

---

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

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation und Vorgehensweise.....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Ausführungsplanung einer Versuchsanlage zur Methanolsynthese aus Biogas.....</b>	<b>3</b>
3.1	Detailplanung, Anbieterauswahl und Ausführung .....	3
3.2	Beschreibung der Anlagenkomponenten und deren Zusammenhänge .....	4
3.2.1	Rohgas- und Wasseraufbereitung und deren Einspeisung.....	5
3.2.2	Dampfreformierung .....	6
3.2.3	Kondensatabtrennung und Verdichtung .....	6
3.2.4	Methanolsynthese .....	6
3.2.5	Produktkondensation und Recycle-Loop .....	7
3.2.6	Zusätzliche Einrichtungen und analytische Methoden .....	7
<b>4</b>	<b>Grundlagen der chemischen Reaktionen.....</b>	<b>9</b>
4.1	Dampfreformierung .....	9
4.2	Methanolsynthese .....	10
<b>5</b>	<b>Probetrieb der Methanolsynthese aus Biogas.....</b>	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>Forschungsbetrieb.....</b>	<b>15</b>
6.1	Auswertung der Untersuchungen zur Reformierung.....	16
6.2	Auswertung der Untersuchungen zur Methanolsynthese.....	19
6.2.1	C-Konversion .....	19
6.2.2	Methanol-Ausbeute .....	24
6.2.3	Abreinigungsvorgang .....	28
6.2.4	Produktzusammensetzung.....	29
<b>7</b>	<b>Erarbeitung von Empfehlungen für die Umsetzung .....</b>	<b>32</b>
<b>8</b>	<b>Energetische Betrachtungen und Integration auf Kläranlagen .....</b>	<b>33</b>
8.1	Energetische Betrachtungen .....	33
8.1	Erarbeitung von Richtwerten für den Einsatz der Methanolsynthese auf Kläranlagen.....	35
8.1	Integration in den Kläranlagenprozess .....	37
<b>9</b>	<b>Kosten- und Wirtschaftlichkeitsabschätzung .....</b>	<b>39</b>
<b>10</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>41</b>

## Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Außenansicht der WaStraK -Anlage.....	4
Abbildung 2:	Innenansicht der WaStraK -Anlage .....	4
Abbildung 3:	Darstellung der Kernprozesse der WaStraK -Anlage.....	5
Abbildung 4:	Beurteilung der Effektivität des Reformers über das Verhältnis der Feedgasmenge zur Brenngasmenge in Abhängigkeit der Feedgasmenge	13
Abbildung 5:	Biogasdurchfluss durch den Reformier über die Zeit.....	13
Abbildung 6:	Wasserstoffausbeute aller Messreihen ( $S/C = 5$ , $SV = 0,55 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ , $T_{\text{Reaktor}} = 850^\circ\text{C}$ ) .....	16
Abbildung 7:	Synthesegaszusammensetzung aller Messreihen ( $S/C = 5$ , $SV = 0,55 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}})$ , $T_{\text{Reaktor}} = 850^\circ\text{C}$ ).....	17
Abbildung 8:	C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur .....	20
Abbildung 9:	C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der SV .....	21
Abbildung 10:	C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes .....	22
Abbildung 11:	C-Konversion der unterschiedlichen Versuchsreihen bei $250^\circ\text{C}$ .....	24
Abbildung 12:	Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und zwei unterschiedlichen SV .....	25
Abbildung 13:	Methanol-Ausbeute der unterschiedlichen Versuchsreihen bei $250^\circ\text{C}$ .....	26
Abbildung 14:	Abhängigkeit der Methanol-Ausbeute von der Temperatur mit linearer Regression.....	27
Abbildung 15:	Auswirkungen des Abreinigungsvorgangs auf Synthesegasqualität vor Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren.....	28
Abbildung 16:	Wasser- und Methanolgehalt im Produkt der WaStraK-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$ .....	29
Abbildung 17:	Verteilung der höheren Alkohole im Produkt der WSTRAK-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und einem SV von $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$	30
Abbildung 18:	Darstellung der Prozessenergieströme der WaStraK-Anlage .....	34
Abbildung 19:	Darstellung der Prozessenergieverbräuche der WaStraK-Anlage nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen .....	35
Abbildung 20:	Integration Methanolsynthese in den Kläranlagenprozess und in deren Energiesystem .....	38
Abbildung 21:	Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 1) .....	40
Abbildung 22:	Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 2) .....	40

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Vergleich der Qualität des im Reformier produzierten Synthesegases für den Betrieb mit Erdgas und Biogas mit Herstellerangaben.....	11
Tabelle 2:	Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Reformierung (T = Temperatur im Reformier / $SV_{Ref}$ = Space Velocity im Reformier).....	15
Tabelle 3:	Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Methanolsynthese (T = Temperatur im Methanolsynthesereaktor / $SV_{MeOH}$ = Space Velocity im Methanolsynthesereaktor).....	15
Tabelle 4:	Vergleich der $H_2$ -Ausbeute bei einem S/C- Verhältnis von 5 .....	17
Tabelle 5:	Vergleich der Synthesegaszusammensetzung bei einem S/C-Verhältnis von 5 .....	18
Tabelle 6:	Vergleich der $CH_4$ und $CO_2$ Konversion, die durch die Reformierung erreicht wurden. ....	18
Tabelle 7:	Vergleich der C-Konversion der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten .....	22
Tabelle 8:	Vergleich der C-Konversion des Versuches mit zusätzlicher Wasserstoffzugabe in die WaStraK-Anlage mit der Literatur .....	23
Tabelle 9:	Vergleich der Methanol-Ausbeuten der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten in einem Temperaturbereich zwischen $220^\circ C$ und $230^\circ C$ und einem Druckbereich zwischen 7 und 30 bar.....	26
Tabelle 10:	Wirkung der Änderung der Betriebsbedingungen auf die Methanol-Ausbeute für Messreihen 7, 8, 9 und 10.....	36
Tabelle 11:	Gewählte Reaktionsbedingungen für den Einsatz der WaStraK-Anlage auf anderen Kläranlagen.....	37
Tabelle 12:	Richtwerte für den Einsatz der Methanolsynthese auf einer Kläranlage ....	37

**Abkürzungsverzeichnis**

<b>Kürzel</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
a	Jahr	[a]
BauO NRW	Landesbauordnung NRW	
BB	Belebungsbecken	
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzgesetz	
BGV	Berufsgenossenschaftliche Vorschriften	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
CH <sub>4</sub>	Methan	
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	
CO	Kohlenstoffmonoxid	
CO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	Wasserstoff	
H <sub>2</sub> O	Wasser	
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	
KA	Kläranlage	
Kalk.	Kalkulatorisch	
Kat	Katalysator	
KLEM	Kläranlage Emschermündung	
K/N-Verhältnis	Kosten-Nutzen-Verhältnis	
kW	Kilowatt	[1x10 <sup>3</sup> 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 <sup>6</sup> W]
mWS	Meter Wassersäule	
MZE	Mindestzündenergie	[mJ]
N <sub>2</sub>	Stickstoff	
NKB	Nachklärbecken	
Nm <sup>3</sup>	Normkubikmeter	[m <sup>3</sup> ]
NRW	Nordrhein-Westfalen	
O <sub>2</sub>	Sauerstoff	
OEG	Obere Explosionsgrenze	[g/m <sup>3</sup> ]
PLS	Prozessleitsystem	
ppm	Parts per million	
PrüfVO	Prüfverordnung NRW	
PV	Photovoltaik	
Q <sub>Gas</sub>	Gasstrom	[m <sup>3</sup> /h]
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumenten-Schema	
RWGS	Reverse water gas shift	
μS	Mikro Siemens	[1x10 <sup>-6</sup> S]
S/C-Verhältnis	Steam to Carbon ratio	
SV	Space Velocity (Raumgeschwindigkeit)	[m <sup>3</sup> /(kg <sub>Kat</sub> ·h)]
S-Zahl	Stöchiometrie-Zahl	
TCD	Thermal Conductivity Detector (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)	
T <sub>FIP</sub>	Flammpunkttemperatur	[°C]
TRBS	Technische Regeln für Betriebssicherheit	
TÜV	Technischer Überwachungsverein	
T <sub>z</sub>	Zündtemperatur	[°C]
UEG	Untere Explosionsgrenze	[g/m <sup>3</sup> ]
UVPG	Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung	
ÜS	Überschussschlamm	
VE-Wasser	Vorentionisiertes Wasser	
WaStrak	<b>W</b> asserstoff <b>s</b> trategien auf <b>K</b> läranlagen	
WEA	Windenergie Anlage	
WGS	Wasser-Gas-Shift	
WHG	Wasserhaushaltsgesetz	
WT	Wärmetauscher	
WÜ	Wärmeübertrager	
z.B.	Zum Beispiel	

## 1 Einleitung

Die verstärkte Nutzung regenerativer Energien sowie die Reduzierung des Energieverbrauches sind wesentliche Bestandteile der Klimaschutzziele zur Förderung einer nachhaltigen Energieversorgung, wozu auch Kläranlagen ihren Beitrag leisten können. Ein Ansatz hierfür ist die effizientere Nutzung des Biogases als wesentlicher regenerativer Energieträger der Abwassertechnik sowie weiterer regenerativer Quellen auf Kläranlagen. In der Analyse des Standes der Technik und den selbst durchgeführten Berechnungen hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist, auch das Wärmemanagement der Kläranlagen zu optimieren. In Zeiten von Energieüberschüssen im Stromnetz bzw. nur minimalem sommerlichen Wärmebedarfs auf der KA macht es volkswirtschaftlich 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.

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.

## 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 – auch als „Windgas“ bezeichnet – im großtechnischen Maßstab erprobt wurden, 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, 2012], als auch im Hinblick auf den Einsatz in Brennstoffzellen und als Brennstoff für Verbrennungsmotoren. Beim Einsatz in Verbrennungsmotoren hätte Methanol sogar deutliche Vorteile in Hinblick auf niedrige Emissionswerte und dadurch minimierte Abgasnachbehandlung. Zudem wird bei der Synthese von Methanol weniger Wasserstoff benötigt im Vergleich zur Methanherstellung.

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 das 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.



### **3 Ausführungsplanung einer Versuchsanlage zur Methanolsynthese aus Biogas**

#### **3.1 Detailplanung, Anbietersauswahl und Ausführung**

Mit Abschluss der Phase 1 lag ein erster Entwurf für das WaStraK-Versuchsanlagenkonzept samt einer Vorbemessung der einzelnen Anlagenkomponenten und ersten Vorstellungen zum Design der Apparate vor. Dieser Entwurf diente als Diskussionsgrundlage mit potentiellen Anbietern für die Fertigung der Anlage. Bei der Anbietersuche zeigte sich recht schnell, dass die Fertigung solch komplexer chemischer Versuchsanlagen eine absolute Nische ist. 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. Als besonders schwierig erwies sich die Suche nach geeigneten Lieferanten für die Gasverdichtung im gewählten Maßstab (2 – 5 m<sup>3</sup>/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. Beim Reformier wurde auf das Produkt der Fa. WS-Reformer zurückgegriffen. 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 wurde in weiteren Schritten abschließend fertig dimensioniert und die Konstruktionsunterlagen finalisiert. 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 die mehrmonatige Fertigung, die bis März 2016 andauerte.

Nach bestandener Werksabnahme wurde die Anlage werkseitig finalisiert, zum Transport vorbereitet und Anfang Mai 2016 am Standort der KA Emschermündung aufgestellt.

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 maßgeblich in Eigenregie eine Gefährdungsbeurteilung und ein Explosionsschutzdokument erstellt, die maßgebliche Bestandteile der Prüfunterlagen für die TÜV-Prüfung war. Nach Vorliegen dieser Dokumente und formeller Prüfung durch den TÜV Rheinland erfolgte die praktische TÜV-Abnahme vor Ort Mitte 2016.

Erst danach konnte die 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.

### 3.2 Beschreibung der Anlagenkomponenten und deren Zusammenhänge

Die WaStraK -Anlage zur Methanolsynthese wurde in kompakter mobiler Containerbauweise entwickelt und realisiert. Diese Bauweise ermöglicht eine gute Transportabilität der Anlage und Schutz vor äußeren Einflüssen. Im Container befinden sich alle technischen Aggregate zur Methanolsynthese, sodass die Anlage innerhalb von wenigen Tagen betriebsbereit sein kann. Die WaStraK -Anlage bietet somit die Möglichkeit, relativ flexibel auf verschiedenen Kläranlagenstandorten einsatzfähig zu sein. Auf den folgenden Abbildungen werden sowohl eine Außenansicht also auch eine Innenansicht der Anlage dargestellt.



Abbildung 1: Außenansicht der WaStraK -Anlage



Abbildung 2: Innenansicht der WaStraK -Anlage

Die Versuchsanlage besteht aus fünf wesentlichen Prozessstufen, die in Abbildung 3 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

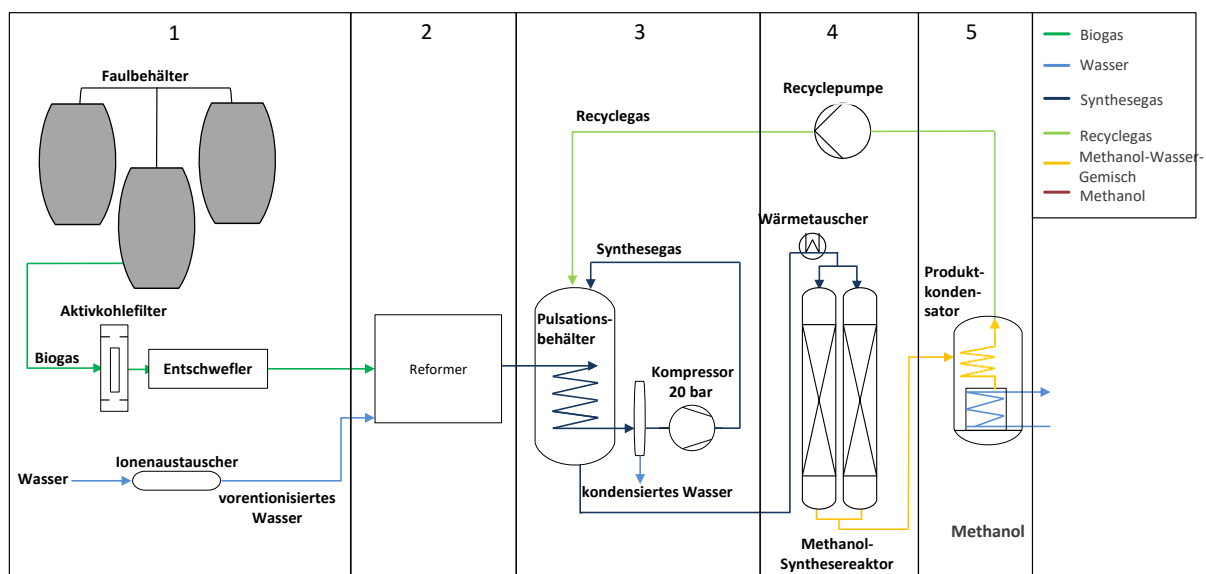


Abbildung 3: Darstellung der Kernprozesse der WaStraK -Anlage

### 3.2.1 Rohgas- und Wasseraufbereitung und deren Einspeisung

In der 1. Prozessstufe (siehe Abbildung 3) erfolgt die Biogas- und Wasseraufbereitung sowie deren Einspeisung. Das Biogas wird von den Faulbehältern durch einen Aktivkohlefilter und eine Entschwefelung geleitet, bevor es in den Reformer gelangt. Der Aktivkohlefilter hat die Aufgabe, den  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt im Biogas bis zu einer Konzentration von  $\approx 1$  ppm zu senken. Als Sicherheitsstufe für die Entschwefelung dient zusätzlich ein weiterer Aktivkohlefilter, der am Reformer montiert ist.

An verschiedenen Stellen der Anlage wird Wasser benötigt. Das Wasser zur Dampfreformierung im Reformer wird zunächst mittels eines Ionenaustauschers entsalzt. Das Kühlwasser für die Wärmeübertragungsprozesse in der Anlage wird aus dem Betriebswassersystem der

KA Emschermündung entnommen und filtriert, um Verstopfungen durch Feststoffe zu vermeiden.

### 3.2.2 Dampfreformierung

Die zweite Prozessstufe ist der Reformier, in dem die Dampfreformierung stattfindet. In diesem Reaktor reagieren ein Teilstrom des gereinigten Biogases (Feedgas) und das entionisierte Wasser (VE-Wasser). Der andere Teilstrom des gereinigten Biogases dient als Brenngas. Der eingesetzte Reformier besteht aus einem vertikalen Rohrbündel, bei dem jedes Rohr ist mit einem keramischen Nickelkatalysator gefüllt. Die Reaktion findet bei ca. 850°C und 1 bis 1,4 bar statt. Dabei wird das Synthesegas (Reformat) hergestellt. Dieses Gas besteht aus CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. 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.

### 3.2.3 Kondensatabtrennung und Verdichtung

Da die eigentliche Methanolsynthese (Prozessstufe 4) 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.

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.

### 3.2.4 Methanolsynthese

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

In den beiden Methanolsynthesereaktoren findet die Umwandlung des Synthesegases in Methanol bei 190 – 310°C mithilfe eines kupferbasierten Katalysators statt. Bei den Reakto-

ren handelt es sich um Rohrreaktoren mit einem Innen-Volumen von jeweils 3,1 Liter. Beide Reaktoren wurden mit einem kupferbasierten, granulierten Katalysatorpellets befüllt.

### 3.2.5 Produktkondensation und Recycle-Loop

Nach der Reaktion strömt das gasförmige Produkt zusammen mit dem nicht abreagierten Synthesegas in den Produktkondensator. Dieser Apparat dient 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 auf. Im unteren Teil wird der Wärmeübertrager vom Kühlwasser durchströmt, um das Methanol aus dem schon vorgekühlten Gasstrom unter Druck zu kondensieren. Das Kondensat sammelt sich im untersten Bereich des Behälters. Das Produkt wird automatisch in den Produktauffangbehälter abgelassen. Das nicht abreagierte Produktgas, das in seiner Zusammensetzung dem Synthesegas ähnelt, wird über eine Rezirkulationspumpe als Recyclinggas zurück in den Kreislauf zum Pulsationsbehälter geführt. Dadurch wird die Gasgeschwindigkeit in dem Methanolkreislauf bzw. auch maßgeblich die Gasgeschwindigkeit in den Synthesereaktoren bestimmt.

### 3.2.6 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, die sich in ihrem Aufbau an dem R&I-Schema orientiert. Die verschiedenen Regler auf der Bedieneroberfläche lassen sich über Eingabefelder (Soll-Werte) einstellen und zeigen daneben den aktuellen Ist-Wert an.

#### Gaschromatograph

Die WaStraK -Anlage ist mit einem Gaschromatograph (GC) ausgestattet, um die Gaszusammensetzung des Bio- und Synthesegases an sechs verschiedenen Probeentnahmestellen zu überwachen. Der Gaschromatograph der Firma SRI-Instruments dient der Analyse von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>.

#### 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. Mittels der Karl-Fischer-Titration nach

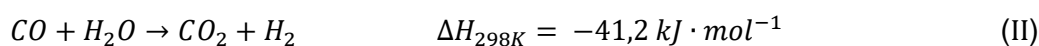
DIN 51777 wurde der Wassergehalt bestimmt und durch die Headspace Gaschromatographie – Massenspektroskopie (Headspace GC-MS) nach den folgenden Alkoholen untersucht: Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol.

## 4 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.

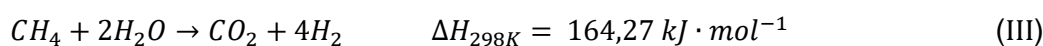
### 4.1 Dampfreformierung

Unter Dampfreformierung wird die Abspaltung von Kohlenstoffverbindungen bei der Reaktion mit Wasserdampf verstanden [Kaltschmitt, Hartmann, Hofbauer, 2009]. In der WaStraK-Anlage erfolgte eine Wasserdampfreformierung von Biogas. Es kann überschläglich angenommen werden, dass Biogas auf Kläranlagen eine Mischung aus ca. 40 % Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$  und ca. 60 % Methan  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}$ , Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff  $\text{H}_2$ . 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  $\text{CO}_2$  aus dem Biogas an der Reaktion nicht teilnimmt sondern nur das Methan mit Wasserdampf reagiert:



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

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

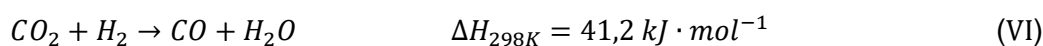
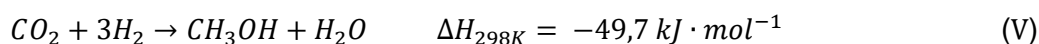
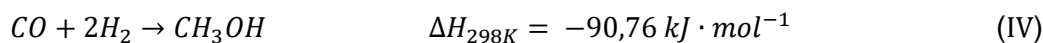


Um eine hohe Ausbeute der Methanolsynthese zu gewährleisten, muss bei der Reformierung auf eine möglichst hohe Synthesegasproduktion und zweitens eine für die Methanolsynthese optimale Gaszusammensetzung erreicht werden. Letztere lässt sich prinzipiell über zwei maßgebende Zahlen kennzeichnen: das *steam to carbon ratio* (S/C-Verhältnis) und die Stöchiometriezahl *S*. Das S/C-Verhältnis gibt an, bei welchem Verhältnis Wasser zu Methan in den Reformier eingespeist wird. Ein 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.

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  $S$  einen Wert zwischen 2 und 2,2 [Asinger, 1986] annehmen (leichter Überschuss an  $H_2$  relativ zum stöchiometrischen Wert für die Methanolreaktion). 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.

## 4.2 Methanolsynthese

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, besteht 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, Goepfert, Prakash, 2006]:



Die zwei ersten Reaktionen beschreiben die Hydrogenierung (Addition von Wasserstoff an chemische Verbindungen) des Kohlenstoffmonoxids und Kohlenstoffdioxids und dementsprechend den Vorgang der Methanolsynthese. Die letzte Reaktion 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, 2006].

Da die Methanolreaktion exotherm und die Teilchenzahl der Produkte niedriger als die der Edukte ist (Formel (IV) und (V)), 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.



## 5 Probetrieb der Methanolsynthese aus Biogas

Nach Abschluss der Inbetriebnahme lag die Aufgabe darin, die WaStraK -Anlage auf einen Stand zu bringen, der einen geregelten Forschungsbetrieb ermöglicht. Während des Probebetriebes wurde deutlich, dass ein unbeaufsichtigter Dauerbetrieb nicht möglich ist, da regelmäßige Handeingriffe in das PLS notwendig waren, um die Anlage stabil zu betreiben, insbesondere um die Anzahl automatische Schnellabschaltungen zu minimieren.

Ein Ziel des WaStraK -Projektes ist der Nachweis der betrieblichen Machbarkeit der Methanolsynthese aus Biogas. In beiden Versuchsphasen wurden die verfahrenstechnischen und chemischen Grundprozesse der Anlage auf ihre Effektivität, insbesondere hinsichtlich der Methanolausbeute, untersucht. Dabei wurden die Parameter VE-Wasserdurchfluss und Feedgasdurchfluss (S/C-Verhältnis) systematisch variiert um ihren Einfluss auf die Reformereffektivität zu analysieren. Die Versuchseinstellungen im Probetrieb waren untergliedert in Recycler-Loop, Reformer, VE-Wasserdosierung und gaschromatographische Messungen.

Bei den Versuchen im Recycle-Loop wurde die Recyclegas-Menge auf eine Raumgeschwindigkeit (Space Velocity SV) von 1,25 m<sup>3</sup>/kgKat·h eingestellt. 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% CH<sub>4</sub> als Feedgas gearbeitet. Im zweiten Versuch wurde mit einer Gas-Mischung aus 60% CH<sub>4</sub> und 40% CO<sub>2</sub> gearbeitet, um den Betrieb mit Biogas zu simulieren. Bei dem ersten Versuch mit 100% Methan (damit wurde Erdgas nachempfunden) wurde das S/C-Verhältnis mit 0,3 m<sup>3</sup>/h Feedgas und 0,8 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. Als Ursache für die deutlich höhere Wassermenge wurde später ein Kalibrierproblem des Durchflussmessers und die zu große Speisepumpe für das VE-Wasser identifiziert.

In Tabelle 1 ist die Synthesegaszusammensetzung, die beim Betrieb mit Erdgas und mit Biogas produziert worden ist, im Vergleich zu den Herstellerangaben von dem Reformer und mit Methan als Edukt dargestellt.

**Tabelle 1: Vergleich der Qualität des im Reformer produzierten Synthesegases für den Betrieb mit Erdgas und Biogas mit Herstellerangaben**

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

Hier fällt auf, dass der  $H_2$ -Anteil beim Betrieb mit Biogas deutlich geringer und der  $CO_2$ -Anteil deutlich höher ist. Diese Synthesegas-Zusammensetzung lässt sich auf die Rohgas-Zusammensetzung von 60%  $CH_4$  und 40%  $CO_2$  zurückführen.

Aus den Messwerten ergibt sich eine Stöchiometrie-Zahl von 1,38 für den Betrieb mit Biogas (60%  $CH_4$ ). Dieser weicht vom Soll-Wert 2,2 nach unten ab. Er ließe sich theoretisch durch die Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff optimal einstellen.

In Tabelle 1 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 WaStrak lag der Wasserstoffanteil deutlich höher, die Kohlenstoffdioxid- und Kohlenstoffmonoxid-Anteile niedriger als von WS-Reformer angegeben. Diese Ergebnisse entsprachen Erwartungswerten, die bei einer Reformierung mit höheren S/C-Verhältnissen erzeugt würden.

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. In Abbildung 4 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  $m^3$  Feedgas benötigt und in der Lage ist, bei einer Feedgasmenge von  $1,1 m^3/h$  fast 55 % des eingesetzten Gases für die Reformierung umzusetzen. Die Feedgasmenge konnte jedoch nicht über  $1,1 m^3/h$  erhöht werden aufgrund der Druckverluste im System und dem fest eingestellten Wert im Druckminderer.

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 5).

In Zeiten des Reformerbetriebs ohne Abnahme des Synthesegases war das Ventil VPO 111 geöffnet, was einen verlustarmen Abstrom des Synthesegases bewirkte.

Abbildung 5 zeigt den Biogasdurchfluss im Reformer über die Zeit. Die grünen Vierecke entsprechen den unterschiedlichen Betriebsphasen des Verdichters. Der Biogasdurchfluss verringerte sich im Durchschnitt um  $0,16 m^3/h$  während der Verdichtung. Außerdem kann man erkennen, dass sich die Schwankungen des Durchflusses beim Verdichten etwa verdoppeln.

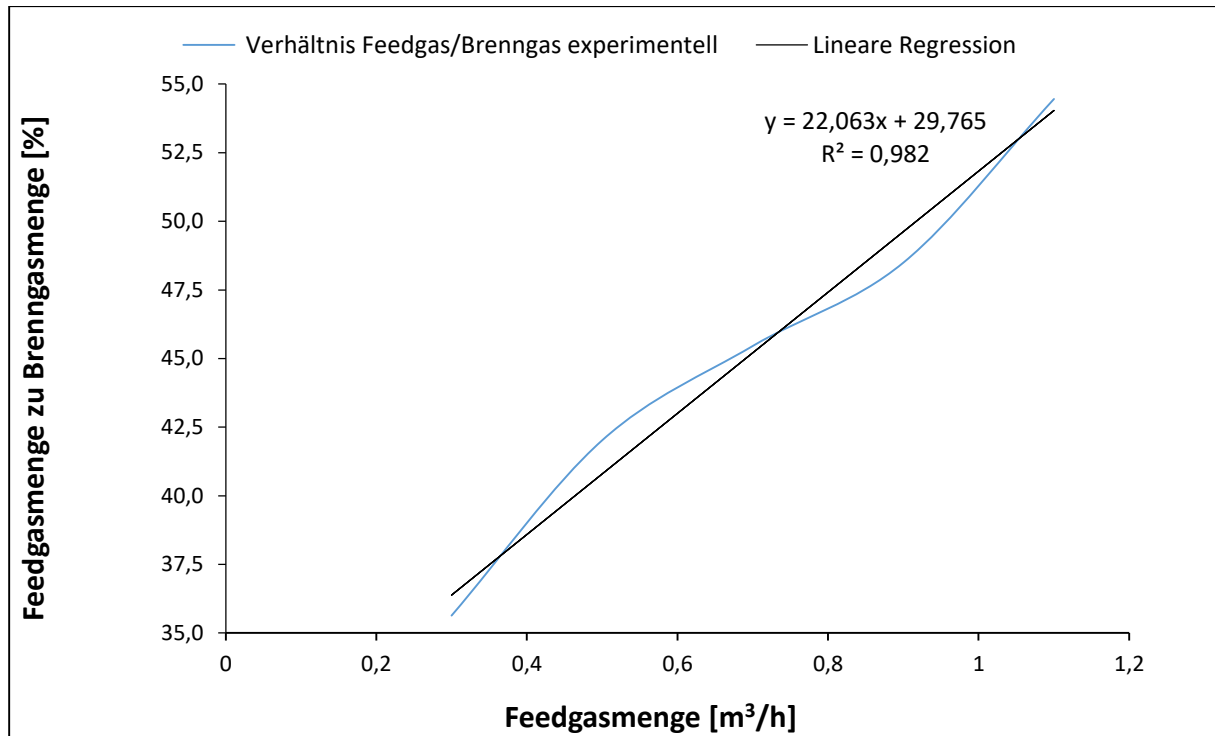


Abbildung 4: Beurteilung der Effektivität des Reformers über das Verhältnis der Feedgasmenge zur Brenngasmenge in Abhängigkeit der Feedgasmenge

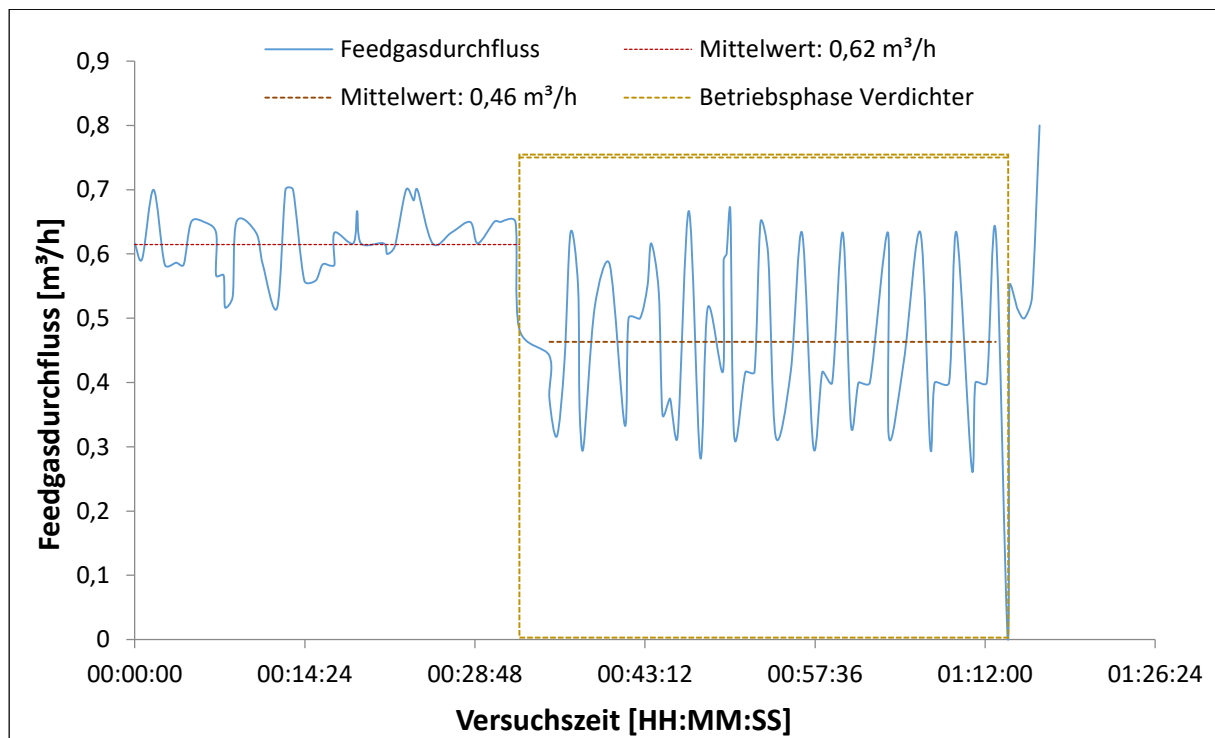


Abbildung 5: Biogasdurchfluss durch den Reformer über die Zeit

Der Druck erhöht sich im Reformer 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 war, wurde das erzeugte über das Ventil VPO111 über den Abgaskamin geleitet. Dadurch lag der Strömungswiderstand in den Rohrleitungen der Anlage sehr niedrig, so dass keine messbare Druckerhöhung erfolgte.

Während der Verdichtung wurde dieses Ablassventil geschlossen und das Reformat strömte durch eine Kondensationsstufe, die aufgrund ihrer Länge zu einem Strömungswiderstand führte. Diese war eine Ursache für die Druckerhöhung und Verlangsamung des Feedgasflusses im Reformier während der Verdichtung. Diese Probleme sind durch die Umstellung des Druckreglers im Reformier behoben worden. Der Druckregler wurde von seinem ursprünglichen Wert von 0,4 bar auf 0,025 bar umgestellt.

## 6 Forschungsbetrieb

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 2 sind die Betriebsbedingungen der Reformierung zu entnehmen.

**Tabelle 2:** Übersicht der Randbedingungen der durchgeführten Messreihen bei der Reformierung (T = Temperatur im Reformier /  $SV_{Ref}$  = Space Velocity im Reformier)

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 Recyclegasdurchfluss 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 3 sind die Randbedingungen der 11 untersuchten Versuchsreihen zusammengefasst.

**Tabelle 3:** 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

## 6.1 Auswertung der Untersuchungen zur Reformierung

Nach der Installation der neuen Pumpe und der neu hinterlegten Kennlinie 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 Reformier. Der Durchfluss ist ebenso gleichmäßiger geworden, mit wesentlich weniger Schwankungen auch während des Betriebes des Verdichters. Die verbesserte Funktionsweise des Reformiers ließ sich auch durch das erzeugte Synthesegas überprüfen. Abbildung 6 zeigt die Wasserstoffausbeute aus der Biogasreformierung für alle Messreihen.

Die Versuchsbedingungen waren in allen Messreihen identisch. Das S/C-Verhältnis betrug 5, um eine Verkokung des Katalysators sicher zu vermeiden und um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite d.h. möglichst hoher H<sub>2</sub>-Anteil zu verschieben. Die Reaktortemperatur lag bei 850°C und die Raumgeschwindigkeit (Space Velocity SV) lag bei 0,55 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h). Bei der siebten Versuchsreihe wurde die H<sub>2</sub>-Ausbeute vor Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff bestimmt. Die Wasserstoffausbeute in den 11 Messreihen schwankte zwischen 83,7% und 89,1%. Die Schwankung der Ausbeute in Abhängigkeit der Messreihe (trotz gleichen Versuchsbedingungen) lässt sich durch den Zeitpunkt der GC-Messung erklären.

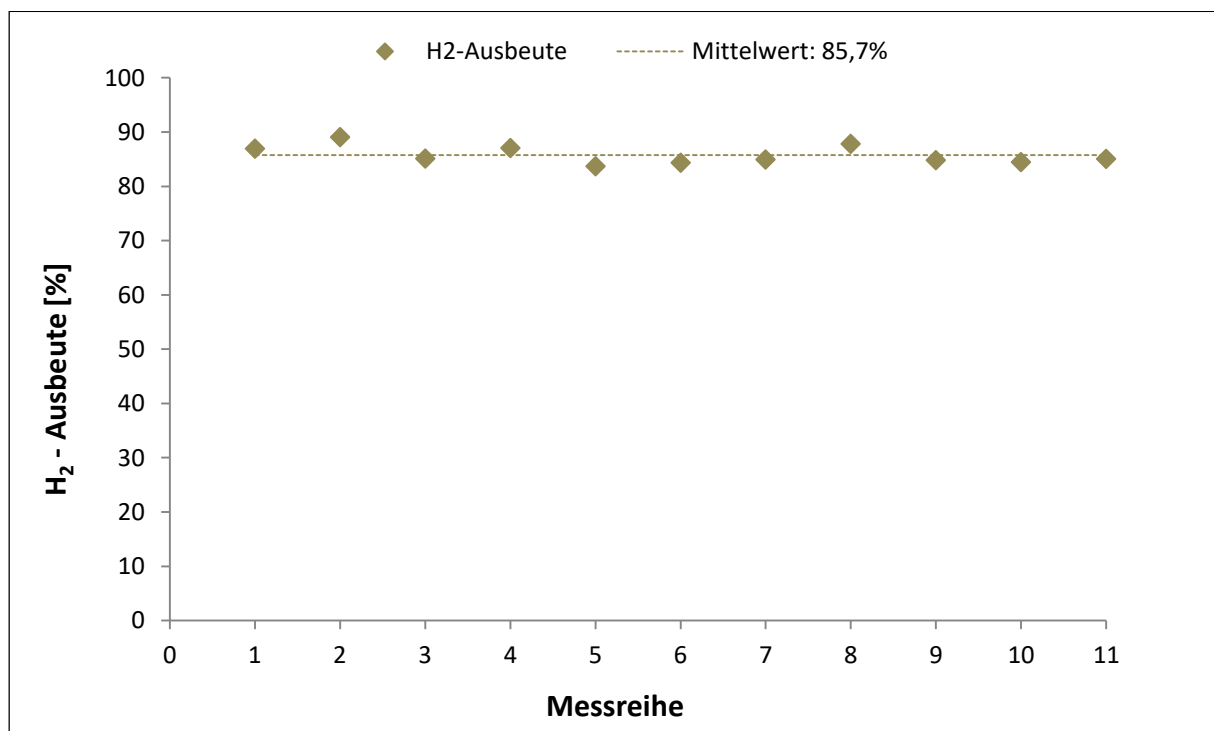


Abbildung 6: Wasserstoffausbeute aller Messreihen (S/C = 5 , SV = 0,55 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h) , T<sub>Reaktor</sub> = 850°C)

Diese H<sub>2</sub>-Ausbeute liegt trotz der moderaten Schwankung in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur.

Tabelle 4: Vergleich der H<sub>2</sub>-Ausbeute bei einem S/C- Verhältnis von 5

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

An der erzeugten Synthesegaszusammensetzung lässt sich auch die korrekte Funktionsweise des Reformers erkennen. Abbildung 7 zeigt die erzeugte Synthesegaszusammensetzung für die 11 genannten Messreihen. Es ist erkennbar, dass das Synthesegas für die Methanolsynthese eine recht konstante Qualität besaß. Am ehesten waren noch Abweichungen beim Wasserstoff zu beobachten, dessen Anteil zwischen ca. 62 und ca. 66Vol% lag.

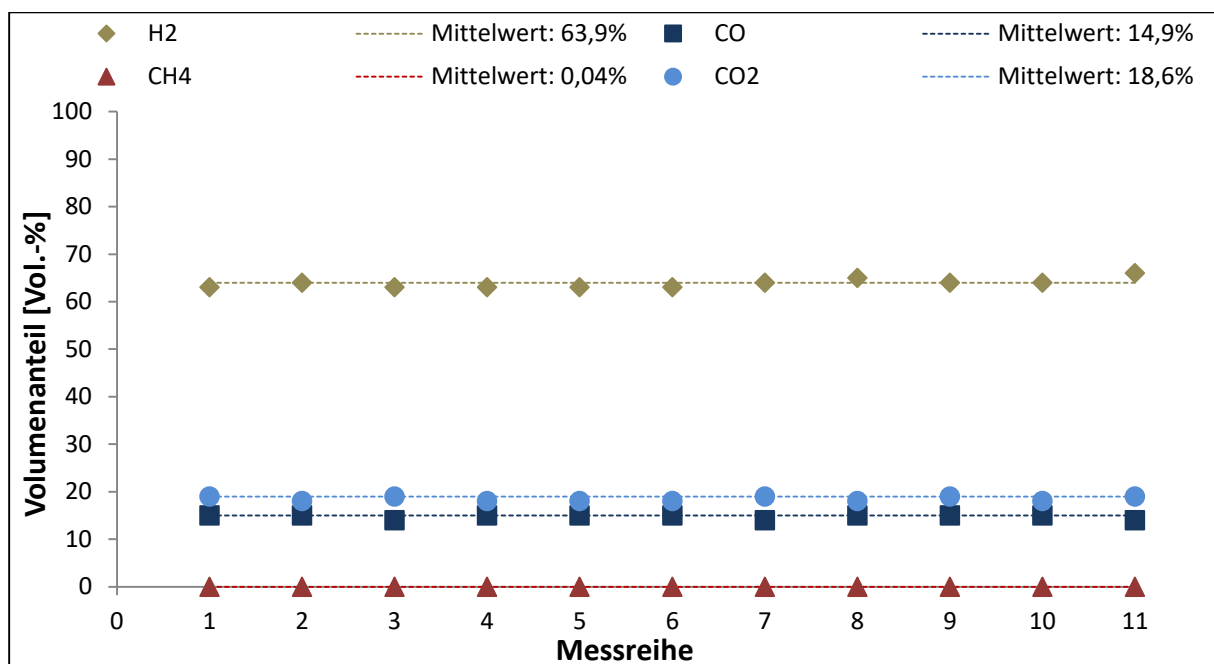


Abbildung 7: Synthesegaszusammensetzung aller Messreihen (S/C = 5, SV = 0,55 m<sup>3</sup>/(h·kg<sub>Kat</sub>), T<sub>Reaktor</sub> = 850°C)

Die Zusammensetzung der siebten Messreihe entspricht dem erzeugten Synthesegas vor Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff. Diese gemessenen Synthesegaszusammensetzungen (abgesehen vom Versuch mit zusätzlicher Wasserstoffeinspeisung) stimmen mit den in der Literatur genannten Werten größenordnungsmäßig überein. Im GC konnte z.B. das Inertgas Stickstoff nicht erfasst werden, was jedoch in geringen Konzentrationen im Wasserdampf (Reformer) vorhanden ist. Die Synthesegaszusammensetzung bei einem S/C-Verhältnis von 5 kann man Tabelle 4 entnehmen.

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

	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
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 hier lag i.M. bei 63,8 Vol.-% und damit leicht unterhalb der Gleichgewichtslage und experimentellen Wertes der Arbeit von Kolbitsch et al.

CH<sub>4</sub> mit durchschnittlich 99,7% fast vollständig umgesetzt wurde. Im Gegensatz zu CH<sub>4</sub> weist CO<sub>2</sub> eine negative Umsetzung von durchschnittlich - 33,9% auf. Diese negative Umsetzung bedeutet, dass CO<sub>2</sub> im Reaktor nicht umgesetzt, sondern produziert wird. In Tabelle 6 kann man erkennen, dass bei einem S/C-Verhältnis von 5 ein theoretischer CO<sub>2</sub> -Umsatz (bzw. Ausbeute) von ≈ - 47% zu erwarten wäre.

Der CO<sub>2</sub>-Umsatz in der WaStraK-Anlage lag mit - 33 % unterhalb der CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> produziert wird und mehr CO als Reaktionspartner zur Verfügung steht.

**Tabelle 6: Vergleich der CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> Konversion, die durch die Reformierung erreicht wurden.**

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
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%

Die Stöchiometriezahl *S* sollte einen Wert zwischen 2 und 2,2 annehmen, um eine gute Synthesegasqualität zu gewährleisten. In der siebten Messreihe zeigt die *S*-Zahl mit einem Wert von 2,87 nach H<sub>2</sub>-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. Die Menge von  $H_2$  entsprach somit nicht den Mengen, die nach der Reaktionsgleichung erforderlich sind, wodurch der Umsatz zu Methanol begrenzt war. Dieser Wasserstoffmangel lässt sich mit der Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff kompensieren, was in Versuchsreihe 7 gezeigt wurde.

## 6.2 Auswertung der Untersuchungen zur Methanolsynthese

Die Methanolsynthese wird durch zwei typische Kennzahlen beschrieben:

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

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

### 6.2.1 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 8 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die C-Konversion mit sinkender Temperatur anstieg. Die größte C-Konversion wurde bei  $190^\circ\text{C}$  erreicht und betrug 36,2%. Die niedrigste C-Konversion wurde bei  $310^\circ\text{C}$  beobachtet und betrug 5,4%. Diese niedrigere C-Konversion lässt sich damit erklären, dass die Methanolreaktion eher durch niedrigere Temperaturen (aufgrund ihres exothermen Verhaltens) begünstigt wird. Da die Ergebnisse der C-Konversion bei  $310^\circ\text{C}$  sehr niedrig lagen, wurden keine weiteren Untersuchungen oberhalb dieser Temperatur durchgeführt. Temperaturen um  $190^\circ\text{C}$  stellen jedoch schon die untere Grenze für die Methanolsynthese dar, d.h. die optimale C-Konversion erfolgte nahe der unteren möglichen Temperatur beim hier untersuchten Niederdruckbereich.

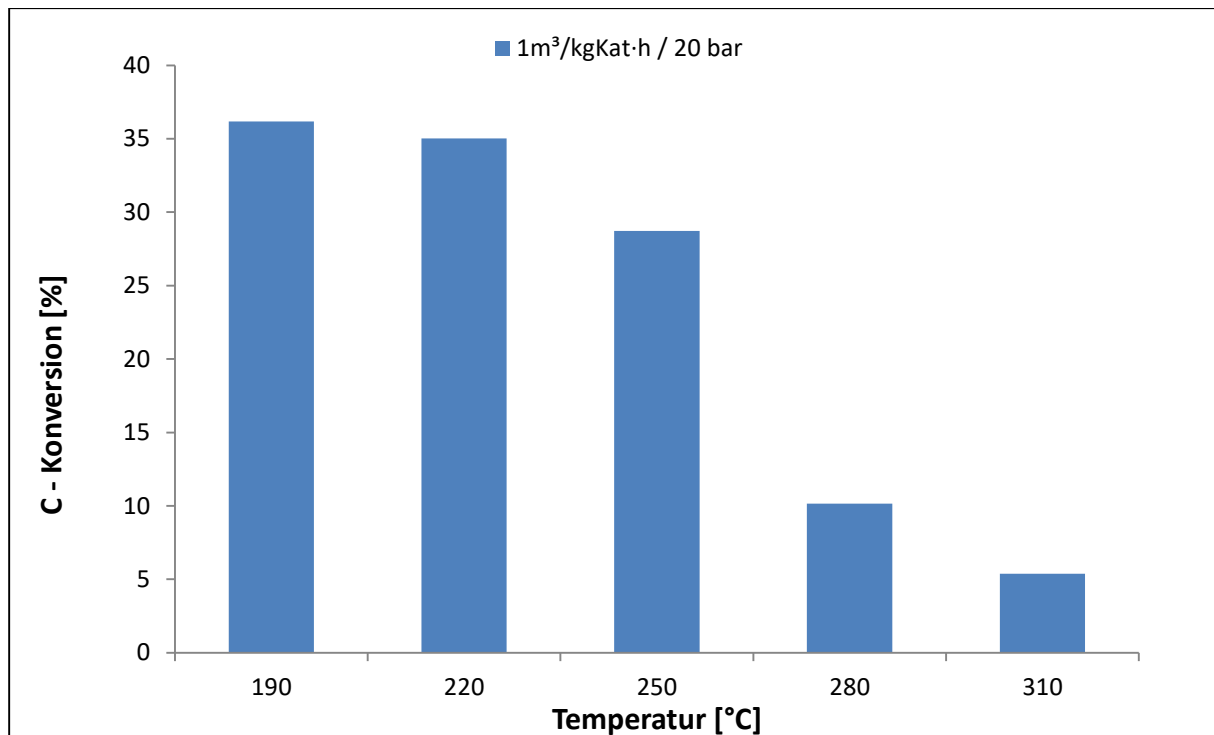


Abbildung 8: C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur

Neben der Temperatur wurde der Einfluss der Raumgeschwindigkeit (SV) auf die C-Konversion untersucht (siehe Abbildung 9). Dazu wurden in drei Temperaturbereichen je zwei unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten eingestellt.

Bei 190°C und 1,25 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h) wurde die größte C-Konversion von über 43% erreicht. Bei 250°C und 280°C kann man ebenfalls eine höhere C-Konversion bei höheren Raumgeschwindigkeit SV<sub>MeOH</sub> 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 auf die Methanolsynthese ist noch immer Stand der Forschung. Allerdings lässt sich diese Erkenntnis allgemein durch die Tatsache erklären, dass die RWGS - Reaktion (Formel (VI)) langsamer verläuft als die Methanolsynthesereaktion [Asinger, 1984]. Das bedeutet, dass je höher die SV, desto kürzer die Verweilzeit des Synthesegases im Reaktor, was zu einer höheren Selektivität in Richtung der Methanolsynthese führt.

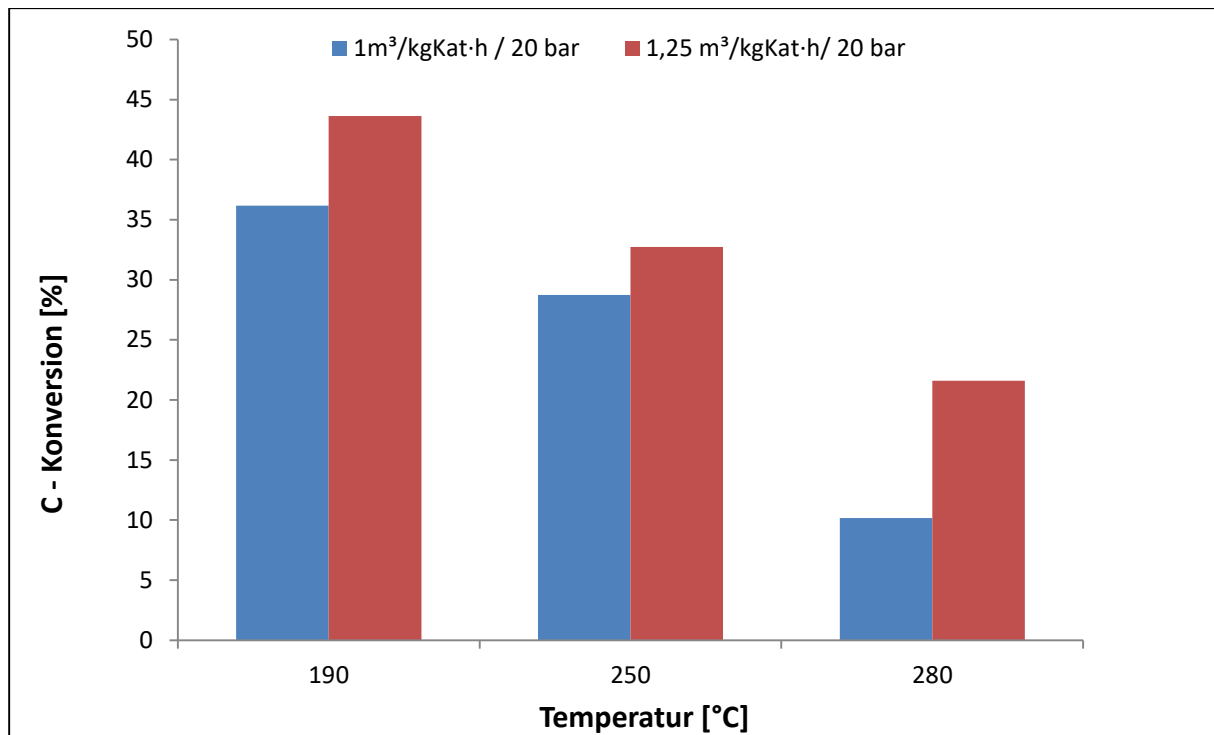


Abbildung 9: C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der SV

So hat beispielsweise die Arbeit von [Lee et al., 2000] gezeigt, dass die Methanolausbeute (in %) stark mit dem Verhältnis von CO<sub>2</sub> zu CO im Synthesegas und mit der SV zusammenhängt. Das Maß, mit welchem sich die SV 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 190°C und 250°C und eine SV von 1,25 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h) untersucht. Die Ergebnisse der Versuche werden in Abbildung 10 dargestellt.

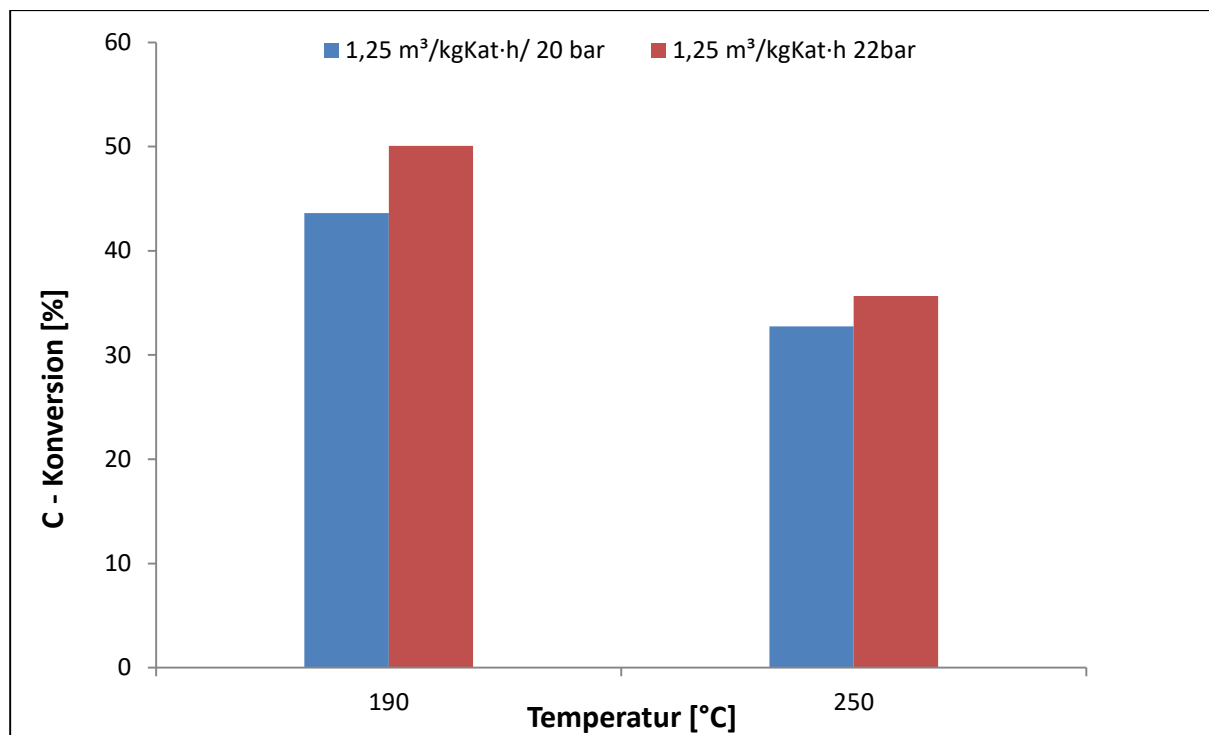


Abbildung 10: C-Konversion während der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes

Aus Abbildung 10 wird ersichtlich, dass eine Erhöhung des Druckes sich ebenfalls positiv auf die C-Konversion auswirkt. Bei 250°C und 20 bar wurde eine C-Konversion von 32,7% erzielt, während bei 22 bar schon 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 als bei 250°C auf. Bei einer zehnpromzentigen Erhöhung des Druckes wurde eine Erhöhung der C-Konversion von 12,9% beobachtet.

In Tabelle 7 werden die Ergebnisse der C-Konversion mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen sowohl für die WaStraK-Anlage 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 H<sub>2</sub>-Anteil zu der Summe von den CO und CO<sub>2</sub>-Anteilen im Synthesegas angegeben [H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>)].

Tabelle 7: Vergleich der C-Konversion der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten

	WaStraK – Messreihe 6	Jeon et al.	
		270	270
T <sub>Reaktor</sub> [°C]	250	270	270
H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )	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%.

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. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse des Versuches zu sehen, bei welchem eine zusätzliche Wasserstoffeinspeisung durchgeführt wurde (Messreihe 7). Der  $H_2$ -Volumenanteil lag bei 83 Vol.-% und das  $[H_2/(CO+CO_2)]$ -Verhältnis dementsprechend bei 3,3.

**Tabelle 8: Vergleich der C-Konversion des Versuches mit zusätzlicher Wasserstoffzugabe in die WaStraK-Anlage mit der Literatur**

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

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. Der Einfluss der Wasserstoffzugabe macht sich besonders bemerkbar bei dem Vergleich mit den anderen Versuchsreihen, die bei 250°C durchgeführt wurden. In Abbildung 11 ist zu erkennen, dass die höchste C-Konversion (dunkelroter Balken) mit 47,9 % bei 20 bar, einer SV von  $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$  und einem  $H_2$ -Volumenanteil von 83 Vol.-% erreicht wurde. Im Vergleich zum Versuch bei sehr ähnlichen Betriebsbedingungen (grauer Balken), allerdings mit einem  $H_2$ -Volumenanteil von nur 64 Vol.-%, wurde eine C-Konversion von ca. 32,7% erzielt. Ein 21% höherer  $H_2$ -Volumenanteil brachte somit eine um ca. 32% höhere C-Konversion.

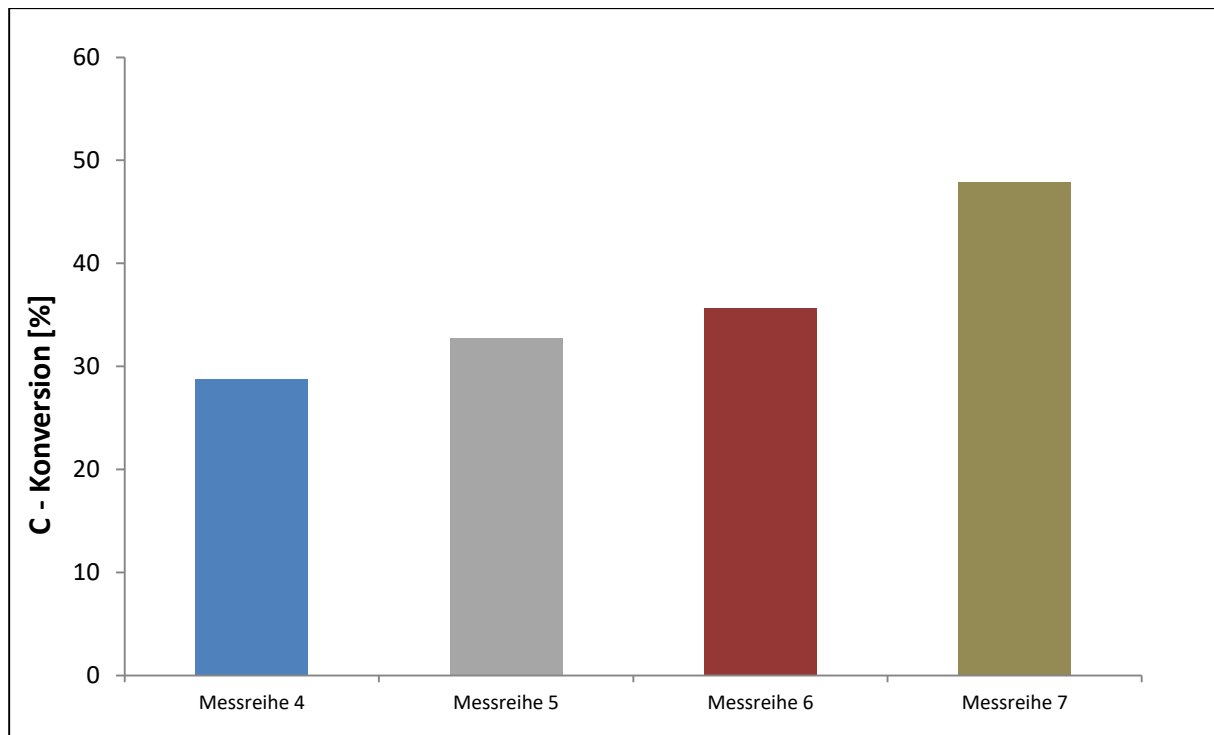


Abbildung 11: C-Konversion der unterschiedlichen Versuchsreihen bei 250°C

### 6.2.2 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 12) 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. 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.

Analog zur Temperatur hatte auch die Raumgeschwindigkeit (SV) einen Einfluss auf die Methanol-Ausbeute. Es zeigte sich, dass die Methanol-Ausbeute sich mit einer größeren SV erhöht hat. Der höchste Wert von  $1,96 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$  wurde bei 190°C und  $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$  gemessen.

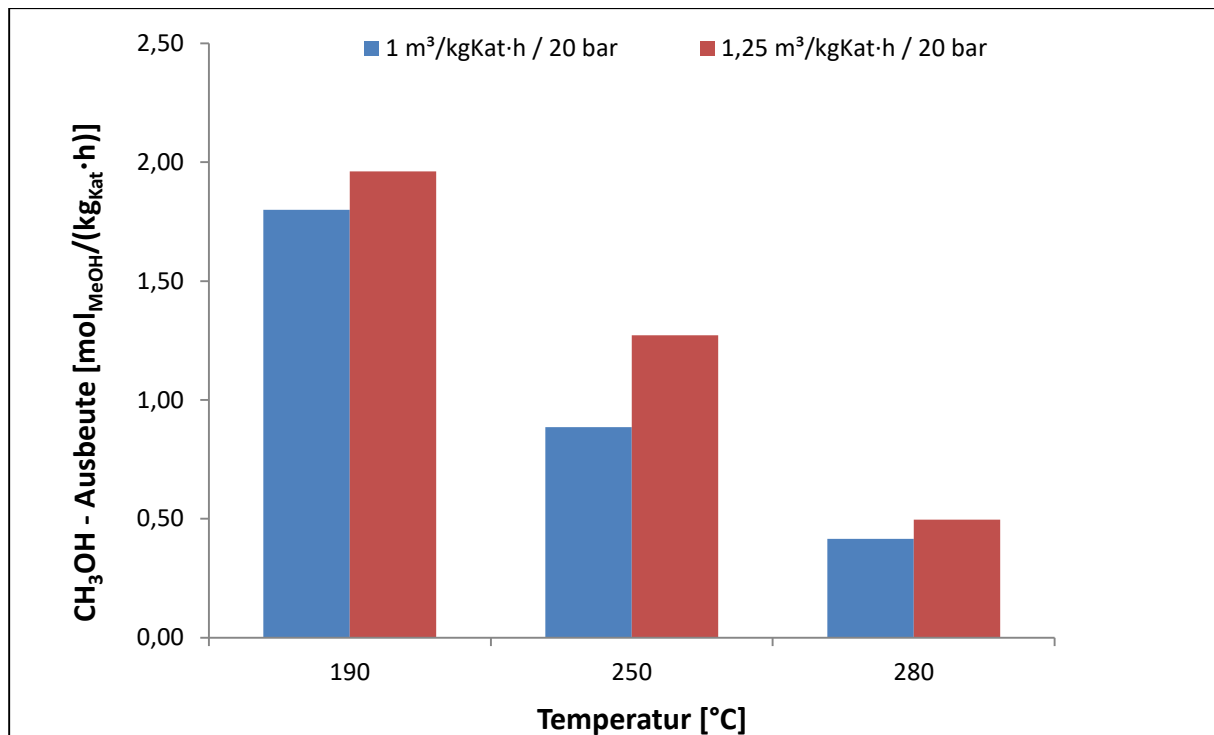


Abbildung 12: Methanol-Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und zwei unterschiedlichen SV

Der letzte Betriebsparameter, dessen Einfluss auf die Methanolsynthese untersucht wurde, war der Druck. Bei den Temperaturen 190°C und 250°C sind jeweils zwei Versuche unter Drücken von 20 und 22 bar durchgeführt. Bei allen Versuchen betrug die Raumgeschwindigkeit  $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ .

Beide Einflussgrößen - Druck wie auch Temperatur – haben einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute. Die Methanol-Ausbeute bei 250°C und 22 bar war höher im Vergleich zu 20 bar (ca. 14%). Bei 190°C war der Effekt der Steigerung des Druckes nicht so stark ausgeprägt.

Den Einfluss der Zugabe von Wasserstoff zur Anreicherung des Synthesegases auf die Methanol-Ausbeute verdeutlicht folgende Abbildung 13 erkennen. Die höchste Methanol-Ausbeute wurde beim Versuch mit Wasserstoffzugabe, bei 20 bar, einer SV von  $1,25 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$  und einem Wasserstoffvolumenanteil von 83% (dunkelroter Balken) erzielt. Dies entspricht einer Erhöhung der Methanol-Ausbeute um 13% im Vergleich zum Versuch bei gleichen Bedingungen, allerdings mit einem  $\text{H}_2$ -Volumenanteil von 64% (grauer Balken).

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), etwas 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.

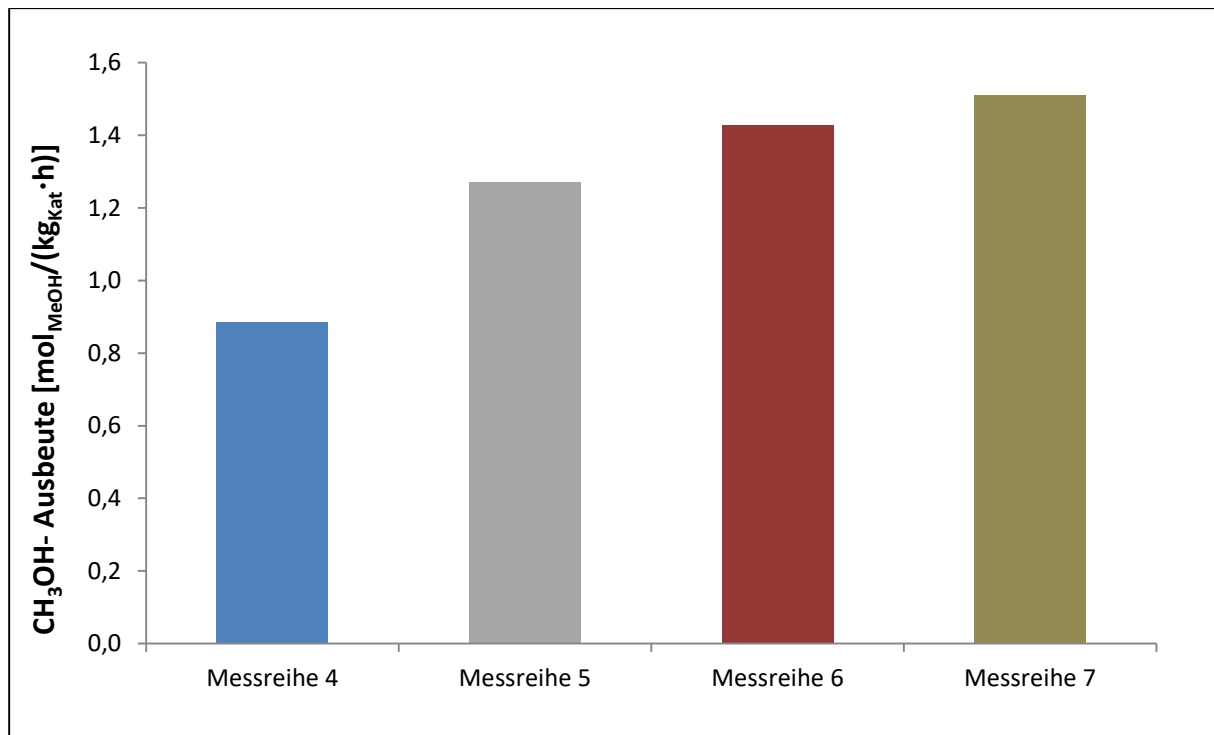


Abbildung 13: Methanol-Ausbeute der unterschiedlichen Versuchsreihen bei 250°C

In Tabelle 15 ist ein Vergleich der Literaturwerte mit den in der WaStraK-Anlage ermittelten Werten zu sehen.

Tabelle 9: Vergleich der Methanol-Ausbeuten der WaStraK-Anlage mit Literaturwerten in einem Temperaturbereich zwischen 220°C und 230°C und einem Druckbereich zwischen 7 und 30 bar.

	T <sub>Reaktor</sub> [°C]	Druck [bar]	CH <sub>3</sub> OH-Ausbeute [mol/(kg <sub>kat</sub> ·h)]	H <sub>2</sub> Vol.-%
WaStraK - Messreihe 11	220	20	1,64	64,00
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.

Zwei weitere Autoren [Studt et al., 2015] und [Bukhtiyarova et al., 2016] haben Versuche unter 30 bar durchgeführt. Hier ist besonders auffällig, dass die Methanol-Ausbeute 10 mal höher lag im Vergleich zur WaStraK-Anlage bei Drücken unter 20 bar. 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 H<sub>2</sub>-Anteil von 80% und einer SV von 37.000 h<sup>-1</sup> durchgeführt, was sehr günstige Reaktionsbedingungen sind. Hingegen wurde in der WaStraK-Anlage mit einer viel niedrigeren SV von 1290 h<sup>-1</sup> und 1613 h<sup>-1</sup> gearbeitet, was konstruktiv durch die Reaktorform und die nur begrenzt erhöhbare Förderleistung der Gasrezirkulationspumpe bedingt war.

Eine Zusammenfassung und grafische Darstellung der Abhängigkeit der Methanolausbeute von der Temperatur für eine konstante Raumgeschwindigkeit von 1 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h) zeigt die Abbildung 14. 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 machen, da nur zwei unterschiedliche Drücke in der Anlage sich einstellen ließen 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 Drücke hätten das Potential, die Ausbeute deutlich zu erhöhen.

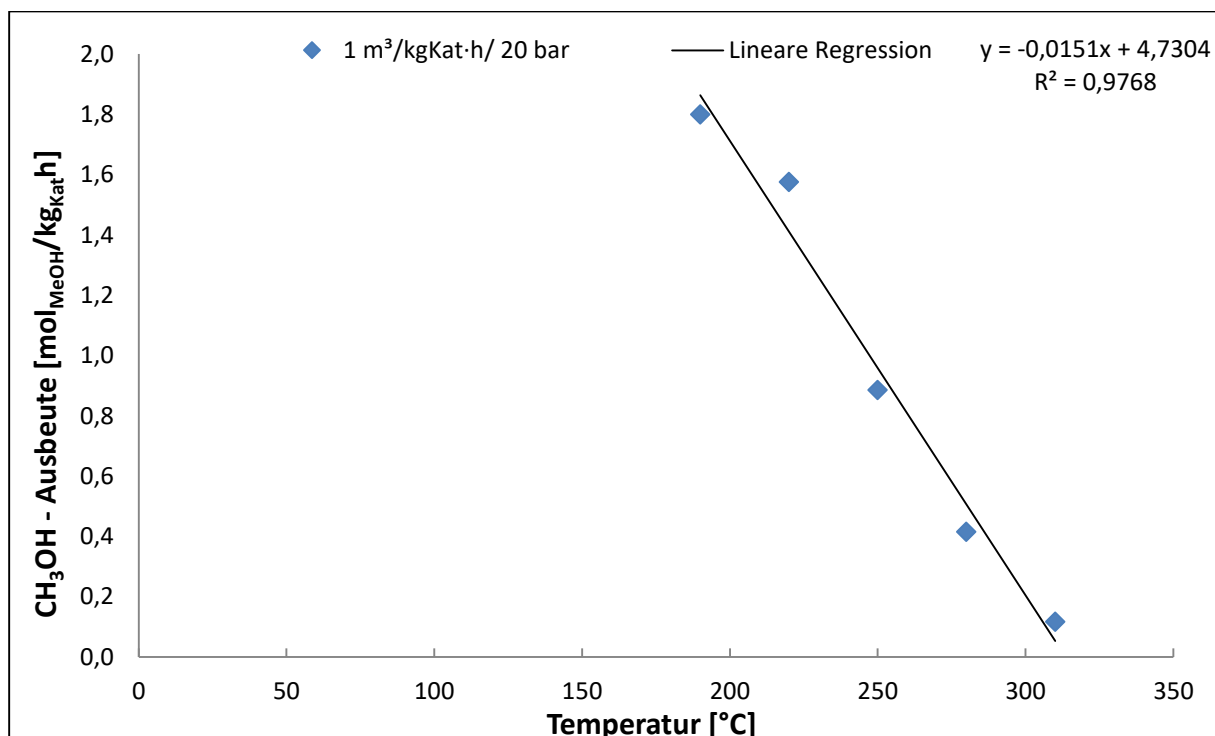


Abbildung 14: Abhängigkeit der Methanol-Ausbeute von der Temperatur mit linearer Regression.

### 6.2.3 Abreinigungsverfahren

Im Syntheseprozess erfolgt nur eine unvollständige Umsetzung der Synthesegaskomponenten. Sofern das Synthesegas nicht 100% der tatsächlichen Stöchiometrie entspricht, sind durch die Kreislaufführung der nicht ausreagierten Synthesegaskomponenten Anreicherungen einer oder mehrerer Komponenten zu erwarten. Eine periodische oder kontinuierliche Abreinigung des Methanolsynthesegas-Kreislaufes 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 15 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 Abreinigungsverfahren ist mit einer senkrechten gestrichelten Linie gekennzeichnet.

Wie man in Abbildung 15 erkennt, führt die Kreislaufführung zu einer Anreicherung des Kohlenstoffdioxidanteiles und einem Abklingen des  $H_2$  – 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).

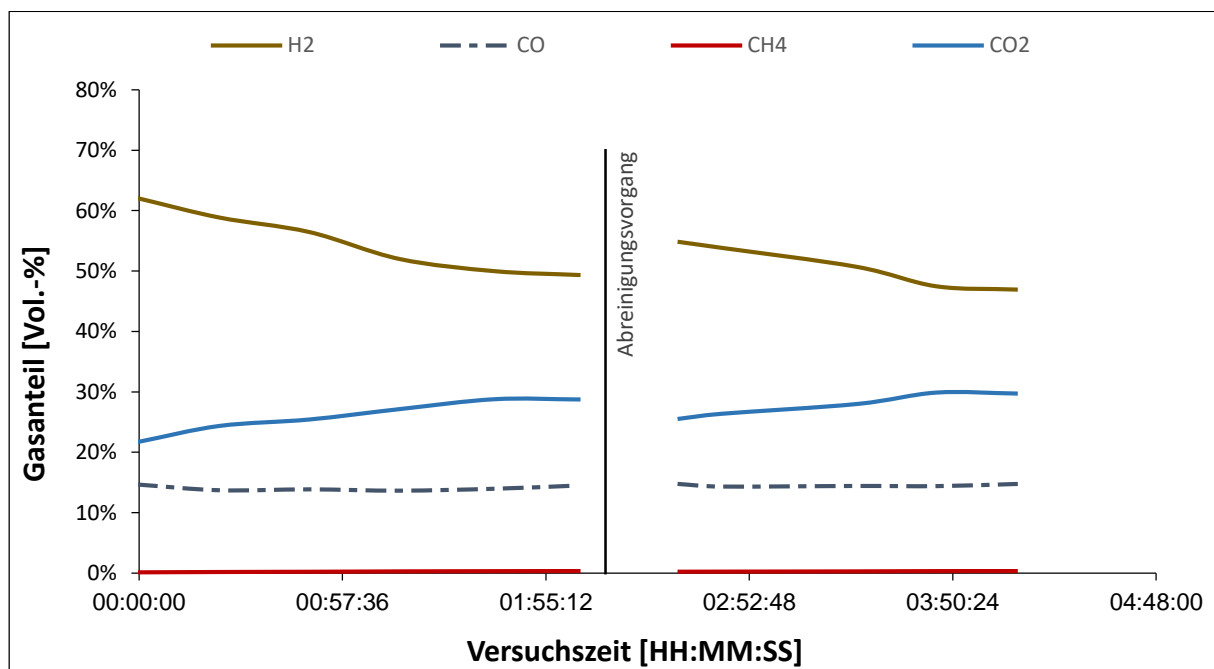


Abbildung 15: Auswirkungen des Abreinigungsverfahren auf Synthesegasqualität vor Eintritt in die Methanolsynthesereaktoren

Man kann in obiger Abbildung ebenfalls erkennen, dass selbst nach dem Abreinigungsverfahren die ursprüngliche Synthesegaszusammensetzung nicht getroffen werden konnte. Obwohl der  $H_2$ -Volumenanteil stieg und der  $CO_2$ -Volumenanteil sank, wurden die Anfangswerte

nicht erreicht. Diese Beobachtungen machen sich besonders bei der Ermittlung der *S*-Zahl bemerkbar. Vor der Abreinigung verringerte sich die *S*-Zahl von 1,1 auf 0,48. Nach der Abreinigung wurde die *S*-Zahl nur auf 0,73 erhöht, was eine nicht optimale Voraussetzung für die Methanolproduktion war. 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. Zur Erhaltung der Synthesegasqualität könnte durch geschickte Wahl eines abzulassenden Teilstromes („Purge“) des Recyclegases durch das Ablassventil kontinuierlich abgelassen werden. Bei großtechnischer Umsetzung wäre eine Nutzung des Purgegases als Brenngas sinnvoll.

## 6.2.4 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.

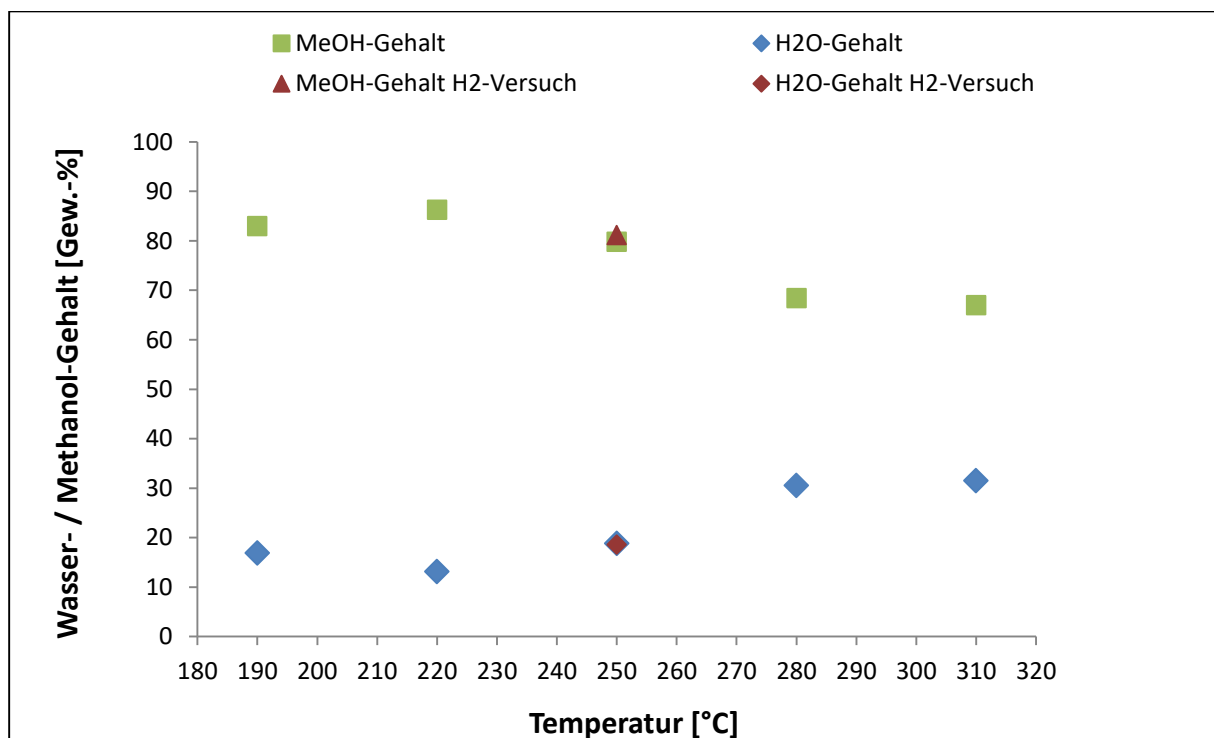


Abbildung 16: Wasser- und Methanolgehalt im Produkt der WaStraK-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und  $1 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$

Der Zusammenhang zwischen Methanol-, Wasser- und höheren Alkoholgehalt 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. Abbildung 16 zeigt die Abhängigkeit des Methanol- und Wassergehaltes von der Temperatur. 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, wird sie durch höhere Temperaturen begünstigt. Dies führt zu dem auf Abbildung 16 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.-%.

Die Zusammensetzung der unterschiedlichen Proben in Bezug auf die Menge der höheren Alkohole hängt von der Temperatur ab. 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 der längerkettigen 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.

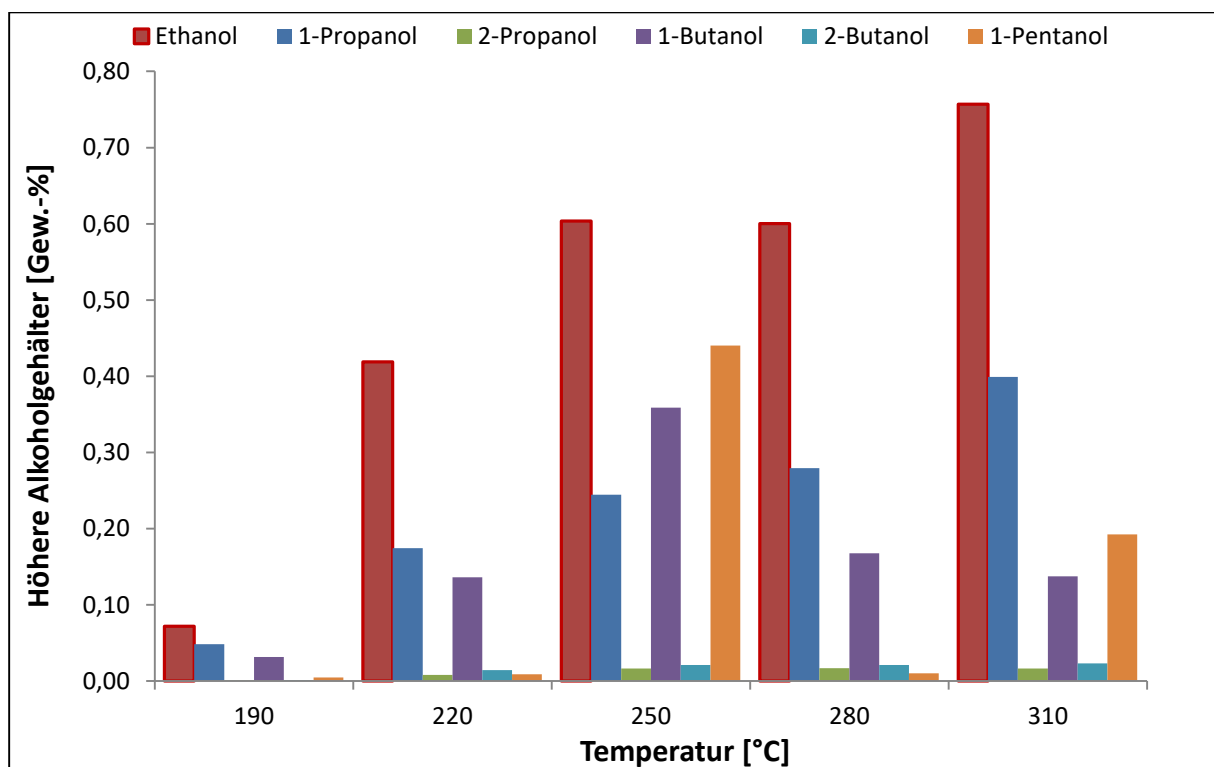


Abbildung 17: Verteilung der höheren Alkohole im Produkt der WSTRAK-Anlage in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 bar und einem SV von 1 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h)

Spezifisch für die Methanolproduktion wurden folgende Erkenntnisse erlangt:

- Die optimalen Betriebsparameter der WaStraK-Anlage, ohne zusätzliche Einspeisung von H<sub>2</sub>, waren 190°C, 22 bar und eine SV<sub>MeOH</sub> von 1,25 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h).
- Eine Erhöhung des Druckes und des H<sub>2</sub>-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.

## 7 Erarbeitung von Empfehlungen für die Umsetzung

Aus den Erkenntnissen im Probetrieb und im regulären Versuchsbetrieb lassen sich weitere Optimierungsmaßnahmen entwickeln. Zu den technischen Maßnahmen zählen:

- a. Anpassung Rezirkulationsverhältnis und Purgen des Recyclegases
- b. Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff
- c. Serielle Anordnung der Reaktoren
- d. Adiabate Ausführung der Reaktoren
- e. Bei einer adiabate Ausführung der Reaktoren würde sich auch eine zusätzliche Wärmerückgewinnung aus dem Produktgasstrom anbieten, da das Produkt eine höhere Temperatur als in der WSTRAK-Anlage aufwies.
- 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.
- h. Für Biogas bietet sich die sogenannte trockene Reformierung an. Dieser Vorgang dient ebenso der Synthesegasproduktion und benötigt kein Wasser. Allerdings muss dem Synthesegas der trockenen Reformierung noch in erheblichem Maße  $H_2$  zugegeben werden, um ein stöchiometrisch geeignetes Verhältnis der Synthesegaskomponenten einzustellen.

Zu den betrieblichen Optimierungsmaßnahmen zählen:

- a. Volumenströmungsmessungen mit höherer Genauigkeit ermöglichen den Betrieb im optimalen Betriebspunkt und den vollautomatischen Betrieb.
- b. Eine Gasverdichtung vor dem Reformier und dessen Betrieb als Druckreformer könnte den hohen Energieaufwand, weitgehend vermeiden.

## 8 Energetische Betrachtungen und Integration auf Kläranlagen

### 8.1 Energetische Betrachtungen

Da das auf Kläranlagen produzierte Faulgas eine recht konstante Zusammensetzung (60 bis 65% CH<sub>4</sub> / 40 bis 35% CO<sub>2</sub>) 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.

Der wesentliche Anknüpfungspunkt ist 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 deren Nutzung am Kläranlagenstandort gesamtenergetisch bzw. gesamtwirtschaftlich sinnvoller als die 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 Energiespeicherstoffe wie z.B. Methanol bei Gasnetz ferner Lage der Kläranlage oder z.B. in Biomethan bei vorhandenem Anschluss der Kläranlage an das 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 KA dadurch verändert.

Abbildung 18 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 Anlage entspricht, sondern nur darstellt, welche Energie von den energieaufwändigsten Aggregaten und Prozessen benötigt wurde. Die Berechnung von diesen Energieströmen basieren auf den Stoffströmen des Methanolversuches bei 190 C, 22 bar und eine SV von 1,25 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h). Die Untersuchungen 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.

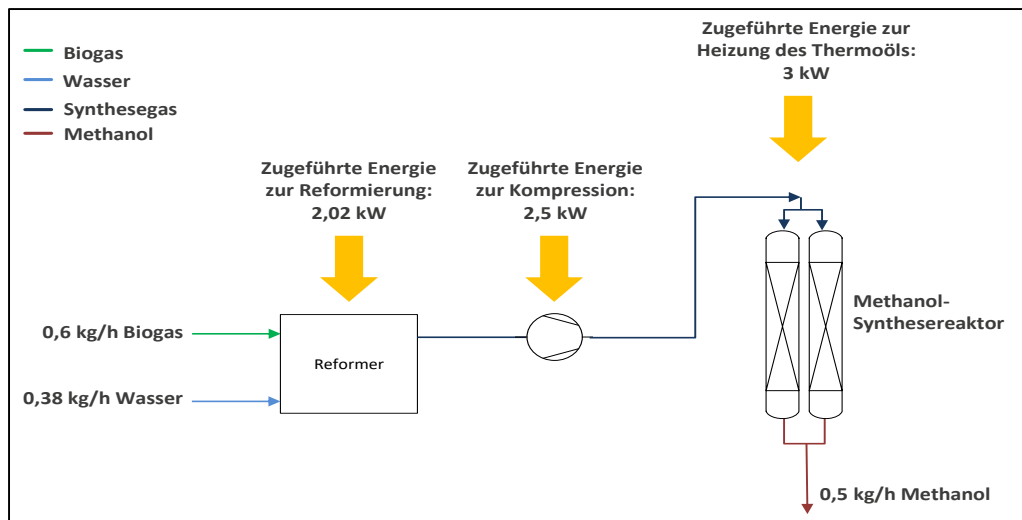


Abbildung 18: Darstellung der Prozessenergieströme der WaStraK-Anlage

Rein stöchiometrisch wird bei der Methanolproduktion Wärme freigesetzt, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Allerdings wurde in der Versuchsanlage eine Heizung (Ölthermostat) benötigt, um die Reaktionstemperatur zunächst zu erreichen und auch dauerhaft im Bereich  $> 190^{\circ}\text{C}$  zu halten. 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. Auch die Rohrleitungen transportierten trotz Isolierung viel Wärme zu kühleren Bauteilen und in die Umgebung, Ursache waren sicher die hohen Temperaturdifferenzen (200 bis  $250^{\circ}\text{C}$ ) zwischen Medientemperatur und Umgebung. In größeren Anlagen lassen sich diese Verluste minimieren, da das Verhältnis der Oberfläche zur durchgesetzten Masse verringert. Als Quintessenz kann beim gewählten Versuchsmaßstab festgehalten werden, dass insbesondere bei hohen Prozesstemperaturen eine thermische Optimierung nur begrenzt Erfolg hat. Für eine großtechnische Umsetzung muss jedoch die thermische Optimierung ein wesentliches Ziel sein, um den Gesamtprozess wirtschaftlich gestalten zu können.

Bei der WaStraK-Anlage blieb der Fokus bzgl. elektrischer Energie zunächst auf dem Verdichter, da dieser die größte elektrische Leistung aufweist. Dessen installierte Leistung beträgt 4 kW. Betrieben wurde der Verdichter nur bei 62% der maximalen Förderleistung. 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.



Durch die thermische Umsetzung des Methanols (Verbrennung) beträgt die potentiell lieferbare Wärmeleistung 2,88 kW. 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 erzeugt.

Wenn jedoch die erwähnten Optimierungsmaßnahmen durchgeführt werden sollen (siehe Abbildung 19), würde sich die Methanolproduktion um  $\approx 25\%$  erhöhen und gleichzeitig den Energieverbrauch der Aggregate um  $\approx 60\%$  verringern.

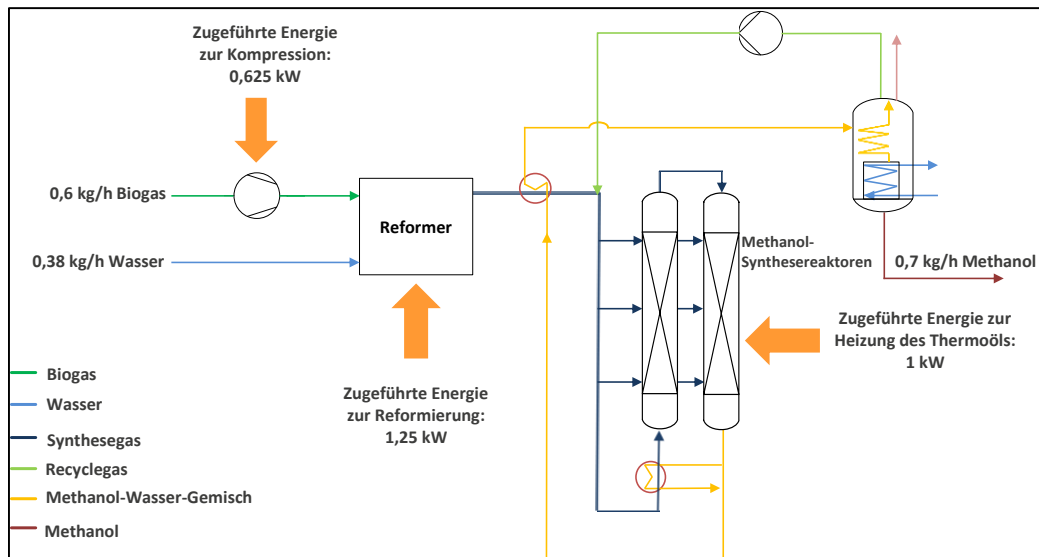


Abbildung 19: Darstellung der Prozessenergieverbräuche der WaStraK-Anlage nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen

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. 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.

## 8.1 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 Reformer 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. Der für die WaStraK-Anlage maximal zulässige Biogasvolumenstrom beträgt 2,5 m<sup>3</sup>/h, sodass ein Durchflussbereich zwischen 1 m<sup>3</sup>/h und 2,5 m<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·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 10 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 10 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 Kläranlagen herangezogen. Es wird angenommen, dass alle Parameteränderungen gemäß Tabelle 10 zu einer linearer Erhöhung der Methanol-Ausbeute verhalten und weitere Erhöhungen der Parameter zu einem proportionalen Anstieg in der Methanol-Ausbeute führen.

**Tabelle 10:** 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 %
<b>Druck</b>	20 bar → 22 bar	10%	2%
<b>Raumgeschwindigkeit</b>	1 m <sup>3</sup> /(kg <sub>Kat</sub> ·h) → 1,25 m <sup>3</sup> /(kg <sub>Kat</sub> ·h)	25%	8,2%
<b>H<sub>2</sub>-Anteil im Synthesegas (bei 250°C)</b>	65 Vol.-% → 80 Vol.-%	25%	13,3%
<b>Reihenschaltung</b>			35%

Für die Errichtung einer Methanolsyntheseanlage gemäß dem WaStraK-Konzept auf Kläranlagen wurden die in Tabelle 11 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 m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·h) erklärt. Da die höchste Methanol-Ausbeute bei 190°C er-

reicht wurde, wurde diese Temperatur für den Einsatz der WaStraK-Anlage auf einer Kläranlage gewählt. Ebenfalls ist in Tabelle 11 den zugehörigen Anstieg der Methanol-Ausbeute aufgrund der Parametererhöhung angegeben.

**Tabelle 11:** Gewählte Reaktionsbedingungen für den Einsatz der WaStraK-Anlage auf anderen Kläranlagen

Parameter	Parametererhöhung	Parametererhöhung in %	Erhöhung der MeOH-Ausbeute in %
<b>Druck</b>	22 bar → 30 bar	36%	7%
<b>Temperatur</b>	190°C		
<b>Raumgeschwindigkeit</b>	1,25 m <sup>3</sup> /(kg <sub>Kat</sub> ·h) → 4 m <sup>3</sup> /(kg <sub>Kat</sub> ·h)	220%	70%
<b>H<sub>2</sub>-Anteil im Synthesegas</b>	65 Vol.-% → 80 Vol.-%	25%	13,3%
<b>Reihenschaltung</b>			35%
<b>Resultierende Methanol-Ausbeute</b>	4,60 mol <sub>MeOH</sub> /(kg <sub>Kat</sub> ·h)		

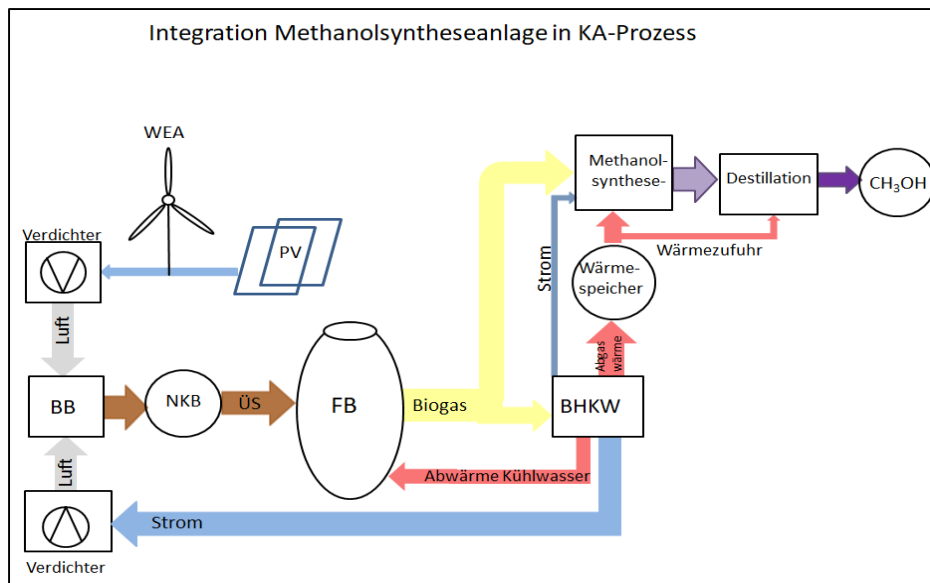
Die Methanol-Ausbeute, die aus den gewählten Reaktionsbedingungen resultiert, summiert sich aus den jeweiligen, parameterbezogenen, linear angenommenen Erhöhungsraten auf 4,60 mol<sub>MeOH</sub>/(kg<sub>Kat</sub>·h). Dieser Wert entspricht mehr als einer Verdoppelung des ursprünglichen Wertes (Messreihe 10) von 2 mol<sub>MeOH</sub>/(kg<sub>Kat</sub>·h). Somit ergeben sich die in der folgenden Tabelle 12 stehenden Richtwerte für die Errichtung einer Methanolsynthese Anlage auf einer Kläranlage.

**Tabelle 12:** Richtwerte für den Einsatz der Methanolsynthese auf einer Kläranlage

Durchfluss Biogas	Druck	Temperatur	Raumgeschwindigkeit	H <sub>2</sub> -Anteil im Synthesegas
1 – 2,5 m <sup>3</sup> /h	30 bar	190°C	4 m <sup>3</sup> /(kg <sub>Kat</sub> ·h)	75 – 80 Vol.-%

## 8.1 Integration in den Kläranlagenprozess

Um den Prozess im kleineren Maßstab auch wirtschaftlich interessant zu machen, müssen die besonderen Gegebenheiten auf Kläranlagen Berücksichtigung finden. Die Integration einer Methanolsynthese in den KA-Prozess ist elementar an das Biogassystem gekoppelt und muss sinnvoll an das BHKW bzw. die Abwärmeschiene gebunden sein (siehe folgende Abbildung 20). 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 20: Integration Methanolsynthese in den Kläranlagenprozess und in deren Energiesystem**

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 Rektionstemperatur des Methanolsynthesereaktors ermöglichen. Zudem wäre eine Vorwärmung der Inputgase des Reformers sowie die Einspeisung des VE-Wassers als Dampf möglich. Damit könnte die Reformierung um mindestens 10 %-Punkte günstiger zu betreiben sein. Eine Einbindung der Abgasabwärme über ein Druckwassersystem (16 bar, dann ca. 120°C möglich) ist für die Destillation auch 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 Versuchsanlage die spezifische Verdichtungsenergie für das Inputgas bei einem Viertel des in den Untersuchungen ermittelten spezifischen Wertes von 0,8 kWh/m<sup>3</sup> Feedgas liegen.

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 der Synthese und Produktdestillation verwendet. Das im Teillastbetrieb laufende BHKW speist etwas Wärme nach. Somit könnte wesentlich mehr der anfallenden Biogasenergie im Vergleich zum üblichen Betrieb des BHKW im Grundlastmodus verwertet werden. 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.

## 9 Kosten- und Wirtschaftlichkeitsabschätzung

Für die Wirtschaftlichkeitsüberprüfung wurde das vereinfachte Verfahren der Kostenvergleichsrechnung nach LAWA angewendet. Es ist im Rahmen der vorhandenen Versuchsanlage 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. 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 gegenüber der WaStraK-Pilotanlage und unter Berücksichtigung weiterer Optimierungen ohne eine Erhöhung der installierten Leistung mit einem Faktor 200 ausgegangen.

Im Rahmen der Analyse werden zwei Szenarien betrachtet, welche eine Anpassung der WaStraK-Pilotanlage 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. Die Investitionskosten für eine solche Anlage werden auf circa 7.400.000 Euro geschätzt. Die Kosten wurden basierend auf einem höheren Methanolertrag und Erfahrungswerte der Erhöhungsfaktoren entsprechend hochskaliert. Die Personalkosten werden mit 40.000 Euro pro Jahr veranschlagt, um die Anlage dauerhaft zu betreiben. Des Weiteren fließen in die Jahresbetriebskosten, die Kenngrößen für die Finanzierung und Abschreibung nach LAWA sowie Stromkosten ein. Die Szenarien IST und OPTIMIERT 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%).

Als zweites Szenario wird zwischen einem Betrieb in Grundlast und 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.

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 21.

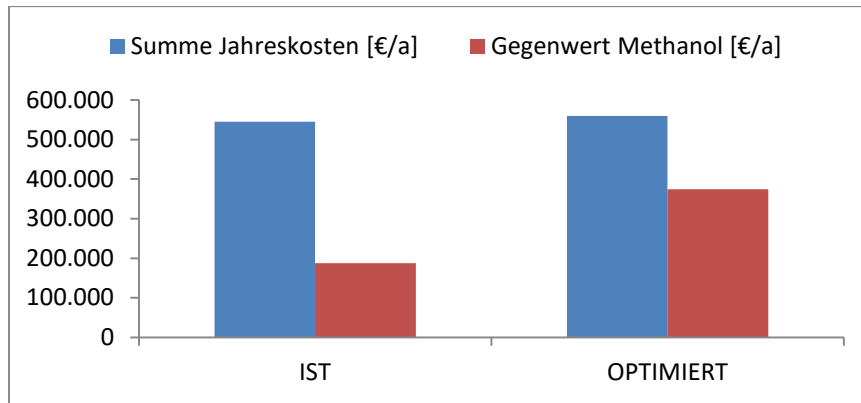


Abbildung 21: Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 1)

Wird jedoch zusätzlich eine Sensitivitätsanalyse 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.

Ein weitestgehend günstiger, beziehungsweise wirtschaftlicher Prozessablauf zeigt sich in den untersuchten Fällen des Anlagenbetriebs des Szenarios 2.

Aber auch im Fall des reinen Spitzenlastbetriebs stellt sich unter den vorgestellten Rahmenbedingungen eine weitergehende Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ein. Wie in Abbildung 22 erkenntlich, wurde für den Fall gleicher Betriebsstunden wie in Szenario 1 bereits ein Faktor von ca. 1,2 ermittelt, welcher allein durch den Wegfall der marktüblichen 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.

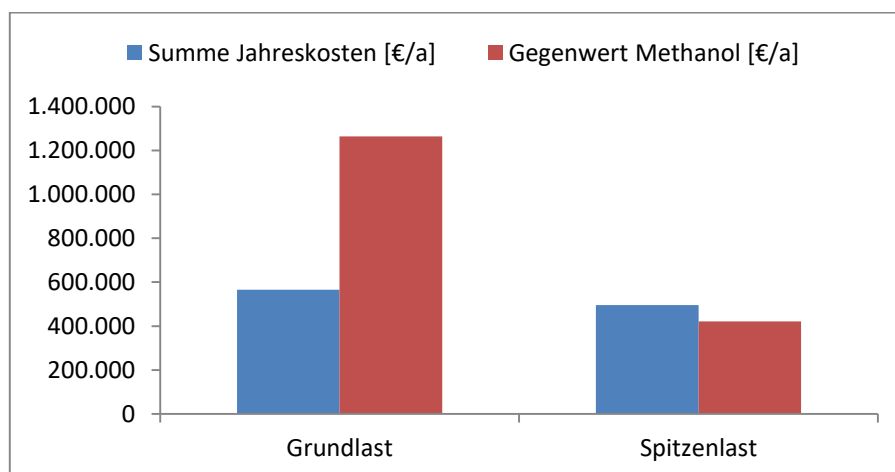


Abbildung 22: Kosten-Nutzen Vergleich (Szenario 2)

## 10 Literatur

- Asinger, F. (1986): Methanol – Energie und Rohstoff. Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- Bukhtiyarova, M., Lunkenbein, T., Kähler, K., & Schlögl, R. (2017): Methanol synthesis from industrial CO<sub>2</sub> sources: a contribution to chemical energy conversion. *Catalysis Letters*, 147(2), 416-427
- 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 CO<sub>2</sub> 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
- 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 CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O 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
- Kunz, P. (1988): Prozessführung von Kläranlagen – technisch-wirtschaftliche Optimierung am Beispiel der biologischen Vorklämung. Springer Verlag, Berlin
- Lee, J.S., Han, S.H., Kim, H.G., Lee, K.H., Kim, Y.G. (2000): Effects of Space Velocity on Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Korean J.Chem.Eng.* 2000, 17(3), 332-336
- Li, C. L., Fu, Y. L., Bian, G. Z., Xie, Y. N., Hu, T. D., & Zhang, J. (2004): Effect of Steam in CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Kinetics and catalysis*, 45(5), 679-683.

- 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
- Sahibzada, M., Metcalfe, I. S., & Chadwick, D. (1998): Methanol synthesis from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. ChemCatChem, 7(7), 1105-1111.
- Reinders, M.; Riße, h.; Genzowski, K.; Gredigk, S. : WaStraK NRW „Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“ - Phase I, 2012
- Wöllgens, C. (2018): Synthese von Methanol aus Klärgas; Masterarbeit an der RWTH Aachen
- 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