fall mittels des Magnetventils VSO 021 und der Dosiereinheit FIC 020 abgesperrt (Durchfluss wird auf 0 m³/h gedrosselt). Bei automatischer Abschaltung der Biogaszufuhr wird die Anlage kontrolliert heruntergefahren.

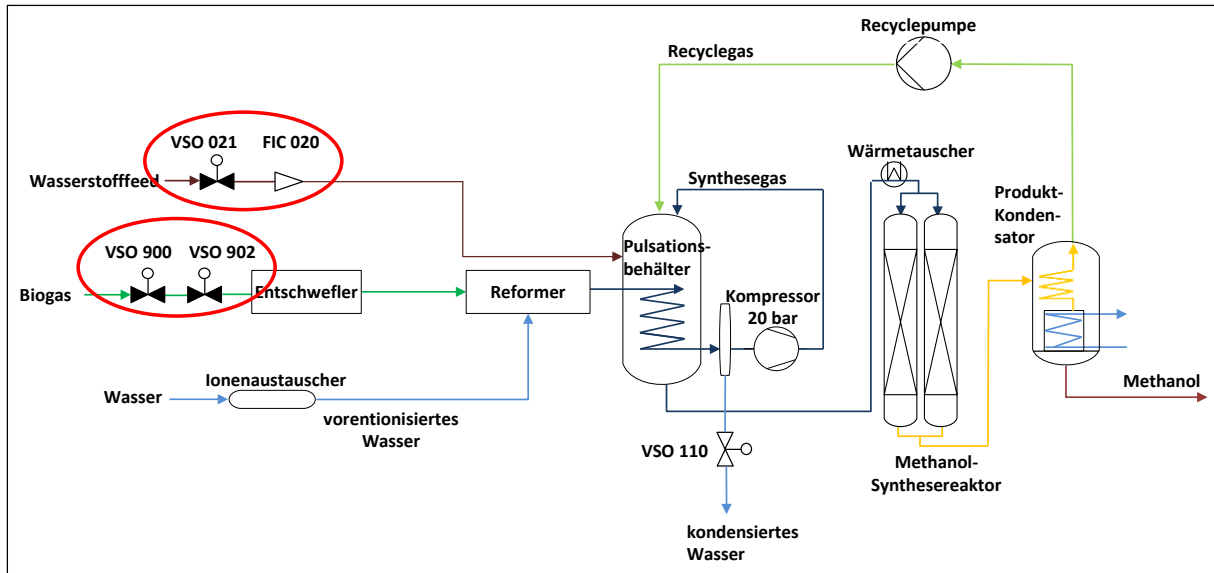


Abbildung 2: Verfahrensschema mit den Ventilen VSO 900 und VSO 902 zur Biogaseinspeisung sowie Ventil VSO 021 und Dosiereinheit FIC 020 für Zusatzwasserstoff (in rot eingekreist)

Zusätzlich wurde ein CO-Sensor installiert. Da dieser vor allem zum Schutz vor giftigem CO dient, liegt die Einschaltschwelle sehr weit unterhalb der UEG (im 2-stelligen ppm-Bereich). Aufgrund der permanenten Lüftung des Anlagencontainers ist die Neigung zur Schichtung der Gase gering.

Kernstück des Ex-Schutzkonzeptes ist die sichere Vermeidung von Ex-Atmosphären im Versuchsanlagen-Container durch ausreichende Absaugung der Luft aus der Versuchsanlage. Der Container wird im Normalfall mit etwa 220 m³/h entlüftet bzw. belüftet, sodass sich eine Luftwechselzahl von ca. 9/h einstellt. Im Fall der Erreichung der Warnschwelle schaltet ein zweiter, wesentlich stärkerer Lüfter hinzu. Dieser ist für eine nominelle Leistung von 1000 m³/h ausgelegt. Es wird davon ausgegangen, dass er auch unter ungünstigen Bedingungen, wie z.B. hoher Raumtemperatur oder erhöhte Ansaugwiderstände, immer noch 750 m³/h fördert und somit die notwendige hohe Luftwechselzahl gewährleistet.

Zur Sicherstellung der Funktionsweise der Absaugung ist eine Überwachung des Luftvolumenstroms installiert. Der Abluftstrom wird durch einen Strömungswächter überwacht. Wenn kein Luftstrom registriert wird, wird im Zustand vor Inbetriebnahme die Anlage verriegelt, d.h. die relevanten Systeme können nicht starten. Fällt der erste (Dauer-) Lüfter im Betrieb aus, wird die Anlage automatisch abgeschaltet, d.h. die Biogaszufuhr und Zufuhr von Zusatzwasserstoff werden gestoppt und die Anlage wird innerhalb weniger Minuten kontrolliert heruntergefahren.

Der zweite Lüfter dient ausschließlich der Vermeidung / Unterbindung der Ex-Atmosphäre und schaltet zudem automatisch auch bei zu hohen Raumtemperaturen im Container zu. Auch dieser zweite Lüfter wird in seiner Funktion überwacht; bei einem Ausfall wird die Anlage zwangsläufig heruntergefahren.

Die Betrachtungen zum notwendigen stündlichen Luftwechsel werden zum einen auf die Biogasmenge im Input (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Beide Gase enthalten explosive Gaskomponenten in unterschiedlichen Anteilen. Als maximale Freisetzungsrate für das zugeführte Biogas wird der 10 Minuten-Anteil der stündlichen Biogasmenge herangezogen (Tabelle 5). Dies ist eine ungünstige Annahme, da bei Austreten von Biogas bereits bei Erreichen der Warnschwelle die Biogaszufuhr abgeschaltet wird.

Unter der Annahme, dass die stündliche Biogasmenge mit 1,11 m³/h Methan in den Versuchsanlagencontainer freigesetzt würde, wäre zur Unterschreitung der UEG für Methan von 4,4 Vol.-% eine Verdünnungsluftmenge von nur 25,1 m³/h notwendig (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Abschätzung notwendige stündliche Verdünnungsluftmenge bei Biogasaustritt

Q _{Gas}	1,70	m ³ /h						
Containervol.	25	m ³						
		Biogas						
Gaskomponente	Volumenanteil	Volumenstrom	UEG	notw. Verdünnungsluftmenge bis Unterschreitung UEG	Anteil Verdünnungsluft am Raumvol.	Luftwechselfaktor	Verdünnungsluftmenge	Verdünnung bezogen auf stündliches Gasvolumen
CH ₄	65%	1,11 m ³ /h	4,4%	25,1 m ³ /h	100%	30	750 m ³ /h	679
CO ₂	35%	0,60 m ³ /h						

In Tabelle 5 wird zudem sichtbar, dass das projizierte Verdünnungsluftvolumen den notwendigen Wert um ein Vielfaches übersteigt, sodass mehr als ausreichend Lüfterleistung bereits beim alleinigen Betrieb des größeren Ventilators (750 m³/h Lüfterleistung) vorhanden ist. Es würde schon fast das Raumluftvolumen von 25 m³ (abzgl. des verdrängten Volumens durch die Einbauten) reichen, um die notwendige Verdünnungsleistung bezogen auf den Stundenwert zu bringen. Der kleine Ventilator mit 240 m³/h Lüfterleistung sichert somit bereits die notwendige Verdünnung bei einem Leck in der Biogaszufuhr.

In Tabelle 6 wird analog zur Biogasfreisetzung eine Freisetzung des im System unter Druck befindlichen Synthese- bzw. Recyclegasvolumens nach dem Wärmetauscher W110 (siehe Abbildung 3) in nur 10 min betrachtet.

Tabelle 6: Abschätzung notwendige Verdünnungsluftmenge [m³/min] bei Leck in der Biogaszufuhr bezogen auf Zeitraum von 10 min

Biogasfreisetzung in	10	min						
frei gesetztes Biogasvolumen	283,3	l						
Freisetzungsrate	28,3	l/min						
Q _{Gas}	1,70	m³/h						
Containervolumen	25	m³						
Biogas								
Gaskomponente	Volumenanteil	Volumenstrom	UEG	notw. Verdünnungsluftmenge bis Unterschreitung UEG	Anteil Verdünnungsluft am Raumvol.	Luftwechselfaktor	Verdünnungsluftmenge	vorh. Verdünnung bezogen auf minutliches Gasvolumen
CH ₄	65%	0,184 m³/min	4,4%	4,19 m³/min	16,7%	30	13 m³/min	68
CO ₂	35%	0,099 m³/min						

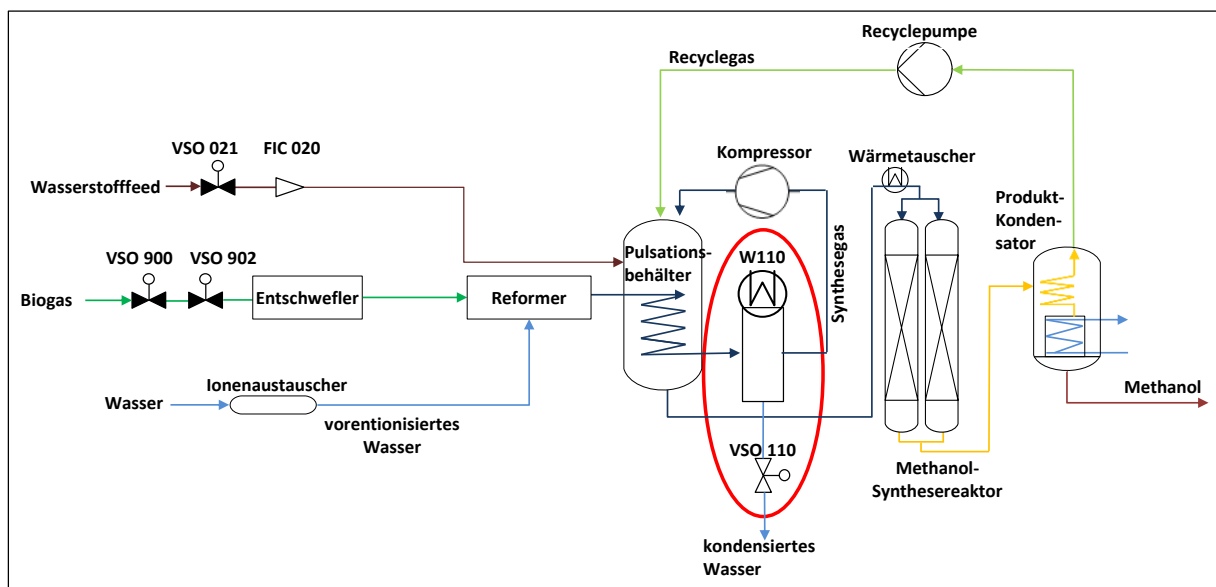


Abbildung 3: Synthesegas-Wärmeübertrager W110 zur Wasserkondensation (in rot eingekreist)

Aus der folgenden Tabelle 7 und Tabelle 8 wird deutlich, dass die mit dem geplanten Ventilator erreichbare Verdünnung die notwendige Verdünnung um ein Vielfaches übersteigt. Dies gilt auch, wenn angenommen wird, dass das Volumen des komprimierten Synthesegases der mit Druck beaufschlagten Behälter in 10 min vollständig in den Container entweicht (siehe Tabelle 7 und Tabelle 8). Für die Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass mit Erkennen der Ex-Schwelle die vom Reformer ausgehende Synthesegaszufuhr gemäß dem Automatisierungskonzept gestoppt wird. Weiterhin wird das potentiell freisetzbare Gasvolumen durch raschen Druckabbau in Richtung Abgaskamin durch Öffnen eines Automatikventils VPL 901

schnell gemindert. Das ausgetragene Gasgemisch sowie alle Apparate-Entlüftungen und Abgase werden über eine Rohrleitung ins Freie geführt, welche ca. 3 m über dem Dach des Containers endet. Um diese Öffnung wird eine Ex-Zone 1/2 definiert. In der Abgasleitung ist außerdem eine Flamm Sperre integriert, um den Durchschlag einer evtl. entstehenden Flamme am Abgaskamin in die Anlage zu verhindern.

Tabelle 7: Abschätzung Verdünnung bei Leck im Synthesegassystem vor dem Kondensator W 110, Synthesegaszusammensetzung aus theoretischen Annahmen

Q_{Gas}	7	m^3/h						
Containervol.	25	m^3						
		Synthesegas nach Reformier						
Gaskomponente	Volumenanteil	Volumenstrom	UEG	notw. Verdünnungsluftmenge bis Unterschreitung UEG	Anteil Verdünnungsluft am Raumvol.	Luftwechselfaktor	Verdünnungsluftmenge	Verdünnung bezogen auf stündliches Gasvolumen
CH_4	1%	$0,07 \text{ m}^3/\text{h}$	4,4%	$1,6 \text{ m}^3/\text{h}$	6%	30	$750 \text{ m}^3/\text{h}$	10.714
H_2	42%	$2,94 \text{ m}^3/\text{h}$	4,0%	$73,5 \text{ m}^3/\text{h}$	294%	30	$750 \text{ m}^3/\text{h}$	255
CO	13%	$0,91 \text{ m}^3/\text{h}$	11,3%	$8,1 \text{ m}^3/\text{h}$	32%	30	$750 \text{ m}^3/\text{h}$	824
CO_2	10%	$0,70 \text{ m}^3/\text{h}$						
H_2O	34%	$2,38 \text{ m}^3/\text{h}$						

Tabelle 8: Verdünnungsrechnung bei Freisetzung aus Synthesegasystem nach dem Kondensator W 110

Synthesegasfreisetzung in	10	min						
Volumen komprimiert	890	l						
Volumen expandiert	4620	l						
Freisetzungsrate	89	l/min						
Q _{Gas}	5,34	m ³ /h						
Containervolumen	25	m ³						
Synthesegas nach Kondensation								
Gas-komponente	Volumen-anteil	Volumen-strom	UEG	notw. Verdünnungs-luftmenge bis Unterschreitung UEG	Anteil Verdünnungs-luft am Raumvol.	Luft-wechsel-faktor	vorh. Verdünnungs-luftmenge bez. auf Syngas	Verdünnung bezogen auf minütliches Gasvolumen
CH ₄	1%	0,005 m ³ /min	4,4%	0,11 m ³ /min	0,4%	30	13 m ³ /min	2,71
H ₂	42%	0,194 m ³ /min	4,0%	4,85 m ³ /min	19,4%	30	13 m ³ /min	0,06
CO	13%	0,060 m ³ /min	11,3%	0,53 m ³ /min	2,1%	30	13 m ³ /min	0,21
CO ₂	10%	0,046 m ³ /min						
H ₂ O	34%	0,157 m ³ /min						

Die hohe Luftwechselzahl im Container unterbindet sicher die Entstehung explosiver Gasgemische im Inneren des Versuchsanlagencontainers, sodass dieser im Inneren nicht als Ex-Zone deklariert werden muss. Eine wirksame Durchlüftung des Containerinnenraums ist jederzeit gesichert, insbesondere bei Zuschaltung des zweiten stärkeren Lüfters (Minimum 750 m³/h).

Zudem liegen die Oberflächentemperaturen aller Aggregate, selbst des Reformers (isoliert), mit i.M. ca. 50°C deutlich unterhalb der Zündtemperatur der niedrigsten zündenden Verbindung Methanol mit 445°C. Sämtliche Apparate und Leitungen mit Temperaturen mit bis zu etwa ca. 300°C wie z.B. Reaktor, Wärmetauscher und Thermoölleitungen sind isoliert bzw. doppelwandig und isoliert (Thermostat).

Für den Raum wurde folgende Ausstattung gewählt:

1. Wenn die Sensoren keine Ex-Atmosphäre anzeigen und die Absaugung läuft, wird der Raum als sicher eingestuft. Der Betrieb von nicht explosionsgeschützter Ausrüstung ist erlaubt.
2. Um eine explosionsfähige Atmosphäre zu unterbinden, wird bereits **vor** Auftreten der UEG die Warnstufe ausgelöst, der zweite Lüfter läuft an und sowohl die Biogaszufuhr als auch die Zufuhr der Zusatzgase (H₂) werden gestoppt.
3. Akustische Signalisierung Ex-Fall durch Hupe und Blitzlicht außen, Alarm auf PC-**deutlich** sichtbar.

Zusätzliche sekundäre Maßnahmen zum Explosionsschutz sind:

- Thermische Isolierung der Leitungen und Behälter zur Verringerung der Oberflächentemperatur, wodurch Oberflächentemperaturen über 330°C vermieden werden.
- Der Reformer ist ein in sich geschlossenes System, wodurch ein explosionsfähiges Gasmisch keine Zugang zu Oberflächen von $T > 330^{\circ}\text{C}$ hat. Die Manteltemperatur des Reformers liegt bei ca. 80°C, aufgrund der Isolierung liegt diese nach außen hin sogar noch deutlich niedriger.
- Aufstellung des Methanolspeicherbehälters außerhalb des Versuchsanlagencontainers vermindert Ex-Risiko und Brandlast. Für diesen Behälter wurde eine separate sehr kleine Ex-Zone im Behälter definiert.
- Thermische Überwachung der Antriebe der Aggregate (Motoren) sowie der Gasverdichter
- Oberflächentemperatur Heizgerät \ll Zündtemperatur niedrigste zündende Verbindung
- Der Steuerluftkompressor wird am Boden im Bereich der kühlen Ansaugluft aufgestellt. Dessen Laufzeit ist je Intervall infolge des sehr geringen Druckluftbedarfes kurz.
- Lagerung der Zusatzgase in Gitterbox außerhalb des Anlagencontainers
- Not-Aus-Schalter an der Versuchsanlage und an der Außenwand des Containers: Es gibt zwei Not-Aus-Kreise, einen für den Pilzdrucktaster, der den Bedienrechner (in Ex-Ausführung) in Betrieb lässt (Abschaltroutine für UEG1) und einen, der die gesamte nicht sichere Ausrüstung inklusive Bedienrechner abschaltet (Abschaltroutine für UEG2). Außerdem werden die Gasleitungen für Biogas und Wasserstoff mittels Magnetventilen durch Auslösen des Not-Aus-Schalters geschlossen. Die Gaswarnanlage und die Sensoren bleiben in Betrieb, da diese in Ex-Ausführung eingebaut sind.


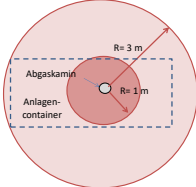
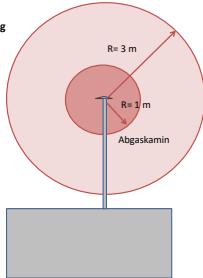
Für den Blitzschutz der Versuchsanlage werden folgende Maßnahmen umgesetzt:

- Äußerer Blitzschutz nach VDE 0185
- Erdung der Versuchsanlage durch den Anschluss an einen vorhandenen Tiefenerder im Außenbereich des Technikums
- Installation von Fangpinnen am Container der Versuchsanlage

4.2.4 Detailbeurteilung

Für die WaStraK-Anlage ergibt sich um die Abgasöffnung am Container eine Ex-Zone im 3 m Kugelradius gemäß der Zeichnung in Tabelle 9. Dabei ist im Inneren eine Ex-Zone 1 im 1 m Kugelradius um die Austrittsöffnung und anschließend bis 3 m Kugelradius die Ex-Zone 2 definiert.

Tabelle 9: Ermittlung und Beurteilung der Explosionsgefahren und Explosionsschutzvorkehrungen

Arbeitsmittel, Anlage, Gerät, Betrieb, Benutzung	Ursachen für die Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre/Gemische	Explosionsschutzvorkehrungen im Rahmen des Explosionsschutzkonzeptes	Anmerkungen, Erläuterungen Präzisierungen, Einstufung als überwachungsbedürftige Anlage
Anlagencontainer	Abblasen /Entweichen brennbarer/explosiver Gase	Einrichtung von Ex-Zonen, Kennzeichnung Ex-Zonen, Ex-Überwachung, Mindestabstände um Gasaustrittsöffnungen, Flammensperre in Gasaustrittsleitungen 	Draufsicht Anlagencontainer und Ex-Zone 0/1 um Austrittsöffnung Abgaskamin  Seitenansicht Anlagencontainer und Ex-Zone 0/1 um Austrittsöffnung Abgaskamin 

Eine weitere Ex-Zone 1 befindet sich **im** Methanol-Sammelbehälter außerhalb des Containers am Schacht, in den das Kühlwasser und das **verdünnte Produkt** eingeleitet werden. Das Volumen des Behälters beträgt nur 2,5 Liter, davon ist etwa die Hälfte Gasraum. Zudem ist der Behälter in einem weiteren Behälter eingesetzt, der als mechanischer Schutz und Wetterschutz dient. Der Produktbehälter ist geschlossen, der Zulauf des bereits verdünnten Produktes (> 50 % Wasser) gelangt unter dem Flüssigkeitsspiegel in den kleinen Produktbehälter, dessen Ablauf in die Kühlwasserleitung eingebunden ist, wo eine weitere Verdünnung um den Faktor 5 bis 10 erfolgt.

Die Gitterbox mit den Zusatzgasflaschen wird nicht als Ex-Zone deklariert, da dort standardmäßig fest schließende und metallisch dichtende Verbindungen an Metallrohren eingesetzt und bestimmungsgemäß nur durch autorisiertes Personal Flaschenwechsel im Stillstand der Anlage durchgeführt werden. Weiterhin befindet sich die Gitterbox im Freien, so dass evtl. abströmende Gase direkt mit der Atmosphärenluft verdünnt werden. Es befindet sich keine Zündquelle in der Nähe.

4.3 Brandschutz

Das Gesamtbrandschutzkonzept eines Gebäudes umfasst folgende Komponenten:

- Baulicher Brandschutz
- Anlagentechnischer Brandschutz
- Betrieblicher Brandschutz
- Abwehrender Brandschutz

4.3.1 Allgemeine Angaben

Hinsichtlich des Brandschutzes gemäß § 17 der BauO NRW wurde die WaStraK-Anlage so beschaffen, dass

- der Entstehung eines Brandes und der Ausbreitung von Feuer und Rauch vorgebeugt wird,
- der Container einen direkten Ausgang ins Freie hat,
- ein ausreichender Rettungsweg vorhanden ist,
- die Ausbreitung eines Feuers verhindert wird,
- die Brandüberschlagsentfernung zwischen dem Container und den Nachbargebäuden > 5,0 m beträgt,
- wirksame Löscharbeiten durchgeführt werden können und
- zur Bekämpfung von Entstehungsbränden ein Handfeuerlöscher vorgehalten wird.

4.3.2 Betriebliche Maßnahmen zur Brandverhütung

4.3.2.1 Brandschutz während der Bauphase; u.a. Heierlaubnis

Während der Baumaßnahme waren geeignete Feuerlöschgeräte in einer ausreichenden Anzahl bereitzuhalten und die Rettungswege sowie Fahr- und Bewegungsflächen für die Feuerwehr ständig freizuhalten.

Hydranten durften nicht durch Baumaterial verstellt werden.

Der Name des für die Baumaßnahme verantwortlichen Bauleiters bzw. eines von ihm beauftragten Mitarbeiters war der Feuerwehr mitzuteilen.

Bei Schweiß-, Dach- und sonstigen feuergefährlichen Arbeiten war auch nach Ende der Arbeiten eine Brandwache zu stellen.

4.3.2.2 Brandschutz während des Betriebs

Innerhalb des Containers dürfen keine Druckgasflaschen gelagert werden.

Die im Ex-Schutz-Dokument genannten Absperrventile für die Gaszufuhr (Faulgas und Prozessgase) sind außerhalb des Containers zu installieren.

Bei nicht ausreichender Lüftung (Ex-Schutz) wird die Gaszufuhr automatisch abgeschaltet.

Das Flaschenbndel für die Wasserstoffversorgung befindet sich im Außenbereich. Hier wird immer nur eine Gasflasche mit dem Container verbunden.

Die Anlage schaltet bei Rauchentwicklung über den CO-Sensor ab. Hierdurch wird die Gaszufuhr von Biogas und Zusatzgas unterbrochen (Magnetventile sind „stromlos zu“) und die Anlage führt in einen sicheren Zustand.

In den Gasleitungen der Kläranlage sind Flammensperren eingebaut.

Es ist ein Betriebshandbuch mit Gefährdungsanalysen für alle Betriebszustände (Anfahren und Herunterfahren der Anlage, Öffnen der Anlage, etc.) erstellt worden.

4.3.2.3 Erfordernis zur Benennung von Brandschutzbeauftragten; für den Brandschutz verantwortlichen Personen im baurechtlichen Bezugsrahmen

Ein Brandschutzbeauftragter wurde für den Betriebsbereich benannt.

4.3.2.4 Erfordernis zur Aufstellung einer Brandschutzordnung und deren Umfang; spezifische Aspekte des Brandschutzkonzeptes, die in die Brandschutzordnung übernommen werden müssen

Eine Brandschutzordnung ist im Container ausgehängt.

4.3.2.5 Erfordernis zur Erstellung von Flucht und Rettungsplänen und ggf. Hinweise zu Inhalt und Anordnung

Flucht- und Rettungswegpläne sind für den Container nicht erforderlich. Es ist mit der Tür des Containers ein einzelner Ausgang des Containers vorhanden.

4.3.2.6 Erfordernis und ggf. Anforderungen an Werkfeuerwehr, Betriebsfeuerwehr und Hausfeuerwehr

Eine Werkfeuerwehr ist für die WaStraK-Anlage nicht notwendig.

4.3.2.7 Maßnahmen zur Evakuierung des Gebäudes; Festlegung von Sammelplätzen

Ein Sammelplatz ist für die WaStraK-Anlage festgelegt (westlich neben den Faulbehältern, im Nord-Westen der WaStraK-Anlage).

4.3.2.8 Wesentliche Maßnahmen zur Brandverhütung

Im Versuchscontainer ist ein Rauchverbot auszusprechen sowie der Umgang mit Feuer und offenem Licht verboten.

Auf das Verbot ist durch dauerhafte, gut sichtbare Verbotsschilder nach der berufsgenossenschaftlichen Vorschrift ASR A1.3 „Sicherheits- und Gesundheitskennzeichnung am Arbeitsplatz“ hingewiesen.

4.3.2.9 Objektspezifische Zusammenstellung des Prüfumfangs nach PrüfVO

Entsprechend der Prüfverordnung vom 30.09.2014 sind Prüfungen vor der ersten Inbetriebnahme und wiederkehrende Prüfungen nur erforderlich, wenn sie von der Bauaufsichtsbehörde im Genehmigungsverfahren im Einzelfall angeordnet werden (§ 1 (1) 11. PrüfVO).

4.3.2.10 Objektspezifische Zusammenstellung erforderlicher Eignungsnachweise

Die Wirksamkeit der Lüftungsanlage und die Überprüfung der Funktionsfähigkeit aller Sicherungseinrichtung wurden nachgewiesen.

4.3.2.11 Pflichten des Bauherrn und des Betreibers

4.3.2.11.1 Freihaltung Rettungswege

Türen im Verlauf von Rettungswegen sind in Fluchtrichtung ständig offen zu halten.

4.4 Arbeitsschutz

Für die WaStrak-Anlage ist ein Arbeitsschutzkonzept in Form einer Gefährdungserfassung erstellt worden. Diese beinhaltet alle relevanten Gefährdungsfaktoren bei dem jeweiligen Arbeitsverfahren. Eine Bewertung der Gefährdung, sowie Maßnahmen zur Minimierung der Gefahren sind ebenfalls aufgelistet.

Eine Sicherheitsunterweisung an alle Besucher der Anlage ist erforderlich. Bei jeder Unterweisung sind die Gefährdungserfassung und das Verhalten in der Anlage ausführlich zu erklären.

Der Betreiber der Anlage ist verpflichtet, die Betriebsanleitung der Anlage (erstellt vom Anlagenbauer) zu lesen und zu verstehen. Jeder Besuch der Anlage ist immer mit einer zweiten Person als Begleitung durchzuführen.

5 Einrichtung der Pilotanlage

Die WaStrak-Anlage zur Methanolsynthese wurde in kompakter mobiler Containerbauweise entwickelt und realisiert. Diese Bauweise ermöglicht eine gute Transportabilität der Anlage und wirksamen Schutz vor äußeren Einflüssen. Im Container befinden sich alle technischen Aggregate zur Methanolsynthese, sodass die Anlage innerhalb von wenigen Tagen betriebsbereit sein kann, sofern alle notwendigen Medien anliegen. Die WaStrak-Anlage bietet somit die Möglichkeit, relativ flexibel auf verschiedenen Kläranlagenstandorten einsatzfähig zu sein. Ein R&I-Schema der WaStrak-Anlage befindet sich im Anhang 3.

Auf den folgenden Abbildungen werden sowohl eine Außenansicht (Abbildung 4) als auch eine Innenansicht (Abbildung 5) der Anlage dargestellt.



Abbildung 4: Außenansicht der WaStrak-Anlage



Abbildung 5: Innenansicht der WaStraK-Anlage

Die WaStraK-Anlage besteht aus fünf wesentlichen Prozessstufen, die in Abbildung 6 dargestellt werden, sowie den unter Punkt 6 genannten zusätzlichen Apparaten:

1. Rohgas- und Wasseraufbereitung und deren Einspeisung
2. Dampfreformierung
3. Kondensatabtrennung und Verdichtung
4. Methanolsynthese
5. Produktkondensation und Recycle-Loop
6. Zusätzliche Apparate
 - a. Gaschromatograph
 - b. Prozessleitsystem

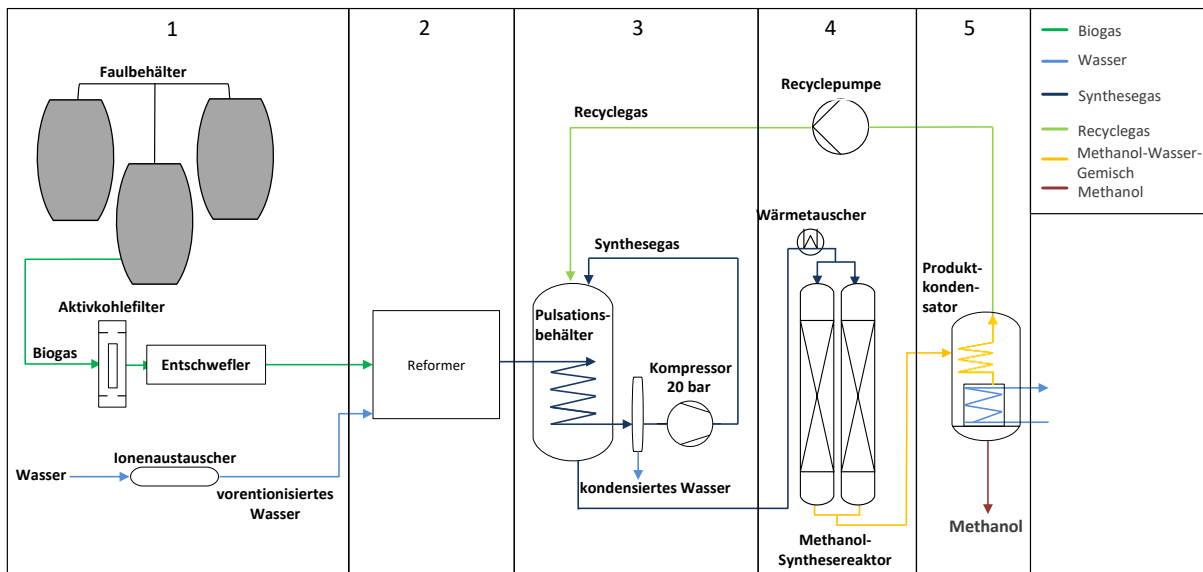


Abbildung 6: Darstellung der Kernprozesse der WaStrak-Anlage

5.1 Rohgas- und Wasseraufbereitung und deren Einspeisung

In der 1. Prozessstufe (siehe Abbildung 6) erfolgt die Biogas- und Wasseraufbereitung sowie deren Einspeisung. Das Biogas wird von den Faulbehältern durch einen Aktivkohlefilter zur Siloxanentfernung (siehe Abbildung 7) und einen weiteren zur Entschwefelung geleitet, bevor es in den Reformer gelangt. Der Aktivkohlefilter zur Entschwefelung hat die Aufgabe, den H_2S -Gehalt im Biogas bis zu einer Konzentration von etwa 1 ppm zu senken. Wenn die Aktivkohle mit der Zeit durch H_2S gesättigt ist und keine Adsorption mehr stattfindet, muss die Aktivkohle ausgetauscht werden. Um die Sättigung zu überwachen, wurde ein Sensor am Ausgang des Filters installiert. Als Sicherheitsstufe für die Entschwefelung dient zusätzlich ein weiterer Aktivkohlefilter, der am Reformer montiert ist. Dieser kann allerdings nicht ausgewechselt werden und wird auch nicht dauerhaft überwacht.



Abbildung 7: Außenansicht der WaStrak-Anlage mit Rohgasaufbereitung

An verschiedenen Stellen der Anlage wird Wasser benötigt. Das Wasser zur Dampfreformierung im Reformier wird zunächst mittels eines Ionenaustauschers entsalzt. Die für die Reformierung zugelassene Leitfähigkeit des Wassers ($0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$) wird durch ein Leitfähigkeitsmessgerät kontrolliert. Sobald die Leitfähigkeit einen Wert von $3 \mu\text{S}/\text{cm}$ überschreitet, muss die Ionentauscherpatrone ausgewechselt werden. Das Kühlwasser für die Wärmeübertragungsprozesse in der Anlage wird aus dem Betriebswassersystem der KA Emschermündung entnommen und filtriert, um Verstopfungen durch Feststoffe zu vermeiden.

5.2 Dampfreformierung

Die zweite Prozessstufe ist der Reformier (siehe Abbildung 6), in dem die Dampfreformierung stattfindet. In diesem Reaktor reagieren ein Teilstrom des gereinigten Biogases (Feedgas) und das vorentionisierte Wasser (VE-Wasser). Der andere Teilstrom des gereinigten Biogases dient als Brenngas. Der eingesetzte Reformier besteht aus einem vertikalen Rohrbündel, bei dem jedes Rohr mit einem keramischen Nickelkatalysator gefüllt ist. Die Reaktion findet bei ca. 850°C und einem Absolutdruck von 1 bis 1,4 bar statt. Dabei wird das sogenannte Synthesegas (Reformat) hergestellt. Dieses Gas besteht aus Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasserstoff (H_2) und Wasser (H_2O). Das Rohrbündel befindet sich in einer isolierten Kammer, wo es durch die Verbrennung des anderen Teilstromes des gereinigten Biogases zusammen mit Raumluft auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Die Abgase der Verbrennung verlassen die Reformierbrennkammer und dienen der Vorwärmung der Verbrennungsluft, was durch eine Gegenstromführung der Gase erreicht wird. Die Energieeffizienz des Reformiers wird durch die Wärmerückgewinnung der Verbrennungsabgase erhöht. Die Massenströme des Feedgassystems (Brenngas, Verbrennungsluft, Feedgas, VE-Wasser), mit Ausnahme der Mengenregelung, können vom Leitsystem aus bedient bzw. eingestellt werden. Abbildung 8 zeigt den Reformier sowie den Nachentschwefler des Reformiers.

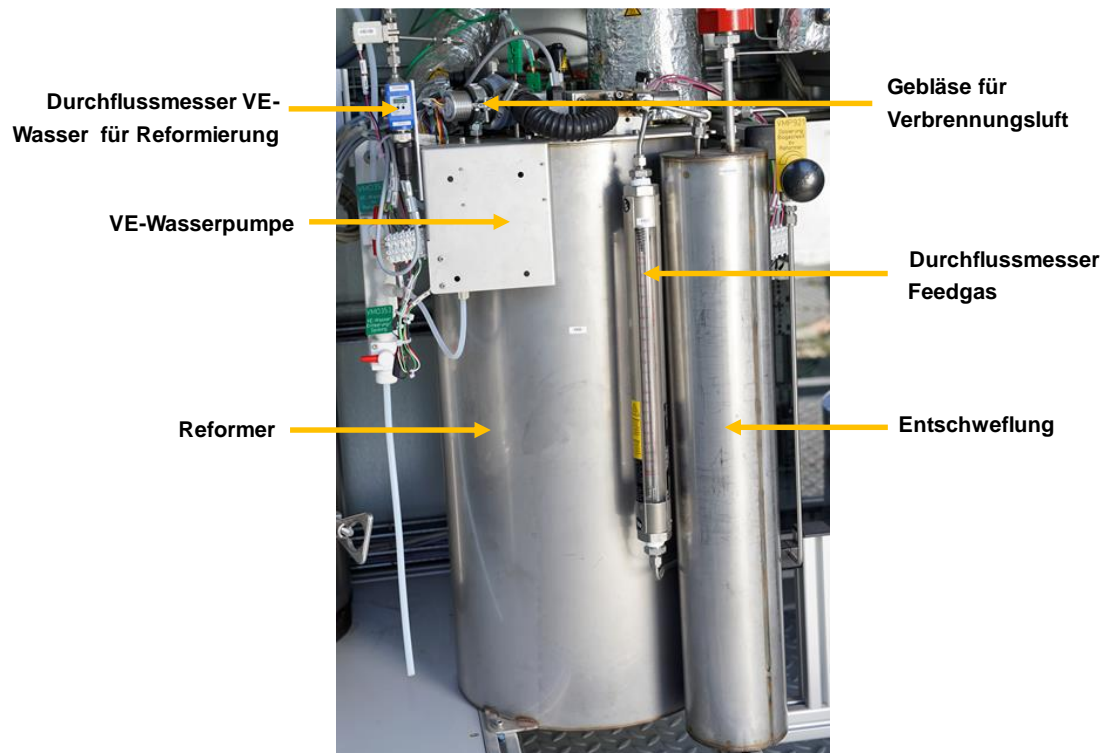


Abbildung 8: Ansicht des in der WaStrak-Anlage eingesetzten Reformers

5.3 Kondensatabtrennung und Verdichtung

Da die eigentliche Methanolsynthese (Prozessstufe 4, vgl. Abbildung 6) bei 20 bar und möglichst wasserfrei stattfinden soll, muss das erzeugte Synthesegas der WaStrak-Anlage getrocknet und komprimiert werden. Dazu fließt das wasserdampfhaltige Synthesegas zuerst durch eine Kühlwasserschlange im Pulsationsdämpfungsbehälter, wo es Abwärme an das relativ kühle, verdichtete und wasserarme Reformat abgibt. Danach fließt es in einen Kondensationsbehälter, um den im Synthesegas enthaltenen Wasserdampf kondensieren zu lassen und abzuscheiden. Die anfallende Wassermenge wird automatisch über Füllstandssensoren im Kondensatbehälter kontrolliert und bei Bedarf durch ein Magnetventil entlassen.

Das trockene Synthesegas wird anschließend im Kompressor auf maximal 22 bar verdichtet. Der Volumenstrom im Ausgang des Kompressors wird nach Vorgabe aus dem Prozessleitsystem (PLS) über die Drehzahl geregelt. Die Sollwerte für den Volumenstrom werden über das Leitsystem vom Benutzer vorgegeben. Nach der Verdichtung gelangt das Synthesegas zurück in den Pulsationsbehälter, wo es mit dem Recyclestrom, und wie schon geschildert der Wärme aus dem Reformat, aufgeheizt wird. Der Pulsationsdämpfungsbehälter dient zusätzlich zur Minderung der Druckstöße des Kompressors. In Abbildung 9 sind die einzelnen Komponenten zu sehen.

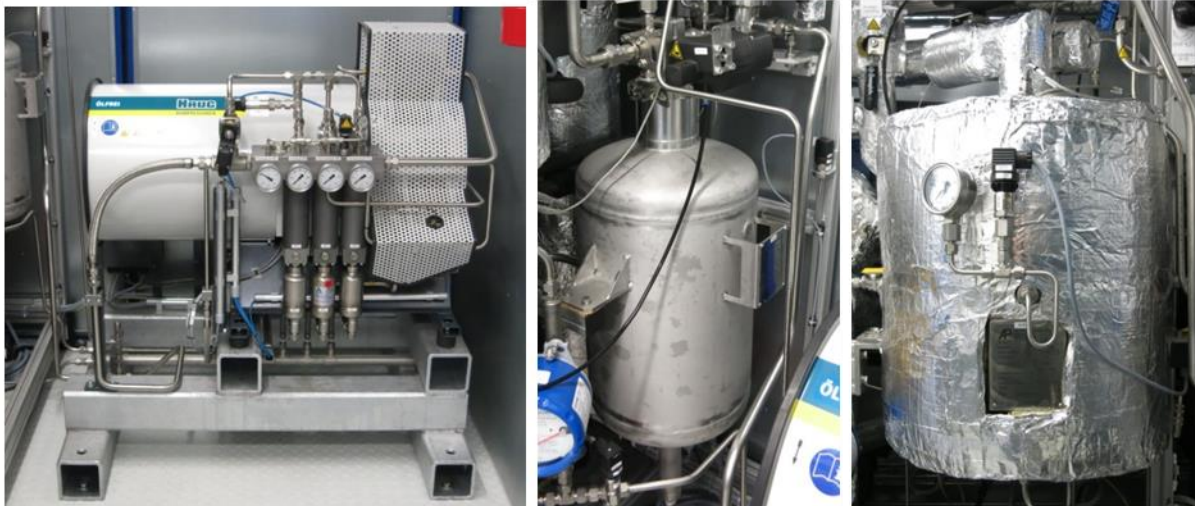


Abbildung 9: Links: Kompressor, Mitte: Kondensationsbehälter, Rechts: Pulsationsdämpfungsbehälter

5.4 Methanolsynthese

Nach dem Vorwärmen im Pulsationsbehälter fließt das Synthesegas durch zwei Plattenwärmeübertrager, bevor es in die zwei parallel angeordneten Methanolsynthesereaktoren (Abbildung 10) eingespeist wird. Die beiden Plattenwärmetauscher werden mit Thermoöl beheizt und dienen maßgeblich zur Einstellung der notwendigen Reaktionstemperatur für die anschließende Synthese.

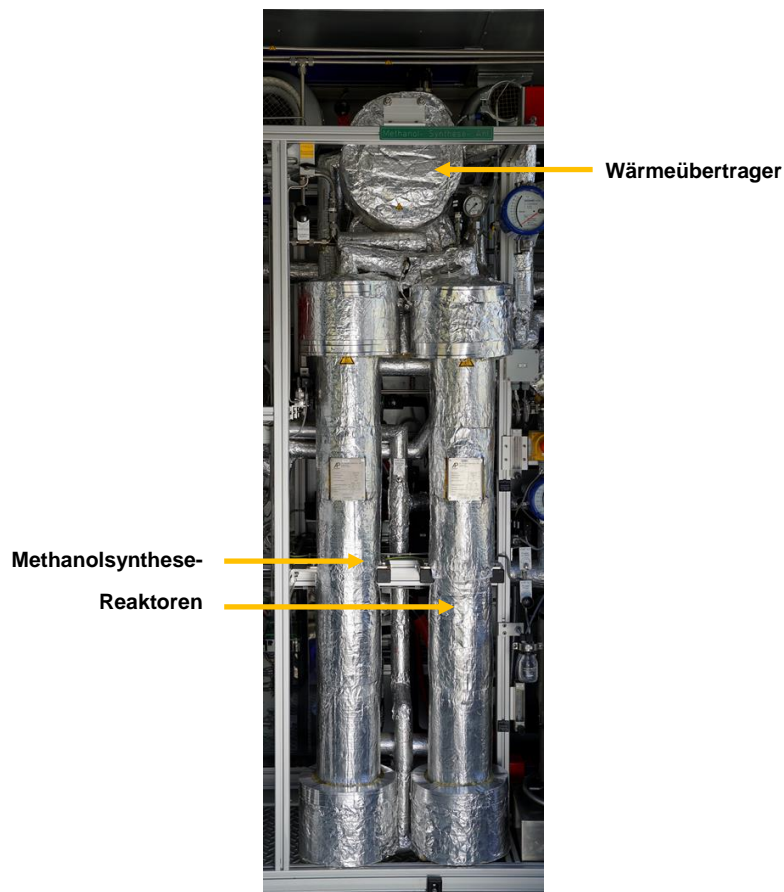


Abbildung 10: Isolierte Methanolsynthesereaktoren mit Wärmeübertrager

In den beiden Methanolsynthesereaktoren findet die Umwandlung des Synthesegases in Methanol bei 190 – 310°C mithilfe eines kupferbasierten Katalysators statt. Die Erwärmung der Wärmeübertrager und Methanolsynthesereaktoren erfolgt über eine Ölthermostatheizung. Das aufgeheizte Thermoöl durchströmt zuerst die Reaktoren von unten nach oben, um anschließend durch die Wärmeübertrager geleitet zu werden; dadurch werden das Synthesegas und die Reaktoren auf Reaktionstemperatur gebracht. Es können mehrere Stellen zur Temperatursteuerung ausgewählt werden: Ölvorlauf, Ölrücklauf nach dem Reaktor, Gas am Reaktoreingang und Gastemperatur am Ausgang des jeweiligen Reaktors. Hier handelt es sich um zwei Rohrreaktoren mit einem Innen-Volumen von jeweils 3,1 Liter. Beide Reaktoren wurden mit kupferbasierten, granulierten Katalysatorpellets befüllt (Abbildung 11).



Abbildung 11: Kupferbasierte Katalysatorpellets für die Methanolsynthese

5.5 Produktkondensation und Recycle-Loop

Nach der Reaktion in den Methanolsynthesereaktoren strömt das gasförmige Produkt zusammen mit dem nicht abreagierten Synthesegas in den Produktkondensator (siehe Abbildung 12).



Abbildung 12: Produktkondensator

Dieser Apparat dient mit Hilfe seines zweigeteilten Wärmeübertragers als Rekuperator, Kondensator und Abscheider für das Methanol-Wasser-Gemisch. Der heiße Outputgasstrom aus den Synthesereaktoren gelangt zuerst in den oberen Teil des Behälters und gibt Wärme an das heraufströmende, nicht ausreagierte, kühle Produktgas ab und wärmt es wieder auf (Rekuperierung). Im unteren Teil wird der Wärmeübertrager vom Kühlwasser durchströmt, um das Methanol aus dem schon vorgekühlten Gasstrom unter Druck zu kondensieren. Das Kondensat tropft herunter und sammelt sich im untersten Bereich des Behälters. Das abgekühlte Produkt wird automatisch über Füllstandsensoren und ein angesteuertes Magnetventil unter Druck in den Produktauffangbehälter abgelassen. Hierbei müssen besondere Sicherheitseinrichtungen vorgesehen werden, da das Produkt unter ca. 20 bar Druck steht. Zusätzlich ist eine manuelle Entnahme des Produktes am Probenentnahmehahn möglich (Abbildung 13).



Abbildung 13: Ansicht Produktprobeentnahme

Das nicht abreagierte Produktgas, das in seiner Zusammensetzung dem Synthesegas ähnelt, wird über eine Rezirkulationspumpe als Recyclinggas zurück in den Kreislauf zum Pulsationsbehälter geführt. Durch diese Pumpe wird die Gasgeschwindigkeit in dem Methanolkreislauf bzw. auch maßgeblich die Gasgeschwindigkeit in den Synthesereaktoren bestimmt. Durch die Rezirkulation des Gases wird eine kontinuierliche Anreicherung einiger Synthesegaskomponenten wie bspw. Kohlenstoffdioxid erwartet und damit eine sukzessiv ungünstiger werdende Synthesegaszusammensetzung. Aus diesem Grund wird ein kontrollierter Abreinigungsvorgang im Methanolsynthesekreislauf (Purgen) wie folgt durchgeführt:

1. Zuerst wird die Recyclepumpe ausgeschaltet. Die Methanolsynthesereaktoren werden vom Rest der Anlage durch Schließen von Absperrventilen verschlossen.
2. Der Druck in dem Pulsationsbehälter wird durch ein Ablassventil gesenkt. Bei Erreichen des im Vorfeld bestimmten Wertes (bspw. 10 bar) wird das Ablassventil wieder geschlossen. Zur Drosselung des Druckabbaus ist vor dem Ablassventil ein Nadelventil verbaut, welches im Durchgang variabel ist und so einen zu schnellen Druckabbau verhindert.
3. Durch den Verdichter wird der Druck im Pulsationsbehälter wiederaufgebaut.
4. Bei einem Druckunterschied von 0,5 bar zwischen Pulsationsbehälter und Methanolsynthesereaktoren werden die Absperrventile wieder geöffnet und die Recyclepumpe gestartet.

Die Abreinigung lässt sich vom PLS sowohl manuell als auch automatisch über eine parametrierbare Zykluszeit starten.

5.6 Zusätzliche Einrichtungen und analytische Methoden

Prozessleitsystem

Mit Ausnahme der Einstellungen der Feedgasmenge des Reformers, der Dosierung der Kühlwassermengen für die einzelnen Wärmeübertrager und der Einstellung anderer Dosierventile werden sämtliche Prozesse in der WaStraK-Anlage über ein Prozessleitsystem gesteuert. Dieses System verfügt über eine Bedienoberfläche (siehe Abbildung 14), die sich in ihrem Aufbau an dem R&I-Schema orientiert. Die verschiedenen Regler auf der Bedienoberfläche lassen sich über Eingabefelder (Soll-Werte) einstellen und zeigen daneben den aktuellen Ist-Wert an.

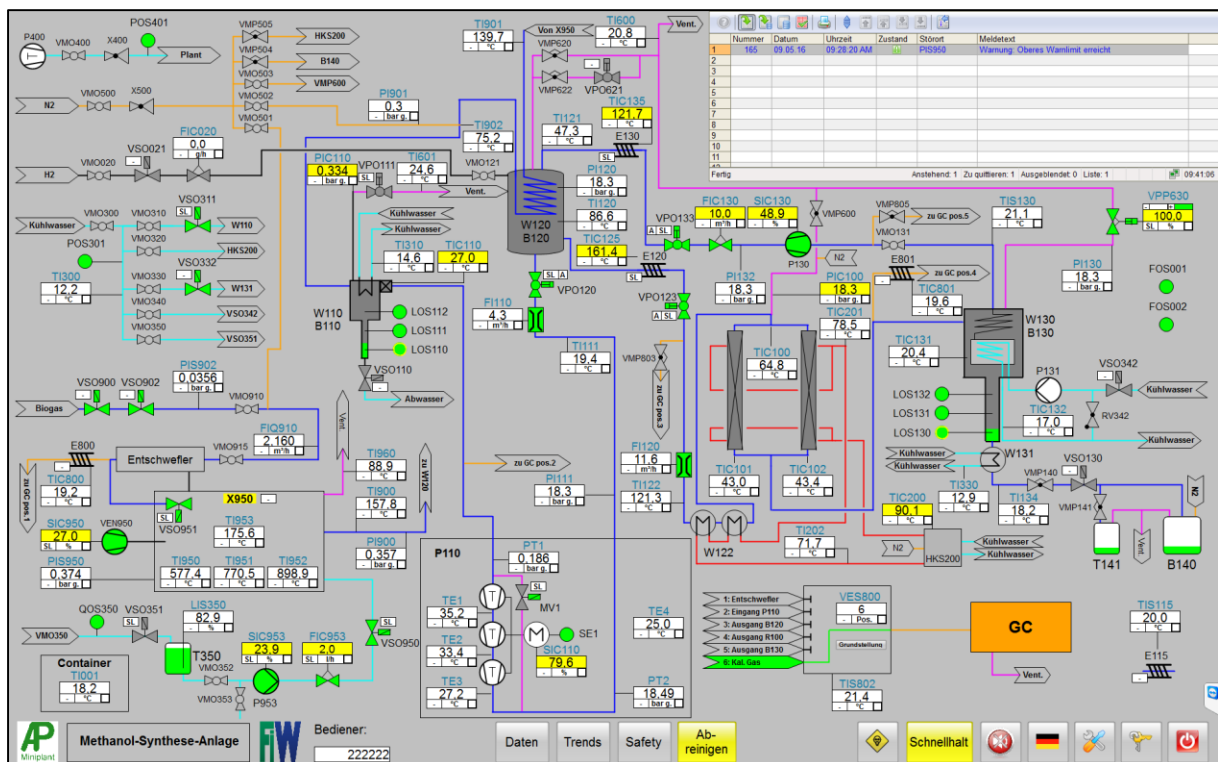


Abbildung 14: Bedienoberfläche des Prozessleitsystems der WaStraK-Anlage

Gaschromatograph

Die WaStraK-Anlage ist mit einem Gaschromatograph (GC) ausgestattet (Abbildung 15), um die Gaszusammensetzung des Bio- und Synthesegases an sechs verschiedenen Probenentnahmestellen zu überwachen. Der Gaschromatograph dient der Analyse von Methan (CH₄), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂).



Abbildung 15: Eingesetzter Gaschromatograph

Der GC benötigt als Prozessträgergas Helium in der Reinheitsklasse 5.0 oder besser. Die im GC zu analysierenden Gase werden mittels Trägergas in der Trennsäule erhitzt und, je nach Verweildauer, in die einzelnen Gaskomponenten zerlegt. Diese werden anschließend mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (TCD, Thermal Conductivity Detector) entsprechend der Konzentration und der Zeit (Verweildauer in der Trennsäule) erfasst. Mithilfe der Software PeakSimple wird daraus ein Chromatogramm, welches eine Aussage über die Gaszusammensetzung zulässt, erstellt.

Folgende Probeentnahmestellen sind in der WaStraK-Anlage verbaut (s. Abbildung 16):

Probe 1: vor dem Reformer zur Analyse des Rohgases

Probe 2: vor dem Verdichter zur Analyse der Qualität des Synthesegases

Probe 3: vor dem Methanolsynthesereaktor zur Analyse der Gaszusammensetzung

Probe 4: nach dem Methanolsynthesereaktor zur Analyse der Veränderung der Gaszusammensetzung nach der Reaktion

Probe 5: im Recycle-Loop zur Analyse des Recycle-Gases

Probe 6: Kalibriergas zur regelmäßigen Kontrolle der Messwerte und gegebenenfalls erneuten Kalibrierung

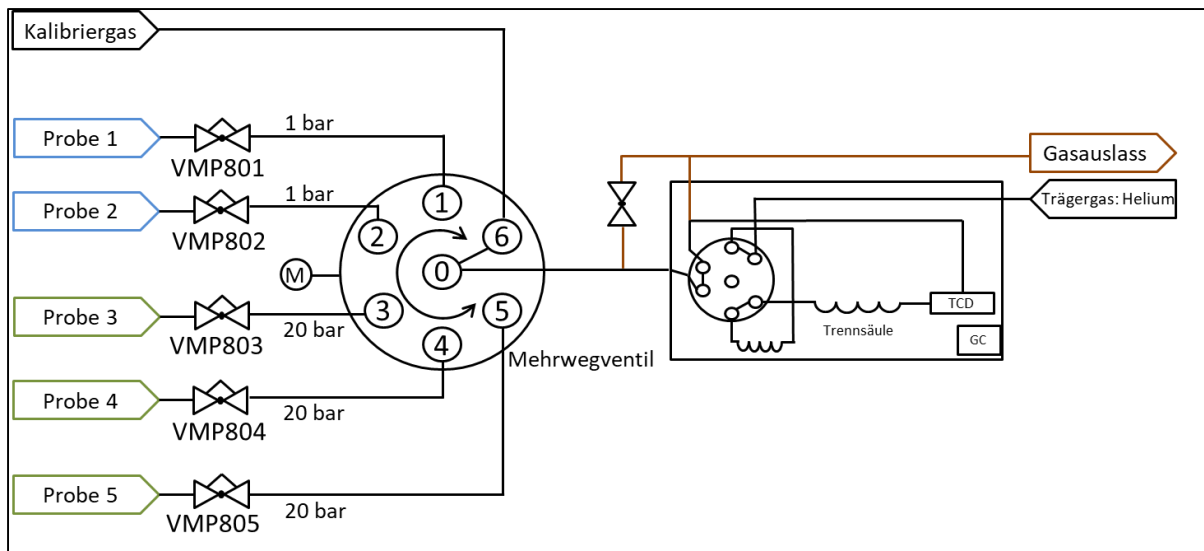


Abbildung 16: Probeentnahmestellen über Mehrwegeventil zum GC

Die Probenauswahl zum GC wird über ein Mehrwegeventil gesteuert. Vom in Abbildung 16 skizzierten Mehrwegeventil befinden sich Gasprobeentnahmeleitungen zu den genannten Probenentnahmestellen. Hierzu sind im Niederdruckbereich (vor der Verdichtung, ≈ 1 bar) die Probenentnahmehähne VMP801 und VMP802 und im Hochdruckbereich (nach der Verdichtung, ≈ 20 bar) die Probeentnahmehähne VMP803, VMP804 und VMP805 verbaut, die kurzzeitig manuell zur Probenahme geöffnet werden. Mit diesen Probenentnahmehähnen lässt sich jeweils ein kleiner Gasstrom abzweigen und dem GC zuführen. Nach der Auswahl der Probeentnahmestelle über das Prozessleitsystem fährt das Mehrwegeventil im oder gegen den Uhrzeigersinn von der Grundstellung (Probe 6) aus auf die gewünschte Position. Nach der Probenahme fährt das Ventil auf die Grundstellung zurück und der Messvorgang wird automatisch gestartet. Um den GC vor zu hohen Eingangsdrücken zu schützen, ist ein Sicherheitsventil, welches Gas in die Abluft entweichen lässt, verbaut. Dieses sorgt für einen Druckabbau auf 0,6 bar und somit für konstante Druck- und Mengenverhältnisse bei jeder Messung.

Methoden zur Analyse des erzeugten Produktes

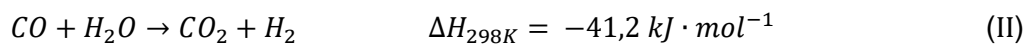
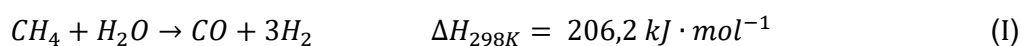
Um die Qualität des in der WaStraK-Anlage produzierten Methanols zu bestimmen, wurde während jedem Versuch eine Produktprobe genommen und der Volumenanteil von Wasser-, Methanol- und weiteren Alkoholen analysiert. Hierfür wurden die Proben an das UCL Umwelt Control Labor geschickt. Mittels der Karl-Fischer-Titration nach DIN 51777 wurde der Wassergehalt bestimmt und durch die Headspace Gaschromatographie – Massenspektroskopie (Headspace GC-MS) nach den folgenden Alkoholen untersucht: Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol.

6 Grundlagen der chemischen Reaktionen

Zum Verständnis der in der WaStraK-Anlage ablaufenden Prozesse und der erzielten Versuchsergebnisse werden zuerst die Grundlagen der wichtigsten Reaktionen erklärt, die der Herstellung von Methanol dienen: die Dampfreformierung und die eigentliche Methanolsynthese.

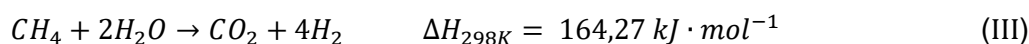
6.1 Dampfreformierung

Unter Dampfreformierung wird die Abspaltung von Kohlenstoffverbindungen bei der Reaktion mit Wasserdampf verstanden [Kaltschmitt et al., 2009]. In der WaStraK-Anlage erfolgt eine Wasserdampfreformierung von Biogas. Es kann überschläglich angenommen werden, dass Biogas auf Kläranlagen eine Mischung aus ca. 40 Vol.-% Kohlenstoffdioxid (CO₂) und ca. 60 Vol.-% Methan (CH₄) ist. Die Reformierung findet in einem Reformier statt und hat die Herstellung von Synthesegas (auch Reformat genannt) als Ziel. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserstoff (H₂). Es handelt sich bei der Reformierung um eine stark endotherme Reaktion, die mithilfe eines nickelbasierten Katalysators bei 700 bis 800°C und bei 1 bis 1,4 bar stattfindet. Bei der Reformierung von Klärgas gelten folgende Reaktionsgleichungen und Reaktionsenthalpien, wobei angenommen wird, dass das CO₂ aus dem Biogas an der Reaktion nicht teilnimmt, sondern nur das Methan mit Wasserdampf reagiert:



Die Gleichung (I) entspricht der eigentlichen Dampfreformierung und die Gleichung (II) der sogenannten Wasser-Gas-Shift Reaktion (WGS).

Beide Reaktionen lassen sich in zu einer Gleichung (III) zusammenfassen:

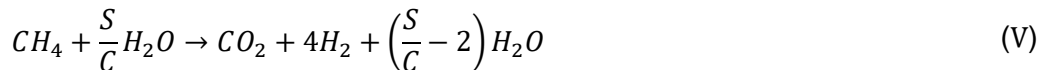


Um eine hohe Ausbeute der Methanolsynthese zu gewährleisten, muss bei der Reformierung auf zwei Bedingungen geachtet werden: erstens eine möglichst hohe Synthesegasproduktion und zweitens eine für die Methanolsynthese optimale Gaszusammensetzung. Letztere lässt sich prinzipiell über zwei maßgebende Zahlen kennzeichnen: das S/C-Verhältnis (*steam to carbon ratio*) und die Stöchiometriezahl *S*.

Das S/C-Verhältnis gibt an, mit welchem Verhältnis Wasser zu Methan in den Reformier eingespeist wird. Ziel ist es, über das S/C-Verhältnis die Reformierung so zu betreiben, dass möglichst viel Wasserstoff im Synthesegas vorliegt, um eine möglichst hohe Methanolausbeute zu erzielen. Das S/C-Verhältnis sollte zwischen 3 und 4 liegen [WaStraK NRW, Phase I, 2012] und wird wie folgt berechnet:

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{H_2O}}{n_{C_{CH_4}}}, \quad 3 \leq \frac{S}{C} \leq 4 \quad (\text{IV})$$

n_{H_2O} entspricht hierbei der Menge an Wasser und $n_{C_{CH_4}}$ dem Kohlenstoffanteil in Methan. Demnach wird Wasser im Überschuss zugegeben. Unter Berücksichtigung des S/C-Verhältnisses und Einsetzung von Gleichung (IV) in Gleichung (III) ergibt sich:



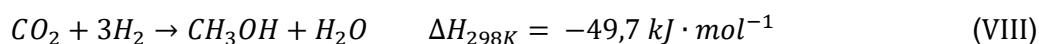
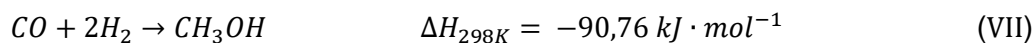
Die optimale Zusammensetzung der Synthesegaskomponenten wird über die Stöchiometriezahl S ermittelt. Sie gibt an, ob Wasserstoff im Überschuss vorliegt oder ein Mangel herrscht. Idealerweise sollte die S -Zahl einen Wert zwischen 2 und 2,2 [Asinger, 1986] annehmen (leichter Überschuss an H_2 relativ zum stöchiometrischen Wert für die Methanolreaktion). Die Stöchiometriezahl S wird wie folgt berechnet:

$$S = \frac{y_{H_2} - y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}}, \quad 2 \leq S \leq 2,2 \quad (\text{VI})$$

y_i entspricht dem Molanteil der jeweiligen Komponente i . Für die Methanolsynthese ist ebenfalls das molare Verhältnis von CO_2 zu CO von Bedeutung, denn es beeinflusst den Wasseranteil im Rohmethanol und die Reaktionswärme der ablaufenden Reaktion. Je höher der CO_2 -Anteil im Synthesegas liegt, desto kleiner wird die freie Wärmemenge und umso größer der Wasseranteil [Henkel, 2011]. Zu hohe Wassermengen im Synthesegas sind in den Methanolreaktoren unerwünscht, da Wasser sich negativ auf die Aktivität des Katalysators auswirkt.

6.2 Methanolsynthese

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, besteht das Synthesegas aus der Dampfreformierung hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Aus diesem Gas wird in der WaStrak-Anlage Methanol über einen festen kupferbasierten Katalysator nach folgenden Reaktionsgleichungen hergestellt [Olah et al., 2006]:



Die zwei ersten Reaktionen (Gleichungen (VII) und (VIII)) beschreiben die Hydrogenierung (Addition von Wasserstoff an chemische Verbindungen) des Kohlenstoffmonoxids und Kohlenstoffdioxids und dementsprechend den Vorgang der Methanolsynthese. Die letzte Reaktion (Gleichung (IX)) zeigt die Reverse Water Gas Shift (RWGS) - Reaktion, die als Nebenreaktion

bei der Methanolsynthese stattfindet. Bei dieser Reaktion wird CO produziert, welches dann mit Wasserstoff wiederum zu Methanol reagieren kann [Olah et al., 2006].

Da die Methanolreaktion exotherm und die Teilchenzahl der Produkte niedriger als die der Edukte ist (Gleichungen (VII) und (VIII)), wird sie nach dem Prinzip von Le Chatelier [Mortimer, 2009] von niedrigeren Reaktortemperaturen und höheren Drücken thermodynamisch begünstigt. Industriell wird die Methanolsynthese als Mitteldrucksynthese zwischen 50 und 100 bar und 200 – 300°C durchgeführt [Skrzypek, 1995]. Im Rahmen der WaStraK-Versuche wurde die Methanolsynthese zwischen 18 und 22 bar durchgeführt, was eher einer Niederdrucksynthese entspricht, um sicherheitstechnisch den Betrieb der Anlage zu vereinfachen und insbesondere die Verdichtungs- und auch die Abkühlleistung zu minimieren.

Typische Kennzahlen der Methanolsynthese sind die Kohlenstoff-Konversion (C-Konversion) und die Methanol-Ausbeute. Bei der C-Konversion wird die gebildete Menge an Methanol ins Verhältnis mit den kohlenstoffhaltigen Molströmen gesetzt und wie folgt bestimmt:

$$C - Konversion = \frac{\dot{n}_{C,Methanol}}{\dot{n}_{C,CO} + \dot{n}_{C,CO_2}} * 100 \quad (X)$$

Bei der Methanol-Ausbeute wird die produzierte Methanol-Menge pro Stunde auf das Katalysatorgewicht bezogen. Berechnet wird die Methanol-Ausbeute wie folgt:

$$Methanol - Ausbeute = \frac{\dot{n}_{Methanol}}{kg_{Kat}} \quad [mol/(kg_{Kat} \cdot h)] \quad (XI)$$

7 Einfahrbetrieb Methanolsynthese aus Biogas

Ein Ziel des WaStrak-Projektes ist der Nachweis der betrieblichen Machbarkeit der Methanolsynthese aus Biogas. Der Einfahrbetrieb und die anschließende Probe- und Forschungsbetriebe wurden durch zwei Abschlussarbeiten unterstützt [Froböse, 2016] und [Wöllgens, 2017]. In beiden Versuchsphasen wurden die verfahrenstechnischen und chemischen Grundprozesse der Anlage auf ihre Effektivität untersucht. Während des Einfahrbetriebes wurden unterschiedliche Fahrweisen der Versuchsanlage ausprobiert, um einen Überblick über das Verhalten der Anlage bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu bekommen, sowie die Reformierungs- und Methanolsynthesereaktionen näher zu verstehen. Der Fokus lag darauf, erste Zusammenhänge zwischen Edukten, Reaktionsbedingungen, Produkten und Aggregate der Versuchsanlage aufzubauen. Während der Einfahrphase wurde das hergestellte Methanol-Wasser-Gemisch nicht im Labor auf die Bestandteile untersucht. Im Kapitel 9 werden die Reaktionen, Verfahren und Produkte wissenschaftlich analysiert und diskutiert.

Während der Einfahrphase wurden 3 Betriebsarten ausprobiert, die wie folgt genannt wurden:

- „Semi-Batch-Betrieb“
- „One-Through-Betrieb“
- „Recycle-Loop-Betrieb“

Zum Zeitpunkt der Versuchsreihen „Semi-Batch-Betrieb“ und „One-Through-Betrieb“ konnte das Feedgas nur über Flaschengas bereitgestellt werden, da sich die Gasleitung noch im Bau befand. Die Versuche wurden dementsprechend mit reinem Methan durchgeführt. In der Versuchsreihe „Recycle-Loop“ wurde sowohl Methan als auch Biogas genutzt.

Während des Einfahrbetriebes wurde deutlich, dass ein unbeaufsichtigter Dauerbetrieb nicht möglich ist, da regelmäßige Handeingriffe in das Prozessleitsystem (PLS) notwendig waren, um die Anlage stabil zu betreiben, insbesondere um die Anzahl automatische Schnellabschaltungen ausgelöst durch die Sicherungssysteme zu minimieren. Zudem war aufgrund einer Verschärfung der Anforderungen an die Arbeitssicherheit bis zur Einführung eines Personennotfall-Überwachungsgerätes ein Ein-Mann-Betrieb nicht möglich.

7.1 Versuchsreihe „Semi-Batch-Betrieb“

Bei dieser Betriebsart wurde das Synthesegas auf einen Druck von 20 bar gebracht, der Verdichter ausgeschaltet und anschließend das in den Methanolsynthesereaktoren eingeströmte Gas zur Reaktion gebracht. Die vorhandene Gasmenge wurde für eine Zeit von drei Stunden im Kreis ohne Zugabe von frischem Synthesegas geführt. Das produzierte Methanol wurde automatisch beim Erreichen der vorprogrammierten Füllhöhe des Produktbehälters abgelassen. Während den Versuchen wurde die Gasgeschwindigkeit sukzessiv erhöht.

7.1.1 Reaktionsverhalten der reformierten Gaskomponenten

In dieser Versuchsreihe sollten erste Daten über das Umsetzungsverhalten der einzelnen Gaskomponenten und das Verhalten der Methanolsynthese bei unterschiedlichen Recyclegas-Mengen erhoben und diente dem Verständnis der Reaktionen und deren Reaktionsverlauf. Die Methanolsynthese wurde bei einer Temperatur von 300°C, eine Recyclegas-Menge von 8 m³/h und einer Versuchsdauer von drei Stunden durchgeführt. Aufgrund der großen Unterschiede in den Gasanteilen im Synthesegas, wurde die Darstellung der Ergebnisse in zwei Diagrammen ausgeführt. Auf Abbildung 17 sind die Gaskomponenten CH₄, CO₂ und CO und auf Abbildung 18 die Komponente H₂ dargestellt. Da CH₄ die einzige Komponente im Synthesegas ist, die nicht an der Volumen mindernden Synthese (siehe Formel (VII) bis (IX)) beteiligt ist und damit eine inerte Komponente darstellt, erklärt sich dadurch den Anstieg des CH₄-Anteiles von 2,7 Vol.-% zu Beginn des Versuches auf 7,6 Vol.-% am Ende. Das entspricht einer Anreicherung von 4,9 Vol.-%. Dahingegen gibt es bei CO₂ eine Abreicherung von anfangs 7,7 Vol.-% auf 3,6 Vol.-%. Dies zeigt, dass CO₂ während der Synthese zu großen Teilen zu Methanol umgesetzt wird. Aufgrund des gleichbleibenden CO-Anteils im Synthesegas, ist hier von einer langsameren Abreicherung als CO₂ auszugehen.

In Abbildung 18 ist der Verlauf des H₂-Anteiles dargestellt. Dieser zeigt ebenfalls eine deutliche Abreicherung der Komponente und lässt damit den gleichen Rückschluss der Umsetzung bei CO und CO₂ zu. Über den gesamten Versuchszeitraum ergibt sich ein geringer Fehler in der gemessenen Summe der Gaskomponenten. Bei der ersten Messung um 10:45 Uhr ergab sich eine Summe von 100,6 Vol.-% aus allen Komponenten. Bei der letzten Messung um 13:10 Uhr verringerte sich die Summe auf 96,6 Vol.-%.

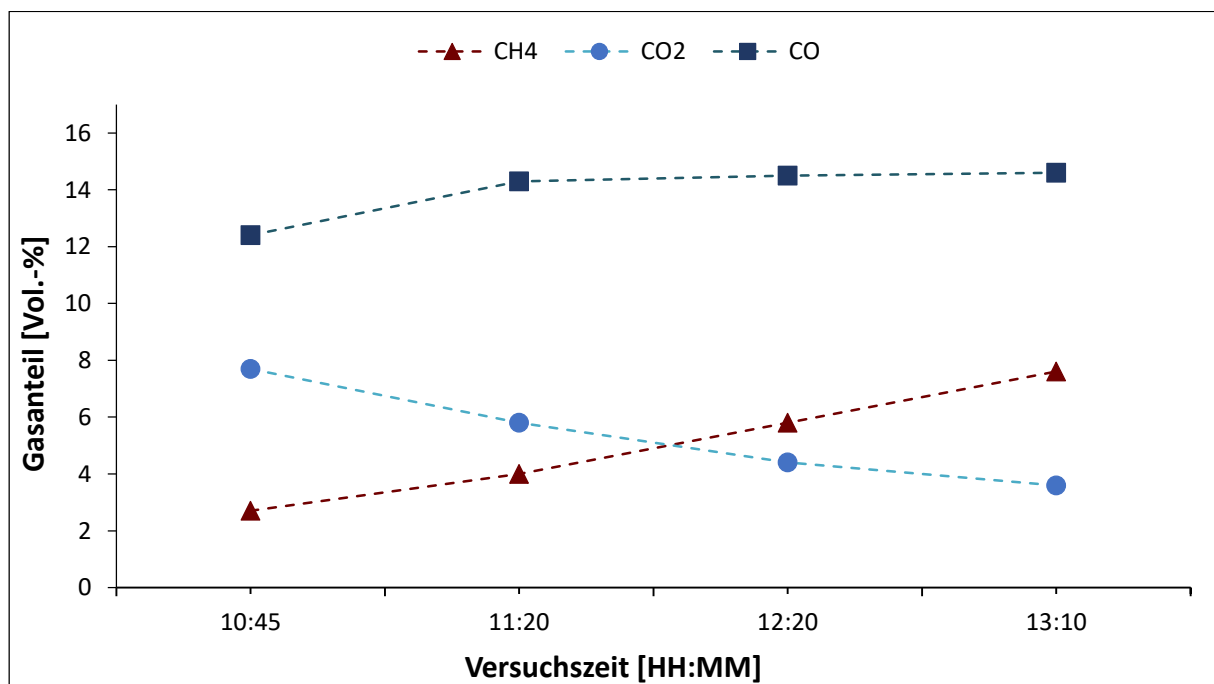


Abbildung 17: Veränderung der Gasanteile über die Zeit

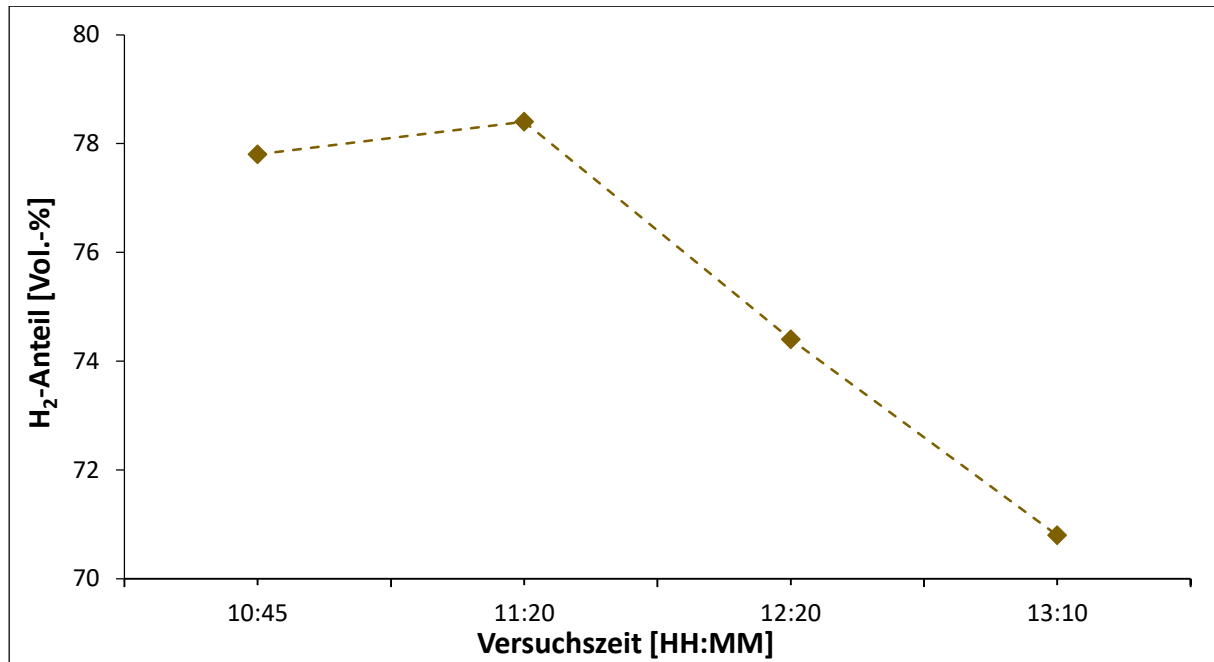


Abbildung 18: Veränderung des H₂-Anteiles im Synthesegas über die Zeit

7.1.2 Einstellung der Recyclegas-Geschwindigkeit

Zur Bestimmung der für die Versuchsanlage optimalen Recyclegas-Geschwindigkeit wurden die Durchflüsse, beginnend mit 4 m³/h, in 2 m³/h Schritten bis auf 12 m³/h erhöht. Die Versuchszeit betrug zu jeder Einstellung drei Stunden. Anschließend wurde das System entleert und mit „frischem“ Synthesegas erneut auf 20 bar aufgefüllt. Die eingestellte Soll-Temperatur des Thermo-Öls betrug 290°C. Abbildung 19 zeigt den Verlauf des produzierten Methanol-Wasser-Gemisches bei allen untersuchten Recyclegas-Geschwindigkeiten und die Temperatur, die am Reaktorausgang gemessen wurde. Die höchste bei dieser Einstellung produzierte Methanolmenge ergab sich zu 200 ml bei Geschwindigkeit von 8 m³/h. Dieser Wert konnte weder mit einer höheren noch mit einer niedrigeren Gasgeschwindigkeit erzielt werden. Eine Abhängigkeit der Temperatur von der Recyclegas-Geschwindigkeit ist ebenfalls zu erkennen. Nur bei höheren Gasgeschwindigkeiten, die 10 m³/h überschritten, wurde die Soll-Temperatur erreicht. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das exotherme Verhalten der Reaktion bzw. die Menge der Reaktanden zu gering war, um eine komplette Durcherwärmung des Katalysatorbettes zu erzielen. Aus diesem Grund erfolgte die Erwärmung primär durch die Rückführung des warmen nicht abreagierten Gases. Die optimale Einstellung betrug also 8 m³/h im Hinblick auf die produzierte Menge und die erreichte Temperaturdifferenz zwischen Ist- und Soll-Temperatur.

Im Laufe der Versuche wurde festgestellt, dass der Druck in den Methanolsynthesereaktoren auch von der Recyclegas-Geschwindigkeit beeinflusst wird. In Abbildung 20 ist die Abhängigkeit des Druckes von der Recyclegas-Geschwindigkeit dargestellt. Es ist darauf zu erkennen, dass bei 8 m³/h der Druck am Ende des Versuches mit 9,6 bar am geringsten war. Dies zeigt,

dass bei diesem Versuch am meisten Synthesegas umgesetzt wurde, was die vorherigen Beobachtungen anhand des produzierten Methanol-Wasser-Gemisches bestätigt. Eine Abweichung zwischen dem Reaktorendruck und dem produzierten Methanol-Wasser-Gemisch gibt einer Gasgeschwindigkeit von $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Bei diesem Versuch wurde im Vergleich zu dem Versuch mit $8 \text{ m}^3/\text{h}$ 40 ml weniger produziert, der Druck war jedoch am Ende der Versuche gleich. Eine mögliche Erklärung dafür konnte anhand aus den gaschromatographischen Messungen ermittelt werden. Im Laufe der Versuche wurden bei den Messungen der Synthesegaszusammensetzung Gaszusammensetzungen ermittelt, die bei der Bilanzierung Abweichungen ergaben. So lagen die Summen der GC-Messungen des GC zwischen 99% bei dem Versuch mit $8 \text{ m}^3/\text{h}$ und 105% beim Versuch mit einer Gasgeschwindigkeit von $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Damit sind die GC-Messungen in geringem Maße fehlerbehaftet. Eine ausführliche Analyse der GC-Messungen wurde im folgenden Kapitel durchgeführt.

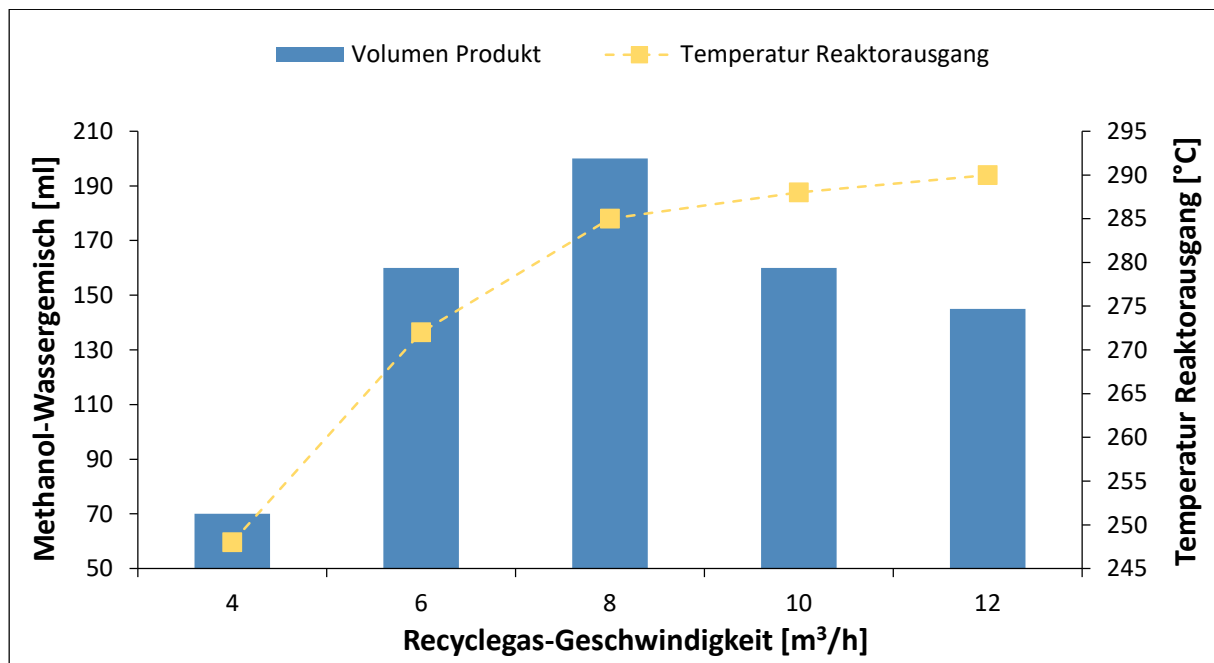


Abbildung 19: Produziertes Methanol-Wassergemisch in Abhängigkeit der Recyclegas-Geschwindigkeit

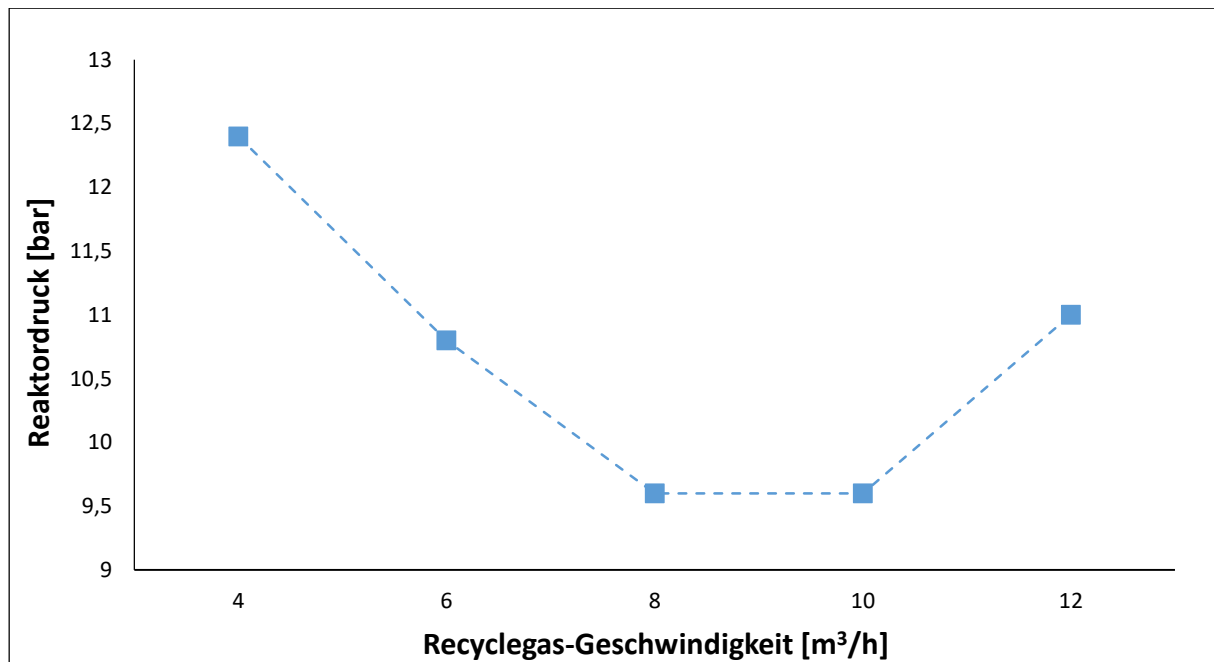


Abbildung 20: Druck im Methanolsynthesereaktor in Abhängigkeit der Recyclegas-Geschwindigkeit

7.2 Versuchsreihe „One-Through-Betrieb“

Bei dieser Betriebsweise fließt das Synthesegas nur einmal durch die Methanolsynthesereaktoren und wird anschließend aus dem System abgeleitet. Diese Betriebsweise ist auf industrieller Ebene üblich und wurde aus diesem Grund im Rahmen des Projektes durchgeführt, obwohl die Anlage grundsätzlich nicht dafür konzipiert wurde. Durch das einmalige Überströmen des Synthesegases ergeben sich deutlich niedrigere Umsätze als bei einem mehrfachen Überströmen. Daher ergaben sich während des Versuchsbetriebes mehrere Probleme. Die größten Probleme betrafen die Temperaturhaltung und die Druckregelung. Bei der Temperaturhaltung war es bei einmaligem Überströmen nicht möglich die gewünschte Soll-Temperatur am Reaktorausgang zu erreichen. Die Leistung der Wärmetauscher W122 a und b reichte für eine ausreichende Vorheizung des Gases nicht aus, um die Reaktion im Reaktor auszulösen. Das zweite Problem bei der Betriebsart lag in der Druckregelung im System. Das hier auftretende Problem bezog sich auf das maximal durchlässige Gasvolumen des Ventils VPP630 (siehe Abbildung 21). Aus diesem konnten bei einem Druck von 20 bar und einer Öffnung von 50% im Betrieb nur 0,53 m³/h Gas entweichen. Das Gasvolumen, welches entweichen kann, verhält sich linear zu der prozentualen Öffnung. Bei einer Öffnung von 100% und einem Druck von 20 bar würden also 1,03 m³/h entweichen können. Die minimal einstellbare Synthesegasmenge liegt jedoch bei ca. 2,2 m³/h. Somit müssten 53,18% des eingespeisten Gases bei einmaligem Überströmen des Katalysators umgesetzt werden. Dieser Wert konnte nicht erreicht werden. Aufgrund der geschilderten Probleme ließ sich kein Versuchsbetrieb durchführen und die Betriebsweise One-through-Betrieb wurde nicht weiterverfolgt.

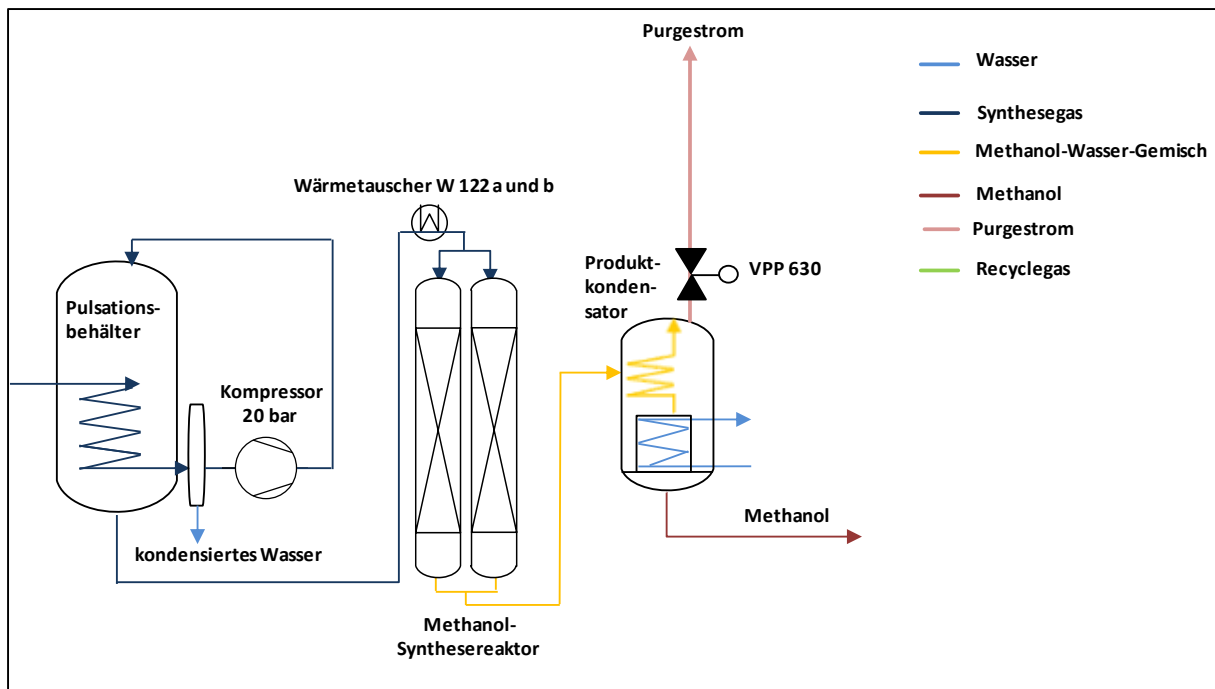


Abbildung 21: Fließschema des One-through-Betriebes (keine Rezirkulation vorhanden)

7.3 Versuchsreihe „Recycle-Loop-Betrieb“

Bei den Versuchen im Recycle-Loop wurde aufgrund der Ergebnisse des „Batch-Betriebes“ die Recyclegas-Geschwindigkeit im Methanol-Kreislauf auf einen Wert von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ eingestellt, um die Temperaturhaltung im System zu gewährleisten. Die Versuchsdauer betrug zwei Stunden und die Soll-Temperatur des Thermoöls betrug 270°C . Der Druck im System wurde auf 20 bar eingestellt. Die Versuchsreihe umfasste insgesamt zwei Versuche. Die äußeren Bedingungen der beiden Versuche wurden identisch gehalten. Im ersten Versuch wurde mit 100 Vol.-% CH_4 als Feedgas reformiert, um einen Einsatz von Erdgas nachzuempfinden. Im zweiten Versuch wurde Biogas mit ca. 60 Vol.-% CH_4 reformiert. In dieser Versuchsreihe sollten erste Daten über die Produktzusammensetzung, die C-Konversion und die Methanol-Ausbeute erhoben.

7.4 Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Reformierung“

Bei dem ersten Versuch mit 100 Vol.-% Methan (damit wurde Erdgas nachempfunden) wurde das S/C-Verhältnis mit $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ Feedgas und $0,8 \text{ L/h}$ VE-Wasser auf einen Wert von 3,32 eingestellt. Das aufgefangene Kondensat lässt allerdings darauf schließen, dass eine deutlich höhere Wassermenge eingebracht wurde. Es wurden $2,4 \text{ L}$ Kondensat aufgefangen. Durch den eingestellten Wasserdurchfluss von $0,8 \text{ L/h}$ und der Versuchsdauer von zwei Stunden ergäbe sich jedoch nur eine eingebrachte Wassermenge von $1,6 \text{ L}$. Nach den stöchiometrischen Verhältnissen von Formel (V) ergibt sich jedoch eine eingebrachte Wassermenge von $1,9 \text{ L/h}$, was mehr als der doppelten berechneten Wassermenge entspricht und einem S/C-

Verhältnis von 6,98. Als Ursache für die deutlich höhere Wassermenge wurde später ein Kalibrierproblem des Durchflussmessers und die zu große Speisepumpe für das VE-Wasser identifiziert.

Bei dem Versuch mit einer Gasmischung von 60 Vol.-% CH₄ und 40 Vol.-% CO₂ (Biogas) wurde die Feedgasmenge auf 0,45 m³/h eingestellt. Die Wassermenge wurde auf 1,1 L/h eingestellt, woraus sich ein S/C-Verhältnis von 3,04 ergibt. Dieses S/C-Verhältnis ist allerdings auch in diesem Versuch aufgrund des aufgefangenen Kondensats zweifelhaft. Das Volumen des Kondensats lag bei 2,97 L. Wird nun wieder die eingestellte Wassermenge und die Versuchsdauer betrachtet, werden laut Sensorwert lediglich 2,2 L Wasser in das System eingebracht. Tatsächlich müssen stöchiometrisch 4,3 L Wasser dem System zugeführt worden sein. Dies ist für einen korrekten Versuchsbetrieb deutlich zu hoch. Das S/C-Verhältnis wäre bei dieser Wassermenge bei 6 und damit noch weiter vom Soll-Wert von 3,04 entfernt als im Versuch mit Methan.

In Tabelle 10 ist die Synthesegaszusammensetzung, die beim Betrieb mit Methan und mit Biogas produziert worden ist, im Vergleich zu den Angaben des Reformierherstellers für Methan als Edukt dargestellt. Hier fällt auf, dass der H₂-Anteil beim Betrieb mit Biogas deutlich geringer und der CO₂-Anteil deutlich höher ist. Aus den Messwerten ergibt sich eine Stöchiometrie-Zahl von 1,38 für den Betrieb mit Biogas (60 Vol.-% CH₄). Dieser weicht vom Soll-Wert 2,2 nach unten ab. Er ließe sich theoretisch durch die Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff optimal einstellen.

In Tabelle 10 ist auch erkennbar, dass die Synthesegaszusammensetzung der WaStraK-Anlage auch beim Versuch mit Methan nicht der Zusammensetzung vom Hersteller entsprach, obwohl beide nahezu vom selben Eduktgas ausgehen. Bei der WaStraK-Anlage lagen der Wasserstoffanteil deutlich höher und die Kohlenstoffdioxid- und Kohlenstoffmonoxid-Anteile niedriger als vom Hersteller angegeben.

Tabelle 10: Vergleich der Qualität des im Reformier produzierten Synthesegases beim Betrieb mit Methan und Biogas mit den Herstellerangaben

Synthesegas-Qualität	Edukt Methan	Edukt Biogas 60 % CH₄ / 40 % CO₂	Herstellerangaben [WS-Reformer] (Edukt Methan)
Vol.-% CH ₄	0,1	0,049	3,5
Vol.-% CO ₂	12,3	19,1	8,5
Vol.-% CO	8,9	14,6	14
Vol.-% H ₂	86	65,9	74
S-Zahl	3,47	1,38	2,3

Diese Ergebnisse entsprachen den Erwartungswerten, die bei einer Reformierung mit höheren S/C-Verhältnissen erzeugt würden. Aus diesem Grund wurde ein zusätzlicher Versuch zur Überprüfung der VE-Wasserdosierung durchgeführt (siehe Kapitel 8.2).

7.4.1 Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Methanolsynthese“

Der Methanolsynthesekreislauf wurde während dieser Versuchsphase auf 20 bar, 270°C und eine Recyclegas-Geschwindigkeit von 10 m³/h gehalten. Da das produzierte Methanol nicht im Labor untersucht wurde, konnten während dieser Versuchsphase keine Aussagen zu der Methanol-Ausbeute und C-Konversion gemacht werden.

Die eingebrachte Synthesegasmenge betrug im Durchschnitt 2,4 m³/h laut dem Schwebekörper-Durchflussmesser FI110, der dem Verdichter nachgeschaltet ist. Im Laufe der Versuchsdurchführungen fiel auf, dass die im PLS angezeigten Volumenströme von der analogen Anzeige des Durchflussmessers abwichen. Der FI110 ist auf eine Synthesegasdichte von 0,518 kg/Nm³ und eine Temperatur von 140°C kalibriert. Das eingebrachte Synthesegas hatte aufgrund des hohen H₂-Anteiles, eine geringere Dichte von 0,438 kg/Nm³ und eine Temperatur von ca. 20°C. Eine Korrektur für Schwebekörper-Durchflussmessgeräte bei geänderten Betriebsbedingungen [Rollmann, 2016] musste durchgeführt werden. Die Korrektur kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$Q_{neu} = Q_{alt} \sqrt{\frac{\rho_{alt}}{\rho_{neu}}} * \sqrt{\frac{T_{alt}}{T_{neu}}} * \sqrt{\frac{p_{neu}}{p_{alt}}} \quad [Nm^3/h] \quad (XII)$$

Q entspricht den Volumenstrom, ρ steht für die Dichte, p für den Druck und T für die Temperatur. Für Methan wurde einen neuen Volumenstrom von 3,09 Nm³/h bestimmt.

Bei dem Versuch mit Biogas betrug laut FI110 die eingebrachte Synthesegas-Menge 2,2 m³/h. Da die Dichte des aus Biogas gewonnenen Synthesegases bei 0,63 kg/m³ liegt, ergibt sich ein neuer Volumenstrom von 2,38 m³/h. Nach Korrektur des Volumendurchflusses konnte die C-Konversion für die folgende Forschungsphase berechnet werden. Aus der folgenden Tabelle 11 ist das produzierte Methanol-Wasser-Gemisch aus dem Recycle-Loop-Betrieb zu entnehmen sind.

Tabelle 11: Produziertes Methanol-Wasser-Gemisch

	Methanversuch	Biogasversuch
Methanol-Wasser-Gemisch [mL]	880	810

In Tabelle 11 ist erkennbar, dass das Volumen des synthetisierten Methanol-Wasser-Gemisches für den Methanversuch über dem des Biogasversuchs liegt. Dies ist möglicherweise durch die höhere Stöchiometriezahl (S-Zahl) des Synthesegases aus der Methanreformierung zurückzuführen, da die Methanolsynthese begünstigt wird.

8 Probebetrieb der Methanolsynthese aus Biogas

Nach Abschluss des Einfahrbetriebes lag die Aufgabe darin, die WaStraK-Anlage auf einen Stand zu bringen, der einen geregelten Forschungsbetrieb ermöglicht. Dazu zählen unter anderem die Auswertbarkeit aller für die Versuchsreihen nötigen Messwerte mit der erforderlichen Messgenauigkeit sowie eine entsprechende Konfiguration der automatischen Regelungsfunktionen, sodass diese betriebsbereit sind. Eine wesentliche Aufgabe des Probebetriebes bestand ebenfalls darin, Erfahrungen im Umgang mit der komplexen Anlage zu erwerben und die notwendigen Routinen inkl. bestimmter manueller Voreinstellungen zu erproben.

Dabei wurden die Parameter VE-Wasserdurchfluss und Feedgasdurchfluss (S/C-Verhältnis) systematisch variiert um ihren Einfluss auf die Reformereffektivität zu analysieren. Die Versuchseinstellungen im Probebetrieb waren wie folgt untergliedert:

- Reformer
- VE-Wasserdosierung
- Gaschromatographische Messungen

8.1 Versuchseinstellung „Reformer“

Die Versuchseinstellung „Reformer“ diente der Untersuchung der Einflussgrößen auf den praktischen Betrieb des Reformers im Verbund mit den anderen Anlagenteilen sowie dem Verständnis des Reformers.

Die Effektivität des Reformers wurde anhand des Verhältnisses von benötigtem Brenngas zu eingesetztem Feedgas bestimmt. Die Abstufungen des Feedgas wurden in 0,2 m³/h Schritten von 0,3 m³/h bis 1,1 m³/h gewählt. Das S/C-Verhältnis wurde bei einem Wert um 3,0 gehalten.

In Abbildung 22 wird ersichtlich, dass das Verhältnis von Feedgas zu Brenngas mit steigender Feedgasmenge einen fast linearen Anstieg zeigte. Dies bedeutet, dass der Reformer mit höheren Feedgas-Durchflüssen effektiver arbeitet, spezifisch weniger Brenngas je m³ Feedgas benötigt und in der Lage ist, bei einer Feedgasmenge von 1,1 m³/h fast 55 % des eingesetzten Gases für die Reformierung umzusetzen. Die Feedgasmenge konnte, aufgrund der Druckverluste im System und dem fest eingestellten Wert im Druckminderer insgesamt nicht über einen Wert von 1,1 m³/h erhöht werden.

Während der Versuchsreihe wurde festgestellt, dass das Schwebekörper-Durchflussmessgerät während der Verdichtung einen geringeren Durchflusswert anzeigt als im Leerlaufbetrieb. Bei einem weiteren Versuch in dieser Versuchsreihe wurde die Auswirkung des Verdichters auf die Durchflussmenge des Reformers untersucht. Dabei konnte während des Verdichterbetriebes ein Absinken der Feedgasmenge festgestellt werden, was auf einen etwas erhöhten Druck im saugseitigen Synthesegassystem vor dem Kompressor zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 24). In Zeiten des Reformerbetriebs ohne Abnahme des Synthesegases war

das Ventil VPO111 geöffnet (siehe Abbildung 23), was einen verlustarmen Abstrom des Synthesegases bewirkte.

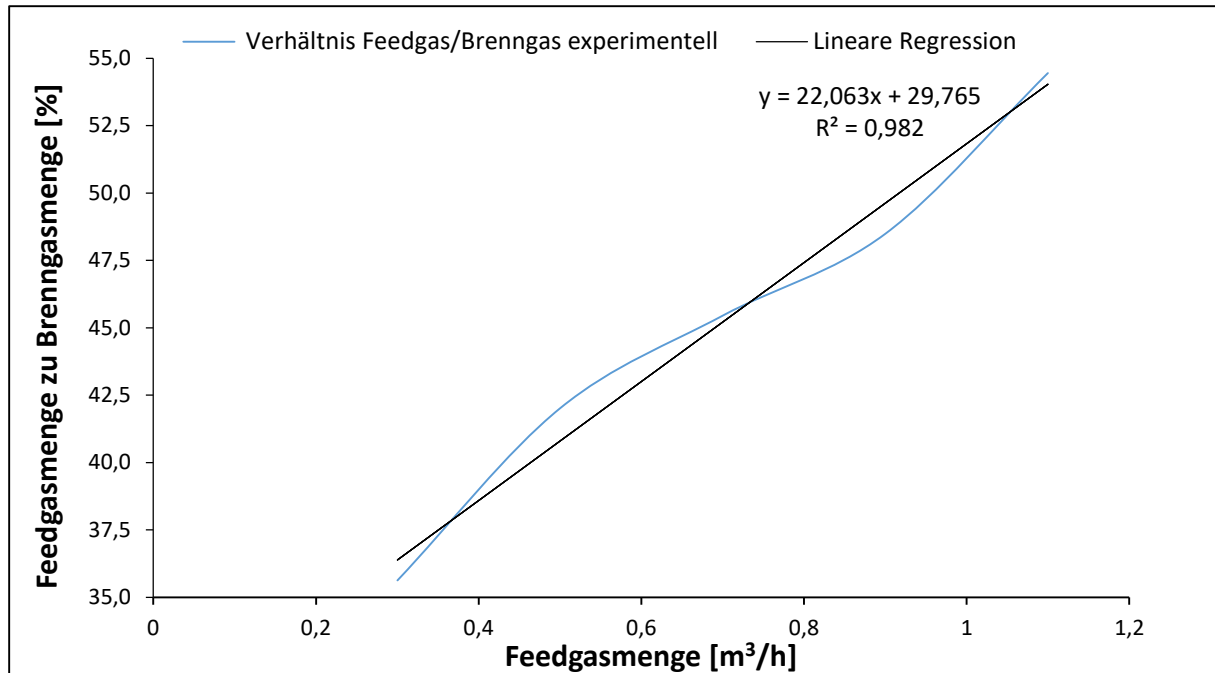


Abbildung 22: Effektivitätsverlauf des Reformers über das Verhältnis der Feedgasmenge zur Brenngasmenge in Abhängigkeit der Feedgasmenge

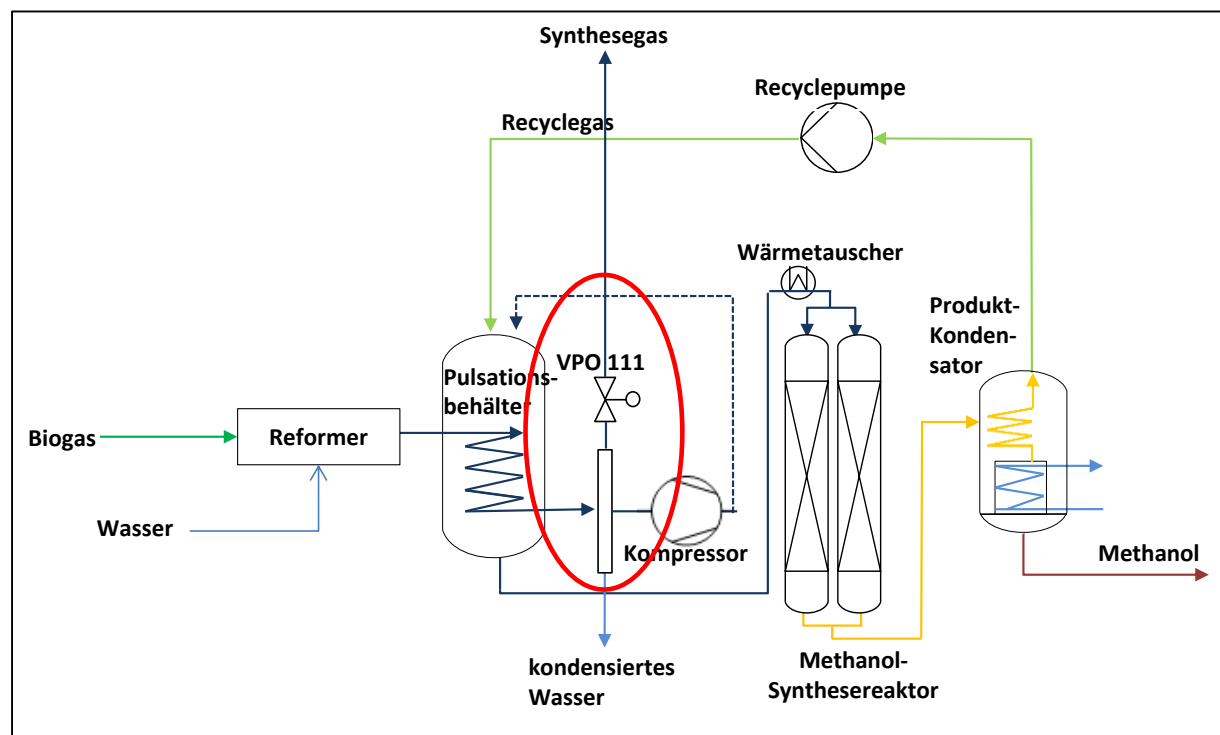


Abbildung 23: Darstellung der Entlastung für Synthesegas durch Ventil VPO111

Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen jeweils den Biogasdurchfluss bzw. den Druck im Reformer über die Zeit. Der ockerfarbene Kasten entspricht der Betriebsphase des Verdichters.

Aus Abbildung 24 wird ersichtlich, dass der Durchfluss des Biogases sich im Durchschnitt um 0,16 m³/h während der Verdichtung verringert. Außerdem kann man erkennen, dass sich die Schwankungen des Durchflusses beim Verdichten etwa verdoppeln.

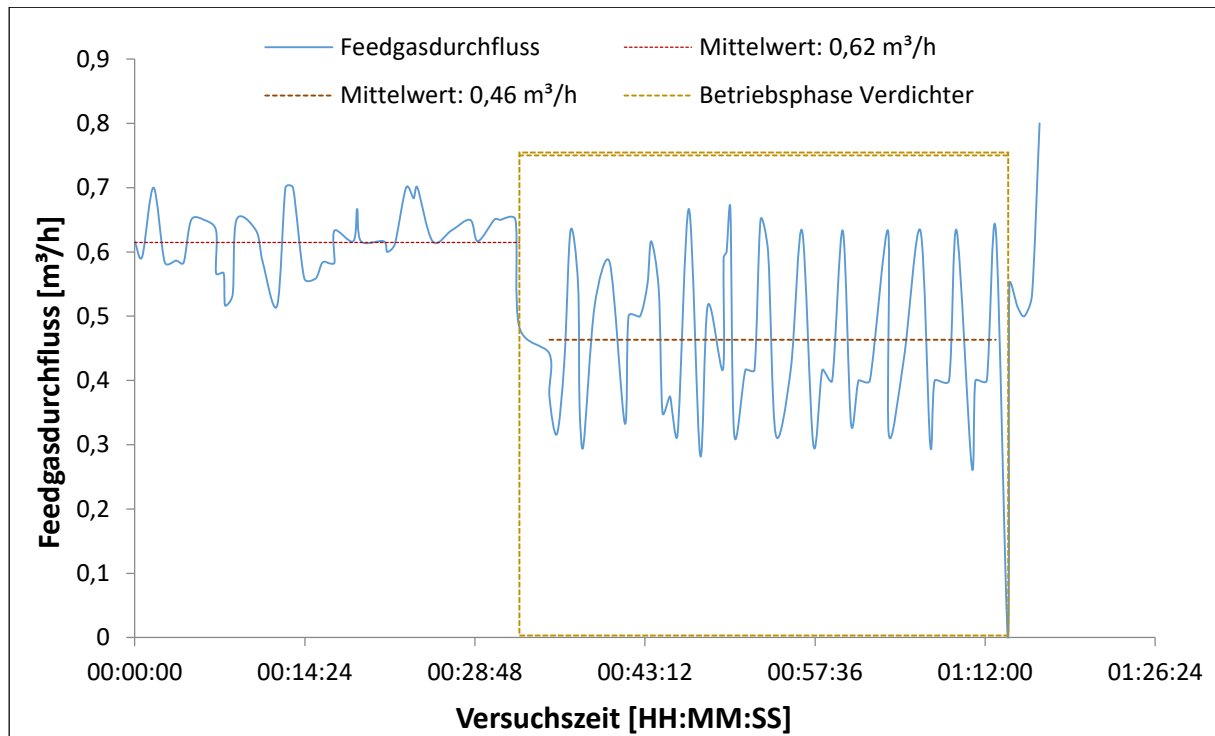


Abbildung 24: Biogasdurchfluss durch den Reformier über die Zeit

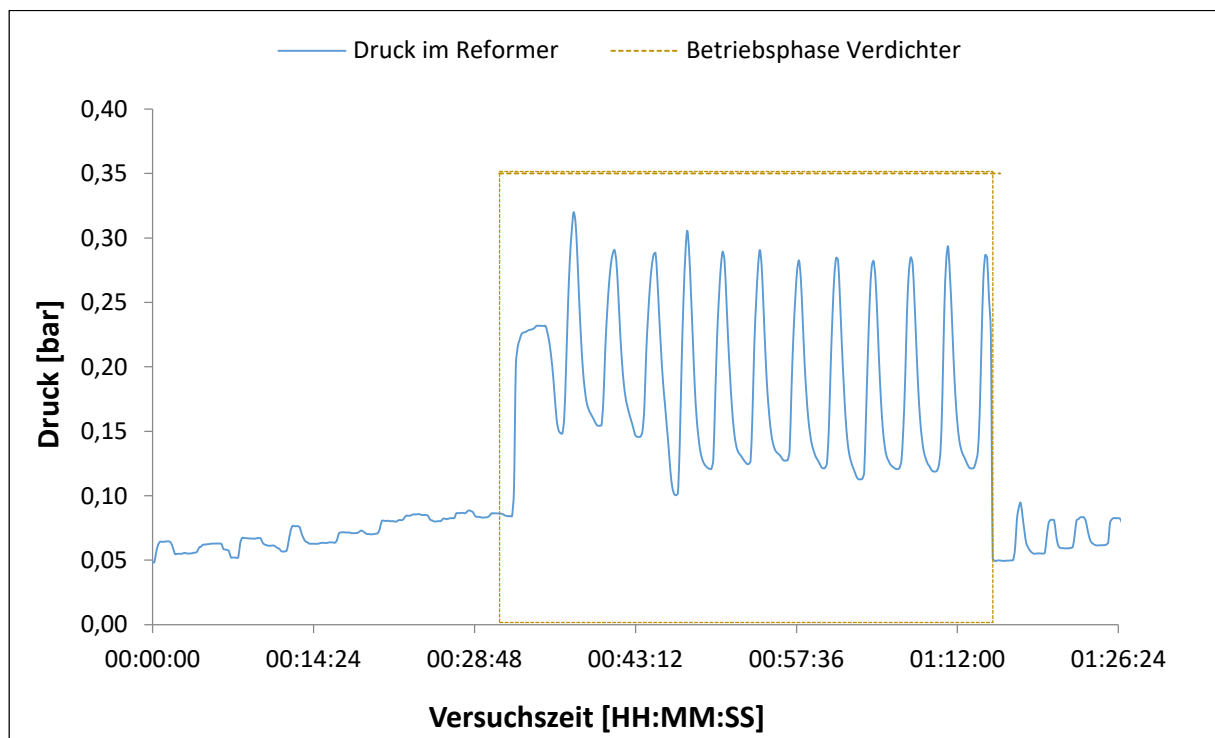


Abbildung 25: Druckverlauf im Reformier über die Zeit

In Abbildung 25 ist zu erkennen, dass der Druck im Reformier mit dem Betrieb des Verdichters ansteigt. Der Druck erhöht sich von einem annäherungsweise konstanten Wert von 50 mbar

auf im Mittel 225 mbar und fällt mit dem Ausschalten des Reformers zurück zum ursprünglichen Wert. Wenn der Verdichter nicht in Betrieb ist, wird das erzeugte Reformat über das Ventil VPO111 über den Abgaskamin geleitet. Dadurch liegt der Strömungswiderstand in den Rohrleitungen der Anlage sehr niedrig, so dass keine messbare Druckerhöhung erfolgt. Während der Verdichtung wird dieses Ablassventil geschlossen und das Reformat strömt durch eine Kondensationsstufe, die aufgrund ihrer Länge und Spiralenform zu einem erheblichen Strömungswiderstand des Gases führt. Dies ist eine Ursache für die Druckerhöhung und Verlangsamung des Feedgasflusses im Reformer während der Verdichtung.

Diese Probleme sind durch die Umstellung des Druckreglers im Reformer behoben worden. Über diesen Wert wird die Leistung des Verdichters kontrolliert. Der Druckregler wurde von seinem ursprünglichen Wert von 0,4 bar auf 0,025 bar umgestellt. Somit wurde ein hoher Anstieg des Druckes im Reformer verhindert, was zu einer geringeren Schwankung des Feedgasstromes führte (siehe Abbildung 29 und Abbildung 30, Kapitel 9.1).

8.2 Versuchseinstellung „VE-Wasserdosierung“

Ziel dieser Versuchseinstellung war, die Ursachen für die Unstimmigkeiten bei der VE-Wasserdosierung bzw. dem tatsächlichen S/C-Werte zu ermitteln.

Im Synthesebetrieb unterschied sich die reelle Feedgasmenge um 0,3 m³/h von der eingestellten Menge. Gleichzeitig schwankte die Wassermenge um 0,1 L/h (Abbildung 26). Damit ließen sich kein konstantes S/C-Verhältnis und dementsprechend keine optimalen Reaktionsbedingungen einstellen. Außerdem zeigten andere Messergebnisse, besonders das aufgefangene Kondensat, dass eine deutlich höhere Wassermenge eingebracht wurde als erwünscht. In Abbildung 26 kann man als Soll-Wert einen Wasserdurchfluss von 1,3 L/h erkennen. Mit einer Versuchsdauer von zwei Stunden ergäbe sich eine eingebrachte Wassermenge von 2,6 L, aufgefangen wurden allerdings 2,9 L. Diese Menge entsprach dem Wasser, welches bei der Reaktion nicht abreagiert hat. Das bedeutet, dass die gesamte eingebrachte Wassermenge noch viel höher gelegen haben muss. Diese Ergebnisse wiesen auf einen Fehler des Wasserdurchfluss-Mengenmessers hin, der für die Ansteuerung der Wasserpumpe zuständig ist, welche wiederum die Dosierung der Wassermenge reguliert.

Die eigentliche eingebrachte Wassermenge lässt sich über der Füllstandmessung des VE-Wasserbehälters plausibilisieren. Da der Behälter bei einem Volumen von 3 L im Laufe des Versuches 15 mal teilentleert und der Füllstand von 80% auf 90% aufgefüllt wurde, entsprach dies insgesamt einem Volumen von insgesamt ca. 4,05 L (Abbildung 27). Diese Ergebnisse wiesen darauf hin, dass der reelle Wasserdurchfluss 2,025 L/h betrug, was zu einem S/C-Verhältnis von 5,1 führte; dies ist fast doppelt so hoch wie der hier voreingestellte Soll-Wert von 2,9.

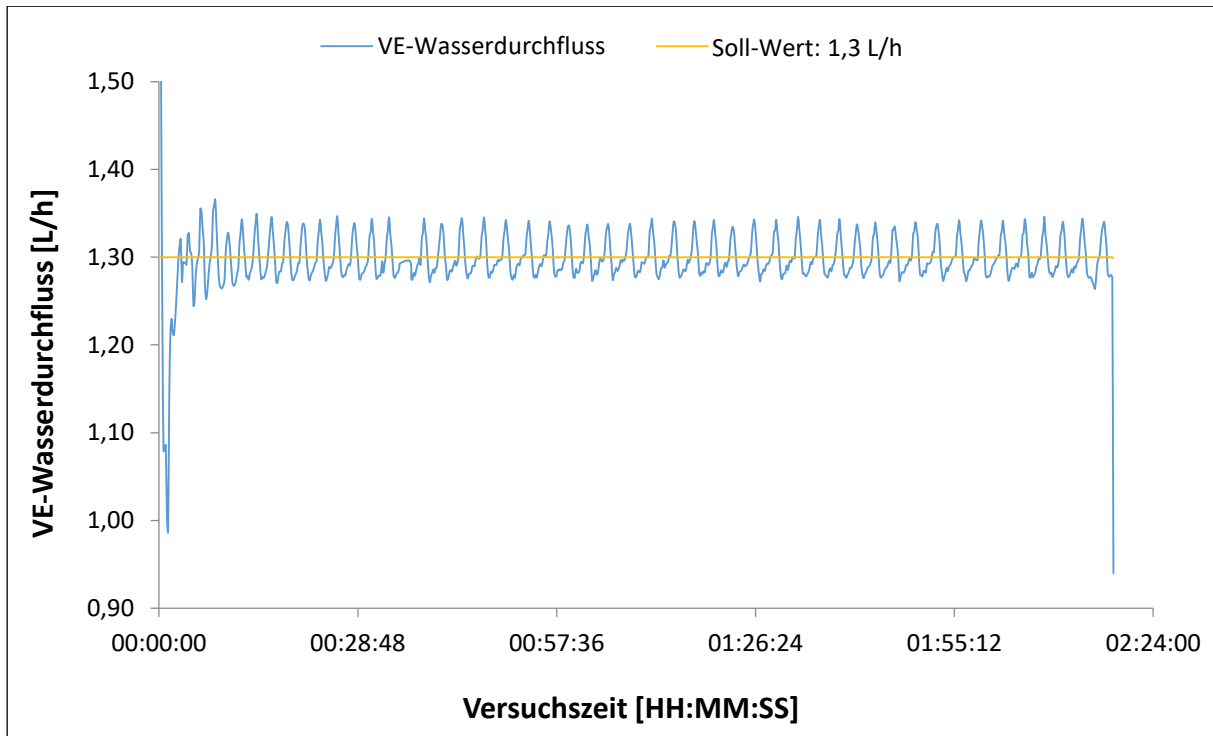


Abbildung 26: Vorentionisierter (VE) Wasserdurchfluss in den Reformer über die Zeit

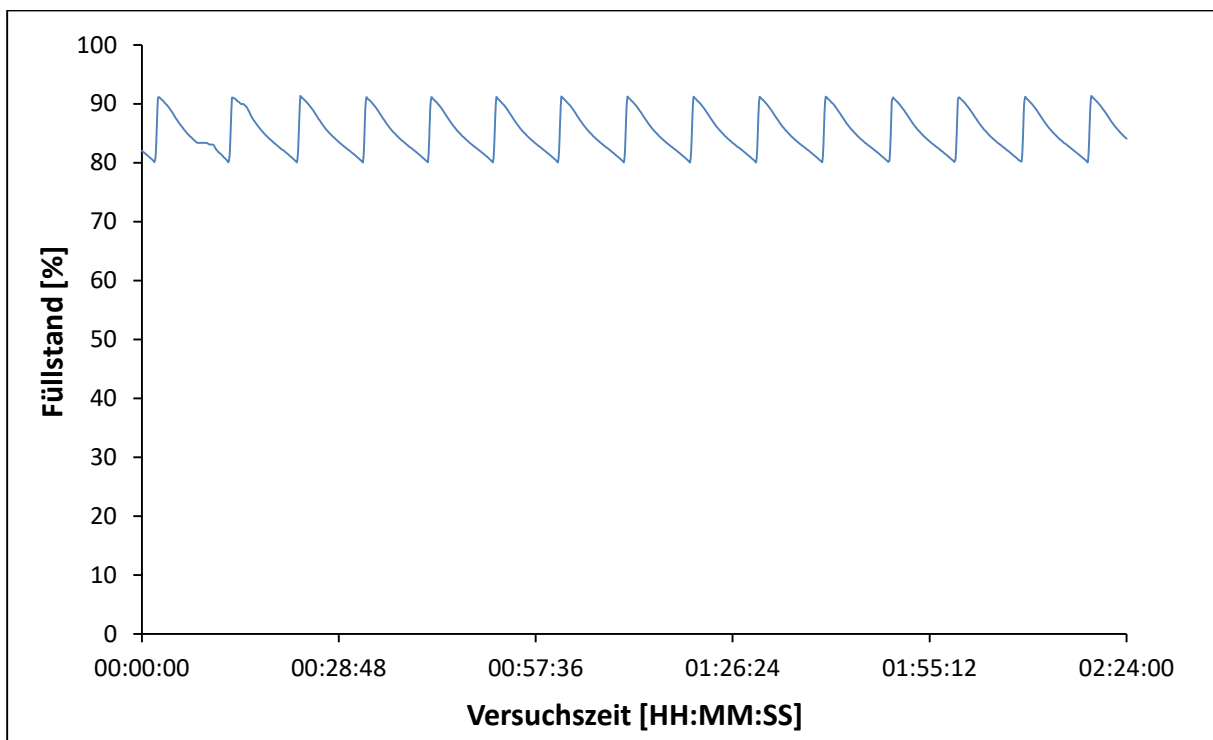


Abbildung 27: Füllstand VE-Wasserbehälter T350

Um diese Ergebnisse zu überprüfen, musste über einen gewissen Zeitraum die dosierte Wassermenge in einem Messbehälter aufgefangen werden. So ließ sich die tatsächliche Menge mit der Soll-Menge vergleichen. Dabei wurde festgestellt, dass der reale Durchfluss deutlich über dem angezeigten Wert lag. Dies ist auf zwei Gründe zurückzuführen. So war die Wasserpumpe für höhere Volumenströme (max. 18 L/h) als die zunächst für die WaStraK-Anlage real gefahrenen Ströme (ca. 2 L/h) ausgelegt und förderte weit unterhalb des in ihrer Kennlinie

vorgesehenen Arbeitsbereiches. Die in der SPS für das Durchflussmessgerät FIC953 hinterlegte Kennlinie bezog sich allerdings auf die hohen Wassermengen, was die konstant falsche Anzeige des Durchflusses erklärt. Dies hatte dazu geführt, dass immer ein niedrigerer Wert auf der Bedieneroberfläche angezeigt als tatsächlich eingespeist wurde.

Aus diesen Gründen wurde eine neue Pumpe mit einem für den Betrieb der Anlage relevanten Arbeitsbereich installiert und die im Programm hinterlegte Kurve dementsprechend angepasst. Obwohl das VE-Wasser-Durchflussmessgerät FIC953 ebenfalls neu kalibriert wurde, musste mit der diesem Gerät verbundenen begrenzten Messgenauigkeit weitergearbeitet werden. Bei kleinen Wasserdurchflüssen (0,5 – 2 L/h) war diese Messungenauigkeit ($\approx 20\%$) ausgeprägter als bei Durchflüssen größer 2 L/h ($\approx 7\%$). Bei der Eingabe des Wasserdurchflusses in das PLS wurde diese Messungenauigkeit berücksichtigt, indem die Abhängigkeit der angezeigten Förderate von dem Durchflusses aufgetragen wurde (siehe Abbildung 28), um eine möglichst genaue eingespeiste Wassermenge zuzuführen, da eine 100% exakte Einstellung des Wasserdurchflusses über die PLS nicht erreicht werden konnte.

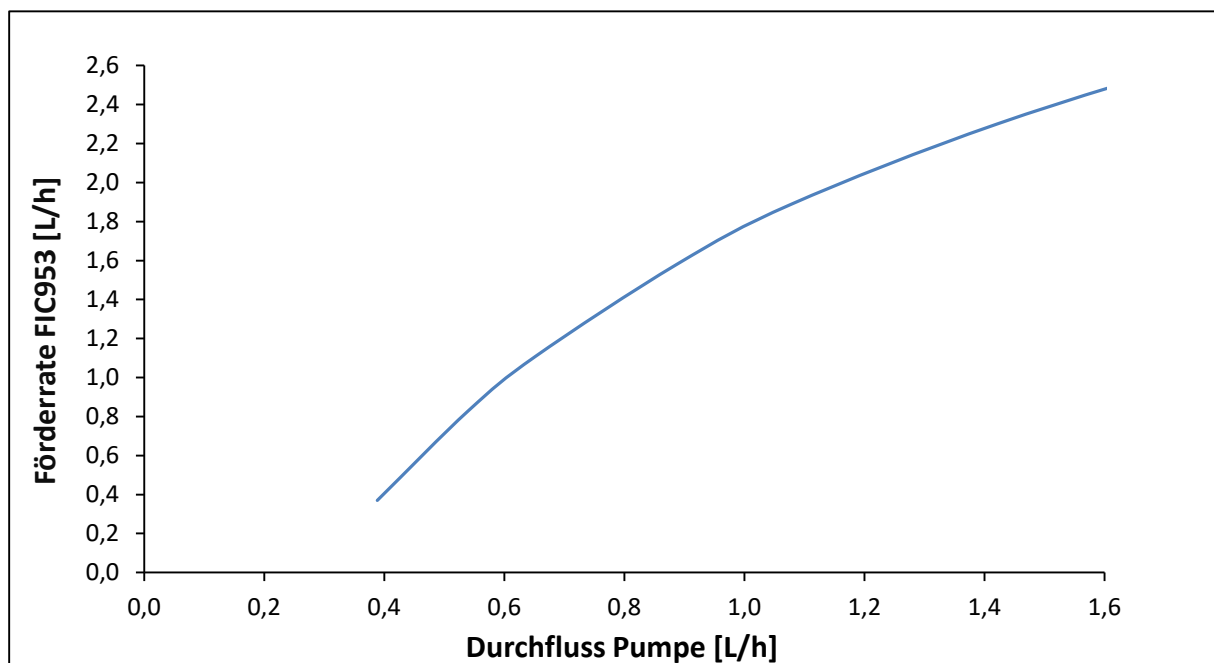


Abbildung 28: Angezeigte Förderate der Wasserpumpe in Abhängigkeit des Durchflusses

Um die tatsächlich dem Reformier zugeführte Wassermenge zu kontrollieren, wurde nach jedem Versuch, den Füllstand des Vorlagenbehälters mit dem Wasserdurchfluss verglichen. Die Abweichung zwischen den beiden Messwerten lag im Mittel bei 0,03 L/h und somit ist die Wasserzugabe ausreichend genau um ein stabiles S/C-Verhältnis zu gewährleisten.

8.3 Prüfung der gaschromatographischen Messungen

Während der ersten Probeversuche haben sich Schwierigkeiten mit der Genauigkeit der Messwerte aus dem GC gezeigt. Dies hat sich besonders bei der Messung des H₂-Volumenanteils mit Werten von teilweise über 100% gezeigt. Dieser Fehler konnte auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: zum einen auf eine mit drei Metern zu kurze Trennsäule, um die Trennung von H₂ und CO korrekt vornehmen zu können. Zum anderen auf eine fehlerhafte Programmierung des Probeentnahmeverfahrens, sodass kein Druckausgleich zwischen Probenentnahme und GC stattfinden konnte und eine zu hohe Gasmenge im GC verblieben ist. Ein Druckausgleich ist allerdings aufgrund des hohen Differenzdruckes zwischen dem Systemdruck im Hochdruckbereich (20 bar) und dem benötigten Druck im GC (ca. 1 bar) nötig.

Die Ursache für die erste Ungenauigkeit ließ sich durch eine Verlängerung der Trennsäule von drei auf fünf Metern beheben. Diese Längenveränderung führte zu einer Erhöhung der Retentionszeit der Gasprobe von fünf auf zehn Minuten, was wiederum zu einer klaren Trennung der Gase führte. Die Ursache für die zweite Ungenauigkeit wurde mit einer Neuprogrammierung der Ventilschaltung während des Messvorgangs behoben. Der ursprüngliche Schaltvorgang funktionierte wie folgt:

1. Öffnen des gewünschten Probeentnahmeventils
2. Abwarten der zuvor eingestellten Spülzeit
3. Öffnen des internen GC-Ventils
4. Schließen des Probeentnahmeventils

Der neue Schaltvorgang nach Optimierung funktioniert wie folgt:

1. Öffnen des gewünschten Probeentnahmeventils
2. Abwarten der zuvor eingestellten Spülzeit
3. Schließen des Probeentnahmeventils
4. Warten von 5 Sekunden, bis der Druckausgleich stattgefunden hat (0,6 bar erreicht)
5. Öffnen des internen GC-Ventils

Diese Maßnahmen führten zu einer viel genaueren und plausibleren Messung der Gaskomponenten. Dennoch stellte sich während des Probebetriebes der WaStraK-Anlage heraus, dass an den Probeentnahmestellen 3, 4 und 5 (siehe Kapitel 5.6) weiterhin Messfehler auftraten und die Summe der Einzelgaskomponenten insgesamt über 130 Vol.-% betrug. Diese Messfehler wurden allerdings nicht an den Messstellen des Niederdruckbereiches 1 und 2 beobachtet, denn diese wiesen eine Genauigkeit von $\approx 100\%$ auf. Die Ursache der großen Messungenauigkeit ist auf die Probeentnahmehähne VMP803, VMP804 und VMP805 zurückzuführen, die trotz Erreichen der Endposition nicht 100% gasdicht schlossen.

Wie bereits im Kapitel 5.6 erwähnt, erfolgte die Probenahme über das Mehrwegeventil, welches sich zur gewünschten Probeentnahmestelle drehen kann. Im Hochdruckbereich (Positionen 3, 4 und 5) überfährt das Mehrwegeventil bei Rückkehr auf die Grundstellung mindestens eine andere Position. Da die Hochdrucknadelventile nicht vollkommen dicht sind, floss ein unerwünschter Gasstrom mit hohem Druck in den GC wo die eigentliche Probe gemessen wurde. Obwohl das Sicherheitsventil zwischen GC und Mehrwegeventil geöffnet war, hat der hohe Druck des Gases ausgereicht, um die Messergebnisse zu beeinflussen.

Dieses Problem ließ sich durch manuelle Durchführung des Messvorganges beheben. Hierfür wurde die gewünschte Position des Mehrwegeventiles im Prozessleitsystem manuell ausgewählt, der entsprechende Probeentnahmehahn kurzzeitig geöffnet und nach erfolgter Probenahme das Ventil auf eine Position im Niederdruckbereich zurückgefahren ohne dabei eine andere Position im Hochdruckbereich zu überfahren. Allerdings ließ sich keine Lösung für Position 4 finden (hinter den Methanolsynthesereaktoren), da für die Gasanalyse entweder Position 3 oder Position 5 überfahren werden musste. Aus diesem Grund fiel die Gasmessung an Position 4 für den Rest der Untersuchungen aus.

9 Forschungsbetrieb Methanolsynthese aus Biogas

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem Einfahr- und Probetrieb wurden während des regulären Forschungsbetriebes verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht, um letztendlich die optimale Methanolausbeute und den bestmöglichen Betrieb der WaStraK-Anlage zu erzielen. Insgesamt sind 11 Versuchsreihen durchgeführt worden. Um eine übersichtliche Auswertung der WaStraK-Anlage durchführen zu können, werden die Reformierung und die Methanolsynthese in diesem Kapitel separat dargestellt.

Die Parameter Druck und Temperatur wurden bei der Reformierung immer konstant gehalten. In der folgenden Tabelle 12 sind die Betriebsbedingungen der Reformierung zu entnehmen.

Tabelle 12: Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Reformierung (T = Temperatur im Reformer / SV_{Ref} = Space Velocity im Reformer)

Messreihe	Druck [bar]	Temperatur [°C]	SV_{Ref} [$m^3/(kg_{Kat}\cdot h)$]	S/C
1 - 11	1,04	850	0,55	5

Bei der Methanolsynthese wurden die Parameter Druck, Temperatur und Recyclegasgeschwindigkeit zwischen 8 und 10 m^3/h variiert. Hier ist wichtig zu erwähnen, dass die Raumgeschwindigkeit (SV) über die Recyclegas-Pumpe bestimmt wird. In Tabelle 13 sind die Randbedingungen der 11 untersuchten Versuchsreihen zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Methanolsynthese (T = Temperatur im Methanolsynthesereaktor / SV_{MeOH} = Space Velocity im Methanolsynthesereaktor)

Messreihe	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Recycle-Loop [m^3/h]	SV_{MeOH} [$m^3/(kg_{Kat}\cdot h)$]	S/C
1	20	280	8	1	5
2	20	280	10	1,25	5
3	20	310	8	1	5
4	20	250	8	1	5
5	20	250	10	1,25	5
6	22	250	10	1,25	5
7*	20	250	10	1,25	5
8	20	190	8	1	5
9	20	190	10	1,25	5
10	22	190	10	1,25	5
11	20	220	8	1	5

7* : mit zusätzlicher Einspeisung von Wasserstoff

Da im Forschungsbetrieb im Vergleich zum Einfahrbetrieb Biogas (ca. 60°Vol.-% CH_4 und ca. 40°Vol.-% CO_2) und nicht Methan (CH_4) eingespeist wurde sowie das Biogas neben dem Methan mit dem CO_2 eine weitere Kohlenstoffquelle besitzt, wurden alle Forschungsversuche mit

einem konstanten S/C-Verhältnis von 5 durchgeführt um eine Verkokung des Katalysators sicher zu vermeiden [Li et al., 2004]. Diese Maßnahme hat ebenfalls einen Einfluss auf das Gleichgewicht der Reaktion, indem es auf die Produktseite (d.h. möglichst hoher Wasserstoffanteil) verschoben wird.

Die Auswertung der gewonnenen Daten wurde unter dem angenommenen *Steady-State* Zustand (keine Veränderungen der Prozessvariablen) der Anlage durchgeführt. Es wurde i.d.R. ein Syntheszeitraum von 3 Stunden betrachtet. Die betrachteten kurzen Syntheszeiträume resultierten vor allem daraus, dass die Anlage nicht ohne Aufsicht bzw. somit auch nicht über Nacht betrieben werden konnte. Zudem waren jeweils lange An- und Abfahrzeiträume von je 2 bis 4 h bis zur Erreichung der notwendigen Prozessbedingungen (Reformerzündung, Reformertemperatur, Reaktortemperatur) und beim Abfahren unter Aufsicht eine ausreichende Abkühlung und ein Abklingen der Nachreaktion notwendig.

Bei der Versuchsreihe 7 wurde zusätzlich Wasserstoff nach der Reformierung eingespeist, um die Limitation der Methanolsynthese-Reaktion infolge eines Wasserstoffmangels zu vermeiden. Dieser Wasserstoffmangel wird durch den überschüssigen CO₂-Anteil im Biogas und folglich im Synthesegas verursacht. In diesem Versuch ergab sich im Pulsationsdämpfungsbehälter ein Wasserstoffanteil im Synthesegas von 83 Vol.-%.

9.1 Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Reformierung“

Nach der Installation der neuen Pumpe und der neu hinterlegten Kennlinie (siehe Kapitel 8.2) konnte ein gleichmäßigerer VE-Wasserdurchfluss und ein gleichmäßigeres S/C-Verhältnis sichergestellt werden. Diese Maßnahme hatte eine zusätzliche positive Wirkung auf die Einspeisung des Feedgases in den Reformer. Der Durchfluss ist ebenso gleichmäßiger geworden, mit wesentlich weniger Schwankungen auch während des Betriebes des Verdichters (Abbildung 29). Dieses Verhalten lässt sich damit begründen, dass das S/C-Verhältnis aus VE-Wasserdurchfluss und der (für das PLS) gerechneten Biogaseingabe (Feedgas + Brenngas) weitestgehend übereinstimmte. Damit konnte die thermische Energie des Brenners, die benötigt wurde, um das VE-Wasser zu verdampfen und die notwendige Reaktionswärme bereitzustellen, durch die bei gegebenem Vordruck mögliche Brenngasmenge im Reformer sichergestellt werden. Im Reformer herrschte somit eine konstante Temperatur, welche auch zu einem relativ konstanten Druck im Reformer beitrug (Abbildung 30) und dadurch zu einem konstanten Feedgas-Durchfluss.

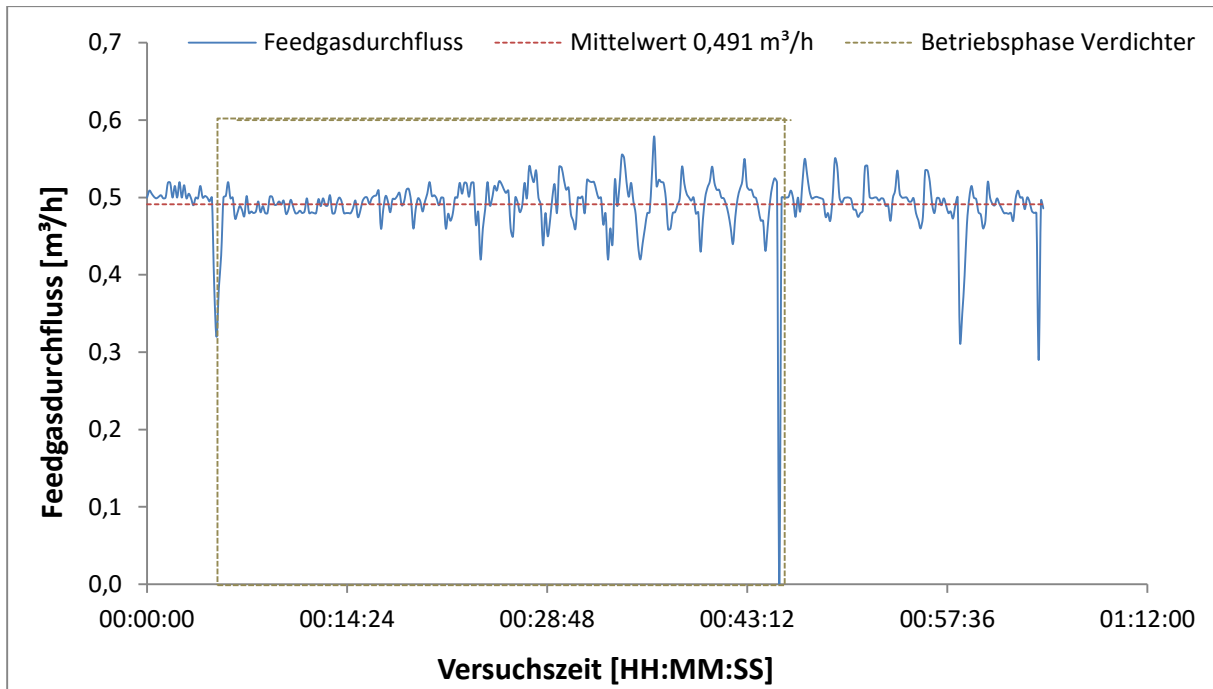


Abbildung 29: Verlauf des Biogasdurchflusses in den Reformer nach Installation der neuen VE-Wasserpumpe am Beispiel der 1. Messreihe

In Abbildung 29 ist trotzdem eine kleine Schwankung zu erkennen, die mit der Zeit größer wird. Diese betrug durchschnittlich $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ und somit ein Drittel der Schwankung vor Installation der neuen VE-Wasserpumpe.

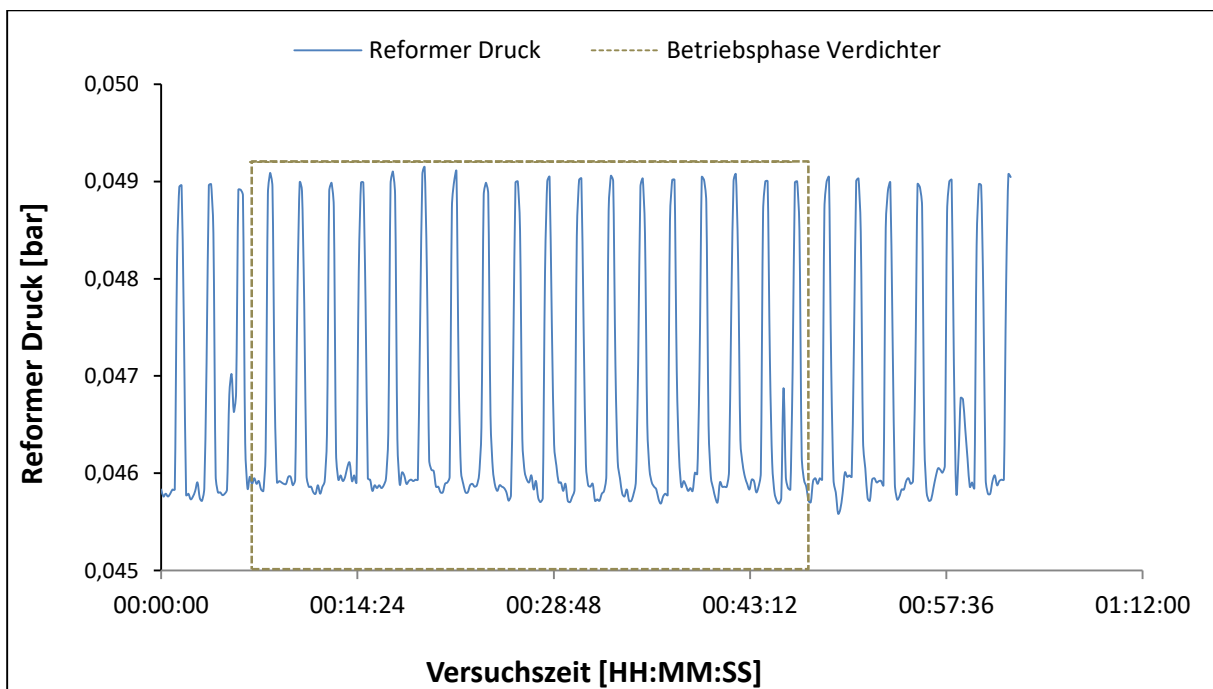


Abbildung 30: Druckverlauf im Reformer am Beispiel der 1. Messreihe

Die Spitzen des Durchflusses im braunen Kasten kennzeichnen das An- und Ausschalten des Verdichters. Die Schwankungen sind auf das Umschalten des Reformers in den FLOX®-Modus (flammenlose Oxidation) des Reformers zurückzuführen. Der Reformer schaltet zwischen

880°C und 870°C in den FLOX®-Modus. Unterhalb dieses Temperaturbereiches wird Brenngas durch ein zusätzliches Ventil in den Flame-Mode-Brenner eingespeist (vgl. Abbildung 31).

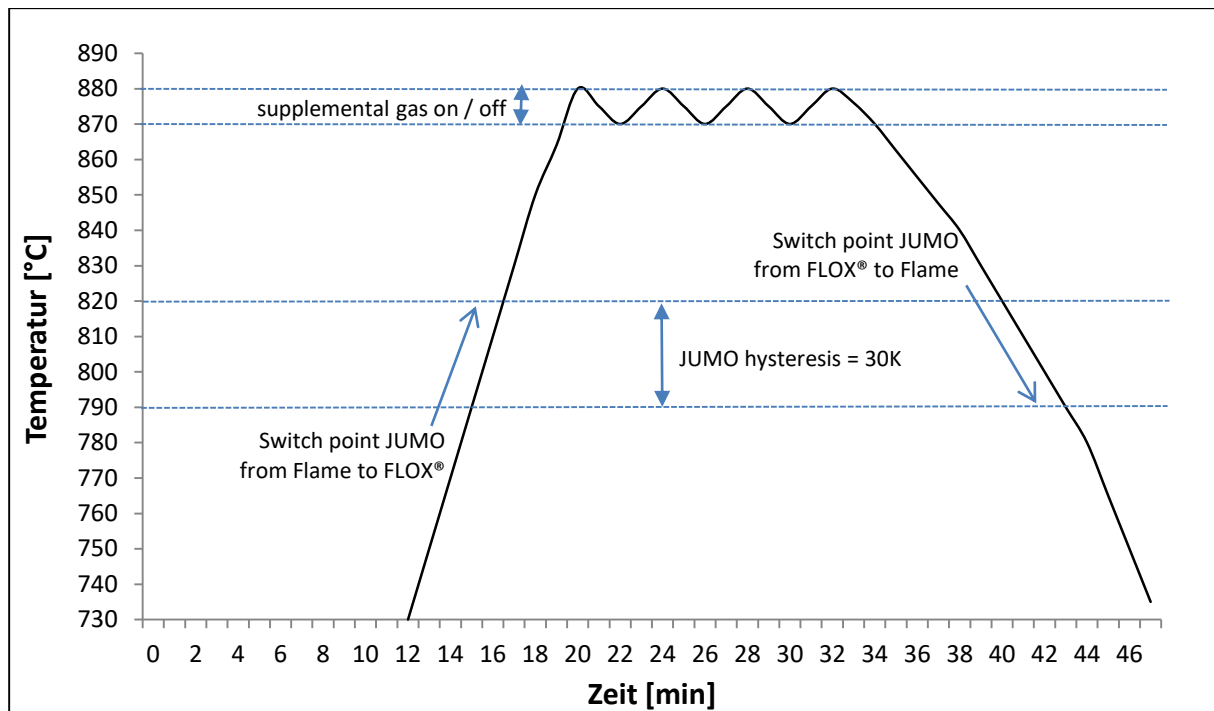


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Wechsels des Brenn- und FLOX®- Modus im Reformier [Fa. WS-Reformer]

Diese Betriebsweise benötigt einen größeren Brenngas-Volumenstrom. Hingegen wird kein Biogas in den Flame-Mode-Brenner eingespeist, wenn der FLOX®-Modus im Reformier nicht läuft, was auch zu einer Senkung des Feedgas-Volumenstromes führt. Die verbesserte Funktionsweise des Reformiers ließ sich auch durch das erzeugte Synthesegas überprüfen. Abbildung 32 zeigt die Wasserstoffausbeute aus der Biogasreformierung für alle Messreihen an. Die Wasserstoffausbeute berechnet sich wie folgt:

$$H_2 - \text{Ausbeute} = \frac{\dot{n}_{H_2, \text{Syn gas}}}{\dot{n}_{CH_4, \text{Feed gas}}} * 0,25 \quad [\%] \quad (\text{XIII})$$

Hierbei entspricht $\dot{n}_{H_2, \text{Syn gas}}$ dem H_2 -Molstrom am Ausgang und $\dot{n}_{CH_4, \text{Feed gas}}$ dem CH_4 -Molstrom am Eingang des Reaktors. Der Faktor 0,25 resultiert aus den stöchiometrischen Verhältnissen in der Reformierungsreaktionsgleichung (III).

Die Versuchsbedingungen waren in allen Messreihen identisch. Das S/C-Verhältnis betrug 5, um eine Verkokung des Katalysators sicher zu vermeiden [Li et al., 2004] und um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite (möglichst hoher Wasserstoffanteil) zu verschieben. Die Reaktortemperatur im Reformier lag bei 850°C und die Raumgeschwindigkeit (Space Velocity SV) lag bei 0,55 $m^3/(kg_{\text{Kat}} \cdot h)$. Bei der siebten Versuchsreihe wurde die H_2 -Ausbeute vor der Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff bestimmt. Die Wasserstoffausbeute in den 11 Messreihen schwankte zwischen 83,7% und 89,1%, was einer Abweichung von 6% entspricht (siehe Abbildung 32). Die Schwankung der Ausbeute in Abhängigkeit der Messreihe (trotz

gleichen Versuchsbedingungen im Reformier) kann wahrscheinlich auf der Feedgaszufuhr, sowie die Wassereinspeisung zurückgeführt werden. Da die Wassereinspeisung (vgl. Kapitel 8.2) um 0,03 L/h schwankt und sich der Feedgasstrom je nach Brenn- oder Flox-Modus des Reformers leicht ändert, könnten unterschiedliche Eduktverhältnisse bei der Reformierung entstehen. Dementsprechend werden die GC-Messungen vom Zeitpunkt der Probenahme und die daraus resultierende H₂-Ausbeute beeinflusst. Aufgrund der fehlenden Aufzeichnung des Feedgases im PLS, liegen keine Daten über die tatsächlich zugeführte Feedgasmenge vor und eine Sensitivitätsanalyse ist nicht mehr möglich.

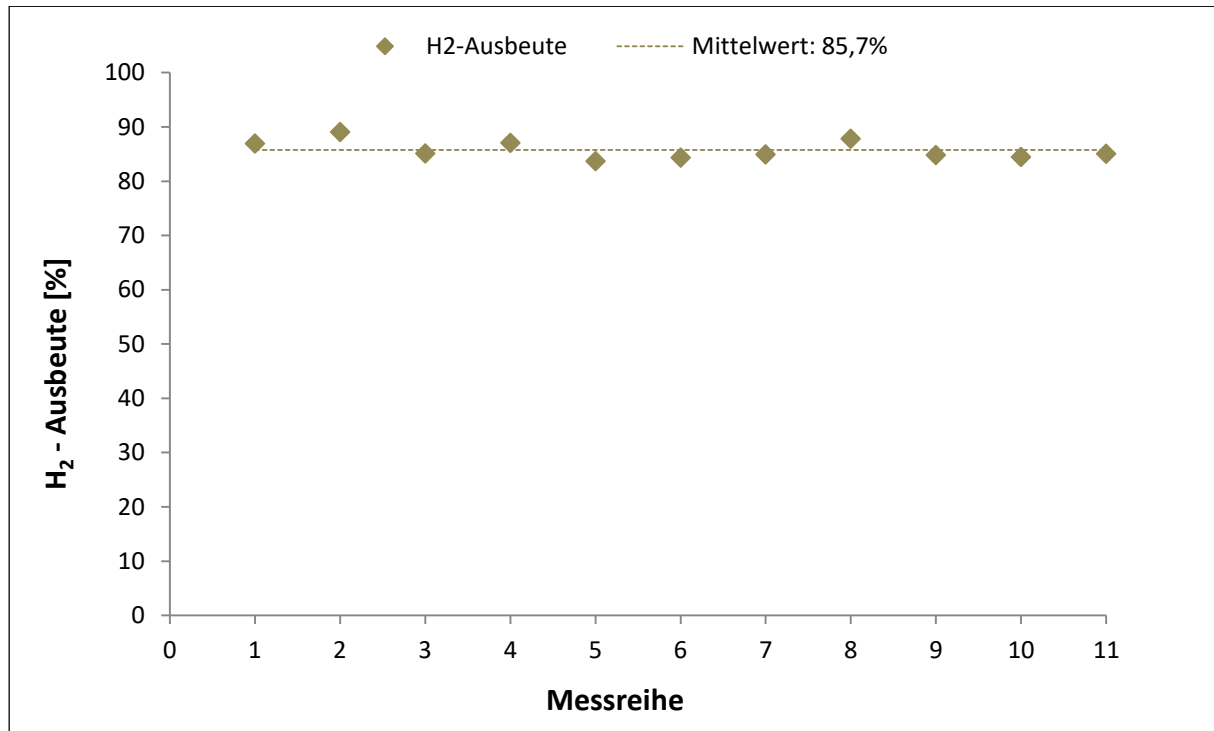


Abbildung 32: Wasserstoffausbeute aller Messreihen ($S/C = 5$, $SV_{Ref} = 0,55 \text{ m}^3/(\text{kg}_{Kat}\cdot\text{h})$, $T_{Reaktor} = 850^\circ\text{C}$)

Diese H₂-Ausbeute liegt trotz der moderaten Schwankung in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Vergleich der H₂-Ausbeute bei einem S/C-Verhältnis von 5

	S/C - Verhältnis	H ₂ - Ausbeute
Gleichgewicht bei 850°C	5	83%
Kolbitsch et al. bei 750°C	4,25	78%
WaStrak bei 850°C (Mittelwert)	5	85,7%

Bei einem S/C – Verhältnis von 5 und einer Reaktionstemperatur von 850°C ist im Gleichgewicht eine H₂-Ausbeute von 83% zu erwarten. Die Gleichgewichtslage wurde anhand des Mittelwertes des H₂-Anteiles (64 Vol.-%) im Synthesegas aller Versuchsreihen bestimmt. In den Versuchen der WaStraK-Anlage lag die gemessene H₂-Ausbeute mit 83% bis 89% etwas oberhalb der Gleichgewichtslage. Wie bereits in Kapitel 8.2 erwähnt, war mit einer kleinen Messungenauigkeit der Wassereinspeisung (0,03 L/h) zu rechnen, da ein höherer Wasserdurchfluss als angezeigt in den Reformer eingespeist wurde. Dies führt zu einer Verschiebung des S/C-Verhältnisses und schließlich zu einer anderen H₂-Ausbeute.

Die Arbeit von [Kolbitsch et al., 2007] zeigt die Reformierung von einem Biogas aus 60 Vol.-% CH₄ und 40 Vol.-% CO₂ im Labormaßstab bei 750°C, einer Raumgeschwindigkeit von 11 m³/(kg_{Kat}·h) und einem S/C-Verhältnis von 4,25. Da die Reformierungsreaktion stark endotherm ist, wird sie durch höhere Temperaturen begünstigt. Außerdem wurde in der WaStraK-Anlage mit einer geringeren Raumgeschwindigkeit gefahren, was zu einer höheren Verweilzeit der Edukte führt und somit zu einer höheren Ausbeute.

An der erzeugten Synthesegaszusammensetzung lässt sich auch die korrekte Funktionsweise des Reformers erkennen. Abbildung 33 zeigt die erzeugte Synthesegaszusammensetzung für die 11 genannten Messreihen. Es ist erkennbar, dass das Synthesegas für die Methanolsynthese eine konstante Qualität besaß. Am ehesten waren noch Abweichungen beim Wasserstoff zu beobachten, dessen Anteil zwischen etwa 62 und 66 Vol.-% lag.

Die Zusammensetzung der siebten Messreihe entspricht dem erzeugten Synthesegas vor Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff.

Die gemessenen Synthesegaszusammensetzungen (abgesehen vom Versuch mit zusätzlicher Wasserstoffeinspeisung) stimmen mit den in der Literatur genannten Werten größenordnungsmäßig überein.

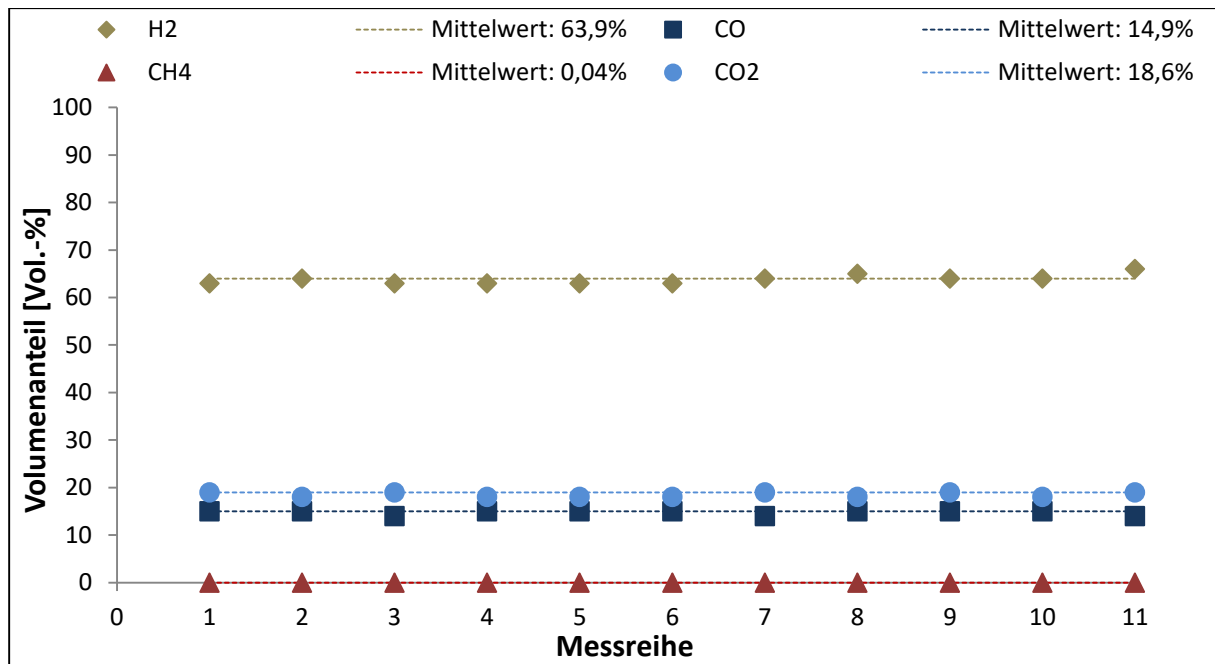


Abbildung 33: Synthesegaszusammensetzung aller Messreihen (S/C = 5, SV_{Ref} = 0,55 m³/(kg_{Kat}·h), T_{Reaktor} = 850°C)

Der Tabelle 15 kann man die Synthesegaszusammensetzung bei einem S/C-Verhältnis von 5 entnehmen.

Tabelle 15: Vergleich der Synthesegaszusammensetzung bei einem S/C-Verhältnis von 5

	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
Gleichgewicht bei 850°C (S/C = 5)	65,8 Vol.-%	20,7 Vol.-%	13,5 Vol.-%	< 1 Vol.-%
Kolbitsch et al. bei 750°C (S/C = 4,25)	65 Vol.-%	≈ 19 Vol.-%	≈ 17 Vol.-%	< 1 Vol.-%
WaStraK bei 850°C	64 Vol.-%	18,6 Vol.-%	14,8 Vol.-%	0,05 Vol.-%

Der Wasserstoffanteil der WaStraK-Anlage lag i.M. bei 64 Vol.-% und damit leicht unterhalb der berechneten Gleichgewichtslage bei einem S/C-Verhältnis von 5. Dies bedeutet, dass die Reformierungs- und die WGS-Reaktion noch nicht das Gleichgewicht erreicht haben oder, dass diese Reaktionen unter leicht unterschiedlichen Bedingungen abgelaufen sind. Letzteres ist wahrscheinlicher, da die Wasserzufuhr und die Feedgas-Einspeisung leichte Schwankungen aufwies. Die Ergebnisse der Zusammensetzung des produzierten Synthesegases würden einem Gleichgewicht mit einem S/C-Verhältnis von 4,9 entsprechen.

Im Vergleich zu der Arbeit von Kolbitsch et al. liegt der produzierte H₂-Anteil ebenfalls unterhalb dieser theoretischen Werte. Diese Abweichung kann daran liegen, dass der von Kolbitsch et al. verwendeten Katalysator (Johnson Matthey vom Typ KATALCO 57-4) eine andere Selektivität besaß als der Katalysator im verwendeten Reformier der WaStraK-Anlage. Zusätzlich unterschieden sich die Reaktionstemperaturen um ca. 100°C, was zu einer unterschiedlichen

Gleichgewichtslage der Reaktion führt. Die CO- und CO₂-Vol.-% lagen beide zwischen 15 und 20 Vol.-%, wobei der CO₂-Anteil bei beiden Arbeiten immer höher als der CO-Anteil lag.

Die CH₄- und CO₂-Umsätze der WaStraK-Anlage sind in Abbildung 34 zu sehen. Allgemein berechnet sich der Umsatz eines Stoffes A wie folgt:

$$A - \text{Umsatz} = \frac{\dot{n}_{A,\text{Eingang}} - \dot{n}_{A,\text{Ausgang}}}{\dot{n}_{A,\text{Eingang}}} * 100 \quad [\%] \quad (\text{XIV})$$

Hierbei entspricht $\dot{n}_{A,\text{Eingang}}$ dem Molstrom des Stoffes A am Eingang des Reaktors und $\dot{n}_{A,\text{Ausgang}}$ dem Molstrom des Stoffes A am Ausgang des Reaktors.

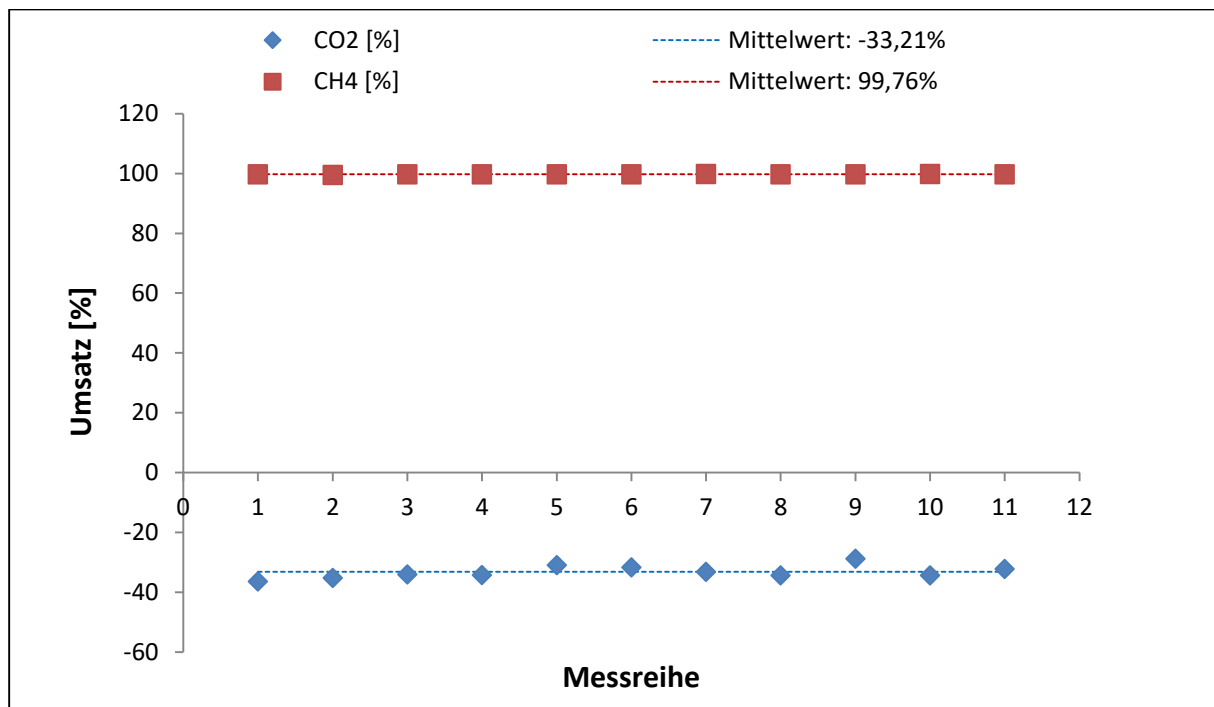


Abbildung 34: CH₄- und CO₂-Umsätze für die Messreihen an der WaStraK-Anlage

Aus Abbildung 34 ist ersichtlich, dass CH₄ mit durchschnittlich 99,7% fast vollständig umgesetzt wurde. Der Methanumsatz steht in Übereinstimmung mit der Arbeit von Kolbitsch et.al., wo Methan ebenso zu fast 100% umgesetzt wurde. Im Gegensatz zu CH₄ weist CO₂ eine negative Umsetzung von durchschnittlich -33,9% auf. Diese negative Umsetzung bedeutet, dass CO₂ im Reaktor nicht umgesetzt, sondern produziert wird. Dieses Verhalten steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Arbeit von Kolbitsch et. al. In Tabelle 16 kann ist erkennbar, dass bei einem S/C-Verhältnis von 5 ein theoretischer CO₂-Umsatz (bzw. Ausbeute) von $\approx -49\%$ zu erwarten wäre.

Der CO₂-Umsatz in der WaStraK-Anlage lag mit -33% unterhalb der CO₂-Bildung nach Kolbitsch et al.. Diese Tatsache kann auf die Wassergas-Shift-Reaktion zurückgeführt werden, die während der Reformierung als Nebenreaktion stattfindet. Diese Reaktion ist exotherm und wird dementsprechend durch niedrigere Temperaturen begünstigt, was die erhöhte Konversion

zu CO₂ bei Kolbitsch et al. erklärt. (Reaktionstemperatur 750°C im Vergleich zu 850°C im Reformier der WaStrak-Anlage).

Für die spätere Methanolsynthese ist ein möglichst geringer Umfang der Wassergas-Shift-Reaktion jedoch von Vorteil, da so weniger CO₂ produziert wird und mehr CO als Reaktionspartner zur Verfügung steht.

Tabelle 16: Vergleich der CH₄- und CO₂-Konversion, die durch die Reformierung erreicht wurden

	CH ₄	CO ₂
Gleichgewicht bei 850°C (S/C = 5)	> 99%	≈ - 49,4%
Kolbitsch et al. bei 750°C (S/C = 4,25)	> 99%	≈ - 30%
WaStrak bei 850°C	99,7%	- 33,2%

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, wird die optimale Zusammensetzung des Synthesegases, über die Stöchiometriezahl *S* (siehe Formel (VI)) ermittelt. Diese sagt in welchem Verhältnis die jeweiligen Synthesegaskomponenten zueinander stehen sollten. Dementsprechend sollte die *S*-Zahl einen Wert zwischen 2 und 2,2 annehmen, um eine stöchiometrische Synthesegasqualität zu gewährleisten. Die Abbildung 35 zeigt die Stöchiometriezahlen des im Reformier produzierten Synthesegases für alle Messreihen.

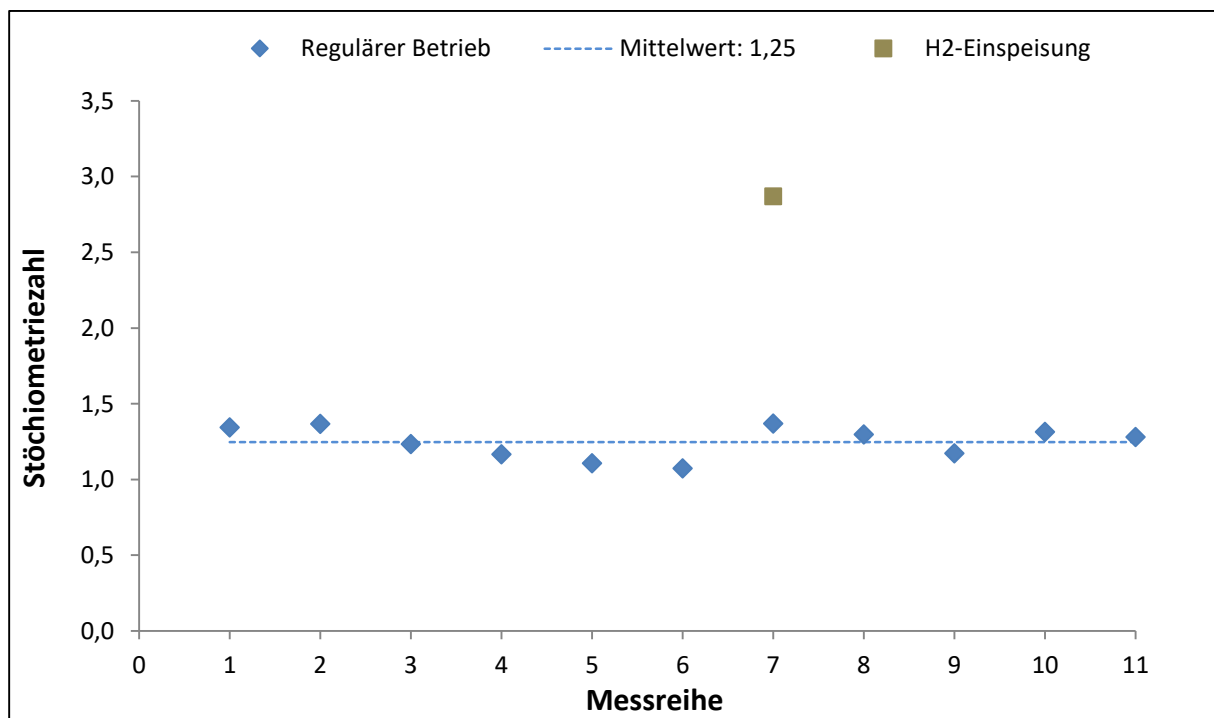


Abbildung 35: Stöchiometriezahl jeder Messreihe

Durchschnittlich wurde ein Synthesegas mit einer Stöchiometriezahl von 1,26 hergestellt (ohne Berücksichtigung der 7. Messreihe). Diese Zahl liegt unter dem stöchiometrischen Wert von 2, was auf einen Wasserstoffmangel hinweist. Die niedrigeren Stöchiometriezahlen waren auf den erhöhten CO_2 -Anteil im Biogas (ca. 40%) sowie auf die Produktion von zusätzlichen CO_2 während der Reformierung (WGS) zurückzuführen. Die vorhandene Menge von H_2 entsprach somit nicht den Mengen, die nach der Reaktionsgleichung zur Methanolsynthese erforderlich sind, wodurch der Umsatz zu Methanol begrenzt war. Dieser Wasserstoffmangel lässt sich mit der Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff kompensieren. Somit kann die S-Zahl erhöht werden und eine günstigere Synthesegaszusammensetzung zur Methanolsynthese gewährleistet.

Die Messreihe 7 zeigt die S-Zahl, die sich im Synthesegase unmittelbar nach der Reformierung (blaue Raute) und nach der Einspeisung vom zusätzlichen Wasserstoff (ockerfarbenes Viereck) ergab. Aus dieser Abbildung ist erkennbar, dass die S-Zahl der 7. Messreihe mit einem Wert von 2,87 nach H_2 -Zugabe deutlich höher als die S-Zahlen aller anderen Messreihen liegt. Dies entspricht einem überstöchiometrischen Verhältnis von H_2 zu CO und CO_2 . Bei den übrigen Messreihen schwankt die S-Zahl zwischen den Werten 1,07 und 1,37.

9.2 Versuchsergebnisse für den Verfahrensschritt „Methanolsynthese“

Wie bereits in Kapitel 6.2 erwähnt, wird die Methanolsynthese durch zwei typische Kennzahlen beschrieben:

- 1) Die C-Konversion (Formel (X)), die besagt, wie viel CO und CO_2 während der Methanolsynthese umgesetzt wurden und
- 2) Die Methanol-Ausbeute (Formel (XI)), die besagt, wie groß die Methanolproduktion pro Stunde bezogen auf die Katalysatormenge ist.

Vorwiegend anhand dieser zwei Kennzahlen wird in diesem Kapitel die Methanolsynthese diskutiert.

9.2.1 C-Konversion

Der Einfluss der Betriebsparameter auf die C-Konversion wurde in Abhängigkeit des Druckes, der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit (SV) untersucht. Die Abhängigkeit der C-Konversion von der Temperatur bei einem konstanten Druck von 20 bar und einer konstanten SV_{MeOH} von $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ ist in Abbildung 36 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die C-Konversion mit sinkender Temperatur anstieg. Die größte C-Konversion wurde bei 190°C erreicht und betrug 36,2%. Die niedrigste C-Konversion wurde bei 310°C beobachtet und betrug 5,4%. Diese niedrigere C-Konversion lässt sich damit erklären, dass die Methanolreaktion durch niedrigere Temperaturen (aufgrund ihres exothermen Verhaltens) begünstigt wird. Da die Er-

gebnisse der C-Konversion bei 310°C sehr niedrig lagen, wurden keine weiteren Untersuchungen oberhalb dieser Temperatur durchgeführt. Temperaturen um 190°C stellen jedoch schon die untere Grenze der Katalysatoraktivierung dar, d.h. die optimale C-Konversion erfolgte nahe der unteren möglichen Temperatur.

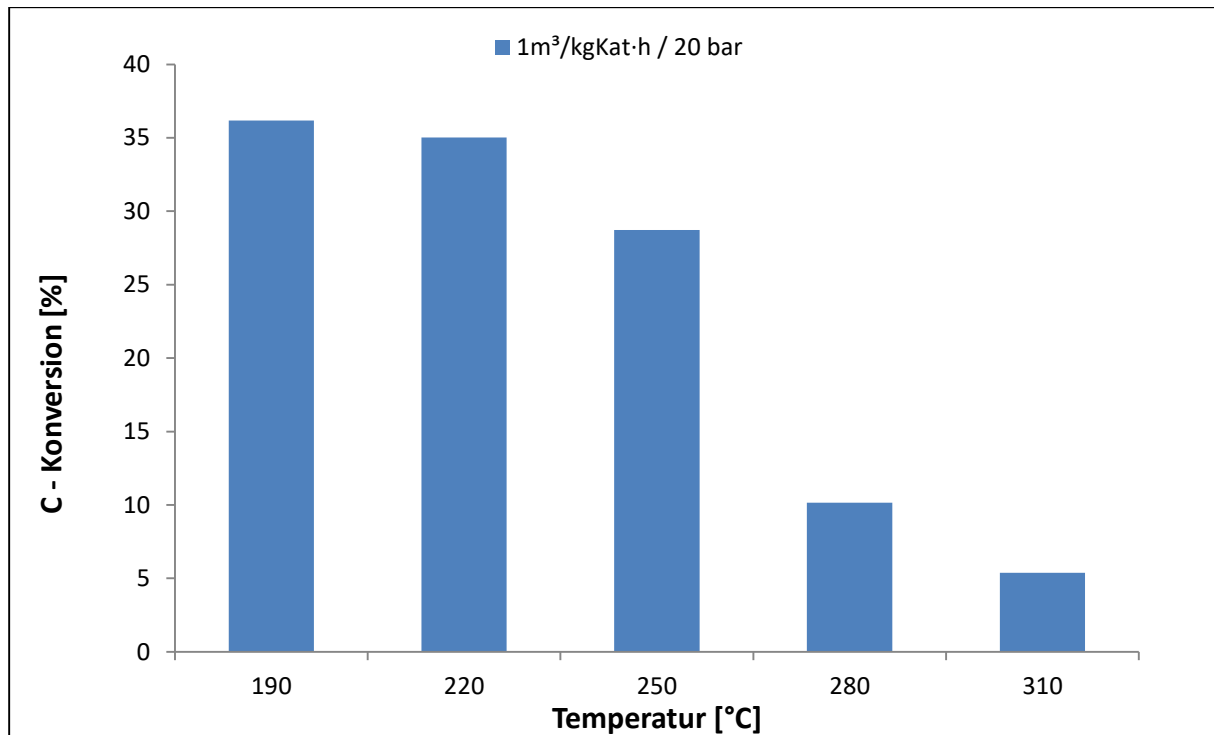


Abbildung 36: C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur

Neben der Temperatur wurde der Einfluss der Raumgeschwindigkeit (SV) auf die C-Konversion untersucht (siehe Abbildung 37). Dazu wurden in drei Temperaturbereichen je zwei unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten eingestellt.

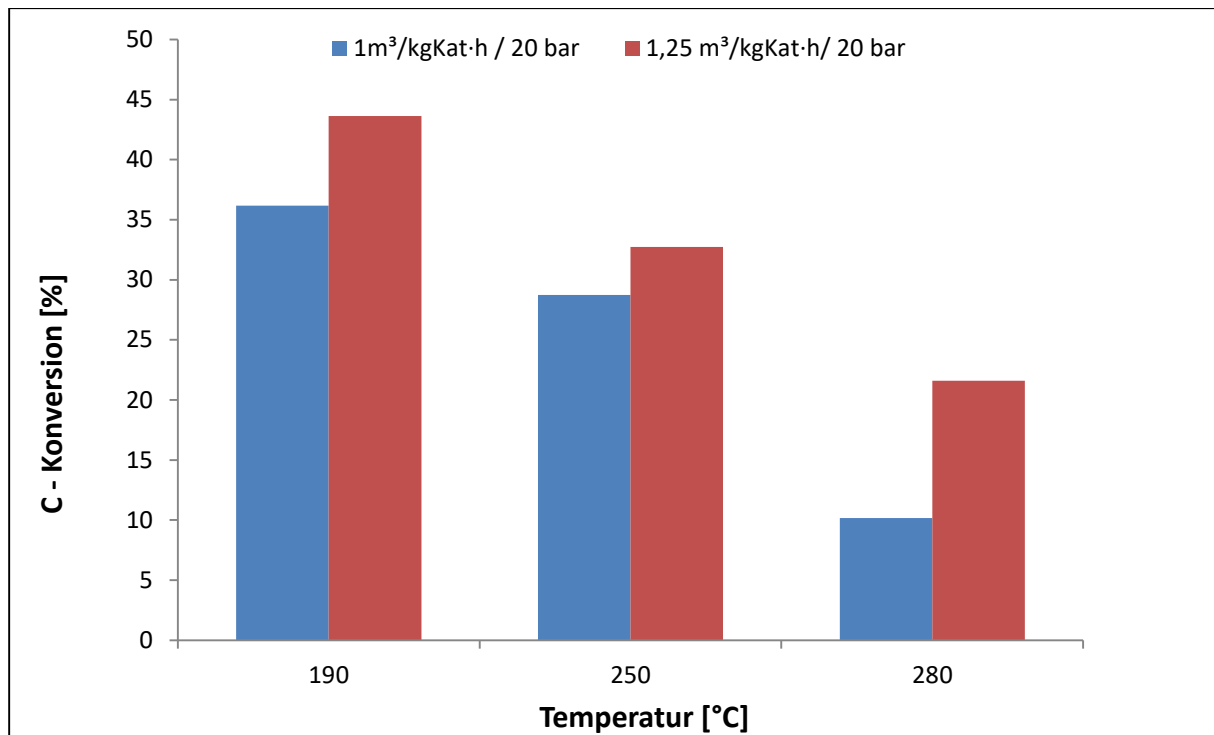


Abbildung 37: C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der SV_{MeOH} und Temperatur

Bei 190°C und 1,25 m³/(kg_{Kat}·h) (Messreihe 9) wurde die größte C-Konversion von 43,6% erreicht. Bei 250°C (Messreihen 4 und 5) und 280°C (Messreihen 1 und 2) kann man ebenfalls eine höhere C-Konversion bei höheren Raumgeschwindigkeit SV_{MeOH} beobachten. Der Trend zur Abschwächung der C-Konversion bei höheren Temperaturen kann teilweise durch höhere Raumgeschwindigkeiten kompensiert werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist nur ansatzweise möglich, denn der Einfluss der SV_{MeOH} auf die Methanolsynthese ist noch immer Stand der Forschung. Allerdings lässt sich diese Erkenntnis allgemein durch die Tatsache erklären, dass die RWGS - Reaktion (Formel (IX)) langsamer verläuft als die Methanolsynthesereaktion [Asinger, 1986]. Das bedeutet, dass je höher die SV_{MeOH} , desto kürzer die Verweilzeit des Synthesegases im Reaktor, was zu einer höheren Selektivität in Richtung der Methanolsynthese führt. So hat beispielsweise die Arbeit von [Lee et al., 2000] gezeigt, dass die Methanolausbeute (in %) stark mit dem Verhältnis von CO₂ zu CO im Synthesegas und mit der SV_{MeOH} zusammenhängt. Das Maß, mit welchem sich die SV_{MeOH} auf die C-Konversion auswirkt, sollte in Zukunft genauer untersucht werden, denn der Einfluss einer höheren Raumgeschwindigkeit ist bei 280°C deutlich stärker ausgeprägt als bei 190°C.

Der Einfluss des Druckes auf die C-Konversion wurde für den Betrieb bei den Messreihen 9 und 10 (190°C und 1,25 m³/(kg_{Kat}·h)) und Messreihen 5 und 6 (250°C und 1,25 m³/(kg_{Kat}·h)) untersucht. Die Ergebnisse der Versuche werden in Abbildung 38 dargestellt.

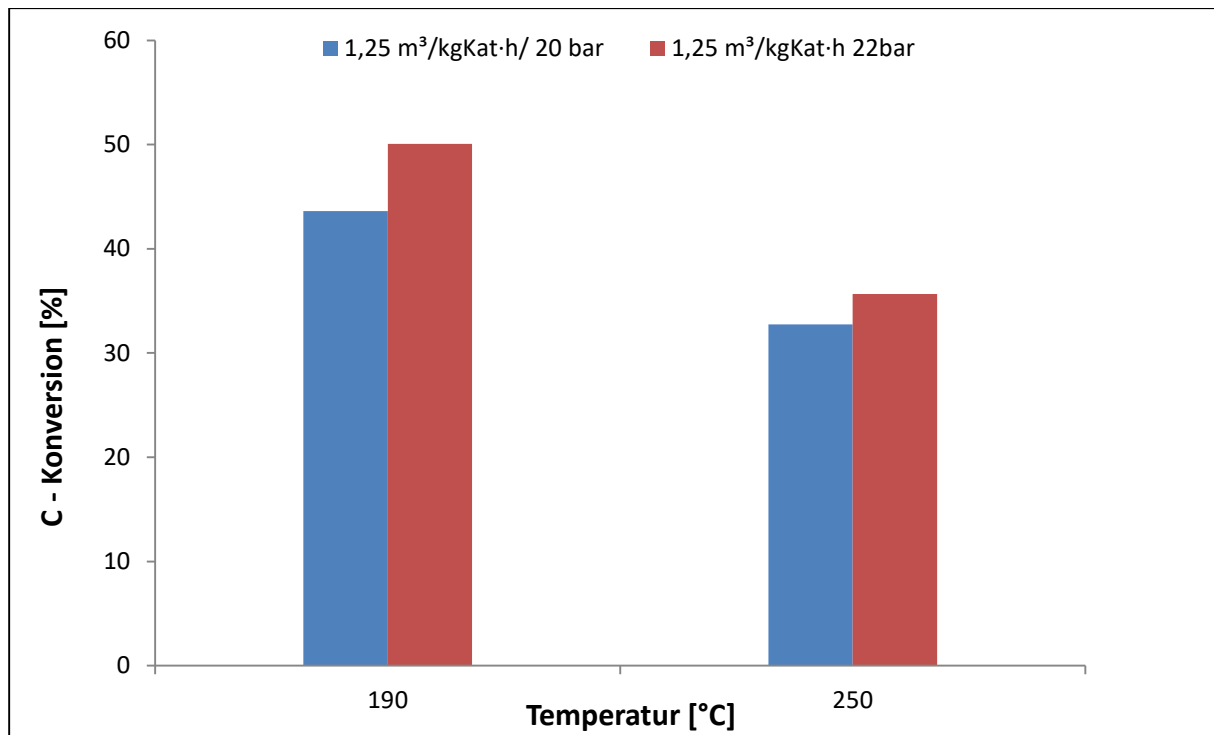


Abbildung 38: C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes

Aus Abbildung 38 wird ersichtlich, dass eine Erhöhung des Druckes sich ebenfalls positiv auf die C-Konversion auswirkt. Bei 250°C und 20 bar (Messreihe 5) wurde eine C-Konversion von 32,7% erzielt, während bei 22 bar (Messreihe 6) 35,7% erreicht worden sind. Das entspricht einer Erhöhung der C-Konversion um 8,4 % bei einer Erhöhung des Druckes um 10%. Bei 190°C war die Auswirkung des Druckes noch stärker. Bei einer zehnpromzentigen Erhöhung des Druckes wurde eine Erhöhung der C-Konversion von 12,9% beobachtet.

In Tabelle 17 werden die Ergebnisse der C-Konversion mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen sowohl für die WaStraK-Anlage (Messreihe 6) als auch für die Veröffentlichung von [Jeon et al., 2014] gegenübergestellt. In der Arbeit von [Jeon et al.] wurden die untersuchten Synthesegaszusammensetzungen als das Verhältnis vom H₂-Anteil zu der Summe von den CO und CO₂-Anteilen im Synthesegas angegeben [H₂/(CO+CO₂)].

Tabelle 17: Vergleich der C-Konversion der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten

	WaStraK – Messreihe 6	Jeon et al.	
T _{Reaktor} [°C]	250	270	270
H ₂ /(CO+CO ₂)	1,9	0,5	2
Druck [bar]	22	20	50
C-Konversion	36%	14%	40%

Bei einer Temperatur von 270°C, einem Verhältnis H_2 zu $CO + CO_2$ von nur 0,5 und einem Druck von 20 bar wurde eine C-Konversion von $\approx 14\%$ erreicht. Unter ähnlichen Bedingungen bzgl. Temperatur und Druck (250°C und 22 bar), jedoch einem $H_2/(CO+CO_2)$ von 1,9 wurde in der WaStraK-Anlage eine C-Konversion von 36% erreicht. Der Unterschied für diese beiden Ergebnisse ist auf das $[H_2/(CO+CO_2)]$ -Verhältnis zurückzuführen. In der WaStraK-Anlage war dieses Verhältnis 3,8 Mal größer als bei dem Versuch von [Jeon et al.] und führt somit zu der angegebenen C-Konversion von 36%.

In Tabelle 17 ist ein weiterer Versuch von [Jeon et al.] zu sehen, der bei 270°C, unter 50 bar und einem $[H_2/(CO+CO_2)]$ -Verhältnis von 2 durchgeführt worden ist. Die C-Konversion bei diesem Versuch betrug 40%, was 13% unter dem Versuch in der WaStraK-Anlage lag. Diese Ergebnisse deuten an, dass der Druck einen geringeren Einfluss auf die C-Konversion hat als die Synthesegaszusammensetzung und ein H_2 -Mangel die C-Konversion deutlich hemmt.

Die Leistungsfähigkeit der Methanolsynthese in der WaStraK-Anlage würde sich mit einem Druckanstieg zwar verbessern, könnte aber insbesondere mit einem höheren H_2 -Anteil noch höhere C-Konversionen erzielen. Dies wurde im Folgenden untersucht.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der 7. Messreihe zu sehen, bei welchem eine zusätzliche Wasserstoffeinspeisung durchgeführt wurde. Der H_2 -Volumenanteil lag bei 83% und das $[H_2/(CO+CO_2)]$ -Verhältnis dementsprechend bei 3,3. Man kann erkennen, dass trotz des deutlich niedrigeren Druckes (20 bar) im Vergleich zur Arbeit von Jeon et al. (50 bar) eine höhere C-Konversion von 48% erzielt wurde.

Tabelle 18: Vergleich der C-Konversion des Versuches mit zusätzlicher Wasserstoffzugabe in die WaStraK-Anlage mit der Literatur

	WaStraK – Messreihe 7	Jeon et al.
$T_{\text{Reaktor}} [^\circ\text{C}]$	250	270
$H_2/(CO+CO_2)$	3,3	2
Druck [bar]	20	50
C-Konversion	48%	40%

Der Einfluss der Wasserstoffzugabe macht sich besonders bemerkbar bei dem Vergleich mit den anderen Versuchsreihen, die bei 250°C durchgeführt wurden. In Abbildung 39 ist zu erkennen, dass die höchste C-Konversion (ockerfarbene Balken) mit 48% bei 20 bar, einer SV_{MeOH} von $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ und einem H_2 -Volumenanteil von 83% erreicht wurde. Im Vergleich zum Versuch bei sehr ähnlichen Betriebsbedingungen (grauer Balken), allerdings mit einem H_2 -Volumenanteil von nur 64%, wurde eine C-Konversion von ca. 32% erzielt. Ein 21% höherer H_2 -Volumenanteil brachte somit eine um ca. 32% höhere C-Konversion.

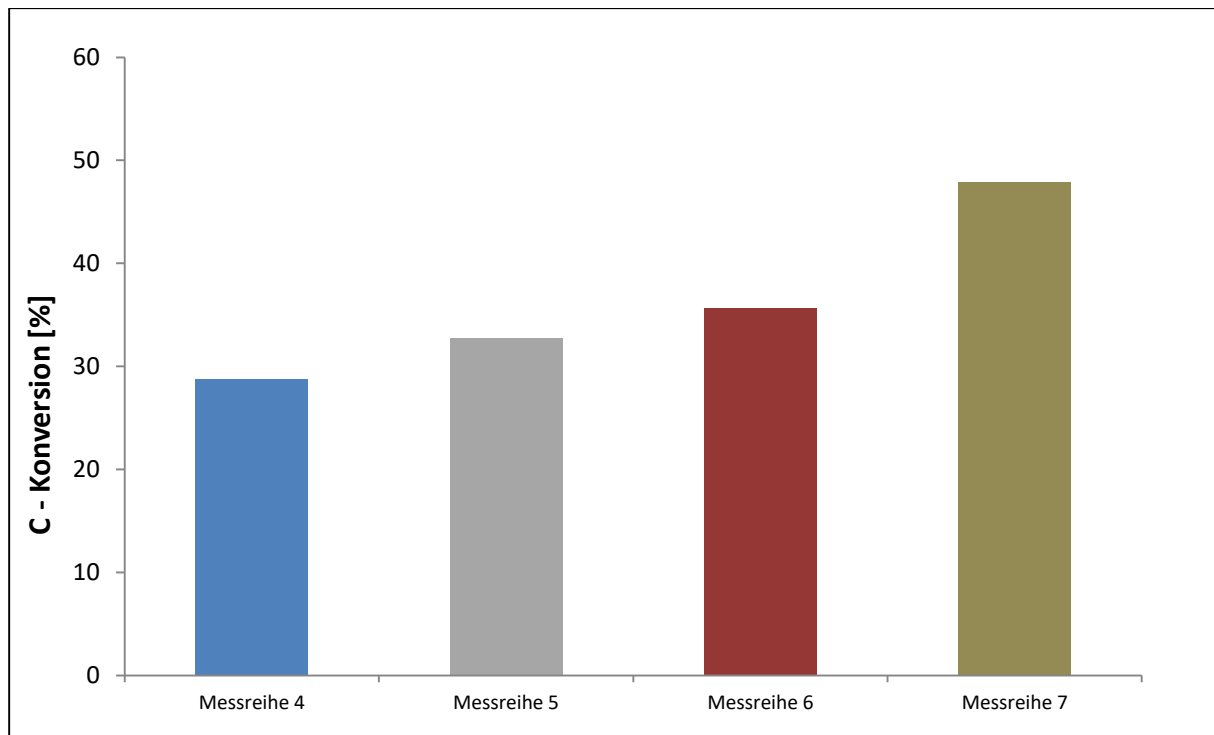


Abbildung 39: C-Konversion der unterschiedlichen Versuchsreihen bei 250°C

9.2.2 Methanol-Ausbeute

Neben der C-Konversion ist die Methanol-Ausbeute die andere wichtige Kennzahl zur Beschreibung der Methanolsynthese. Sie beschreibt die Menge (auch als Molmenge angegeben) an produziertem Methanol bezogen auf die Masse (oft auch Volumen) des Katalysators. Abbildung 40 zeigt die Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur unter einem Druck von 20 bar. Aus dieser Abbildung wird die Abhängigkeit der Methanol-Ausbeute von der Temperatur deutlich; je niedriger die Temperatur, desto größer wurde die Ausbeute. Dieses Verhalten lässt sich mit der exothermen Natur der Reaktion erklären. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird die Methanolsynthese mit niedrigeren Temperaturen und hohen Drücken thermodynamisch begünstigt. Die erzielten Ergebnisse bzgl. Methanol-Ausbeute bestätigen auch die Trends der C-Konversion bei den untersuchten Messreihen bzw. den engen Zusammenhang dieser Reaktion mit der C-Konversion.

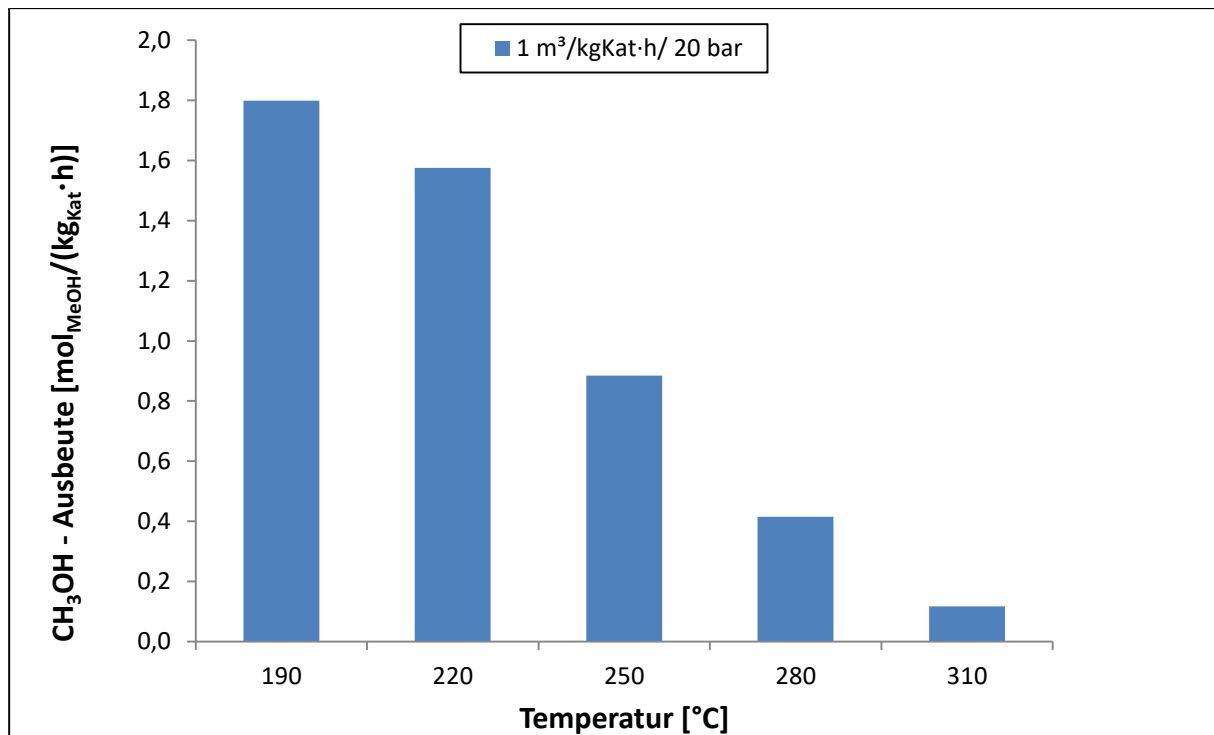


Abbildung 40: Methanolausbeute in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und einer SV von $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$

Analog zur Temperatur hatte auch die Raumgeschwindigkeit (SV) einen Einfluss auf die Methanol-Ausbeute. Abbildung 41 zeigt diesen Einfluss am Beispiel von drei unterschiedlichen Versuchspaaren: Messreihen 8 und 9, Messreihen 4 und 5 und Messreihen 1 und 2. Bei denen Versuchspaaren wurde nur die SV_{MeOH} variiert. Es ist erkennbar, dass die Methanol-Ausbeute sich mit einer größeren SV_{MeOH} erhöht hat. Der höchste Wert von $1,96 \text{ mol}_{\text{MeOH}}/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ wurde bei 190°C und $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ gemessen.

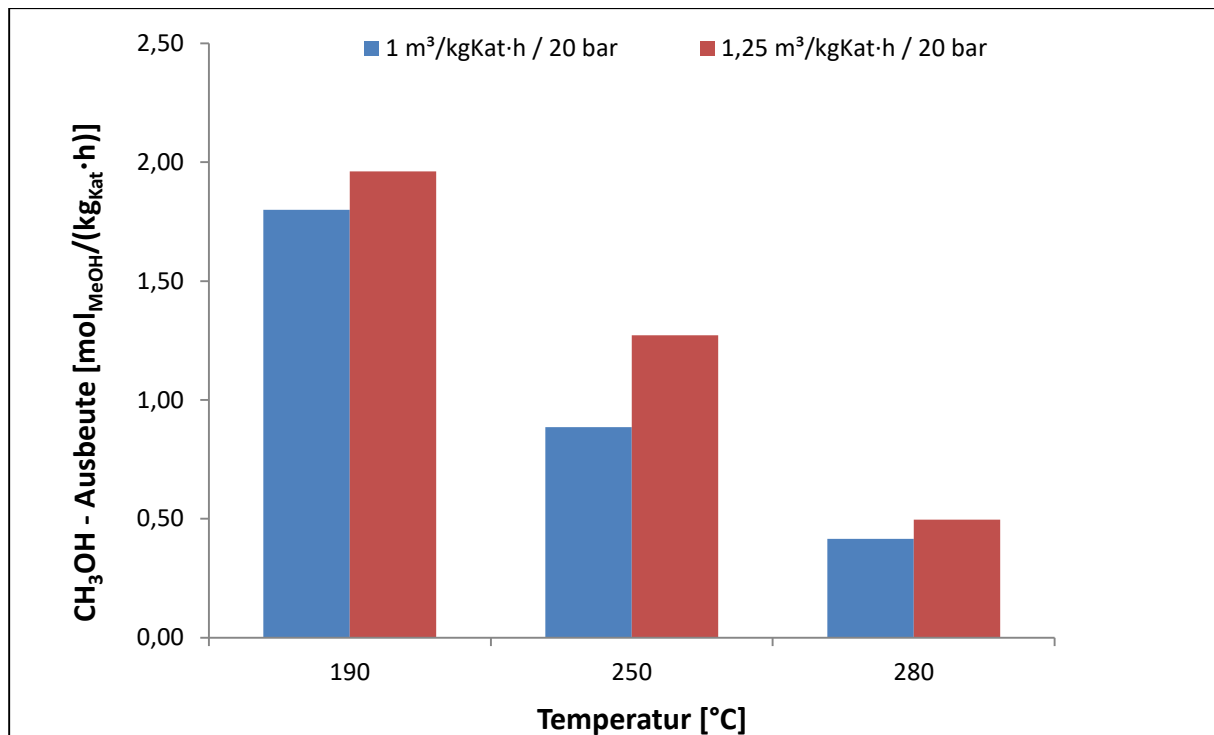


Abbildung 41: Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit SV_{MeOH} bei 20 bar

Der letzte Betriebsparameter, dessen Einfluss auf die Methanolsynthese untersucht wurde, war der Druck (siehe Abbildung 42). Bei den Temperaturen 190°C und 250°C sind jeweils zwei Versuche unter Drücken von 20 und 22 bar durchgeführt worden. Diese sind die Messreihen 9,10, 5 und 6. Bei allen Versuchen betrug die Raumgeschwindigkeit 1,25 m³/(kg_{Kat}·h).

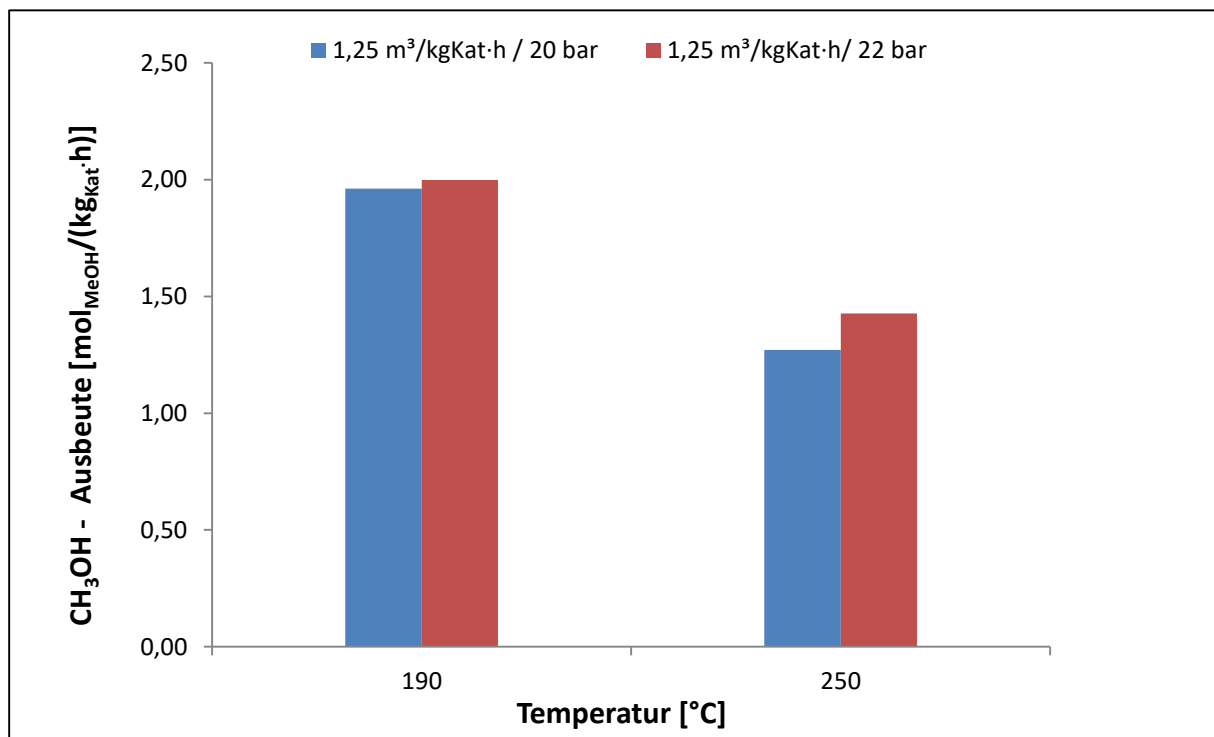


Abbildung 42: Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes bei einer SV_{MeOH} von 1,25 m³/(kg_{Kat}·h)

Aus Abbildung 42 wird ersichtlich, dass beide Einflussgrößen - Druck wie auch Temperatur - einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute haben. Man kann erkennen, dass die Methanol-Ausbeute bei 250°C und 22 bar höher war im Vergleich zu 20 bar (ca. 11%). Bei 190°C war der Effekt der Steigerung des Druckes nicht so stark ausgeprägt. Die Methanol-Ausbeute erhöhte sich zwar bei 22 bar im Vergleich zu 20 bar, allerdings nur um 2%.

Den Einfluss der Zugabe von Wasserstoff zur Anreicherung des Synthesegases auf die Methanol-Ausbeute verdeutlicht folgende Abbildung 43. Die höchste Methanol-Ausbeute wurde beim Versuch mit Wasserstoffzugabe (Messreihe 7), bei 20 bar, einer SV_{MeOH} von $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ und einem Wasserstoffvolumenanteil von 83% erzielt. Dies entspricht einer Erhöhung der Methanol-Ausbeute um 13% im Vergleich zum Versuch bei gleichen Bedingungen, allerdings mit einem H_2 -Volumenanteil von 64% (Messreihe 5). Hier wird der für die C-Konversion ermittelte Trend bestätigt.

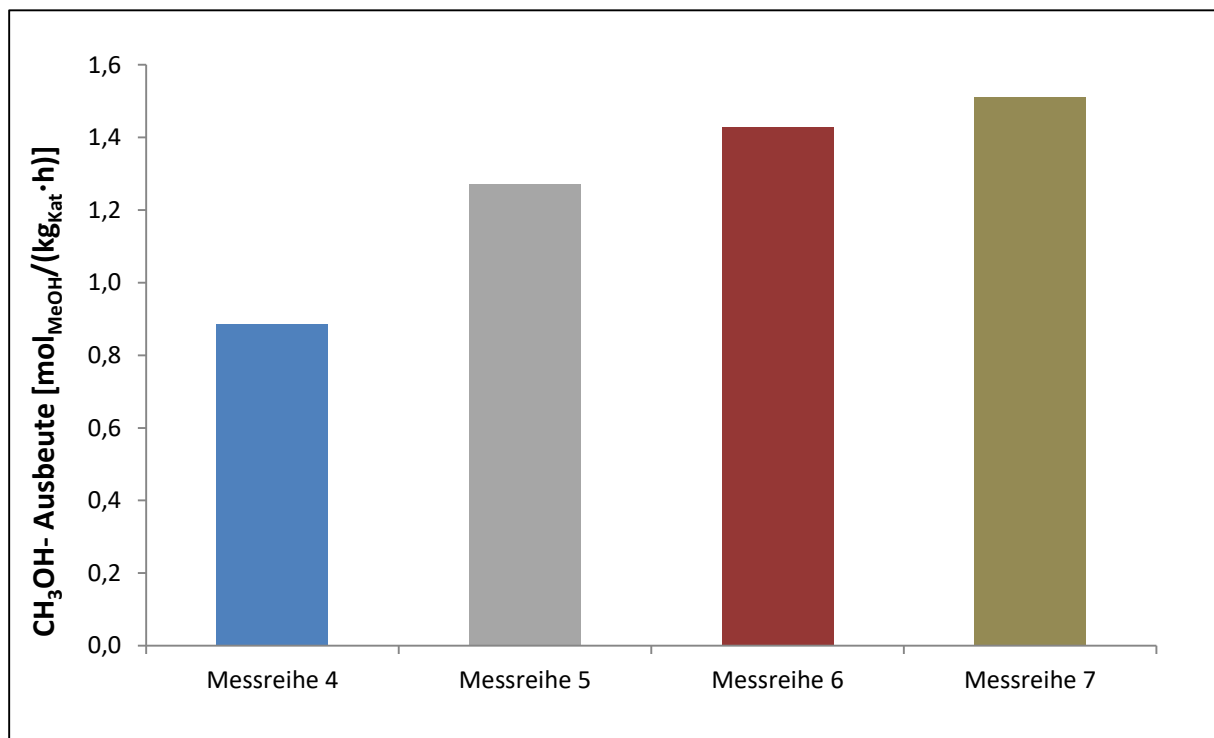


Abbildung 43: Methanol-Ausbeute der Messreihen 4, 5, 6 und 7 bei 250°C

Ein noch umfassenderer Vergleich mit der Literatur und mit Praxisdaten lässt sich an dieser Stelle nicht machen, da die meisten Untersuchungen unter anderen (industrierelevanten) Betriebsbedingungen (bspw. 50 – 100 bar), anderen Synthesegaszusammensetzungen und mit unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt wurden. Außerdem wurde die Raumgeschwindigkeit oft nicht angegeben, sodass nicht alle für diese Arbeit wichtigen Parameter diskutiert werden können. Somit lässt sich nur die Größenordnung der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur vergleichen.

In Tabelle 19 ist ein Vergleich der Literaturwerte mit den in der WaStraK-Anlage ermittelten Werten zu sehen.

Tabelle 19: Vergleich der Methanol-Ausbeuten der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten

	$T_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	Druck [bar]	$\text{CH}_3\text{OH-Ausbeute}$ [mol/(kg _{Kat} ·h)]	H ₂ Vol.-%
WaStraK - Messreihe 11	220	20	1,64	64
Karelovic et al.	220	7	0,234	80
Kung et al.	228	17	1,2	69,3
Studt et al.	230	30	21	59
Bukhtiyarova et al.	230	30	18,7	70

Besonders bemerkenswert ist, dass bereits bei sehr niedrigen Drücken ab 7 bar eine Methanolsynthese erfolgt [Karelovic et al., 2015]. Für die niedrigeren Drücke (7 bar und 20 bar) kann man erkennen, dass die Methanol-Ausbeute für die verglichenen Quellen in ähnlicher Größenordnung liegt, die Tendenz zur Erhöhung der Ausbeute mit steigendem Druck wird bestätigt. Bei 20 bar und 220°C wurde in der WaStraK-Anlage eine Methanol-Ausbeute von 1,64 mol/(kg_{Kat}·h) erzielt. Im Vergleich dazu lagen die Methanol-Ausbeuten zwischen 0,234 mol/(kg_{Kat}·h) [Karelovic et al., 2015] bei 7 bar und 1,2 mol/(kg_{Kat}·h) [Kung et al., 1984] bei 17 bar.

Zwei weitere Autoren [Studt et al., 2015] und [Bukhtiyarova et al., 2017] haben Versuche unter 30 bar durchgeführt. Hier ist besonders auffällig, dass die Methanol-Ausbeute 10 mal höher lag im Vergleich zur WaStraK-Anlage. Die großen Unterschiede sind auf mehrere Gründe zurückzuführen. Zum einen ist der Druckunterschied von 10 bar ausreichend, um die Methanolproduktion signifikant um mehr als eine Zehnerpotenz zu erhöhen, zum anderen wurden beispielsweise die in der Veröffentlichung von [Bukhtiyarova et al.] zitierten Versuche mit einem H₂-Anteil von 80% und einer SV von 37.000 h⁻¹ durchgeführt. Hingegen wurde in der WaStraK-Anlage mit einer viel niedrigeren SV_{MeOH} von 1 m³/(kg_{Kat}·h) (1290 h⁻¹) und 1,25 m³/(kg_{Kat}·h) (1612 h⁻¹) gearbeitet, was konstruktiv durch die Reaktorform und die nur begrenzt steigerungsfähige Förderleistung der Gasrezirkulationspumpe bedingt war.

Tabelle 20 zeigt die Methanol-Ausbeute in der WaStraK-Anlage bei 250°C und 20 bar (83 H₂-Vol.-%) und 22 bar (64 H₂-Vol.-%) im Vergleich zu zwei weiteren Publikationen mit höheren Temperaturen als in Tabelle 15: [Lee et al, 2000] und [Sahibzada et al, 1998], die Versuche bei 250°C und jeweils deutlich höheren Drücken von 30 und 50 bar durchgeführt haben.

Tabelle 20: Vergleich der erreichten Methanol-Ausbeuten der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten bei 250°C und in einem Druckbereich zwischen 20 und 50 bar

	$T_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	Druck [bar]	$\text{CH}_3\text{OH-Ausbeute}$ [mol/(kg _{Kat} ·h)]	H ₂ [Vol.-%]
WaStraK	250	22	1,43	64
	250	20	1,51	83
Lee et al.	250	30	19	≈ 80
Sahibzada et al.	250	50	37,5	≈ 80

Unter diesen Bedingungen sind die größten Unterschiede zu erkennen, besonders im Vergleich mit der Arbeit von [Sahibzada et al., 1998], bei der eine Methanol-Ausbeute von 37,5 mol/(kg_{Kat}·h) produziert wurde, im Vergleich zu 1,41 mol/(kg_{Kat}·h) bei 22 bar und 1,51 mol/(kg_{Kat}·h) mit zusätzlichem Wasserstoff in der WaStraK-Anlage. Für die großen Unterschiede in der Ausbeute ist hier dieselbe Begründung heranzuziehen wie bereits zuvor. Beide Autoren, [Lee et al., 2000] und [Sahibzada et al., 1998] haben ihre Versuche mit deutlich höheren SV's (bspw. 18.000 L/g_{Kat}·h Lee et al.) im Vergleich zu den WaStraK-Versuchen (1 L/g_{Kat}·h) durchgeführt. Dabei wurde bei der Arbeit von Lee et al. eine Methanolausbeute von 19 mol/(kg_{Kat}·h) erzielt. Im Vergleich dazu wurde mit der WaStraK-Anlage eine Methanolausbeute von 1,51 mol/(kg_{Kat}·h) erreicht. Die Wasserstoffanteile im Synthesegas lagen bei ≈ 80 Vol.-% in den Arbeiten von Lee et al. und Sahibzada et al..

Eine Zusammenfassung und grafische Darstellung der Abhängigkeit der Methanolausbeute von der Temperatur für eine konstante Raumgeschwindigkeit von 1 m³/(kg_{Kat}·h) zeigt die Abbildung 44. Es zeigt sich eine lineare Abnahme der Methanolausbeute mit steigender Temperatur. Anhand dieses linearen Verhaltens lässt sich zukünftig eine Prädiktion für die Methanolausbeute durchführen, um eine Skalierung der Anlage auf Industriemaßstab durchzuführen. Die Abhängigkeit der Methanolausbeute vom Druck lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig machen, da nur zwei unterschiedliche Drücke in der Anlage eingestellt wurden und somit keine aussagekräftige Regression durchführbar ist.

Als Quintessenz lässt sich festhalten, dass hohe Methanolausbeuten bei Temperaturen um 200°C zu erzielen sind. Wie bereits in diesem Kapitel diskutiert, hohe Raumgeschwindigkeiten und hohe Drücke hätten das Potential, die Ausbeute deutlich zu erhöhen.

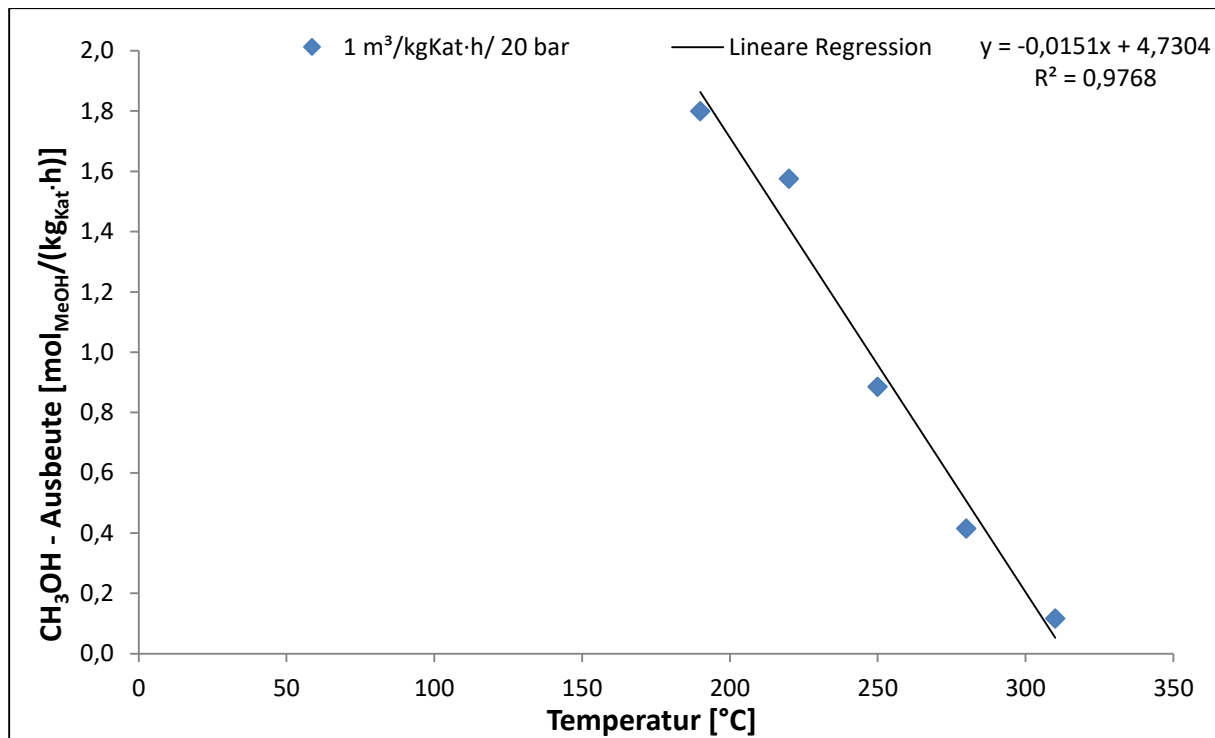


Abbildung 44: Abhängigkeit der Methanol-Ausbeute von der Temperatur mit linearer Regression

9.2.3 Abreinigungsvorgang

Im Syntheseprozess erfolgt nur eine unvollständige Umsetzung der Synthesegaskomponenten. Sofern das Synthesegas nicht der Stöchiometrie der Reaktion entspricht, sind durch die Kreislaufführung der nicht ausreagierten Synthesegaskomponenten Anreicherungen einer oder mehrerer Komponenten zu erwarten. Eine periodische oder kontinuierliche Abreinigung des Methanolsynthesegas-Kreislaufes muss deshalb stattfinden, um eine gute Synthesegasqualität sicherzustellen. An dieser Stelle ist zu beachten, dass vor den Methanolsynthesereaktoren eine Mischung des nicht abreagierten Recyclegases und des frisch produzierten Synthesegases stattfindet.

Abbildung 45 zeigt in der linken Bildhälfte die Veränderung der Volumenanteile aller beteiligten Gase über die Versuchszeit vor dem Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren sowie den Einfluss der Abreinigung in der rechten Bildhälfte.

Der Abreinigungsvorgang ist mit einer senkrechten gestrichelten Linie gekennzeichnet.

Wie man in Abbildung 45 erkennt, führt die Kreislaufführung zu einer Anreicherung des Kohlenstoffdioxidanteiles und einer Reduzierung des H₂-Volumenanteiles. Das Abklingen des Wasserstoffanteiles im Synthesegas findet allerdings fast doppelt so schnell wie die Anreicherung des Kohlenstoffdioxides statt. Dies lässt sich an der Steigung der beiden Kurven erkennen (beide Veränderungen des Volumenprozentes wurden als linear über die Zeit angenommen).

Die aus linearer Annäherung ermittelbare Rate der Wasserstoffabnahme lag bei 6,3 Vol.-%/h, während die Rate der Zunahme des Kohlenstoffdioxides bei 3,5 Vol.-%/h lag. Der Kohlenstoffmonoxid-Anteil bleibt hingegen vor und nach der Abreinigung konstant.

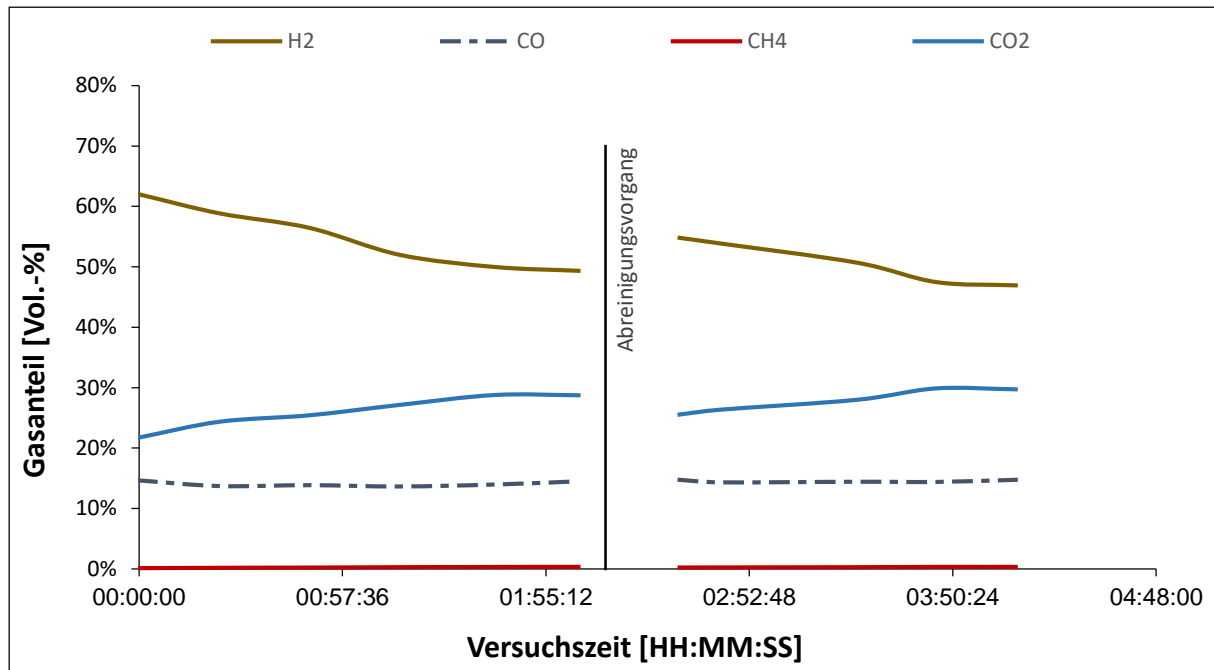


Abbildung 45: Auswirkungen des Abreinigungsvorgangs auf Synthesegasqualität vor Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren

Eine Interpretation dieses Verhaltens lässt sich sehr allgemein mit der Stöchiometrie und Geschwindigkeit der Reaktionen der beteiligten Edukte erklären. Der über die Zeit konstant bleibende Anteil an Kohlenstoffmonoxid deutet darauf hin, dass die Reaktionen der CO-Hydrogenierung (Formel (VII)) und RWGS (Formel (IX)) eine ähnliche Geschwindigkeit aufweisen, da in diesen Reaktionen dieselbe Molmenge an CO reagiert (VII) und produziert (IX) wird. Die Reaktion der CO₂-Hydrogenierung und der RWGS zusammen verbrauchen doppelt so viel H₂ wie CO₂, was die unterschiedlichen Volumenveränderungen der jeweiligen Komponenten erklärt. Dieses Verhalten würde auch darauf hinweisen, dass die CO₂-Hydrogenierung und die RWGS ebenfalls eine ähnliche Geschwindigkeit aufweisen, was unerwünscht ist. Die RWGS-Reaktion produziert zusätzliches Wasser, welches den Katalysator deaktiviert und die Gleichgewichtslage der CO₂-Hydrogenierung in Richtung Edukte verschiebt. Wie in Kapitel 9.2.1 dargestellt, lässt sich mit einer höheren SV_{MeOH} die Verweilzeit der Reaktanten in den Reaktoren so klein halten, dass die RWGS gehemmt wird und fast ausschließlich die CO₂-Hydrogenierung stattfinden kann.

In Abbildung 46 kann man ebenfalls erkennen, dass selbst nach dem Abreinigungsvorgang die ursprüngliche Synthesegaszusammensetzung nicht erreicht werden konnte. Obwohl der H₂-Volumenanteil stieg und der CO₂-Volumenanteil sank, wurden die Anfangswerte nicht erreicht. Diese Beobachtungen machen sich besonders bei der Ermittlung der S-Zahl bemerk-

bar. Auf Abbildung 46 ist eine Reduzierung der S-Zahl in Abhängigkeit der Versuchszeit erkennbar. Vor der Abreinigung verringerte sich die S-Zahl von 1,1 auf 0,48. Nach der Abreinigung erhöhte sich die S-Zahl nur auf 0,73, was eine verbesserte aber noch nicht optimale Voraussetzung für die Methanolproduktion war.

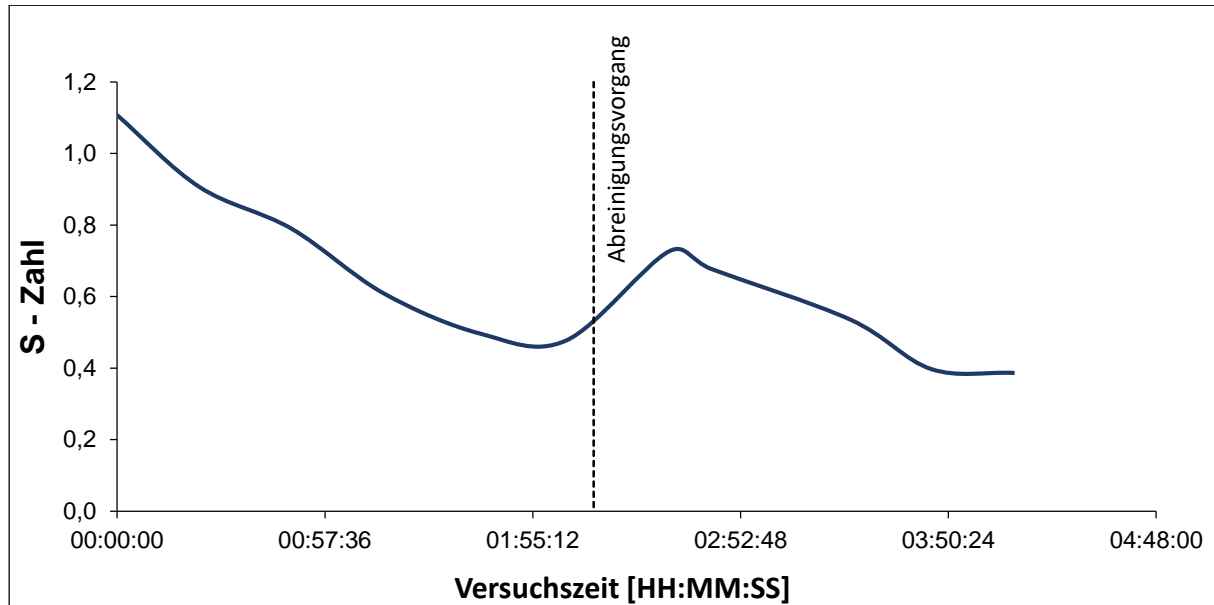


Abbildung 46: Veränderung der S-Zahl vor Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren über die Versuchszeit (bei 250°C, 20 bar und 1 m³/(kg_{Kat}·h))

Eine häufigere Durchführung des Abreinigungsvorganges könnte die Gaszusammensetzung auf einem konstanten Spiegel halten, allerdings würde es den Synthesebetrieb der Anlage immer wieder unterbrechen und einen erhöhten Gasverbrauch bedeuten. Jede Abreinigung dauerte ungefähr eine Stunde, währenddessen der Betrieb unterbrochen werden musste, was wiederum zu einer insgesamt niedrigeren Methanolausbeute führte. Zur Erhaltung der Synthesegasqualität könnte durch geschickte Wahl eines abzulassenden Teilstromes („Purge“) des Recyclegases durch das Ablassventil (Abbildung 47) kontinuierlich abgelassen werden. Bei großtechnischer Umsetzung wäre eine Nutzung des Purgegases als Brenngas sinnvoll. Diese Maßnahme wurde im Rahmen des Projektes nicht weiter untersucht, da kein Durchflussmessgerät nach dem Ventil VPP630 vorhanden war und somit keine Massenbilanz und auch keine Nutzung des Purgegases möglich war.

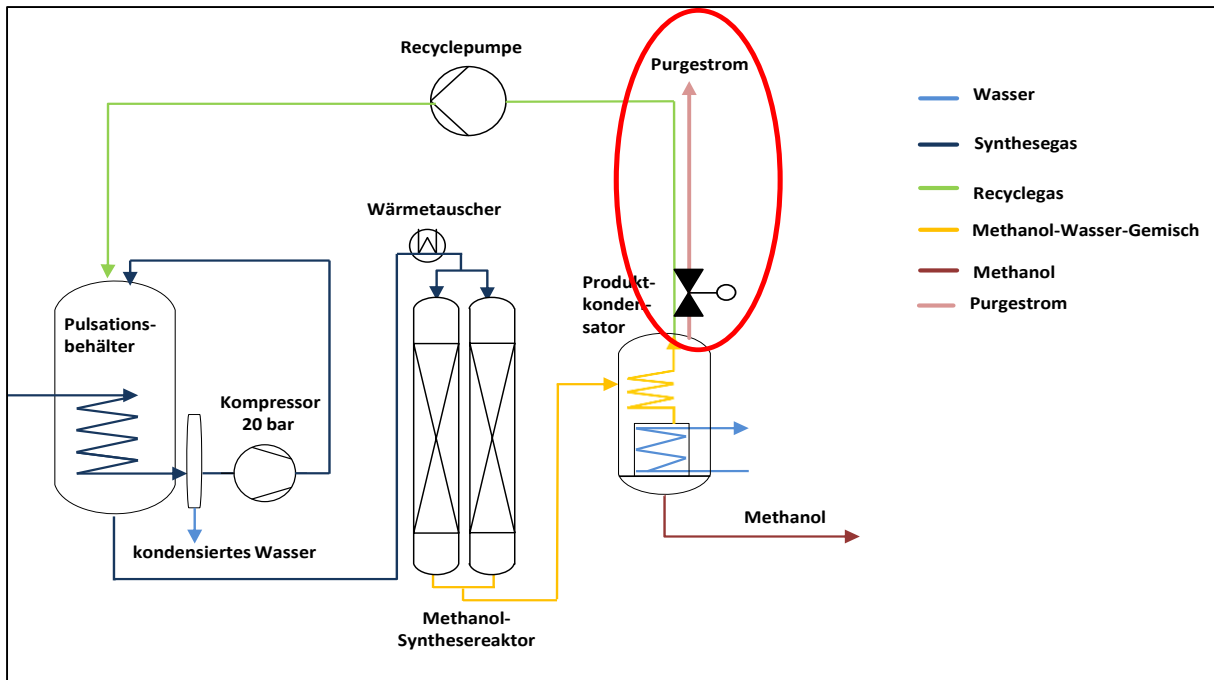


Abbildung 47: Flussdiagramm mit Ablassventil in rot eingekreist

9.2.4 Produktzusammensetzung

Das erzeugte Produkt der WaStraK-Anlage besteht im Wesentlichen aus Methanol und Wasser, sowie aus zusätzlichen Produkten in Form von langkettigen Alkoholen (höhere Alkohole). Um die Komposition des Produktes zu prüfen, wurde pro Versuch eine Probe entnommen und auf ihre Bestandteile hin untersucht. Wie bereits in Kapitel 5.6 erwähnt, wurde der Wasser- und Methanolgehalt jeder Probe sowie die genannten Nebenprodukte analysiert.

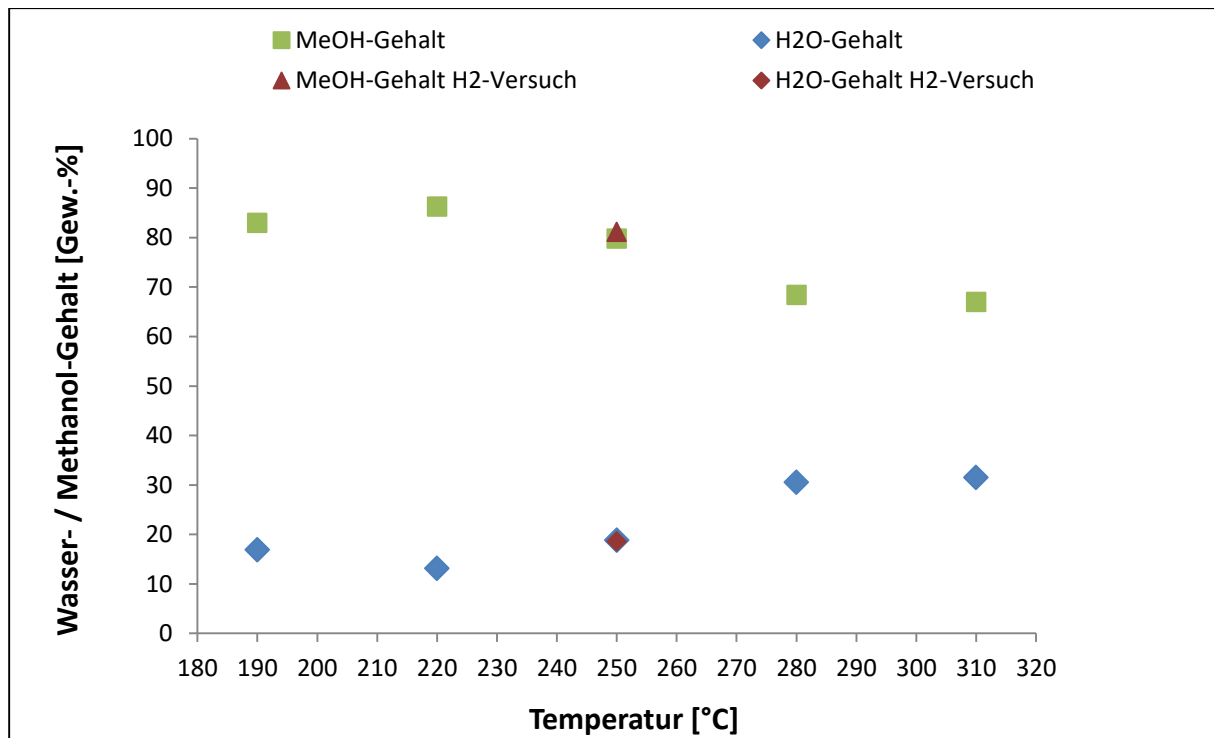


Abbildung 48: Wasser- und Methanolgehalt im Produkt der WaStraK-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur

Der Zusammenhang zwischen Methanol-, Wasser- und längerkettigen Alkoholen in Abhängigkeit der Temperatur wird am Beispiel der Versuche bei 20 bar und $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ erläutert. Zusätzlich wurde Messreihe 7, die bei 20 bar und $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ durchgeführt wurde, dargestellt. Abbildung 48 zeigt die Abhängigkeit des Methanol- und Wassergehaltes von der Temperatur. Die rot markierten Punkte kennzeichnen den Wasserstoffversuch. Es wird ersichtlich, dass der Methanolgehalt mit steigender Temperatur sinkt und der Wassergehalt mit steigender Temperatur zunimmt. Da die Reverse-Wasser-Gas-Shift-Reaktion endotherm ist (im Gegensatz zu den Methanolsynthesereaktionen, die exotherm sind), wird sie durch höhere Temperaturen begünstigt. Dies führt zu dem in Abbildung 48 beobachteten Verhalten. Der höchste Methanolgehalt wurde bei 220°C erreicht und betrug 86,27 Gew.-%. Der niedrigste Methanolgehalt wurde bei 310°C erreicht und betrug 67,01 Gew.-%. Der Methanolgehalt beim Wasserstoffversuch betrug 81,2 Gew.-% und der Wassergehalt 18,6 Gew.-%. Bei der Messreihe 5 (vergleichbare Betriebsbedingungen wie Messreihe 7, jedoch ohne zusätzliche Wasserstoffinspeisung) wurde einen niedrigeren Methanolgehalt von 79,8 Gew.-% und einen Wassergehalt von 20,2 Gew.-% bestimmt.

Da mehrere produzierte langkettige Alkohole in sehr niedrigen Mengen in der Analyse festgestellt wurden, werden sie in der folgenden Abbildung 49 als Summe dargestellt.

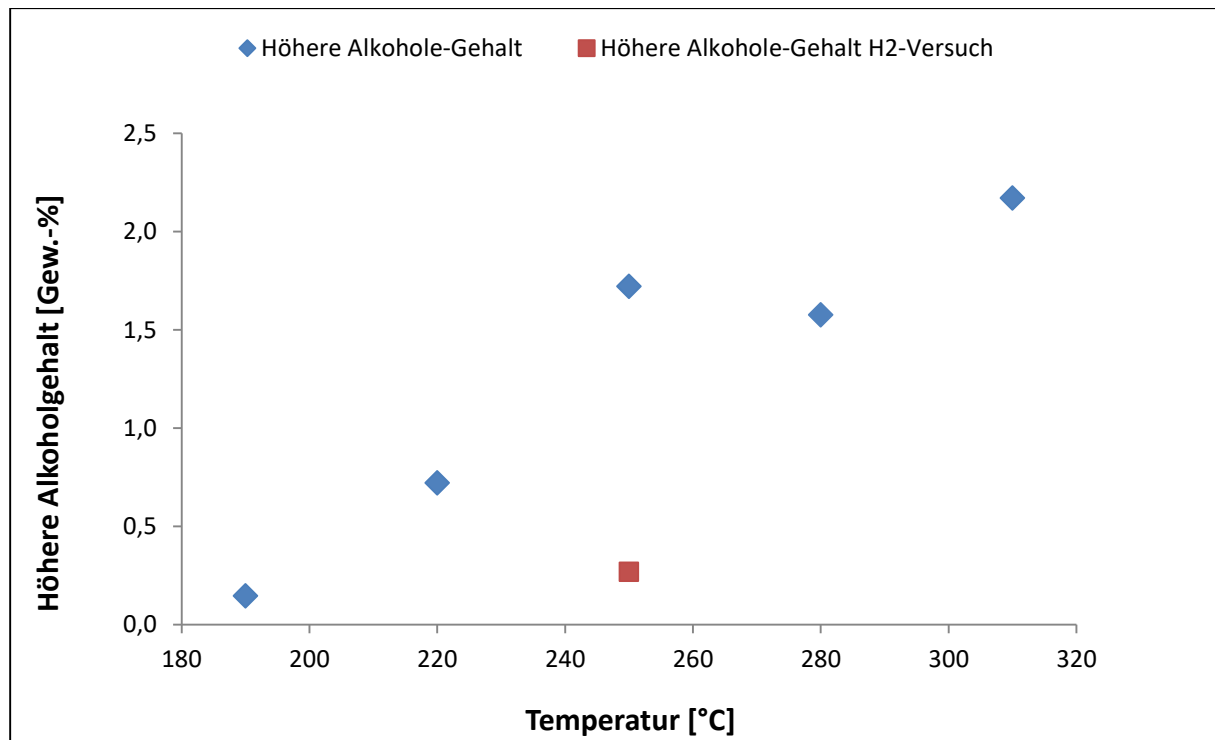


Abbildung 49: Gehalt an höheren Alkoholen im WaStraK-Produkt in Abhängigkeit der Temperatur

Aus Abbildung 49 wird ersichtlich, dass mit steigender Temperatur die Nebenreaktionen bevorzugt werden, die zur Bildung von höheren Alkoholen führen. Der rote Punkt kennzeichnet den Versuch mit zusätzlichem Wasserstoff. Es kann erkannt werden, dass der höhere Wasserstoffgehalt im Synthesegas zu einer niedrigeren Produktion von langkettigen Alkoholen führt. Die niedrigste Produktion von höheren Alkoholen fand bei 190°C und die höchste bei 310°C statt.

Die Zusammensetzung der unterschiedlichen Proben in Bezug auf die Menge der höheren Alkohole hängt von der Temperatur ab (siehe Abbildung 50). Von den produzierten langkettigen Alkoholen stellt Ethanol den größten Anteil, gefolgt von 1-Propanol. Die Produktion von beiden Alkoholen steigt mit steigender Temperatur. 1-Butanol und 1-Pentanol weisen ein ähnliches Verhalten auf. Ihre Produktion steigt mit der Temperatur, bis 250°C erreicht wird, wo diese ein Maximum erreicht. Danach sinkt die Produktion der langkettigen Alkohole. Die Produktion von 2-Propanol und 2-Butanol weist hingegen einen fast temperaturunabhängigen Verlauf auf.

Insgesamt kann der Anteil längerkettiger Alkohole als gering eingeschätzt werden. Bei Verwendung des Produktes als Kraftstoff (nach einer Destillation) sind diese höheren Alkohole kein Problem; bei Verwendung für chemische Prozessen müssten diese wahrscheinlich abdestilliert werden.

Mit Blick auf die weitere Verwendung muss der Wassergehalt weitgehend entfernt werden, was mittels Destillation aufgrund der recht unterschiedlichen Siede-/Kondensationspunkte gut gelingt.

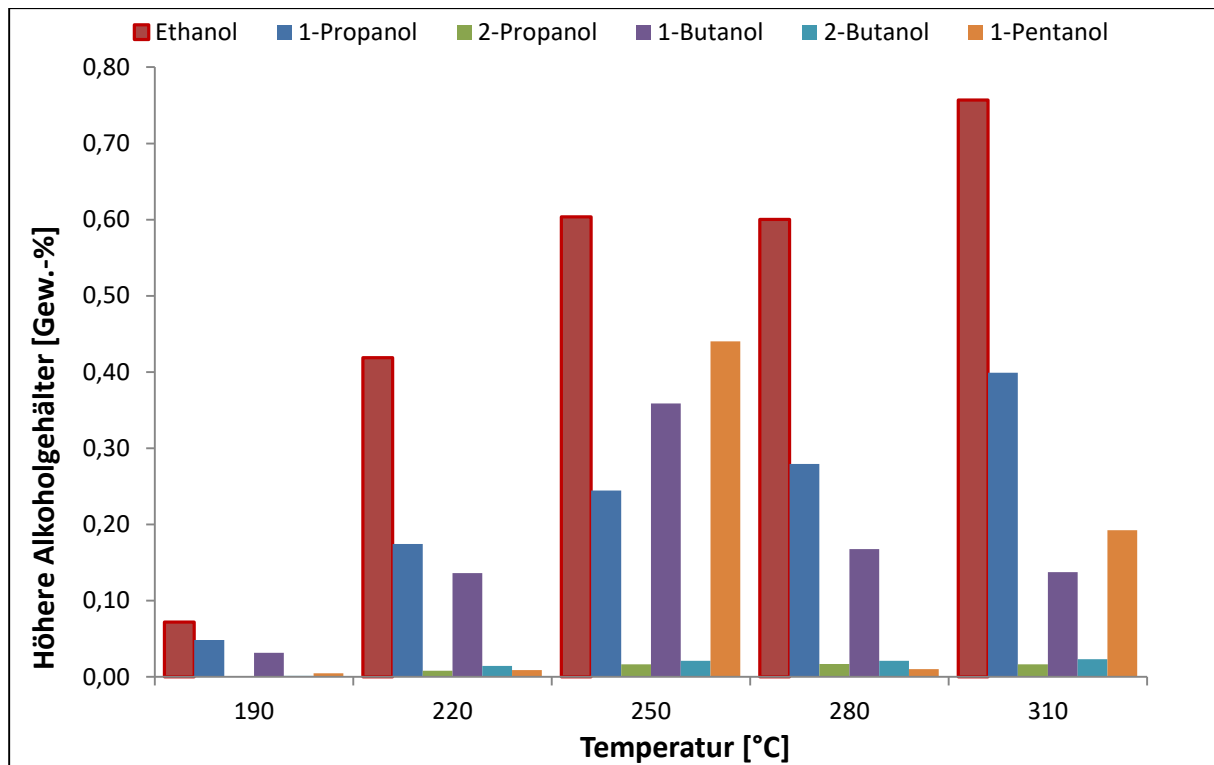


Abbildung 50: Verteilung der höheren Alkohole im Produkt der WaStrak-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur

9.3 Fazit der Versuche

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Ergebnisse aus den Kapiteln 7, 8 und 9 zeigen, dass sich die im Vorhaben erreichten Umsatzraten und Ergebnisse sowohl bzgl. der Reformierung als auch der Methanolproduktion aus Biogas der Erfahrung aus Literaturwerten nähern und sich für eine großtechnische Umsetzung nutzen lassen.

Spezifisch für die Methanolproduktion wurden folgende Erkenntnisse erlangt:

- Die optimierten Betriebsparameter der WaStrak-Anlage, ohne zusätzliche Einspeisung von H_2 , waren $190^\circ C$, 22 bar und eine SV_{MeOH} von $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$.
- Eine Erhöhung des Druckes und des H_2 -Anteiles im Synthesegas haben den größten Einfluss auf die Maximierung der Methanolproduktion.
- Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit stellt ebenfalls ein großes Potential zur Erhöhung der Methanolproduktion dar und sollte in Zukunft genauer untersucht werden.
- Unter optimierten Bedingungen werden 675 g/h reines Methanol aus $0,55 \text{ m}^3/\text{h}$ Biogas und $1,2 \text{ L/h}$ Wasser produziert.
- Prozesstechnisch günstige Temperaturen um $200^\circ C$ bewirken niedrige Wassergehalte zwischen 15 und 20%.

10 Erarbeitung von Empfehlungen und Richtwerten für die Umsetzung der Methanolsynthese auf anderen Kläranlagen

10.1 Technische Optimierungsmaßnahmen

Aus den Erkenntnissen im Probetrieb und im regulären Versuchsbetrieb lassen sich weitere Optimierungsmaßnahmen entwickeln. Diese berücksichtigen sowohl den Betrieb als auch die Einsetzbarkeit einer Methanolsynthese auf Kläranlagen. Sie lassen sich in technische, betriebliche und organisatorische Maßnahmen unterteilen, die für eine optimierte Versuchsanlage als auch für eine großtechnische Anlage gelten. Zu den technischen Maßnahmen zählen:

a. Anpassung Rezirkulationsverhältnis und Purgen des Recyclegases:

Im Rahmen einer Simulation der WaStraK-Anlage [Mendez, 2018] wurde der optimale Purgegasstrom für die typische Synthesegaszusammensetzung bei Reformierung von Biogas ermittelt. Es sollten demnach 10 % des rezirkulierten Stromes kontinuierlich abgelassen werden, damit die Mischung aus dem nicht reagierten Recyclegas mit dem frischen Synthesegas eine optimale und konstante Zusammensetzung bzgl. Methanolausbeute ergibt (vgl. Abbildung 51). Das Purgegas könnte dem Reformier zur Minderung des Brenngasstromes wieder zugeführt werden. Alternativ könnte das Purgegas auch in den Gasspeicher der Kläranlage eingespeist werden

b. Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff:

Durch die Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff ließe sich der Purgegasstrom minimieren. Somit wäre eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Anpassung der Gaszusammensetzung während des Betriebes durch das Purgen nur in größeren Abständen notwendig, z.B. bei Anreicherung von inerten Gaskomponenten.

c. Anordnung der Reaktoren:

Die ursprüngliche Planung sah einen komplizierter aufgebauten Rohrbündelreaktor vor, der aus Kostengründen jedoch in Form von zwei Pfropfstromreaktoren ausgeführt wurde sind. Der Wasserstoffumsatz würde durch eine serielle Anordnung dieser Reaktoren ansteigen. Dies ließe sich relativ einfach durch Umschluss der Synthesegasleitungen an den Reaktoren realisieren. Es muss allerdings auf das Druckgefälle geachtet werden. Dieser Ansatz ergab sich allerdings nach der Auswertung der Versuchsergebnisse, sodass es nicht durchgeführt werden konnte.

d. Adiabate Reaktoren:

Eine adiabate Ausführung der Reaktoren würde zu einer Erhöhung der Temperatur in den Reaktoren führen, wodurch sich eine permanente Reaktorbeheizung im technischen Maßstab vermeiden ließe.

Es würde allerdings auch zu einem Temperaturgradienten in axialer Richtung der Reaktoren führen, was aber durch eine gestufte Synthesegaszugabe verhindert werden könnte [Felder et al., 1986]. Hierfür wären prinzipiell neue modifizierte Reaktoren erforderlich. Im einfachsten Falle wäre bei Reihenschaltung der Reaktoren eine zweite Synthesegaseinspeisung nach dem ersten Reaktor vorzusehen.

- e. Wenn eine adiabate Ausführung der Reaktoren erfolgt, würde sich auch eine zusätzliche Wärmerückgewinnung aus dem Produktgasstrom anbieten, da das Produktgas eine höhere Temperatur im Vergleich zur WaStraK-Anlage aufwiese. Es ließe sich die Wärme des Produktstromes auf das einzuführende Synthesegas übertragen, bevor es in den Pulsationsdämpfungsbehälter gelangt. Dies würde sich auch auf die Kondensation des Produktes positiv auswirken. Die bisher praktizierte Lösung der Wärmerekuperierung im Methanolkondensator erzielt diese Wirkung ansatzweise. Durch einen zusätzlichen Wärmetauscher im Synthesegaszustrom würde der Kühlwasserbedarf für den Kondensator/Rekuperator jedoch noch weiter zu mindern sein bzw. würde die notwendige Kühlleistung senken.
- f. Ein Synthesebetrieb bei Drücken zwischen 15 und < 20 bar würde nur einen zweistufigen Verdichter erfordern, womit Investitionskosten und Energie für dieses sehr kostenintensive Aggregat/Baugruppe reduziert werden könnten.
- g. Ein Synthesebetrieb bei Drücken zwischen 25 und < 30 bar würde zwar einen dreistufigen Verdichter erfordern, könnte andererseits die Methanolausbeute bei gleichzeitiger Erhöhung der Raumgeschwindigkeit um bis zu einer Zehnerpotenz erhöhen, womit Investitionskosten für den Reaktor und das Katalysatorvolumen gesenkt werden könnten.
- h. Neuere Technologien lassen sich auch auf Kläranlagen einsetzen, die aus energetischer Sicht perspektivisch interessant für den Anlagenbetreiber sein können. Für Biogas bietet sich die sogenannte „trockene Reformierung“ an. Dieser Vorgang dient ebenso der Synthesegasproduktion und benötigt kein Wasser. Bei diesem Verfahren wird das Biogas ebenfalls thermochemisch umgesetzt, um Synthesegas zu produzieren. Allerdings muss dem Synthesegas aus der trockenen Reformierung noch in erheblichem Maße H_2 zugegeben werden, um ein stöchiometrisch geeignetes Verhältnis der Synthesegaskomponenten einzustellen.

- i. Die Optimierung der Wärmeisolation ist ein dringendes Erfordernis, um den thermischen Energiebedarf zu mindern bzw. die Exothermie der Synthese praktisch auch wirklich nutzen zu können.

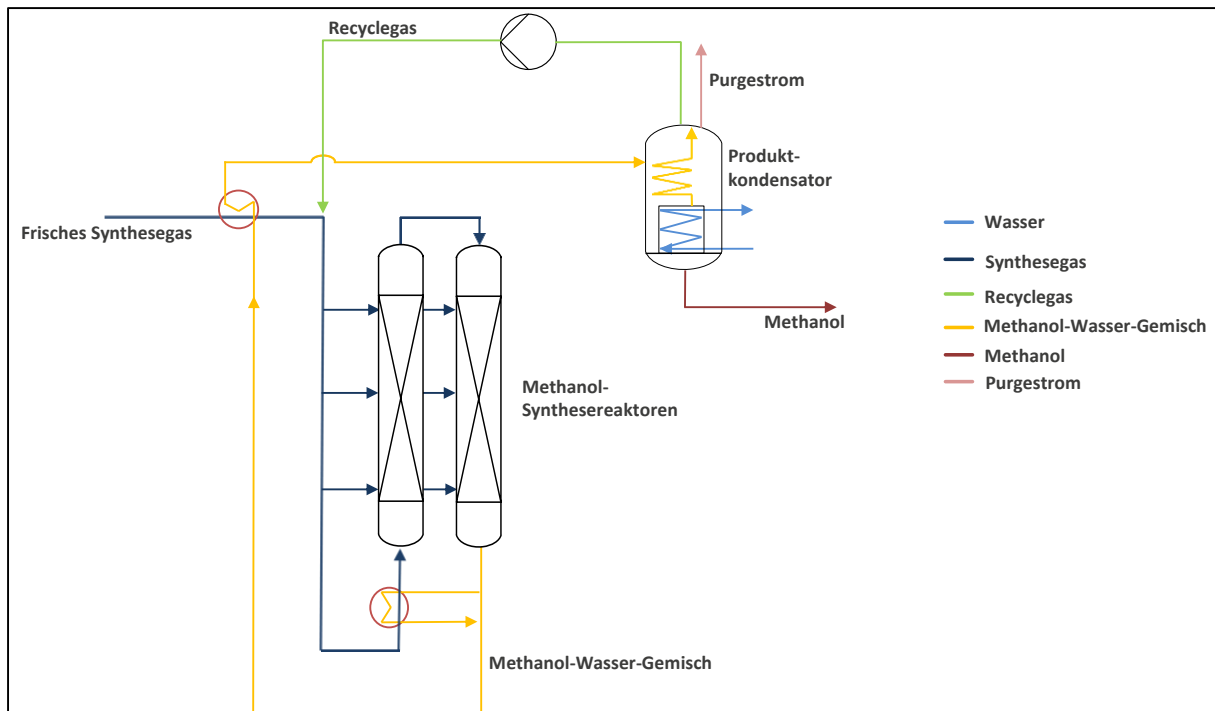


Abbildung 51: Skizze der angedachten Optimierungsmaßnahmen a) bis e)

10.2 Betriebliche Optimierungsmaßnahmen

Zu den betrieblichen Maßnahmen zählen:

- a. Volumenstrom-/ Massendurchflussmessungen mit höherer Genauigkeit würden den Betrieb der Anlage im optimalen Betriebspunkt und im vollautomatischen Betrieb ermöglichen (siehe Kapitel 8.2)
- b. Der Betrieb der Anlage kann auch durch eine noch umfassendere Automatisierung der Prozesse insbesondere bzgl. der Messung der Synthesegaskomponenten verbessert werden. Handeingriffe, die bisher immer noch in gewissen Abständen notwendig waren, könnten zumindest im regulären Synthesebetrieb vermieden werden.
- c. Eine Gasverdichtung vor dem Reformier und dessen Betrieb als Druckreformer könnte den hohen Energieaufwand, der für die Verdichtung des Reformats in der WaStraK-Anlage zu verzeichnen war, halbieren. Allerdings bedingt dies den Einsatz eines Druckreformers, der für 15 – 25 bar einsetzbar ist. Ein solcher Reformer war und ist bisher nicht in dem Versuchsmaßstab erhältlich, es wäre eine Neuentwicklung notwendig.

10.3 Organisatorische Aspekte

Der Bau und Betrieb der WaStraK-Anlage hat sich als eine sehr große organisatorische und logistische Herausforderung erwiesen. In diesem Unterkapitel werden einige Aspekte erwähnt, welche erhebliche Zeitverzögerungen beim Bau und Inbetriebnahme der WaStraK-Anlage verursacht haben. Diese können als orientierende Erfahrungswerte für zukünftige Anlagenbetreiber dienen und bei weiteren Umsetzungen sicherlich in Teilen vermieden werden.

- a. Das Genehmigungsverfahren inkl. der notwendigen Zuarbeiten (Gefährdungsbeurteilung, Ex-Schutz, Arbeitsschutz), KA-interne Zuarbeiten sowie die Vorbereitung der TÜV-Abnahme erforderten erheblichen Zeitaufwand trotz eines bereits vereinfachten Verfahrens. Hier müssen sehr lange Vorlauf- und Abstimmungszeiten eingeplant werden.
- b. Lieferzeiten für Spezialapparate inkl. der zugehörigen Prüfroutinen verlängern sich zumeist deutlich gegenüber den ursprünglich angesetzten Zeitbudgets.
- c. Das Finden von geeignetem, qualifiziertem und unterstützendem Personal, das für die Einarbeitung / Bedienung einer so komplexen Anlage bereit und in der Lage ist, hat sich ebenfalls als schwierig erwiesen.
- d. Für die korrekte Messung der Synthesegaszusammensetzung wird ein sogenanntes Prüfgas benötigt, um den GC zu kalibrieren. Dieses Gas ist eine Sonderanfertigung entsprechend der genauen Zusammensetzung von dem in der WaStraK-Anlage produzierten Synthesegas. Allein nur die (Nach-) Lieferung dieses Gases benötigte 2 Monate.
- e. Defekte bzw. Fehlfunktionen der unterschiedlichen Aggregate können jederzeit vorkommen. So ist bspw. eine Rotorplatte der Recyclepumpe während des Betriebes zerbrochen, was mit Ausbau und Einschicken zum Hersteller incl. Reparatur ebenfalls mehrere Wochen dauerte.
- f. Die individuelle Einarbeitungszeit in die Anlage [Zusammenhänge zwischen Aggregaten im Praxisbetrieb sehen und im Betrieb umsetzen, das Vornehmen der notwendigen Anpassungen von Reglern und Eingangsparametern sowie die (SPS-Bedienung)] erforderten viel Zeit.

11 Erarbeitung von Richtwerten und energetischen Betrachtungen für die Integration in Kläranlagen

11.1 Energetische Betrachtungen

Da das auf Kläranlagen produzierte Faulgas eine recht konstante Zusammensetzung (60 bis 65 Vol.-% CH₄/ 40 bis 35 Vol.-% CO₂) über lange Zeit (Jahre) aufweist, kann eine kontinuierliche Einspeisung sowohl vom Brenngas als auch vom Feedgas in die Reformierung ohne regelmäßige Anpassung gewährleistet werden. Dies ist eine günstige Voraussetzung für einen zuverlässigen Betrieb der Anlage bzw. eine stabile Synthesegas- und Produktqualität.

Kläranlagen fungieren auch als Energieerzeuger, die durch Klärgasverstromung im BHKW die chemische Energie des Biogases in elektrische und thermische Energie umwandeln. Daher sollte Ziel sein, die enthaltene chemische Energie möglichst vollständig zu nutzen.

Der wesentliche Anknüpfungspunkt ist jedoch die effektive Nutzung des Biogases für andere Zwecke z.B. zur Methanolsynthese in Zeiten, wo andere erneuerbare Energien im Überschuss bereitgestellt werden, z.B. an sehr windstarken oder sehr sonnenscheinreichen Tagen. Dann ist die Nutzung der EE-Überschüsse am Kläranlagenstandort gesamtenergetisch bzw. gesamtwirtschaftlich sinnvoller als eine Biogasverstromung. Zudem wird im Sommerhalbjahr nur ein Teil der Abwärme der BHKW genutzt, meist nur die Kühlwasserabwärme. Das ca. 300°C heiße Abgas wird zumeist direkt über die Bypassklappe abgeleitet, womit ca. 30 bis 35% der Biogasenergie mit hohem Temperaturniveau verloren gehen.

Das Biogas bzw. ein Teil davon könnte in diesen Fällen in andere chemische Energiespeichersubstanzen wie z.B. Methanol bei Gasnetz ferner Lage der Kläranlage oder z.B. in Biomethan bei vorhandenem Anschluss der Kläranlage an ein Erdgasnetz umgewandelt werden.

Für die Integration der Methanolsynthese in den KA-Prozess ist von Interesse, welche energetischen Anforderungen aus dieser erwachsen und wie sich die Gesamtbilanz der Kläranlage dadurch verändert.

Abbildung 52 zeigt die größten eingehenden Energieströme der WaStraK-Anlage, die zur Umwandlung von Biogas zu Methanol notwendig sind. Hier ist es wichtig anzumerken, dass diese Abbildung nicht der gesamten Energiebilanz der WaStraK-Anlage entspricht, sondern nur darstellt, welche Energie von den energieaufwändigsten Aggregaten und Prozessen benötigt wurde, um im gewählten Versuchsmaßstab Methanol aus Biogas herzustellen. Die Berechnung von diesen Energieströmen basieren auf den Stoffströmen des Methanolsyntheserversuches bei 190°C, 22 bar und eine SV von 1,25 m³/(kg_{Kat}·h) (entspricht den Bedingungen aus dem Versuch mit der höchsten Methanolausbeute ohne zusätzlichen Wasserstoff). Die Ergebnisse dieser Analyse ergaben, dass von den energieaufwändigsten Aggregaten ca. 7,5 kW Leistung (Strom + Wärme) benötigt wurden, um Biogas zu Methanol unter diesen Versuchsbedingungen umzuwandeln. Es wurde auch festgestellt, dass die Erwärmung des Thermoöls

mit 3 kW bis zur Erreichung der notwendigen Reaktortemperatur ein weiterer energieaufwändiger Prozess der in der WaStraK-Anlage ist. Der o.g. hohe Leistungsbedarf war dem Versuchsmaßstab geschuldet und kann somit nicht auf eine Großanlage übertragen werden.

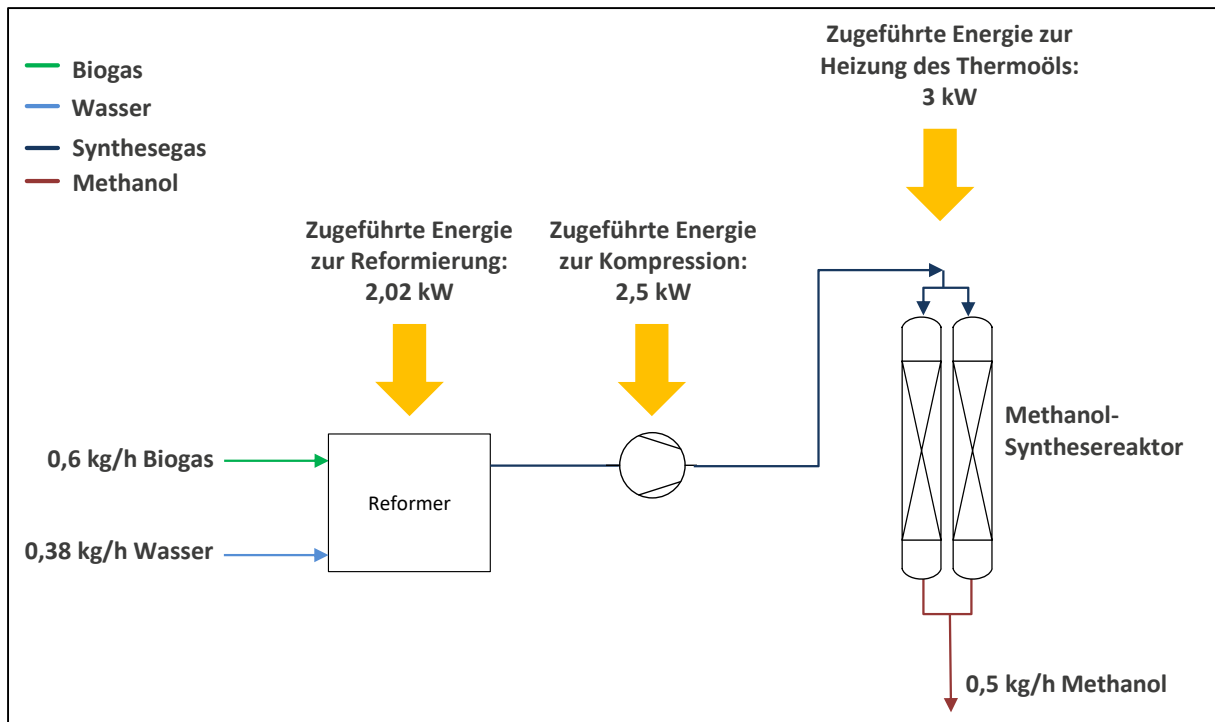


Abbildung 52: Darstellung der Prozessenergieströme der WaStraK-Anlage

Bei der Methanolproduktion wird Wärme freigesetzt, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Allerdings wurde bei der Methanolsynthese in der WaStraK-Anlage eine Heizung (Ölthermostat) benötigt, um die Reaktionstemperatur zunächst zu erreichen und auch dauerhaft im Bereich $> 190^{\circ}\text{C}$ zu halten. In Abbildung 52 ist erkennbar, dass das Erwärmen des Thermoöles bis zur Erreichung der Reaktionstemperatur die anteilig höchste Energie (3 kW) benötigte. Auch nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde noch nachgeheizt. Das weist darauf hin, dass die Wärmeverluste in der Anlage noch zu hoch waren, um diese Reaktion in diesem Maßstab mit der selbst produzierten Reaktionswärme zu versorgen. Als eine maßgebliche Ursache für die recht hohen thermischen Verluste ist die Aufhängung der Reaktoren mit nur geringer thermischer Entkopplung zum Traggerüst zu sehen. Hier waren lediglich 3 mm Korkplatten verbaut. Auch die sonstigen Halterungen und Schrauben führen zu starker Wärmeableitung.

Die Rohrleitungen transportierten trotz Isolierung viel Wärme zu kühleren Bauteilen und in die Umgebung, Ursache waren sicher die hohen Temperaturdifferenzen (200 bis 250°C) zwischen Medientemperatur und Umgebung. In größeren Anlagen lassen sich diese Verluste minimieren, da das Verhältnis der Oberfläche zu den durchgesetzten heißen Gasmassenströmen verringert ist.

Als Quintessenz kann beim gewählten Versuchsmaßstab festgehalten werden, dass insbesondere bei hohen Prozesstemperaturen eine thermische Optimierung nur mit sehr hohem Aufwand möglich ist und nur begrenzt Erfolg hat. Für eine großtechnische Umsetzung muss jedoch die thermische Optimierung ein wesentliches Ziel sein, um den Gesamtprozess wirtschaftlich gestalten zu können.

Bzgl. der elektrischen Leistungsaufnahme konnte ein geeignetes, jedoch sehr teures Gerät, welches auch die Oberwellen und sonstigen Nebenwirkungen der Frequenzumrichter (am Kompressor und der Gaszirkulationspumpe) herausfiltert, um belastbare Messergebnisse zu bekommen, aus Kostenbudgetgründen nicht installiert werden. Der Stromverbrauch der wesentlichsten Aggregate ließ sich somit nur anhand der Nennleistung und angenommener Gleichzeitigkeitsfaktoren abschätzen. Dies ist eine durchaus gängige Methode, z.B. auch bei Energieanalysen auf Kläranlagen, da dort vielfach nur ein einziger Sammelzähler vorhanden ist und man dennoch den Verbrauch der Einzelaggregate näherungsweise ermitteln muss.

Bei der WaStraK-Anlage blieb der Fokus zunächst auf dem Verdichter, da dieser die größte elektrische Leistung aufweist. Dessen installierte Leistung beträgt 4 kW, womit der Verdichter im Vergleich zu größeren Aggregate recht überdimensioniert war. Betrieben wurde der Verdichter nur bei 62% der maximalen Förderleistung. Somit ergibt sich eine abgeschätzte elektrische Leistungsaufnahme für dieses Aggregat von 2,5 kW. Für die Umsetzung in den technischen Maßstab ist hier ein entscheidender Ansatzpunkt zu sehen: ein zweistufiger Verdichter für die gewählte Verfahrenskombination und für einen max. Druck von etwas kleiner als 20 bar bzw. ein zweistufiger Verdichter und Druckreformierung als Kombination zur Minderung der Verdichtungsenergie. Insbesondere letzteres würde durch Reduzierung des zu verdichtenden Volumenstromes auf ca. ein Drittel eine ganz entscheidende Maßnahme zur Energiebedarfsminderung sein. In einer Großanlage entfallen zudem die Begleitheizungen, die im untersuchten Maßstab erforderlich waren.

Da die Verstromung von Biogas über dessen Verwertung in BHKWs erfolgt, könnte es von Interesse für den Anlagenbetreiber sein, wie viel Energie bei der Verbrennung von Methanol gewonnen werden kann. Aus diesem Grund wurde zunächst eine energetische Betrachtung der Synthese vorgenommen. Dazu wurde das thermische Energiepotential basierend auf den Heizwert des Produktes Methanol sowie der Zwischenprodukte (Synthesegas) im Vergleich zum Biogas gegenübergestellt (siehe Tabelle 21). Synthesegas kann als Brennstoff theoretisch ebenfalls in den BHKWs eingesetzt werden.

Tabelle 21: Potentiell gewinnbare Verbrennungsenergie der jeweiligen Stoffströme der WaStrak-Anlage für den Versuch bei 22 bar, 190°C und 1,25 m³/(kg_{Kat}·h)

	Molstrom [mol/h]	gewinnbare Energie durch Verbrennung (Heizwert) [MJ/h]	gewinnbare Energie durch Verbrennung [kW]
Feedgas (60 Vol.-% CH ₄ / 40 Vol.-% CO ₂)	15,47	7,43	2,06
Synthesegas	48,90	9,63	2,68
Methanol	16,27	10,37	2,88

Die Berechnung dieser Energieströme basiert auf den Stoffströmen des Methanolsyntheseversuches bei 190°C, 22 bar und eine SV von 1,25 m³/(kg_{Kat}·h). In Tabelle 21 ist zu erkennen, dass die durch thermische Umsetzung des Methanols (Verbrennung) potentiell lieferbare Wärmeleistung 2,88 kW beträgt und somit die größte thermische Leistung aus allen Stoffströmen darstellt. In dieser Zusammenstellung besitzt Biogas die niedrigste Verbrennungsenergie von 2,06 kW. Das bedeutet, dass die Umwandlung von Biogas zu Methanol ein wertvolleres Produkt hinsichtlich des Heizwertes bzw. des Energiepotentials erzeugt. Allerdings verbrauchen die genannten Aggregate der Anlage viel Energie, um die Umwandlung durchzuführen, was den energetischen Gewinn des Produktes Methanol im Rahmen des Versuchsmaßstabes wenig effizient macht.

Wenn jedoch die im Kapitel 10 erwähnten Optimierungsmaßnahmen durchgeführt würden (siehe Abbildung 53), erhöht sich die Methanolproduktion um ≈ 25% und gleichzeitig verringert sich der Energieverbrauch der Aggregate um ≈ 60%.

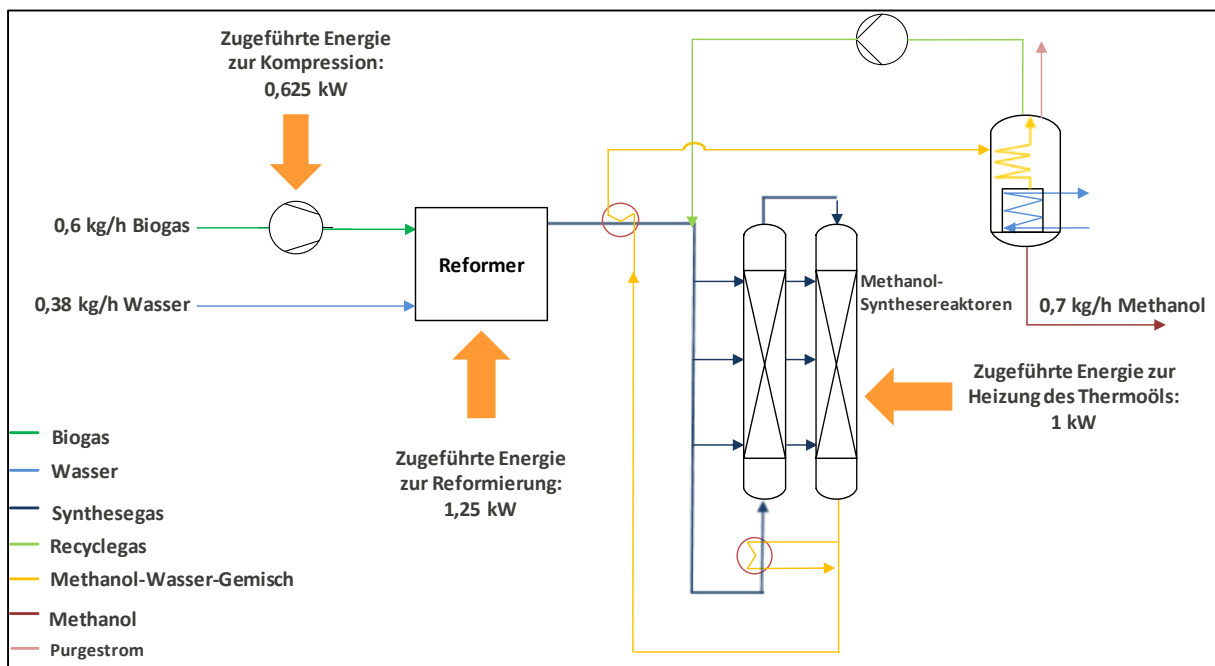


Abbildung 53: Darstellung der Prozessenergieverbräuche der WaStrak-Anlage nach Durchföhrung der Optimierungsmaßnahmen

Somit würde sich die Energie zur Kompression von 2,5 auf 0,625 kW, die zugeführte Energie zur Reformierung von 2,02 auf 1,25 kW und die zugeführte Energie zur Heizung des Thermoöls von 3 auf nur 1 kW verringern. Gleichzeitig würde sich die Methanolproduktion um 25% erhöhen und würde von 0,5 kg/h auf 0,675 kg/h steigen. Die erhöhte Methanolproduktion spiegelt sich bei der Energiegewinnung wieder. Ein höherer Massenstrom bedeutet eine höhere potentiell gewinnbare Verbrennungsenergie, wie in Tabelle 22 zu sehen ist.

Tabelle 22: Potentiell gewinnbare Verbrennungsenergie der jeweiligen Stoffströme der WaStraK Anlage mit erhöhter Methanolproduktion nach Durchführung aller Optimierungsmaßnahmen

	Molstrom [mol/h]	Produzierte Energie durch Verbrennung (Heizwert) [MJ/h]	Produzierte Energie durch Verbrennung [kW]
Feedgas (60% CH ₄ /40% CO ₂)	15,47	7,43	2,06
Synthesegas	48,90	9,63	2,68
Methanol	20,33	12,97	3,60

Durch die erhöhte Methanolproduktion würde eine Verbrennungsenergie von 3,6 kW gewinnbar sein, im Gegenzug der Energieaufwand der energieaufwändigsten Aggregate durch die Optimierungsmaßnahmen auf 2,875 kW sinken, was die Effizienz des Prozesses deutlich verbessert.

11.2 Erarbeitung von Richtwerten für den Einsatz der Methanolsynthese auf Kläranlagen

Die wichtigste Erkenntnis der WaStraK-Anlage zur Methanolsynthese aus Biogas ist, dass das konzipierte Verfahren sicher für den Einsatz auf Kläranlagen funktioniert. Da für die Reformierung des Biogases ein kommerzieller Reformier verwendet wurde, der sich in seiner Ausführung oder Betriebsweise nicht ändern lässt, wurden keine Optimierungsmaßnahmen dafür im Rahmen dieses Projektes entwickelt. Dementsprechend können keine Richtwerte für dessen Einsatz auf Kläranlagen entwickelt werden. Trotzdem würde eine Erhöhung des Biogasvolumenstromes zu einer Verbesserung des Verbrennungsvorganges im Reformier führen (siehe Abbildung 22 in Kapitel 8.1.). Der für die WaStraK-Anlage maximal zulässige Biogasvolumenstrom beträgt 2,5 m³/h, sodass ein Durchflussbereich zwischen 1 m³/h und 2,5 m³/h in Frage kommt.

Der Fokus für die Erstellung von Richtwerten für den Einsatz der Methanolsynthese auf Kläranlage wurde daher auf die Methanolsynthese gelegt. Ein wesentliches Ergebnis des Forschungsbetriebs ist die Feststellung der für die WaStraK-Anlage optimalen Reaktionsbedingungen in Bezug auf die Methanol-Ausbeute. Diese sind 190°C, 22 bar, 1,25 m³/(kg_{Kat}·h) und

die Einspeisung vom zusätzlichen Wasserstoff. Ebenfalls wurde festgestellt, dass eine Erhöhung des Druckes und der Gasgeschwindigkeit, sowie die Reihenschaltung der Methanolsynthesereaktoren zur Erhöhung der Methanol-Ausbeute führen.

In der folgenden Tabelle 23 wird die Wirkung der Erhöhung des Druckes, Gasgeschwindigkeit, die Reihenschaltung der Reaktoren und die Einspeisung vom zusätzlichen Wasserstoff auf die Methanol-Ausbeute quantifiziert. Diese basieren auf den Ergebnissen der Messreihen 7, 8, 9, und 10. In Tabelle 23 ist beispielsweise erkennbar, dass eine Erhöhung des Druckes von 20 bar auf 22 bar zu einem zwei-prozentigen Anstieg in der Methanol-Ausbeute führt.

Die prozentualen Erhöhungen der Methanol-Ausbeute aufgrund der Parameteränderung werden als Grundlage für die Ermittlung von orientierenden Richtwerten zum Einsatz der Methanolsynthese auf Kläranlagen herangezogen. Es wird angenommen, dass alle Parameteränderungen gemäß Tabelle 23 zu einer linearer Erhöhung der Methanol-Ausbeute und weitere Erhöhungen der Parameter zu einem proportionalen Anstieg in der Methanol-Ausbeute führen.

Tabelle 23: Wirkung der Änderung der Betriebsbedingungen auf die Methanol-Ausbeute für Messreihen 7, 8, 9 und 10

Parameter	Parametererhöhung	Parametererhöhung in %	Erhöhung der MeOH-Ausbeute in %
Druck	20 bar → 22 bar	10	2
Raumgeschwindigkeit	1 m ³ /(kg _{Kat} ·h) → 1,25 m ³ /(kg _{Kat} ·h)	25	8,2
H₂-Anteil im Synthesegas (bei 250°C)	65 Vol.-% → 80 Vol.-%	25	13,3
Reihenschaltung			35

Für die Errichtung einer Methanolsyntheseanlage gemäß dem WaStraK-Konzept auf Kläranlagen wurden die in Tabelle 24 angegebenen Reaktionsbedingungen gewählt. Bei der Wahl dieser Reaktionsbedingungen wurde einen besonderen Wert auf die einfache Realisierung im Hinblick auf die Betriebssicherheit gelegt, was den Druck von 30 bar und die Raumgeschwindigkeit von 4 m³/(kg_{Kat}·h) erklärt. Da die höchste Methanol-Ausbeute bei 190°C erreicht wurde, wurde diese Temperatur für den Einsatz der WaStraK-Anlage auf einer Kläranlage gewählt. Ebenfalls ist in Tabelle 24 den zugehörigen Anstieg der Methanol-Ausbeute aufgrund der Parametererhöhung angegeben.

Tabelle 24: Gewählte Reaktionsbedingungen für den Einsatz der WaStraK-Anlage auf anderen Kläranlagen

Parameter	Parametererhöhung	Parameter-erhöhung in %	Erhöhung der Methanolausbeute in %
Druck	22 bar → 30 bar	36	7
Temperatur	190°C		
Raumgeschwindigkeit	1,25 m ³ /(kg _{Kat} ·h) → 4 m ³ /(kg _{Kat} ·h)	220	70
H₂-Anteil im Synthesegas	65 Vol.-% → 80 Vol.-%	25	13,3
Reihenschaltung			35
Resultierende Methanol-Ausbeute	4,60 mol _{MeOH} /(kg _{Kat} ·h)		

Die Methanol-Ausbeute, die aus den gewählten Reaktionsbedingungen resultiert, summiert sich aus den jeweiligen, parameterbezogenen, linear angenommenen Erhöhungsraten auf 4,60 mol_{MeOH}/(kg_{Kat}·h). Dieser Wert entspricht mehr als einer Verdoppelung des ursprünglichen Wertes (Messreihe 10) von 2 mol_{MeOH}/(kg_{Kat}·h). Somit ergeben sich die in der folgenden Tabelle 25 stehenden Richtwerten für die Errichtung einer Methanolsynthese Anlage auf einer Kläranlage.

Tabelle 25: Richtwerte für den Einsatz der Methanolsynthese auf einer Kläranlage

Durchfluss Biogas	Druck	Temperatur	Raum-Geschwindigkeit	H ₂ -Anteil im Synthesegas
1 – 2,5 m ³ /h	30 bar	190°C	4 m ³ /(kg _{Kat} ·h)	75 – 80 Vol.-%

11.3 Integration in den Kläranlagenprozess

Um den Prozess im kleineren Maßstab auch wirtschaftlich interessant zu machen, müssen die besonderen Gegebenheiten auf Kläranlagen Berücksichtigung finden. Dies betrifft die unterschiedliche und schwankende Verfügbarkeit des Rohstoffes und Energieträgers Biogas sowie die schwankende Energienachfrage auf der Kläranlage selbst. Die Integration einer Methanolsynthese in den KA-Prozess ist elementar an das Biogassystem gekoppelt und muss sinnvoll an das BHKW bzw. die Abwärmeschiene angebunden sein (siehe Abbildung 54). Zudem ist dies sinnvoll, wenn die KA über eigene signifikante Kapazitäten zur Erzeugung von Elektrizität aus weiteren erneuerbaren Quellen wie PV und/oder Wind verfügt oder sich tariflich vorteilhaft an solche externen erneuerbaren Quellen anschließen kann.

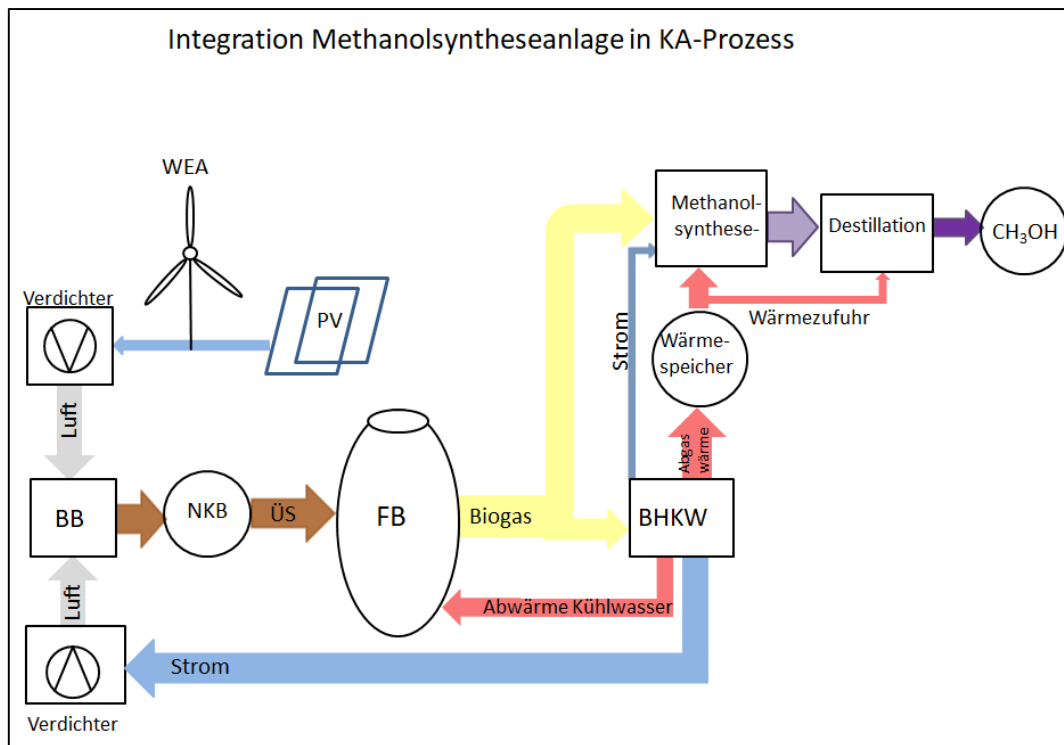


Abbildung 54: Integration einer Methanolsynthese in den KA-Prozess und in das Energiesystem einer KA

Die Auskopplung der höher temperierten Abwärme zur Methanolsyntheseanlage sollte über einen Thermoölkreislauf erfolgen, um die Abgaswärme auf möglichst hohem Temperaturniveau (250 – 300°C) abnehmen zu können. Die Hochtemperaturabwärme aus dem Abgas des BHKW würde die Sicherung der notwendigen Reaktionstemperatur insbesondere zum Aufheizen des Methanolsynthesereaktors ermöglichen. Zudem wären eine Vorwärmung der Inputgase des Reformers sowie die Einspeisung des VE-Wassers als Dampf möglich. Damit könnte die Reformierung um mindestens 10%-Punkte (Aussage Reformerhersteller), wahrscheinlich eher um 15- bis 20%-Punkte günstiger zu betreiben sein. D.h. der Brenngasverbrauch für die Reformierung könnte signifikant verringert werden.

Eine Einbindung der Abgasabwärme über ein Druckwassersystem (16 bar, dann ca. 120°C möglich) ist auch denkbar, würde dann aber nur die Destillation antreiben können.

Ein Wärmespeicher könnte dazu beitragen, Hochtemperaturwärme aus den Betriebszeiten des BHKW zwischen zu speichern, in denen das BHKW auf hoher Last fährt, z.B. an windstillen, sehr kalten sowie an Regentagen und / oder an Tagen, an denen nur eine geringe Wärmeabnahme auf der KA selbst erfolgt. Als Größe für den Speicher wäre näherungsweise eine Tagesabwärmemenge denkbar.

Die Methanolanlage ist stromseitig mit der KA verbunden. Nach erster Hochrechnung würde bei Einsatz der Druckreformierung, dem Betrieb der Anlage mit moderaten Systemdrücken (15 bis < 20 bar) und beim Einsatz größerer Aggregate im Vergleich zur WaStraK-Anlage die spezifische Verdichtungsenergie für das Inputgas bei einem Viertel des in den Untersuchun-

gen ermittelten spezifischen Wertes von $0,8 \text{ kWh/m}^3$ Feedgas liegen. Dazu kommt die signifikante Reduzierung durch den auf ca. $1/3$ reduzierten Gasstrom, da das Gas vor der Volumenvergrößerung im Reformier verdichtet würde. Der Einsparung an Verdichtungsenergie bei Verwendung so niedriger Drücke in der Synthese steht jedoch der Nachteil der geringeren Methanolausbeute/kg_{Kat} entgegen.

Stehen eine Minimierung des Reaktorvolumens, der notwendigen Katalysatormenge und somit der Investitionskosten im Fokus, muss mit Drücken von ca. 30 bar gearbeitet werden. Dies erfordert einen mindestens dreistufigen Verdichter und einen für diesen Druck ausgelegten Reformier.

Die Betriebsweise der Methanolsyntheseanlage würde sich damit so gestalten, dass an Tagen / Zeiten mit hohem EE-Aufkommen die Methanolanlage zuschaltet, einen Teil des Biogases aus dem Biogassystem der KA entnimmt (20 bis 50%) und gleichzeitig Wärme aus dem Speicher für die Vorwärmprozesse/Verdampfung der Synthese und Produktdestillation verwendet. Das im Teillastbetrieb laufende BHKW speist Wärme nach. Somit könnte wesentlich mehr der anfallenden Biogasenergie im Vergleich zum üblichen Betrieb des BHKW im Grundlastmodus verwertet werden, bei dem in solchen Zeiten „Überschusswärme“ und „Überschussstrom“ erzeugt wird. Zudem wird hier ein speicherbarer Energieträger mit fast universeller Einsetzbarkeit erzeugt. Für den unmittelbaren Einsatz im Abwasserbetrieb wäre die Verwendung als Ergänzungskraftstoff für diverse Benzinmotoren von betrieblichen Einsatzfahrzeugen denkbar.

Eine Fortschreibung der Defizitanalyse aus Band I der Phase I mit den Optimierungspotentialen und dem Handlungsbedarf zur grundsätzlichen Implementierung der H₂-Technologie auf Kläranlagen in NRW ist in Anhang 2 aufgeführt.

12 Erarbeitung von wirtschaftlichen Bewertungskriterien

12.1 Einleitung

Die WaStraK-Pilotanlage zur Umwandlung von Methanol aus Faulgas wird als grundsätzliches Verfahren im Folgenden in ihrer Wirtschaftlichkeit überprüft. Hierzu wird das vereinfachte Verfahren der Kostenvergleichsrechnung nach LAWA (Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) [LAWA, 2012] angewendet. Der kalkulatorische Zins wird in Anlehnung an LAWA wie folgt angenommen:

Kalkulatorischer Zins nach LAWA: **3,0%**

Die zu betrachtenden Periodendauern entsprechenden Abschreibungszeiträumen der Emshergenossenschaft für die Maschinenteknik. Da eine zu detaillierte Betrachtung hinsichtlich jeder einzelnen Aggregate und der zugehörigen Vorgabe der Abschreibungsdauern nicht zielführend gewesen wäre, wird die Abschreibungsdauer vereinfacht wie folgt angenommen:

Kalk. Abschreibungsdauer, Maschinenteknik **15 Jahre**

Für die Kosten für Wartung, Reparatur und zusätzlichem Personalbedarf werden erfahrungsgemäß 2% als Pauschale der Investitionskosten angesetzt. Dies gilt auch für zusätzliche Versicherungen oder Bescheinigungen. Die Betriebsmittel werden mit 0,5% etwas niedriger angesetzt, da für die Anlage überwiegend nur Wasser benötigt wird und keine dauerhaft weiteren Zuschlagsstoffe.

Methanol ist im Vergleich zu Gas als flüssigem Brennstoff gut lager- und transportierbar und bietet dadurch besondere Vorteile für die energetische Speicherung. Erstes Ziel der Untersuchung und der Produktion von Methanol ist eine Zwischenspeicherung in Zeiten der Überproduktion von Faulgas, welche andernfalls bei nicht ausreichender Speicherzeit oder Verwendungsmöglichkeiten nach dem aktuellen Stand der Technik abgefackelt werden würden. Andererseits können auch Schwankungen des Energiebedarfs in Spitzenzeiten durch die Reaktivierung des gespeicherten Methanols ausgeglichen werden, welche ansonsten durch die mittlere Faulgasentstehung nicht gedeckt wären. Aus Sicht der Sektorenkopplung über den Bereich der Kläranlagen hinaus wäre mit dem Methanol auch ein Beitrag für die Mobilität gegeben.

Aufgrund von nicht gezählten Betriebsstunden sowie fehlenden Stromzählern, konnten die Auslastung sowie der Energieverbrauch nicht exakt beziffert werden. Die installierte Leistung der Pilotanlage beträgt im Maximum 19,4 kW, sofern alle Komponenten gleichzeitig betrieben werden würden. Unter Berücksichtigung abgeschätzter Gleichzeitigkeitsfaktoren ergab sich eine Leistung von ca. 11,8 kW (siehe Tabelle 26).

Tabelle 26: Installierte Leistung der WaStraK-Pilotanlage

Gerät	Instal- lierte elektr. Leistung [kW]	Gleichzeitig- keitsfaktor eff. bezogener Leistungsan- teil	Abschät- zung bezo- gene elektr. Leistung [kW]
Gaswarnanlage	0,05	1	0,05
Lüfter Container (VEN001)	0,05	1	0,05
Lüfter Container (VEN002)	0,15	0,01	0,00
Beleuchtung Anlage innen	0,23	1	0,23
Raumheizung Anlage (Container)	1,84	0,5	0,92
Druckluftkompressor	0,75	0,1	0,08
Ölthermostat /Heizungspumpe bei Großan- lage	4,5	0,7	3,15
Begleitheizung E115	0,768	0,5	0,38
Begleitheizung E800	0,529	0,5	0,26
Begleitheizung E801	0,375	0,5	0,19
Begleitheizung E130	1,555	0,5	0,78
Begleitheizung E120	1,555	0,5	0,78
Kühlwasserumwälzpumpe	0,045	1	0,05
Gaschromatograph	2,3	0,8	1,84
Reformer (elektrisch)	0,65	0,8	0,52
Verbrennungsluftventilator	0,004	1	0,00
Reformer Wasserpumpe	0,0058	1	0,01
Verdichter	4	0,63	2,5
Summe	19,4		11,8

Die erzeugte Menge Methanol derzeit beträgt pro Stunde 675 g. Die im Rahmen der Umwandlung von Faulgas anfallenden Verluste können zum bisherigen Stand noch nicht exakt beziffert werden. Das erzeugte Methanol besitzt einen Heizwert von 4,37 kWh/L. Der zum Vergleich und zur Kompensation betrachtete Benzinkraftstoff besitzt einen Heizwert von 8,77 kWh/L und weist somit einen doppelt so hohen Energiegehalt auf. Für die Herstellung einer Vergleichbarkeit wird von einem gegenwärtigen Benzinpreis von 1,50 €/L ausgegangen.

Die durchgeführten Betriebszeiten pro Versuchslauf variierten in der Regel zwischen drei und vier Stunden. Ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage konnte aus den in den vorherigen Kapiteln genannten Gründen nicht praktiziert werden.

Es ist im Rahmen der vorhandenen WaStraK-Anlage nicht zielführend, die angewendeten Dimensionierungsgrößen als Grundlagen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung anzusetzen, da

es sich um eine individuell hergestellte Anlage mit spezifisch sehr hohen Investitionskosten und Betriebskosten handelt, die nicht mit einer großtechnischen Anlage verglichen werden können. Dies bezieht sich auch auf die relativ aufwendige Mess- und Regelungstechnik, deren Kosten sich bei größeren Anlagen nicht wesentlich vergrößern. Vielmehr ist daher eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Sinne einer angepassten Skalierung auf eine serienfertige Anlagenkonfiguration mit einem höherem Output anzusetzen, um Aussagen für eine zukünftige Anwendung im Bereich der Kläranlagen darzustellen.

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird für das IST-Szenario mit einer Ertragssteigerung mit dem Faktor 100 der Pilotanlage und unter Berücksichtigung weiterer Optimierungen ohne eine Erhöhung der installierten Leistung mit einem Faktor 200 ausgegangen, um einen Produktionsausbeute im technisch wirtschaftlichen Maßstab anzusetzen. Die dazu benötigte installierte Leistung wird dann mit über die verschiedenen Anlagenteilen mit dem Faktor 100 bzw. angepassten Faktoren je nach Anlagenteile hochgerechnet und ist in Tabelle 27 mit 108 kW ersichtlich.

Tabelle 27: Hochrechnung der installierten Leistung auf eine großtechnische Anlage

Gerät	Installierte elektr. Leistung [kW]	Abschätzung bezogene elektr. Leistung [kW]	Faktor	Abschätzung bezogene elektr. Leistung Großanlage [kW]
Gaswarnanlage	0,05	0,05	10,0	0,5
Lüfter Container (VEN001)	0,05	0,05	100,0	5,0
Lüfter Container (VEN002)	0,15	0,00	100,0	0,2
Beleuchtung Anlage innen	0,23	0,23	10,0	2,3
Raumheizung Anlage (Container)	1,84	0,92	100,0	0,0
Druckluftkompressor	0,75	0,08	100,0	7,5
Ölthermostat/Heizungspumpe Großanlage	4,5	3,15	2,5	7,9
Begleitheizung E115	0,768	0,38		0,0
Begleitheizung E800	0,529	0,26		0,0
Begleitheizung E801	0,375	0,19		0,0
Begleitheizung E130	1,555	0,78		0,0
Begleitheizung E120	1,555	0,78		0,0
Kühlwasserumwälzpumpe	0,045	0,05	100,0	4,5
Gaschromatograph	2,3	1,84	2,0	3,7
Reformer (elektrisch)	0,65	0,52	25,0	13,0
Verbrennungsluftventilator	0,004	0,00	100,0	0,4
Reformer Wasserpumpe	0,0058	0,01	100,0	0,6
Verdichter	4	2,5		62,5
Summe	19,4	11,8		108,0

12.2 Aufstellung der Kosten

12.2.1 Szenario 1

Im Rahmen der Analyse werden zwei Szenarien betrachtet, welche eine Anpassung der WaStraK-Anlage an zukünftig realistisch ausführbare Anlagen hinsichtlich Größe und Output darstellt. In Szenario 1 werden mit variablem Anlagenoutput die Fälle IST und OPTIMIERT gegenübergestellt. Die Fallunterscheidung findet alleinig in Form des Ertragsparameters statt. Dieser ist durch die beschriebenen technische Prozess- sowie spezifische Anlagenoptimierungen zu erreichen. In Tabelle 28 erfolgt eine detaillierte Darstellung der Eingangsgrößen.

Tabelle 28: Aufstellung der Eingangsgrößen (Faktoren nach LAWA berechnet)

		IST	OPTIMIERT
Faktor Abzinsung		0,64186	0,64186
Faktor Aufzinsung		11,9379	11,9379
Stromkosten	[€/kWh]	0,173	0,173
Betriebsstunden	[h/a]	2.920	2.920
installierte Leistung	[kW]	108	108
Faktor Ertrag		100	200
Methanolertrag	[kg/h]	68	135

Die Investitionskosten für eine solche Anlage werden auf circa 7.400.000 Euro geschätzt. Grundlage dafür sind die bekannten Investitionskosten der Pilotanlage mit einem Erhöhungsfaktor für die Anlagenkomponenten, die EMSR-Technik und dem Engineering inklusive der Umlagen. Die Kosten wurden basierend auf einem höheren Methanolertrag und Erfahrungswerte der Erhöhungsfaktoren entsprechend hochskaliert (siehe Tabelle 29).

Tabelle 29: Skalierung der Investitionskosten für eine großtechnische Anlage

	Pilotanlage	Faktor	Großtechnische Anlage
Anlagenkomponenten	235.800,00	30	7.074.000,00 €
EMSR	68.100,00	2	136.200,00 €
Engineering + Umlagen	36.260,00	5	181.300,00 €
Investitionskosten Gesamt	444.520,00		7.391.500,00 €

Die Personalkosten (1 Anlagenfahrer) werden mit 40.000 Euro pro Jahr veranschlagt, um die Anlage dauerhaft zu betreiben. Des Weiteren fließen in die Jahresbetriebskosten, welche in Tabelle 29 dargestellt werden, die bereits genannten Kenngrößen für die Finanzierung und Abschreibung nach LAWA sowie Stromkosten ein.

IST und OPTIMIERT Szenarien unterscheiden sich zum einen in den unterschiedlichen Methanolerträgen und zum anderen in den Betriebskosten, da durch eine verbesserte Methanolausbeute auch die Menge des eingesetzten Gases erhöht wird (IST 10%, OPTIMIERT

20%). Ziel dieser unterschiedlichen Betrachtung der zwei Szenarien ist die Darstellung wie sich die Wirtschaftlichkeit durch Optimierungen in Relation verändert. Damit lässt sich zeigen, ob die Anlage bei größeren Erträgen in den Bereich einer Wirtschaftlichkeit kommt oder unter veränderbaren Randbedingungen keine wesentliche Tendenz dazu aufzeigt (siehe Tabelle 30

Tabelle 30: Aufstellung der Jahresbetriebskosten (Szenario 1)

).

Tabelle 30: Aufstellung der Jahresbetriebskosten (Szenario 1)

		IST	OPTIMIERT
Investition	[€]	7.400.000	7.400.000
Betriebskosten	[€/a]	203.500	222.000
Stromkosten	[€/a]	43.646	43.646
Personal	[€/a]	40.000	40.000
kalkulatorischer Zins	[%]	3	3
Abschreibungsdauer	[a]	15	15
Summe Jahreskosten	[€/a]	545.179	559.902

Die jährlich produzierte Menge Methanol sowie der Gegenwert (1,50 €/L, jedoch halber Heizwert) in Bezug auf Benzinkraftstoff als Vergleichsgröße wird in Tabelle 31 für die verschiedenen Fallbetrachtungen gegenübergestellt.

Tabelle 31: Aufstellung des Jahresnutzens (Szenario 1)

		IST	OPTIMIERT
Methanol Ertrag	[L/a]	249.494	498.987
Energiekosten Benzin	[€/l]	1,5	1,5
Gegenwert Methanol	[€/a]	187.120	374.241

In der folgenden Tabelle 32 stellt sich abschließend in Bezug auf Investitionen sowie dem Ertrag jeweils ein Faktor ein, welcher die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der einzelnen Varianten darstellt. Es ist zu erkennen, dass derzeit mit den vorhandenen Kosten und dem Ertragswert eine Wirtschaftlichkeit unter den Randbedingungen nicht gegeben ist. Dies liegt auch besonders an den geringen Betriebsstunden, da die Anlage nur bei Spitzenlasten betrieben wird. Daher ist auch eine Erhöhung der Betriebsstunden zu betrachten.

Tabelle 32: Vergleich des Kosten-Nutzen (Szenario 1)

		IST	OPTIMIERT
Investition	[€]	7.400.000	7.400.000
Jahreskosten	[€/a]	545.179	559.902
Gegenwert Methanol	[€/a]	187.120	374.241
Kosten-Nutzen-Faktor	[-]	2,9	1,5

12.2.2 Szenario 2

Als zweites Szenario wird zwischen einem Betrieb in Grundlast oder Spitzenlast unterschieden. Als Spitzenlast wird das Abfangen von Produktionspeaks aus erneuerbaren Energien in Zeiten der Überproduktion von Strom verstanden. Grundlage für den Variantenvergleich stellt die zuvor in Szenario 1 erstellte OPTIMIERT-Betrachtung dar. Die entsprechenden Eingangsdaten werden in Tabelle 33 dargelegt. Im Rahmen des Grundlastbetriebs wird von einer ganzjährigen Betriebszeit von 8.760 h ausgegangen. Die Spitzenlast kann mit einem Drittel der Jahresbetriebsstunden angesetzt werden.

Tabelle 33: Aufstellung der Eingangsgrößen (Szenario 2) (Faktoren nach LAWA)

		Grundlast	Spitzenlast
Faktor Abzinsung	[-]	0,64186	0,64186
Faktor Aufzinsung	[-]	11,9379	11,9379
Stromkosten	[€/kWh]	0,173	0
Betriebsstunden	[h/a]	8.760	2.920
installierte Leistung	[kW]	108	108
Methanolertrag	[kg/h]	152	152

Die für die Grundlast benötigte elektrische Energie wird wie in Szenario 1, basierend auf den Stromkosten der Emschergenossenschaft kalkuliert. Für den Betrieb der Methanolsynthese wird in der Spitzenlast nur der Bezug von überschüssiger Energie berücksichtigt, daher entstehen in diesem Fall keine zusätzlichen Energiekosten für die Anlage. Die Betrachtung von Spitzen wird auch für den Fall der Grundlast vorgenommen, indem diese im Rahmen des Energieverbrauchs abgezogen werden. Alle weiteren Daten hinsichtlich Finanzierung, Abschreibung und Personal bleiben unverändert (siehe dazu Tabelle 34).

Tabelle 34: Aufstellung der Jahresbetriebskosten (Szenario 2)

		Grundlast	Spitzenlast
Investition	[€]	7.400.000	7.400.000
Betriebskosten	[€/a]	185.000	185.000
Stromkosten	[€/a]	87.292	0
Personal	[€/a]	40.000	40.000
kalkulatorischer Zins	[%]	3	3
Abschreibungsdauer	[a]	15	15
Summe Jahreskosten	[€/a]	565.191	495.719

Die jährlich produzierte Menge Methanol sowie der Gegenwert in Bezug auf Benzin als Vergleichsgröße wird in Tabelle 35 für die beiden Fallbetrachtungen gegenübergestellt.

Tabelle 35: Aufstellung des Jahresnutzens (Szenario 2)

		Grundlast	Spitzenlast
Methanol Ertrag	[L/a]	1.685.468	561.823
Energiekosten Benzin	[€/l]	1,5	1,5
Gegenwert Methanol	[€/a]	1.264.101	421.367

In der folgenden Tabelle 36 stellt sich abschließend in Bezug auf Investitionen sowie dem Ertrag jeweils ein Faktor ein, welcher die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Varianten beschreibt.

Tabelle 36: Vergleich des Kosten-Nutzen (Szenario 2)

		Grundlast	Spitzenlast
Investition	[€]	7.400.000	7.400.000
Jahreskosten	[€/a]	565.191	495.719
Gegenwert Methanol	[€/a]	1.264.101	421.367
Kosten-Nutzen-Faktor	[-]	0,4	1,2

12.3 Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsabschätzung

Bei der WaStraK-Pilotanlage wurde der Fokus nach wie vor auf forschungsbezogene Gesichtspunkte gelegt. Es handelt sich bei der Anlage um ein Pilotprojekt und stellt somit eine Pilotfunktion auf dem Gebiet der Methanolherstellung aus Faulgas dar. In diesem Zusammenhang ist die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dieser Versuchsanlage unter einem etwas anderen Blickwinkel zu führen, als es für bewährte, großskalige und durchoptimiert arbeitende Industrieanlagen der Fall wäre. Die Machbarkeit der Methanolherstellung aus Faulgas ist unter den gegebenen Randbedingungen nachgewiesen, auch wenn sich bisher der Betriebsablauf/die Synthese noch nicht im Optimum bewegt. Diese gewonnenen Erkenntnisse stellen jedoch einen elementaren Ansatzpunkt für Verbesserungen an künftigen Anlagen dar.

Durch eine entsprechende Skalierung lässt sich eine realitätsnahe Anlagenkonfiguration schaffen, welche unter den dargestellten Rahmenbedingungen in ihrem Nutzen einen ausreichenden Anreiz zur Verwirklichung von entsprechend dimensionierten Anlagen im technischen Maßstab aufweist.

Auf Grundlage der Erkenntnisse aus der WaStraK-Anlage wurde in zwei Szenarien die Umsetzung für eine industrielle Herstellung von Methanol ausgearbeitet. Für die Varianten im Szenario 1 stellen sich selbst bei einer Hochskalierung in dem durchgeführten Umfang eine nicht oder nur bedingt ausreichende Bilanz auf. Eine zusammenfassende Gegenüberstellung über die aufzuwendenden Kosten und die zu erwartenden Erlöse der jeweiligen Varianten erfolgt in Abbildung 55.

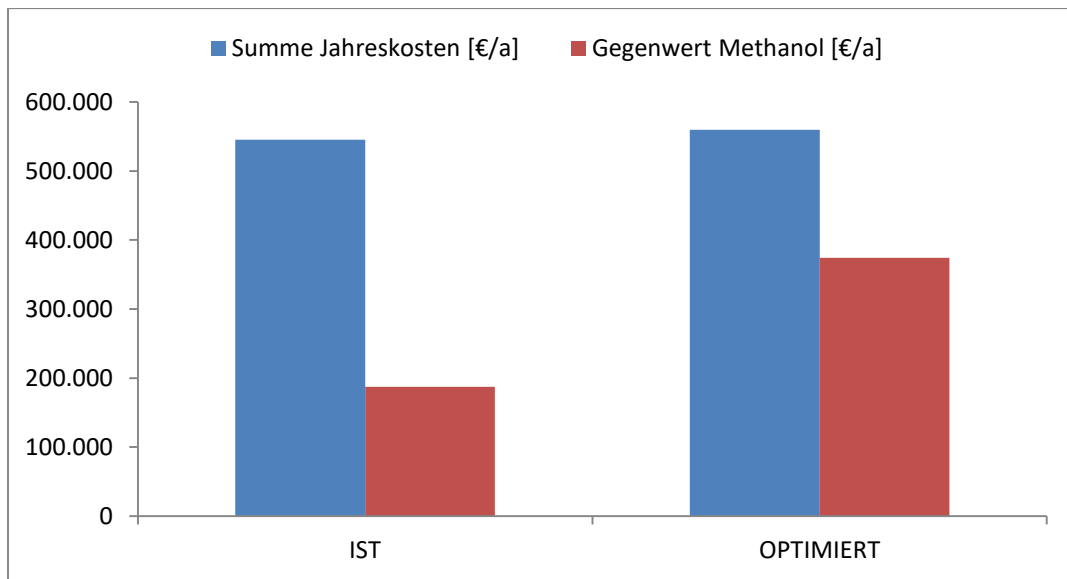


Abbildung 55: Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 1)

Wird jedoch zusätzlich eine Sensitivitätsanalyse (Abbildung 56) unter Annahme einer steigenden Preiserhöhung (4% pro Jahr) für Kraftstoffe und damit einem erhöhten Gegenwert des Methanols durchgeführt, so zeigt sich, dass bei einem Preis von 2,2 €/L eine solche Anlage wirtschaftlich betrieben werden kann.

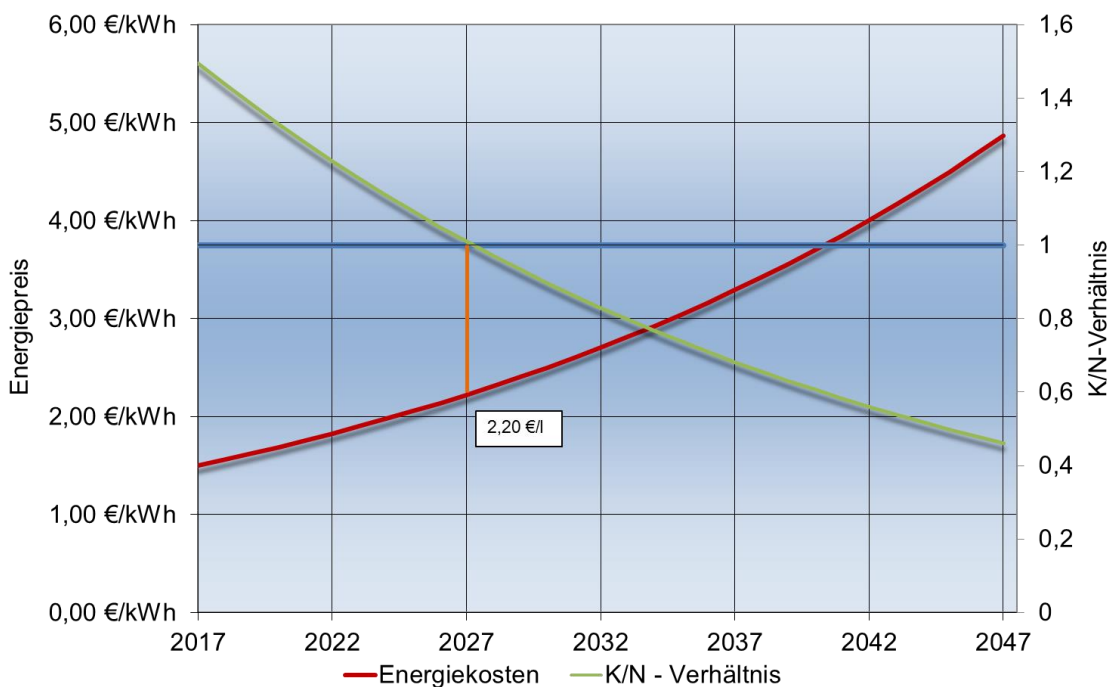


Abbildung 56: Sensitivitätsanalyse Energiekostensteigerung

Ein weitestgehend wirtschaftlicher Prozessablauf zeigt sich in den untersuchten Fällen des Anlagenbetriebs für das Szenario 2.

Aber auch im Fall des reinen Spitzenlastbetriebs stellt sich unter den vorgestellten Rahmenbedingungen eine weitergehende Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ein. Wie in Abbildung

57 erkenntlich, wurde für den Fall gleicher Betriebsstunden wie in Szenario 1 bereits ein Kosten-Nutzen-Faktor von ca. 1,2 ermittelt, welcher allein durch den Wegfall der Energiekosten und auf das Zurückgreifen auf Energieüberschüsse aus erneuerbaren Energien zu erzielen ist. Ein wirtschaftliches Resultat ist abschließend nur für den ganzjährigen Grundlastbetrieb zu verzeichnen, welches jedoch erstmal nicht hinter dem Grundgedanken des Projektes steht. Durch eine Anpassung der Betriebsstunden auf Dauerbetrieb kann bei gleichzeitiger Nutzung von Spitzen, welche einem Drittel der Jahresbetriebsstunden entsprechen, der Stromverbrauch mit einhergehender Erhöhung des Anlagenoutputs gesenkt werden. Wie in Abbildung 57 erkenntlich wird, übersteigt der finanzielle Nutzen in dieser Variante in Szenario 2 die aufgewendeten Kosten bei einem größtmöglichen Methanolertrag.

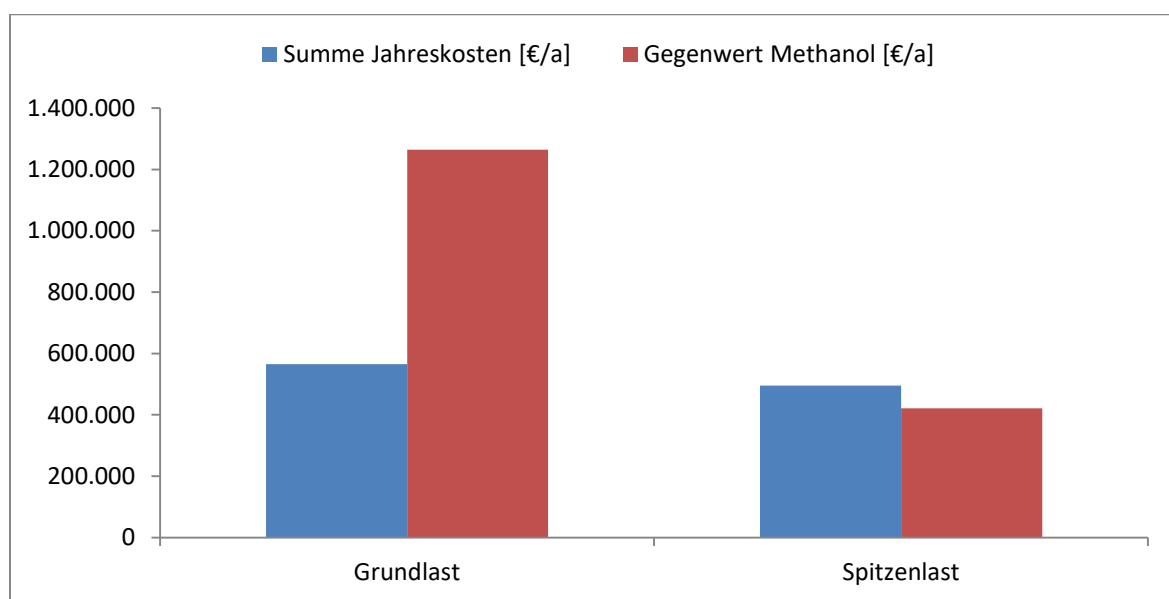


Abbildung 57: Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 2)

13 Literatur

- Asinger, F. (1986): Methanol – Energie und Rohstoff. Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- ASR A1.3 (02.2013). *baua.de*. Von Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/ASR/ASR-A1-3.html> abgerufen
- BauO, N. (21. 11 2018). *recht.nrw.de*. Von Bauordnung für das Land Nordrhein-Westfalen - Landesbauordnung: https://recht.nrw.de/lmi/owa/br_text_anzeigen?v_id=5820031106092333838 abgerufen
- BImSchV. (31. 05. 2017). *umwelt-online*. Von Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen: https://www.umwelt-online.de/regelwerk/luft/bimschg/vo/4bv_ges.htm abgerufen
- Bukhtiyarova, M., Lunkenbein, T., Kähler, K., & Schlögl, R. (2017): Methanol synthesis from industrial CO₂ sources: a contribution to chemical energy conversion. *Catalysis Letters*, 147(2), 416-427
- DIN 277 – 1: 2016-01, Grundflächen und Rauminhalte im Bauwesen - Teil 1: Hochbau
- Felder, R. M., & Rousseau, R. W. (1986): Elementary principles of chemical processes. Limusa Wiley Verlag.
- Froböse, K. (2016): Aufbau und Inbetriebnahme einer halbtechnischen Versuchsanlage zur Methanolsynthese aus Biogas. RWTH, Aachen
- Henkel, T.A. (2011): Modellierung von Reaktion und Stofftransport in geformten Katalysatoren am Beispiel der Methanolsynthese. Technische Universität München
- Jeon, J.K., Lee, G.H., Lim, J.W., Park, S.H., Gu, J.H., Kim, S.C., Dong, J.I., Park, Y.K. (2014): Methanol Synthesis from Syngas Produced via Gasification of Municipal Solid Waste. *Current Nanoscience* 2014, 10, 78-80 Glossar
- Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H. (2009): Energie aus Biogas. Springer Verlag, Berlin
- Karelovic, A., & Ruiz, P. (2015): The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 869-881.
- Kolbitsch, P., Pfeifer, C., Hofbauer, H. (2007): Catalytic steam reforming of modeled biogas. *Fuel* (2008); 701 – 706
- Kung, H. H., Liu, G., & Willcox, D. (1984): The Effect of CO₂ and H₂O in the Methanol Synthesis Reaction on Cu-Zn-O.

- Kunkes, E., & Behrens, M. (2012): Chemical Energy Storage. 5.5 Methanol Chemistry. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
- LANUV. (03. 12. 2018). *www.lanuv.nrw.de*. Von https://igsvtu.lanuv.nrw.de/vtu/doc.app?P_VTU_SYSID=002-31&DATEI=7/dokus/70102.pdf abgerufen
- LAWA. (07 2012). *lawa.de*. Von KVR Leitlinien: http://www.lawa.de/documents/KVR_Leitlinien_2012_fb3.pdf abgerufen
- Lee, J.S., Han, S.H., Kim, H.G., Lee, K.H., Kim, Y.G. (2000): Effects of Space Velocity on Methanol Synthesis from CO₂/CO/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. Korean J.Chem.Eng. 2000, 17(3), 332-336
- LG, I. (21. 11. 2018). *recht.nrw.de*. Von Landschaftsgesetz: https://recht.nrw.de/lmi/owa/br_text_anzeigen?v_id=1120050120105539311 abgerufen
- Li, C. L., Fu, Y. L., Bian, G. Z., Xie, Y. N., Hu, T. D., & Zhang, J. (2004): Effect of Steam in CO₂ Reforming of CH₄ over a Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst. Kinetics and catalysis, 45(5), 679-683.
- LWG, I. (21. 11. 2018). *recht.nrw.de*. Von Landeswassergesetz: https://recht.nrw.de/lmi/owa/br_bes_detail?sg=0&menu=1&bes_id=3766&anw_nr=2&aufgehoben=N&det_id=366636 abgerufen
- Mendez, N. (2018): Mathematische Modellierung der Methanolsynthese aus Biogas an einem Kläranlagenstandort. RWTH, Aachen
- Mortimer, C. E., Müller, U. (2010): Chemie. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart
- Olah, G., Goeppert, A., Prakash, S. (2006): Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Rollman, G., (2016). Kirchner & Tochter GmbH. Abgerufen am 16.10.2018 von http://typo3.p115558.mittwaldserver.info/fileadmin/kirchnerundtochter/physikalische_grundlagen/korrekturfaktorenberechnung_de_2.3.pdf
- Sahibzada, M., Metcalfe, I. S., & Chadwick, D. (1998): Methanol synthesis from CO/CO₂/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ at differential and finite conversions. Journal of catalysis, 174(2), 111-118
- Skrzypek, J., Lachowska, M., Grzesik, M., Sloczynski, J., Nowak, P. (1995): Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis. The chemical engineering journal 58; 101 – 108.

- Studt, F., Behrens, M., Kunkes, E. L., Thomas, N., Zander, S., Tarasov, A., Nørskov, J. K. (2015).: The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. *ChemCatChem*, 7(7), 1105-1111.
- TRBS 2152 Teil 2: 2012-03, Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre
- UVPG, N. (21. 11. 2018). *recht.nrw.de*. Von Umweltverträglichkeitsprüfung:
https://recht.nrw.de/lmi/owa/br_text_anzeigen?v_id=5420070525142752074
abgerufen
- VDE 0185-305: 2006, Blitzschutz – Teil 1: Allgemeine Grundsätze
- Wöllgens, C. (2018): Synthese von Methanol aus Klärgas. RWTH, Aachen
- WaStraK NRW, Phase I (2012): WaStraK NRW „Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“, Phase I (Band I: Kompendium Wasserstoff, Band II: Methanolsynthese); F&E-Vorhaben im Auftrag des MKULNV, April 2012
- WS Reformer GmbH (2007): Funktionsbeschreibung FLOX Reformer m100, Projekt EuWaK I und II. Demonstrationsvorhaben auf der Kläranlage Bottrop der Emschergenossenschaft und der Stadt Bottrop in Zusammenarbeit mit bte - Beratungsteam Energie und Verfahrenstechnik