

Aktenzeichen IV-7 – 042 600 003 G

# ABSCHLUSSBERICHT

## WaStrak NRW „Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“ - Phase I

Band II: Methanolsynthese

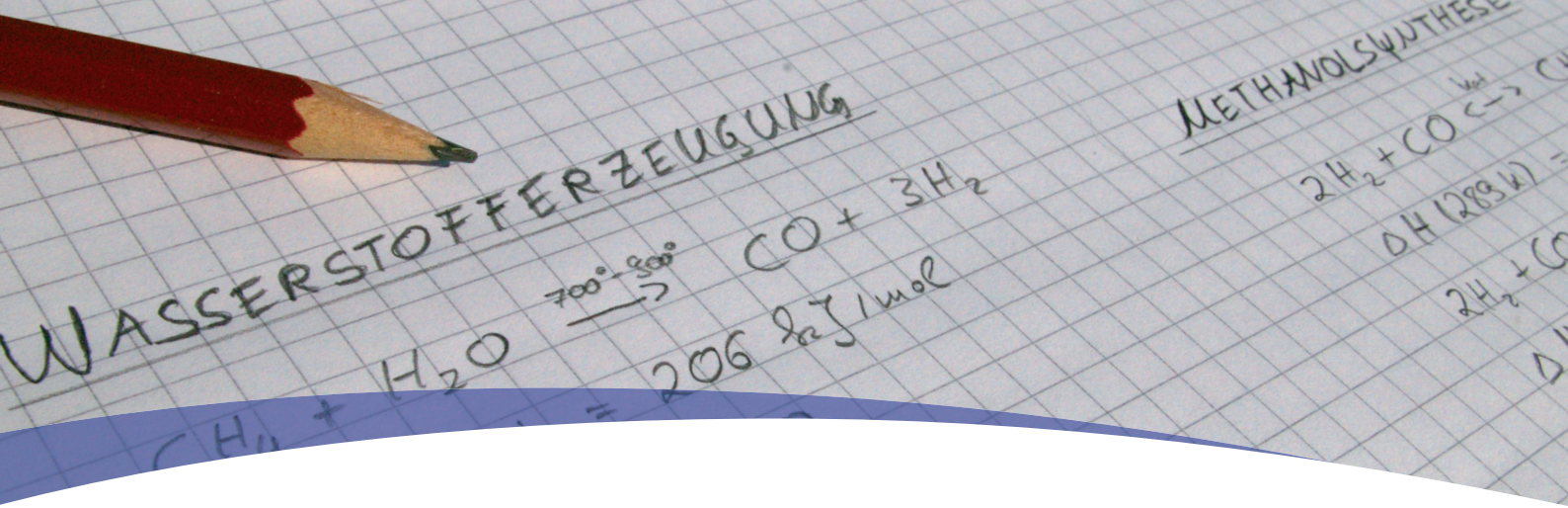
Im Auftrag von:

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,  
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Projektpartner:





Aktenzeichen IV-7 – 042 600 003 G

# ABSCHLUSSBERICHT

## WaStrAK NRW „Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“ - Phase I

Band II: Methanolsynthese

Aachen, im April 2012  
FiW an der RWTH Aachen

Dr.-Ing. F.-W. Bolle



## **Projektbearbeitung**

### **Institution**

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

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

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

### **Bearbeiter**

Dr.-Ing. Friedrich-Wilhelm Bolle  
Dipl.-Ing. Michael Reinders  
Dr.-Ing. Henry Riße

Prof. Dr.-Ing. Markus Schröder  
Dipl.-Ing. Bernhard Wöffen

Dipl.-Ing. Frank Illing



**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Bestandsaufnahme der Verfahren der Methanolsynthese aus Faulgas.....</b>	<b>6</b>
3.1	Überblick über die wichtigsten Reformierungsmethoden zur Wasserstoff- und Synthesegasherstellung .....	8
3.1.1	Synthesegasherstellung über Dampfreformierung.....	10
3.1.2	Synthesegasherstellung über autotherme Reformierung .....	17
3.1.3	Synthesegasherstellung über Kohlenstoffdioxid-Reformierung.....	21
3.1.4	Zusammenfassende Bewertung Reformierungsmethoden .....	24
3.2	Überblick über die wichtigsten Verfahren zur Methanolsynthese .....	25
3.2.1	Methanolsynthese über feste Katalysatoren .....	28
3.2.1.1	Methanolsynthese über CO/ CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> -Gasmischung und Katalysatoren .....	32
3.2.1.2	Methanolsynthese über CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> -Gasmischung und Katalysatoren.....	33
3.2.2	Methanolsynthese mit Katalysatoren in Flüssigkeit.....	36
3.2.3	Zusammenfassende Bewertung der Verfahren zur Methanolsynthese .....	41
<b>4</b>	<b>Entwicklung eines Verfahrenskonzeptes und Nutzung von Synergieeffekten auf Kläranlagen .....</b>	<b>43</b>
4.1	Prozessauswahl und Beschreibung.....	43
4.2	Weiterentwicklung des Verfahrenskonzeptes unter Einkopplung von regenerativ erzeugtem H <sub>2</sub> bzw. CO <sub>2</sub> in die Synthese.....	46
4.3	Schaffung der Planungsgrundlagen „Methanolsynthese aus Faulgas“ für die Umsetzung in den Pilotmaßstab.....	47
4.3.1	Dimensionierung der Versuchsanlage .....	47
4.3.2	Aggregate, Kennwerte, Messtechnik .....	52
4.3.3	Steuerung/ Regelung, Datenverarbeitung und –auswertung .....	53
4.4	Ansätze zur Nutzung von Synergien zwischen Abwasserbehandlung und Methanolsynthese .....	57
4.4.1	Kreislaufführung .....	57
4.4.2	Wärmenutzung.....	57
4.4.3	Nutzungsmöglichkeiten für Methanol.....	62
4.5	Standortfragen für die Integration der Methanolsynthese .....	66
<b>5</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>69</b>

## Verzeichnis der Bilder

Bild 2-1:	Theoretische Optionen zu möglichen Herstellung von Methanol und dessen Anwendungsgebiete auf Kläranlagen.....	4
Bild 2-2:	Weltweite Methanolnutzung nach Derivaten für das Jahr 2005 (innen) und eine Prognose für das Jahr 2010 (außen) [2] .....	5
Bild 3-1:	Vereinfachtes Schemata der Einbindung einer Methanolsynthese in eine Kläranlage.....	6
Bild 3-2:	Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung [4] .....	9
Bild 3-3:	Querschnitt durch Reformier (WS – FLOX Reformier Modular m50) [8].....	12
Bild 3-4:	Linde Dampfreformier [16] .....	15
Bild 3-5:	Schema einer großindustriellen Wasserstoffproduktion der Firma Air Liquide [17] .....	16
Bild 3-6:	Schema eines gefalteten Katalysator-Wärmeübertragers (links) sowie eines Designs mit Wellbahnen [21] .....	20
Bild 3-7:	Beispiel eines vereinfachten Fließdiagrammes für die Erzeugung von Methanol aus CO <sub>2</sub> mit Rückführung des Synthesegases [31].....	28
Bild 3-8:	Schematische Darstellung des Isothermenreaktors der Linde AG [16].....	30
Bild 3-9:	Durch die Linde AG gebaute Methanolanlage in Georgia Gulf, USA [16] ..	31
Bild 3-10:	ATLAS MegaMethanol Anlage, gebaut durch die Lurgi GmbH [39].....	31
Bild 3-11:	Synthesegaszusammensetzung und C-Konversion in Abhängigkeit von der Temperatur [6] .....	34
Bild 3-12:	Konzept der Firma Mitsui Chemicals zur chemischen CO <sub>2</sub> Fixierung [49] ..	36
Bild 3-13:	LPMEOH-Reaktorschema [51].....	37
Bild 3-14:	Schema der LPMEOH-Pilotanlage [51] .....	38
Bild 3-15:	Schema der Integration der LPMEOH-Pilotanlage in das Gesamtkonzept von Synthesegaserzeugung bis zur Methanolnutzung [51].....	40
Bild 3-16:	Ansicht der großtechnischen Methanol-Syntheseanlage nach dem LPMEOH-Verfahren in Kingsport TN [51].....	41
Bild 3-17:	Pilotanlage zur Methanolsynthese des ZSW .....	42
Bild 4-1:	Verfahrensschema der Versuchsanlage.....	45
Bild 4-2:	Stoff- und Energieströme der Faulgasreformierung bei Synthesegas-Output von 6,9 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> / h wasserfreien Synthesegas (berechnet) .....	50
Bild 4-3:	Stoff- und Energieströme der Methanolsynthese bei Synthesegas-Output von 6,9 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> / h wasserfreien Synthesegas bzw. Methanolproduktion von ca. 4,2 L/ h (berechnet) .....	51
Bild 4-4:	Wärmebedarf einer 100.000 EW Kläranlage mit und ohne Wärmerückgewinnung aus dem Faulschlamm .....	59
Bild 4-5:	Kostenäquivalente der Wärmebedarfsdeckung für Faulbehälter- und Betriebsgebäudebeheizung einer 100.000 EW Kläranlage.....	60
Bild 4-6:	Wärmebedarf, Wärmeüberschuss und potenzielle in Methanol gespeicherte Energiemengen bei Nutzung eines Faulschlamm Rekuperators.....	61

Bild 4-7:	Wärmeenergieüberschuss bei Varianten des BHKW-Betriebes und Einsatz eines Rekuperators .....	63
Bild 4-8:	Verwertung von Methanol aus nicht verstromtem Faulgas in verschiedenen Aggregaten .....	64
Bild 4-9:	Verwertung von Methanol aus nicht verstromtem Faulgas in verschiedenen Aggregaten – Prozentuale Ausnutzungsgrade der Faulgasenergie .....	65
Bild 6-1:	Mögliche Reaktionsgleichung einer Dampfreformierung .....	76
Bild 6-2:	Mögliche Reaktionsgleichungen einer Methanolsynthese .....	76
Bild 6-3:	Mögliche Reaktionsgleichung der Biogasverbrennung mittels FLOX-Brenner .....	77

### Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3-1:	Gaszusammensetzung bei der Erdgasreformierung für S/C = 3, 16 bar, 820 °C [7].....	13
Tabelle 3-2:	Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzungen für die CH <sub>4</sub> -Reformierung [10]; [11]; [12]; [13]; [14]; [8] .....	14
Tabelle 3-3:	Auswahl von Anlagen zur Synthesegas- und Wasserstofferzeugung [15] 14	
Tabelle 3-4:	Katalysatoren zur CO <sub>2</sub> -Reformierung von Methan [25], [26].....	24
Tabelle 3-5:	Qualitätsanforderungen an Rohgaszusammensetzungen für verschiedene Anwendungen [30] .....	26
Tabelle 3-6:	Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzung für CO <sub>2</sub> /CO/H <sub>2</sub> Gasmischungen [41]; [40] .....	32
Tabelle 3-7:	Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzungen für CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> Gasmischungen [45]; [43]; [46]; [47]; [48]; [44] .....	35
Tabelle 4-1:	Übersicht über einige Standardbildungs- und Reaktionsenthalpien.....	48
Tabelle 4-2:	Zusammenstellung der wesentlichen Aggregate und der projektierten Kennwerte.....	52
Tabelle 4-3:	Grundlagen der Nährungsberechnung .....	58

### Verzeichnis der Anlagen

Anlage 1:	Reaktionsgleichungen und Bildungsenthalpien
-----------	---



## Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Erläuterung	Einheit
°C	Grad Celsius	
$\Delta H_r$	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
a	Jahr	
Ag	Silber	
Al	Aluminium	
$Al_2O_3$	Aluminiumoxid	
Au	Gold	
BASF	BASF AG, vormals Badische Anilin- und Sodafabrik	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
C	Kohlenstoff	
Ce	Chemisches Element Cer (auch Zer bzw. Cerium genannt)	
$C_nH_m$	Kohlenwasserstoff-Verbindungen	
$CH_3OH$	Methanol	
$CH_4$	Methan	
CO	Kohlenstoffmonoxid	
$CO_2$	Kohlenstoffdioxid	
Cu	Kupfer	
$CuZnAl_2O_3$	Katalysator zusammengesetzt aus Kupfer, Zink und Aluminiumoxid	
DGE	Dr.-Ing. Günther Engineering	
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	
DWV	Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband	
EW	Einwohnerwert	
EE	Erneuerbare Energien	
et al.	„und andere“	
FLOX	Flammlose Oxidation	
FS	Faulschlamm	
$Ga_2O_3$	Gallium(III)oxid	
GWh/a	Gigawattstunden pro Jahr	
h	Stunde	
$H_2$	Wasserstoff	
$H_2O$	Wasser	
$H_2S$	Schwefelwasserstoff	
HCN	Cyanwasserstoff	
HD	Hochdruck	

Kürzel	Erläuterung	Einheit
ICI	Imperial Chemical Industries Ltd.	
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle – GuD-Kraftwerk mit integrierter Kohlevergasung	
Ir	Iridium	
K	Kelvin	
KA	Kläranlage	
kJ	Kilojoule	
kWh	Kilowattstunde	
L	Liter	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lanthanoxid	
LPMEOH	Liquid-Phase-Methanol	
m <sup>3</sup>	Kubikmeter	
mA	Milliampere	
MD	Mitteldruck	
mg	Milligramm	
MGC	Mitsubishi Gas Chemicals Company	
MgO	Magnesiumoxid	
Mio.	Millionen (10 <sup>6</sup> )	
min	Minute	
MJ	Megajoule	
mL	Milliliter	
mm	Millimeter	
MMSA	Methanol Market Services Asia	
m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	Normkubikmeter (unter Normbedingungen: 0 °C; 1013,5 hPa)	
Mo	Molybdän	
N <sub>2</sub>	Stickstoff	
ND	Niederdruck	
NH <sub>3</sub>	Ammoniak	
Ni	Nickel	
NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Katalysator zusammengesetzt aus Nickel und Aluminiumoxid	
NiO	Nickel(II)-Oxid	
NRW	Nordrhein-Westfalen	
p	Druck (Pressure)	[bar]
Pd	Palladium	
PKW	Personenkraftwagen	
ppm	Parts per million	

<b>Kürzel</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
PSA	Pressure Swing Adsorption (= Druckwechsel-adsorption)	
Pt	Platin	
PV	Photovoltaik	
R+I – Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenschema	
Rh	Rhodium	
RITE	Research Institute of Innovative Technology for the Earth	
Ru	Ruthenium	
S	Stöchiometriefaktor	
s	Sekunde	
S/C	Steam/carbon ratio – Dampf-Kohlenstoffverhältnis	
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid	
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung	
STY	Site time yield – Ort – Zeit - Ausbeute	
t	Tonne	
T	Temperatur	
TOF	Turnover Frequency – Wechselzahl	
TN	Tennessee	
USV	Unterbrechungsfreie Stromversorgung	
u.U.	unter Umständen	
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser	
Vol.-%	Volumenprozent	
VPN	Virtual private network	
ZnO	Zinkoxid	
Zr	Zirconium	
ZrO <sub>2</sub>	Zirconiumdioxid	
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung	

## 1 Zusammenfassung

Die verstärkte Nutzung regenerativer Energien sowie die Energieeinsparung sind wesentliche Bestandteile der nationalen und internationalen Klimaschutzziele zur Förderung einer nachhaltigen Energieversorgung, wofür auch Kläranlagen ihren Beitrag leisten müssen und können. Kläranlagen fungieren prinzipiell auch als Energieerzeuger insbesondere aus Biogas (Klärgas), welches zudem auch ein potenzieller Ausgangsstoff für die „Veredlung“ zu Biomethan bzw. zu Wasserstoff ( $H_2$ ) sein kann. Wasserstoff gilt als einer der Energieträger der Zukunft, hat jedoch den Nachteil, dass er sehr flüchtig ist und technisch nur recht aufwändig zu speichern ist. Hier setzt dieses Projekt an, welches zum Ziel hat, eine Analyse und Weiterentwicklung der Methanolsynthese aus Faulgas durchzuführen und dabei die Einkopplung von regenerativ erzeugtem  $H_2$  bzw.  $CO_2$  in die Synthese verfahrenstechnisch vorzubereiten. Weiterhin sollen Überlegungen für die Umsetzung der Methanolsynthese auf Kläranlagen-Standorten angestellt werden.

Die Methanolerzeugung besteht aus den zwei grundlegenden Teilschritten 1) Synthesegasherstellung, die zumeist über Reformierung erfolgt, und 2) der eigentlichen Methanolsynthese.

Es wurden die Dampfreformierung, die autotherme Reformierung und die sog. trockene Reformierung von  $CO_2$  und  $CH_4$  untersucht. Von den diskutierten Reformierungsmethoden hat sich die **Dampfreformierung** für Anwendungen in verschiedenen Maßstäben bewährt. Dies liegt weniger an der energetischen Bilanz, sondern der sicheren Durchführbarkeit in verschiedenen Maßstäben und den recht gut beherrschbaren Randbedingungen bzgl. Temperatur, Werkstoffen und Katalysator.

Die **autotherme Reformierung** verläuft energetisch günstiger als die Dampfreformierung. Die praktische Durchführung erfordert jedoch sehr viel höhere Anforderungen an die Reaktionsführung und die Steuerung der thermischen Prozesse.

Bei der sog. „**trockenen Reformierung**“ würde als Synthesegas eine Mischung aus  $H_2$  und  $CO$  produziert, was den Vorteil hätte, dass damit die Einbindung von externem  $CO_2$  in die Methanolsynthese mit heute üblichen und verfügbaren Katalysatoren unkompliziert möglich wäre. Die eigentliche Methanreformierung gestaltet sich jedoch schwierig wegen einer kaum zu unterdrückenden Nebenreaktion, die zu Ablagerungen von elementarem Kohlenstoff auf dem Katalysator und damit zu dessen Deaktivierung führt.

Für die angestrebte Untersuchung der Umwandlung von Methan aus Faulgas in Methanol erscheint die Bereitstellung eines Großteils des Synthesegases über die Wasserdampfreformierung als die zuverlässigste Methode.

Für die Methanolsynthese stehen grundsätzlich die Verfahrensgruppen **Methanolsynthese in der Gasphase über feste Katalysatoren** sowie die **Synthese in der Flüssigphase eines suspendierten Katalysators** zur Bewertung.

Die Synthese in der Flüssigphase (LPMEOH-Verfahren) ist bisher weltweit einmal großtechnisch realisiert worden. Die Erfahrungen sind durchaus positiv, das Verfahren eignet sich vor allem zur Synthese von Methanol bei CO-reichen Synthesegasgemischen.

Die Verfahren der Methanolsynthese in der Gasphase über feste Katalysatoren werden in verschiedenen Reaktorkonfigurationen großtechnisch realisiert. Grundstoff ist vielfach Erdgas bzw. Synthesegas aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Unterscheidungsmerkmale der Verfahren liegen insbesondere in der Synthesegasbereitstellung und dem Aufbau des Reaktors. Es werden vielfach Hochleistungsreaktoren (z.B. von der Linde AG, Lurgi GmbH) eingesetzt, wobei sehr große Wärmemengen anfallen, die zur Dampferzeugung genutzt werden. Der Prozessdampf wird dann z.B. für die Erdgas-Reformierung oder andere thermische/ energetische Prozesse genutzt, so dass die Energiebilanz verbessert wird. Die eingesetzten Katalysatoren basieren nahezu alle auf  $\text{CuZnAl}_2\text{O}_3$ -Grundmaterialien, die sich in der Praxis bewährt haben.

Katalysatorzusammensetzungen, die ausschließlich für die Synthese von Methanol aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  eingesetzt werden, befinden sich noch in der Entwicklung.

Die Methanolsynthese in der Gasphase aus einem  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gemisch ist auch in sehr kleinem Maßstab realisierbar, was z.B. die Pilotanlage des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) sowie andere Untersuchungen gezeigt haben. Die Herausforderung besteht in der energetischen Prozessoptimierung auch für kleine Anlagen sowie die Modifikationen zur Einbindung von möglichst hohen Anteilen  $\text{CO}_2$  in den Prozess.

Ansätze zur Optimierung des Verfahrens werden vor allem in der Kreislaufführung des Produktgases zur besseren Ausnutzung der Synthesegaskomponenten, sowie der weitestgehenden Rückgewinnung der an einzelnen Prozessschritten anfallenden Abwärme gesehen. Damit könnten energetische Gesamtwirkungsgrade um 70 % erreicht werden.

Ein wesentlicher Ansatzpunkt ist jedoch die Einbindung der Methanolsynthese in das energetische Gesamtkonzept der Kläranlage. Große Kläranlagen weisen im Sommerhalbjahr erhebliche Wärmeüberschüsse auf. Gleichzeitig produzieren die Kläranlagen-BHKW kontinuierlich Grundlaststrom auch in Zeiten hoher Einspeisung von PV- oder Windkraftstrom. Hier soll das Konzept Methanolherstellung aus Faulgas anknüpfen, bei dem gezielt nur so viel Faulgas verstromt werden soll, dass mit der Abwärme der Wärmeeigenbedarf der KA gedeckt und das nicht verstromte Faulgas in Methanol umgewandelt werden kann. Das erzeugte Methanol dient als leicht speicherbarer Energieträger für Spitzenlastzeiten bzw. die Methanolerzeugung als Prozess sogar als Regelenergie in Zeiten geringer Elektrizitätsnachfrage.

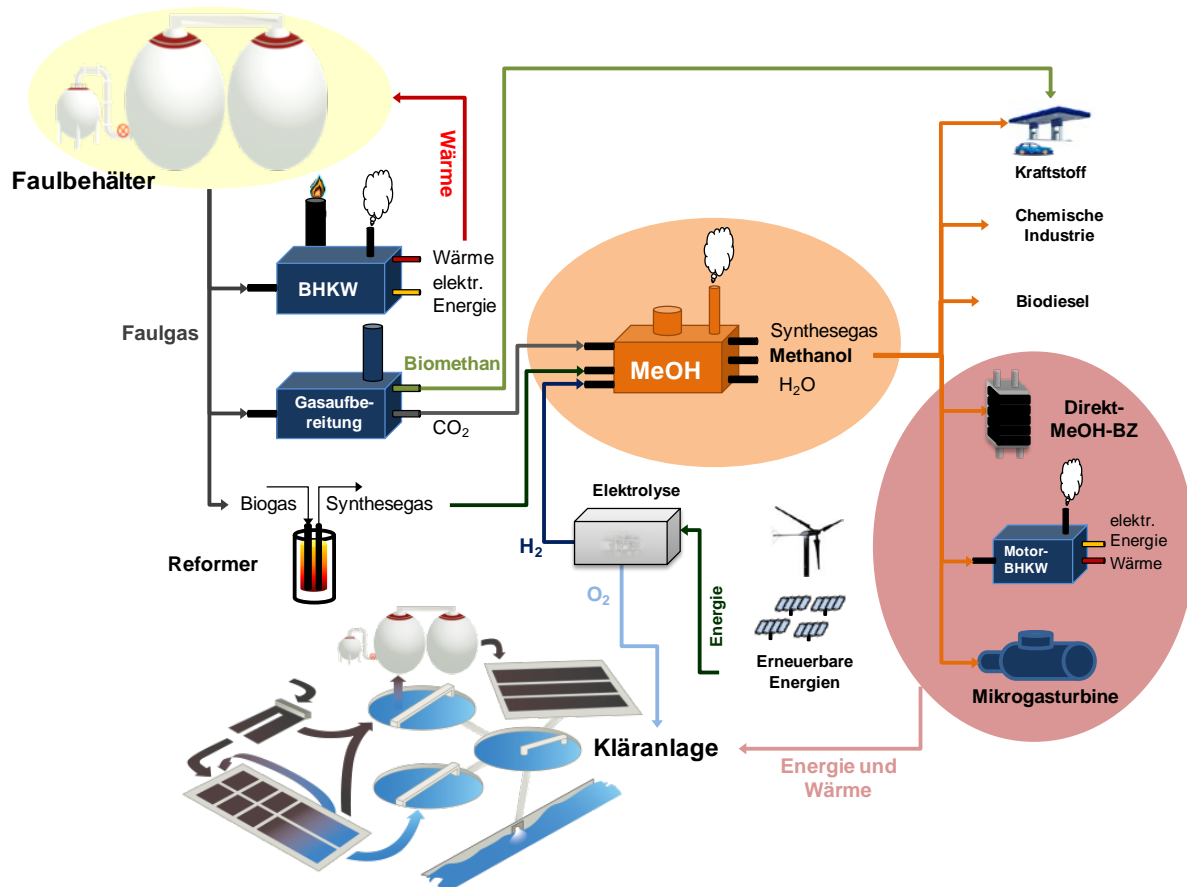
## 2 Einleitung und Zielsetzung

Das Gesamtvorhaben ist in zwei Arbeitsbereiche gegliedert. Im Rahmen des WaStraK-Arbeitsbereiches I wurde das „Kompendium Wasserstoff“ erarbeitet, welches eine umfassende Zusammenstellung der derzeitigen Möglichkeiten der Wasserstofferzeugung, der -speicherung, des -transportes sowie der -nutzung beinhaltet. Der Arbeitsbereich II „Untersuchungen zur Methanolsynthese aus Faulgas“ greift aus den zahlreichen im Kompendium dargestellten Möglichkeiten auf Kläranlagen die Methanolsynthese als eine Möglichkeit zur Nutzung von Wasserstoff heraus. Die Methanolsynthese zur Erzeugung eines gut handhabbaren, chemischen Energiespeicherstoffes wird hier vertiefend betrachtet, da ein hohes Entwicklungspotenzial vorhanden ist, welches sich in ihren potenziellen Synergien zur Kläranlage und deren Prozesse zeigt, was weitergehend insbesondere in Kapitel 4 detailliert erläutert wird. Ein wesentlicher Aspekt ist in diesem Zusammenhang auch die Nutzung von Überschusswärme, die auf Kläranlagen vor allem im Sommer aber auch im Winter anfällt, zur Beheizung des Synthesereaktors einer Methanolsynthese. In vielen Fällen wird die Überschusswärme, die in Form von Abwärme des Kläranlagen-BHKW entsteht, über Tischkühler in die Atmosphäre abgegeben. Des Weiteren unterstreicht die mögliche Nutzung von z.B. CO<sub>2</sub> aus den Abgasen von BHKW oder Biomethanaufbereitungsanlagen diese Potenziale. Die weniger aufwändige Speicherung gegenüber z.B. Wasserstoff - Methanol liegt flüssig vor - erhöht die Anwendbarkeit an Kläranlagenstandorten. Dabei wird in den folgenden Untersuchungen besonderer Wert auf die Einbindung der Methanolsynthese in den energetischen Gesamtprozess der Kläranlage gelegt.

Eine Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes gibt den Energieverbrauch von 10.200 Kläranlagen im Bundesgebiet annähernd zu 4.400 GWh/a an. Mit der Faulgasverwertung in z.B. BHKW und der Nutzung der BHKW-Abwärme können Kläranlagen ca. 27 % bis 33 % ihres Elektroenergiebedarfs decken [1]. Diese Werte zeigen, dass Kläranlagen ein großes Potenzial zur energieeffizienten Gestaltung des Gesamtprozesses bieten. Dabei ist die Förderung einer nachhaltigen Energieversorgung in den Vordergrund zu stellen. Dieses gilt es auch auf Kläranlagen unter steter Beachtung der vorrangigen Aufgabe des Gewässerschutzes soweit wie möglich umzusetzen.

Unter dem Gesichtspunkt der verstärkten Nutzung von regenerativen Energien und neuer Energieträger bieten Kläranlagen Potenziale zur Anwendung dieser Energien. Methanol bietet sich als Energieträger an. Vorteilhaft gegenüber Wasserstoff sind die leichtere Handhabung und die vereinfachte Speicherung, da Methanol flüssig und damit drucklos gespeichert werden kann. Die volumetrische Energiedichte von Methanol ist mit 4,4 kWh/L gegenüber 0,003 kWh/L für Wasserstoff unter Atmosphärendruck um mehr als drei Zehnerpotenzen größer, dadurch ist Methanol wesentlich leichter zu transportieren (5,6 kWh/kg). Die Anwendungsmöglichkeiten von Methanol sind vielfältig. In Bild 2-1 ist eine theoretische Möglichkeit zur Herstellung und Anwendung von Methanol auf Kläranlagen dargestellt.

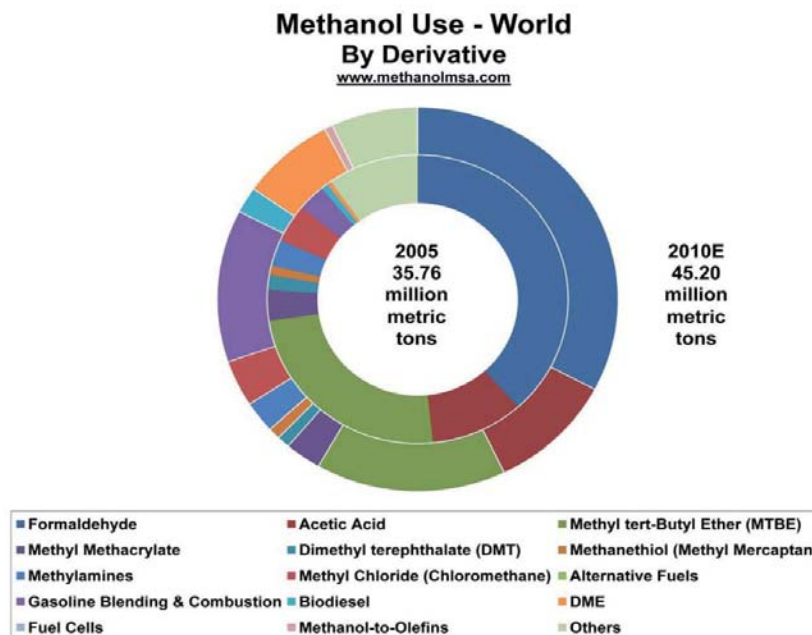
Für die Auslegung der Methanolsynthese auf Kläranlagen soll die Nutzung von Synergieeffekten mit den bereits vorhandenen oder möglichen Prozessen untersucht werden. Zur Erzeugung weiterer Mengen an Wasserstoff für eine Methanolsynthese eignet sich die Elektrolyse, die durch erneuerbare Energie gespeist wird. Insbesondere wird in diesem Forschungsvorhaben die Einbindung von CO<sub>2</sub> in die Methanolsynthese aus Faulgas betrachtet.



**Bild 2-1: Theoretische Optionen zu möglichen Herstellung von Methanol und dessen Anwendungsgebiete auf Kläranlagen**

Für die Methanolsynthese werden als Edukte Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid in der Großtechnik eingesetzt. Die Methanolsynthese allein über Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ist ebenfalls möglich, und ist Bestandteil noch meist theoretischer Überlegungen. Die Methanolsynthese bietet theoretisch die Möglichkeit CO<sub>2</sub> aus z.B. Abgasströmen wieder chemisch zu binden, um es z.B. erneut in einen Brennstoffkreislauf zu integrieren.

Großtechnisch wird Methanol als chemischer Rohstoff zur Umwandlung in organische Zwischenprodukte und in petrochemische Grundchemikalien genutzt. Bild 2-2 stellt die weltweite Methanolnutzung, unterteilt in die verwendeten Derivate im Jahr 2005 und eine Prognose für das Jahr 2010, dar. Laut Methanol Market Services Asia (MMSA) stieg die Methanolproduktion von ca. 36 Mio. t im Jahr 2005 auf ca. 42 Mio. t im Jahr 2009 an.



**Bild 2-2: Weltweite Methanolnutzung nach Derivaten für das Jahr 2005 (innen) und eine Prognose für das Jahr 2010 (außen) [2]**

Die Grundlagen der Methanolsynthese werden in den folgenden Kapiteln erörtert. Nachfolgend wird die Basis für die Auslegung und den Aufbau einer Pilotanlage zur Methanolsynthese auf einer Kläranlage ausgearbeitet. Anhand der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist es möglich, eine Pilotanlage zu konzeptionieren, die die Reaktionen der Herstellung von Methanol aus Faulgas abbildet und Synergien zwischen den Prozessen darstellt.



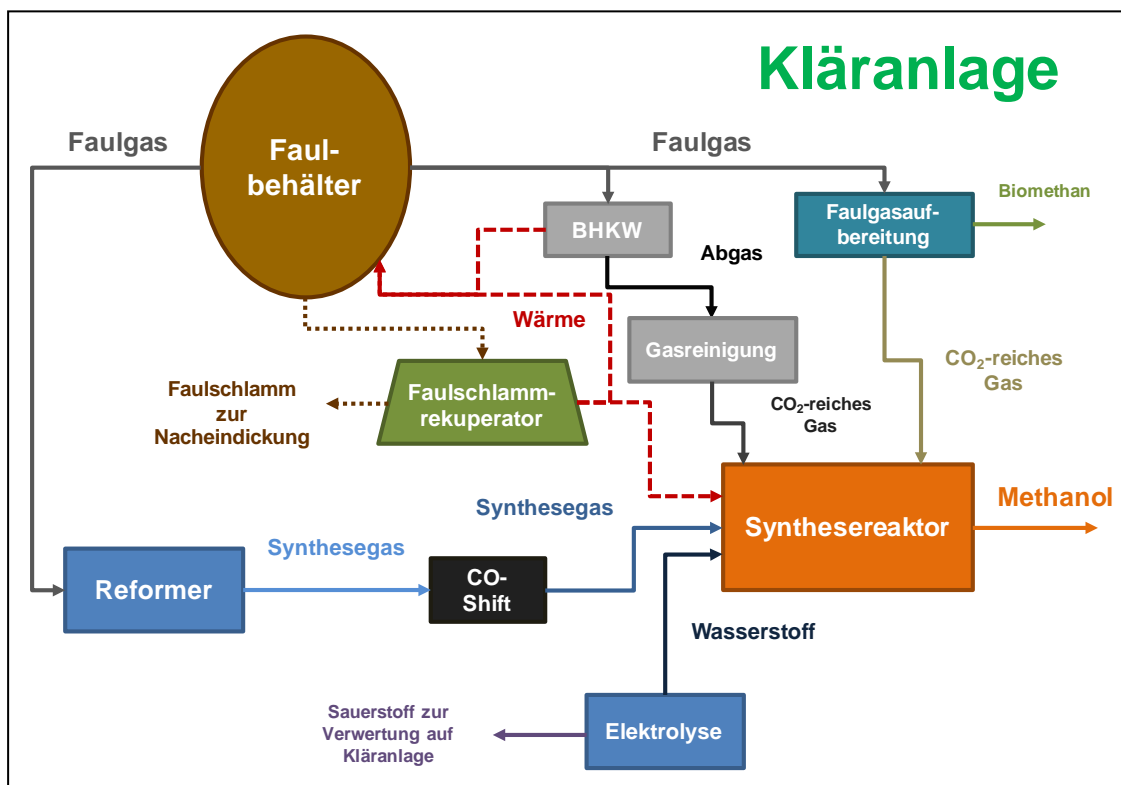
### 3 Bestandsaufnahme der Verfahren der Methanolsynthese aus Faulgas

Die Verfahren zur Methanolsynthese aus Faulgas werden in diesem Kapitel erläutert. Die alternativen Technologien und/oder Materialien, die für die einzelnen Prozessschritte eingesetzt werden können, werden nachfolgend dargestellt und bewertet.

In Bild 3-1 ist ein vereinfachtes Schema für die Einbindung der Methanolsynthese in das Gesamtkonzept einer Kläranlage dargestellt. Das produzierte Faulgas wird als Ausgangsprodukt für die letztendliche Methanolherstellung eingesetzt. In einem ersten Prozessschritt wird das für die Synthese notwendige Synthesegas unter Verwendung eines Reformers und einer Kohlenmonoxid-Shift-Stufe (CO-Shift-Stufe) produziert. Das Synthesegas wird mit zusätzlich erzeugtem Wasserstoff, der zur Einstellung des erforderlichen Verhältnisses der Hauptgas-komponenten dient, in den Synthesereaktor eingespeist. Zwei weitere mögliche kohlendioxidreiche Gasströme, die für eine Methanolsynthese genutzt werden könnten, sind

- der Abgasstrom eines BHKW unter der Randbedingung, dass eine Abgasreinigung vorgesehen wird, bevor es der Synthese zugeführt wird, und
- der Abgasstrom einer Biomethanaufbereitungsanlage, die als Produkt Biomethan (Bioerdgas) herstellt.

Mit dem Ziel, eine Methanolsynthese rein über Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ) zu betreiben, bieten diese beiden Gasströme sich als mögliche  $CO_2$ -Feedgasströme für eine Synthese auf Kläranlagen an.



**Bild 3-1:** Vereinfachtes Schema der Einbindung der Methanolsynthese in KA

Bei der Herstellung von Wasserstoff mittels einer Elektrolyse fällt als Nebenprodukt Sauerstoff an, der ebenfalls auf Kläranlagen verwertet werden kann.

Der Wärmebedarf einer Methanolsynthese, der benötigt wird, um den Synthesereaktor auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuheizen, ist ein weiterer Synergieeffekt, weshalb sich Kläranlagen als Standort für eine Methanolsynthese eignen. Über das Jahr gesehen und speziell bei zusätzlichem Einsatz eines Faulschlamm-Rekuperators fällt ein Wärmeüberschuss an, der für die Methanolsynthese eingesetzt werden kann. Im Jahresmittel werden mit einem stromgeführten BHKW ungefähr 20 % mehr Wärme produziert, als für die Faulbehälter- und Gebäudebeheizung einer Kläranlage erforderlich ist. Im Sommer kann dieser Überschuss sogar bis zu ca. 40 % betragen. Im Fall eines wärmegeführten BHKW fällt neben einem Überschuss an Wärme auch ein Überschuss an Faulgas an, das als Ausgangsprodukt für eine Methanolsynthese dienen kann.

Eine Methanolsynthese besteht hauptsächlich aus den beiden Prozessschritten **Synthesegasherstellung** und **Methanolsynthese**, wobei die erforderlichen Reinigungsschritte für die Erzeugung der Ausgangsprodukte in den nachfolgenden Kapiteln näher erläutert werden. Synthesegas ist das Eingangsprodukt für die Methanolsynthese. Die Herstellung von Synthesegas unterscheidet sich von der Wasserstoffherstellung insbesondere in der Zielsetzung, wobei die angewendeten Technologien, die nachfolgend erläutert werden, sich weitestgehend entsprechen. Für die Methanolsynthese wird ein Synthesegas aus den Hauptkomponenten  $H_2$ ,  $CO_2$  und Kohlenmonoxid ( $CO$ ) angewendet, welches z.B. mittels Reformierung von Faulgas (siehe Kapitel 3.1.1), bei der industriellen Herstellung wird Erdgas genutzt, und einer nachgeschalteten CO-Shift-Stufe erzeugt werden kann. Im Reformierwerk wird das Eingangsgas, welches hauptsächlich aus Methan,  $CO_2$  und Spurenelementen besteht, bei Temperaturen um die  $750\text{ °C}$  (für Erdgas) und definierten Druckverhältnissen (vgl. Kapitel 3.1.1 ff.) unter Vorhandensein eines Katalysators und Wasserdampf (Dampfreformierung) zu einem aus den Hauptkomponenten  $H_2$ ,  $CO_2$  und  $CO$  bestehenden Gas umgesetzt. In der CO-Shift-Stufe läuft bei vorhandenem Wasserdampf eine Shift-Reaktion ab, bei der das  $CO$  mit Wasserdampf zu  $H_2$  und  $CO_2$  umgewandelt wird.

Im Rahmen der industriellen Wasserstoffherstellung wird dieses Synthesegas ggf. weiter aufbereiten, um hochreines Wasserstoffgas zu erzeugen, dessen Verunreinigungen im niedrigen ppm-Bereich, je nach geforderter Qualität, liegen.

Für die Methanolsynthese ist es nicht notwendig, eine weitere Aufbereitung vorzusehen, da das bei z.B. einer Dampfreformierung von Faulgas mit anschließender CO-Shift-Stufe gewonnene Synthesegas die Anforderungen für das Eingangsprodukt einer Methanolsynthese weitestgehend erfüllt.

Für die Methanolsynthese stehen grundsätzlich die Verfahrensgruppen **Methanolsynthese in der Gasphase über feste Katalysatoren** sowie die **Synthese in der Flüssigphase eines suspendierten Katalysators** zur Verfügung.

Die Methanolsynthese als eigenständiger Prozess wird in einem Synthesereaktor durchgeführt. Bei Temperaturen um die 250 °C (Niederdruck-Methanol-Synthese (ND)) und definierten Druckverhältnissen, siehe Kapitel 3.2, sowie Vorhandensein eines Katalysators und ausreichendem Synthesegas entsteht als Produkt ein Gemisch aus Methanol und Wasser im Synthesereaktor. Eine Kondensation als nachfolgender Prozessschritt kann zur Gewinnung des Methanols aus dem genannten Gemisch eingesetzt werden.

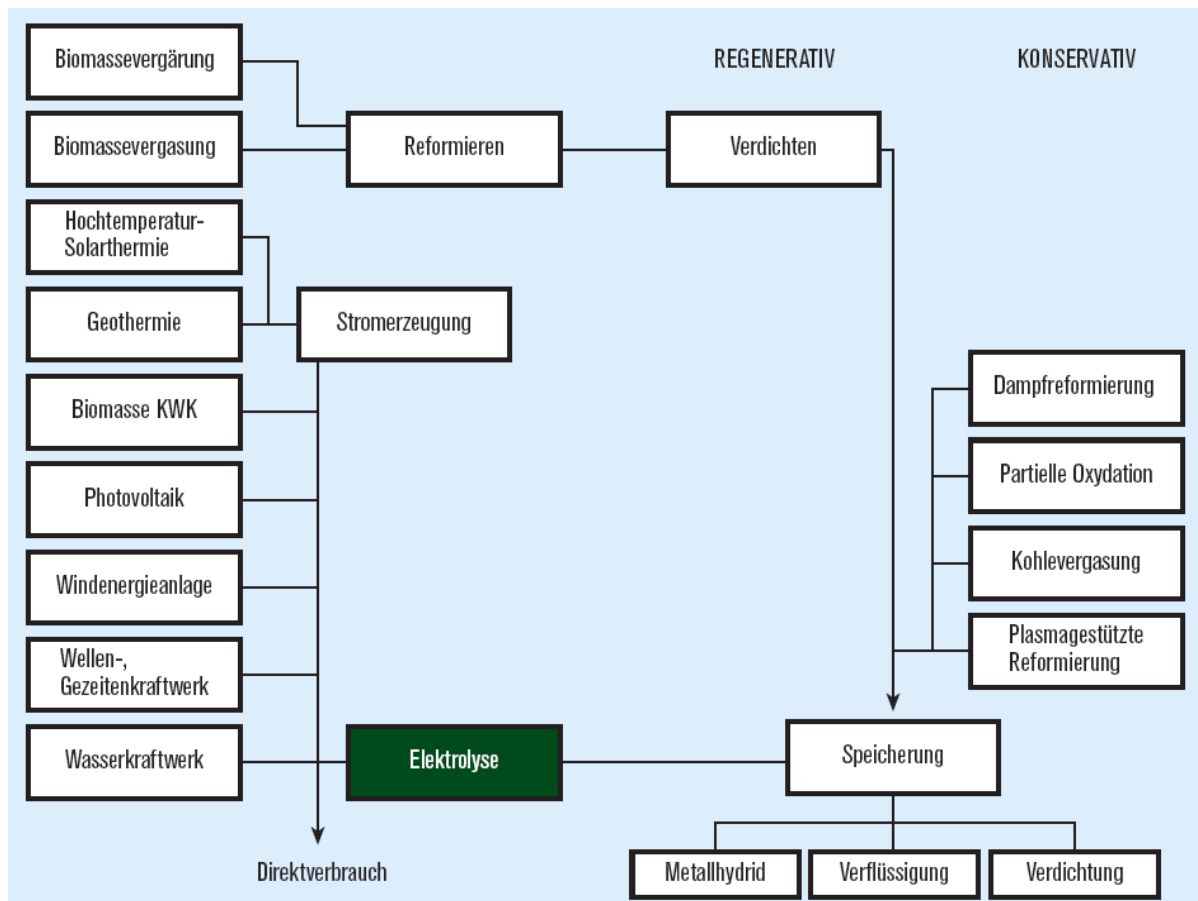
### **3.1 Überblick über die wichtigsten Reformierungsmethoden zur Wasserstoff- und Synthesegasherstellung**

Kapitel 3.1 gibt einen Überblick über die potenziellen Verfahren zur Synthesegasherstellung, den ersten Hauptprozessschritt einer Methanolsynthese. Diese Verfahren sind unterschiedliche Reformierungsverfahren. Nachfolgend werden die Verfahren der Dampfreformierung, der autothermen Reformierung und der sogenannten trockenen Reformierung erläutert und bewertet, die sich für den Prozessschritt der Synthesegasherstellung eignen. Vertiefende Betrachtungen zum Thema Wasserstoffeinsatz auf Kläranlagen, Produktion, Speicherung und weitere Themen, sind im „Kompendium Wasserstoff“ des WaStrak-Arbeitsbereiches I nachzulesen.

#### **Wasserstofferzeugung über Dampfreformierung**

Die Dampfreformierung ist das weltweit gebräuchlichste und derzeit wirtschaftlich günstigste Verfahren zur industriellen Wasserstoffherstellung. Für wirtschaftlich günstigere Verfahren mit gleichzeitig niedrigerem Energieverbrauch als die Dampfreformierung, wie die autotherme Reformierung, sind noch keine marktgängigen Produkte verfügbar. Das noch reichlich und preiswert vorhandene Erdgas trägt aufgrund der vergleichsweise geringeren Kosten zu der zurzeit günstigen Wirtschaftlichkeit der Dampfreformierung bei. Mehr als 40 % des benötigten Wasserstoffs wird mittels Dampfreformierung erzeugt.

Die jährliche Wasserstoffproduktion betrug 2004 weltweit rund 50 Millionen Tonnen mit einer Produktionssteigerung von jährlich rund 10 %, was einem Erdöläquivalent von rund 170 Mio. Tonnen entspricht [3]. Die Dampfreformierung ist ein Verfahren zur Umsetzung leichter Kohlenwasserstoffe aus z.B. Erdgas, Naphtha oder Biogas und Wasserdampf zu wasserstoffreichem Synthesegas. Nachfolgende Abbildung zeigt weitere Methoden und Energieträger der Wasserstoffherstellung.



**Bild 3-2: Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung [4]**

Zur Wasserstoff-Herstellung sind viele unterschiedliche Methoden möglich (Bild 3-2). Dies umfasst zum einen die Verwendung von fossilen Rohstoffen als Ausgangsprodukt und zum anderen die Elektrolyse, die lediglich voll entsalztes Wasser und Strom benötigt.

Allen Verfahren der H<sub>2</sub>-Herstellung ist jedoch gemeinsam, dass sie viel Energie benötigen. Soll der Wasserstoff nach seiner Erzeugung flüssig gespeichert werden, muss er auf -254 °C (= 20 K) abgekühlt werden. Heutige Verflüssigungsanlagen setzen ungefähr 10 bis 15 Tonnen Wasserstoff pro Tag um. Zur Verflüssigung wird ungefähr 1/3 der im Wasserstoff gespeicherten Energie benötigt.

Insgesamt werden jährlich in Deutschland ca. 20 Mrd. m<sup>3</sup> Wasserstoff erzeugt, eine Übersicht dazu findet sich in Kapitel 3, Tabelle 3-1 des „Kompendium Wasserstoff“ des WaStrAK-Arbeitsbereiches I.

Dies entspricht bei einem Energieinhalt von 3 kWh/m<sup>3</sup><sub>N</sub> sowohl bundesweit mit 19·10<sup>9</sup> m<sup>3</sup><sub>N</sub>/a = 57·10<sup>6</sup> MWh/a als auch weltweit mit 500·10<sup>9</sup> m<sup>3</sup><sub>N</sub>/a = 1.500·10<sup>6</sup> MWh/a einem Anteil von jeweils 1,5 % des Energiebedarfs.

Wasserstoff wird meist direkt dort produziert, wo er auch benötigt wird. Allerdings wird lediglich 5 % der Gesamtmenge auf dem freien Markt gehandelt.

### 3.1.1 Synthesegasherstellung über Dampfreformierung

#### Beschreibung der Synthesegaserzeugung und Reaktionsgleichungen

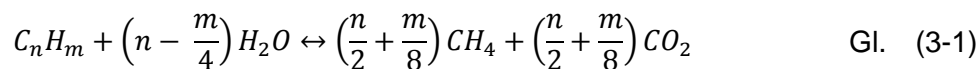
Wesentliches Ziel der Reformierung ist:

die Aufspaltung des Inputgases in  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$ , womit ein Synthesegas erzeugt wird.

Die Reaktionen der Dampfreformierung laufen stark endotherm ab. Dabei werden Kohlenwasserstoffe durch Zugabe von Wasser und thermischer Energie (Reaktionstemperaturen bis  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) unter Einsatz eines Katalysators zu  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2$  umgewandelt.

Höhere Kohlenwasserstoffe werden in einer Vorreformierung entsprechend nachfolgendem Schritt unter Zugabe von Wasserdampf, bei Temperaturen von  $700$  bis  $900\text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken von etwa  $25$  bis  $30\text{ bar}$  zu Methangas und Kohlenstoffdioxid aufgespalten. Anschließend findet die Reformierung zu Synthesegas statt:

Vorreformierung (Umwandlung zu Methan und  $CO_2$ ) nach folgender Reaktionsgleichung:



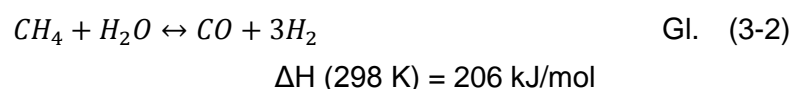
Vor der Vorstufe muss Schwefel in einer Feinentschwefelungsstufe entfernt werden. Diese vermeidet eine zu starke Belegung des Katalysators mit Schwefel, welcher als Katalysatorgift wirksam wird.

Speziell im Erdgas kann Schwefel als  $H_2S$  (Schwefelwasserstoff) und Organoschwefelverbindung vorliegen. Obwohl die Organoschwefelverbindungen als solche aus den Gasströmen entfernt werden können, ist die Hydrierung zu  $H_2S$  deutlich wirtschaftlicher. Der entstehende Schwefelwasserstoff wird später über Zinkoxid-Adsorbentien entfernt.

Für die Hydrierung von Organoschwefelverbindungen sind Katalysatoren mit Kobalt- und Molybdän-Anteil für gasförmige und flüssige Anwendungen geeignet [5].

Für die Reformierung von Faulgas wird eine Entschwefelung vorangeschaltet, da  $H_2S$  als maßgebliche Schwefelverbindung relativ einfach über jodierte A-Kohle eliminierbar ist. Die Entschwefelung vor der Reformierung ist vorteilhaft für die Reaktoren und Katalysatoren.

Die eigentliche Dampfreformierung ist eine endotherme, katalytische Gleichgewichtsreaktion.



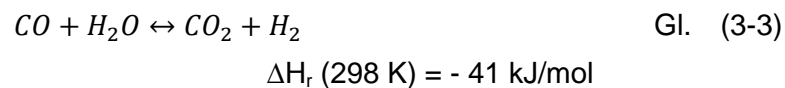
Bei dieser Reaktion bilden sich Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Bei Einsatz von reinem Methan bildet sich mehr Wasserstoff als für die weitere Methanolsynthese benötigt würde. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, durch Zusatz von weiterem  $CO_2$  das ideale Reaktionsverhältnis für die Methanolsynthese einzustellen [6].

Bei Reformierung von Faulgas wird jedoch ein größerer Teil (30 bis 50 Vol.-%)  $\text{CO}_2$  mit dem Feedgas eingetragen, so dass ein Gemisch entsteht, das  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  zu ähnlichen Anteilen enthält. Bei Reformierung sehr  $\text{CO}_2$ -reicher Gase besteht u.U. sogar  $\text{H}_2$ -Mangel für die nachfolgende Synthese.

Das Gleichgewicht der Reaktion kann durch hohe Temperatur und niedrigen Druck nach rechts verschoben werden. Unter optimalen Bedingungen entsteht ein Synthesegas, bestehend aus 74 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 15 Vol.-%  $\text{CO}$ , 8 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und 3 Vol.-%  $\text{CH}_4$ .

Zwei weitere Reaktionen können für die Bildung von Synthesegas von Bedeutung sein. Die Oxidation von Methan (s. Kap. 3.1.2; Gl. (3-6)), auch Sauerstoff-Reformierung genannt, und die Kohlenstoffdioxidreformierung (s. Kap. 3.1.2; Gl. (3-7)).

Parallel zu diesen Reaktionen erfolgt sowohl im Reformier-, als auch im Synthesereaktor eine exotherme Umwandlung, die sog. Shift-Reaktion (Gl. 3-3) des gebildeten  $\text{CO}$  mit dem Wasserdampf zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ .



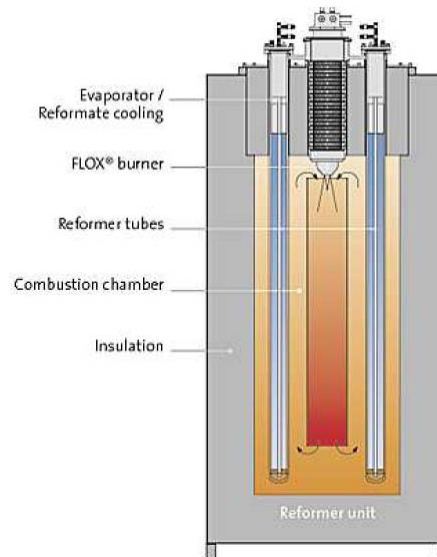
Zur Charakterisierung eines Synthesegases wird üblicherweise der Stöchiometriefaktor  $S$  herangezogen, der das Verhältnis der Molanteile  $y_i$  vom Synthesegas angibt, sowie das S/C (steam/carbon-Ratio) –Verhältnis im Feedgas.

$$S = \frac{(y_{\text{H}_2} - y_{\text{CO}_2})}{y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}} \quad [-] \quad \text{Gl. (3-4)}$$

$$s/c = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{CH}_4} \quad [\text{mol H}_2\text{O}/\text{mol C}] \quad \text{Gl. (3-5)}$$

## Reformer

In der Praxis erfolgt die Synthesegaserzeugung in einem beheizten Reformer [7]. Der Reformer, hier an einem Beispielmodell der Firma WS, besteht aus einem Ofengehäuse, ausgekleidet mit feuerfester Keramik.



**Bild 3-3: Querschnitt durch Reformer (WS – FLOX Reformer Modular m50) [8]**

Die Reformerrohre und die Brenner tauchen in den Heizraum. Die Reaktionswärme für die Methanspaltung wird bei der Dampfreformierung indirekt zugeführt. Dies geschieht über Strahlungswärmeübergang vom heißen Heizraum an die Oberfläche der Reformerrohre.

Im oberen Teil der Reformerrohre aus hitzebeständigem Stahl befindet sich der Verdampfer, in dem das zugeführte Erdgas/Wassergemisch erwärmt und das abströmende Reformat abgekühlt wird. Das Rohgas wird in einem zentralen Rohr nach unten geführt und strömt durch einen Zusatzverdampfer in das Katalysatorbett. Das Katalysatorbett besteht bei Biomethanbetrieb aus zwei Schichten. In der ersten Schicht wird der Restsauerstoffgehalt ( $< 0,5\%$ ) umgesetzt. Die zweite Schicht ist ein Reformierungskatalysator auf Nickel-Basis (Spezifikation des Herstellers Fa. WS) in Kugelform (5-7 mm). Eine Abbildung des Reformerrohres findet sich in Kapitel 3.1 (Bild 3-3) des „Kompendium Wasserstoff“ des WaStrak-Arbeitsbereiches I.

Praktisch werden je  $1\text{ m}^3_{\text{N}}$  Methangas (Reinheit 96-98 %, entsprechend 9,7 kWh) durch Reformierung rd.  $2,6\text{ m}^3_{\text{N}}$  Wasserstoff (entsprechend 7,8 kWh) erzeugt.

Für den Betrieb eines Reformers sind neben Temperatur und Druck das S/C-Verhältnis (Gleichung (3-5)) bedeutsam. In der Praxis wird die eingesetzte Wassermenge in L pro  $\text{m}^3_{\text{N}}$  Feedgas bevorzugt ( $1\text{ m}^3_{\text{N}}$  Wasserdampf entspricht 0,803 L Wasser).

Bei S/C=3, einem Druck von 16 bar und einer Reformierungstemperatur von 820 °C am Katalysatoraustritt ist vor der Shift-Stufe folgende in Tabelle 3-1 aufgelistete, Gaszusammensetzung zu erwarten:

**Tabelle 3-1: Gaszusammensetzung bei der Erdgasreformierung für S/C = 3, 16 bar, 820 °C [7]**

H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	Bezug
74%	14%	8,5%	3,5%	--	trocken
51%	10%	6,0%	2,0%	31%	feucht

### Katalysatoren

Wasserstoff als ein Primärprodukt der Reformierung entsteht durch Dampfreformierung an geträgerten Nickel- oder Edelmetallkatalysatoren (Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ ZrO<sub>2</sub>) aus schwefelarmen, unzersetz, verdampfbaren Kohlenwasserstoffen bei z.B. 750 °C für Erdgas. Oberhalb von 800 °C treten unerwünschte Parallelreaktionen auf [9].

In der Zusammensetzung der Katalysatoren hat sich über die Jahre auch mit den Erfahrungen der großindustriellen Dampfreformierung die Katalyse über Nickel-Aluminiumoxid (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als optimaler konventioneller Reaktionsbeschleuniger bewährt. Der Träger-Katalysator basiert dabei auf einem keramischen Träger wie Aluminiumoxid, an dessen Oberfläche eine gewisse Menge Nickel vorhanden ist. Der Träger wird dabei mit wässriger Ni-Lösung imprägniert, bei 100 bis 180 °C getrocknet und anschließend bei 400 bis 1.300 °C kalziniert. Indem zunächst der Träger strukturiert wird, bevor das aktive Material aufgebracht wird, ist es möglich, dessen Form beizubehalten, bevorzugt in Form von Tabletten, Kugeln oder Ringen.

Den Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren werden zur Optimierung vereinzelt Legierungselemente beigegeben, in welcher Menge und welcher Art diese Zusätze sind, ist speziell im Bereich der großindustriellen Dampfreformierung firmeninternes Wissen. Prinzipiell sind nur noch wenige Bemühungen in Richtung der Katalysatoroptimierung erkennbar, da die Technik weitestgehend ausgereizt ist. In nachfolgender Übersicht (Tabelle 3-2) sind einige Forschungsvorhaben zu den Katalysatoren aufgeführt. Der Ni/ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist der kommerziell am häufigsten eingesetzte Katalysator. Aus thermischer Sicht wären die Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Katalysatoren mit geringem Mo-Anteil interessant, da diese bereits bei 400°C wirksam sind. Allerdings ist die CH<sub>4</sub>-Umwandlung niedriger im Vergleich zu Ni/ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Katalysatoren.

In den Reformerrohren wird meist ein zweiter Katalysator vor dem eigentlichen Reformerkatalysator vorgesehen. Mit diesem wird evtl. vorhandener Restsauerstoff umgesetzt (vgl. Bild 3-3 des „Kompendium Wasserstoff“ aus WaStraK-Arbeitsbereich I).



**Tabelle 3-2: Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzungen für die CH<sub>4</sub>-Reformierung [10]; [11]; [12]; [13]; [14]; [8]**

Katalysator-zusammensetzung	CH <sub>4</sub> -Konversion	CO-Selektivität	Verhältnis S/C	Reaktions-temperatur	
Rh	50 %	0 %	4	600 °C	
	50 %	0 %	2,2	630 °C	
SA 5205 NiO (13,6)/MgO(5)/ SA 5205	92 %	84 %	3,6	750 °C	
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Pt-Ni-Ce)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96 %	13 %	2,8	750 °C
	(Pt-Ni)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96 %	13 %	2,8	750 °C
	Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97 %	13,5 %	3	800 - 900 °C
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mo(2%)	65 %	0 %	2	400 °C
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mo(0,5%)	85 %	0 %	4	400 °C
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K	35%	0,11 %	4,25	430 - 530 °C

### Großtechnische Anlagen

Die Synthesegasgewinnung steht bei den heute genutzten Reformern weniger im Fokus als die Wasserstoffproduktion, da insbesondere die Kraftstoffproduktion bisher weitestgehend auf Erdöl beruht. Der größte Anteil des industriell hergestellten Wasserstoffs wird durch Dampfreformierung in Anlagen bis 100.000 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h erzeugt. Tabelle 3-3 gibt einen Überblick über die gängigen Verfahren und vorhandene Anlagen.

**Tabelle 3-3: Auswahl von Anlagen zur Synthesegas- und Wasserstofferzeugung [15]**

Einsatzenergie	Prozesstyp	Anlagengröße	Standort
Erdgas	Dampfreformierung (zentral und regional: mit CCS)	100.000 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	Zentral
		890 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	Regional
		220 und 890 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	On-site
Kohle Biomasse (Energiepflanzen, Restholz)	Kohlevergasung (mit CCS) Biomassevergasung	100.000 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	Zentral
		1.750 m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h	Regional

Ein großtechnischer Dampfreformer (Steamreformer), wie er beispielsweise bei der Firma Linde zum Einsatz kommt (Bild 3-4), verfügt über eine Nennkapazität von bis zu 110.000 m<sup>3</sup><sub>N</sub> pro Stunde Reinwasserstoff nach Shift-Stufe und CO<sub>2</sub>-Abtrennung.



**Bild 3-4: Linde Dampfreformer [16]**

Ein weiterer Betreiber großer Reformer ist die Firma Air Liquide, mit Produktionskapazitäten von 250 bis 100.000 m<sup>3</sup>/h (22,5 bis 900 kg H<sub>2</sub>/h).

Im Folgenden sind die Verfahrensschritte der Air Liquide Dampfreformer erklärt [17].

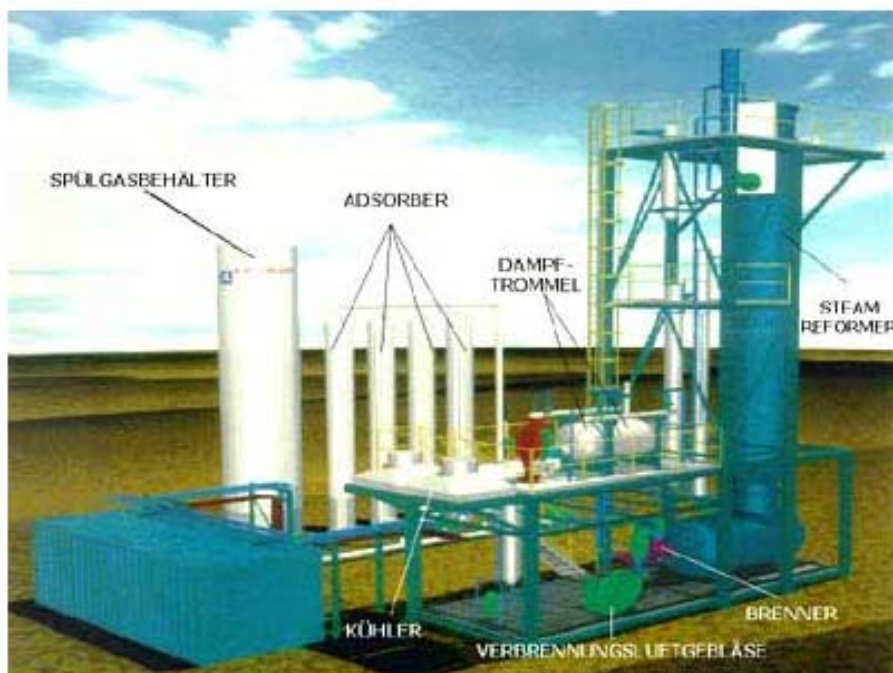
1. In der ersten Stufe, der Rohgas-Konditionierung, wird das Erdgas mit Wasserstoff angereichert.
2. Anschließend wird es auf ca. 380 °C vorgewärmt und der Entschwefelung zugeführt. Im oberen Teil eines Reaktors werden organische Schwefelverbindungen in H<sub>2</sub>S umgewandelt. Im unteren Teil werden die Schwefelwasserstoffe von Zinkoxid (ZnO) absorbiert. Ihr Gehalt wird so auf < 0,2 ppm im Rohgas reduziert.
3. Das entschwefelte Rohgas wird mit Dampf gemischt, überhitzt und der Vorreformierung zugeführt. Diese Stufe dient der Konvertierung von höheren Kohlenwasserstoffen.
4. Das vorreformierte Rohgas wird wieder überhitzt. Im Reformer selbst erfolgt die Umsetzung des Gemisches aus Rohgas und Dampf mittels eines Katalysators auf Nickelbasis. Es entsteht ein Synthesegas, ein Gemisch aus H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>.
5. Das Synthesegas verlässt den Reformer mit einer Temperatur von etwa 850 °C bis 950 °C und wird der nächsten Stufe, der CO-Konvertierung (auch CO-Shift), zugeführt. Unter Anwendung eines auf Eisenoxidbasis arbeitenden Katalysators wird der

Großteil des CO mit Wasserdampf zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Damit wird die gewonnene Wasserstoffmenge erhöht.

- Die letzte Stufe bildet die Wasserstoffreinigung. Das Synthesegas aus dem Konverter wird gekühlt, der noch vorhandene Überschussdampf kondensiert und ausgeschleust. Mit einer PSA-Anlage (Pressure Swing Adsorption) wird das mit Wasserstoff angereicherte Gas durch Druckwechseladsorption (PSA) bis zu einem Reinheitsgrad von 99,999 + % gereinigt.

Die bei der Reformierung entstehenden Reaktionsprodukte werden derzeit hauptsächlich für nachfolgend beschriebene Industriezweige genutzt:

- **Wasserstoff:** Lebensmittelindustrie, Chemie und Petrochemie, Maschinenbau, Chemie, Ö Raffinerie, Halbleiterindustrie, Eisen- und Stahlindustrie, Raumfahrt, Glasindustrie
- **Kohlenstoffdioxid:** Lebensmittelindustrie, Maschinenbau, Medizin
- **Synthesegas:** Chemie, Petrochemie



**Bild 3-5:** Schema einer großindustriellen Wasserstoffproduktion der Firma Air Liquide [17]

### 3.1.2 Synthesegasherstellung über autotherme Reformierung

#### Beschreibung und Reaktionsgleichungen

Wesentliches Ziel der autothermen Reformierung ist:

die Aufspaltung des Inputgases in Wasserstoff und in vom Wasserstoff leicht abzutrennende Stoffe bzw. Gaskomponenten zur Erzeugung eines Synthesegases bei möglichst ausgeglichener Energiebilanz der Teilreaktionen.

Neben der stark endotherm verlaufenden Reaktion der Dampfreformierung (s. Kap. 3.1.1, Gl. (3-2)) sind noch weitere Reaktionswege bekannt, bei denen Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, im Speziellen aus Methan, unter exothermen Randbedingungen hergestellt bzw. ein Synthesegas für weitere Reaktionen erzeugt werden kann.

Neben der Reaktion (s. Kap. 3.1.1; Gl. (3-2)) ermöglichen die Reaktionen nach Gleichung (Gl. 3-6) und (Gl. 3-7) die Wasserstoff- bzw. Synthesegaserzeugung allerdings ohne Fremdennergie:



$$\Delta H_r (298 \text{ K}) = -36 \text{ kJ/mol}$$

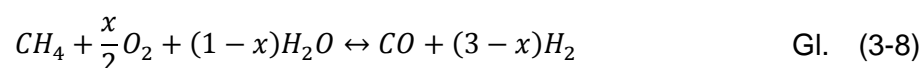


$$\Delta H_r (298 \text{ K}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktion (Gl. (3-6)) wird dabei als partielle Oxidation bezeichnet, da nur eine unvollständige Umsetzung des Methans zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff erfolgt. Bei der partiellen Oxidation besteht jedoch latent die Gefahr, dass schon bei geringem Sauerstoffüberschuss die Reaktion (Gl. (3-6)) bis zum  $CO_2$  weiter verläuft und somit der CO-Anteil für das Synthesegas geringer wird.

Ein Teil des gebildeten Wasserstoffs geht zudem durch die (Neben-)Reaktion (Gl. (3-7)) verloren.

Es bietet sich an, eine Kopplung aus endothermer Reformierung von Faulgas bzw. Biomechan mit Gleichung Gl. (3-6) und Gl. (3-7) zu realisieren, um die relativ hohe Wasserstoffausbeute der endothermen Reformierung mit dem energetischen Überschuss der autothermen Reformierung zu verbinden. Die kombinierte Reaktionsgleichung aus Gl. (3-2), (3-3) und (3-4) bei stöchiometrischem Umsatz lautet (Gl. (3-8)):



$$\Delta H_r (298 \text{ K}) = 206,2 \dots 241 \text{ kJ/mol}$$

Um die Kombination zwischen Gl. (3-2) und (3-6) autotherm realisieren zu können, ist ein Verhältnis der Reaktionen Gl. (3-2) zu Gl. (3-6) von 1 : 5 oder höher notwendig (nach GÜNTHER, 2007). Nach GLÖCKLER et al. ist in der Summe eine leicht exotherme Reaktionsführung anzustreben.

Die autotherme Reformierung verläuft ähnlich wie die endotherme Reformierung bei Temperaturen üblicherweise zwischen 650 und 1100 °C. Das Druckniveau sollte nicht zu hoch gewählt werden, da das Produktgasvolumen sich im Vergleich zum Inputgasvolumen vergrößert. Die autotherme Reformierung ist sinnvoll nur bei Zugabe von Reinsauerstoff durchzuführen, da sonst zu viel Stickstoff als Inertgas durchgeschleust werden muss und die Abtrennung der Reaktionsprodukte sehr aufwändig wird.

Von den genannten Reaktionen Gl. (3-2), (3-6) und (3-7) sind die ersten beiden Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen, die Reaktion Gl. (3-7) verläuft vollständig nach rechts und sehr schnell, Reaktion Gl. (3-6) verläuft ebenfalls relativ schnell. Dies hat spezielle Auswirkungen auf die Reaktorgestaltung, da eine sehr schnelle, viel Energie liefernde Reaktion mit zwei Gleichgewichtsreaktionen in einem Reaktorsystem integriert werden muss. So muss dafür gesorgt werden, dass die thermische Belastung der Materialien, insbesondere des Katalysators, durch Reaktion Gl. (3-7) begrenzt wird.

## Katalysatoren

Für die Katalyse der autothermen Reformierung von Faulgas (Methan) wurden zahlreiche Katalysatoren erprobt. Zumeist sind dies Mischungen, die Nickel, ein Edelmetall und als Träger-substanz Aluminiumoxide/ Karbonate beinhalten. Die aktiven Materialien des Katalysatormaterials werden auf ein Trägermaterial aufgebracht. Zur Katalysatorherstellung wird mit Magnesium(Mg)-Aluminium(Al)-Karbonaten und Edelmetallnitraten ein Co-Fällungsprozess durchgeführt, bei dem das Grundgerüst des Materials entsteht. Dabei wird gleichzeitig ein Teil der Al- und Mg-Ionen durch Ni, Rh, Zr und/oder andere Ionen edlerer Metalle (Platingruppe) ausgetauscht. Die Katalysatormaterialien werden dann anschließend in einem Calcinationsprozess bei > 1000 °C verfestigt [18]. Schließlich bleibt die poröse, feinkörnige Trägerstruktur aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übrig, in der die reaktiven Metalle fein verteilt sind.

Von den Katalysatormetallen ist insbesondere das Nickel reaktiv. In mehreren Untersuchungen wird berichtet, dass die Katalysatoren nach einiger Zeit inaktiviert wurden, zumeist durch Rußablagerungen. Dies geschieht vor allem bei zu niedrigen Reaktionstemperaturen oder unterstöchiometrischer Sauerstoffversorgung. Nagaoka et al. und weitere Autoren berichten, dass insbesondere durch Dotierung des Katalysators mit geringem Anteil Rh (Verhältnis Ni : Rh = 40 : 1) das Problem der Inaktivierung durch Rußablagerungen minimiert werden

kann. Die Dotierung mit Rhodium wird inzwischen bei der Herstellung kommerziell verfügbarer Katalysatoren durchgeführt [19].

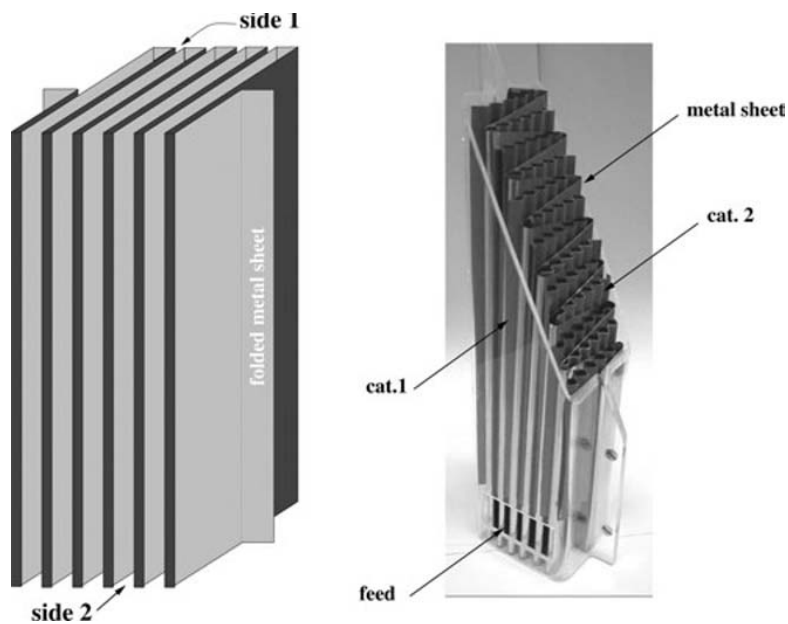
Wichtig ist bei der autothermen Reformierung die Einhaltung von Reaktionstemperaturen  $> 750 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . AYAVBE et al. berichten zudem, dass zu hohe S/C –Verhältnisse (S/C) zu Rußablagerungen durch unvollständigen Umsatz des Methans führen und die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe begünstigen.

### **Großtechnische Umsetzung**

Trotz zahlreicher Forschungsberichte sind Quellen für großtechnische Umsetzungen der autothermen Reformierung spärlich gesät. Die autotherme Reformierung wird nach mündlicher Information von Dr. GÜNTHER (DGE) [20] und Informationen der Lurgi GmbH insbesondere von den großen Chemieunternehmen praktiziert z.B. im Vorfeld der Ammoniaksynthese oder der Synthesegasgewinnung am Standort Piesteritz. Für die erfolgreiche Umsetzung des Prozesses sind demnach sehr spezielle Prozess- und Detailkenntnisse notwendig, die weitestgehend nur in den großen Chemiefirmen vorhanden sind, von diesen als strategisches Know-How eingestuft wurden und demzufolge nicht frei zugänglich sind. In diesen Großanlagen wird die autotherme Reformierung vielfach als zweiter Reformierungsschritt nach einer sog. Vor- oder Primärreformierung betrieben (Lurgi GmbH und Air-Liquide).

### **Ansätze für Kleinreaktoren**

Dennoch erscheint es mittelfristig nicht unmöglich, den Prozess der autothermen Reformierung auch in Kleinanlagen zu etablieren insbesondere im Zusammenhang mit einer dezentralen Wasserstoffherstellung aus Erdgas, an Erdgastankstellen oder konventionellen Tankstellen. So wird von NIEKEN ein Ansatz vorgestellt, mit dem die Realisierung dieser Technologie im dezentralen Maßstab Chancen hat. Nach NIEKEN müsste ein Reformier als Wärmetauscher-Reaktor mit engen, parallelen Kanälen von Brenn- und Reformiergas bestehen. Es ist notwendig, die Latentwärme der heißen Prozessgase durch Vorwärmen der kalten Reaktionsgemische optimal zurück zu gewinnen. Der Reaktoraufbau würde aus Sicht des optimalen Wärmeaustausches am besten aus gefalteten Blechen bestehen, die eine sehr große Fläche bei minimaler Einengung der Strömungsquerschnitte ermöglichen. Nach GLÖCKLER et al. würde dieser Gegenstrom-Wärmetauscherreaktor den Vorteil bieten, dass sich die Reaktionsräume in gewissen Grenzen selbst adaptieren könnten.



**Bild 3-6: Schema eines gefalteten Katalysator-Wärmeübertragers (links) sowie eines Designs mit Wellbahnen [21]**

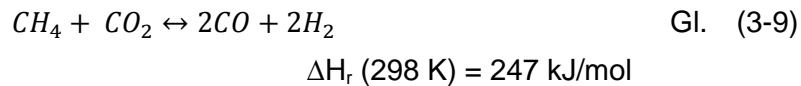
Allerdings entstehen bei diesem Konzept u.U. Übertemperaturen infolge der dauerhaften Separation von Zonen mit katalytischer Verbrennung und endothermer Reformierung, da insbesondere die partielle Oxidation (Gl. (3-6)) nach Zündung des Gasgemisches sehr schnell verläuft und auf der Gegenseite die energiezehrende Reformierungsreaktion deutlich langsamer verläuft und die punktuell entstehende Übertemperatur nicht komplett aufnehmen kann. Ein Ansatz zur Vermeidung von lokalen Übertemperaturen und gleichmäßigerer Wärmeübertragung wäre die Anordnung von mehreren Einspeisepunkten für das Brenngas entlang des Strömungsweges [21], was jedoch einen sehr komplizierten Aufbau der Brenngasverteilung erfordert.

Als zweiter Ansatz zur thermischen Optimierung der autothermen Reformierung gibt es das Konzept eines adiabaten Festbettreaktors [22], bei dem endotherme Reformierung und katalytische Verbrennung im zeitlichen Wechsel stattfinden. Durch die intermittierende endogene Reaktion in Bereichen, die vorher die Oxidation ausgeführt haben, kann die Überhitzung dieser Zonen vermieden werden. Dennoch haben Simulationen ergeben, dass es bei bestimmten Bedingungen zu einer steiler werdenden Temperaturfront kommt, was damit begründet wird, dass bei mittleren Temperaturen die Gleichgewichtsreaktion Gl. (3-6) am schnellsten ist, während sie bei hohen Temperaturen wieder abnimmt. Die Reaktorausbildung muss diesen Effekt berücksichtigen.

### 3.1.3 Synthesegasherstellung über Kohlenstoffdioxid-Reformierung

Die Kohlenstoffdioxid-Reformierung (CO<sub>2</sub>-Reformierung), oder auch „trockene Reformierung“ genannt, ist neben beiden zuvor genannten Methoden eine weitere Möglichkeit zu Synthesegaserzeugung aus Methan und Kohlenstoffdioxid. Dieses Verfahren wird schwerpunktmäßig zur Kohlenstoffmonoxidherstellung genutzt mit der Möglichkeit CO<sub>2</sub> als schädliches Treibhausgas zu reduzieren.

Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



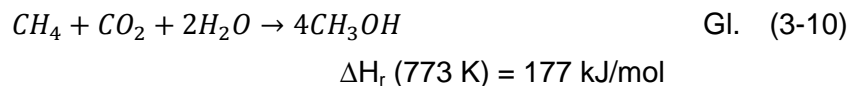
Die Reaktion ist stärker endotherm als die Dampfreformierung, jedoch ist der Methanumsatz nur halb so hoch [23]. Diese Reaktion bietet die Möglichkeit, zwei mol CO je mol CH<sub>4</sub> aus dem Nebenprodukt CO<sub>2</sub> zu erzeugen. Die CO<sub>2</sub>-Reformierung wäre von Vorteil für die Einbindung von externem CO<sub>2</sub> in die Methanolherstellung, wofür bei Einsatz gebräuchlicher Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ein gewisser Mindestanteil an CO erforderlich zu sein scheint [24].

#### Potenzielle Anwendungen der CO<sub>2</sub>-Reformierung:

In der Literatur werden immer wieder Verfahren zur Kohlenstoffdioxideinbindung erörtert. Tracey et al. (2004) beschreiben eine Studie verschiedener Methoden und Nutzungsmöglichkeiten der CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Reformierung und deren thermodynamischer Eigenschaften mit dem Schwerpunkt des CO<sub>2</sub>-Abbaus. Darin werden folgende Reaktionswege genannt:

##### 1. Direkte Methanolsynthese:

In diesem Verfahren findet die direkte Methanolsynthese durch Kombination von CO<sub>2</sub>- und Dampfreformierung statt:

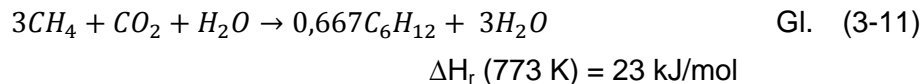


Bei der direkten Methanolsynthese ist eine theoretische CO<sub>2</sub>-Einbindung von 0,66 mol pro verbrauchtem mol CO<sub>2</sub> für die Reaktion erreichbar, d.h. eine CO<sub>2</sub>-Reduktion von 66 %. Die direkte Methanolsynthese kann jedoch noch nicht mit der notwendigen Selektivität und Ausbeute betrieben werden, so dass diese Reaktion nach bisherigen Erkenntnissen noch keine großtechnische Bedeutung besitzt.



## 2. Fischer-Tropsch-Synthese

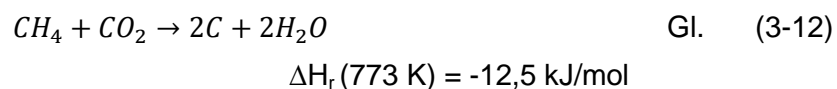
Das Fischer-Tropsch-Verfahren ist seit den 1920er Jahren ein Verfahren zur Erzeugung von flüssigem Kraftstoff aus Synthesegas. In diesem Verfahren werden zwei Reaktionen zur schwefelfreien Dieselherstellung kombiniert, erst die Synthesegaserzeugung zumeist unterteilt in endotherme Primär- und Sekundärreformierung und anschließend die exotherme Synthesegasumwandlung in höhere Kohlenwasserstoffe. Gleichung (3-11) steht für die Gesamtreaktion.



Mit diesem Verfahren könnten theoretisch 95 % des freigesetzten  $CO_2$  für die Dieselherstellung genutzt werden (Tracey et. al. 2004). Die Gesamtreaktion bestehend aus Reformierung und Synthese weist nur noch einen geringen endothermen Differenzbetrag auf, was die Gesamtreaktion für die Einbindung von  $CO_2$  in nutzbare Produkte durchaus interessant macht. Interessant ist auch die hohe Exothermie der eigentlichen Fischer-Tropsch-Synthese-Reaktion, wodurch die Kopplung mit der stark endothermen Reformierung energetisch günstig hergestellt werden könnte.

## 3. Kohlenstoffproduktion

Diese Reaktion zur Produktion von elementarem Kohlenstoff unterscheidet sich zu den beiden Vorangegangenen dahingehend, dass keine zusätzliche Dampfreformierung zur  $H_2$ -Bereitstellung erforderlich ist.



Auch bei niedrigeren Temperaturen ist diese Reaktion exotherm.

Bei diesem Prozess wird jedes freigesetzte mol  $CO_2$  in der Reaktion umgesetzt. Der entstandene Kohlenstoff kann als Adsorptionsmittel oder Katalysatorunterstützung eingesetzt werden.

### Katalysatoren für die $CO_2$ -Reformierung

Trotz der attraktiven Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens der „trockenen Reformierung“ gibt es keine industriell etablierte Technologie für Kohlenstoffdioxidreformierung von Methan zu Synthesegas. Ein Hauptproblem, welches die Festigung dieses Verfahrens verhindert, ist die Katalysatordeaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen durch die

Boudouard-Reaktion ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) und/oder eine Methanspaltung ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ), welche unter den Reaktionsbedingungen bevorzugt ablaufen.

Während der letzten Jahre konzentrierten sich viele Bemühungen auf die Entwicklung verkokungsresistenter Katalysatoren mit hoher Konvertierungsaktivität für  $\text{CO}_2$  und Methan. Zum Einsatz kommen wie auch bei der Dampfreformierung überwiegend Katalysatoren auf Nickelbasis ( $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiCaO}$ ) oder Edelmetallkatalysatoren ( $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pd}$  und  $\text{Pt}$ ). Die Nickelkatalysatoren weisen eine hohe Methankonversion und Selektivität zum Synthesegas auf, Edelmetallkatalysatoren sind jedoch weniger empfindlich gegen Verkokung. Aufgrund der hohen Kosten für Edelmetalle und der geringen Verfügbarkeit konzentrieren sich die Forschungen überwiegend auf die Optimierung nickelbasierter Katalysatoren. Katalysatoren welche aus einem Ni besetzten Trägermaterial bestehen, können eine beinahe vollständige Methankonversion und 100%tige Selektivität zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  gewährleisten, wenn diese bei 1 bar und mindestens  $800\text{ }^\circ\text{C}$  Reaktionstemperatur ablaufen [25].

Chen et al. untersuchten verschiedene Katalysatoren (Positionen 1-3 in Tabelle 3-4). Dabei wurde der Schwerpunkt nicht auf die spezifische Zusammensetzung der einzelnen Katalysatoren gelegt - es wurden herkömmliche, handelsübliche Katalysatoren verwendet - vielmehr wurden die Untersuchungen mit den Katalysatoren in Festbettreaktoren und Flüssigbettreaktoren vorgenommen.

Die Untersuchungen fanden in einem Versuchsreaktor bei  $1073\text{ K}$  statt, die Gaszufuhr betrug  $125\text{ mL}/\text{min}$ , das  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnis 1,5 und die Katalysatormenge  $80\text{ mg}$ .

Als Ergebnis kann festgestellt werden, dass die Zusammensetzung des Katalysators maßgeblich ist für dessen Betriebsdauer. Katalysatoren mit höheren Ni-Anteilen neigen, wie zuvor schon aufgezeigt, schneller zur Verkokung und damit Deaktivierung. Mit Edelmetallen versetzte Katalysatoren wie sie in Tabelle 3-4, Positionen 4-7, dargestellt sind, weisen eine längere Betriebsdauer auf, allerdings mit einer meist geringeren Konversionsrate.

Zhang et al. beschreiben einen Nickelkatalysator auf einem  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Träger, der wiederum auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -aufgetragen wurde. Der Katalysator wies eine hohe Stabilität auf und zeigte erst nach 100 Stunden bei Temperaturen von  $500 - 800\text{ }^\circ\text{C}$  Anzeichen der Deaktivierung. Die Konversion ist nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, die Selektivität liegt bei nahe  $100\%$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ . Die Kontaktzeit beträgt im Gegensatz zu den meisten Ni-Katalysatoren, welche für die Dampfreformierung genutzt werden, nur  $0,02\text{ s}$ , ansonsten  $1\text{ s}$ .

Durch Tabelle 3-4 wird deutlich, dass die untersuchten Katalysatoren schnell deaktiviert werden, was noch ein wesentlicher Grund für die Schwierigkeiten der großtechnischen Umsetzung ist.

**Tabelle 3-4: Katalysatoren zur CO<sub>2</sub>-Reformierung von Methan [25], [26]**

	Katalysator	Reaktorbett	Katalysatorde- aktivierung nach	H <sub>2</sub> /CO- Selektivität	CH <sub>4</sub> - Konversion
1.	NiO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10,5 wt% Ni)	fest flüssig	30h 30h	70% 80%	55% 85%
2.	FCR-04 (12 wt% NiO; 10 wt % CaO, 78 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	fest flüssig	5h 5h	75% 80%	78% 85%
3.	N139 (15 wt% NiO; 27 wt% CaO; 36 % MgO; 3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 10 wt% andere)	fest flüssig	3h 5h	70% 78%	65% 83%
4.	0,5% Pt/SiO <sub>2</sub>		73h	83%	13%
5.	0,5% Pt/SZrO(40)		73h		40%
6.	0,5% Pt/SLaO(30)		73h		37%
7.	0,5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		48h		10%

### 3.1.4 Zusammenfassende Bewertung Reformierungsmethoden

Von den diskutierten Reformierungsmethoden hat sich die Dampfreformierung für Anwendungen in verschiedenen Maßstäben bewährt. Dies liegt weniger an der energetischen Bilanz, sondern der robusten Durchführbarkeit und den recht gut beherrschbaren Randbedingungen bzgl. Temperatur, Werkstoffen und Katalysator.

Die autotherme Reformierung verläuft energetisch günstiger als die Dampfreformierung, die praktische Durchführung erfordert jedoch sehr viel höhere Anforderungen an die Reaktionsführung und die Steuerung der thermischen Prozesse insbesondere Vermeidung von Übertemperaturen und sog. Temperaturschockfronten.

Die sog. „trockene Reformierung“ würde als Synthesegas eine Mischung aus H<sub>2</sub> und CO produzieren, was den Vorteil hätte, dass damit die Einbindung von externem CO<sub>2</sub> in die Methanolsynthese mit heute üblichen und verfügbaren Katalysatoren unkompliziert möglich wäre. Die eigentliche Methanreformierung gestaltet sich jedoch schwierig wegen der kaum zu unterdrückenden Boudouard-Reaktion, die zu Ablagerungen von elementarem Kohlenstoff auf dem Katalysator führt. Daher hat die „trockene“ Methanreformierung nach bisherigem Kenntnisstand bisher noch keine breite Anwendung gefunden.

Die Kohlenstoffproduktion ist für die Methanolproduktion nicht anwendbar, eher eine unerwünschte Nebenreaktion.

Für die angestrebte Untersuchung der Umwandlung von Methan aus Faulgas in Methanol erscheint insbesondere aus Gründen der Betriebssicherheit die Synthesegasbereitstellung über die Wasserdampfreformierung als die zuverlässigste Methode.

### 3.2 Überblick über die wichtigsten Verfahren zur Methanolsynthese

Die Herstellung von Methanol kann anhand des Drucks, der Temperatur und der Verwendung von unterschiedlichen Katalysatoren in verschiedene Herstellungskonzepte untergliedert werden. Ausgehend von dem Prozessparameter Druck spricht man von der Hochdruck(HD)-, Mitteldruck(MD)- und Niederdruck(ND)-Methanolsynthese.

Zwei chemische Reaktionen ermöglichen die Synthese von Methanol. Ausgangssubstanz ist entweder Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid, das jeweils mit Wasserstoff zu Methanol reagiert. Die Synthese läuft nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:



$$\Delta H_r (289 \text{ K}) = - 92 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_r (289 \text{ K}) = - 50 \text{ kJ/mol}$$

Beide Reaktionen sind exotherm. Der Hauptreaktionspfad zur industriellen Herstellung von Methanol erfolgt über Kohlenstoffmonoxid (vgl. Gl. (3-13)). Aus  $CO_2$  kann mittels heterogener katalytischer Hydrogenierung Methanol gewonnen werden (vgl. Gl. (3-14)). Die Herstellung über  $CO_2$  ist Bestandteil derzeitiger Forschungsvorhaben im Zusammenhang mit der Methanolsynthese und Kohlenstoffdioxidfixierung.

Charakteristische Größen der Methanol-Synthese sind die Kohlenstoff-Konversion (C-Konversion) und die Methanol-Ausbeute.

Die C-Konversion beschreibt die gebildete Menge an Methanol bezogen auf die eintretenden kohlenstoffhaltigen Molenströme  $\dot{n}$ . Die Definition der C-Konversion lautet [27]:

$$C\text{-Konversion} = \frac{\dot{n}_{C, \text{Methanol}}}{\dot{n}_{C, CO} + \dot{n}_{C, CO_2}} \quad [-] \quad \text{Gl. (3-15)}$$

Die Methanol-Ausbeute definiert die erzeugte Reinmethanolmenge ( $\dot{m}_{\text{Methanol}}$ ) pro Katalysatorvolumen ( $V_{\text{Kat}}$ ). Die Definition lautet [27]:

$$\text{Methanol-Ausbeute} = \frac{\dot{m}_{\text{Methanol}}}{V_{\text{Kat}}} \quad [\text{g}_{\text{MeOH}} / (\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})] \quad \text{Gl. (3-16)}$$

Ein weiterer Faktor, der eine Methanolsynthese charakterisiert, ist die Methanol-Selektivität. Unter Methanol-Selektivität versteht man die prozentuale Bildung an Methanol bei den Reaktionen der Methanolsynthese in Zusammenhang mit den möglichen weiteren Reaktionsprodukten der Reaktionen [6].

Ein anderer Parameter, der die Effektivität von Katalysatoren beschreibt, ist die „turnover rate“ oder „turnover frequency (TOF)“, zu Deutsch Wechselzahl. TOF ist eine chemische Reaktionsrate, eine differentielle Anzahl, die von der Temperatur, dem Druck und den Konzentrationen abhängig ist. Sie definiert die Anzahl an Umläufen eines Katalysatorzyklus pro

Zeit. Ein neuerer Parameter ist „site time yield (STY)“. Der Parameter beschreibt die Anzahl an Molekülen eines bestimmten Produktes, die pro Katalysatorfläche und Zeit erzeugt wird [28].

Forschungsgruppen verwenden die genannten Parameter uneinheitlich, womit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschwert wird. Die unterschiedliche Verwendung ist auch den zeitlichen Differenzen zwischen den Forschungsvorhaben geschuldet.

Für die Effektivität einer Methanolsynthese, die an den zuvor genannten Faktoren gemessen werden kann, ist u.a. die Zusammensetzung des Synthesegases von Bedeutung. Anhand der molaren Konzentrationen von Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid wird der Stöchiometriefaktor für das in diesem Fall verwendete Synthesegas bestimmt. In der Regel wird die Zusammensetzung des Synthesegases anhand des Stöchiometriefaktors  $S$  festgelegt (siehe Kap. 3.1.1, Gl. (3-5); [29]).

Tabelle 3-5 zeigt einen kurzen Überblick über die Qualitätsanforderung an die Rohgaszusammensetzung für verschiedene Anwendungen. Für die Methanolsynthese werden die Grenzwerte dargestellt, die im verwendeten Rohgas eingehalten werden müssen, damit es nicht zu Vergiftungen des Katalysatormaterials oder einer Effizienzminderung kommt. Die Zusammensetzung des Synthesegases ist abhängig von der Quelle des Rohgases, ob das Gas z.B. mittels Förderung, Vergasung oder Vergärung gewonnen wird. In den meisten Fällen bestimmt die Quelle, welche Inhaltsstoffe im Synthesegas zu erwarten sind. Wird Biogas als Quelle verwendet, sind z.B. Schwefelverbindungen zu erwarten [30].

**Tabelle 3-5: Qualitätsanforderungen an Rohgaszusammensetzungen für verschiedene Anwendungen [30]**

		Gasturbine	Kraftstoffsynthese (MeOH)	Brennstoffzellen (MCFC)
<b>Partikel</b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<1	<0,2	<10
<b>Teere</b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<5	<1	<0,1
<b>Alkalimetalle</b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<0,2	<0,2	<0,1
<b>NH<sub>3</sub></b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	-	<0,1	-
<b>H<sub>2</sub>S, COS</b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<1	<0,1	<0,1
<b>Halogene</b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<1	<0,1	<0,1
<b>HCN</b>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<1	<1	<1

Anhand der Rohgaszusammensetzung müssen Verfahrensschritte in den Gesamtprozess integriert werden, die mittels der Gasströme die Qualitätsanforderungen erfüllen. Bei der Nutzung von Faulgas als Rohgasquelle müssen insbesondere Schwefelverbindungen im Gasstrom minimiert werden, um in diesem Fall eine Vergiftung des Katalysatormaterials zu unterbinden.

Die **HD-Methanol-Synthese**, entwickelt von BASF (1923), stellt das klassische Verfahren zur Produktion von Methanol dar. Die verwendeten Katalysatoren basieren zum großen Teil

auf einer Mischung aus Zinkoxid (ZnO) und Chrom(III)-oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Die Prozessparameter sind bei Temperaturen zwischen 350 bis 400 °C und Drücken zwischen 200 bis 300 bar einzuordnen.

Zur **MD-Methanol-Synthese** wird als Katalysator ein Gemisch aus Kupferoxid (CuO), Zinkoxid (ZnO) und Chrom(III)-oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) genutzt. Der Betriebsdruck liegt zwischen 100 und 150 bar und die Betriebstemperaturen zwischen 230 und 260 °C.

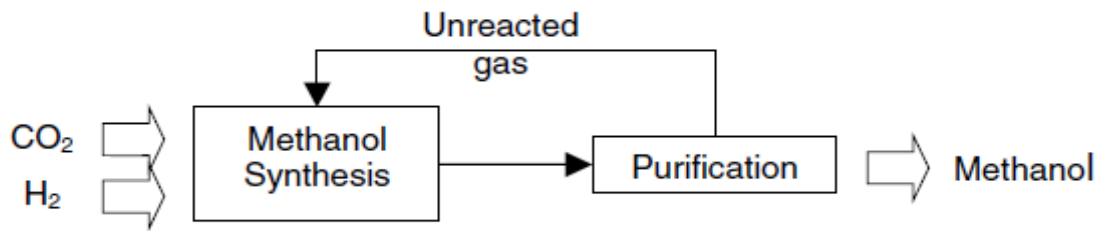
Seit 1965 wird die **Niederdruck-Methanol-Synthese (ND)** nach Lurgi, ICI (Imperial Chemical Industries Ltd.) oder MGC (Mitsubishi Gas Chemicals Company) angewendet. Die verwendeten Katalysatoren bestehen aus Kupfer (Cu), Zinkoxid (ZnO) und ggf. Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die Herstellungsmethode für diese Katalysatoren ist das Copräzipitationsverfahren. In Anwendung befinden sich Katalysatoren mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von 30 – 70 % Kupfer, 20 – 70 % Zink und bis zu 15 % Aluminiumoxid. In geringen Mengen können noch Additivelemente zugegeben werden, die in der Großtechnik aufgrund der Mehrkosten gegenüber der gesteigerten Effizienz nicht zum Einsatz kommen. Die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegenüber Gasbestandteilen, wie z.B. Schwefelverbindungen ist bei der Niederdruck-Synthese höher. Eine Vorreinigung des Synthesegases auf relevante Gasbestandteile ist vorzusehen. Die Prozesstemperaturen betragen 240 bis 260 °C und der Betriebsdruck 50 bis 100 bar [6].

Neben den Unterschieden bzgl. der Prozessparameter gibt es zwei Wege der Prozessführung einer Methanol-Synthese. Die „**once-through**“-Prozessführung beschreibt einen einfachen Reaktordurchgang, die insbesondere bei großtechnischen Anlagen ausgeführt ist. Dem gegenüber steht die „**Recycle Loop**“-Prozessführung, bei dem ein Großteil des nicht umgesetzten Gases wieder in den Reaktor zurückgeführt wird [27].

Die Recycle-Loop-Prozessführung (s. Bild 3-7) berücksichtigt eine Rückführung des Synthesegases und mehrmalige Zuleitung des Restgases zum Reaktor, wodurch die Umsetzungsraten und die Methanolausbeute erhöht werden können. Ein vollständiger Umsatz der Komponenten des Synthesegases ist mit dieser Betriebsführung nicht möglich, jedoch eine weitestgehende Annäherung an dieses Ziel. Die verfahrenstechnische Umsetzung einer Recycle-Loop-Prozessführung wird bisher nur bei großtechnischen Anlagen umgesetzt.

Eine Alternative zur Nutzung des Restgases bei „once-through“-Prozessführung ist die Verwertung des Restgases in einem BHKW zur Strom- und Wärmeerzeugung [30].

Bei der Methanol-Synthese können weiterhin zwei Verfahrenstypen angewendet werden, die sich anhand ihrer Katalysatorform und dessen Einsatz im Verfahren unterscheiden. Es gibt die Methanol-Synthese über feste Katalysatoren (Kap. 3.2.1) und mittels Katalysatoren in Flüssigkeit (LPMEOH-Verfahren; Kap. 3.2.2). In den nachfolgenden Kapiteln werden diese beiden Verfahren erläutert.



**Bild 3-7: Beispiel eines vereinfachten Fließdiagrammes für die Erzeugung von Methanol aus CO<sub>2</sub> mit Rückführung des Synthesegases [31]**

Die Methanol-Synthese wird im industriellen Maßstab als ND-Synthese ausgeführt, da dieses Verfahrenskonzept ökonomisch vorteilhafter ist als die HD- oder MD-Synthese. Nachfolgend werden Beispiele für die industrielle Umsetzung dargestellt (s. Bild 3-9). Angaben zu einer Umsetzung einer MD-Synthese wurden im Rahmen der Literaturstudie nicht gefunden. Keine Forschungsgruppe und kein Unternehmen geben die MD-Synthese als Forschungsinhalt oder als umgesetztes Verfahren an.

### 3.2.1 Methanolsynthese über feste Katalysatoren

Im Bereich der Forschung werden unterschiedliche Zusammensetzungen fester Katalysatoren untersucht, um die Effektivität der Methanolsynthese zu steigern. Marktreife haben nur wenige Katalysatoren erreicht. In Deutschland vertreiben z.B. die Süd Chemie AG, in Europa die Firmen Haldor Topsøe und Johnson Matthey Plc Katalysatoren für die Methanol-Synthese. Die Süd Chemie AG hat einen tablettenförmigen Katalysator in ihrem Produktportfolio, den MegaMax® 700, der sich aus Kupferoxid (CuO), Zinkoxid (ZnO) und Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zusammensetzt [32]. Haldor Topsøe vertreibt den zylindrischen Methanol-Synthese Katalysator „MK-121“, der aus Kupfer (Cu), Zink (Zn), Aluminium (Al) und Additiven zusammengesetzt ist. Letzterer kann im Temperaturbereich von 200 bis 310 °C in allen Reaktoren zur Methanolsynthese verwendet werden [33].

Die konventionelle Methode zur Herstellung z.B. eines Cu/ ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators ist das Copräzipitationsverfahren. Durch dieses Verfahren kann eine hohe Aktivität der Katalysatoren innerhalb einer Methanolsynthese aus Synthesegas erreicht werden. Andererseits ist die Aktivität der Katalysatoren bezogen auf eine CO<sub>2</sub>-Hydrogenierung niedrig [34]. Jingfa et al. verglichen in ihren Untersuchungen die Auswirkungen der Herstellungsmethode von Cu/ ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zur Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> auf die katalytische Aktivität bezogen auf die CO<sub>2</sub>-Hydrogenierung.

Der Vergleich beinhaltet die folgenden Herstellungsmethoden:

- Oxalat-Copräzipation
- Karbonat-Copräzipation
- Kolloid-Copräzipation
- Oxalat-Kolloid-Copräzipation

Mit der Oxalat-Kolloid-Copräzipation können im Vergleich zu den konventionellen Methoden kleinere, ultrafeine Partikel geformt werden. Dadurch weist ein Katalysator nach der Oxalat-Kolloid-Copräzipation eine andere Struktur als die konventionellen Katalysatoren auf. Jingfa et al. konnten mit dieser Methode Katalysatoren herstellen, die eine höhere Aktivität für die Methanolsynthese über  $\text{CO}_2$ -Hydrogenierung aufweisen.

Neben der Herstellungsmethode hat die Zusammensetzung des Katalysators Einfluss auf die katalytische Aktivität. Unterschiedliche Additive erhöhen bestimmte Charakteristika der Katalysatoren. So verbessern Al und Zr die Dispergierung von Cu-Partikeln. Gallium und Chrom vergrößern die spezifische Aktivität pro Einheit der Cu-Oberfläche eines Katalysators [35].

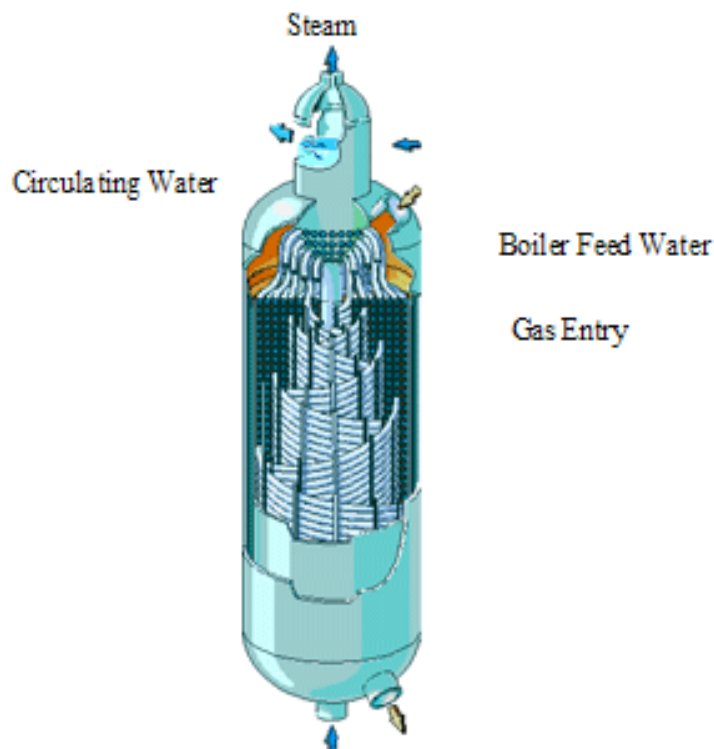
Bei der Anwendung der Katalysatoren ist neben den Betriebsbedingungen insbesondere die Zusammensetzung des Synthesegases von Bedeutung. Es werden die Methanolsynthese über eine  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gasmischung (Kap. 3.2.1.1) und einer  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  Mischung (Kap. 3.2.1.2) dargestellt. In der großtechnischen Herstellung von Methanol wird grundsätzlich ein Synthesegas aus  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  verwendet. Dieses Synthesegas wird durch sein Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  charakterisiert.

Zur Herstellung von Methanol über feste Katalysatoren finden verschiedene Ausführungsformen von Festbettreaktoren mit Kühleinrichtungen Anwendung. Die Kühleinrichtungen werden genutzt, um die Überhitzung des Reaktors durch die bei der Methanolsynthese freiwerdende Wärme zu verhindern. Eine Ausführungsform ist ein Festbett-Rohrbündelreaktor nach Lurgi, in dem die Röhren gerade ausgerichtet sind. Im Festbett-Rohrbündelreaktor wird der Katalysator in Rohre eingebaut, die von einem Druckwassermantel umgeben sind. Die Auslegung des Reaktors ermöglicht eine gleichbleibende Temperatur im Wasserraum des Reaktors. Die Rohrdimensionierung ist so ausgeführt, dass ein Temperaturanstieg von 5 – 10 °C zum Zentrum des Rohres erhalten wird. Zwischen dem Rohrrinnern und dem Wasserraum liegt eine Temperaturdifferenz vom Gaseintritt zum Rohrende vor. Die Verteilung der Temperaturdifferenz begünstigt die Methanolbildung [36].

Die Linde AG entwickelte einen Schüttschichtreaktor mit gewickelten Kühlrohren (1985). Neben einem Rohrbündelreaktor wird auch ein Quench- (oder Schichten-) Reaktor angewendet. Ein Quench-Reaktor besteht im Inneren aus einzelnen Sieben auf dem der verwendete Katalysator angesiedelt ist. Die Kühlung des Reaktors funktioniert durch Zufuhr von kaltem Synthesegas, das zwischen die Schichten geleitet wird. Es bildet sich ein sägezahnartiges Temperaturprofil entlang der Reaktorachse aus, ein sogenannter „Kaltgas-Quench“. Das verwendete Synthesegas, komprimiert auf den Reaktionsdruck, wird zum Teil auf Reaktions-temperatur erhitzt. Der restliche Teil des Gases wird ohne Erhitzung seitlich in den Reaktor

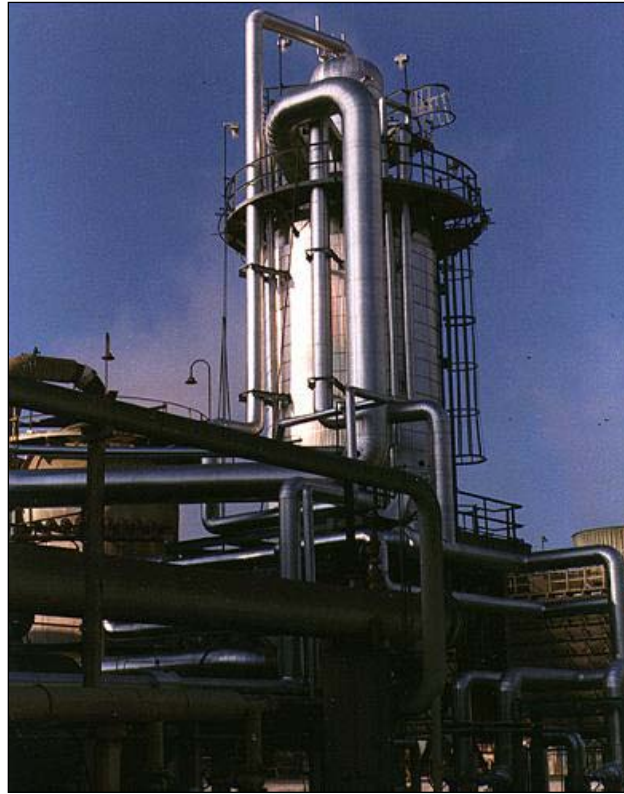


eingespeist [37]; [38]. Heutzutage bietet die Linde AG den sog. Isothermenreaktor an (s. Bild 3-8).



**Bild 3-8: Schematische Darstellung des Isothermenreaktors der Linde AG [16]**

Der Isothermenreaktor wird durch Rohrschlangen gekühlt. Die Kühlung der Katalysatorfüllung wird durch Dampferzeugung im Rohrrinnern erreicht, wodurch der Reaktor bei optimaler Betriebstemperatur gehalten werden kann. Die Linde AG wendet die ICI (Imperial Chemical Industries)-Methanoltechnologie (Lizenz liegt heute bei Johnson Matthey), eine Niederdruckmethanolsynthese und Destillationsverfahren, in Kombination mit ihrem Isothermenreaktor, an. Diese Kombination ist weltweit in 8 großtechnischen Anlagen umgesetzt worden. Bild 3-9 zeigt eine Methanolanlage, gebaut durch die Linde AG, in Georgia Gulf, USA, die 1.000 t Methanol pro Tag produziert [16].



**Bild 3-9:** Durch die Linde AG gebaute Metholanlage in Georgia Gulf, USA [16]

Auch die Lurgi GmbH hat neue Produktionsanlagen entwickelt und gebaut, MegaMethanol-Anlagen (Bild 3-10), mit einer Produktionskapazität von bis zu 5000 Tagestonnen Methanol [39].



**Bild 3-10:** ATLAS MegaMethanol Anlage, gebaut durch die Lurgi GmbH [39]

### 3.2.1.1 Methanolsynthese über CO/ CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischung und Katalysatoren

Die Methanolsynthese über CO/ CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischungen ist die Verfahrensvariante, die heute überwiegend großtechnische Anwendung findet.

Im Synthesegas besteht ein Verhältnis von H<sub>2</sub> : CO : CO<sub>2</sub> von 4 : 1 : 1, was auch vielfach in Forschungsarbeiten verwendet wurde [40]. Dieses Verhältnis wurde für CO<sub>2</sub>-reiches Synthesegas angenommen.

Tabelle 3-6 gibt einen Überblick über einige Forschungsergebnisse zur Anwendung verschiedener Zusammensetzungen von Katalysatoren. Die Katalysatorzusammensetzungen orientieren sich an der Basiszusammensetzung aus Kupfer und Zinkoxid, was die Grundlage für die Nutzung im großtechnischen Maßstab darstellt. Die Forschungen konzentrierten sich zum Großteil auf die Verbesserung der verwendeten Katalysatoren mit Additiven, wie z.B. Zirconiumoxid oder Galliumoxid [41]. Andere Ansätze waren die Variation der anteiligen Zusammensetzung von etablierten Katalysatoren. Mit Katalysatoren auf Kupfer und Zinkoxidbasis wurde experimentiert. Im Vergleich zum CuZnO-Katalysator schnitt ein Zr-Cu/ZnO-Katalysator in Bezug auf die Konversion, die Selektivität und die Ausbeute besser ab [40]. Bei gleichen Prozessbedingungen konnten leicht höhere Werte bei der Betrachtung dieser drei Parameter erzielt werden.

Großtechnisch wird für eine CO/ CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischung in der Regel ein Cu/ ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator verwendet, der wie zuvor ausgeführt marktverfügbar ist [42].

**Tabelle 3-6: Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzung für CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> Gasmischungen [41]; [40]**

Katalysatorzusammensetzung	CO <sub>2</sub> -Konversion	CH <sub>3</sub> OH-Selektivität	CH <sub>3</sub> OH-Ausbeute	Verhältnis
	[%]	[%]	[%]	
Cu (ZnO/ ZrO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	k.A.	99,8 (expect CO and water)	k.A.	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
Cu/ ZnO Cu(111) Zn/Cu(111)	k.A.	k.A.	k.A.	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
Zr-Cu/ZnO				
	9,67 13,61 16,03 20,47	55,18 49,08 47,53 40,12	0,08 0,12 0,14 0,14 (g/ml*h)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
CuZnO				
	17,31 23,46 26,41 27,91	55,29 58,88 60,45 51,12	0,13 0,19 0,22 0,19 (g/ml*h)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3 H <sub>2</sub> :CO:CO <sub>2</sub> = 4:1:1
Zr-Cu/ZnO				

### 3.2.1.2 Methanolsynthese über CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischung und Katalysatoren

Die Methanolsynthese über eine CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischung wird lediglich in einer Pilotanlage der Mitsui Chemicals Inc. (2009) erprobt. Die Forschung in diesem Bereich arbeitet insbesondere an der Entwicklung effizienter Katalysatoren und optimaler Betriebsbedingungen für den Einsatz bestimmter Katalysatoren. Die Untersuchungen zu geeigneten Katalysatoren für eine CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischung verwenden alle ein CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> Verhältnis von 1 zu 3, was der Stöchiometrie bei vollständiger Umsetzung der Input-Komponenten zu Methanol entspricht.

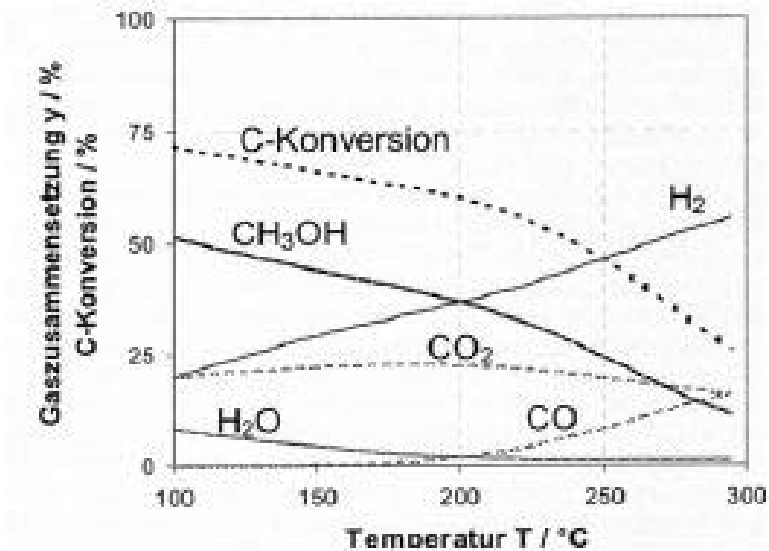
Bei der Entwicklung der Katalysatoren zur Umsetzung von CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischungen werden die folgenden zwei Pfade verfolgt:

- a) Weiterentwicklung von bereits in Anwendung befindlichen Katalysatoren für CO/ CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>-Gasmischungen
- b) Verwendung von alternativen Substanzen zu den bereits genannten Katalysatorotypen

Bei der Weiterentwicklung bestehender Katalysatoren werden die Zusammensetzung und die Zugabe von Additiven variiert. Als Grundbestandteile dienen wiederum Kupfer, Zink und in einigen Fällen auch Aluminium.

Neue Ansätze für Grundsubstanzen der Katalysatoren wurden z.B. mit Gold (Au), Silber (Ag) oder Yttrium (Y) in Verbindung mit Barium durchgeführt [43]. Die eingesetzten Substanzen führen zu unterschiedlichen Ergebnissen (s. Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7 gibt einige Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzungen verschiedener Forschungsgruppen. Die Ergebnisse der Forschungsgruppen werden anhand der CO<sub>2</sub>-Konversion, der CH<sub>3</sub>OH-Selektivität und der CH<sub>3</sub>OH-Ausbeute unter Berücksichtigung des H<sub>2</sub>/ CO<sub>2</sub>-Verhältnisses dargestellt. Außerdem veranschaulichen die Ergebnisse die Wechselwirkungen der drei genannten Parameter innerhalb des Synthese-Prozesses und die Auswirkungen auf die Resultate des Prozesses. Soll eine gesteigerte CO<sub>2</sub>-Konversion erreicht werden, sinkt die CH<sub>3</sub>OH-Selektivität und die CH<sub>3</sub>OH-Ausbeute steigt. In Bild 3-10 ist die Synthesegaszusammensetzung und C-Konversion in Abhängigkeit von der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Das Diagramm ist auf ein Synthesegas der Zusammensetzung von 62 % H<sub>2</sub>, 19 % CO und 17 % CO<sub>2</sub> bei einem Druck von 84 bar bezogen. Die CO<sub>2</sub>-Konversion nimmt mit zunehmender Temperatur aufgrund der Exothermie der Methanolsynthese ab [27].



**Bild 3-11: Synthesegaszusammensetzung und C-Konversion in Abhängigkeit von der Temperatur [6]**

Katalysatoren aus Gold in Verbindung mit Zinkoxid (Au/ ZnO) wiesen eine gute CH<sub>3</sub>OH-Selektivität von 50 % auf. Auch konnte eine gesteigerte Methanol-Ausbeute, 382  $\mu\text{mol}/\text{h}^*\text{g}\text{-cat.}$ , erzielt werden. Aber die Konversion von CO<sub>2</sub> ist mit 2,4 % gering [44]. Vergleichende Versuche dieser Forschungsgruppe mit Katalysatoren aus Kupfer und Zinkoxid, in unterschiedlicher Zusammensetzung, wiesen höhere Konversionsraten auf, die bei 11 bis 16 % lagen. Die CH<sub>3</sub>OH-Selektivität ist mit 6,5 oder 4,6 % niedrig. Eine gesteigerte Ausbeute konnte erzielt werden, die nicht die des Au/ ZnO-Katalysators erreichte, aber mit 236 bzw. 229  $\mu\text{mol}/\text{h}^*\text{g}\text{-cat.}$  die Ausbeuten anderer untersuchter Katalysatorzusammensetzungen übertraf, z.B. Gold und Zirkoniumoxid (Au/ ZrO<sub>2</sub>) mit 94  $\mu\text{mol}/\text{h}^*\text{g}\text{-cat.}$

Katalysatorzusammensetzungen aus Kupfer bzw. Kupferoxid mit Zirkonium und/ oder Zinkoxid wiesen gesteigerte CH<sub>3</sub>OH-Selektivitäten auf, was eine niedrige CO<sub>2</sub>-Konversion und CH<sub>3</sub>OH-Ausbeute bedingt.

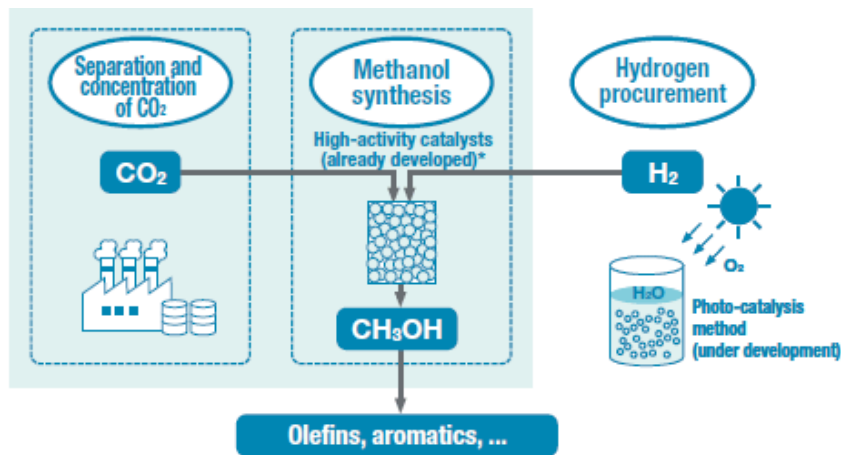
**Tabelle 3-7: Beispiele für untersuchte Katalysatorzusammensetzungen für CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub> Gasmischungen [45]; [43]; [46]; [47]; [48]; [44]**

Katalysatorzusammensetzung	CO <sub>2</sub> -Konversion	CH <sub>3</sub> OH-Selektivität	CH <sub>3</sub> OH-Ausbeute	Verhältnis
	[%]	[%]	[μmol/h*g-cat.]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
<b>Au</b>				
Au/ZnO	2,4	50,0	382	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3 (1/3)
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,7	4,1	202	
Au/ZrO <sub>2</sub>	9,2	3,3	94	
Au/CeO <sub>2</sub>	3,4	5,2	56	
Au/TiO <sub>2</sub>	16,1	1,2	48	
Au/La(OH) <sub>3</sub>	2,3	4,3	46	
Au/Ni=	2,7	0,0	0	
AuCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,5	0,0	0	
Cu/ZnO (1:19)	11,7	6,5	236	
Cu/ZnO (3:7)	16,0	4,6	229	
<b>Cu/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	k.A.	7,5	k.A.	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
<b>Cu/ SiO<sub>2</sub></b>	k.A.	12,6	k.A.	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
<b>Cu/ TiO<sub>2</sub></b>	k.A.	4,3	k.A.	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
<b>Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub></b>				
CuO/ZrO <sub>2</sub>	1,2	85,5	k.A.	k.A.
10ZnO/Cu/ZrO <sub>2</sub>	1,1	86,6		
40ZnO/Cu/ZrO <sub>2</sub>	1,4	83,8		
80ZnO/Cu/ZrO <sub>2</sub>	1,5	83,3		
280ZnO/Cu/ZrO <sub>2</sub>	0,9	85,9		
<b>Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub></b>				
Cu(12)/ZrO <sub>2</sub> (6)	3,9	63,0	k.A.	k.A.
Cu(10)ZnO(2)/ZrO <sub>2</sub> (6)	5,8	55,2		
Cu(3)ZnO(9)/ZrO <sub>2</sub> (6)	4,1	59,5		
[Cu(4)ZnO(4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6)]	5,5	53,8		
<b>M/(3ZnO*ZrO<sub>2</sub>) (M=Cu;Ag;Au)</b>			<b>[g MeOH/ h*kg cat.]</b>	
Cu/(3ZnO*ZrO <sub>2</sub> )	2	92	40	k.A.
	9	75	71	
	21	68	181	
Ag/(3ZnO*ZrO <sub>2</sub> )	1	80	8,4	k.A.
	1	95	8	
	2	97	15	
Au/(3ZnO*ZrO <sub>2</sub> )	1	97	11	k.A.
	2	100	19	
	1,5	100	13	
<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>	0,9	72,5	k.A.	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3
	1,2	71,3		
	3,4	50,7		
	4,4	34,8		
	4,6	30,6		

Die Auswahl eines geeigneten Katalysators ist von mehreren Faktoren abhängig. Insbesondere die CO<sub>2</sub>-Konversion, die CH<sub>3</sub>OH-Selektivität und die CH<sub>3</sub>OH-Ausbeute unter Berücksichtigung der Betriebsparameter Temperatur und Druck sind bei der Auswahl eines Katalysators zu beachten. Ein Katalysator aus Kupfer bzw. Kupferoxid, Zirconiumoxid und/ oder Zinkoxid stellt eine gute Basis für die Anwendung bei der Methanolsynthese dar [48]; [46]; [47].

Im Rahmen eines Forschungsprojektes des Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE) aus Japan arbeitete die Firma Mitsui Chemicals Inc.(Japan) an der chemischen Fixierung von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) mit. Mitsui Chemicals Inc. führt die Forschungsarbeiten weiter und arbeitet an der Weiterentwicklung von Katalysatoren zur Herstellung von

Methanol aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Auf ihrem Firmengelände in Osaka wurde im Jahr 2009 eine Pilotanlage in Betrieb genommen, die Teile des  $\text{CO}_2$ , das auf dem Firmengelände anfällt, mittels eigens entwickelten Katalysatoren in Methanol umsetzt. Bild 3-12 zeigt das Konzept zur Nutzung der Pilotanlage. Aussagekräftige Ergebnisse liegen zum jetzigen Zeitpunkt nicht vor. Über die mögliche Marktreife der verwendeten Katalysatoren liegen ebenfalls keine weiteren Aussagen vor [49]; [50].



**Bild 3-12:** Konzept der Firma Mitsui Chemicals zur chemischen  $\text{CO}_2$ -Fixierung [49]

### 3.2.2 Methanolsynthese mit Katalysatoren in Flüssigkeit

#### **Beschreibung**

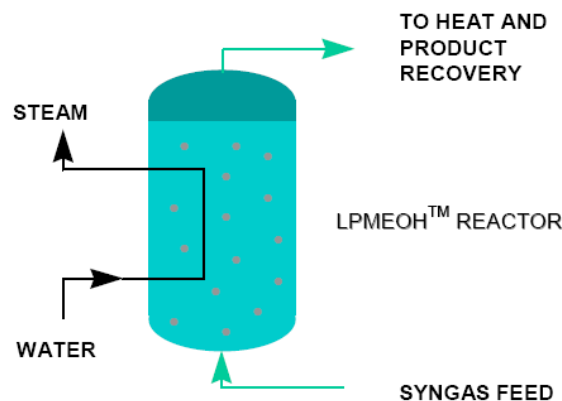
Während die bisher beschriebenen Syntheseverfahren Reaktionen von Gasen über feste Katalysatoren zum Gegenstand hatten, soll hier ein Verfahren näher beschrieben werden, bei dem der Katalysator in einer hoch siedenden Flüssigkeit fein verteilt ist. Das bekannteste Verfahren ist dabei das LPMEOH-Verfahren (Liquid Phase Methanol Process).

Diese Technologie wurde in den USA in den 80er Jahren entwickelt, um einheimische Kohle zur Herstellung von Kraftstoffen als Alternative zum Erdöl nutzen zu können. Eine Weiterführung des Projektes erfolgte Ende der 90er und zu Beginn der 2000er Jahre im Rahmen des sog. Clean Coal Programms. Die hier zitierten Ergebnisse und Aussagen beziehen sich auf Versuche an einer Demonstrationsanlage im technischen Maßstab aus den Versuchsphasen 1997 bis 2002.

Beim LPMEOH-Verfahren laufen prinzipiell die gleichen chemischen Reaktionen ab, wie bei den vorher beschriebenen Verfahren. Auch sind die eingesetzten CuZnAl-Katalysatoren sehr

ähnlich wie bei den Reaktoren, in denen eine Gasphasenreaktion über festen Katalysatoren abläuft.

Herzstück des Verfahrens ist der sog. Slurry Bubble Column Reactor, was am ehesten als Blasen-Suspensions-Säulen-Reaktor zu übersetzen wäre. Der Reaktor wird zu etwa 4/5 mit hoch siedendem Mineralöl gefüllt, in welches der CuZn-Katalysator vorher als feines Pulver eingemischt bzw. suspendiert wurde. Das Synthesegas wird am Reaktorboden in den Synthesereaktor eingepresst und durchströmt das Reaktorbett unter ständiger Grenzflächenerneuerung von unten nach oben. Das hoch siedende Öl (Paraffin) dient insbesondere als Wärmeträger und Wärmevermittler. Die Reaktionswärme wird durch das hoch siedende Öl an einen extern angeordneten Wärmetauscher abgegeben und kann dort zur Prozessdampferzeugung genutzt werden.



**Bild 3-13: LPMEOH-Reaktorschema [51]**

Die Synthesegasreaktion in einer flüssigen Phase ermöglicht eine optimale Temperierung des Reaktors, lokale Übertemperaturen sind nahezu ausgeschlossen. Die feine Verteilung des Katalysators ermöglicht eine sehr große potenzielle Grenzfläche, was für die Umsetzungsleistung des Reaktors bedeutsam ist. Die untersuchten Reaktortemperaturen lagen zwischen 215 und 250 °C.

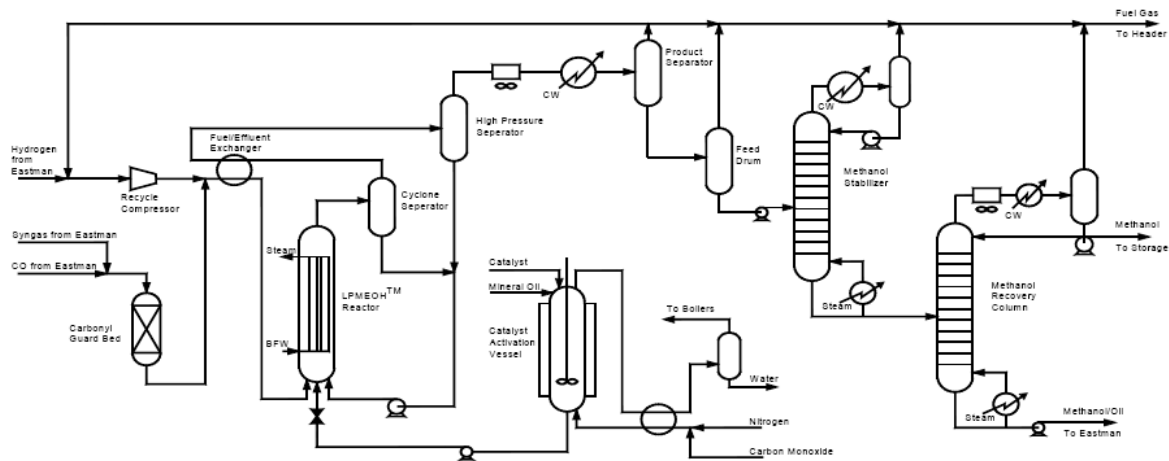
Das Synthesegas für den Betrieb der Pilotanlage stammte primär aus der Kohlevergasung, ergänzt um variable Anteile Wasserstoffgas.

Das gebildete gasförmige Methanol sowie die Nebenprodukte der Reaktion gelangen über Tropfenabscheider am Reaktorkopf zu den Nachbehandlungsschritten (Bild 3-14). Mit den Reaktionsprodukten gelangt auch Öl bzw. Ölnebel aus dem Reaktor, welches in einem ersten Schritt in einem Kühlzyklon abgetrennt wird (Bild 3-13). Nach dem Trennschritt wird das Reaktionsprodukt auf ca. 120 °C gekühlt. Das Kondensat dieser ersten Trennstufe besteht vorwiegend aus Öl und wird unmittelbar dem Reaktor wieder zugeführt. Das vorgereinigte



Prozessgas gelangt, nach Abgabe eines Großteils seiner Wärme an das Feedgas, in einen zweiten Trennzyklon, wo nochmals Öl abgetrennt wird. Beide Trennzyklone arbeiten unter Druck.

Vom Produktgas wird dann in einem weiteren Schritt das Methanol bei ca. 41 °C auskondensiert, welches in einer nachfolgenden zweistufigen Destillationskolonne gereinigt wird (s. Bild 3-14). Nebenprodukte der Methanolsynthese nach dem LPMEOH-Verfahren sind vor allem Methylformiat und höhere Alkohole [51].



**Bild 3-14:** Schema der LPMEOH-Pilotanlage [51]

Nicht ausreagiertes Gas wird vor und nach beiden Destillationsschritten entnommen und kann entweder als Purge-Gas zur Feuerung genutzt werden, oder wird der Rohgasverdichtung zugeführt, wo es einem erneuten Reaktionszyklus zur Verfügung steht (Bild 3-14).

Durch die Suspension des Katalysators im Öl ist es möglich, mittels Ölentnahme verbrauchtes bzw. inaktiviertes Katalysatormaterial zu entnehmen und frischen Katalysator nachzufüllen, ohne dass der Reaktor außer Betrieb genommen werden muss. Der frische Katalysator muss vor Einspeisung in den Reaktor einer speziellen Aktivierung unterzogen werden (s. Bild 3-14). Diese sieht zunächst die feine Dispergierung des Katalysatorpulvers im Öl vor. Die eigentliche Aktivierung erfolgte thermisch unter Einspeisung von reduzierendem Gas (96 mol% N<sub>2</sub>, 4 mol% H<sub>2</sub>) im Aktivierungs-Reaktor (Catalyst activation vessel, Bild 3-14).

Während bei den Gasphasenreaktoren die CO-Konzentration im Inputgas auf etwa 16 % begrenzt sein sollte, um Vergiftungen des Katalysators zu vermeiden, kann der LPMEOH-Reaktor mit bis zu 50 % CO-Anteil im Feedgas betrieben werden [51]. Solch hohe CO-Anteile treten insbesondere bei der Kohlevergasung auf bzw. entstehen nach partieller Abtrennung des CO<sub>2</sub>.

Da bei der Synthesegasherstellung aus Kohle viele Begleitstoffe im Synthesegas enthalten sind, z.B. Schwefel, Arsen, Eisen und Nickel, müssen diese Katalysatorgifte in einer vorgeschalteten Gasreinigung entfernt werden, was z.B. über Aktivkohlefiltration erfolgen kann.

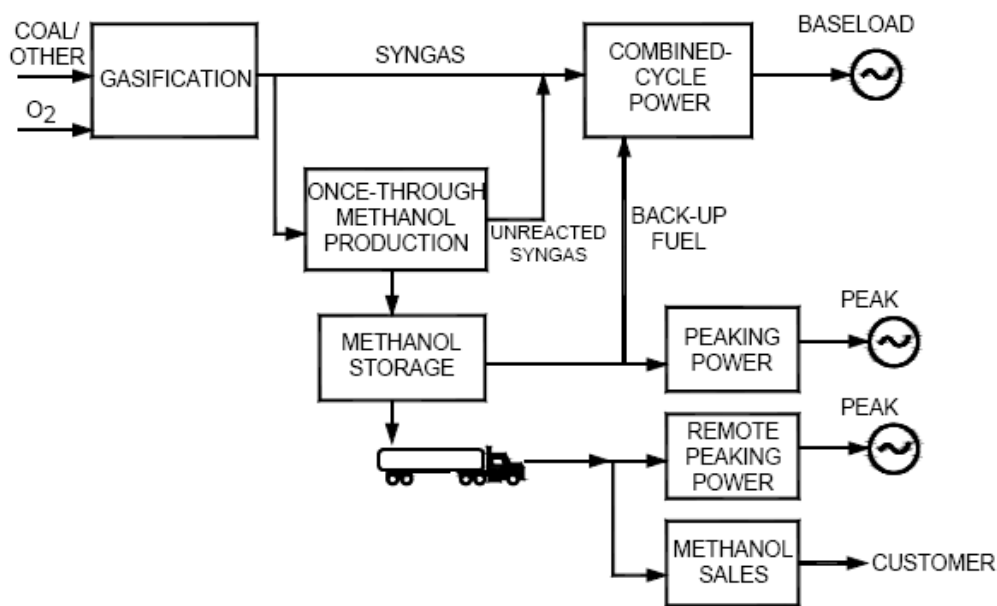
Ein besonderes Merkmal des LPMEOH-Verfahrens ist, dass die Synthese mit einem niedrigen H : C-Verhältnis von 0,8 : 1 betrieben werden kann, wenn z.B. nur ein einmaliger Durchlauf des Synthesegases durch den Reaktor erfolgt [51]. In der Regel wird jedoch ein Synthesegas verwendet, das etwa 60 mol% H<sub>2</sub>, 25 mol% CO<sub>2</sub>, 9 mol% CO und etwa 4 mol% N<sub>2</sub> enthält. Die Kreislaufführung für den Großteil des nicht umgesetzten Gases wurde zur Erhöhung der Ausbeute dauerhaft installiert.

Die erzielte Methanolqualität wurde als recht gut eingeschätzt und als sog. stabilisiertes Methanol nach der ersten Destillationsstufe entnommen. Im Mittel lag der Methanolgehalt bei > 98 %. Die anderen Komponenten setzten sich etwa zu gleichen Teilen aus Wasser, Ethanol und C3-Alkohol zusammen [51].

Die Erfahrungen im Pilotbetrieb zeigten, dass der Prozess über lange Strecken stabil betrieben werden kann. Der Reaktor verkräftete steile Rampen des An- und Abfahrens ohne nachhaltige Störungen, was für eine hohe Flexibilität und Robustheit des Reaktorkonzeptes spricht [51].

Betriebsprobleme traten jedoch insbesondere bei der Verteilung des Synthesegases über das Düsensystem am Boden des Reaktors auf, sowie durch anfängliche Vergiftungen des Katalysators infolge unzureichender Gasvorreinigung. An den Verteilungsdüsen bildeten sich Ablagerungen aus Katalysatorpulver und Öl, die durch Spülungen mit dem Rücklauföl beseitigt werden konnten. Die Katalysator-Deaktivierung wurde auf Arsen zurückgeführt, was ein geologisches Problem der eingesetzten Kohle war. Die Arsenrückhaltung konnte durch einen Mangan-Dioxid-Filter verbessert werden, der zusätzlich zur Aktivkohlefiltration installiert wurde.

Wie eingangs erwähnt, wurde das Methanolprojekt als eine Möglichkeit zur Substituierung von anderen flüssigen Brennstoffen konzipiert. Ein weiterer Zielgedanke war die Schaffung von gut speicherbarer Energie für die Deckung von Verbrauchspitzen. Das Gesamtkonzept beginnend von Kohlevergasung über Methanolherstellung mittels flüssigen Katalysators und den verschiedenen Nutzungspfaden für Methanol und Nebenprodukte zeigt Bild 3-15.



**Bild 3-15:** Schema der Integration der LPMEOH-Pilotanlage in das Gesamtkonzept von Synthesegaserzeugung bis zur Methanolnutzung [51]

Dabei war die Methanolsynthese anfangs so angelegt, dass nur ein Teil des Synthesegases zur Methanolsynthese gelangen sollte. Zudem sollte nur ein einmaliger Durchlauf des Synthesegases erfolgen. Das nicht umgesetzte Gas kann im nahe gelegenen Integrated Gasification Combined Cycle Kraftwerk (IGCC) zusammen mit dem restlichen Synthesegas energetisch genutzt werden. Die Methanol-Syntheseanlage war als ein Teil der IGCC-Kraftwerksumgebung konzipiert und diente der Co-Produktion von Methanol und Elektrizität. Bild 3-16 vermittelt einen Eindruck von der (großtechnischen) Syntheseanlage in Kingsport Tennessee (TN).

Das erzeugte Methanol wurde eingehend in verschiedenen Verbrennungskraftmaschinen getestet. So wurden diverse Fahrzeuge mit Methanol als Treibstoff sowie die Einspeisung in eine Gasturbine erprobt. Letztere wies um 75 % geringere  $\text{NO}_x$ -Emissionen im Vergleich zu konventionellen Brennstoffen auf, was ein entscheidender, umwelttechnischer Vorteil des Brennstoffes Methanol ist. Allerdings ist es notwendig, die Schmierstoffe durch Additive an das Methanol anzupassen, zur Vermeidung von Auswaschungen des Schmierstoffes durch Methanol.



**Bild 3-16:** Ansicht der großtechnischen Methanol-Syntheseanlage nach dem LPMEOH-Verfahren in Kingsport TN [51]

### 3.2.3 Zusammenfassende Bewertung der Verfahren zur Methanolsynthese

Grundsätzlich stehen die Verfahrensgruppen Methanolsynthese in der Gasphase über feste Katalysatoren sowie die Synthese in der Flüssigphase eines suspendierten Katalysators zur Bewertung. Letzteres Verfahren ist als LPMEOH-Verfahren bisher einmal weltweit großtechnisch realisiert worden. Die Erfahrungen sind durchaus positiv, das Verfahren eignet sich vor allem zur Synthese von Methanol bei CO-reichen Synthesegasgemischen, wie sie bei der Kohlevergasung bevorzugt entstehen.

Für die Methanolsynthese aus CO<sub>2</sub>-reichen Gasgemischen, mit Ziel der Bindung von CO<sub>2</sub>, eignet sich dieses Verfahren daher weniger. Auch schließt sich eine relativ aufwändige, mehrstufige Produktgasreinigung an, bei der insbesondere Reste des Paraffins abgetrennt werden müssen. Es ist auch eine aufwändige Katalysatorpräparation notwendig.

Die Verfahren der Methanolsynthese in der Gasphase über feste Katalysatoren werden in verschiedenen Reaktorkonfigurationen großtechnisch realisiert. Grundstoff ist vielfach Erdgas bzw. Synthesegas aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Unterscheidungsmerkmale der Verfahren liegen insbesondere in der Synthesegasbereitstellung und dem Aufbau des Reaktors. Es werden vielfach Hochleistungsreaktoren (z.B. von der Linde AG, Lurgi GmbH) eingesetzt, die sehr große volumenspezifische Umsatzleistungen erbringen. Dabei entstehen sehr große Wärmemengen, die zur Dampferzeugung genutzt werden. Dieser Prozessdampf wird dann z.B. für die Erdgas-Reformierung oder andere thermische bzw. energetische Pro-

zesse genutzt, so dass die Energiebilanz verbessert wird. Die eingesetzten Katalysatoren basieren nahezu alle auf  $\text{CuZnAl}_2\text{O}_3$ -Grundmaterialien, die sich in der Praxis bewährt haben.

Katalysatorzusammensetzungen, die ganz explizit für die Synthese von Methanol aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  eingesetzt werden, befinden sich noch in der Entwicklung bzw. sind spezielles firmeninternes Know How großer Chemieunternehmen [50]; [33]; [52].

Die Methanolsynthese in der Gasphase aus einem  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gemisch ist auch in sehr kleinem Maßstab realisierbar, was z.B. die Pilotanlage (s. Bild 3-16) des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Baden Württemberg [27] sowie die Untersuchungen von PRESTEL [53], [54] gezeigt haben. Die Herausforderungen bestehen in der energetischen Prozessoptimierung auch für kleine Anlagen sowie die Modifikation des Prozesses zur Einbindung von möglichst hohen Anteilen  $\text{CO}_2$  in den Prozess.



**Bild 3-17: Pilotanlage zur Methanolsynthese des ZSW**

Die Methanolsynthese in der Gasphase im unteren Niederdruckbereich über feste Katalysatoren weist die höchste Praktikabilität für den gewählten Maßstab der Versuchsanlage auf, was sich auf die großtechnischen sowie kleintechnischen Anlagen und die bereits erzielten Betriebserfahrungen wie auch Forschungsergebnisse zurückführen lässt.

Auf die Synergieeffekte zwischen Methanolsynthese und Abwasserbehandlung wird in Kapitel 4.4 vertiefend eingegangen.

## **4 Entwicklung eines Verfahrenskonzeptes und Nutzung von Synergieeffekten auf Kläranlagen**

### **4.1 Prozessauswahl und Beschreibung**

Für die Untersuchungen wird als Grundprinzip die Synthese über die Gasphasenreaktion im unteren Niederdruckbereich über feste Katalysatoren gewählt. Die Synthesegasbereitstellung soll auf einer Wasserdampfreformierung mit Möglichkeit der Einspeisung externer Gase beruhen. Es wurde die Dampfreformierung gewählt, da die autotherme Reformierung im angedachten Versuchsmaßstab bisher nicht realisiert wurde und prozesstechnisch deutlich empfindlicher ist als die Dampfreformierung. Die beiden Hauptprozessschritte Synthesegasherstellung (hier: Faulgasreformierung) und Methanolsynthese sind in der unteren Aufzählung um die weiteren Prozessschritte Faulgasfeinentschwefelung, Synthesegasverdichtung und Produktkondensation ergänzt. Der gesamte Prozess zur Methanolsynthese auf Kläranlagen besteht aus folgenden Prozessschritten, welche die Ausgangsbasis für die Planung der Versuchsanlage bilden:

1. Faulgasfeinentschwefelung
2. Faulgasreformierung (Dampfreformierung)
3. Synthesegasverdichtung
4. Methanolsynthese in der Gasphase über festen Katalysator
5. Produktkondensation mit Abtrennung des Methanol/ Wassergemisches

Die einzelnen Prozessschritte werden im Verfahrensschema (Bild 4-1) zusammengefasst und dargestellt.

Das Faulgas gelangt zunächst zu einem Wärmetauscher (WT1), in dem es auf eine Temperatur von ca. 40 °C vorgewärmt wird, welche für die Feinentschwefelung notwendig ist. Das Vorwärmen erfolgt in einem Gegenstromwärmetauscher, der die Wärme des Synthesegases nutzt.

Das fein entschwefelte Faulgas wird dann in den Dampfreformer eingespeist, wo es zusammen mit voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) unter Wärmezufuhr weitestgehend in Synthesegas umgewandelt wird. Die Wärmezufuhr für die endotherme Reaktion erfolgt durch anteilige Verbrennung des Faulgases, wobei der Reformer eine weitestgehende interne Wärmehückgewinnung vorsieht.

Da die Reformierung für das gewählte Aggregat drucklos verläuft, muss das Synthesegas vor Einspeisung in den Synthesereaktor auf mindestens 20 bar verdichtet werden. Die Verdichtung erfordert eine Abkühlung des Synthesegases auf ca. 30 °C, da die einsetzbaren Verdichter sonst auf der Druckseite zu hohe Temperaturen entwickeln, die von den Dichtungen nicht mehr toleriert werden. Die Abkühlung des heißen Synthesegases wird in einem Wär-

metauscher (WT10) zur Wiedererwärmung des nicht ausreagierten Gases (Recyclegas) nach Methanolkondensation genutzt.

Das verdichtete Synthesegas gelangt in einen Druckbehälter, der als Ausgleichsbehälter für Druckstöße aus der Hochdruckverdichtung und gleichzeitig als Mischbehälter für die Einspeisung von externen Gaskomponenten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) und dem Recyclegasstrom dient.

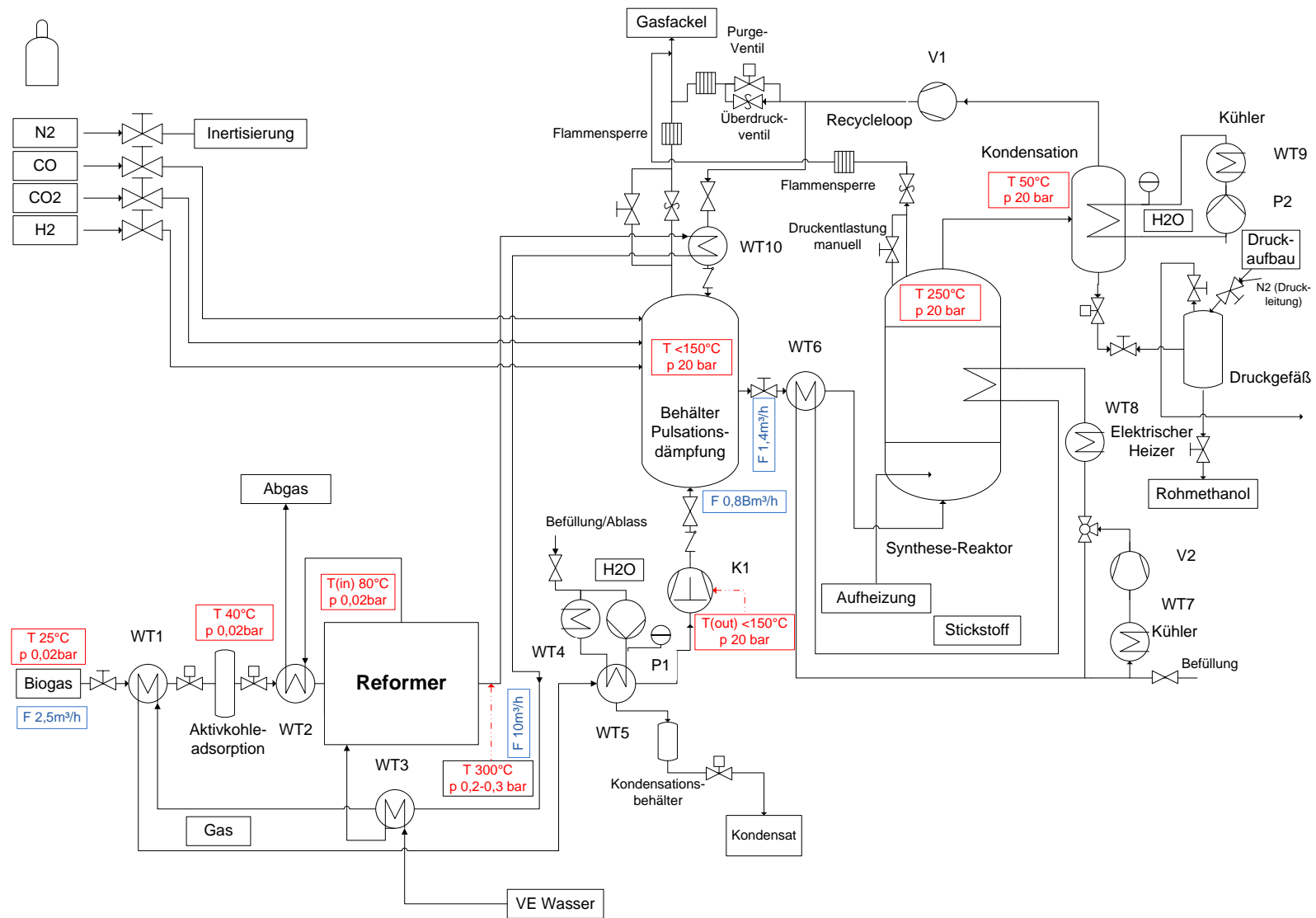
Das Synthesegas passiert zusammen mit dem Recyclegas zur Erwärmung auf die Reaktionstemperatur einen weiteren Wärmetauscher (WT6).

Anschließend gelangt es in den Synthesereaktor, der mit dem Katalysator und ausreichend Wärmeaustauscherfläche ausgestattet wird. Die Reaktion soll im Temperaturbereich zwischen 220 und 280 °C ablaufen. Die Reaktionsabwärme soll zum Vorwärmen des Synthesegases genutzt werden (WT6). Zum Start des Prozesses ist eine Zusatzheizung des Reaktors vorgesehen. Die überschüssige Wärme muss über WT7 abgegeben werden.

Zur Abtrennung der Reaktionsprodukte wird das Outputgas des Synthesereaktors in einen unter Druck arbeitenden Kondensator geleitet, in dem das Methanol-Wasser-Gemisch bei Temperaturen unter 50 °C auskondensiert und abgetrennt wird.

Das Abgas des Kondensators wird über eine Gaszirkulationspumpe zur Inputseite des Synthesereaktors geleitet. Bevor es in den Druckbehälter zur Pulsationsdämpfung gelangt, passiert das Abgas den Wärmetauscher (WT10). Die Rezirkulation des nicht ausreagierten Synthesegases wird als notwendig erachtet, um die Methanolausbeute zu optimieren. Damit unterscheidet sich das hier verfolgte Konzept deutlich vom ZSW-Konzept, dass nur in einer Once-through-Prozessführung durchgeführt wurde.

Zur Minderung der Wärmeverluste sind im System mehrere Wärmerückgewinnungsstufen integriert (siehe Verfahrensschema (Bild 4-1)). Insbesondere muss der Rezirkulationsgasstrom nach Kondensation wieder vorgewärmt werden, da er nach der Methanolkondensation nur noch eine Temperatur von ca. 40 °C aufweist, jedoch ein Vielfaches des Synthesegasvolumenstromes ausmacht. Weitere Schritte zur Wärmerückgewinnung sind die Vorwärmung des VE-Wassers, sowie die Nutzung des bereits schon intern gekühlten Reformerausgas zum weiteren Vorwärmen des entschwefelten Faulgases (Aufteilung in Synthese- und Brenngas). Auch wäre prinzipiell denkbar, das Kondensat im Output des Reformers für die VE-Wasserherstellung für die direkte Einspeisung in den Reformers zu nutzen.



**Bild 4-1: Verfahrensschema der Versuchsanlage**



## 4.2 Weiterentwicklung des Verfahrenskonzeptes unter Einkopplung von regenerativ erzeugtem H<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> in die Synthese

Ein Ziel der Methanolsynthese ist die Fixierung von CO<sub>2</sub> in einem nutzbaren Produkt. Im Synthesegas, welches aus Faulgas gewinnbar ist, liegt das Verhältnis CO<sub>2</sub> zu CO in einem günstigen Bereich von etwa 10 : 13. Zu hohe CO-Konzentrationen bzw. zu hohe CO-Anteile wirken sich ungünstig auf die Katalysatorlebensdauer aus. Dennoch wird CO von vielen Autoren als notwendig für die Katalysatorregenerierung eingeschätzt. Zur Einbindung größerer Anteile an CO<sub>2</sub> in das Synthesegas bzw. über die Synthese komplett auf CO<sub>2</sub>-Basis liegen nur wenige Informationen bzw. Forschungsergebnisse vor. Größere Anteile von CO<sub>2</sub> und damit geringere Anteile CO ergeben sich automatisch bei Einbindung von externem CO<sub>2</sub> in die Synthese. Dies soll einer der Untersuchungsschwerpunkte der Projektphase II sein.

Mit steigendem CO<sub>2</sub>-Anteil muss auch das H : C-Verhältnis durch extern bereit gestellten Wasserstoff in den günstigen Bereich von mindestens 2,5 : 1, optimal annähernd 3 : 1 eingestellt werden. Dafür ist großtechnisch die H<sub>2</sub>-Erzeugung mittels regenerativer Energie, vor allem Windkraft anzustreben. Zur H<sub>2</sub>-Erzeugung bietet sich die Nutzung eines Elektrolyseurs an. Je nach Standort ergeben sich Synergien mit den vorhandenen technischen Verfahren zur Nutzung des produzierten Sauerstoffs (s. Kap. 4.5).

Für die geplanten Untersuchungen zur Einbindung externer Gase (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) ist vorgesehen, diese über Druckgasflaschen bereit zu stellen und in das System über Druckminderventile einzuspeisen.

Im großtechnischen Maßstab wäre eine Druckreformierung vorteilhaft, da durch diese der Gesamtprozess energetisch deutlich günstiger ablaufen kann. Insbesondere entfällt die Verdichtungsstufe für das Synthesegas. Dadurch kann von einer Abkühlung des Synthesegases abgesehen werden, die sonst vor der Verdichtung notwendig wäre.

Durch die Einbindung des CO<sub>2</sub> in Methanol wird CO<sub>2</sub> fixiert und ein energetisch attraktiver, chemischer Energiespeicher geschaffen.

Der auf die spezifische Masse bezogene Energiegehalt des Wasserstoffs liegt zwar deutlich über dem von Methanol, jedoch liegt der volumetrische Energiegehalt von Methanol mit 15.800 MJ/m<sup>3</sup> immer noch deutlich über dem des Wasserstoffs mit heute 3.700 MJ/m<sup>3</sup>, wenn man übliche Drücke von 350 bar nach Hochdruckverdichtung betrachtet.

## 4.3 Schaffung der Planungsgrundlagen „Methanolsynthese aus Faulgas“ für die Umsetzung in den Pilotmaßstab

### 4.3.1 Dimensionierung der Versuchsanlage

Die Dimensionierung wurde nach folgenden Arbeitsschritten durchgeführt:

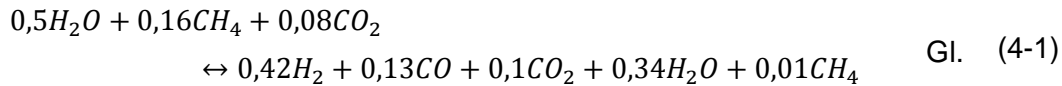
1. Definition der Zielgrößen für die Anlage, hier die gewünschte Produktmenge
2. Entwicklung des Verfahrensschemas basierend auf dem gewählten Verfahrenskonzept
3. Durchführung der stöchiometrischen und energetischen Berechnungen des Prozesses – samt Aufstellung eines Modells zur Variation der Eingangsparameter und Variation der Gaszusammensetzungen
4. Durchführung von Massen- und Energiebilanzen
5. Festlegung der Betriebsbereiche der Aggregate bzw. Baugruppen
6. Dimensionierung der Aggregate bzw. Festlegung der Spezifikationen für Angebotsanfragen

Als Zielgröße wurde eine Methanolproduktion von ca. 5 L/h angesetzt. Dabei können in den weiteren Planungsschritten Anpassungen bzw. Iterationen infolge der tatsächlich verfügbaren Leistungsparameter ausgewählter Systemkomponenten notwendig werden.

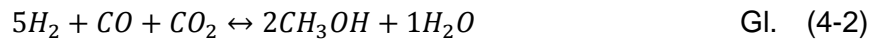
Die beiden entscheidenden Systemkomponenten sind die Reformierung und die eigentliche Methanolsynthese. Die Reformierleistung bestimmt maßgeblich die zur Verfügung stehende Synthesegasmenge, wobei eine potenzielle Aufstockung durch die externen Gasmengen angedacht ist.

Nach Vorabanfragen ergab sich eine Begrenzung durch die nutzbare Reformierleistung, die max. 10 m<sup>3</sup><sub>N</sub> Synthesegas/ h beträgt. Aus dem Synthesegas muss jedoch ein Wasserdampfanteil von ca. 1,9 m<sup>3</sup><sub>N</sub> vor der eigentlichen Synthese abgetrennt werden.

Die stöchiometrischen Berechnungen für die Reformierung wurden basierend auf der Formel für Dampfreformierung durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine Faulgaszusammensetzung von 60 Vol.-% Methan und 40 Vol.-% CO<sub>2</sub> vorausgesetzt. Nach Wasserabtrennung verbleibt ein Synthesegasvolumen von 6,9 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/ h. Unter der Voraussetzung, dass sich das Synthesegas wie ein ideales Gas verhält, und sich die vom Hersteller genannten Volumenanteile als Molanteile darstellen lassen, wurde die Berechnung der Stoffmengen der Inputstoffe (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) durchgeführt (siehe Gl. (4-1)).



Für die stöchiometrischen Berechnungen der Methanolsynthese wurde angenommen, dass beide Wege, a) die Synthese über CO und b) die Synthese über CO<sub>2</sub> zu gleichen Teilen ablaufen und beide Einzelreaktionen zu einer Gesamtreaktion zusammengefügt werden können (s. Gl. (4-2)).



Anhand der Bildungsenthalpien der beteiligten Edukte, Produkte und der berechneten Stoffmengen wurde die Energiebilanz der Reaktionen für die Dampfreformierung und die Methanolsynthese ermittelt. Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht über einige Standardbildungs- und Reaktionsenthalpien, die eine wesentliche Grundlage der Berechnung der in Kapitel 4.3 dargestellten Techniken und Reaktionen darstellen. Eine ausführliche Zusammenstellung der Reaktionsgleichungen und Bildungsenthalpien ist dem Anhang (Anlage 1) dieses Berichtes zu entnehmen.

**Tabelle 4-1: Übersicht über einige Standardbildungs- und Reaktionsenthalpien**

Standardbildungsenthalpien			Reaktionsenthalpien		
Methan	-75	kJ/mol	Wasserdampf-Reformierung	206	kJ/mol
Kohlenstoffmonoxid	-111	kJ/mol	CO-Shift	-41	kJ/mol
Kohlenstoffdioxid	-394	kJ/mol	autotherme Reformierung	-36	kJ/mol
Wasser	-242	kJ/mol	autotherme Reformierung	247	kJ/mol
Methanol	-201	kJ/mol	direkte Oxidation	-36	kJ/mol

Darüber hinaus müssen bei der energetischen Bilanzierung beider Prozesse noch die Energien hinzu gerechnet werden, die für die Aufheizung der Gase, die Verdampfung und Überhitzung des Wassers, die Komprimierung des Synthesegases usw. aufgewendet werden müssen. Davon in Abzug gebracht werden die Energiemengen, die sich durch Nutzung von Abwärme aus exothermen Prozessen bzw. bei der Abkühlung der Produktgase plausibel rückgewinnen lassen. Dabei sind Begrenzungen zu beachten, die sich aus den für die Übertragung notwendigen Temperaturdifferenzen und –niveaus ergeben.

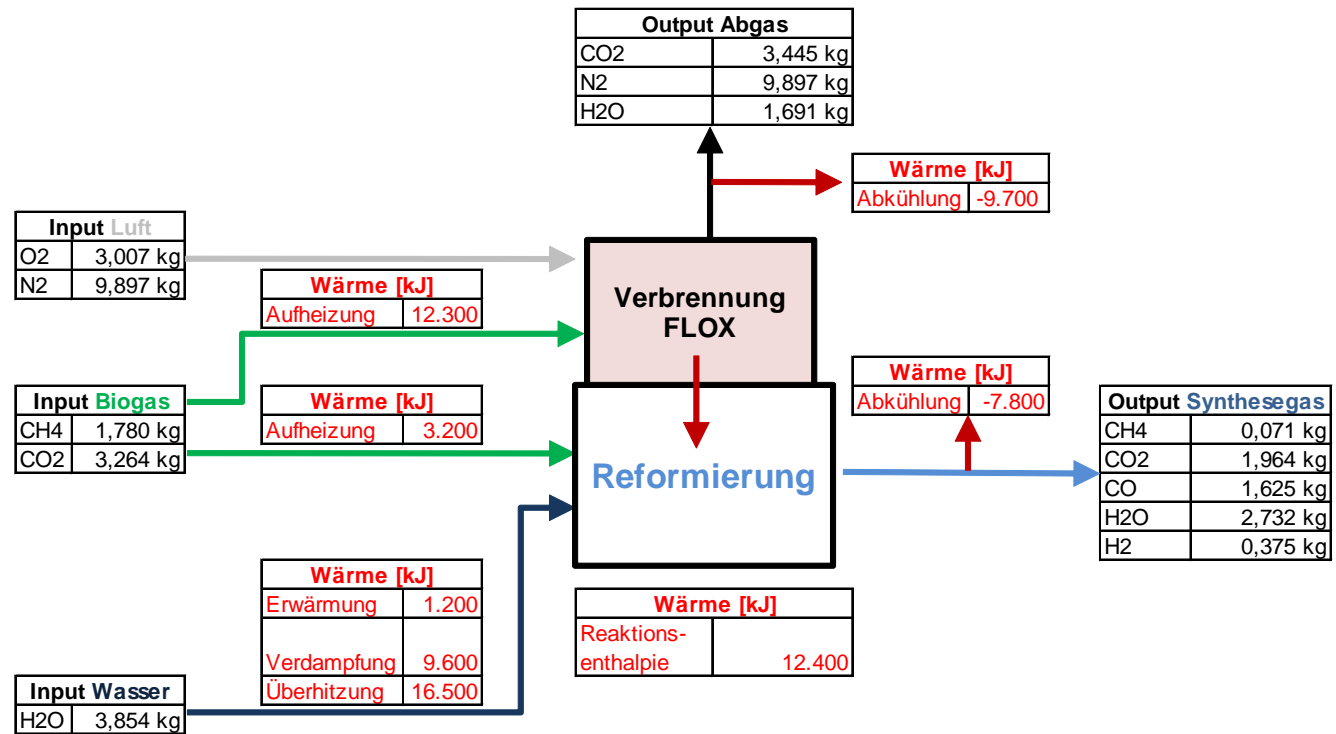
Bild 4-2 und Bild 4-3 veranschaulichen die Energie- und Massenströme der beiden Hauptprozesse Faulgas-Reformierung und Methanolsynthese für einen Synthesegasstrom von ca. 6,9 m<sup>3</sup><sub>N</sub> nach Reformierung und Wasserabtrennung.

Geräteintern wird bereits innerhalb des Reformers ein hohes Maß an Wärme zurück gewonnen (Bild 4-2), wobei das Rückgewinnungspotential noch nicht ausgeschöpft ist. Dieses Rückgewinnungspotential liegt in einer weiteren Abkühlung des Synthesegases und des Ab-

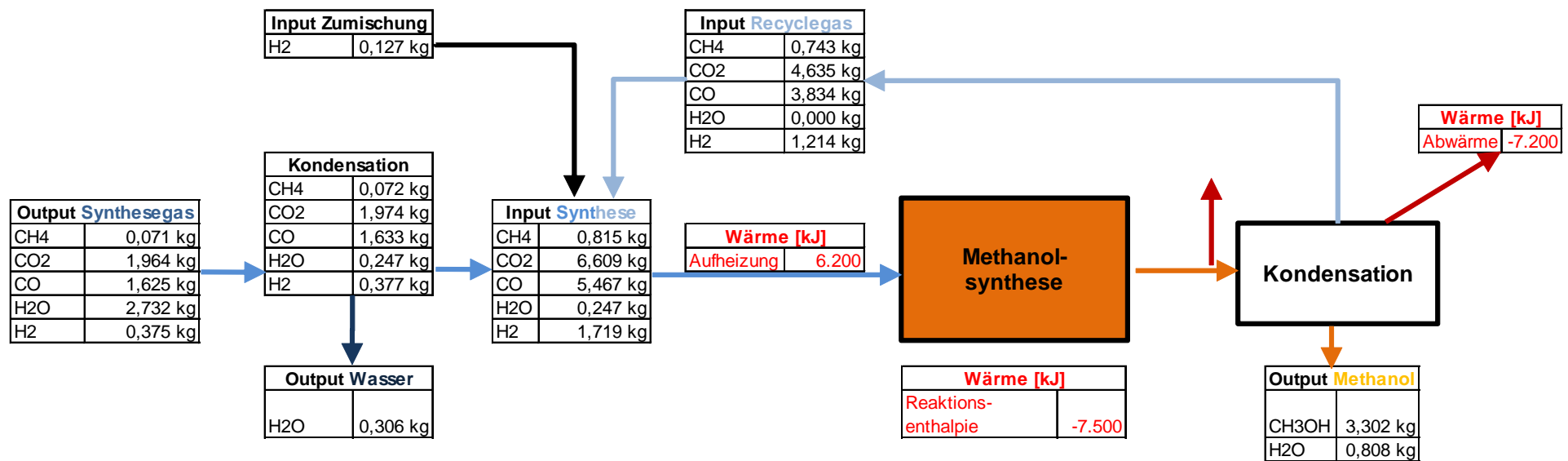
gases der Reformierung außerhalb des Reformers. In Bild 4-2 ist nur der Reformierungsprozess ohne weitere Optimierungsmaßnahmen dargestellt. Die weitere Wärmerückgewinnung ermöglicht die Senkung der notwendigen Energieaufwendung z.B. für die Aufwärmung des Faulgases, der Verbrennungsluft oder des Wassers. Das Blockfließbild verdeutlicht, dass dem Reformierungsprozess mehr Wärme zugeführt wird (ca. 32.780 kJ) als Wärme zurückgewonnen werden kann. Mit einer Optimierung der Rückgewinnung kann der Wärmebedarf auf ca. 27.700 kJ gesenkt werden.

Bild 4-3 zeigt den Prozess der Methanolsynthese, wie er in Projektphase II umgesetzt werden soll. Gegenüber der Reformierung wird bei der Methanolsynthese Wärme frei, da es sich, wie zuvor ausgeführt, um eine exotherme Reaktion handelt. Die in der Bilanz freiwerdende Energie beläuft sich auf ca. 3.600 kJ unter Berücksichtigung der Energie für die Komprimierung des Synthesegases, welche als Aufwand in die Bilanz eingeht.

Die genannten Zahlenwerte basieren auf theoretischen Berechnungen unter Annahmen für die Ausführung des geplanten Gesamtprozesses zur Reformierung von Faulgas und der Methanolsynthese. Die Ergebnisse sind daher als Näherungen an den realen Zustand anzusehen, die Potenziale des Systems andeuten. Verluste, die aufgrund der eingesetzten Technik zu erwarten sind, sind in die Berechnungen integriert.



**Bild 4-2:** Stoff- und Energieströme der Faulgasreformierung bei Synthesegas-Output von 6,9 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/ h wasserfreien Synthesegas (berechnet)



**Bild 4-3:** Stoff- und Energieströme der Methanolsynthese bei Synthesegas-Output von 6,9 m<sup>3</sup><sub>N</sub>/h wasserfreien Synthesegas bzw. Methanolproduktion von ca. 4,2 L/h (berechnet)

### 4.3.2 Aggregate, Kennwerte, Messtechnik

Für die benötigten Aggregate werden im Folgenden Leistungsbeschreibungen definiert, die Ausgangspunkt für die Beschaffung der Aggregate und Fertigung der Gesamtanlage sein sollen. Tabelle 4-2 gibt einen Überblick über die wesentlichen Aggregate und deren projektierte Kennwerte.

**Tabelle 4-2: Zusammenstellung der wesentlichen Aggregate und der projektierten Kennwerte**

Pos.-Nr.	Aggregat	Inputmedien	Outputmedien	Druck Input	Betriebsdruck	T Input	T Betrieb	T Output	Durchsatz
1	Wärmetauscher Rohgas	Biogas (60%CH <sub>4</sub> , 40%CO <sub>2</sub> , <0,1%H <sub>2</sub> S)	Biogas (60%CH <sub>4</sub> , 40%CO <sub>2</sub> , <0,1%H <sub>2</sub> S)	<200 mbar	<200 mbar	<30°C	20 ... 40°C Biogas, 30 ... 60°C Heizmedium	ca. 40°C	<10 m <sup>3</sup> /h
2	Feinentschwefelung	Biogas (60%CH <sub>4</sub> , 40%CO <sub>2</sub> , <0,1%H <sub>2</sub> S)	Biogas (60%CH <sub>4</sub> , 40%CO <sub>2</sub> , <0,01%H <sub>2</sub> S)	<200 mbar	<200 mbar	ca. 40°C		40°C	<10 m <sup>3</sup> /h
3	Wärmetauscher Rohgas	Biogas (60%CH <sub>4</sub> , 40%CO <sub>2</sub> , <0,01%H <sub>2</sub> S)	Biogas (60%CH <sub>4</sub> , 40%CO <sub>2</sub> , <0,01%H <sub>2</sub> S)	<200 mbar	<200 mbar	ca. 40°C	80 ... 120°C Biogas, 120 ... 150°C Heizmedium	100	<10 m <sup>3</sup> /h
4	Dampfreformierung	entschwefeltes Biogas, VE-Wasser	Synthesegas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	<200 mbar	<200 mbar	70°C	850°C	300°C	<10 m <sup>3</sup> /h
5	Wärmetauscher Synthesegas/ Recyclinggas	Synthesegas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	Synthesegas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	<200 mbar warme, 20 bar kalte Seite	<200 mbar warme, 20 bar kalte Seite	300°C	250 ... 300°C S.-Gas, 45°C Recycle-G.	<180	<10 m <sup>3</sup> /h warme Seite, 3 Bm <sup>3</sup> kalte S.
6	Verdichter	Synthesegas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	Synthesegas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	<200 mbar	20 bar	30°C	<150°C	<150°C	<10 m <sup>3</sup> /h <1 Bm <sup>3</sup> /h bei 20 bar
7	Wärmetauscher Synthesereaktor	Synthesegas + Recyclinggas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	Synthesegas + Recyclinggas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	20 bar	20 bar	<150°C in Mischung	<150°C Synthesegas, 200 ... 230°C Heizmedium	>230°C	1 bis 3 Bm <sup>3</sup> /h
8	Synthesereaktor	Synthesegas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	Gasmischung (CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	20 bar	20 bar	200°C	<280°C	<280°C	1 bis 3 Bm <sup>3</sup> /h
9	Kondensation	Gasmischung (CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )	flüssig, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> gasförmig	20 bar	20 bar	<280°C	Synthesegas, 50 ... 230°C im	<60°C	1 bis 2 Bm <sup>3</sup> /h
10	Gaszirkulationspumpe Recyclinggas	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>3</sub>	20 bar	20 bar	<60°C	60°C	60°C	1 bis 2 Bm <sup>3</sup> /h
11	Gaszirkulationspumpe Reaktorkühlung	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	20 bar	20 bar	<150°C	<150°C	<150°C	1 bis 3 Bm <sup>3</sup> /h

### 4.3.3 Steuerung/ Regelung, Datenverarbeitung und –auswertung

Für den Betrieb der Anlage ist es notwendig, die wichtigsten Regelungsabläufe und sicherheitsrelevanten Schaltungen/Vorgänge zu automatisieren. Dies bedarf einer umfangreichen Messtechnik zur Prozessüberwachung. Insbesondere Druck- und Temperaturmessungen mindestens an jeder Eingangs- und Ausgangsseite der Aggregate sowie Messungen, die Informationen über die Vorgänge im Inneren der Aggregate liefern, z.B. Temperaturmessungen aus dem Inneren des Synthesereaktors, sollten durchgeführt werden. Weiterhin sind Volumenstrommessungen an den wichtigsten Ein- und Ausgängen insbesondere zur Einstellung des Kreislaufgasvolumenstromes notwendig. Eine Überwachung der qualitativen Zusammensetzung des Synthese- und Produktgases ist ebenfalls vorgesehen.

Für die teilweise Automatisierung, Regelung und Steuerung der Gesamtanlage ist eine SPS (speicherprogrammierbare Steuerung) des Typs Siemens Simatic S7 vorgesehen. In diese werden evtl. autarke Steuerungen der anderen Aggregate eingebunden. An die SPS werden die für eine Regelung nötigen Sensorsignale und die anzusprechenden Aktoren direkt und nicht über ein BUS-System angeschlossen. Die Messdaten werden mittels Ethernet-Schnittstelle auf einen PC übertragen, oder aber wie z.B. bei den Gasanalysegeräten direkt dem PC übermittelt. Dort erfolgt deren Verarbeitung, Aufzeichnung, Visualisierung und ggf. softwareseitige Regelung. Die Signale der analogen Messungen sind als 4-20 mA-live-zero-Signale ausgebildet. Insgesamt werden ca. 20 bis 25 Messstellen erfasst.

Bestandteil des Leitsystems ist auch die Möglichkeit der Fernüberwachung und –information mittels VPN-Verbindung (VPN = virtual private network).

Aufgrund des Umgangs mit explosiven, heißen Gasen und aggressiven Flüssigkeiten müssen spezielle Sicherheitsanforderungen durch den Prozess sowie die Messtechnik erfüllt werden. Diese und weitere Betriebsbedingungen sind nachfolgend aufgeführt:

Im Prozess:

- Möglichkeit der schadlosen Ableitung von Prozessgasen zur Vermeidung von hardwareseitigem Überdruck, z.B. Überdruckventile, Überstromventile
- Temperaturüberwachung der Geräte und Aggregate zum Schutz vor Überhitzung, sowie Drucküberwachungen.
- Leckageüberwachung der Raumluft im Container zum Detektieren der Gase  $H_2$ ,  $CH_4$  und  $CO$ .
- Sicherheitsanforderung für den Umgang mit brennbaren und explosiven Gasen, Überdrucksicherungen, Schutzvorrichtungen gegen Entflammung/ Explosion, geregeltes Herunterfahren kritischer Aggregate



Sensoren und Aktoren (z.B. Ventile, Schieber):

- weitestgehende Automatisierung
- Auslegung auf entsprechende Einsatzparameter im Reformierweg:  
Temperatursensoren: T bis 300 °C  
Drucksensoren:  $p = 0 - 400$  mbar, bei T bis 300 °C  
Durchflussmengenmessung: Q bis 10 m<sup>3</sup>/h, bei T bis 300 °C  
Gasanalyse: genaue Detektierung der einzelnen Stoffe,  
Abkühlen des Messmediums ist für Gasanalyse und Druckmessung nötig
- Auslegung auf entsprechende Einsatzparameter im Synthese-Kreislauf:  
Temperatursensoren: T bis 300 °C  
Drucksensoren:  $p_{\max} = 25$  bar, bei T bis 300 °C  
Durchflussmengenmessung: Q bis 3 Bm<sup>3</sup>/h bei 20 bar
- Möglichkeit der Anbindung an die Steuerung
- Automatisierte Datenerfassung und -aufzeichnung
- Ventile und Sensoren im Bereich Methanolkondensation und Druckgefäß müssen für Alkohole geeignet sein. Besonders zu beachten ist dabei die entsprechende Resistenz von Kunststoffen und Gummidichtungen.

Die Inbetriebnahme der Anlage erfordert eine genaue Planung der einzelnen Prozessschritte. Nachfolgend sind die vorbereitenden Maßnahmen aufgelistet, welche vor dem Beginn der eigentlichen Reformierung und damit der Faulgaszufuhr sowie der Methanolsynthese zu treffen sind.

1. Absperrern des Reformierweges vom Synthesekreislauf. Die Trennung erfolgt mit einem Absperrventil zwischen Verdichter und Pulsationsbehälter.

Aktivierung des Katalysators im Synthesereaktor unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Dazu wird der Reaktor bis auf Aktivierungstemperatur aufgeheizt und das Katalysatormaterial anschließend unter Wasserstoffatmosphäre, welcher aus einer externen Quelle dem Pulsationsbehälter und somit dem Synthesekreislauf zugeführt wird, aktiviert.

2. Aufheizen des Reformers. Dazu werden das Absperrventil zum Pulsationsbehälter und das Auslassventil zur Gasfackel geöffnet und die Ventile zum Synthesekreislauf geschlossen. Der Reformer wird durch Verbrennung von Faulgas auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Das Gas, welches durch den Reaktionsraum strömt, wird über den Pulsationsbehälter unverändert zur Gasfackel abgeleitet und verbrannt.

3. Aufheizen des Synthese-Reaktors mit Elektroheizung. Die Temperatur wird durch Temperatursensoren im Reaktor auf der Ein- und Ausströmseite erfasst. Wurde die entsprechende Soll-Temperatur im Reaktor erreicht, werden die Ventile des Synthesekreises geöffnet und der Auslass zur Gasfackel geschlossen.
4. Aus dem Reformier strömt schon teilweise erzeugtes Synthesegas in den Pulsationsbehälter. Mit Hilfe des Verdichters und der aus Flaschen zuströmenden Hilfsgase wird der Arbeitsdruck im Synthesekreislauf erzeugt. Dabei findet im Pulsationsbehälter, vor dem Reaktor sowie im Recycleloop kontinuierlich eine Drucküberwachung statt.

Während der Reformierung und Methanolsynthese erfolgt eine Vielzahl an Prozessüberwachungen und ggf. Regeleinriffen in den Prozess. Nachfolgend aufgeführt sind die wichtigsten Stellen und Maßnahmen, mit denen Eingriffe in die Prozesse ermöglicht werden sollen.

- **Überwachung der Faulgaszufuhr:** Am Reformierausgang wird eine Mengenmessung für das Synthesegas vorgesehen, zudem findet an der gleichen Position, sowie vor der H<sub>2</sub>O-Abtrennung eine Drucküberwachung statt, mit deren Hilfe (Volumenstrom- oder Druckschwankung zum Nennbetrieb) die Menge der Faulgaszufuhr durch ein Regelventil beeinflusst werden kann.

$$Q_{\text{Nenn}} = 10 \text{ m}^3/\text{h}; p_{\text{nenn}} = 20 \text{ mbar}$$

- **Überwachung der Synthesegaszusammensetzung:** Die Kontrolle der Reformieraktivität erfolgt durch Analyse der Synthesegaszusammensetzung vorzugsweise über ein FID-Gerät und über die Volumenstrommessung im Anschluss des Reformiers.
- **Kontrolle der Gaseintrittstemperatur des Verdichters:** Das erzeugte Synthesegas wird nach der Reformierung zur Abtrennung von Wasser abgekühlt. Die ausreichende Temperaturreduktion, nicht nur zur Abtrennung des Wassers aus dem Synthesegas sondern auch zur optimalen Ausgangstemperatur für die anschließende Verdichtung, wird mit einem Temperatursensor vor dem Verdichter erfasst.  $T_{\text{Nenn}}$  beträgt an dieser Stelle ca. 30 °C. Sollte diese zu hoch sein, so kann vor der Wasserabscheidung das Synthesegas über einen Bypass mit zusätzlicher Kühlung geführt werden, sowie die Kühlung des Kondensationswärmetauschers beeinflusst werden.
- **Ablass des Wassers im Kondensationsbehälter:** Der Höhenstand im Auffangbehälter des aus dem Synthesegas kondensierten Wassers wird erfasst und damit ein anschließendes Ventil zum automatischen Ablassen des Wassers gesteuert.
- **Überwachung der Druckerhöhung:** In dem Verdichter anschließenden Pulsationsbehälter, sowie an weiteren Stellen des Synthesekreislaufes findet die Überwachung des Druckes statt. Bei Abweichungen vom vorgegebenen Soll-Druck von 20 bar um

ca. 10 %, wird die Verdichterleistung je nach Bedarf herabgesetzt oder erhöht. Bei anhaltender Drucküberschreitung über einen vorgegebenen Grenzwert hinaus erfolgt die Entlastung des Kreises durch automatisches Öffnen eines Überdruckventils zur Gasfackel.

- **Entnahme der Wärmeenergie aus dem Synthesereaktor:** Ein Teil der bei der exothermen Methanolsynthese freigesetzten Wärmemenge wird über einen Wärmetauscher (WT6) abgezogen. Zur Regelung der Wärmetauscherleistung sind im Synthesereaktor im Ein- und Austrittsbereich Temperatursensoren vorgesehen. Dabei betragen  $T_{\text{NennIN}} = 200 \text{ °C}$  und  $T_{\text{NennOUT}} = \text{max. } 280 \text{ °C}$ . Zusätzlich sind im Wärmetauscherkreislauf eine zusätzliche elektrische Heizung, sowie in einer Bypass-Leitung ein Kühler vorgesehen. Bei Bedarf z.B.  $T_{\text{OUT}}$  zu hoch, kann der Reaktor abgekühlt werden oder bei zu niedrigem  $T_{\text{IN}}$  das Synthesegas zusätzlich erwärmt werden. Zusätzlich kann die Wärmetauscherleistung durch eine Pumpe in der Bypass-Leitung beeinflusst werden.
- **Automatisierte Entnahme des flüssigen Methanols:** In der Destillation wird das Gas im Anschluss an den Synthesereaktor abgekühlt und das Methanol kondensiert mit Wasser aus. Durch Temperaturüberwachung im Destillationsbehälter wird der Wärmetauscherkreis zur Kühlung des Gases geregelt. Über einen Flüssigkeits Höhenstandssensor wird ab einem bestimmten Level das Ablassventil zum Druckgefäß geöffnet und auch wieder geschlossen. Dabei strömt das Methanol in einen Behälter mit entsprechendem Inertgasvordruck, um schlagartiges Ausstoßen des auskondensierten Methanols zu vermeiden. Dieser Behälter dient als Druckschleuse. Zur endgültigen Entnahme des flüssigen Methanols wird der Druckbehälter auf Normaldruck reduziert.
- **Konzentrationsüberwachung im Recycleloop:** Im Recycleloop erfolgt die erneute Gasanalyse des nach der Destillation verbliebenen Gases. Das Gas wird so lange für die Synthese im Kreis geführt, bis die Anreicherung der Reaktionsnebenprodukte im Recycleloop eine für die Methanolsynthese ungeeignete Konzentration erreicht. In diesem Fall wird ein Teil des rückgeführten Gasstromes kontrolliert dem Synthesekreis entnommen und der Verbrennung in der Gasfackel zugeführt. Zur Unterstützung der Gaszirkulation wird in den Recycleloop eine Zirkulationspumpe vorgesehen. Mit einer anschließenden Druck- und Gasmengenmessung wird diese geregelt.

## 4.4 Ansätze zur Nutzung von Synergien zwischen Abwasserbehandlung und Methanolsynthese

### 4.4.1 Kreislaufführung

Im Gegensatz zum once-trough Untersuchungsansatz des ZSW bzw. des LPMEOH-Verfahrens soll hier die Kreislaufführung des nicht ausreagierten Synthesegases versuchs-technisch realisiert werden. Damit wird eine deutliche Erhöhung der Methanolausbeute und somit eine bessere Ausnutzung der Inputstoffe angestrebt. Für die Kreislaufführung ist innerhalb des Systems ein Rezirkulationsfaktor einzustellen, der eine Synthesegaszusammensetzung in einem definierten Bereich des Verhältnisses  $H_2 : CO_2 : CO$  gewährleistet.

Eine hohe, am besten vollständige Umsetzung des Synthesegases verringert auch die spezifisch je mol Methanol durch den Reformier bereit zu stellende Synthesegasmenge, was den Gesamtwirkungsgrad des Methanolsyntheseprozesses in die Nähe des theoretisch möglichen von ca. 70 % anheben könnte. Dies wäre nach eigenen Berechnungen etwa doppelt (!) so viel wie beim once-trough Prozess, wie er vom ZSW erprobt wurde, selbst unter Berücksichtigung der energetischen Nutzung des Syntheseabgases. Daraus ist ersichtlich, dass eine weitestgehende Kreislaufführung für einen optimalen, möglichst hohen Wirkungsgrad des Prozesses ganz entscheidend ist.

Bei der Kreislaufführung kann es zu einer Anreicherung von nicht umgesetzten, in Spuren vorhandenen Begleitgasen wie z.B. Methan, sowie zu einer Anreicherung nicht umgesetzter anderer Synthesegaskomponenten kommen. Daher ist eine diskontinuierliche Abreicherung der inerten bzw. nicht umsetzbaren Synthesegaskomponenten notwendig (sog. Purge-Gas ablassen). Großtechnisch wird das Purge-Gas i.d.R. thermisch verwertet.

### 4.4.2 Wärmenutzung

Während die Methanolsynthese exotherm verläuft, erfolgt die Reformierung nur unter erheblicher Energiezufuhr. Nahe liegend wäre, die Energie aus der Synthese unmittelbar für die Reformierung zu nutzen, insbesondere die Energie aus der Produktkondensation. Die direkte Nutzung der Abwärme für die Reformierung ist jedoch aufgrund der sehr unterschiedlichen Temperaturniveaus nur eingeschränkt möglich. Um den Reformierprozess dennoch zu optimieren, kann ein Vorwärmen des VE-Wassers mit dem bereits vorgekühlten Synthesegas erfolgen. Großtechnisch wäre auch denkbar, das Inputgas zum Reformier mit dem Brennerabgas nach der Feinentschwefelung vorzuwärmen.

Nach ersten Berechnungen sind mit der Verdichtung des vorher von 300 °C auf < 50 °C gekühlten Synthesegases erhebliche Wärmeverluste verbunden, die z.B. durch geeignete Rekuperation z.B. durch Vorwärmen des Recyclinggases gemindert werden müssen. Für die

Reaktionswärme der exothermen Methanolsynthese bietet sich an, diese für die weitere Erwärmung von Synthesegas und Recyclinggas zu nutzen. Dann noch verbleibende Abwärmemengen, insbesondere aus der Produktgaskondensation, stehen bei großtechnischer Umsetzung prinzipiell für externe Heizzwecke zur Verfügung, z.B. für die Faulbehälter- und Gebäudeheizung und Warmwasserbereitung. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn größere Anteile des Faulgases in die Methanolsynthese gelangen.

Wesentlicher Ansatzpunkt ist jedoch die Einbindung der Methanolsynthese in das energetische Gesamtkonzept der Kläranlage. So macht es energiewirtschaftlich wenig Sinn, das Faulgas in Niedertarifzeiten zu verstromen und die Überschusswärme über Notkühler abzugeben. Das gleiche gilt auch bei Stromüberschüssen im Netz an Starkwindtagen oder Sonnentagen. Der an Sonnen- oder Starkwindtagen im Kläranlagen-BHKW erzeugte Grundlaststrom würde aus Sicht der Netzbetreiber nicht gebraucht, und müsste im Extremfalle sogar noch mit negativer Regelenergie, d.h. dem Einsatz von Stromsenken aufgefangen werden.

Um die Randbedingungen zu prüfen, unter denen es ggf. sinnvoll ist, das Faulgas nicht zu 100 % zu verstromen, sondern in speicherbare Energie umzuwandeln, wurden Näherungsberechnungen zur Bestimmung möglicher überschüssiger Wärme aufgestellt. Die folgende Tabelle fasst die wesentlichen Randbedingungen der Berechnungen zusammen.

**Tabelle 4-3: Grundlagen der Nährungsberechnung**

Kläranlage					
Einwohner	100.000	Einwohnerwerte	Gasanfall	20,34	l/(E·d)
Rohschlammanfall	200	m <sup>3</sup> /d	Energiegehalt Faulgas	23,05	MJ/m <sup>3</sup>
Aufenthaltszeit	20,00	d		6,40	kWh/m <sup>3</sup>
Volumen FB	4.000	m <sup>3</sup>	η Rekuperatur FS	40,00	%
Oberfläche FB	133	m <sup>2</sup>	<b>BHKW</b>		
Anzahl FB	1	Faulbehälter	ηElektrisch	35,00	%
Wärmedurchgangskoeffizient U	2,19	(m <sup>2</sup> K)/W	ηThermisch	50,00	%
Energieaufwendung Aufheizung FS	4.190	kJ/m <sup>3</sup> und °C	ηGesamt	85,00	%
<b>Methanol-Synthese</b>			<b>Kosten</b>		
Ertrag	1,74	kJ/m <sup>3</sup> Biogas	Elektrizität	0,14	€/kWh Elektrizität
Verbrauch Synthese	3,30	kWh/m <sup>3</sup> Biogasinput	Wärme	0,05	€/kWh Wärme
Heizwert MeOH	15,01	MJ/l	Methanol	0,65	€/l

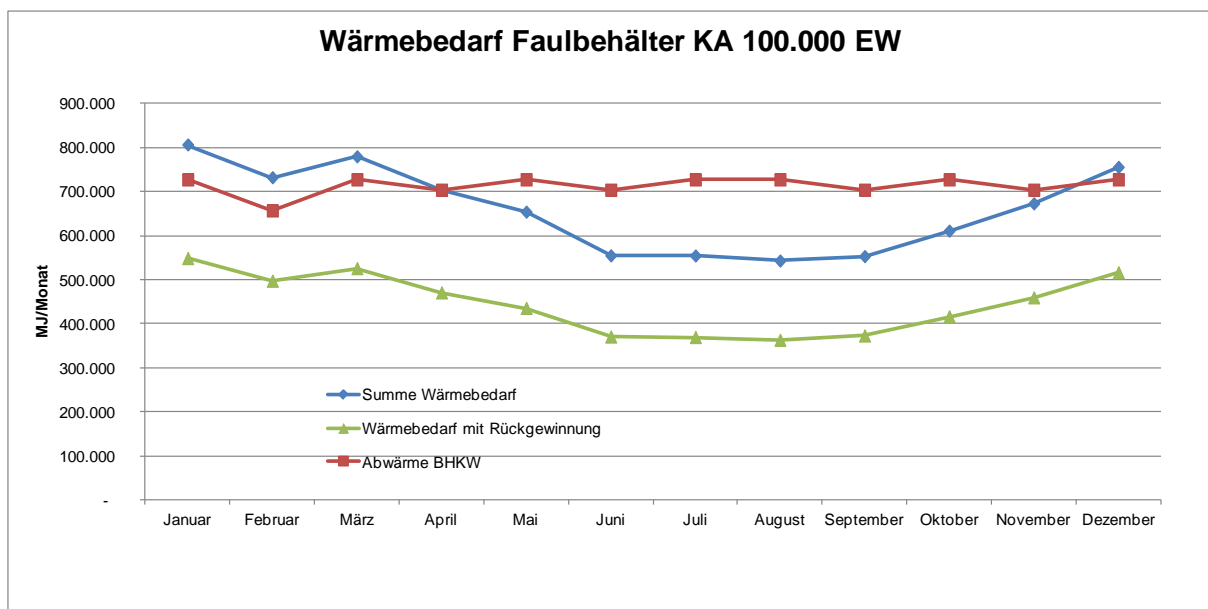
Bild 4-4 verdeutlicht die Ergebnisse für den Jahresgang des Wärmebedarfes einer 100.000 EW Kläranlage [55]. Grundlage für die Berechnungen der Wärmeüberschüsse sind der Jahresgang der Rohschlammtemperatur nach Meyer et al. (1983). Die Berechnung berücksichtigt den Wärmebedarf auf der Verbraucherseite für die Faulbehälterbeheizung, Gebäudeheizung und den Wärmebedarf für die Warmwasserbereitung sowie auf der anderen Seite die Erzeugung von Abwärme bei der Faulgaseinspeisung in ein BHKW.

Durch Wärmerückgewinnung aus dem ausgefaultem Schlamm kann der Wärmebedarf für die Faulbehälteraufheizung im gesamten Jahr ganz entscheidend gemindert werden (s. Bild

4-4). Dem gegenüber weist ein Szenario ohne Wärmerückgewinnung aus dem Faulschlamm in den Wintermonaten einen höheren Wärmebedarf auf, als durch die erzeugte Abwärme eines BHKW bei einer 100.000 EW Kläranlage gedeckt werden kann (s. Bild 4-4).

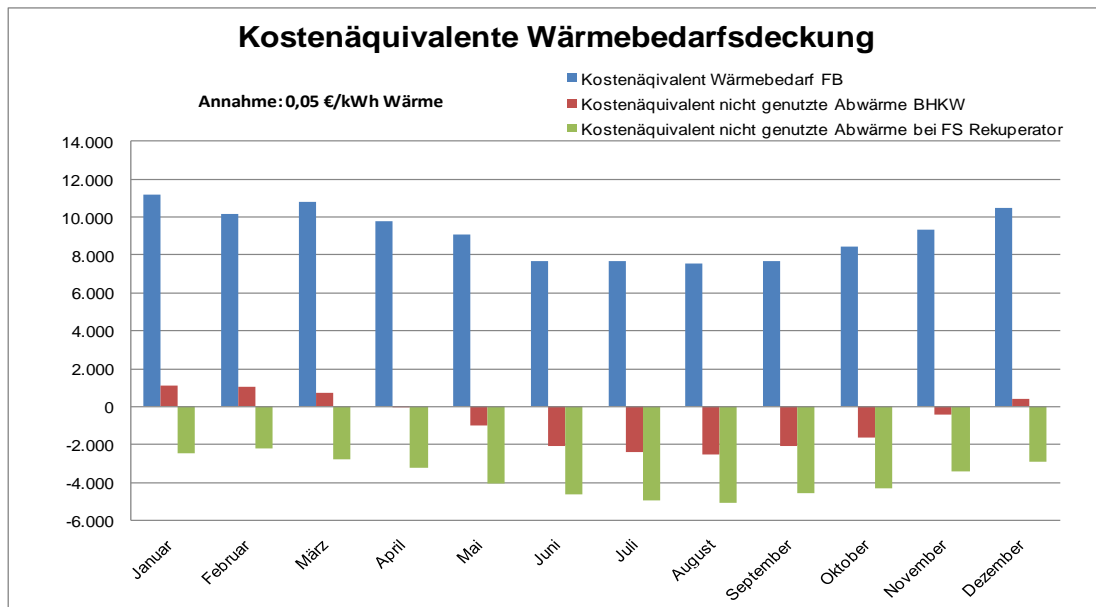
Die Wärmerückgewinnung aus ausgefaultem Schlamm wirkt sich durch Verminderung des Zukaufs externer Energie (Heizöl, Erdgas) generell ökonomisch positiv aus.

Würde das Kläranlagen-BHKW wärmegeführt, wie die meisten (kleinen) Erdgas-BHKW, könnte vor allem im Sommerhalbjahr auf die Einspeisung eines Teils des Faulgases in das BHKW verzichtet werden. Das nicht benötigte Faulgas stünde dann für die Schaffung von Speicherstoffen z.B. durch die Methanolsynthese zur Verfügung. Andernfalls würde ein erheblicher Teil der im BHKW erzeugten Abwärme, die immerhin ca. 55 % des Energieinhaltes des Faulgases ausmacht, ungenutzt an die Umwelt abgegeben.



**Bild 4-4: Wärmebedarf einer 100.000 EW Kläranlage mit und ohne Wärmerückgewinnung aus dem Faulschlamm**

Der potenzielle Wärmeüberschuss im Sommerhalbjahr würde jedoch bei Nicht-Nutzung (Abgabe über z.B. Notkühler) zumindest nominell einen Verlust bedeuten. In Bild 4-5 wurde versucht, diese nicht genutzte Wärme monetär zu bewerten. Die grünen Balken stellen die mit 0,05 €/ kWh bewertete Verlustenergie (Wärme) dar, die nicht für die Faulbehälter und Gebäudeheizung genutzt und über Notkühler abgegeben würde unter der Randbedingung der Abwärmenutzung aus dem Faulschlamm mittels eines Faulschlammrekuperators (FS-Rekuperator). Unter den genannten Randbedingungen summiert sich das nicht genutzte Wärmekostenäquivalent auf mehr als 40.000 €/ a.



**Bild 4-5: Kostenäquivalente der Wärmebedarfsdeckung für Faulbehälter- und Betriebsgebäudebeheizung einer 100.000 EW Kläranlage**

Im Falle einer verringerten Faulgaseinspeisung ins BHKW und Einspeisung in eine Methanolsynthese wird das Faulgas anteilig als Rohstoff und anteilig als Energieträger benötigt. Unter Ansatz des stöchiometrisch notwendigen Brenngasbedarfes werden annähernd 2/5 des Faulgases energetisch für die Reformierung gebraucht. Dieser Wert kann durch optimale Wärmerückgewinnung vermindert werden, allerdings sind dann auch die Verluste an anderer Stelle im Gesamtprozess zu berücksichtigen.

Bei anteiliger anderweitiger Faulgasnutzung müssen für eine korrekte Bewertung die Mindereinnahmen durch verringerte Stromeigenproduktion sowie die Aufwendungen für die Methanolproduktion gegen gerechnet werden. Als Mehreinnahme steht den Mindereinnahmen der Erlös aus dem produzierten und energetisch wieder nutzbaren Methanol gegenüber. Wird zunächst das produzierte Methanol konservativ mit 0,65 €/l bewertet und die Energiemindereinnahmen mit 0,14 €/kWh, bleibt in der Bilanz dieser beiden Teilbeträge ein Betrag von ca. 112 T€/a als Überschuss.

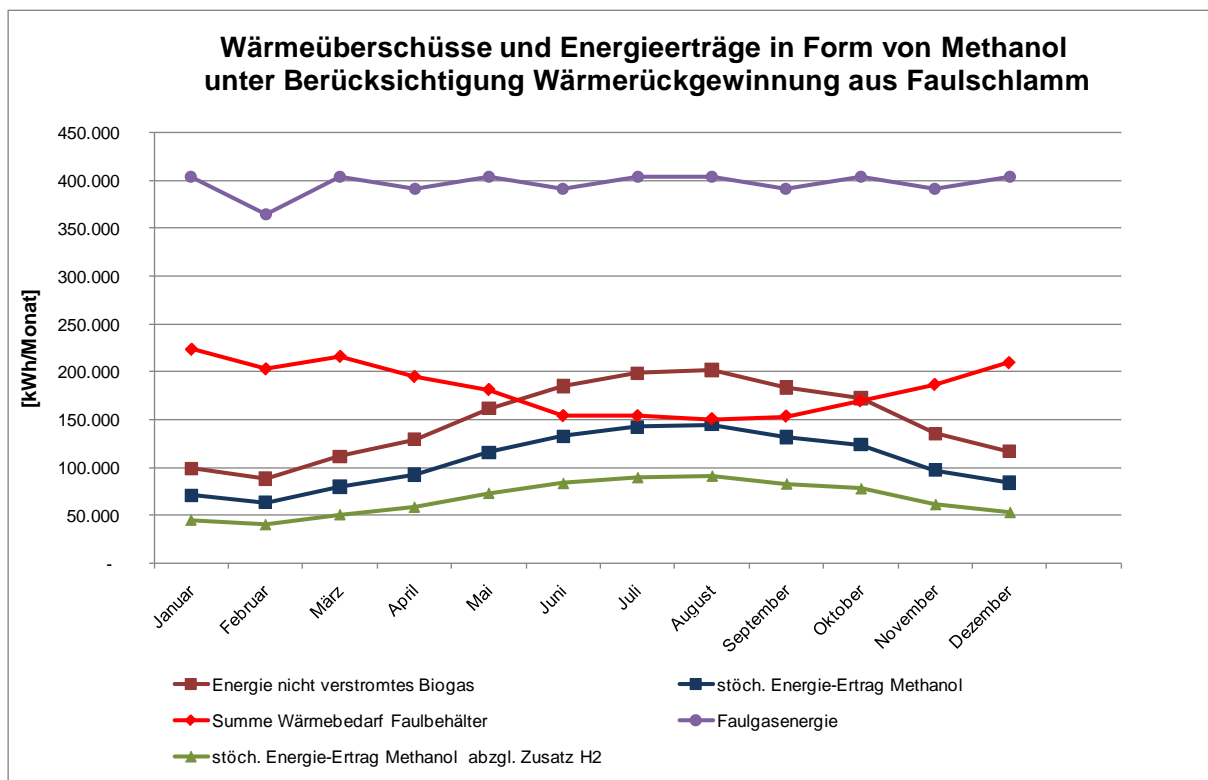
Da bei Reformierung von CO<sub>2</sub>-reichem Faulgas (> 40 % CO<sub>2</sub>) im Vergleich zur Reformierung von Erdgas deutlich mehr CO<sub>2</sub> im Reformier-Output verbleibt, muss zusätzlicher Wasserstoff zur Einstellung der optimalen Synthesegaszusammensetzung bereit gestellt werden. Die dafür anfallenden Kosten wurden für die Annahme 4,5 kWh/m<sup>3</sup><sub>N</sub> H<sub>2</sub>-Produktion und einem Strompreis von 0,10 €/kWh (Niedertarifzeiten, Überangebot) berechnet.

Damit reduziert sich der Überschuss auf ca. 65.000 €/a. Davon müssten in erster Näherung die Aufwendungen bzgl. Kapitaldienst und Betriebskosten für die Methanolsynthese beglichen werden.

Bild 4-6 stellt die potenzielle im Methanol gebundene Energiemenge, das Energiedargebot im Faulgas sowie den Wärmebedarf der 100.000 EW KA unter Berücksichtigung eines Faulschlamm-Rekuperators dar. Dabei kennzeichnet die braune Linie den Energieinhalt des nicht verstromten Faulgases, die blaue Linie die im Methanol speicherbare Energiemenge sowie die grüne Linie unter Abzug der für die Herstellung des Zusatz-H<sub>2</sub> noch verbleibende Energiemenge.

Insbesondere im Sommer, wenn der Wärmebedarf zur Faulbehälterheizung niedriger ist, können größere Mengen Methanol unter Nutzung des nicht zur Wärmebereitstellung benötigten und damit „freien“ Faulgases synthetisiert werden.

Es können in den Sommermonaten mehr als 140.000 kWh/ Monat im Methanol gespeichert werden, wenn durch Wärmerückgewinnung aus dem Faulschlamm (und ggf. anderen Stellen) Faulgasenergie-Äquivalente von bis zu 200.000 kWh/ Monat frei gesetzt werden könnten. Ohne Wärmerückgewinnung aus dem Faulschlamm würde in den Wintermonaten kein Gas frei werden und in den Sommermonaten würde der Ertrag auf weniger als die Hälfte des o.g. Wertes absinken.



**Bild 4-6: Wärmebedarf, Wärmeüberschuss und potenzielle in Methanol gespeicherte Energiemengen bei Nutzung eines Faulschlamm-Rekuperators**

Wenn von der im Methanol gebundenen Energie noch die für die Wasserstoffbereitstellung notwendige Energie abgezogen wird, vermindert sich der Netto-Energieertrag um rund ein Drittel (grüne Linie).



### 4.4.3 Nutzungsmöglichkeiten für Methanol

Methanol als Rohstoff bietet die Möglichkeit Energie und Wärme in Zeiten hoher Nachfrage bereit zu stellen. Die Nutzung des Methanols ist energetisch und stofflich möglich. Einen Überblick über die möglichen Nutzungspfade und die Einbindung in ein Gesamtsystem gibt bereits Bild 2-1.

Die energetische Nutzung soll insbesondere dazu dienen, Bedarfsspitzen bzw. Hochtarifzeiten durch vermehrte Eigenstromerzeugung zu überbrücken. Die energetische Nutzung kann in Otto-Motoren, prinzipiell auch in Dieselmotoren bzw. als additiver Brennstoff in Gas-Otto-Motoren erfolgen. Eine Anpassung der Motoren und der peripheren Aggregate ist dafür notwendig und möglich. Dafür liegen Erfahrungswerte aus Forschungsvorhaben Ende der 90er bzw. zu Beginn der 2000er Jahre vor (ZSW). Beim Ottomotor betrifft dies vor allem die Kraftstoff berührten Dichtungen und das Motorenöl. Beim Dieselmotor sind noch weitere Anpassungen insbesondere zur Unterstützung der Zündung notwendig. Der Einsatz von Methanol verspricht signifikant geringere Schadstoffemissionen im Vergleich zu anderen flüssigen Kraftstoffen, so dass ggf. ein Motorbetrieb ohne Abgaskatalysator denkbar wäre. Gründe für die geringeren Schadstoffemissionen sind der hohe Wasserstoffanteil sowie das Sauerstoffatom im Methanalmolekül.

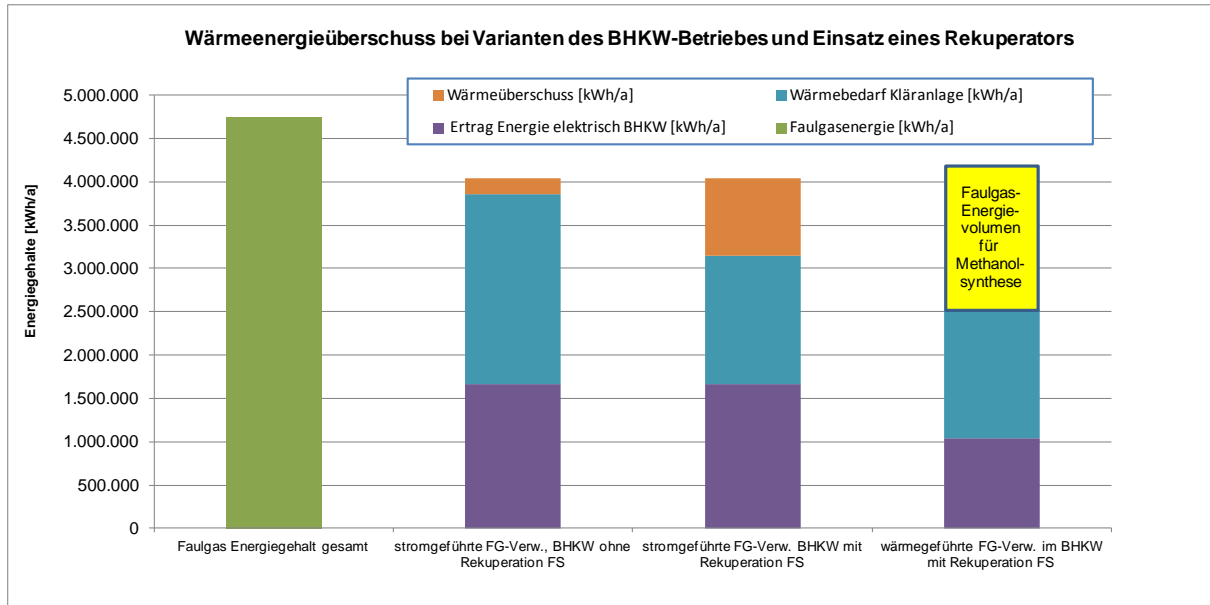
Eine bisher noch nicht weiter verfolgte Methode der Methanolnutzung könnte der Einsatz in einer Mikrogasturbine sein. In den Untersuchungen zum LPMEOH-Verfahren wurde eine mit Methanol befeuerte Gasturbine getestet, die sich durch sehr niedrige Schadstoffwerte im Abgas auszeichnete. Mit Blick auf das wachsende Interesse der Kläranlagenbetreiber an den wartungsarmen Mikrogasturbinen könnten diese für den Methanoleinsatz modifiziert und umgerüstet werden. Die Nutzung von Methanol als Treibstoff für Mikrogasturbinen verspricht zudem höhere Wirkungsgrade der Mikrogasturbine, da die sonst beim Faulgasbetrieb notwendige Gasverdichtung auf ca. 6 bar entfällt.

Weiterhin kann Methanol in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) in Elektrizität und Wärme umgewandelt werden. Allerdings beschränken sich die am Markt verfügbaren Aggregate im Moment noch auf sehr kleine Leistungsgrößen (<1 kW) [56]. Diese kämen am ehesten für netzferne Ladevorgänge von mit Akku betriebenen Geräten und USV-Stationen infrage.

Denkbar wäre auch ein Einsatz im mobilen Sektor als Zumischung zum Diesel oder Benzin bei Nutzfahrzeugen (Saugwagen, Kranfahrzeuge, Service-PKW).

Die stoffliche Nutzung von Methanol ist z.B. für die Veresterung von Pflanzenölen zur Biodieselherstellung oder die Herstellung von Dimethylether als Äquivalent für Dieselmotorkraftstoff großtechnisch weit verbreitet. Ebenfalls wäre die Bereitstellung von Substrat in Form von Methanol für nachgeschaltete Denitrifikationsstufen möglich.

Bild 4-7 stellt Überschusspotenziale an Wärmeenergie dar, die bei effizienter Wärmenutzung auf Kläranlagen zu erzielen wären. Im Sommerhalbjahr könnte dieser Wärmeenergieüberschuss ca. 40 % betragen. Im Jahresmittel ergeben sich ca. 20 % Wärmeenergieüberschuss bei Einsatz eines wärmegeführten BHKW und eine Faulschlamm-Rekuperators.



**Bild 4-7: Wärmeenergieüberschuss bei Varianten des BHKW-Betriebes und Einsatz eines Faulschlamm-Rekuperators**

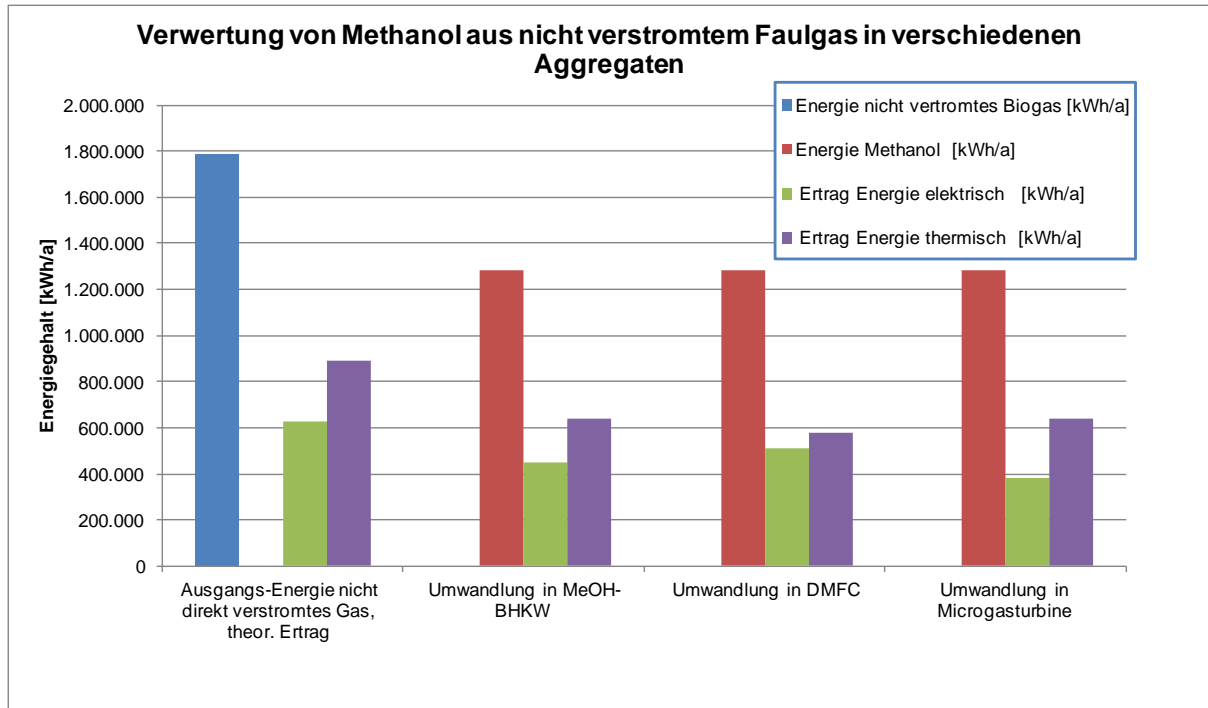
Die Variante eines wärmegeführten BHKW weist gegenüber einem stromgeführten BHKW ein gesteigertes Potenzial an verfügbarer Faulgasenergie auf. Etwas mehr als 2/5 der gesamten Biogasenergie stünde bei dieser Variante für die Verwertung in einer Methanolsynthese zur Verfügung (vgl. Bild 3-7).

Wird das nicht verstromte Faulgas in Methanol umgewandelt und zeitversetzt wieder in Nutzenergie umgesetzt, können die in Bild 4-9 dargestellten Umwandlungsgrade erzielt werden. Nachfolgend werden in Bild 4-8 und Bild 4-9 die Verwertung von Methanol aus nicht verstromtem Faulgas in verschiedenen Aggregaten gegenübergestellt.

Bild 4-8 stellt die Faulgasenergie und eine potenzielle Aufteilung in verschiedene Nutzenergieformen bei anteiliger Umwandlung in Methanol auf Basis der Näherungsberechnungen, wie sie in Kapitel 4.4.2 erläutert wurde, dar. Bild 4-9 gibt die prozentualen Ausnutzungsgrade der Faulgasenergie aus nicht verstromtem Faulgas bei Verwertung in Form von Methanol wieder.

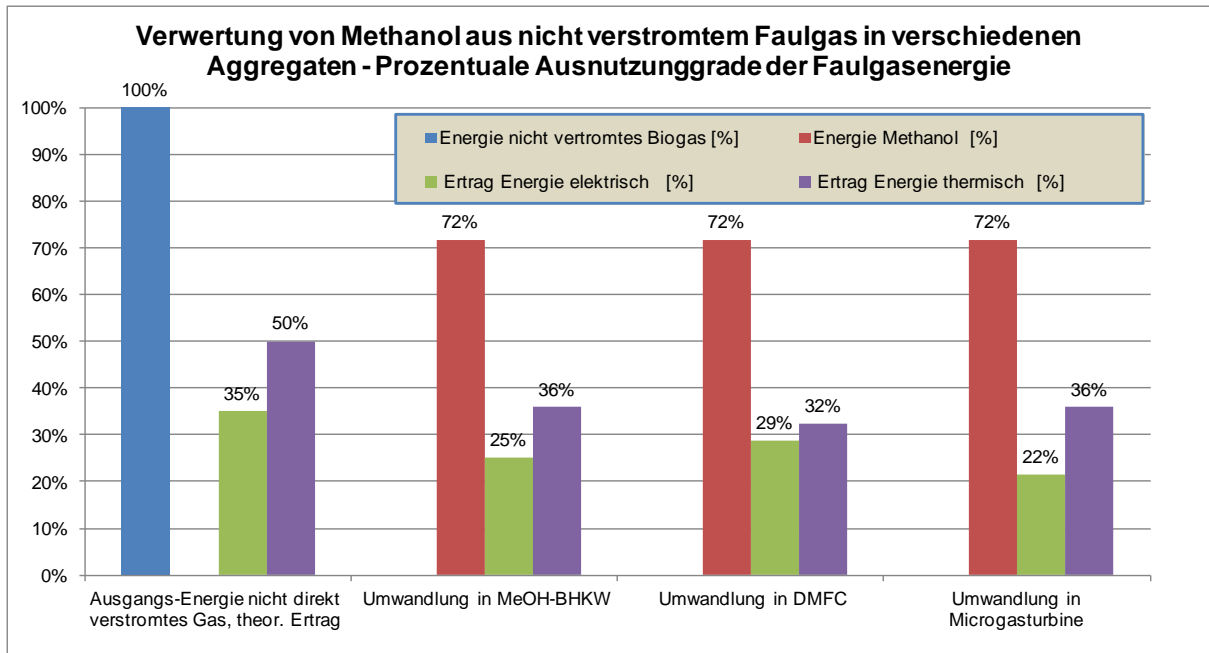
Der stöchiometrisch errechnete Ertrag an Methanol bildet die Grundlage für diese Betrachtungen. Die betrachteten Technologien sind ein mit Methanol betriebenes BHKW, eine Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) sowie eine Mikrogasturbine. Alle diese Technologien sind auf Kläranlagen zur kombinierten Strom- und Wärmeerzeugung einsetzbar. Die elektri-

schen Wirkungsgrade entsprechen denen konventioneller BHKW, lediglich der Wirkungsgrad der DMFC liegt etwas höher. Die Nutzung der genannten Technologien zur Umwandlung von Methanol in elektrische Energie und Wärme ermöglicht unter Praxisbedingungen im Mittel eine Energieausbeute (Strom + Wärme) von insgesamt ca. 70 % bezogen auf das produzierte Methanol (vgl. Bild 4-9).



**Bild 4-8: Verwertung von Methanol aus nicht verstromtem Faulgas in verschiedenen Aggregaten**

Die genannten Gesamtwirkungsgrade können erreicht werden, wenn auch für die Abwärme sinnvolle Nutzungsmöglichkeiten bestehen. Wird die Umwandlungskette vom nicht verstromten Faulgas über die Methanolsynthese bis zur zeitversetzten Nutzung der gespeicherten Energie betrachtet, können Gesamtwirkungsgrade (elektrisch und thermisch) insgesamt von etwa 50% bis annähernd 60% erreicht werden, wenn die Methanolsynthese nahe am thermodynamischen Optimum verläuft. Mit einem Gesamtwirkungsgrad von ca. 60 % liegen die betrachteten Aggregate unterhalb der möglichen Gesamtwirkungsgrade moderner Gas-BHKW mit ca. 80 %. Bei dieser Betrachtung ist zu bedenken, dass in KA-BHKW im Jahresmittel ca. 20 %, im Sommer bis zu 50 % der Wärmeenergie über Tischkühler in die Atmosphäre abgegeben werden. Im Hinblick auf die Umwandlung des nicht verstromten Faulgases in Methanol gilt die Randbedingung, dass der für die Synthese notwendige Zusatzwasserstoff (ca. 20 % des Gesamtwasserstoffbedarfs im Synthesegas) energieneutral über andere erneuerbare Energie, wie z.B. Photovoltaik-Anlagen oder Windkraftanlagen, bereitgestellt werden kann.



**Bild 4-9: Verwertung von Methanol aus nicht verstromtem Faulgas in verschiedenen Aggregaten – Prozentuale Ausnutzungsgrade der Faulgasenergie**

#### 4.5 Standortfragen für die Integration der Methanolsynthese auf Kläranlagen

Für die Integration der Methanolsynthese auf Kläranlagen erscheinen nach bisherigem Erkenntnisstand folgende Voraussetzungen notwendig bzw. wünschenswert:

- Faulgasquelle/ Faulbehälter ist auf der Kläranlage vorhanden,
- Produktion ausreichender Gasmenge ( $> 50 \dots 80 \text{ m}^3/\text{h} - 60.000 \dots 100.000 \text{ EW}$ )
- Wärmeüberschuss über lange Zeit im Jahr, somit Anreiz zur effizienteren Nutzung der wertvollen Ressource Faulgas

Wünschenswert wären darüber hinaus umfangreiche Erzeugungskapazitäten anderer erneuerbarer Energien (EE) in der Nähe der KA sowie eine  $\text{H}_2$ -Elektrolyse in Nähe der KA/ Syntheseanlage. Bei Vorhandensein weiterer nennenswerter Kapazitäten zur Erzeugung regenerativer Energien auf der KA selbst oder in unmittelbarer Nähe könnte ein weiterer Teil des Elektroenergiebedarfes der KA regenerativ gedeckt werden, so dass insbesondere in den Sommermonaten die Minderverstromung infolge Methanolsynthese kompensierbar würde.

Qualifiziertes Personal ist auf vielen größeren Anlagen bereits vorhanden. Der Bedien- und Wartungsaufwand einer Anlage hängt von der Zuverlässigkeit der Komponenten und der Robustheit des Systems ab, was sicher eine Frage der Stückzahl der gefertigten Anlagen und der Lernkurve bzgl. der Optimierung dieser sein wird.

Angesichts der Diskussion um die Notwendigkeit der Elimination von Spurenstoffen aus dem kommunalen Abwasser an vielen Kläranlagenstandorten steht die Ozonierung als ein Eliminationsverfahren zur Verfügung. Da die Ozonherstellung nur vor Ort erfolgt und auf Reinsauerstoff basiert, können sich Synergieeffekte dann ergeben, wenn der für die Ozonierungsstufe benötigte Sauerstoff elektrolytisch erzeugt wird. Bei der elektrolytischen Sauerstofferzeugung zur Speisung der Ozonung steht als „Abprodukt“ Wasserstoff zur Verfügung, ggf. bereits auf dem für die Methanolsynthese notwendigen Druckniveau. Der Wasserstoff würde andernfalls ungenutzt in die Atmosphäre entlassen.

Bei Aufbereitung von Biogas zu Biomethan könnte die Methanolsynthese eine Senke für das abgetrennte  $\text{CO}_2$  sein und damit die  $\text{CO}_2$ -Bilanz der BGA weiter verbessern.

## 5 Ausblick

Unter der Voraussetzung, dass die Anforderungen an die Ablaufgüte kommunaler Kläranlagen konstant bleiben, kann davon ausgegangen werden, dass der spezifische Energieverbrauch (elektrisch + thermisch) der meisten kommunalen Kläranlagen durch technische Optimierung, Neuentwicklungen und Sanierungsmaßnahmen tendenziell sinken wird. Gleichzeitig zeichnet sich ab, dass die Energie-Eigenerzeugung durch Co-Fermentation sowie zusätzliche Anlagen zur Erzeugung erneuerbarer Energie (EE) wie PV/Wind/Kleinwasserkraft auf Kläranlagen ansteigen wird. Dadurch ist im Sommerhalbjahr ein größerer Wärmeüberschuss aus der Klärgasverstromung im BHKW zu erwarten, der Anlass sein könnte, Ansätze für die bessere Ausnutzung des Energieinhaltes des Faulgases zu verwirklichen.

Die Energieversorgung in Deutschland generell und auch in NRW wird zukünftig durch folgende Merkmale gekennzeichnet sein:

- Größere Anteile an Erneuerbaren Energien
- Stärkere Fluktuation der EE-Erzeugung
- Innovative Lösungen für Energiespeicher spielen eine wichtige Rolle bei der optimale Integration von EE
- Tendenz zur Direktnutzung von EE, da Einspeisevergütung sinkt
- Suche nach neuen Abnehmern für fluktuierende Erzeugung notwendig
- Energiepreisgestaltung wird stärker Angebot und Nachfrage berücksichtigen, ebenso werden Netzdienstleistungen stärker honoriert und gefordert
- Stärkere finanzielle Belastung einer CO<sub>2</sub>-intensiven Stromerzeugung
- Notwendigkeit, CO<sub>2</sub> zu vermeiden, zu speichern und/ oder in nutzbare Stoffe umzuwandeln

Daraus leiten sich für Kläranlagen-Energiekonzepte folgende Schlussfolgerungen ab:

1. Gleichmäßiger (Grundlast-) Betrieb eines KA-BHKW ist energiewirtschaftlich nicht sinnvoll
2. Faulgas kann als wertvoller Energieträger für die Bereitstellung von positiver Regelenergie eingesetzt werden
3. Ganzjährige Verwertung der Abwärme von BHKW zur vollwertigen Ausnutzung des Energiepotenzials des Faulgas ist anzustreben
4. Im Gegenzug sind Verwertungsmöglichkeiten (negative Regelenergie) für große Beiträge von EE (PV + Wind) in ertragsstarken Zeiten notwendig
5. Daher ist es sinnvoll, Faulgas in diesen Zeiten nur anteilig im BHKW zu verstromen, und es zum anderen in gut speicherbare Energie zu verwandeln. Einen Weg dahin

kann die Umwandlung in Methanol aufzeigen. Dabei wird der Energieträger Faulgas optimal genutzt, da der Energieinhalt des dafür verwendeten Faulgases zu einem Großteil ins Produkt fließt. Zugleich reicht die reduzierte Abwärme des BHKW für die Faulraumheizung aus und es kann die negative Regelenergie durch vermehrte Stromnutzung aus EE (regional erzeugt bzw. aus dem Netz bezogen) bereit gestellt werden. Methanol ist als Energiespeicher bestens geeignet, da dessen Lagerung in preiswerten Tanks unter Normaldruck dezentral erfolgen kann.

6. Methanolsynthese ist auch in kleinem Maßstab realisierbar
7. Methanol kann vielseitig als Energieträger Verwendung finden, insbesondere zur Erzeugung von Spitzenlaststrom für längere Zeiten mit hohem Energiebedarf (schnee-reiche kalte Wintermonate/ Wochen)

In der Projektphase II soll anhand der in Projektphase I geleisteten Vorarbeiten und Planungsgrundlagen eine Pilotanlage geplant, gebaut und betrieben werden, um die Möglichkeiten der Methanolsynthese aus Faulgas, speziell über CO<sub>2</sub>, zu untersuchen. In einer längeren Versuchsphase soll dabei untersucht werden, welche Kriterien bei der Nutzung von Faulgas Einfluss auf den Gesamtprozess der Methanolsynthese aufweisen. Anhand verschiedener Synthesegaszusammensetzungen soll eine annähernd optimale Gasmischung eingestellt werden, die die aussichtsreichsten Ergebnisse verspricht. Die Möglichkeit der Nutzung von Synergieeffekten innerhalb des Gesamtprozesses soll ein Bestandteil der Untersuchungen sein. Am Rande sollen auch die Betrachtungen zu den Synergieeffekten für Kläranlagenprozesse vertieft werden, wie z.B.:

- Wechselwirkung zwischen Methanolsynthese und Wärmeregime auf Kläranlagen,
- Betrieb der Faulung mit größeren Temperaturschwankungen infolge nicht kontinuierlicher Wärmezufuhr,
- Betriebssicherheit und Bedienkomfort kleiner Syntheseanlagen.

Darüber hinaus gehender Forschungs- und Entwicklungsbedarf wird insbesondere gesehen in:

- der effizienten Nutzung des Produktes als Energieträger in Spitzenlastzeiten (Co-Feuerung in BHKW-Motoren),
- der Anpassung und Entwicklung robuster und leistungsfähiger DMFC-Zellen,
- der Anpassung von Aggregaten/ Motoren/ Mikrogasturbinen an den Brennstoff Methanol und
- der Optimierung der Logistik.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Haberkern, B., Maier, W., Schneider, U.: Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. (2008)
2. Methanol Market Service Asia (MMSA): Global Methanol Supply and Demand Balance, 2005 -2010E. (2010)
3. University of Leeds: Press Releases. (Accessed 2011) Available at: [http://reporter.leeds.ac.uk/press\\_releases/current/biodiesel.htm](http://reporter.leeds.ac.uk/press_releases/current/biodiesel.htm)
4. Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband (DWV) (Accessed 2011) Available at: <http://www.dwv-info.de>
5. C&CS Catalyst & Chemical Specialities: C&CS Catalyst & Chemical Specialities. (Accessed 2011) Available at: <http://www.candcs.eu/>
6. Mittelbach, M.: Methanolgewinnung aus Biogas - Machbarkeitsstudie., Graz (2005)
7. WS Reformer GmbH: 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 (2007)
8. WS Reformer GmbH: Angebot vom 08.12.2010 FLOX Reformer Modular m50. (2010)
9. Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. Vieweg + Teubner (2003)
10. Schädel, B., Duisberg, M., Deutschmann, O.: Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst. Catalysis today 142, 42-51 (2009)
11. Ladebeck, J.: Katalysator für die Methandampfreformierung und/ oder Methanoxidation. (1996)
12. Maluf, S. S., Assaf, E. M.: Ni catalysts with Mo promoter for the methane steam reforming. Fuel 88, 1547-1553 (2009)
13. Oliveira, E., Grande, C. A., Rodrigues, A. E.: Methane steam reforming in large pore



- catalyst. Chemical Engineering Science Vol.65 Issue 5, 1539-1550 (2010)
14. Choudhary, V. R., Uphade, B. S., Mamman, A. S.: Simultaneous steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. Applied Catalyst A: General 168, 33-46 (1998)
  15. Deutsche Energie Agentur (dena): GermanHY - Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050? in Zusammenarbeit mit Forschungszentrum Karlsruhe GmbH; Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI); Ludwig-Bölkow Systemtechnik GmbH; Wuppertal Institut für Klima, Umwelt. (2009)
  16. Linde AG: Linde Anlagenbau - Engineering Division. (Accessed 2011) Available at: <http://www.linde-anlagenbau.de>
  17. Air Liquide (Accessed 2011) Available at: <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/equipment/erzeugung/ee-hyco.html>
  18. Nagaoka, K., Jentys, A., Lercher, J. A.: Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors. Journal of Catalysis 229, 185-196 (2005)
  19. UMICORE: Informationsmaterial protonics<sup>TM</sup>-Katalysatoren. (Accessed 2011) Available at: <http://www.fuelcells.umicore.com/de/produkte/protonics>
  20. Günther, L.: Herstellung von Synthesegas - persönliche Mitteilung. (November 2010)
  21. Glöcker, B., Gritsch, A., Morillo, A., Kolios, G., Eigenberger, G.: Autothermal Reactor concepts for endothermic fixed-bed reactors. Chemical Engineering Research and Design, 82 (A2), 149-159 (2004)
  22. Nieken, U.: Autotherme Reformierung zur Wasserstoffherstellung in dezentralen Einheiten. Chemical Engineering Research & Design 2004 82 (A2), 148-159 (2004)
  23. Schädel, B.: Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren. Dissertation an der Universität Karlsruhe (2008)
  24. Skrzypek, J., Lachowska, M., Grzesik, M., Sloczynski, J., Nowak, P.: Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis. (1995)
  25. Chen, X., Honda, K., Zhang, Z.-G.: A comprehensive comparison of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming. Applied Catalysis A: General 288, 86-97 (2005)

26. Chen, Y.-Z., Liaw, B.-J., Lai, W.-H.: ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>- and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported platinum catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *Applied Catalysis A: General* 230, 73-83 (2002)
27. Marquard-Möllenstedt, T., Baumgart, F., Specht, M.: Herstellung von Methanol aus Biogas. In : DGMK-Tagungsbericht 2002-2, pp.189-196 (2002)
28. Boudart, M.: Turnover Rates in Heterogenous Catalysis. *Chemical Reviews* Vol.95, 661-666 (1995)
29. Bandi, A., Specht, M.: "Der Methanol-Kreislauf" - nachhaltige Bereitstellung flüssiger Kraftstoffe. In : Themen 98/99., Köln (1999) 59
30. Bandi, A., Specht, M.: Gewinnung von Methanol aus Biomasse. Expertise im Auftrag der Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) (2004)
31. Galindo Cifre, P., Badr, O.: Renewable Hydrogen utilization for the Production of Methanol. *Energy Conversion and Management* Vol.48 Issue2, 517-527 (2007)
32. Süd Chemie AG (Accessed 2011) Available at: <http://www.sud-chemie.com>
33. Haldor Topsoe (Accessed 2011) Available at: <http://www.topsoe.com>
34. Inui, T., Takeguchi, T.: Effective conversion of carbon dioxide and hydrogen to hydrocarbons. *Catalysis Today* Vol.10 Issue 1, 96-106 (1991)
35. Saito, M., Murata, K.: Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for synthesis of methanol synthesis and water-gas shift reaction. *Catalysis Survey from Asia* Vol.8 Nr.4, 285-294 (2004)
36. Felleisen, M.: Prozessleittechnik für die Verfahrensindustrie. Oldenburg Industrieverlag, München (2001)
37. Ritzkopf, I.: Kupfer Katalysatoren für die Methanol-Dampfreformierung., Bochum (2005)
38. Santangelo, D. L. O., Ahón, V. R. R., Costa, A. L. H.: Optimization of Methanol Synthesis Loops with Quench Reactors. *Chemie Engineering & Technology* Volume 31 Issue 12, 1767-1774 (2008)
39. Lurgi GmbH (Accessed 2010) Available at: [http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user\\_upload/1\\_PDF/1\\_Broshures\\_Flyer/englisch/](http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/)

[0312e\\_MegaMethanol.pdf](#)

40. Cheng, Y., Zhongyi, M., Ning, Z., Wei, W., Tiando, H., Yuhan, S.: Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas over a ZrO<sub>2</sub> doped CuZnO catalyst. *Catalyst Today*, 222-227 (2006)
41. Saito, M., Takeuchi, M., Watanabe, T., Toyir, J., Luo, S., Wu, J.: Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over a Cu/ZnO-Based Multicomponent Catalyst. *Energy Conversion and Management Vol.38*, 403-408 (1997)
42. Villa, P., Forzatti, P., Buzzi-Ferraris, G., Garone, G., Pasquon, I.: Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen: 1. Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev. Vol.24*, 12-19 (1985)
43. Gao, L. Z., Au, C. T.: CO<sub>2</sub> hydrogenation to Methanol on a YBA<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Catalyst. *Journal of Catalysis* 189, 1-15 (2000)
44. Sakuri, H., Tsubota, S., Haruto, H.: Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over gold supported on metal oxides. *Applied Catalysis A: General* 102, 125-136 (1993)
45. Bando, K. K., Sayama, K., Kusama, H., Okabe, K., Arakawa, H.: In situ FT-IR study on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* 165, 391-409 (1997)
46. Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, B., Spadaro, L., Frusteri, F.: Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis* 249, 185-194 (2007)
47. Arena, F., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spandaro, L., Frusteri, F.: Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH. *Applied Catalysis A: General* 350, 16-23 (2008)
48. Sloczynski, J., Grabowski, R., Olzewski, P., Kozłowska, A., Stoch, J., Lachowska, M., Skrzypek, J.: Catalytic activity of the M<sub>7</sub>(3ZnO\*ZrO<sub>2</sub>) system (M=Cu,Ag,Au) in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Applied Catalysis A: General* 278, 11-23 (2004)
49. Mitsui Chemicals Inc.: Establishing an Innovative Technology to synthesize Methanol from CO<sub>2</sub>. Veröffentlichung der Firma Mitsui Chemicals Inc. (2009)
50. Mitsui Chemicals Inc. (Accessed 2011) Available at: <http://www.mitsuichem.com>

51. Heydorn, E. C., Diamond, B. W., Lilly, R. D.: Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOH) Process Project. (2003)
52. Johnson Matthey Catalysts (Accessed 2011) Available at: <http://www.jmcatalysts.com>
53. Prestel, M.: Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von Energie unter Verwendung von Biomasse., Deutschland (November 2008)
54. Prestel, M.: Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von Energie unter Verwendung von Biomasse - persönliche Mitteilung. (2010)
55. Dichtl, N., Meyer, H., Niehoff, H.-H.: Technisch/wirtschaftliche Aspekte der Faulgasverwertung in Gasmotoren auf Kläranlagen im Zusammenwirken von Abwasserreinigung, Schlammbehandlung, Energieautarkie und Berücksichtigung weitergehender Emissionsaspekte. In : Mitteilungen der Oswald-Schulze-Stiftung, vol. Heft 22 (1997)
56. SFC Energy AG: SFC Energy AG. (Accessed 2011) Available at: <http://www.sfc.com/>
57. Fujitani, T., Nakamura, I., Ueno, S., Uchijima, T., Nakamura, J.: Methanol synthesis by hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Zn-deposited Cu(111): formate intermediate. Applied Surface Science 121/122, 583-586 (1997)
58. Geitmann, S.: Hydrogeit. (Accessed 2011) Available at: <http://www.hydrogeit.de/wasserstoff.htm>
59. Günther, L.: Nutzung des BCM(R)-Verfahrens für die Herstellung von Synthesegas und die Weiterverarbeitung zu GTL/BTL. In : INNOGAS-Fachtagung: Herstellung von Biomethan aus Biogas und dessen Weiterverarbeitung, Dessau (2007)
60. Jingfa, D., Qi, S., Yulong, Z., Songying, C., Dong, W.: A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>: comparison of various preparation methodes. Applied Catalysis A: General 139, 75-85 (1995)
61. Lattner, J. R.: Autothermal reforming of Methanol, experiments and modeling. Catalysis Today 120, 78-89 (2007)
62. Tracey, D., Ross, J.: The Potential of the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> as a method of CO<sub>2</sub> mitigation. A thermodynamic study. Center of Environmental Research, University of Limerick, Ireland (2004)

63. Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., Eguchi, K.: Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* Vol. 241, Issues 1-2, 261-269 (2003)
64. Meyer, H., Kaudelka, A., Podewils, W.: Technisch/wirtschaftliche Aspekte der Kläranlagenverwertung auf Kläranlagen im Zusammenwirken von Abwasserreinigung und Energieautarkie. In : *Mitteilungen der Oswald Schulze-Stiftung*, Heft 4 (1983)
65. Zhang, Zhaolong, Xiamen, Verykios, Xenophon, E., Agios, B., Patras: Ein stabiler und aktiver Nickelkatalysator für die Kohlendioxidreformierung von Methan zu Synthesegas. (2001)
66. Radke, S.: *Verkehr in Zahlen 2009/2010*. Deutscher Verkehrs-Verlag, Hamburg (2009)
67. Bayer, W.: *Energie auf einen Blick.*, Wiesbaden (2009)

# ANHANG

Anlage 1: Reaktionsgleichungen und Bildungsenthalpien



