



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben
Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung
(Akronym: SYMBOKO)

Projektlaufzeit: 01.08.2021 bis 30.09.2024

gemeinsame Förderkennzeichen

03EE5070A-D

Förderkennzeichen und Titel Teilvorhaben DBI (A):

SYMBOKO-Anlagenkonzept

DBI erarbeitet das Gesamtanlagenkonzept, die Auslegungsgrundlagen für den ADROX Reaktor und testet die ADROX Komponente in Zusammenarbeit mit WS Reformer in der Gesamtanlage.

Förderkennzeichen und Titel Teilvorhaben WS (B):

SYMBOKO-ADROX

WS Reformer entwickelt, baut und stellt ein Versuchsmuster zum Einbau und Test zur Verfügung. Die experimentelle Validierung erfolgt gemeinsam mit DBI. In einer kombinierten Zielkosten-/Marktanalyse wird analysiert, welche Biogasanlagen sich für eine kommerzielle Verwertung besonders eignen.

Förderkennzeichen und Titel Teilvorhaben AMS (C):

SYMBOKO-Fertigung

AMS fertigt die Prozessmodule für das Wärmemanagement, plant die Containerinnenarchitektur und integriert sämtliche Teilmodule.

Förderkennzeichen und Titel Teilvorhaben LIKAT (D):

SYMBOKO-Katalysator

LIKAT ist verantwortlich für Synthese, Charakterisierung und Austestung hochtemperaturstabiler Reformingkatalysatoren für den ADROX-Reaktor.

Stand der aktuellen Version: 09.07.2025

Autoren und Ansprechpartner*:

Chris Schaaf, Stephan Anger* (DBI)

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
Halsbrücker Str. 34
09599 Freiberg

stephan.anger@dni-gruppe.de

+49 3731 4195-346

Hans-Peter Schmid* (WS)

WS Reformer GmbH
Dornierstraße 14
71272 Renningen

hp.schmid@wsreformer.com

+49 7159-1632-42

Katja Neubauer, Udo Armbruster, Sebastian Wohlrab* (LIKAT)

Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
Albert-Einstein-Str. 29 a
18059 Rostock

Sebastian.wohlab@catalysis.de

+49 381 1281-328

Paul Bernstein* (AMS)

AMS Technology GmbH
Johann-Esche-Str. 4
09212 Limbach-Oberfrohna

pbernstein@ams-systeme.de

+49 3722 5023-18

Hinweis zur Berichtsstruktur

Der vorliegende Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben *SYMBOKO – Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung* fasst die Ergebnisse der beteiligten Projektpartner in einer gemeinsamen Dokumentation zusammen. Die einzelnen Beiträge wurden von den jeweiligen Partnerinstitutionen eigenständig erstellt und spiegeln deren spezifische Aufgaben, Herangehensweisen und Erkenntnisse innerhalb des Verbundprojekts wider.

Die Berichte sind im Folgenden in dieser Reihenfolge angeordnet:

1. DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
2. WS Reformer GmbH
3. AMS Technology GmbH
4. Leibniz-Institut für Katalyse e. V.

Alle Beiträge entstanden in enger Abstimmung im Rahmen des Gesamtprojekts.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

SYMBOKO

Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung

Abschlussbericht

in der Fördermaßnahme "Technologien für die CO₂-Kreislaufwirtschaft"
im Rahmen der angewandten nichtnuklearen Forschungsförderung
im 7. Energieforschungsprogramm „Innovationen für die Energiewende“

Teilvorhaben: Anlagenkonzept

Förderkennzeichen: 03EE5070A

Berichtszeitraum: 01.08.2021 bis 30.09.2024

Impressum

Forschungsbericht

SYMBOKO

Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung

Erstellt im Auftrag von

Forschungszentrum Jülich GmbH

Projektträger Jülich

Energie und Klima

Energiesystem: Erneuerbare Energien / Kraftwerkstechnik | Kraftwerkstechnik und CCS, Solarthermische Kraftwerke (ESE 5)

Dr.-Ing. Annette Weiß

52425 Jülich

T 02461 61 - 9025

F 02461 61 - 2840

a.weiss@fz-juelich.de

www.fz-juelich.de/ptj

Durchführung

Projektleitung

Dr.-Ing. Stephan Anger

stephan.anger@dbi-gruppe.de

T +49 3731 4195-346

Kontakt

DBI - Gasttechnologisches Institut gGmbH Freiberg

Halsbrücker Straße 34

D-09599 Freiberg

www.dbi-gruppe.de

Projektpartner

DBI - Gasttechnologisches Institut gGmbH Freiberg

WS Reformer GmbH

Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

AMS Technology GmbH

Laufzeit

01.08.2021 bis 30.09.2024

Das diesem Forschungsbericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz unter dem Förderkennzeichen 03EE5070A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

Förderkennzeichen: 03EE5070A

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

1	Zusammenfassung	7
2	Ausgangssituation und Aufgabenstellung	9
3	Wissenschaftlicher Stand bei Projektbeginn	7
4	Zusammenarbeit, Methodik, Vergleich mit Arbeitsplan	7
5	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	9
5.1	AP 1: Projektdefinition: Pflichtenheft, Roadmap und Marktdefinition (DBI, WS, LIKAT, AMS)	9
5.1.1	AP 1.1: Pflichtenheft - Prozessdefinition (DBI, WS, LIKAT, AMS)	9
5.2	AP 2: Voruntersuchungen (DBI, WS, LIKAT)	10
5.2.1	AP 2.2: Marktrecherche/Beschaffung HT-Reformierungskatalysatoren (DBI, LIKAT)	10
5.2.2	AP 2.3: Katalysator-test (konv.) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem) (DBI, LIKAT)	12
5.2.3	AP 2.4: Thermodynamische Modellierung ADROX und Gesamtsystem (inkl. SYMBOKO II) (DBI)	18
5.2.4	AP 2.5: Prozessaufbau (Ableitung aus thdyn. Modell) (DBI)	20
5.3	AP 3: Katalysatorentwicklung (DBI, LIKAT)	21
5.3.1	AP 3.2 bis 3.5 Katalysator-test (LIKAT) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem) Step II (DBI, LIKAT)	21
5.4	AP 4: Entwicklung ADROX-Reaktor (DBI, WS, LIKAT, AMS)	22
5.4.1	4.1 Erstellung Simulationsmodelle FLOX (DBI, WS)	22
5.4.2	4.2 Auslegung und Design ADROX Reaktor/Edukt-Konditionierer (DBI, WS)	24
5.4.3	AP 4.3 Konstruktion Bau ADROX (DBI, WS)	25
5.4.4	5.1 Wärmetechnisches Design und Konstruktion Wärmeübertrager (DBI, AMS)	25
5.5	AP 6: (Pre-) Anlagenengineering (DBI, WS, AMS)	27
5.5.1	AP 6.1 Auslegung Hilfsaggregate (DBI, WS, AMS)	27
5.5.2	AP 6.2: R&I-Erstellung (DBI, WS, AMS)	28
5.5.3	6.3 HAZOP, R&I-HAZOP-Anpassung (Instrumentierung Betr.Sich) (DBI, WS, AMS)	30
5.5.4	AP 6.4 Planung 3D-Anlage/Stromlauf/Skid/Rohrleitung (DBI, WS, AMS)	32

Inhalt

5.5.5	7.2 Auslegung	
	Instrumentierung/Zusatzinstrumentierung/Dämmung/Module/Rohrleitungen (DBI, WS)	34
5.6	AP 8: Anlagenaufbau (DBI, AMS)	35
5.6.1	AP 8.1 Containerintegration Module, Skid/Verrohrung/Instrumentierung/Dämmung/Verkabelung (DBI, AMS)	35
5.6.2	AP 8.2 Standortplanung (DBI, AMS)	38
5.6.3	AP 8.3 Automatisierung Planung/Programmierung (DBI, AMS)	38
5.6.4	AP 8.4 Standortvorbereitung (DBI, AMS)	40
5.6.5	9.1 Vortests (Aufbau Anbindung, Peripherie) (DBI, WS, LIKAT, AMS)	42
5.6.6	9.2 Inbetriebnahme (DBI, WS, LIKAT, AMS)	43
5.6.7	9.3 Durchführbarkeitstests (DBI, WS, LIKAT)	44
5.6.8	9.4 ADROX-Demobetrieb (DBI, WS, LIKAT, AMS)	45
6	Vergleich Stand des Vorhabens mit ursprünglicher Planung	47
7	Verwertung der Ergebnisse	62
7.1	Rahmenbedingungen und Fortschritte an anderer Stelle	62
7.2	Vermarktungsaktivitäten	62
7.3	Vermarktungsaktivitäten	63
7.4	Veröffentlichung der Ergebnisse	63

1 Zusammenfassung

Die Entkopplung des Mobilitätssektors von fossilen Brennstoffen stellt eine zentrale Herausforderung im Kontext globaler Klimaschutzmaßnahmen dar. Der Übergang zu erneuerbaren Energiequellen, insbesondere zu synthetischen Flüssigkraftstoffen wie Methanol, bietet eine vielversprechende Möglichkeit, die Energieversorgung in den Bereichen Verkehr und Industrie nachhaltig zu gestalten. Methanol zeichnet sich durch eine hohe Energiedichte aus und bietet daher signifikante Vorteile für die Speicherung und den Einsatz in Fahrzeugen sowie in der Schifffahrt. Im Rahmen der globalen Energiewende spielt grünes Methanol eine Schlüsselrolle, da es durch die dezentrale Erzeugung aus erneuerbarem Wasserstoff und biogenen Kohlenstoffquellen hergestellt werden kann.

Das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) geförderte SYMBOKO-Projekt zielt darauf ab, ein innovatives Verfahren zur Herstellung von wasserstoffreichem Synthesegas aus Biogas zu entwickeln, das für die Methanolproduktion genutzt werden kann. Das Verfahren basiert auf der Anpassung der FLOX-Technologie (*FlameLess Oxidation*), die eine nahezu vollständige Nutzung des Kohlenstoffs aus dem Biogas ermöglicht, inklusive eines Kohlenstoffnutzungsgrades bis zu 95 %. Diese Technologie stellt einen vielversprechenden Ansatz dar, um Biogas direkt und ohne die Notwendigkeit einer vorherigen CO₂-Abtrennung effizient zu verwerten.

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere technische und wissenschaftliche Meilensteine erfolgreich erreicht. Dazu zählen insbesondere:

- Entwicklung eines innovativen Reaktors zur Synthesegaserzeugung, der Biogas mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff anreichert,
- Optimierung der Katalysatortechnologie zur effizienten Konditionierung des Synthesegases für die Methanolsynthese,
- Errichtung einer Demonstrationsanlage, in der das Verfahren unter realen Betriebsbedingungen getestet und optimiert wird.

Diese Entwicklungen bilden die Grundlage für eine spätere industrielle Anwendung und ermöglichen die Validierung der Prozessparameter im Pilotmaßstab.

Die Projektergebnisse zeigen, dass die Kombination innovativer Reaktorkonzepte, modularer Containerlösungen und der Integration erneuerbarer Energiequellen einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion von Treibhausgasemissionen leisten kann. Darüber hinaus stellt das Verfahren eine effiziente Möglichkeit dar, Biogas vor dem Hintergrund der sich wandelnden Rahmenbedingungen des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) nachhaltig zu nutzen.

Das SYMBOKO-Projekt trägt somit nicht nur zur globalen Energiewende bei, sondern eröffnet auch neue wirtschaftliche Perspektiven. Insbesondere ländliche Regionen profitieren durch den Aufbau

lokaler Produktionskapazitäten für Biogas und grünen Wasserstoff, wodurch neue Arbeitsplätze geschaffen und die regionale Wertschöpfung gestärkt werden. Die erfolgreiche Integration dieser Technologien in die industrielle Praxis stellt einen bedeutenden Schritt in Richtung einer klimafreundlicheren und nachhaltigeren Zukunft dar.

2 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

Die Reduktion anthropogener Treibhausgasemissionen stellt eine der größten Herausforderungen unserer Zeit dar. Die Etablierung klimaneutraler Prozesse in Industrie, Mobilität, Wärmemarkt und Landwirtschaft ist daher von zentraler Bedeutung. Konventionelle Produktionsverfahren basieren überwiegend auf fossilen Energieträgern und sind primär auf Energieeffizienz und Wirtschaftlichkeit optimiert. Die Transformation hin zu erneuerbaren Energien erfordert jedoch tiefgreifende technologische Anpassungen sowie eine Neubewertung bestehender Geschäftsmodelle. Die Integration erneuerbarer Energien und Rohstoffe in bestehende Prozesse stellt eine besondere Herausforderung dar, da diese oft fluktuierend verfügbar sind und ihre Umwandlung in speicherbare Energieträger oder Basischemikalien innovative Technologien erfordert.

Die Herstellung von grünem Methanol aus Biomasse eröffnet die Möglichkeit, eine nachhaltige Wertschöpfungskette zu etablieren. Grünes Methanol gilt als vielversprechender Energieträger, der sowohl als Kraftstoff für Fahrzeuge und Schiffe als auch als Ausgangsstoff für zahlreiche chemische Produkte genutzt werden kann. Die konventionelle Methanolproduktion basiert derzeit überwiegend auf Kohle und Erdgas und ist technologisch ausgereift, verursacht jedoch erhebliche CO₂-Emissionen. Mit einer weltweiten Jahresproduktion von über 100 Millionen Tonnen trägt dieser Sektor erheblich zum globalen CO₂-Ausstoß bei und hemmt Fortschritte in Richtung Klimaneutralität. Eine nachhaltige Alternative ist die Methanolherstellung aus Biogas, die eine nahezu vollständige Kohlenstoffnutzung ermöglicht. Aufgrund des niedrigen Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses im Biogas ist jedoch eine zusätzliche Wasserstoffquelle erforderlich, die vorzugsweise aus erneuerbaren Quellen, wie beispielsweise Elektrolysewasserstoff, stammt.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) geförderten Projekts SYMBOKO (*Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung*) entwickeln die Projektpartner DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg (DBI), WS Reformer GmbH (WS), AMS Apparate-Maschinen-Systeme Technology GmbH (AMS) und das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) ein innovatives Verfahren zur Methanolherstellung aus Biogas unter Nutzung von Wasserstoff und Sauerstoff aus regenerativen Quellen. Hierbei wird eine innovative Synthesegaserzeugung entwickelt, die als Grundlage für die anschließende Methanolproduktion dient. Durch eine optimierte Prozessverschaltung wird eine nahezu vollständige Kohlenstoffausnutzung (bis zu 95 %) erreicht. Das Verfahren basiert auf der Adaption der aus der Verbrennungstechnik bekannten FLOX-Technologie (*FlameLess Oxidation*).

Das Hauptziel des SYMBOKO-Projekts ist die Kombination und Optimierung verschiedener Einzelprozesse innerhalb einer Pilotanlage, die als Prototyp für eine zukünftige industrielle Anwendung dient. Diese Pilotanlage ermöglicht die Validierung der Prozessparameter unter realen Bedingungen

und stellt einen Meilenstein bei der Entwicklung innovativer Methanolherstellungsverfahren dar. Die in dieser Arbeit näher betrachtete Phase I des Gesamtprojekts fokussiert sich auf die Entwicklung und Optimierung des Synthesegasprozesses, der die Basis für eine hocheffiziente Methanolsynthese bildet und eine besonders hohe Kohlenstoffnutzung ermöglicht.

Die Wertschöpfungskette umfasst zahlreiche Akteure, darunter Landwirte, die die Biomasse für die Biogasproduktion bereitstellen, Biogasproduzenten, die das Rohgas liefern, sowie Stromerzeuger, die den für die Elektrolyse benötigten, grünen Strom aus erneuerbaren Energiequellen wie Photovoltaik und Windkraft bereitstellen. Durch die gezielte Vernetzung dieser Akteure entsteht ein integriertes System, das nicht nur zur Reduktion von Treibhausgasemissionen beiträgt, sondern auch wirtschaftliche Potenziale erschließt. Insbesondere ländliche Regionen profitieren von der Schaffung lokaler Produktionskapazitäten, wodurch neue Arbeitsplätze entstehen und ein wesentlicher Beitrag zur globalen Energiewende geleistet wird.

Im Rahmen des Teilvorhabens der DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg lag der Schwerpunkt auf der Entwicklung eines effizienten Anlagenkonzepts zur Integration des innovativen ADROX-FLOX-Reformers. Das Akronym ADROX steht für *adiabatic dry reforming with oxygen support* (Sauerstoff-unterstützte Trockenreformierung) während FLOX ein eingetragenes Warenzeichen der WS Group ist und für *flameless oxidation* (flammenlose Oxidation) steht.

Die Verfahrensentwicklung zielte insbesondere auf die Etablierung einer CO₂-neutralen Wertschöpfungskette ab. Das zentrale Konzept ermöglicht die Erzeugung von Methanol aus biogenen Reststoffen, wodurch ein nachhaltiger Beitrag zur stofflichen Nutzung von Kohlenstoffverbindungen geleistet wird. Vor dem Hintergrund des Auslaufens von Fördermaßnahmen im Rahmen des Post-EEG bietet dieses Verfahren eine alternative Nutzungsperspektive für Betreiber von Biogasanlagen.

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der konventionellen Biomethanproduktion besteht in der direkten Nutzung der beiden kohlenstoffhaltigen und klimaschutzrelevanten Komponenten CO₂ und CH₄, ohne dass ein zusätzlicher Separierungsschritt für CO₂ erforderlich ist. Dies führt zu einer Effizienzsteigerung des Prozesses und erhöht die Wirtschaftlichkeit der Methanolproduktion aus erneuerbaren Quellen erheblich.

3 Wissenschaftlicher Stand bei Projektbeginn

Die konventionelle Methanolproduktion basiert hauptsächlich auf der Umwandlung fossiler Rohstoffe, insbesondere durch Kohlevergasung oder Erdgasreformierung, in Synthesegas – ein Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂). Dieses Synthesegas wird anschließend zu Methanol weiterverarbeitet. Grundsätzlich gibt es verschiedene Verfahren zur Herstellung von Synthesegas für die Methanolproduktion:

- *Dampfreformierung (SMR, engl. Steam Methane Reforming)*: Bei der hauptsächlich genutzten Dampfreformierung wird Erdgas, hauptsächlich Methan (CH₄), unter Zugabe von Wasserdampf (H₂O) in einem Reaktor bei hohen Temperaturen (700 bis 1 000 °C) [1] und hohem Druck an einem Nickelkatalysator in Synthesegas umgewandelt. Die wesentliche Reaktion dabei lautet:



Parallel hierzu läuft die Wasser-Gas-Shift-Reaktion ab, wodurch auch CO₂ ein Teil der finalen Synthesegaszusammensetzung wird. Dies ist erwünscht, da ein gewisser Anteil an CO₂ für den Gesamtprozess förderlich ist.



- *Partielle Oxidation (POX, engl. Partial Oxidation)*: Bei der partiellen Oxidation kann Methan oder ein anderer fossiler Energieträger wie Erdöl oder Kohle, mit einem substöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff umgesetzt werden, um ein H₂/CO-reiches Synthesegas zu erzeugen:



- *Autotherme Reformierung (ATR, engl. Autothermal Reforming)*: Dieses Verfahren kombiniert die endotherm ablaufende Dampfreformierung mit der exothermen partiellen Oxidation von Methan, wobei die benötigte Prozesswärme durch die partielle Oxidation bereitgestellt wird. Methan wird mit Sauerstoff (O₂) und Wasserdampf autotherm umgesetzt, d.h. im optimalen Fall wird der Wärmebedarf intrinsisch durch die Wärmeerzeugung gedeckt.

Die entstehenden Synthesegase weisen teilweise technisch ungünstige H₂/CO-Verhältnisse auf. Zur Optimierung kann o.a. Wassergas-Shift-Reaktion zugeschaltet werden und/oder es erfolgt eine fein abgestimmte Rückführung von Prozessgasen aus nachfolgenden Prozessstufen.

Zur eigentlichen Methanolproduktion wird in einem zweiten Reaktor das Synthesegas (CO/CO₂ + H₂) bei mittleren Temperaturen (200 bis 300 °C) [2] und Drücken (50 bis 100 bar) [3] an einem Katalysator, der in der Regel aus Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxid besteht, zu Methanol umgesetzt:



Die auf fossilen Rohstoffen basierenden konventionellen Verfahren zur Methanolherstellung sind mit erheblichen CO₂-Emissionen verbunden. Insbesondere die Synthesegasbereitstellung ist energieintensiv und erzeugt große Mengen an CO₂, was ihre Klimabilanz belastet. Zusätzlich entstehen Emissionen bei der Förderung, dem Transport und der Aufbereitung der fossilen Rohstoffe, die die Gesamtbelastung weiter erhöhen.

Das hier vorgeschlagene innovative Reaktorkonzept ADROX in Kombination mit dem FLOX-Prinzip stellt ein Novum im Bereich der Reformertechnologien dar. Dabei sind zwei chemische Reaktionen relevant: die endotherm ablaufende Trockenreformierung (DR, *engl. Dry Reforming*) und die exotherme partielle Oxidation (POX) von Methan. Bei der Trockenreformierung wird CO₂ als Reaktionspartner verwendet, was zu einem Synthesegas mit einem niedrigen H₂/CO-Verhältnis führt, das für die Methanolsynthese besonders -vorteilhaft ist.



Durch die effiziente Kohlenstoffausnutzung und den Einsatz erneuerbarer Energien ermöglicht das SYMBOKO-Verfahren eine deutliche Reduktion der CO₂-Emissionen im Vergleich zu konventionellen Verfahren. Die im Projekt entwickelte Demonstrationsanlage im Containermaßstab dient als Proof-of-Concept für die Synthesegaserzeugung (ADROX-FLOX-Reaktor). Diese Anlage kann zukünftig als Basis für dezentrale, skalierbare Methanolproduktion dienen, die flexibel an unterschiedliche lokale Gegebenheiten angepasst werden kann und somit einen Beitrag zur Reduktion von Treibhausgasemissionen und zur Förderung einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft leisten.

4 Zusammenarbeit, Methodik, Vergleich mit Arbeitsplan

Im Rahmen des Projekts wurde eine Demonstrationsanlage im Containermaßstab errichtet und teilweise getestet, die das innovative ADROX-FLOX-Konzept zur Synthesegaserzeugung für eine nachgeschaltete Methanolsynthese bereitstellt.

Der Projektpartner DBI - Gastecnologisches Institut gGmbH Freiberg war für die Entwicklung und Auslegung des Gesamtprozesses sowie das Anlagenengineering verantwortlich. Dies umfasste die Prozessplanung, MSR-Technik, Medienversorgung und die Installation auf dem Betriebsgelände. Der Bau des Containers wurde durch den Projektpartner AMS Apparate Maschinen Systeme Technology GmbH realisiert.

Die WS Reformer GmbH übernahm die Konzeption, Entwicklung und Vorprüfung des Reaktors und stellte diesen bereit. Das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. entwickelte optimierte Katalysatoren, die anschließend im DBI laborseitig qualifiziert wurden.

Zwischen den Partnern fand ein intensiver, interdisziplinärer Austausch an den Schnittstellen der jeweiligen Verantwortlichkeiten statt:

1. Gemeinsame Prozesssimulationen: DBI und WS führten simulationsgestützte Prozessanalysen durch, wobei reaktionskinetische Modellierungen sowie CFD-Methoden zur Anwendung kamen. Während die 0-D-Modellierung im "perfectly stirred reactor" als Grundlage für die Reaktordimensionierung und Gaszusammensetzung diente, konnte eine Implementierung eines generischen Reaktionsmechanismus in das CFD-Programm aufgrund begrenzter Ressourcen nicht erfolgreich abgeschlossen werden.
2. Katalysatorentwicklung: LIKAT brachte seine Expertise in die Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren ein, während DBI eine Laborinfrastruktur zur Verfügung stellte, die den ingenieurtechnischen Anforderungen einer späteren Skalierung gerecht wurde. Parallel dazu wählte WS eine kommerzielle Katalysatoroption als Backup-Lösung aus und passte das Reaktordesign an deren Leistungsparameter an.
3. Gesamtprozessplanung: Die spezifischen Anforderungen des Reaktorkonzepts wurden iterativ in die Gesamtprozessgestaltung integriert. WS übernahm schließlich die Auswahl und Beschaffung der Bauteile für die Instrumentierung und Steuerung, welche anschließend an DBI übergeben wurden.
4. Anlagenaufbau: Die Konstruktion und Installation der verfahrenstechnischen Apparate sowie der zugehörigen Rohrleitungssysteme erfolgte in enger Zusammenarbeit zwischen DBI und AMS. Dabei übernahm AMS die detaillierte mechanische Planung, Fertigung und Integration

der Anlagenteile in den Container, welcher ebenfalls von AMS für die spezifischen Anforderungen des Prozesses umgebaut wurde. Die finale Aufstellung der Demonstrationsanlage am Betriebsstandort wurde durch eine koordinierte Zusammenarbeit von AMS und DBI realisiert, wobei sicherheitsrelevante und prozesstechnische Anforderungen in die Implementierung einfließen.

Projektlaufzeit und -planungen wurden maßgeblich durch die COVID-19-Pandemie belastet, wodurch eine verlässliche Zeitplanung erheblich erschwert wurde. Zudem ereignete sich kurz vor Abschluss der finalen Testphase ein Laborunfall bei WS – glücklicherweise ohne Personenschaden. Trotz zweier kostenneutraler Verlängerungen konnten aus diesen Gründen abschließende Tests unter realen Containerbedingungen nicht mehr vollständig durchgeführt werden.

Dennoch wurden essenzielle Erkenntnisse zur technologischen Machbarkeit und Skalierbarkeit des Verfahrens gewonnen, die eine wertvolle Grundlage für weiterführende Entwicklungen und eine spätere industrielle Umsetzung darstellen.

5 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die während der Projektlaufzeit durchgeführten Arbeiten des DBI - Gas-technologisches Institut gGmbH Freiberg zusammenfassend dargestellt. Dabei liegt der Fokus auf den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen der einzelnen Arbeitspakete, die detailliert erläutert werden. Ziel dieses Kapitels ist es, die wesentlichen Fortschritte und Erkenntnisse aus dem Teilvorhaben „Anlagekonzept“ herauszuarbeiten und deren Bedeutung im Kontext der Gesamtziele des Projekts zu bewerten. Neben der Entwicklung eines effizienten Anlagenkonzepts zur Integration des innovativen ADROX-FLOX-Reformers werden auch die erzielten technologischen Optimierungen sowie die experimentellen und analytischen Untersuchungen präsentiert. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern eine fundierte Grundlage für die weitere Prozessentwicklung und ermöglichen die Ableitung von Empfehlungen für zukünftige industrielle Anwendungen. Darüber hinaus werden relevante Ergebnisse aus weiteren Arbeitspaketen betrachtet, die maßgeblich zur Erreichung der übergeordneten Projektziele beigetragen haben. Dieses Kapitel dient somit der umfassenden Darstellung der technologischen Entwicklungen im Projektverlauf und zeigt auf, inwiefern die erzielten Ergebnisse die Nutzung erneuerbarer Ressourcen, die Effizienz der Synthesegaserzeugung sowie die nachhaltige Methanolproduktion verbessern können.

5.1 AP 1: Projektdefinition: Pflichtenheft, Roadmap und Marktdefinition (DBI, WS, LIKAT, AMS)

5.1.1 AP 1.1: Pflichtenheft - Prozessdefinition (DBI, WS, LIKAT, AMS)

Im Rahmen der Projektdefinition wurden die zentralen Prozessgrößen für die Methanolerzeugungsanlage aus Biogas unter Einbindung von Wasserstoff und Sauerstoff aus regenerativen Quellen systematisch ermittelt und festgelegt. Diese Parameter – darunter Produktreinheiten, Eingangs- und Ausgangsgrößen sowie maßgebliche Temperatur- und Druckwerte – wurden als entscheidende Einflussfaktoren für die Methanolproduktionsrate, den Kaltgaswirkungsgrad sowie den Gesamtwirkungsgrad der Anlage identifiziert. Basierend auf umfassenden Prozesssimulationen (vgl. AP 2.4) wurden diese Prozessgrößen detailliert analysiert und in enger Abstimmung mit den Projektpartnern final spezifiziert. Die ermittelten Werte bildeten eine essenzielle Grundlage für die präzise technische Auslegung der Methanolsyntheseanlage sowie für die Optimierung des ADROX-FLOX-Reaktorkonzepts. Dabei wurden insbesondere die thermodynamischen und kinetischen Bedingungen des Reformierungsprozesses sowie der Methanolsynthese berücksichtigt.

Die zentralen Prozessgrößen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst:

Tabelle 5.1: Festlegung zentraler Prozessgrößen

Prozessgröße	Wert	Einheit
Biogasvolumenstrom	40	m³/h
Methananteil im Biogas	50	Vol.-%
Sauerstoffvolumenstrom	11,4	m³/h
Wasserstoffvolumenstrom	61,7	m³/h
Recyclevolumenstrom	3,3	m³/h
Luftzahl	0,28	-
Eduktvorwärmungstemperatur	600	°C
Reformierungstemperatur	800	°C
Synthesedruck (Methanoleinheit)	50	bar
Synthesevolumenstrom	281,6	m³/h
Rohmethanolmassenstrom	62,8	kg/h
Methanolanteil im Produkt	0,87	kg/kg
Wasseranteil im Produkt	0,12	kg/kg
Kohlenstoffdioxidanteil im Produkt	0,01	kg/kg
Methanolmassenstrom	54,4	kg/h

Diese definierten Parameter wurden erfolgreich als Grundlage für die weitere Planung und technische Umsetzung des Projekts verwendet und ermöglichten eine gezielte Optimierung der nachfolgenden Arbeitspakete.

5.2 AP 2: Voruntersuchungen (DBI, WS, LIKAT)

5.2.1 AP 2.2: Marktrecherche/Beschaffung HT-Reformierungskatalysatoren (DBI, LIKAT)

Im Rahmen der Hochtemperatur-Reformierung von Kohlenwasserstoffen spielt die Auswahl geeigneter Katalysatoren eine zentrale Rolle für die Prozessstabilität, Effizienz und Wirtschaftlichkeit. Da die katalytisch aktiven Materialien erheblichen thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt sind, müssen sie spezifische Anforderungen hinsichtlich Stabilität, Reaktivität und Langzeitbeständigkeit erfüllen.

Das Arbeitspaket AP 2 umfasst die Voruntersuchungen zu Reformierungskatalysatoren und deren Beschaffung. Ziel ist es, durch eine umfassende Marktrecherche geeignete Katalysatorsysteme zu identifizieren, die den technischen Anforderungen der Anwendung entsprechen und gleichzeitig wirtschaftlich realisierbar sind. Dabei werden sowohl konventionelle Nickel-basierte Katalysatoren als auch Edelmetallvarianten analysiert, um eine fundierte Entscheidungsgrundlage für die weitere Prozessentwicklung zu schaffen.

Ein besonderer Fokus liegt auf der Evaluierung von Katalysatorvarianten hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Kohlenstoffablagerungen, Sinterprozessen und oxidativen Degradationsmechanismen. Zudem wird untersucht, inwiefern Dotierungen und Modifikationen der Katalysatoren deren Leistungsfähigkeit optimieren können. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen als Basis für die Auswahl geeigneter Materialien und die spätere Implementierung in experimentellen Testreihen.

Reformierungskatalysatoren müssen eine Reihe grundlegender Anforderungen erfüllen, um eine effiziente und langfristige Einsatzfähigkeit zu gewährleisten. Zu den wesentlichen Kriterien zählen:

- Hohe thermische und mechanische Stabilität, um den anspruchsvollen Bedingungen während der Reformierungsreaktion standzuhalten,
- Resistenz gegenüber Kohlenstoffablagerungen und Sinterprozessen, um eine Deaktivierung der katalytisch aktiven Zentren zu vermeiden,
- Stabilität gegenüber Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Betriebsunterbrechungen oder Regenerationsprozessen.

Methanreformierungskatalysatoren lassen sich grundsätzlich in zwei Hauptgruppen unterteilen:

1. Nickel-basierte Katalysatoren: Nickelhaltige Katalysatoren stellen die wirtschaftlich attraktivste Variante dar, erfordern jedoch eine sorgfältige Prozessführung, um ihre katalytische Aktivität langfristig aufrechtzuerhalten. Ein wesentlicher Nachteil dieser Katalysatoren ist die Anfälligkeit für Oberflächenoxidation unter Sauerstoffeinfluss. Nach jedem Kontakt mit Sauerstoff ist eine Reaktivierung der aktiven Zentren erforderlich, die durch eine Reduktion mit einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durchgeführt werden kann. Darüber hinaus neigen Nickel-basierte Katalysatoren stärker zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen, was zu einer verringerten Lebensdauer und Effizienz führen kann.
2. Edelmetallkatalysatoren: Katalysatoren auf Basis von Edelmetallen bieten im Vergleich zu Nickel-Systemen eine höhere Stabilität und eine geringere Neigung zur Verkokung. Aufgrund der hohen Materialkosten ist ihr industrieller Einsatz jedoch mit erheblichen wirtschaftlichen Herausforderungen verbunden.

Um sowohl wirtschaftliche als auch verfahrenstechnische Aspekte zu berücksichtigen, werden Reformierungskatalysatoren üblicherweise auf Trägermaterialien aufgebracht, die mit katalytisch

aktiven Komponenten beschichtet sind. Diese Katalysatoren sind in unterschiedlichen Zusammensetzungen, Dotierungen und Modifikationen erhältlich, um spezifische Prozessanforderungen zu erfüllen. Tabelle 5.2 stellt die Vor- und Nachteile beider Katalysatortypen gegenüber, während Tabelle 5.3 typische Variationen und Dotierungen von Dampfreformierungskatalysatoren darstellt.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung möglicher HT-Reformierungskatalysatoren

Ni-Katalysatoren	Edelmetallkatalysatoren
• kostengünstig (größtechnische Anwendung) • Oberflächenoxidation • Aktivierung mit Wasserstoff notwendig • schlechtere Eigenschaften bzgl. Aktivität und Selektivität • geringere Beständigkeit gegen Katalysatorgifte (SO₂, HCl, HF)	• teuer aufgrund Edelmetalle (keine großtechnische Anwendung) • keine Oberflächenoxidation • keine Aktivierung mit H₂ notwendig • bessere Eigenschaften bzgl. Aktivität und Selektivität • höhere Beständigkeit gegen Katalysatorgifte (SO₂, HCl, HF)

Tabelle 5.3: Typische Variation, Dotierung und Mischung von HT-Reformierungskatalysatoren

Trägermaterial		Aktive Komponente	
Symbol	Komponente	Symbol	Komponente
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	NiO	Nickeloxid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	Rh/Ce-ZrO ₂	Rhodium, Cer, Zirkoniumoxid

5.2.2 AP 2.3: Katalysator-test (konv.) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem) (DBI, LIKAT)

Im Rahmen des Arbeitspakets AP 2.3 wurden verschiedene kommerziell verfügbare Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eignung für die Trockenreformierung untersucht. Die Auswahl der Katalysatoren erfolgte in Abstimmung mit dem Projektkonsortium auf Basis der in AP 2.2 durchgeführten Marktrecherche. Ziel der experimentellen Untersuchungen war die Evaluierung der katalytischen Leistungsfähigkeit unter praxisnahen Prozessbedingungen sowie die Ableitung von Kenngrößen für die Reaktorauslegung.

Die experimentelle Untersuchung wurde an einem bestehenden Katalysatorversuchsstand durchgeführt, der eine präzise Einstellung der Eduktgaszusammensetzung sowie der Reformierungstemperatur ermöglicht. Die Versuche wurden nach einem systematischen Versuchsplan durchgeführt, der sowohl Teil- als auch Vollumsatzbedingungen des Sauerstoffs gemäß den Berechnungen des Partners WS berücksichtigte.

Für die Versuche wurden vier kommerzielle Katalysatoren mit typischen Zusammensetzungen für die endotherme Reformierung ausgewählt (vgl. Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Katalysatora Auswahl für endotherme Reaktionszone

Bezeichnung	Hersteller	Zusammensetzung	Träger	typ. Anwendung
Katalysator 1	Katalysator-hersteller A	?	?	Dampfreformierung
Katalysator 2	Katalysator-hersteller B	2% Ru	Al ₂ O ₃	Dampfreformierung
Katalysator 3	Katalysator-hersteller C	23% NiO, 6% K ₂ O	Mg, Al	Naphtha-Reformierung
Katalysator 4	Katalysator-hersteller C	14% NiO	CaAl ₁₂ O ₁₉	Autotherm. Reformierung



Abbildung 5.1: Katalysatora Auswahl (v.l.n.r. Katalysator 3, Katalysator 1, Katalysator 2, Katalysator 4)

Die Laboruntersuchungen wurden in einem Reaktor mit drei separat beheizbaren Zonen (Vorheiz-, Reaktions- und Kompensationszone) durchgeführt. Mehrere Temperaturmessstellen ermöglichten eine präzise Erfassung der Eintritts- und Austrittstemperaturen innerhalb der Katalysatorschüttung. Die notwendige Prozesswärme wurde über einen Kontaktofen bereitgestellt. Die Katalysatoraktivität wurde anhand der Methanumsetzung sowie des spezifischen Wasserstoffertrags in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (GHSV) bestimmt.

Die experimentellen Untersuchungen umfassten zwei unterschiedliche Gaszusammensetzungen (vgl. Tabelle 5.5) sowie verschiedene Reformierungstemperaturen. Die Methanumsetzung und der spezifische Wasserstoffertrag wurden mittels Gaschromatographie analysiert und mit den jeweiligen Referenzbedingungen verglichen.

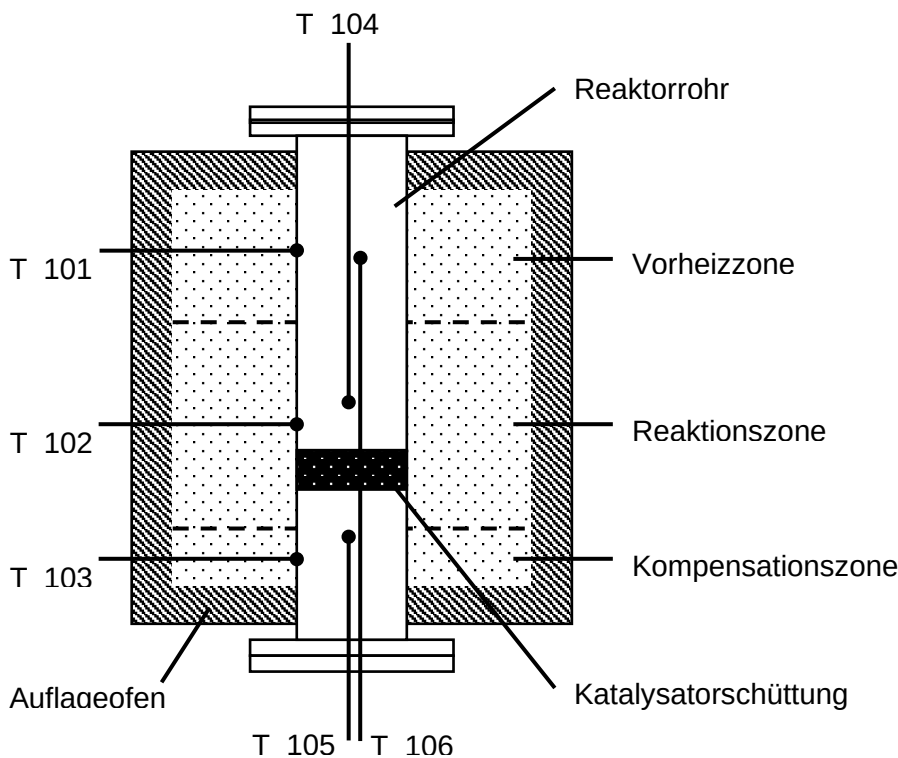


Abbildung 5.2: Schematischer Versuchsaufbau im Querschnitt

Die Untersuchung des Methanumsatzes in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit zeigt, dass mit steigender Raumgeschwindigkeit (GHSV) der Methanumsatz bei allen getesteten Katalysatoren abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine höhere Raumgeschwindigkeit eine verkürzte Verweilzeit des Eduktgemischs im Reaktor bedingt, wodurch die kinetischen Limitierungen der Reformierungsreaktion stärker ins Gewicht fallen.

Unter den untersuchten Katalysatoren erzielte der Nickel-basierte Katalysator 1 durchgehend die höchsten Methanumsetzungen. Besonders bei einer Raumgeschwindigkeit von $8\,000\,\text{h}^{-1}$ erreichte dieser Katalysator den maximalen Methanumsatz. Mit steigender Raumgeschwindigkeit nahm die Methanumsetzung zwar ab, blieb jedoch insgesamt auf einem höheren Niveau als bei den übrigen Katalysatoren. Der Katalysator 4 zeigte im Vergleich zu den anderen Katalysatoren eine stabile Leistung bei höheren Raumgeschwindigkeiten, allerdings war sein Methanumsatz insgesamt niedriger als der des Katalysator 1. Der Katalysator 3 lag in Bezug auf den Methanumsatz im mittleren Bereich, zeigte jedoch eine stärkere Abnahme bei steigender Raumgeschwindigkeit, was auf eine höhere Sensitivität gegenüber kürzeren Verweilzeiten hindeutet. Der Edelmetallkatalysator Katalysator 2 erreichte im Vergleich die geringsten Methanumsetzungen. Insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten nahm die Methanumsetzung überproportional ab, was darauf hindeutet, dass dieser Katalysator unter den gegebenen Prozessbedingungen weniger effizient für die Methanreformierung ist.

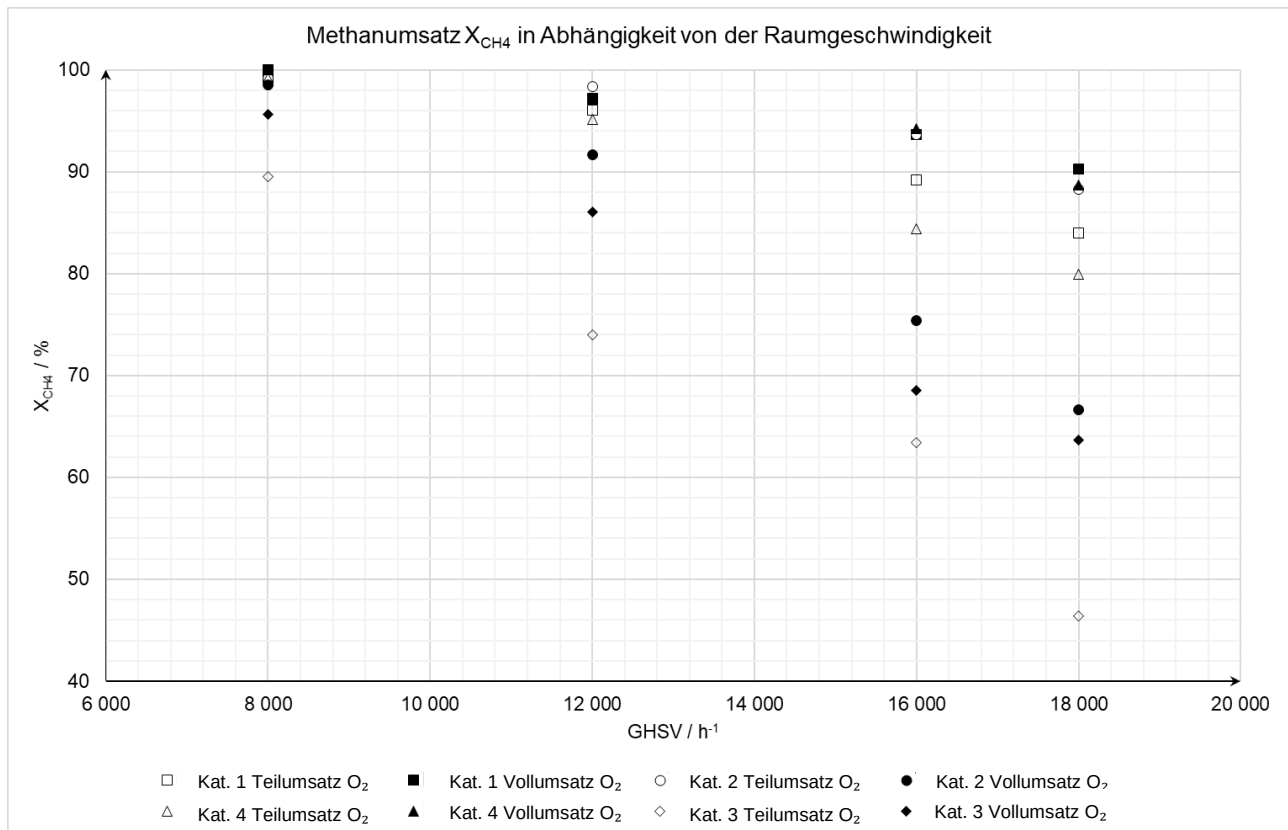


Abbildung 5.3: Methanumsatz in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit ($T = 850^\circ\text{C}$; $S/C = 1,5/4,0$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,36/0,29$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,53/1,18$)

Zusätzlich zeigte sich, dass der Methanumsatz für alle Katalysatoren bei Vollumsatz des Sauerstoffs höher lag als bei Teilumsatz des Sauerstoffs, was darauf hinweist, dass eine vollständige Sauerstoffnutzung die Reformierungsreaktion begünstigt. Die höchsten Methanumsätze wurden unter den gegebenen Randbedingungen bei einer niedrigen Raumgeschwindigkeit erzielt, was die Bedeutung einer ausreichenden Verweilzeit für eine effiziente Reformierung unterstreicht. Basierend auf diesen Ergebnissen bietet der Katalysator 1 die besten Voraussetzungen für eine weitere Prozessoptimierung, insbesondere im Hinblick auf eine hohe Methanausbeute bei moderaten Raumgeschwindigkeiten.

Die Analyse des spezifischen Wasserstofftrags (H_2/CH_4) in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit zeigt, dass mit steigender Raumgeschwindigkeit zunächst ein Maximum erreicht wird, bevor der Ertrag bei höheren Raumgeschwindigkeiten leicht abnimmt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass eine zu kurze Verweilzeit die Gleichgewichtseinstellung der Reformierungsreaktionen einschränkt und somit die Wasserstoffausbeute negativ beeinflusst.

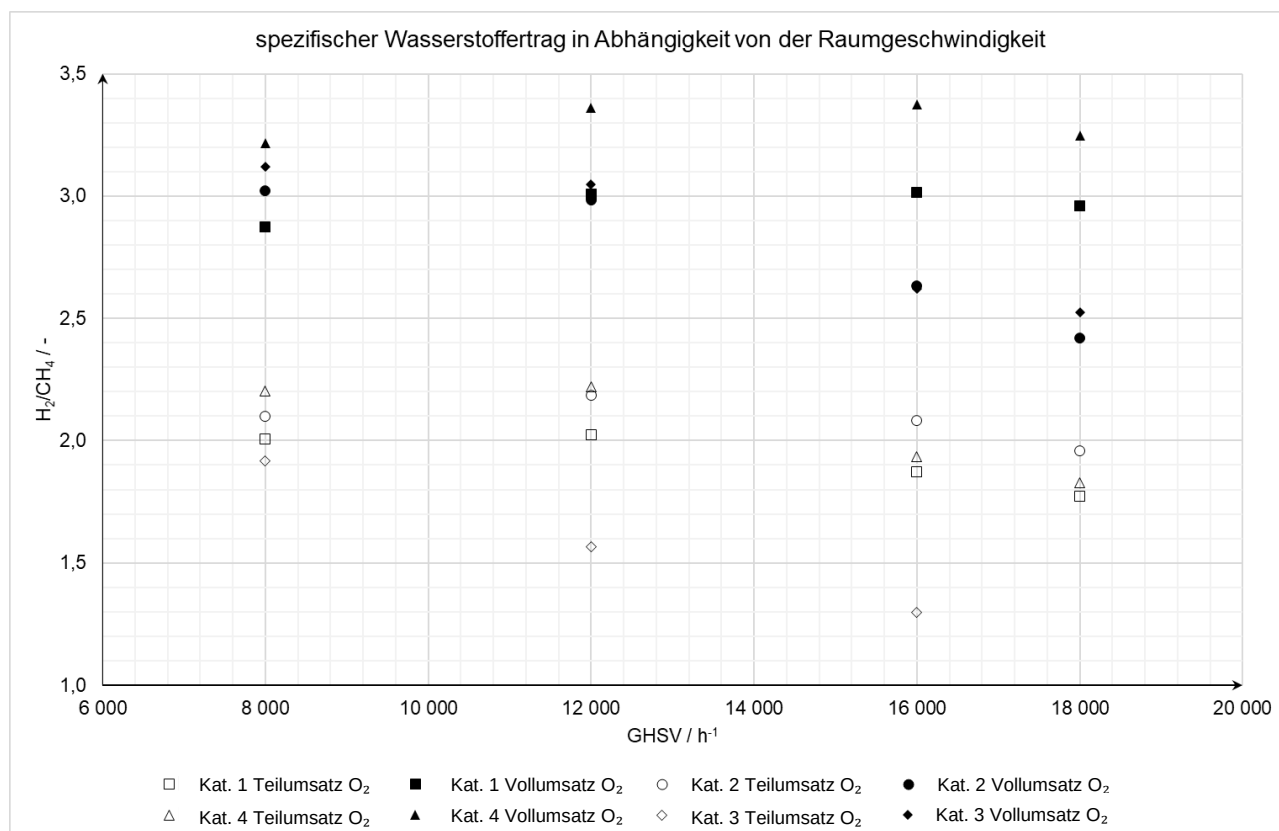


Abbildung 5.4: Spezifischer Wasserstofftrag in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit ($T = 850^{\circ}\text{C}$; $S/C = 1,5/4,0$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,36/0,29$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,53/1,18$)

Unter den untersuchten Katalysatoren erzielte der Katalysator 4 die höchste spezifische Wasserstoffausbeute über alle untersuchten Raumgeschwindigkeiten hinweg. Besonders bei einer Raumgeschwindigkeit von $8\,000\,\text{h}^{-1}$ wurde mit diesem Katalysator der maximale Wasserstofftrag erzielt. Dies deutet darauf hin, dass dieser Katalysator eine hohe intrinsische Aktivität für die Wasserstoffbildung besitzt. Der Nickelkatalysator Katalysator 1, welcher zuvor den höchsten Methanumsatz erreichte, zeigte ebenfalls hohe Wasserstoffausbeuten, insbesondere im Bereich niedriger bis mittlerer Raumgeschwindigkeiten. Allerdings war sein maximaler spezifischer Wasserstofftrag etwas geringer als der des Katalysator 4. Der Katalysator 3 erreichte moderat hohe Wasserstoffausbeuten, lag jedoch unter den Werten von Katalysator 4 und Katalysator 1, was auf eine geringere Reformierungsaktivität hinweist. Der Edelmetallkatalysator Katalysator 2 zeigte bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten zunächst eine vergleichbare Wasserstoffausbeute wie der Katalysator 1. Mit steigender Raumgeschwindigkeit nahm der Wasserstofftrag jedoch überproportional ab. Dies deutet darauf hin, dass dieser Katalysator unter den gegebenen Prozessbedingungen nicht optimal für hohe Raumgeschwindigkeiten geeignet ist.

Zusätzlich zeigt sich, dass für alle Katalysatoren die Wasserstoffausbeute bei Vollumsatz des Sauerstoffs signifikant höher ist als bei Teilumsatz des Sauerstoffs, was die Bedeutung einer vollständigen Sauerstoffnutzung für eine effiziente Wasserstoffproduktion bestätigt.

Basierend auf diesen Ergebnissen erwies sich der Katalysator 4 als besonders effizient für die Wasserstoffherzeugung, während der Katalysator 1 durch eine Kombination aus hohem Methanumsatz und stabiler Wasserstoffausbeute für eine umfassende Reformierungslösung geeignet sein könnte.

Der Katalysator 1 zeigte sich hingegen weniger leistungsfähig, insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten.

Die Untersuchung des Methanumsatzes (X_{CH_4}) in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur zeigt einen deutlichen Anstieg des Umsatzes mit steigender Temperatur. Dies entspricht den thermodynamischen Erwartungen, da die Dampfreformierung eine endotherme Reaktion ist und höhere Temperaturen das Gleichgewicht zugunsten der Methanumwandlung verschieben.

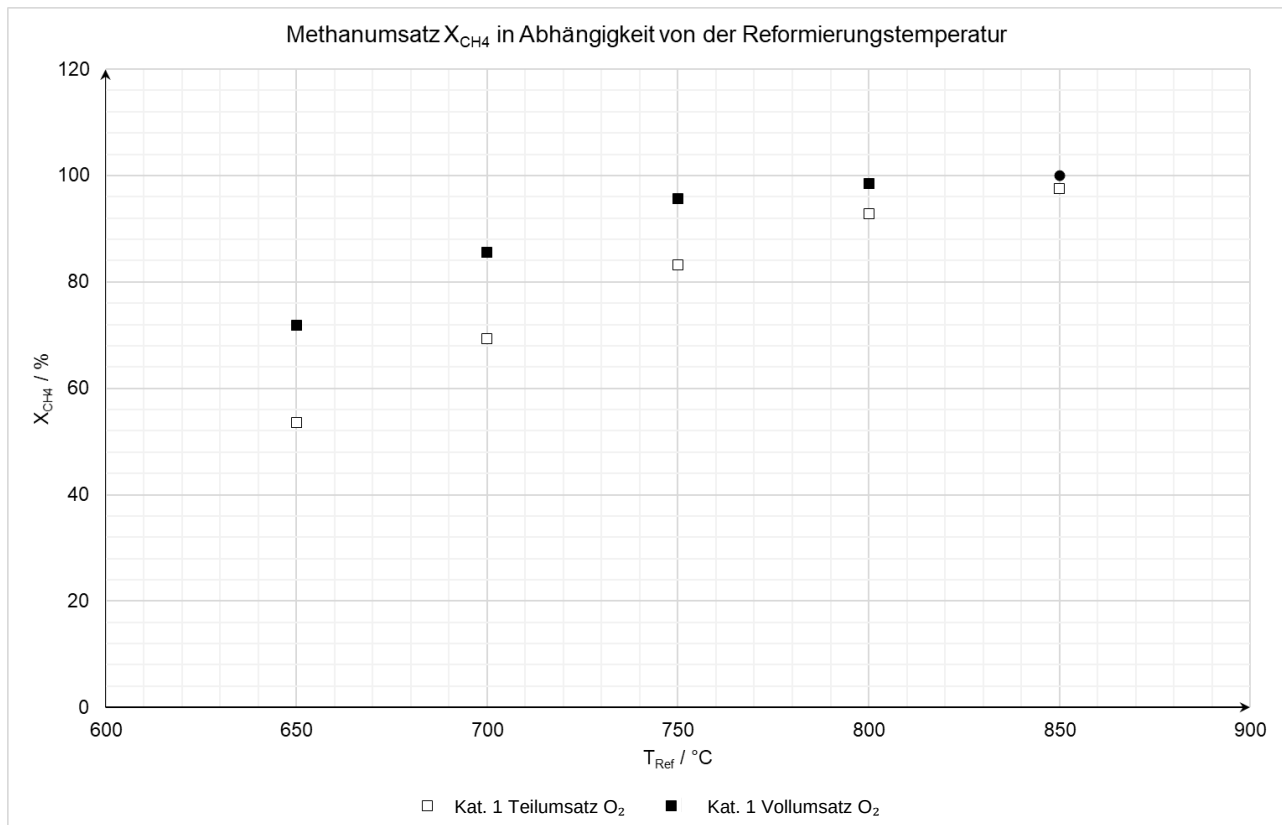


Abbildung 5.5: Methanumsatz in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur (GHSV = 8 000 h⁻¹; S/C = 1,5/4,0; CH₄/CO₂ = 0,36/0,29; H₂O/CO₂ = 0,53/1,18)

Der Katalysator 1 erreicht bereits bei einer Temperatur von 750 °C einen Methanumsatz von über 80 %, wobei sich dieser Trend mit steigender Temperatur weiter verbessert. Bei 850 °C nähert sich der Umsatz nahezu 100 %, sowohl im Fall des Teilumsatzes als auch des Vollumsatzes des Sauerstoffs. Die Daten belegen, dass eine Temperatur von mindestens 800 °C erforderlich ist, um eine nahezu vollständige Methanumsetzung sicherzustellen.

Analog zum Methanumsatz zeigt auch der spezifische Wasserstofftrag (H₂/CH₄) eine positive Korrelation mit der Reformierungstemperatur. Bei niedrigen Temperaturen ist die Wasserstoffausbeute aufgrund unvollständiger Reformierung geringer, steigt jedoch mit zunehmender Temperatur deutlich an. Dies unterstreicht die Relevanz hoher Temperaturen für eine effiziente Wasserstoffproduktion.

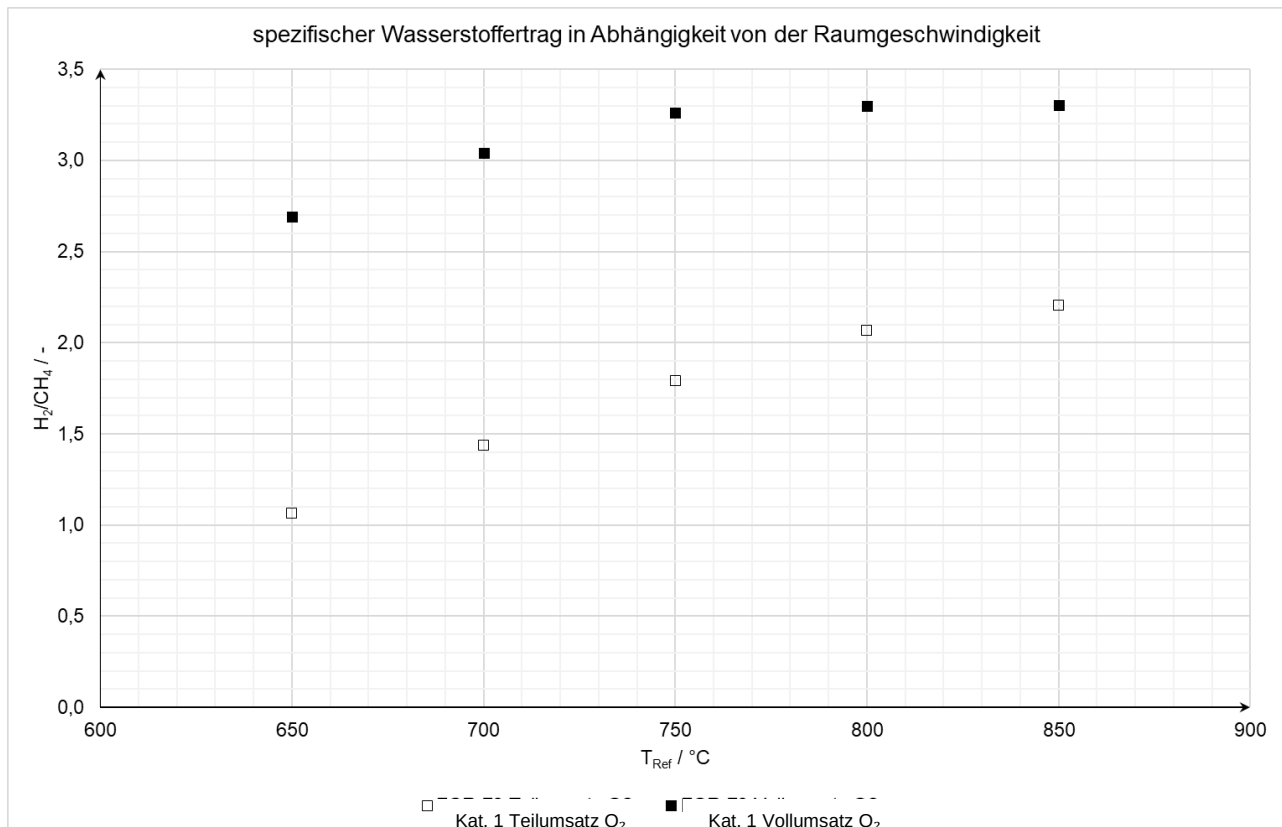


Abbildung 5.6: Spezifischer Wasserstofftrag in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur (GHSV = 8 000 h⁻¹; S/C = 1,5/4,0; CH₄/CO₂ = 0,36/0,29; H₂O/CO₂ = 0,53/1,18)

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wurde der Katalysator 1 als optimale Wahl für die zweite Katalysatorstufe identifiziert. Er zeichnet sich durch eine Kombination aus hohem Methanumsatz und stabiler Wasserstoffausbeute aus und ermöglicht eine effiziente Reformierung bei Temperaturen ab 800 °C. Darüber hinaus bietet er gegenüber Edelmetallkatalysatoren eine kostengünstigere Alternative, was ihn besonders attraktiv für industrielle Anwendungen macht. Die Untersuchungen lieferten zudem wertvolle reaktionstechnische Kenngrößen für die Reaktorauslegung, die in die weitere Systementwicklung einfließen. Mit diesen Erkenntnissen wurde das Arbeitspaket AP 2.3 erfolgreich abgeschlossen. Aufgrund seiner überlegenen Leistung und Wirtschaftlichkeit wurde der Katalysator 1 für den ADROX-FLOX-Reformer ausgewählt.

5.2.3 AP 2.4: Thermodynamische Modellierung ADROX und Gesamtsystem (inkl. SYMBOKO II) (DBI)

Die Effizienz und Betriebsstabilität des ADROX-Prozesses hängen maßgeblich von der gewählten Prozessführung und den Betriebsparametern ab. Um diese Einflüsse gezielt zu analysieren, wurde ein thermodynamisches Bilanzmodell entwickelt. Dieses Modell ermöglicht eine ganzheitliche Betrachtung des ADROX-Prozesses sowie der geplanten Nutzung des erzeugten Synthesegases und erlaubt die Identifikation potenzieller Wechselwirkungen innerhalb des Gesamtsystems. Ziel der

Untersuchung war es, durch Simulation verschiedener Betriebsvarianten Optimierungspotenziale zu identifizieren und die Auslegungsparameter für eine effiziente Prozessgestaltung abzuleiten. Abbildung 5.7 zeigt das vereinfachte Prozessschema zur Simulation.

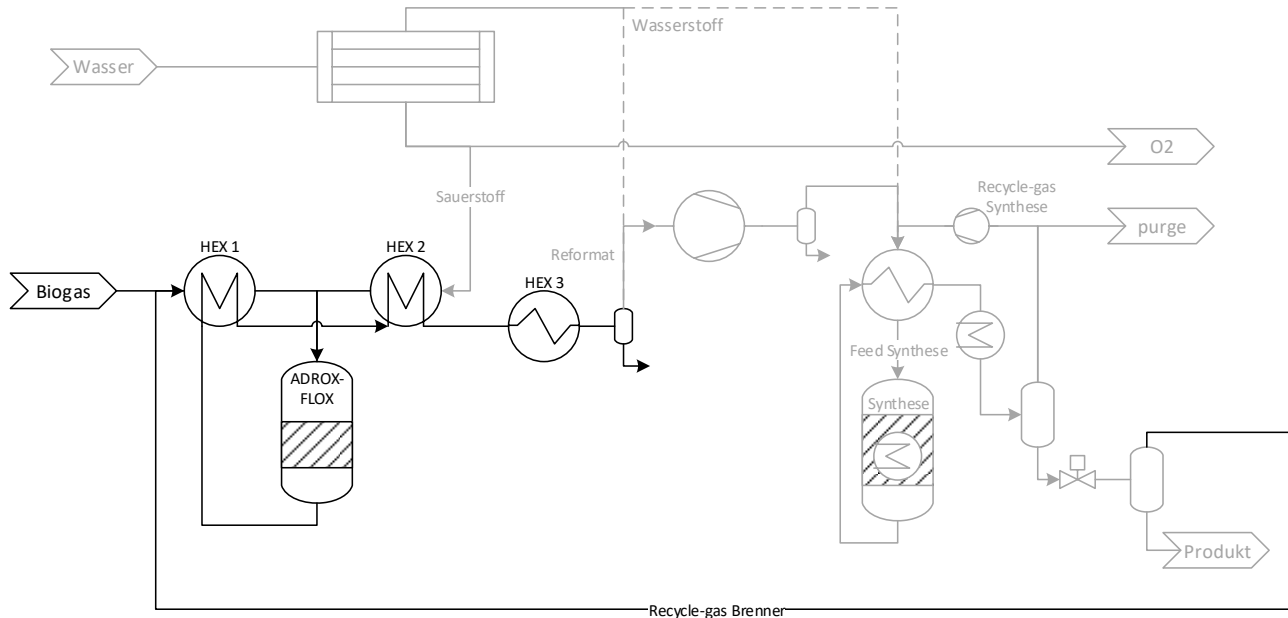


Abbildung 5.7: vereinfachtes Prozessschema zur Simulation

Auf Basis dieses Modells wurden verschiedene Recyclekonzepte und Betriebsparameter hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf den Kohlenstoffnutzungsgrad, den Medienbedarf (H_2 , O_2 , Strom) sowie die Gasdurchsätze analysiert. Dabei wurden folgende Betriebsparameter systematisch variiert:

- Biogaszusammensetzung
- Druck im ADROX-Reaktor
- Temperatur im ADROX-Reaktor
- Vorwärmtemperatur der Edukte (Sauerstoff, Biogas bzw. Gemische)
- Eingestellte Synthesegasstöchiometrie durch H_2 -Beimischung
- Synthesedruck

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass der Prozess aufgrund der Rückführungen und Verschaltungen eine hohe Robustheit aufweist. Während Änderungen der Betriebsbedingungen Einfluss auf Faktoren wie den Wasserstoffbedarf, den Verdichtungsaufwand und die Gasdurchsätze haben, bleiben die Methanolausbeute und der Kohlenstoffnutzungsgrad weitgehend stabil. Zur Identifikation optimaler Betriebsbedingungen wurden gezielt mehrere Parameter kombiniert angepasst. Dabei konnten Betriebsbereiche definiert werden, in denen eine Reduktion der Temperatur zu einer geringeren Materialbeanspruchung und verbesserten Sicherheitsaspekten führte, ohne signifikante Wirkungsgradverluste zu verursachen. Zusätzlich wurde für ausgewählte Betriebspunkte geprüft,

inwieweit die im Prozess entstehende Abwärme zur Stromerzeugung genutzt werden kann, um den externen Strombedarf zu reduzieren.

Die bevorzugten Betriebsbedingungen führen zu folgenden Wirkungsgraden:

- Kohlenstoffnutzungsgrad (Verhältnis aus Kohlenstoffgehalt im Produkt und Kohlenstoffgehalt im Brennstoff): 95,3 %
- Kaltgaswirkungsgrad (Verhältnis aus chem. Gebundene Energie im Produktgas im Verhältnis und chem. Gebundene Energie im Brennstoff) : 78,0 %
- Gesamtwirkungsgrad mit Stromerzeugung: 66,6 %
- Gesamtwirkungsgrad ohne Stromerzeugung: 64,9 %

Basierend auf diesen Berechnungen wurden zentrale Auslegungsparameter abgeleitet und im Pflichtenheft dokumentiert. Das Arbeitspaket AP 2.4 wurde erfolgreich abgeschlossen. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen direkt in die weitere Entwicklung des Systems ein und bilden eine wichtige Grundlage für die technische Umsetzung.

5.2.4 AP 2.5: Prozessaufbau (Ableitung aus thdyn. Modell) (DBI)

Aufbauend auf den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen aus AP 2.4 wurde der detaillierte Prozessaufbau des ADROX-Systems entwickelt. Ziel war es, die optimale Verschaltung der einzelnen Komponenten zu bestimmen, notwendige Designparameter abzuleiten und eine effiziente sowie technisch umsetzbare Prozesskonfiguration zu definieren.

Im Mittelpunkt der Analyse standen die Hauptkomponenten, insbesondere die Reaktoren und Wärmeübertrager, die maßgeblich zur Prozessstabilität und Energieeffizienz beitragen. Gleichzeitig wurden essenzielle NebenkompONENTEN, wie Kondensatabscheider, in die Betrachtung einbezogen, um eine vollständige Systemauslegung sicherzustellen. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Identifikation geeigneter Messstellen, sowohl aus prozesstechnischer als auch thermodynamischer Sicht. Diese Messpunkte sind essenziell für die präzise Bilanzierung der einzelnen Apparate und ermöglichen eine frühzeitige Erkennung potenzieller Herausforderungen, wie beispielsweise die Bildung von Kohlenstoffablagerungen.

Durch die systematische Ableitung und Verknüpfung der Prozessparameter wurde eine fundierte Basis für die technische Umsetzung geschaffen. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen direkt in die weitere Entwicklung und Optimierung des Gesamtsystems ein.

5.3 AP 3: Katalysatorentwicklung (DBI, LIKAT)

5.3.1 AP 3.2 bis 3.5: Katalysatortest (LIKAT) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem) Step II (DBI, LIKAT)

Während der Projektlaufzeit wurden die Anforderungen und Randbedingungen für die Katalysatortests in Zusammenarbeit mit LIKAT abgestimmt und die Versuchsdurchführung vorbereitet. Im Rahmen der Untersuchungen konnten die Arbeitspakete AP 3.2 und AP 3.5 bearbeitet werden. Die Testergebnisse zeigten jedoch, dass die entwickelten Katalysatoren nicht vollständig an die Leistung der kommerziellen Vergleichskatalysatoren heranreichen.

Die endgültige, von LIKAT entwickelte Katalysatorcharge wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen wie im AP 2.3 getestet und mit kommerziellen Katalysatoren verglichen. In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 sind die Resultate hinsichtlich Methanumsatz und spezifischer Wasserstoffausbeute für Teil- und Gesamtsauerstoffumsatz unter den definierten Randbedingungen dargestellt:

- Reformierungstemperatur: $T = 750\text{ °C}$
- Reformierungsdruck: $p = 1\text{ bar(a)}$
- Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis: $S/C = 1,5/4,0$
- Methan/Kohlendioxid-Verhältnis: $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,36/0,29$
- Wasserdampf/Kohlendioxid-Verhältnis: $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,53/1,18$

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, nimmt der Methanumsatz mit zunehmender Raumgeschwindigkeit – und damit abnehmender Verweilzeit – bei allen untersuchten Katalysatoren deutlich ab. Der vom LIKAT entwickelte Katalysator 5 zeigte im Vergleich die geringste Methanumsetzung und Wasserstoffausbeute, sowohl im Teilumsatz- als auch im Gesamtumsatzbetrieb. Diese Abweichung ist primär auf die um 100 K höhere Reformertemperatur (aufgrund von Schwierigkeiten bei der Vorwärmung im Versuchsstand) im Vergleich zu den Katalysatoren 1 bis 4 zurückzuführen. Aufgrund von Wärmeverlusten konnte die angestrebte Temperatur im Versuchsstand nicht exakt erreicht werden. Um diesen Einfluss zu minimieren, sind weitere Untersuchungen mit inertem Material zur Temperaturerhöhung erforderlich, die in einem möglichen Folgeprojekt durchgeführt werden könnten.

Darüber hinaus wurde eine Degradation des LIKAT-Katalysators nach wiederholtem Anfahren des Startpunktes festgestellt, was auf mögliche Stabilitätsprobleme hinweist. Diese Erkenntnisse erfordern eine weitergehende Optimierung und gezielte Anpassungen der Katalysatorzusammensetzung sowie der Betriebsführung.

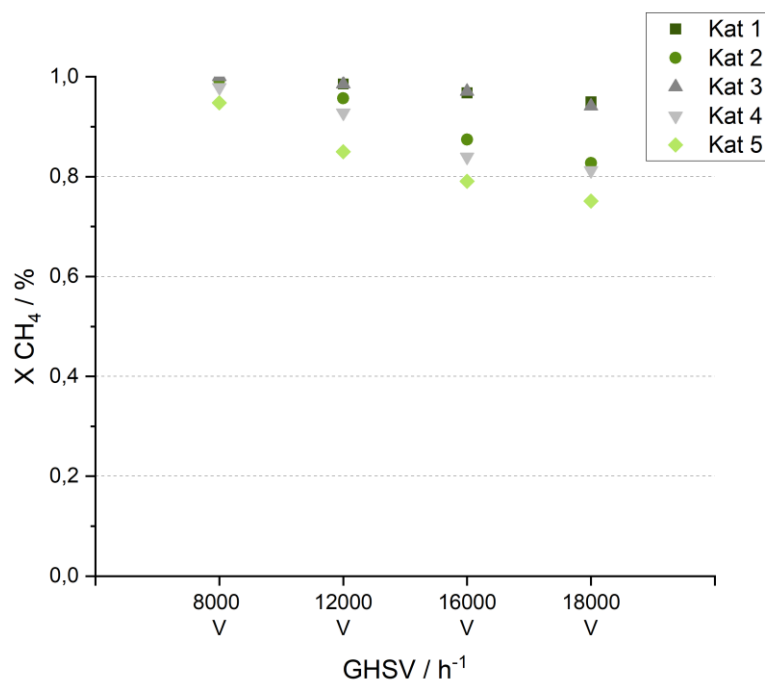


Abbildung 5.8: Methanumsatz in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (Gesamtsauerstoffumsatz)

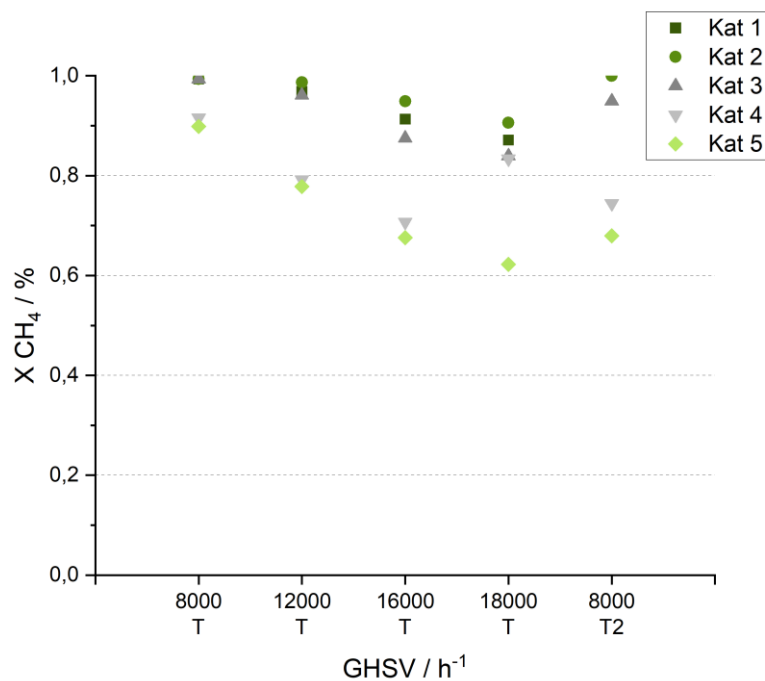


Abbildung 5.9: Methanumsatz in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (Teilsauerstoffumsatz)

5.4 AP 4: Entwicklung ADROX-Reaktor (DBI, WS, LIKAT, AMS)

5.4.1 4.1: Erstellung Simulationsmodelle FLOX (DBI, WS)

Im Rahmen der Entwicklung des ADROX-Reaktors wurde mit dem Geometrieentwurf des Partners

WS ein erstes CFD-Modell erstellt. Die Randbedingungen und mögliche Vereinfachungen wurden festgelegt, und erste Konzepte für die reaktionskinetische Modellierung ausgewählt. Durch die 1-D reaktionskinetischen Berechnungen des Partners WS konnten erste Hinweise auf die zu erwartende Gaszusammensetzung am Übergangspunkt zwischen Gasphasenreaktion und katalytischer Reaktion in Abhängigkeit der Verweilzeit ermittelt werden. Diese Werte dienten als Ausgangspunkt für die weiterführende Modellierung.

Tabelle 5.5: Gaszusammensetzung für Katalysatorscreening entsprechend dem Sauerstoffumsatzes

	Teilumsatz des Sauerstoffs	Vollumsatz des Sauerstoffs
CH ₄ -Anteil	0,126	0,065
CO ₂ -Anteil	0,355	0,221
CO-Anteil	0,117	0,273
H ₂ O-Anteil	0,188	0,260
H ₂ -Anteil	0,139	0,159

Auf Basis dieser Geometrie entwickelte DBI ein rotationssymmetrisches Modell, das den gesamten Reformer mit homogener Reaktion und zwei Katalysatorschüttungen berücksichtigt (vgl. Abbildung 5.10). Neben den Stoffwerten und Randbedingungen wurden auch Kinetiken für die Reaktionssysteme in den jeweiligen Bereichen integriert. Dabei basieren die Kinetiken für die homogene Reaktion auf einem 4-Reaktionen-Ansatz aus der Literatur, während für die katalytischen Bereiche ebenfalls Literaturkinetiken implementiert wurden, die jedoch bei Bedarf angepasst oder ersetzt werden können, sobald detailliertere experimentelle Daten vorliegen.

Während der Berechnungen traten aufgrund der komplexen Überlagerung verschiedener physikalischer Prozesse Konvergenzprobleme auf, die ohne weiterführende Analysen nicht lösbar waren. Daher wurde ein vereinfachtes Modell erstellt, das eine erste Untersuchung der Kinetik ermöglichte. Dieses Modell lieferte nicht nur Ergebnisse, die mit den 0D-Modellen verglichen werden konnten, sondern identifizierte auch mögliche Schwachstellen, insbesondere im Bereich des Rechengitters.

Die aufgetretenen Konvergenzprobleme konnten im Berichtszeitraum nicht vollständig gelöst werden. Das vereinfachte Modell zur Kinetikvorbetrachtung zeigte jedoch Schwächen im Bereich des Rechengitters auf. Ein weiterer Schritt in der Modellierung war die Identifikation von Hot Spots in den Reaktorsegmenten. Mit dem CFD-Modell für die katalytischen und nichtkatalytischen Reaktorsegmente konnten diese Hot Spots nicht eindeutig identifiziert werden. Dank der Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen von LIKAT konnte jedoch die Gefahr einer Hot-Spot-Bildung ausgeschlossen werden.

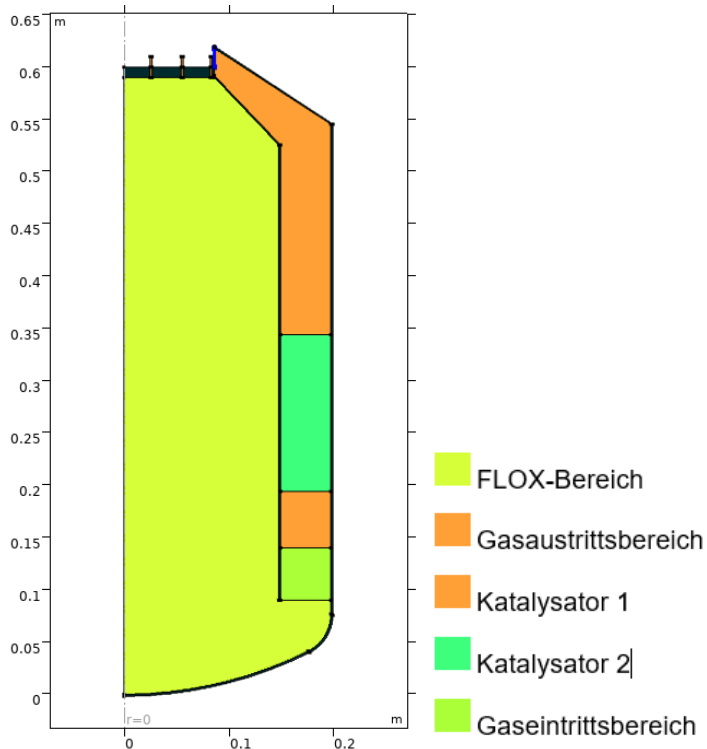


Abbildung 5.10: Modellgeometrie des ADROX-FLOX-Reformers

5.4.2 4.2: Auslegung und Design ADROX Reaktor/Edukt-Konditionierer (DBI, WS)

Die Basisauslegung des ADROX-Reaktors, einschließlich des integrierten Wärmetauschers, wurde erfolgreich abgeschlossen. Dabei wurde auf die flexible, hocheffiziente und hochtemperaturtaugliche Spaltstromtechnologie von WS zurückgegriffen, die im Design des Reaktors Anwendung findet.

Im weiteren Verlauf führte DBI ergänzende Simulationen durch, die sowohl der Anpassung an konstruktive Randbedingungen dienten als auch der Auslegung der benötigten Wärmeübertrager. Diese wurden ursprünglich als Rohrbündelwärmeübertrager ausgelegt, wobei sich zeigte, dass die geometrischen Abmessungen für die Integration in den Container ungünstig sind. Infolgedessen wurde das Konzept angepasst, sodass der Partner WS speziell entwickelte Wärmeübertrager direkt in den ADROX-Reaktor integrieren konnte.

Auf Basis der Ergebnisse aus AP 2 und 3 konnte der ADROX-FLOX-Reaktor, inklusive des integrierten Eduktkonditionierers, im Projektzeitraum detailliert ausgelegt werden. Der Reaktor zeichnet sich nicht nur durch den Einsatz des innovativen FLOX-Brenners aus, sondern auch durch seine kompakte, wartungsfreundliche Bauweise, die eine effiziente Integration in das Gesamtsystem ermöglicht.

5.4.3 AP 4.3: Konstruktion Bau ADROX (DBI, WS)

Im Rahmen der 3D-Konstruktion entwickelte DBI ein Konzept, das die optimale Anordnung der Module für eine einfache Montage und Wartung vorsieht. Der ADROX-FLOX-Reaktor mit integriertem Eduktkonditionierer wurde erfolgreich in den Container integriert, wobei die Anforderungen an eine einfache Montage und Wartung berücksichtigt wurden. Zur Sicherstellung der Wartungsfreundlichkeit wurde eine Revisionsklappe über dem Reaktor eingeplant, um den Brenner zu warten und den Katalysator bei Bedarf auszutauschen. Dabei wurden auch die Dämmstärken für die Apparate und Rohrleitungen abgeschätzt und entsprechend berücksichtigt.

Das finale Design, das die Anordnung des Reaktors sowie der Peripherie wie Instrumentierung und Armaturen umfasst, wurde in der 3D-Planung des 20-Fuß-Containers festgelegt. Abbildung 5.11 zeigt die endgültige Planung dieser Anordnung.

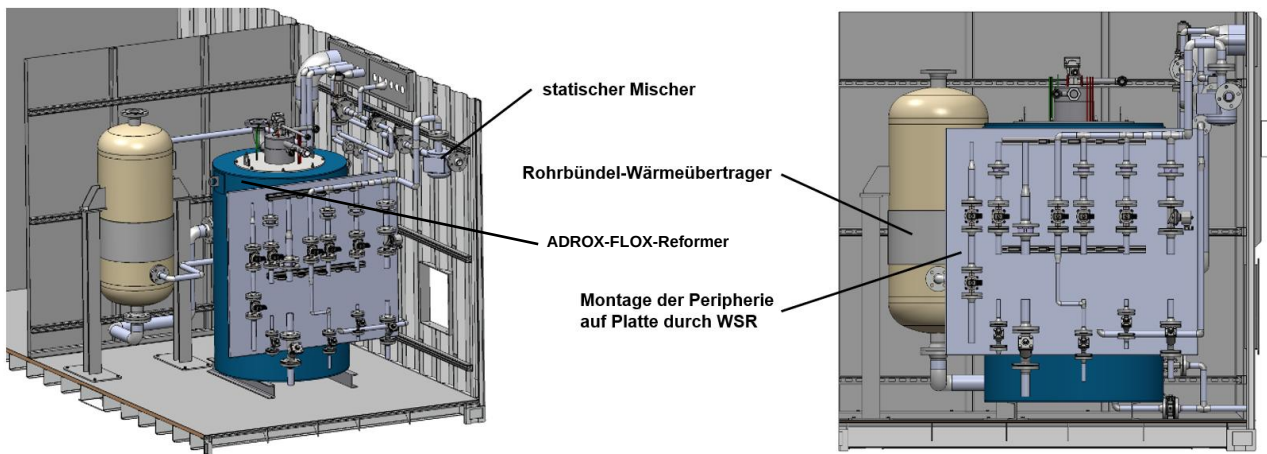


Abbildung 5.11: Anordnung des ADROX-FLOX-Reformers im 20-Fuß-Container

5.5 AP 5: Wärmeübertrager Konzeptionierung, Fertigung (DBI, AMS)

5.5.1 AP 5.1: Wärmetechnisches Design und Konstruktion Wärmeübertrager (DBI, AMS)

Basierend auf der thermodynamischen Modellierung des Gesamtsystems wurden die Wärmeübertrager, namentlich der Eduktvorwärmer und der Kühler, konzipiert und ausgelegt. Zunächst wurden die erforderlichen Wärmeübertragungsflächen ermittelt und unter Anwendung verschiedener Wärmeübertragermodelle (wie Rohrbündel- und Plattenwärmeübertrager) berechnet. Die Berechnungen ermöglichten die Bestimmung der Anzahl der Rohre sowie der Abstände innerhalb des Wärmeübertragers, wobei die maximal zulässigen Druckverluste berücksichtigt wurden.

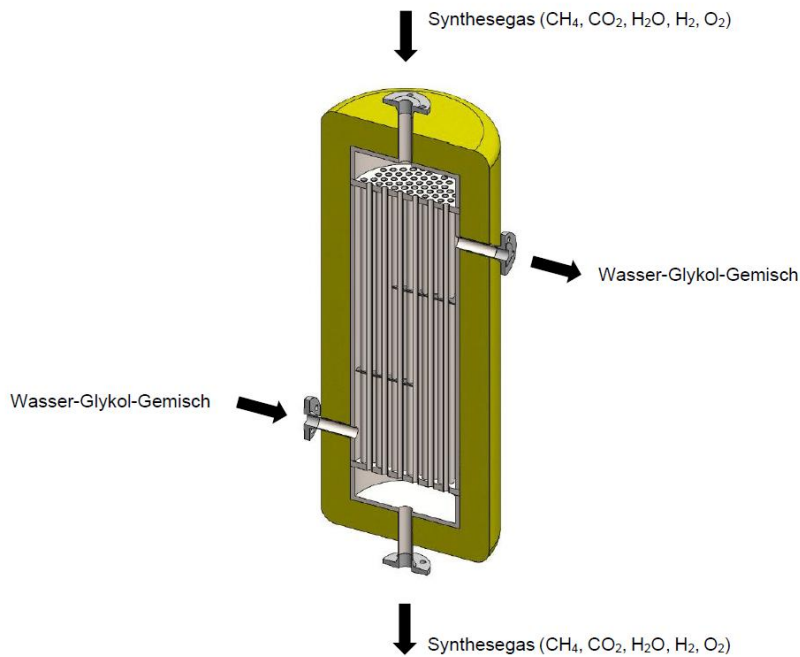


Abbildung 5.12: Überblick zum Konzept des Rohrbündelwärmeübertragers

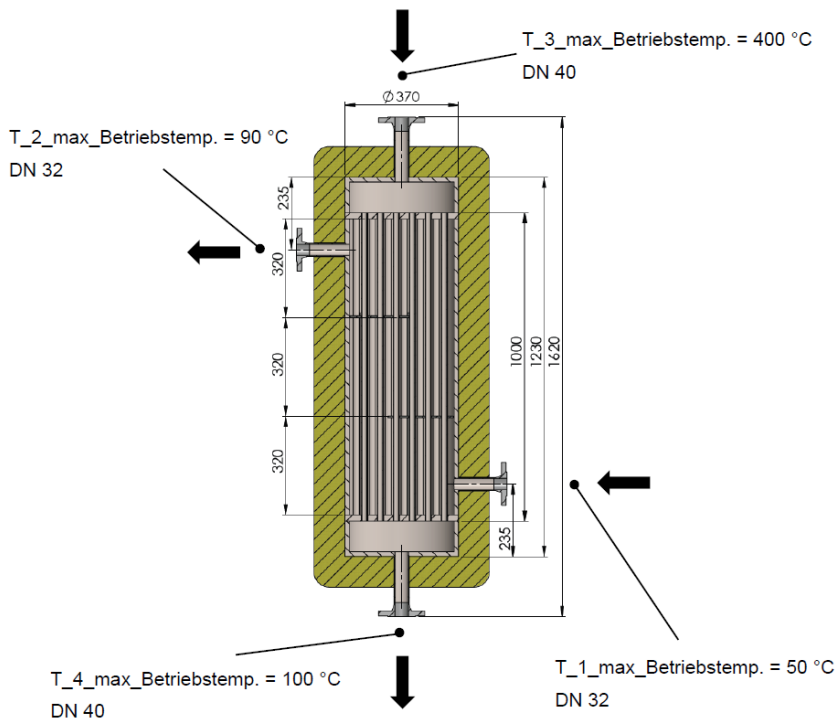


Abbildung 5.13: Max. Betriebstemperaturen, - drücke und Nennweiten

Die Analyse ergab, dass die Integration des Eduktvorwärmers direkt in den ADROX-FLOX-Reaktor die energetisch effizienteste Lösung darstellt. Für den Kühler wurde der Rohrbündelwärmetauscher als optimale Lösung identifiziert. Das Konzept für den Kühler in Form eines Rohrbündel-Wärmetauschers ist nachfolgend beschrieben.

Randbedingungen für das Rohrbündel:

- Rohrinnendurchmesser: 16 mm
- Rohraußendurchmesser: 20 mm
- Rohrlänge: 1 000 mm
- Anzahl der Rohre: 96
- Dreiecksteilung: 32 mm (entsprechend $1,6 \times$ Rohraußendurchmesser)
- Mantelinnendurchmesser: 340 mm
- Mantelaußendurchmesser: 370 mm
- Umlenkbleche: 2
- Sicherheitsfaktor: 16,08 %
- Kompensator im Mantel erforderlich
- Prallblech am Rohrbündeleintritt erforderlich

Designparameter:

- Designdruck: < 500 mbar
- Designtemperatur: 450 °C

Unter Berücksichtigung relevanter Normen und Regelwerke erstellte AMS auf Grundlage dieses Konzepts die detaillierte Ausführungsplanung.

5.6 AP 6: (Pre-) Anlagenengineering (DBI, WS, AMS)

5.6.1 AP 6.1: Auslegung Hilfsaggregate (DBI, WS, AMS)

Im Rahmen der Auslegung der Hilfsaggregate wurde eine umfassende Analyse der thermodynamischen Parameter durchgeführt, die als Grundlage für die Dimensionierung und Spezifikation der erforderlichen Komponenten diente. Ziel war es, alle relevanten Betriebsbedingungen zu erfassen, um eine effiziente und zuverlässige Funktion der Anlage sicherzustellen.

Zunächst wurden die Leistungsbedarfe der einzelnen Komponenten ermittelt, um die Energieversorgung für Pumpen, Verdichter und weitere Aggregate optimal auszulegen. Parallel dazu erfolgte die Berechnung der Durchflussmengen, um sicherzustellen, dass alle Stoffströme innerhalb der Anlage den Prozessanforderungen entsprechen. Ein wesentlicher Aspekt war auch die Bestimmung der Kv-Werte für die Ventiltechnik, die die Auslegung geeigneter Regel- und Absperrventile ermöglichten. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Quantifizierung der Produktgasmengen und Kondensatmengen, um eine präzise Abstimmung mit nachfolgenden Verfahrensstufen zu gewährleisten. Diese Daten sind essenziell für die richtige Auswahl der nachgeschalteten Apparate, insbesondere in Bezug

Das R&I umfasst sieben zentrale Teilbereiche, die für den Betrieb der Anlage essenziell sind:

1. Entschwefelung des Eduktgases
2. Lagerung der Gasflaschen
3. Gasversorgungssystem
4. ADROX-FLOX-Reformer
5. Kühlung und Wärmerückgewinnung
6. Synthesegasverwertung
7. Containerbelüftung und Sicherheitssysteme

Das im Reformer umzusetzende Verfahren basiert auf der Trockenreformierung von Biogas. Die Prozessführung sieht vor, dass Biogas zunächst im Verhältnis 50:50 mit Kohlendioxid vermischt wird, bevor es mit Sauerstoff versetzt und in einem Vorwärmer auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht wird. Um eine Beeinträchtigung der nachfolgenden katalytischen Prozesse durch Schwefelverbindungen zu vermeiden, erfolgt zuvor eine Entschwefelung des Biogases (Erdgas) mittels eines Adsorptionsverfahrens auf Aktivkohlebasis. Nach der Entfernung der Schwefelverbindungen wird das aufbereitete Gasgemisch mit Kohlendioxid verdünnt und direkt vor dem Eintritt in den ADROX-FLOX-Reformer mit Sauerstoff angereichert. Die Vorwärmung des Edukts erfolgt innerhalb eines speziell integrierten Wärmeübertragers, der sich im Reformermodule befindet. Im ADROX-FLOX-Reformer wird das vorgewärmte Gasgemisch zunächst im FLOX-Brenner oxidativ vorbehandelt und anschließend über zwei katalytische Stufen geführt. In diesen Stufen erfolgt die eigentliche Trockenreformierung, bei der durch die katalytische Umsetzung ein wasserstoffreiches Synthesegas erzeugt wird. Das entstehende Synthesegas wird daraufhin über einen Rohrbündelwärmetauscher kontrolliert abgekühlt, um die thermische Energie für nachgeschaltete Prozesse nutzbar zu machen und eine gezielte Temperaturabsenkung für die weitere Gasverarbeitung zu ermöglichen. Im abschließenden Verfahrensschritt wird das Synthesegas über eine Mehrstoffackel verbrannt. Hierbei werden die relevanten Abgasströme erfasst und hinsichtlich einer potenziellen Weiterverwertung in einem nachfolgenden Methanol-Syntheseprozess untersucht.

Das erstellte R&I-Fließbild bildet sämtliche prozesstechnischen Zusammenhänge, Stoffströme sowie die Positionierung der technischen Komponenten in der Anlage ab. Es enthält detaillierte Informationen zu:

- den eingesetzten Apparaten, Armaturen und Instrumenten,
- den Regelkreisen der Anlage, bspw. für die Kühlkreislaufpumpe und die Rückkühlanlage,
- den vorgesehenen Sicherheitsabschaltungen, um den bestimmungsgemäßen Betrieb und die Einhaltung sicherheitstechnischer Anforderungen zu gewährleisten.

Darüber hinaus enthält das R&I-Fließbild eine technische Spezifikation der Systemkomponenten, einschließlich:

- Auslegungs- und Betriebstemperaturen,
- maximal zulässiger Drücke,
- mechanischer und elektrischer Anschlussdaten und
- Positionierungs- und Installationshinweise zur Sicherstellung einer optimalen Anlagenauslegung.

Diese technische Dokumentation dient nicht nur als Planungsinstrument, sondern bildet auch eine essenzielle Grundlage für die spätere Detailkonstruktion, die Beschaffung der erforderlichen Bauteile sowie die koordinierte Zusammenarbeit mit den Projektpartnern. Sie fungiert als Pflichtenheft, das präzise Vorgaben für die Fertigung, Montage und Inbetriebnahme der Anlage definiert.

5.6.3 AP 6.3: HAZOP, R&I-HAZOP-Anpassung (Instrumentierung Betr.Sich) (DBI, WS, AMS)

Im Anschluss an die Erstellung des Rohrleitungs- und Instrumentenfließbildes (R&I-Fließbild) im Rahmen von Arbeitspaket 6.2 wurde eine umfassende sicherheitstechnische Bewertung des Gesamtsystems durchgeführt. Ziel dieser Analyse war es, potenzielle Gefahrenquellen zu identifizieren, betriebliche Risiken zu bewerten und geeignete Gegenmaßnahmen zur Erhöhung der Anlagen- und Betriebssicherheit zu definieren. Zur systematischen Identifikation und Bewertung potenzieller Gefährdungen wurde die international etablierte HAZOP-Methodik (Hazard and Operability Analysis) angewandt. Diese Methode dient der strukturierten Untersuchung von Prozessen und Anlagen hinsichtlich möglicher Betriebsabweichungen und deren sicherheitsrelevanter Auswirkungen. Im deutschen Sprachraum wird die HAZOP-Analyse häufig als PAAG-Methode bezeichnet, die sich durch eine systematische Prognose von Betriebsabweichungen, die Ermittlung zugrundeliegender Ursachen, die Abschätzung der Folgen sowie die Definition geeigneter Gegenmaßnahmen auszeichnet.

Die HAZOP-Analyse wurde in einem interdisziplinären Expertenworkshop durchgeführt, an dem Fachkräfte aus den Bereichen Verfahrenstechnik, Sicherheitsingenieurwesen, Instrumentierung und Anlagenbau beteiligt waren. Die Bewertung erfolgte auf Basis des zuvor erstellten R&I-Fließbildes, wobei jeder Prozessabschnitt detailliert hinsichtlich möglicher Abweichungen vom regulären Betrieb analysiert wurde. Die Untersuchung umfasste unter anderem die folgenden sicherheitsrelevanten Aspekte:

- Identifikation potenzieller Abweichungen vom Normalbetrieb, wie beispielsweise Über- oder Unterdruck, Temperaturüberschreitungen, Durchflussstörungen oder unerwartete chemische Reaktionen,

- Ermittlung der Ursachen dieser Abweichungen, etwa durch technische Fehlfunktionen, Verschleiß, Fehlbedienung oder äußere Einflüsse,
- Bewertung der möglichen Auswirkungen, insbesondere hinsichtlich der Betriebssicherheit, des Umweltschutzes und der Prozessstabilität und
- Ableitung von Gegenmaßnahmen zur Risikominimierung, einschließlich technischer, organisatorischer und regelungstechnischer Lösungen.

Im Rahmen der Analyse wurden sämtliche sicherheitskritischen Komponenten der Anlage überprüft und bewertet. Hierzu gehörten insbesondere sicherheitsrelevante Prozessparameter, Regelkreise, Notabschaltmechanismen sowie Druckentlastungssysteme. Die gewonnenen Erkenntnisse flossen direkt in die Überarbeitung des R&I-Fließbildes ein, um eine optimierte Betriebssicherheit zu gewährleisten. Die sicherheitstechnische Bewertung führte zu mehreren gezielten Anpassungen im Anlagendesign. Eine der wesentlichen Änderungen betraf die Ergänzung eines Sicherheitsventils zur Drucküberwachung in kritischen Prozessabschnitten, um eine unzulässige Druckerhöhung zu verhindern. Diese Maßnahme stellt sicher, dass das System im Fall einer Betriebsstörung automatisch entlastet wird, wodurch mechanische Schäden an Komponenten und potenzielle Sicherheitsrisiken vermieden werden. Darüber hinaus wurden die Sensorik und Instrumentierung erweitert, um eine präzisere Überwachung der Prozessparameter zu ermöglichen. Die Installation zusätzlicher Temperatur- und Drucksensoren erlaubt eine frühzeitige Erkennung von Abweichungen und gewährleistet eine automatisierte Reaktion durch die Steuerungstechnik. Gleichzeitig wurden die bestehenden Regelkreise angepasst, um eine stabilere Prozessführung und eine höhere Betriebssicherheit zu erreichen. Ein weiterer essenzieller Aspekt der Optimierung war die Implementierung eines Fail-Safe-Mechanismus für kritische Anlagenteile. Dies umfasst redundante Notabschaltvorrichtungen und sicherheitsgerichtete Steuerungssysteme, die im Falle eines Systemfehlers einen sicheren Betriebszustand herbeiführen. Besondere Berücksichtigung fand zudem die Anpassung der Kühlkreisläufe, um eine ausreichende Temperaturkontrolle zu gewährleisten und thermische Belastungen der Komponenten zu reduzieren. Das überarbeitete R&I-Fließbild, das sämtliche sicherheitstechnischen Optimierungen enthält, wurde im Anschluss dokumentiert und bildet die Grundlage für die nachfolgenden Arbeitspakete. Die notwendigen sicherheitstechnischen Anpassungen wurden mit den beteiligten Projektpartnern abgestimmt und zur weiteren Implementierung freigegeben.

Die im Rahmen der HAZOP-Analyse durchgeführten Maßnahmen haben maßgeblich zur Sicherheitsoptimierung des Gesamtsystems beigetragen. Durch die systematische Identifikation von Gefährdungspotenzialen und die Implementierung gezielter Gegenmaßnahmen konnte das Betriebsrisiko signifikant reduziert werden. Gleichzeitig wurde die Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Anlage erhöht, wodurch eine langfristig stabile und sichere Prozessführung sichergestellt wird.

5.6.4 AP 6.4: Planung 3D-Anlage/Stromlauf/Skid/Rohrleitung (DBI, WS, AMS)

Im Projekt wurde die detaillierte Planung der 3D-Anlage, des elektrischen Stromlaufplans, der Skid-Konstruktion sowie der Rohrleitungsführung abgeschlossen. Diese Planungsarbeiten sind essenziell für die spätere Fertigung und Integration der Anlage in den 20-Fuß-Container und gewährleisten eine effiziente Montage, eine optimierte Wartungsfreundlichkeit sowie eine sichere und fehlerfreie Inbetriebnahme.

Der elektrische Stromlaufplan wurde auf Basis des in Arbeitspaket 6.2 erstellten R&I-Fließbildes (P&ID) und der in Arbeitspaket 6.3 durchgeführten HAZOP-Analyse entwickelt. Die Planung umfasst die vollständige elektrotechnische Verschaltung der Aktoren, Sensoren und Steuerungssysteme, die zur sicheren und präzisen Regelung der Prozessanlage erforderlich sind.

Der Stromlaufplan enthält detaillierte Informationen zu:

- Anschluss der Aktoren und Sensoren, einschließlich Durchfluss-, Druck- und Temperatursensoren sowie Stellventile und Pumpen,
- Signalkabelverbindungen, die zur Übertragung von Mess- und Steuersignalen zwischen den verschiedenen Systemkomponenten genutzt werden,
- Spannungsversorgung und Schaltschränke, um eine stabile und sichere Energieversorgung für die gesamte Anlage zu gewährleisten und
- Sicherheits- und Notabschaltungssysteme, die auf Basis der HAZOP-Analyse implementiert wurden, um den sicheren Betrieb der Anlage zu garantieren.

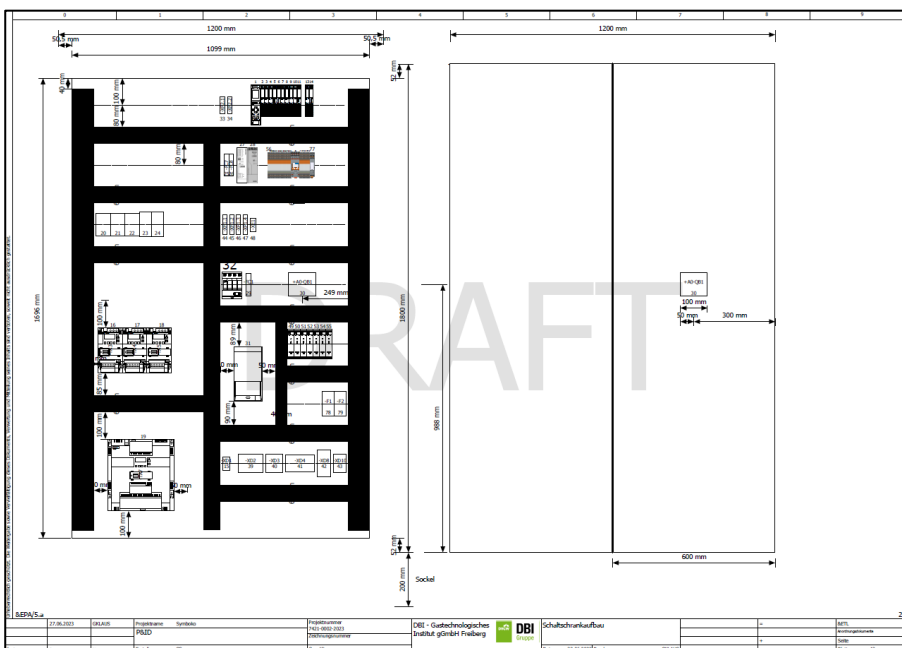


Abbildung 5.15: Geplanter Aufbau des Schaltschranks

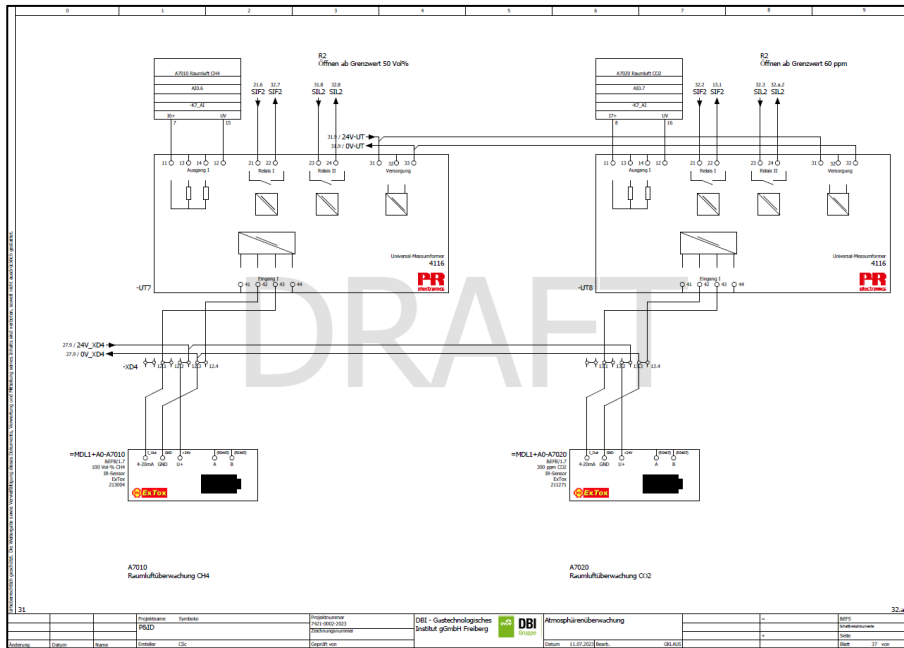


Abbildung 5.16: Auszug aus Stromlaufplan (Beispiel: Anschluss der ExTox-Gassensoren)

Die Ursache-Wirkungs-Liste (Cause & Effect Matrix) wurde ebenfalls in die Planung integriert. Diese Liste definiert die logischen Verknüpfungen zwischen den Prozesssignalen und Steuerbefehlen und dient als Grundlage für die SPS-Programmierung und die Implementierung der Automatisierungsstrategie.

Parallel zur elektrischen Planung wurde die 3D-Konstruktion der Gesamtanlage weiterentwickelt. In dieser Phase wurden sämtliche Anlagenteile, Rohrleitungen und Skid-Module in einem digitalen Modell visualisiert und optimiert. Die 3D-Planung ermöglichte eine frühzeitige Erkennung und Behebung potenzieller Kollisionen oder Platzprobleme im Containerlayout.

Ein besonderer Fokus lag auf der Skid-Konstruktion. Die gesamte Anlage wurde modular aufgebaut, wobei zentrale Komponenten wie der ADROX-FLOX-Reformer, die Wärmeübertrager und die Pumpen auf separaten Skid-Modulen vormontiert werden. Diese Vorgehensweise bietet folgende Vorteile:

- Reduzierung der Montagezeit, da die Module vorkonfektioniert und getestet werden können
- erhöhte Flexibilität und Skalierbarkeit, da einzelne Module einfach ausgetauscht oder erweitert werden können
- verbesserte Wartungsfreundlichkeit, da kritische Komponenten leichter zugänglich sind

Die 3D-Modelle wurden so gestaltet, dass sie eine optimale Raumausnutzung im 20-Fuß-Container ermöglichen und gleichzeitig alle sicherheitsrelevanten Mindestabstände einhalten.

Die Planung der Rohrleitungsführung wurde auf Basis der thermodynamischen und

strömungstechnischen Berechnungen vorgenommen. Die Positionierung der Rohrleitungen erfolgte unter Berücksichtigung von:

- Druck- und Temperaturanforderungen, um Materialspannungen und thermische Belastungen zu minimieren
- Strömungsoptimierung, um Druckverluste zu reduzieren und eine effiziente Medienführung zu gewährleisten
- Sicherheitsaspekten, insbesondere hinsichtlich der Anordnung von Absperrventilen, Sicherheitsventilen und Entlüftungseinrichtungen
- Montage- und Wartungsfreundlichkeit, um den Austausch und die Instandhaltung von Rohrleitungskomponenten zu erleichtern

Besonders herausfordernd war die Integration der Rohrleitungen in die beengten Platzverhältnisse des Containers, weshalb im Planungsprozess verschiedene Layouts simuliert und hinsichtlich ihrer Effizienz bewertet wurden.

Mit Abschluss der 3D-Planung, des Stromlaufplans sowie der Skid- und Rohrleitungsführung wurde eine wesentliche Voraussetzung für die nachfolgende Fertigung und Montage geschaffen. Die dokumentierten Planungsunterlagen dienen als Grundlage für:

- die Beschaffung der elektrotechnischen Komponenten, Schaltschränke und Kabeltrassen,
- die mechanische Fertigung der Skid-Module und Rohrleitungselemente und
- die Implementierung der Steuerungssoftware auf Basis der Ursache-Wirkungs-Matrix.

Durch den modularen Aufbau der Skids und die detaillierte 3D-Planung konnte sichergestellt werden, dass die Installation und Inbetriebnahme der Anlage effizient und fehlerfrei durchgeführt werden kann.

5.7 AP 7: Detailengineering und Vorbereitung Anlagenbau (WS, AMS)

5.7.1 AP 7.2: Auslegung Instrumentierung/Zusatzinstrumentierung/Dämmung/Module/Rohrleitungen (DBI, WS)

Das Arbeitspaket befasst sich mit der detaillierten Auslegung der Instrumentierung, Zusatzinstrumentierung, Dämmung, Module und Rohrleitungen für die Versuchsanlage. Im Rahmen dieses Pakets wurde eine präzise Planung und Auswahl der erforderlichen Komponenten durchgeführt, um die Effizienz und Sicherheit des gesamten Systems zu gewährleisten.

Die Instrumentierung umfasst die Mess- und Regeltechnik zur Überwachung und Steuerung der

Prozessparameter. Dies umfasst unter anderem Druck-, Temperatur- und Durchflussmessgeräte, die in verschiedenen Bereichen der Anlage installiert wurden. Zusätzlich wurde eine spezialisierte Zusatzinstrumentierung integriert, um spezifische Prozessanforderungen zu erfüllen und eine präzise Kontrolle über die Umwandlungsprozesse zu ermöglichen. Diese Instrumente sind in der Lage, sowohl standardisierte als auch komplexe Messungen zu liefern, die für die Optimierung des Prozesses von entscheidender Bedeutung sind. Für die Gewährleistung einer effizienten Wärmebehandlung und der Minimierung von Wärmeverlusten wurden alle relevanten Rohrleitungen und Anlagenteile sorgfältig gedämmt. Die Auswahl der Dämmmaterialien erfolgte unter Berücksichtigung der thermischen Anforderungen sowie der mechanischen Belastbarkeit, um den bestmöglichen Kompromiss zwischen Effizienz und Nachhaltigkeit zu erzielen. Insbesondere bei hochtemperaturführenden Leitungen und Reaktoren wurde auf eine effiziente Isolierung geachtet, um den Energieverbrauch zu minimieren und die Prozessstabilität zu maximieren. Die Auslegung der Module und Rohrleitungen erfolgte auf Basis von umfassenden Berechnungen und Simulationen, um eine optimale Anordnung und Verknüpfung der verschiedenen Systemkomponenten zu erreichen. Bei der Auswahl der Rohrleitungen wurde auf Materialqualität und Korrosionsbeständigkeit geachtet, um eine hohe Lebensdauer und geringe Wartungskosten zu gewährleisten. Die Rohrleitungssysteme wurden so konzipiert, dass sie den erforderlichen Fließraten und Drücken unter allen Betriebsbedingungen standhalten. Das Zusammenspiel der verschiedenen Module und Rohrleitungen wurde detailliert geplant, um eine effektive Verbindung zwischen den einzelnen Systembereichen sicherzustellen und einen reibungslosen Betrieb zu garantieren. Besonderes Augenmerk wurde auf die Minimierung von Druckverlusten und die Optimierung des Materialeinsatzes gelegt, um sowohl Kosten zu sparen als auch die Betriebskosten langfristig zu senken.

Die Auslegung der Instrumentierung, Zusatzinstrumentierung, Dämmung, Module und Rohrleitungen bildet einen wesentlichen Bestandteil des gesamten Projektaufbaus. Durch eine präzise Planung und Auswahl der Komponenten wurde sichergestellt, dass die Versuchsanlage effizient, zuverlässig und nachhaltig betrieben werden kann. Alle Maßnahmen tragen dazu bei, die Betriebsziele zu erreichen und gleichzeitig die Betriebskosten zu optimieren.

5.8 AP 8: Anlagenaufbau (DBI, AMS)

5.8.1 AP 8.1: Containerintegration Module, Skid/Verrohrung/Instrumentierung/Dämmung/Verkabelung (DBI, AMS)

Im Rahmen des Projekts wurde die vollständige Integration des Containers unter Berücksichtigung sämtlicher relevanter Anlagenteile geplant und erfolgreich umgesetzt. Dies umfasste die mechanische Montage der Skid-Module, die Installation der Rohrleitungen und Instrumentierung, die

Planung und Umsetzung des Verkabelungskonzepts sowie die thermische Isolierung der entsprechenden Anlagenteile. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeiten war die Entwicklung und Implementierung eines umfassenden Lüftungskonzepts, welches auf die Vermeidung einer explosionsfähigen Atmosphäre innerhalb des Containers abzielt.

Das Lüftungskonzept für den Container wurde so entwickelt, dass er in drei separate Funktionsbereiche unterteilt wird, um die Sicherheitsanforderungen zu erfüllen und das Entweichen von gefährlichen Gasen zu verhindern:

- Gasvorbehandlung
- Schaltzentrale
- Synthesegaserzeugung

Die jeweiligen Bereiche des Containers wurden luftdicht voneinander getrennt, um die unkontrollierte Ausbreitung von Gasen zu verhindern und gezielt spezifische Sicherheitsmaßnahmen umzusetzen. Der Bereich der Gasvorbehandlung wurde mit perforierten Lüftungsgittern in den Türen ausgestattet, die eine natürliche Konvektion der Luft ermöglichen. Diese Konstruktion gewährleistet einen kontinuierlichen Luftaustausch zwischen dem Bereich und der Umgebung und verhindert damit die Bildung gefährlicher Gasansammlungen. Die Schaltzentrale, in der die elektrischen Steuerungskomponenten untergebracht sind, wurde gasdicht versiegelt. Diese Isolation stellt sicher, dass keine brennbaren Gase in den Bereich eindringen und so das Risiko von Explosionen reduziert wird. Aufgrund der Dichtheit des Bereiches wurde auf eine zusätzliche Belüftung verzichtet. Der Bereich der Synthesegaserzeugung stellt das größte Risiko dar, da hier mit der Möglichkeit von Leckagen und Gasfreisetzungen gerechnet werden muss. Um dieser Gefahr entgegenzuwirken, wurde ein aktives Lüftungssystem installiert, das im Falle einer Leckage oder eines unerwarteten Austritts von Gasen eine sofortige Absaugung gewährleistet.

Das Lüftungssystem wurde so konzipiert, dass es eine Mindestluftwechselrate von 5/h aufrechterhält. Um die Funktionstüchtigkeit des Systems zu sichern, sind im Container mehrere Sicherheitsmechanismen integriert. So wurde beispielsweise ein Dachventilator eingebaut, der für die kontinuierliche Absaugung der Luft verantwortlich ist. Zur Überwachung der Luftqualität im Container wurden zwei Gassensoren (Methan und Kohlenmonoxid) installiert, die kontinuierlich die Gaskonzentration überwachen. Sollte eine gefährliche Gaskonzentration festgestellt werden, reagieren die Sensoren automatisch, indem sie die Luftwechselrate über den Dachventilator erhöhen, um die Gaskonzentration zu verringern. Der Dachventilator ist gemäß der ATEX-Klassifizierung IIB+H₂ ausgeführt, was eine sichere Nutzung auch in wasserstoffhaltiger Atmosphäre garantiert. Zur Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktionsweise wurden zwei Strömungswächter im Einlassbereich des Ventilators eingebaut, die sicherstellen, dass die definierten Luftströmungsraten eingehalten werden.

Sollte die Strömung unter einen festgelegten Wert fallen, erfolgt eine Alarmierung und gegebenenfalls eine automatische Abschaltung der Anlage. Im Ansaugstrom des Dachventilators sind zudem Methan- und Kohlenmonoxidsensoren installiert. Der Kohlenmonoxidsensor zeigt zusätzlich eine Quersensitivität auf Wasserstoff und ermöglicht es, auch ansteigende Wasserstoffkonzentrationen frühzeitig zu detektieren. Wird der Grenzwert von 30 ppm überschritten, wird die Luftwechselrate automatisch erhöht, um die Gaskonzentrationen zu senken. Diese Alarmschwelle liegt deutlich unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG) von Wasserstoff, was eine zusätzliche Sicherheitsreserve darstellt. Falls die Gaskonzentration von Methan oder Kohlenmonoxid weiterhin nicht auf ein sicheres Niveau reduziert werden kann, wird die Anlage in den Sturm Lüftungsmodus versetzt oder es erfolgt ein Anlagenstopp, um die Sicherheit des Systems zu gewährleisten.

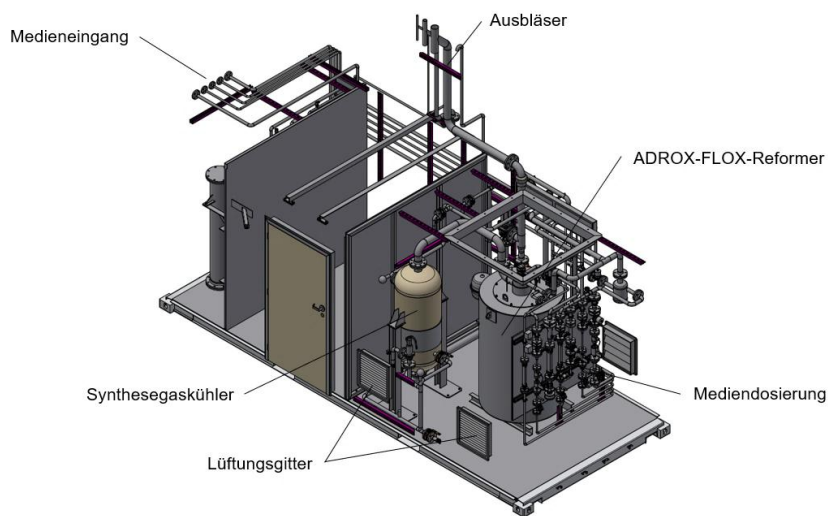


Abbildung 5.17: Anlagenkonzept für den 20-Fuß-Container (Synthesegaserzeugung im Fokus)

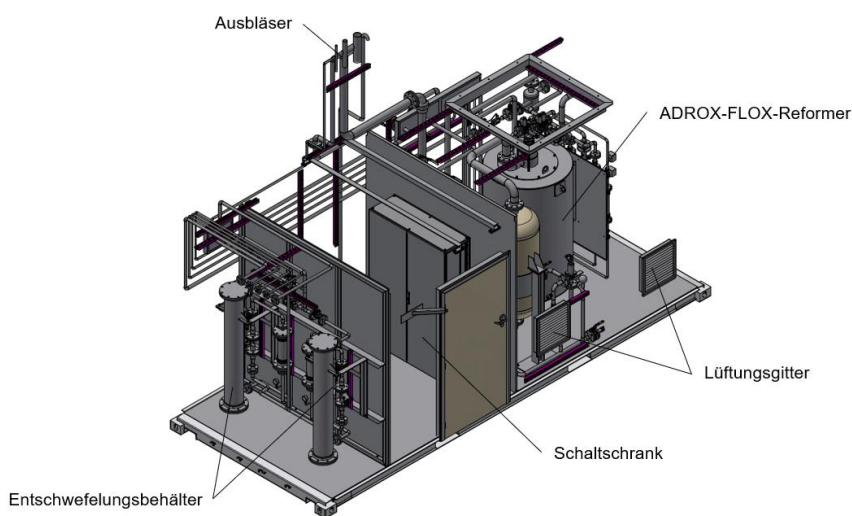


Abbildung 5.18: Anlagenkonzept für den 20-Fuß-Container (Gasvorbehandlung im Fokus)

Die Abbildungen (5.17 bis 5.18) zeigen die Positionen der Zuluftöffnungen, des Dachventilators und die Sicherheitsmechanismen, die zur Detektion und Abführung von Gasleckagen vorgesehen sind. Diese Abbildungen dienen der Veranschaulichung der Sicherheitsvorkehrungen und der lufttechnischen Anordnung im Container. Mit der erfolgreichen Umsetzung der Containerintegration sämtlicher Module, Skid-Bauteile, Rohrleitungen, Instrumentierung, Dämmung und Verkabelung wurde ein bedeutender Meilenstein beim Aufbau der Anlage erreicht. Durch das implementierte Lüftungs- und Sicherheitssystem wird der Betrieb der Anlage unter kontrollierten und sicheren Bedingungen gewährleistet.

5.8.2 AP 8.2: Standortplanung (DBI, AMS)

Im Projektzeitraum wurde der Standort für die Errichtung der Versuchsanlage umfassend vorbereitet. Hierzu erfolgte eine Erweiterung des bestehenden Bauantrags aus einem Vorprojekt, um die Errichtung der Containeranlage zu ermöglichen. Abweichend vom ursprünglichen Projektantrag wurde auf die Errichtung neuer Fundamente verzichtet und stattdessen die bereits vorhandenen Strukturen aus dem Vorprojekt weitergenutzt. Diese Vorgehensweise trug zur Ressourcenschonung sowie zur Optimierung des Bauprozesses bei. Die externe Peripherie, einschließlich der Anbindung an das Gasflaschenlager sowie der Integration der Fackel, wurde in Kooperation mit AMS technisch und logistisch umgesetzt. Diese Maßnahmen stellten eine funktionale und sichere Infrastruktur für den Betrieb der Versuchsanlage sicher.

5.8.3 AP 8.3: Automatisierung Planung/Programmierung (DBI, AMS)

Im Rahmen der Automatisierung des Gesamtsystems wurde insbesondere die Regelung der elektrischen Mess-, Steuer- und Regelungstechnik (EMSR) mittels Sensoren und Aktoren implementiert. Ziel dieses Arbeitspakets war die Entwicklung und Integration einer leistungsfähigen Steuerungseinheit, die eine effiziente und sichere Prozessführung gewährleistet.

Für die Anlagenautomatisierung wurde eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) des Herstellers SIEMENS ausgewählt. Diese ermöglicht eine präzise Steuerung und Überwachung aller relevanten Prozessparameter. Die Hardwarearchitektur der SPS umfasst unter anderem Sicherheitsrelais, wodurch sicherheitskritische Komponenten direkt in die Steuerungslogik eingebunden werden konnten. Dadurch wird eine redundante Absicherung der Anlage gewährleistet. Die SPS übernimmt die zentrale Steuerungs- und Überwachungsfunktion des Systems. Folgende wesentliche Funktionen wurden erfolgreich realisiert:

- Visualisierung: Darstellung des Prozessablaufs über eine benutzerfreundliche Bedienoberfläche

- Regelung: Implementierung von PID-Reglern sowie Zweipunktreglern zur präzisen Steuerung verschiedener Prozessgrößen
- Datenspeicherung: Automatische Speicherung von Betriebsdaten im CSV-Format zur nachträglichen Analyse
- Rechteverwaltung: Zugriffsbeschränkung durch eine definierte Benutzerverwaltung mit passwortgeschützten Anmeldebereichen
- Alarmsystem: Echtzeitüberwachung mit Meldungen sowie automatischer Abschaltung bei Grenzwertüberschreitungen
- Fehlerprotokollierung: Implementierung eines Loggers zur Erfassung und Speicherung von Systemmeldungen und Fehlermeldungen
- Diagnosefunktionen: Integrierte Diagnosewerkzeuge zur Fehlersuche und Optimierung der Prozessabläufe innerhalb der Visualisierung

Zur Darstellung und Interaktion mit den Steuerungsprozessen wurde eine Visualisierung entwickelt, die eine intuitive Bedienung und Überwachung der Anlage ermöglicht. Die Umsetzung erfolgte mit dem Totally Integrated Automation (TIA) Portal, das eine webbasierte Anzeige der Visualisierung auf mehreren Endgeräten unterstützt. Die Benutzeroberfläche wurde für bis zu vier Clients konzipiert, sodass sowohl stationäre Computer als auch mobile Endgeräte wie Tablets genutzt werden können. Durch die Anbindung an das SIEMENS Remote System ist zudem eine Fernüberwachung der Anlage realisiert worden. Dies ermöglicht eine ortsunabhängige Prozesskontrolle sowie eine effiziente Fehleranalyse und Wartung.

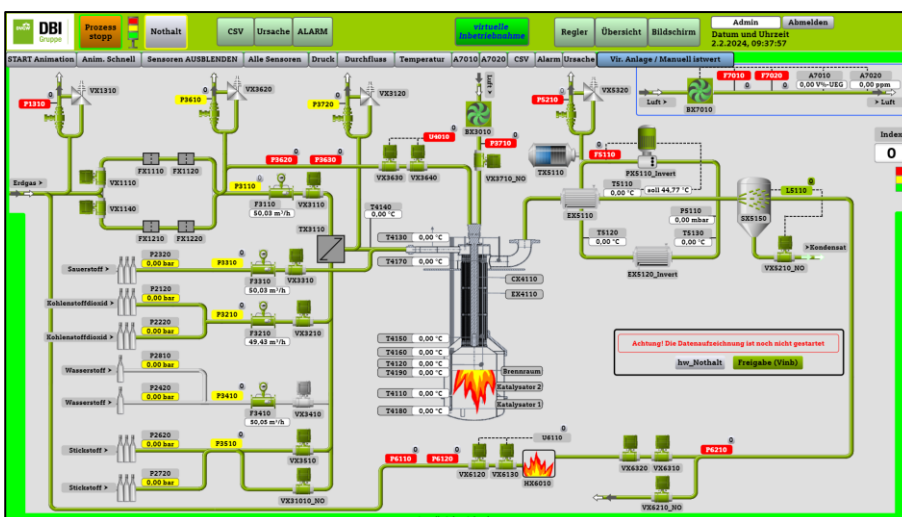


Abbildung 5.19: Auszug aus HMI (Human Machine Interface) der virtuellen Inbetriebnahme

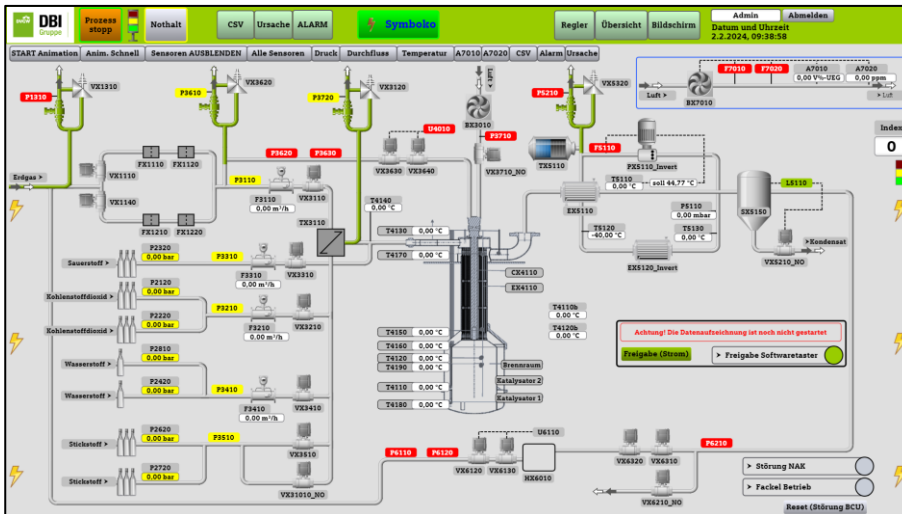


Abbildung 5.20: Auszug aus HMI (reale Anlage)

Die Benutzeroberfläche umfasst interaktive Elemente für Ein- und Ausgaben. Messwerte werden in numerischen Feldern angezeigt, während animierte Symbole oder farbcodierte Schalter den Anlagenstatus visualisieren. Fehlerhafte Sensoren werden durch eine automatische Rotfärbung der zugehörigen Anzeigelemente hervorgehoben, um eine schnelle Identifikation von Störungen zu ermöglichen. Eingabedialoge können durch Anklicken des jeweiligen Elements geöffnet und intuitiv durch Betätigung eines Schließsymbols beendet werden.

Zur Validierung des Systems wurde eine virtuelle Inbetriebnahme durchgeführt, in der alle Sensoren und Aktoren innerhalb einer Simulationsumgebung getestet wurden. Die dabei genutzte Bedienoberfläche ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Nach erfolgreicher Simulation folgte die Implementierung in der realen Anlage, wobei die endgültige Visualisierung und Steuerung gemäß Abbildung 5.20 umgesetzt wurde. Durch diese umfassenden Automatisierungsmaßnahmen konnte eine effiziente, flexible und skalierbare Steuerungslösung entwickelt werden, die eine zuverlässige Betriebsführung und eine verbesserte Prozesssicherheit ermöglicht.

5.8.4 AP 8.4: Standortvorbereitung (DBI, AMS)

Im Rahmen der Standortvorbereitung wurde die Versuchsanlage am Standort Freiberg auf den aus einem Vorprojekt vorhandenen Fundamenten errichtet und an die bestehende Infrastruktur angebunden. Dadurch konnte auf zusätzliche Baumaßnahmen zur Fundamentierung verzichtet und eine effiziente Nutzung der bereits vorhandenen Ressourcen sichergestellt werden.

Ein zentraler Aspekt der Standortvorbereitung war die Gasversorgung der Anlage. Hierfür wurde das Gasflaschenlager eingerichtet und an das System angeschlossen. Das Lager stellt die für den Prozess erforderlichen Edukte – Kohlendioxid, Sauerstoff und Wasserstoff – in geeigneter Form bereit. Abbildung 5.21 veranschaulicht die Errichtung des Gasflaschenlagers auf dem Versuchsgelände.

Um eine sichere und praktikable Handhabung der Gasflaschen zu gewährleisten, wurde zudem ein bestehender Zaun versetzt, wodurch die Zugänglichkeit optimiert werden konnte.



Abbildung 5.21: Gasflaschenlagers auf dem Versuchsgelände der DBI

Nachdem die Installation der Anlagentechnik, einschließlich Sensoren, Aktoren und der Verrohrung, innerhalb des 20-Fuß-Containers durch AMS abgeschlossen war, wurde der Container für den Transport nach Freiberg vorbereitet. Der Transport erfolgte unter Berücksichtigung logistischer und sicherheitstechnischer Anforderungen, um eine unversehrte Anlieferung der hochsensiblen technischen Komponenten zu gewährleisten. Nach dem Eintreffen am Standort wurde der Container mit Hilfe eines Lastkrans präzise auf die vorhandenen Fundamente gesetzt (siehe Abbildung 5.22).



Abbildung 5.22: 20-Fuß-Containers und ADROX-FLOX-Reformer

Durch diese Maßnahmen konnte eine stabile, funktionale und betriebsbereite Infrastruktur für die Versuchsanlage geschaffen werden, die eine sichere und effiziente Durchführung der nachfolgenden Prozessschritte ermöglicht.

5.9 AP 9: Testphase (DBI, WS, LIKAT, AMS)

Die Testphase umfasste mehrere aufeinanderfolgende Arbeitsschritte zur Überprüfung der Funktionalität, Stabilität und Betriebssicherheit der Versuchsanlage. Diese Phase diente dazu, alle Systemkomponenten in ihrer Gesamtheit zu validieren, sicherheitskritische Prozesse zu analysieren und regulatorische Anforderungen zu erfüllen.

Die Vortests sowie die Inbetriebnahme der Anlage konnten erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde die technische Funktionsfähigkeit der Anlage bestätigt, einschließlich der Prozessregelung, der Steuerungssysteme sowie der Peripherieanbindungen. Während dieser Phase wurden auch sicherheitsrelevante Prüfungen vorgenommen, um eine reibungslose Abnahme durch die zuständigen Prüfstellen vorzubereiten. Jedoch traten im weiteren Verlauf ungeplante Herausforderungen bei der sicherheitstechnischen Abnahme nach der Betriebssicherheitsverordnung durch die zuständige Überwachungsstelle (ZÜS) bzw. den TÜV auf. Insbesondere wurden zusätzliche Anpassungen an sicherheitskritischen Komponenten erforderlich, die nicht unmittelbar umgesetzt werden konnten. Dies führte zu Verzögerungen und erforderte mehrere Iterationsschleifen mit den Prüfinstanzen, wodurch sich der ursprünglich geplante Zeitrahmen verschob.

Aufgrund dieser Verzögerungen konnte der geplante Demonstrationsbetrieb (ADROX-Demobetrieb) innerhalb des Projektzeitraums nicht durchgeführt werden. Dennoch lieferten die Testphasen wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der Optimierung von Sicherheitssystemen, der Prozessintegration und der regulatorischen Anforderungen. Diese Erfahrungen werden in die Weiterentwicklung der Technologie sowie die Planung künftiger Demonstrationsprojekte einfließen.

5.9.1 9.1: Vortests (Aufbau Anbindung, Peripherie) (DBI, WS, LIKAT, AMS)

Die Vortests stellten einen essenziellen Arbeitsschritt dar, um die funktionale Integration der Anlagenkomponenten sicherzustellen und das Gesamtsystem für die nachfolgenden Betriebsschritte vorzubereiten. Zunächst wurde die Versuchsanlage erfolgreich an das Gasflaschenlager angeschlossen, wodurch eine durchgängige Versorgung mit den für den Prozess benötigten Gasen – Kohlendioxid (CO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2) – gewährleistet werden konnte.

Zusätzlich wurden alle Peripheriekomponenten auf ihre Funktionsfähigkeit geprüft, darunter:

- Rohrleitungssysteme,
- Ventilsteuerungen,
- Sensorik zur Messung von Druck, Temperatur und Durchflussraten,
- sicherheitskritische Bauteile wie Absperrmechanismen und Notabschaltungen.

Ein zentraler Bestandteil der Vortests war die Durchführung einer Druckprüfung der gesamten Anlage, um die Dichtheit der Rohrleitungen und Prozesskomponenten zu überprüfen. Diese Prüfung verlief erfolgreich und bestätigte die mechanische Integrität des Systems. Mit dem erfolgreichen Abschluss der Vortests wurde eine solide Basis für die anschließende Inbetriebnahme der Anlage geschaffen.

5.9.2 9.2: Inbetriebnahme (DBI, WS, LIKAT, AMS)

Die Inbetriebnahme der Anlage konnte planmäßig erfolgen. Nach Abschluss der Vortests wurde das System schrittweise hochgefahren, wobei die Sensorik, Aktorik und Steuerungstechnik intensiv getestet wurden. Die zuvor implementierten Regelungsalgorithmen (PID- und Zweipunktregler) funktionierten innerhalb der definierten Parameterbereiche stabil. Parallel dazu fanden Abstimmungsgespräche mit der zuständigen Überwachungsstelle (ZÜS) statt, um die Anforderungen an die sicherheitstechnische Abnahme zu finalisieren. Nach erfolgreicher Durchführung der Vortests wurde die Inbetriebnahme der Versuchsanlage schrittweise vorgenommen. Ziel dieses Arbeitsschritts war es, die Gesamtanlage unter realen Betriebsbedingungen zu validieren, die Steuerungs- und Regelungssysteme zu optimieren sowie eine sicherheitstechnische Prüfung als Vorbereitung für die spätere behördliche Abnahme durchzuführen.

Ein wesentlicher Bestandteil der Inbetriebnahme war der Factory Acceptance Test (FAT), bei dem die gesamte Anlage einer umfassenden technischen und funktionalen Prüfung unterzogen wurde.

Im Rahmen des FAT wurden insbesondere folgende Aspekte getestet und optimiert:

- Kalibrierung und Feinjustierung der Sensorik:
 - Alle Sensoren zur Messung von Druck, Temperatur, Durchflussraten und Gaskonzentrationen wurden kalibriert, um eine exakte Datenerfassung zu gewährleisten.
 - Die Sensorwerte wurden gegen Referenzmessungen überprüft und die Signalverarbeitung optimiert, um eine hohe Messgenauigkeit und Stabilität sicherzustellen.
- Überprüfung der Aktorik im Zusammenspiel mit der Steuerungstechnik:
 - Die korrekte Funktion aller Ventile, Pumpen, Stellmotoren und Abspermechanismen wurde getestet.
 - Die Ansteuerung über die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) wurde überprüft und auf mögliche Verzögerungen oder Fehlfunktionen hin analysiert.
- Test der Regelketten und Optimierung der Steuerungsalgorithmen:
 - Die zuvor implementierten PID- und Zweipunktregler wurden unter realen Betriebsbedingungen getestet.
 - Dabei wurde insbesondere überprüft, ob die Regelzeiten, Totzeiten und Stellgrößen

innerhalb der vorgegebenen Toleranzen lagen.

- Die Regelstrecken für Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung wurden simuliert und die Reglerparameter bei Bedarf nachjustiert.
- Durchspielen der Notabschaltungen gemäß Ursache-Wirkungsliste:
 - Alle sicherheitsrelevanten Abschaltmechanismen wurden getestet, indem verschiedene Störszenarien simuliert wurden.
 - Die Notabschaltung bei Druck- oder Temperaturschwankungen wurde überprüft, ebenso wie die automatischen Sicherheitsventile und die Notfallverriegelung kritischer Komponenten.
 - Die Signalketten für Fehlermeldungen und Alarmer wurden auf ihre Funktionstüchtigkeit überprüft, um eine zuverlässige Sicherheitsüberwachung zu gewährleisten.
- Datenaufzeichnung und Visualisierung im TIA-Portal zur Systemüberwachung:
 - Alle relevanten Messwerte wurden in Echtzeit erfasst und über das TIA-Portal visualisiert.
 - Die Prozessverläufe wurden aufgezeichnet, um Abweichungen von den Sollwerten frühzeitig zu erkennen.
 - Das HMI-System (Human-Machine Interface) wurde getestet, um eine intuitive Bedienung und schnelle Fehlerdiagnose zu ermöglichen.

Nach Abschluss dieser umfassenden Tests konnte bestätigt werden, dass alle zuvor implementierten Regelungsmechanismen stabil innerhalb der definierten Parameterbereiche arbeiteten. Parallel zur Inbetriebnahme fanden Abstimmungsgespräche mit der zuständigen Überwachungsstelle (ZÜS) statt. Ziel dieser Gespräche war es, die sicherheitstechnischen Anforderungen final zu klären und die Grundlage für die spätere Abnahme nach Betriebssicherheitsverordnung zu schaffen. Dabei wurden insbesondere Fragen zur Drucksicherheit, Explosionsschutzmaßnahmen und Notfallsteuerung diskutiert, um eine reibungslose Genehmigung im weiteren Projektverlauf sicherzustellen.

5.9.3 9.3: Durchführbarkeitstests (DBI, WS, LIKAT)

Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme wurden umfangreiche Durchführbarkeitstests durchgeführt, um die Systemleistung unter realen Betriebsbedingungen zu evaluieren. Ziel dieser Tests war es, die Prozessstabilität und Effizienz zu überprüfen sowie die Regelungsmechanismen zu optimieren.

Im Fokus der Tests standen insbesondere:

- Regelung der Gasströme: Die Steuerung der Gaszufuhr wurde unter verschiedenen Lastbedingungen getestet, um die optimale Prozessführung zu gewährleisten.

- Temperaturstabilität: Die Temperaturführung innerhalb der Reaktorkammern wurde überwacht und bei Bedarf durch Anpassung der Reglerparameter optimiert.
- Reaktionsführung: Die chemischen Prozesse wurden hinsichtlich ihrer Umsetzungsgrade und Reaktionskinetik analysiert, um mögliche Engpässe oder Optimierungspotenziale zu identifizieren.

Obwohl die Tests grundsätzlich positive Ergebnisse zeigten, ergaben sich während der parallel durchgeführten Prüfungen durch die ZÜS bzw. den TÜV sicherheitstechnische Anpassungserfordernisse. Diese betrafen insbesondere die Drucksicherheit, Explosionsschutzmaßnahmen und die Funktion sicherheitskritischer Komponenten. Um die geforderten sicherheitstechnischen Standards zu erfüllen, wurden die von der ZÜS identifizierten Änderungsanforderungen direkt in den laufenden Testbetrieb integriert. Dies umfasste insbesondere:

- Anpassungen an der Sicherheitssteuerung, um kritische Grenzwerte für Druck und Temperatur noch präziser zu überwachen.
- Nachrüstung zusätzlicher Sicherheitsventile und Abschaltssysteme zur Erhöhung der Anlagensicherheit.
- Optimierung der Notabschaltungsprozesse gemäß der Ursache-Wirkungsliste, um eine noch schnellere Reaktionsfähigkeit im Störfall zu gewährleisten.

Diese notwendigen Änderungen konnten jedoch nicht unmittelbar im ersten Abnahmeverfahren erfüllt werden, sodass mehrere Iterationsschleifen mit den Prüfinstanzen erforderlich waren. Dies führte zu Verzögerungen im weiteren Projektverlauf und hatte letztlich Auswirkungen auf die geplante Demonstrationsphase. Trotz der Verzögerungen boten die Durchführbarkeitstests wertvolle Erkenntnisse für die Weiterentwicklung der Steuerungskonzepte und Sicherheitsarchitektur. Die gewonnenen Daten und Erfahrungen fließen direkt in die Optimierung künftiger Demonstrationsanlagen ein, um vergleichbare Herausforderungen in zukünftigen Projekten frühzeitig zu adressieren.

5.9.4 9.4: ADROX-Demobetrieb (DBI, WS, LIKAT, AMS)

Aufgrund der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Verzögerungen und notwendigen sicherheitsrelevanten Anpassungen konnte der geplante ADROX-Demobetrieb nicht wie vorgesehen durchgeführt werden. Die Abstimmung mit den Prüfinstanzen, insbesondere der ZÜS und dem TÜV, erforderte mehrere Iterationsschleifen, um sämtliche sicherheitstechnischen Anforderungen an die Anlage zu erfüllen.

Im Rahmen der durchgeführten Tests und Prüfverfahren wurden sicherheitskritische Aspekte

identifiziert, die umfangreiche Nachbesserungen erforderten. Dazu gehörten insbesondere:

- Anpassungen an der Sicherheitsarchitektur, um die Einhaltung der Betriebssicherheitsverordnung sicherzustellen,
- Optimierung der Notabschaltungssysteme und deren Validierung mittels Ursache-Wirkung-Analysen,
- Nachkalibrierung und Prüfung der Sensorik zur Verbesserung der Messgenauigkeit und Systemstabilität,
- Überarbeitung der sicherheitstechnischen Dokumentation, um eine konforme Abnahme zu gewährleisten.

Die fortlaufenden Anpassungen und die damit verbundene Verzögerung führten dazu, dass die abschließende Freigabe der Anlage durch die zuständigen Behörden innerhalb des Projektzeitraums nicht mehr rechtzeitig erteilt werden konnte. Damit war eine reguläre Durchführung des ADROX-Demobetriebs nicht mehr möglich. Trotz dieser Einschränkung lieferte der gesamte Test- und Validierungsprozess wertvolle Erkenntnisse, insbesondere hinsichtlich der sicherheitstechnischen Anforderungen an die Integration von Wasserstoffprozessen in bestehende industrielle Infrastrukturen.

Die gewonnenen Erfahrungen fließen unmittelbar in die Weiterentwicklung der Technologie sowie die Planung künftiger Demonstrationsprojekte ein. Insbesondere die Erkenntnisse aus den sicherheitsrelevanten Anpassungen werden dazu beitragen, zukünftige Anlagen bereits in der Planungsphase noch effizienter an geltende Sicherheitsstandards anzupassen, um ähnliche Verzögerungen zu vermeiden. Im Rahmen eines Folgeprojekts soll der Demobetrieb der Anlage finalisiert werden, sodass die Funktionalität des Gesamtsystems unter realen Bedingungen demonstriert werden kann. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit, die nachgeschaltete Synthesegasverdichtung sowie die Methanolerzeugung detailliert zu konzipieren und auszulegen. Dies ermöglicht eine weitergehende Untersuchung der Prozessintegration und eine Optimierung der Umwandlungseffizienz entlang der gesamten Wertschöpfungskette.

6 Vergleich Stand des Vorhabens mit ursprünglicher Planung

Der aktuelle Bearbeitungsstand ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.6: Status der Arbeitspakete im Projektzeitraum 01.08.2021 bis 30.09.2024

Arbeitspaket	Was soll erledigt werden?	Verantwortlicher Partner	Status
1.1 Pflichtenheft - Prozessdefinition	- Analyse der Schnittstellen, Anforderungen der Teilprozesse (u.a. Produktreinheiten, Eingangs- und Ausgangsgrößen, Temperaturen) - Festlegung Prozesskennzahlen, Ableitung verfahrenstechnischer Kennzahlen - Erarbeitung fortlaufendes Pflichtenheft - Erstellung Entwicklungsplan - Koordination (DBI)	DBI, WS, LIKAT, AMS	Abgeschlossen
1.2 Wirtschaftlichkeit - Marktdefinition	- Grenzkostenanalyse gemäß Prozessschema - Marktrecherche Methanol - Zielkostenanalyse hinsichtlich Umrüstung bestehender Biogasanlagen bzw. Potential Neubau im europäischen Markt Ziele: Definition der Zielherstellkosten für Kleinserienfertigung als Grundlage für das Design und Identifikation des Zielmarktes (Biogas-Anlagengröße)	WS	Abgeschlossen
2.1 Katalysatorentwicklung Vorstudien	Literaturrecherche HT-Reformierkatalysatoren, Auswertung literaturbekannter Testergebnisse	LIKAT	Abgeschlossen

	Angebote für kommerzielle Katalysatorbestandteile und -vorstufen, Beschaffung		
2.2 Marktrecherche/Beschaffung HT-Reformierungskatalysatoren	- Erarbeitung der Auslegungsparameter für katalytische endotherme Zone (im Nachgang der exothermen Zone mit den zu entwickelnden Katalysatoren) - Marktrecherche HT-Reformierkatalysatoren, Erarbeitung Anforderungen an Katalysatoren, Angebots-einholung, Vorauswahl der geeigneten Chargen, - Angebotseinholung, Beschaffung	DBI	Abgeschlossen
	Bewertung potenzieller Skalierfaktoren, technische Machbarkeit der Aufskalierung, Beitrag zur Vorauswahl geeigneter Chargen	LIKAT	Abgeschlossen
2.3 Katalysatortest (konv.) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem)	- Erarbeitung Versuchsprogramm [Matrix (T, GHSV, Zusammensetzung)] - Durchführung Katalysatorscreening - Auswertung und Ableitung Benchmarkgrößen (reaktionstechnische Größen, Auslegungsdaten für Reaktor)	DBI	Abgeschlossen
	Unterstützung durch „Design of Experiments“, Definition Verfahrensparameter anhand der Modellierung, Abschätzung Materialbeständigkeiten	LIKAT	Abgeschlossen
2.4 Thermodynamische Modellierung ADROX und	Thermodynamische Modellierung des	DBI	Abgeschlossen

Gesamtsystem (inkl. SYMBOKO II)	ADROX-Reaktors und des Systems unter Nutzung des Softwaretools ChemCAD in Fließbilddarstellung • Ableitung notwendiger Auslegungsparameter für Teilmodule (Wärmeübertrager, Reaktor) • Berücksichtigung Einfluss Methanolsynthese (Recyclströme) • Kohlenstoffuntersuchungen		
2.5 Prozessaufbau (Ableitung aus thdyn. Modell)	• Erarbeitung Prozessaufbau aus thermodynamischer Modellierung, • Festlegung Designgrößen Zusatzmodule Gesamtsystem (Kondensatfallen, Messstellen, ...)	DBI	Abgeschlossen
2.6 Optimierung, Evaluierung innovativer Fertigungsverfahren	• Im Bereich der Fertigung wird eine Evaluierung der schweißtechnisch geeigneten Fertigungsmöglichkeiten unter Berücksichtigung der Werkstoffauswahl erfolgen, u.a. durch Analyse der optimalen Reaktorgeometrie und Umsetzung einer variablen mechanischen 3D-Bearbeitung der Reaktionskammer sowie Untersuchung einsetzbarer Halbzeuge.	AMS	Abgeschlossen
3.1 Katalysatorentwicklung HT-Charge (Labormenge) Step I	• Literaturbasierter Entwicklungsansatz zur Herstellung von Basiskatalysatoren; Modifikationen unter Beachtung literaturbekannter Variationsparameter;	LIKAT	Abgeschlossen

	Einfluss potenzieller Stabilisatoren und Promotoren		
3.2 Katalysatortest (LIKAT) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem) Step I	• Austestung im vordefinierten Parameter-raum und Erstellung von charakteristischen Leistungsparametern • Stabilitätstests unter Stressbedingungen (Lastwechsel, Temperatur, Feedvariationen)	LIKAT	Abgeschlossen
	• Test der durch LIKAT entwickelten Katalysatorcharge I im technischen Maßstab unter semirealen Bedingungen • Ergebnisdarstellung und Benennung zu optimierender Katalysatoreigenschaften für finale Charge in Step II	DBI	Abgeschlossen
3.3 Analyse Kat Step I (nach Gebrauch)	• Charakterisierung gebrauchter Katalysatoren und Vergleich mit frischen Systemen • Korrelation Katalysatorermüdung mit Stressfaktoren und Ableitung notwendiger Weiterentwicklungen für Step II	LIKAT	Abgeschlossen
3.4 Katalysatorentwicklung HAT-Charge (Labor-menge) Step II	• Wissensbasierter Entwicklungsansatz zur Herstellung von Leistungskatalysatoren; • Modifikationen der Variationsparameter zur gezielten Nutzung potenzieller Stabilisatoren und Promotoren	LIKAT	Abgeschlossen
3.5 Katalysatortests (LIKAT) Labor, Benchmarking (Gesamtsystem) Step II	• Austestung im vordefinierten Parameter-raum und Erstellung von	LIKAT	Abgeschlossen

	charakteristischen Leistungsparametern • Stabilitätstests unter Stressbedingungen (Lastwechsel, Temperatur, Feedvariationen)		
	• Test der durch LI-KAT entwickelten (optimierten) Katalysatorcharge II im technischen Maßstab unter semirealen Bedingungen	DBI	Abgeschlossen
3.6 Analyse Kat Step II	• Charakterisierung gebrauchter Katalysatoren und Vergleich mit frischen Systemen • Korrelation Katalysatorermüdung mit Stressfaktoren und Ableitung notwendiger Weiterentwicklungen für Aufskalierung	LIKAT	Abgeschlossen
3.7 finale Charge	• Wissensbasierter Entwicklungsansatz zur Herstellung technischer Katalysator-mengen • Austestung im vordefinierten Parameter-raum und Erstellung von charakteristischen Leistungsparametern • Stabilitätstests unter Stressbedingungen (Lastwechsel, Temperatur, Feedvariationen)	LIKAT	Abgeschlossen
3.8 Kinetische Untersuchungen ADROX	• Messung im vorgegebenen Parameter-raum zur globalkinetischen Bewertung der finalen Charge und zur unterstützten Abschätzung der geeignetsten Betriebsweise	LIKAT	Abgeschlossen

	Begleitende Auswertung		
4.1 Erstellung Simulationsmodelle FLOX	- Eindimensionales Prozessmodell (Vorwärmung – Mischung/Rezirkulation – homogene Reaktion – heterogene Katalyse 3-D Reaktorbasisdesign für CFD-Modell - Ableitung dimensionsloser Kennzahlen zu Beschreibung und Skalierung des Prozesses und des Designs - Ziel: Erarbeitung von Auslegungstools für Design und Skalierung	WS	Abgeschlossen
	- CFD-Simulationsmodell des katalytischen Reaktors mit Berücksichtigung ADROX-Kinetik aus AP3 und Reaktionsfortschrittsvariable - CFD-Simulationsmodell des nicht-katalytischen Reaktorsegmentes mit Literaturkinetik (FLOX) - Ziele: Berechnung von Temperatur und Mischungsfeld (essentiell zur Vermeidung von Hot Spots), Bestimmung von Aufenthaltszeit und Umsatz als Funktion der Betriebsparameter, Bereitstellung von Tool zur Evaluierung und Bewertung von Testergebnissen	DBI	Abgeschlossen
4.2 Auslegung und Design ADROX Reaktor/Edukt-Konditionierer	Konzept zur Integration der Eduktkonditionierer in Reaktordesign und Auslegung des/der Wärmetauscher	WS	Abgeschlossen

	• Konzept für Mischung von Edukten und Oxidator (Premixed oder im FLOX-Reaktionsraum) unter besondere Berücksichtigung von Sauerstoff • Auswahl von Katalysatorsystem (Pellets, Wabe) und Anordnung gemäß der Betriebsparameter, Temperaturstandfestigkeit und gleichförmiger Anströmung zur Vermeidung von hot-spots • Erarbeitung eines An- und Abfahrkonzeptes • Auswahl von Überwachungs- und Regeleinrichtungen (BOP) zum sicheren Betrieb (Reaktionsüberwachung, Über-temperaturabschaltung) • Ziel: Definition von Größe, Bauform, Temperaturen, Isolierung, Schnittstellen und die Instrumentierung für die Konstruktion		
	• Simulationsrechnungen für Detailentwürfe • Erstellung Gesamtmodell in einem iterativen Prozess mit dem Designprozess • Unterstützung mit Parameterstudien und begleitenden Simulationsrechnungen • Support HAZOP, Einstufung Safety Integration Level, Definition Schnittstellen	DBI	Abgeschlossen

	Containerumgebung, -peripherie, Berücksichtigung Methanolreaktor SYMBOKO II)		
4.3 Konstruktion Bau ADROX	• Auswahl Materialien für Reaktor und Isolierung • 3-D Konstruktion und Fertigungszeichnungen • Beauftragung / Einkauf von Komponenten • Zusammenbau	WS	Abgeschlossen
	• Support Containerintegration (Ergonomie, Anordnung im Container bezüglich Wartung, Montage; Berücksichtigung Methanolreaktor SYMBOKO II)	DBI	Abgeschlossen
4.4 Funktionstest ADROX im Labor	• Bau und Vorbereitung Prüfstandsinfrastruktur • Beschaffung von Modellgasen • Funktionstest • Auswertung der Ergebnisse	WS	Abgeschlossen
5.1 Wärmetechnisches Design und Konstruktion Wärmeübertrager	• Prüfung des Vorabdesigns von DBI bezüglich der Normgerechten Umsetzung für die Halbzeuge. • Konstruktion der Apparate nach aktuellen Regelwerken, mit Werkstoffauswahl aufgrund der vorgegebenen Parameter von DBI. • Erstellen von schweißtechnischen Unterlagen, mit Untersuchung einer Machbarkeitsstudie zur schweißtechnischen Fertigungsmöglichkeit. Erstellen neuer	AMS	Abgeschlossen

	Verfahrensprüfungen mit Schweiß- und Arbeitsanweisungen. • Vorprüfung der erstellten Unterlagen durch die notifizierende Stelle (TÜV Süd).		
	• Wärmetechnische Auslegung der Wärmeübertrager HEX_2 und HEX_3, Eruiierung Wärmeübertragerflächen, Anzahl der notwendigen Rohre und Abstände in den WÜ,	DBI	Abgeschlossen
5.2 Fertigung Wärmeübertrager	• Fertigung der Wärmeübertrager nach den aktuellen Regelwerken, mit anschließender Zertifizierung nach DGRL 2014/68/EU. Bei der Fertigung sollen neue innovative Fertigungsverfahren wie das Handlaser-schweißen und eine 3D Fräsbearbeitung mit einer fünf Achs Stabkinematik zum Einsatz kommen.	AMS	Abgeschlossen
6.1 Auslegung Hilfsaggregate	• Bereitstellung relevanter Betriebsparameter des ADROX Reaktors und Abstimmung mit Projektpartnern	WS	Abgeschlossen
	• Eruiierung der thermodynamischen Daten für Hilfsaggregate als Basis für Auslegung und Beschaffung, Bsp.: Leistungsbedarf von Komponenten, Durchflüsse, Kv-Werte für Ventiltechnik, Produktgasmen-gen, -kondensatmen-gen u.a.	DBI	Abgeschlossen

	Unterstützung bei der Auslegung von Apparaten und Komponenten unter Beachtung Randbedingungen Containerintegration	AMS	Abgeschlossen
6.2 R&I-Erstellung	Bereitstellung relevanter Betriebsparameter des ADROX Reaktors und Abstimmung mit Projektpartnern	WS	Abgeschlossen
	- Erstellung R&I-Fließbild - Eruierung der thermodynamischen Daten für Instrumentierung als Basis für Auslegung und Beschaffung, Bsp.: Durchflüsse, Kv-Werte für Ventiltrtechnik, Schutzeinrichtungen, T,p-Messstellen u.a.	DBI	Abgeschlossen
	Unterstützung bei der Auslegung von Apparaten und Komponenten unter Beachtung Randbedingungen Containerintegration	AMS	Abgeschlossen
6.3 HAZOP, R&I-HAZOP-Anpassung (Instrumentierung Betr.Sich)	- Durchführung HAZOP - Integration aus HAZOP resultierender konstruktiver Maßnahmen in Konstruktion ADROX-Reaktor und HEX_1	WS	Abgeschlossen
	- Moderation einer gemeinsamen HAZOP-Analyse für max. mögliche Betriebssicherheit unter Einbindung der Partner - Integration aus HAZOP resultierender technischer Maßnahmen in R&I	DBI	Abgeschlossen

	Unterstützung bei der Auslegung von Apparaten und Komponenten unter Beachtung Randbedingungen Containerintegration	AMS	Abgeschlossen
6.4 Planung 3D-Anlage/Stromlauf/Skid/Rohrleitung	Bereitstellung relevanter Betriebsparameter sowie elektrischer und mechanischer Schnittstellen des ADROX Reaktors und Abstimmung mit Projektpartnern	WS	Abgeschlossen
	Erstellung des Stromlaufplanes und Signalkabelplanung zur Vorabinintegration in Skid	DBI	Abgeschlossen
	Planung der Gesamtanlage in einem 3D Modell, statische Auslegung der Rohrleitungen unter Berücksichtigung der Wärmespannungen welche aus den Wärmedehnungen resultieren. Festlegen der Materialauswahl für die Rohrleitungen mit Hinblick auf die Temperaturen sowie der Verfügbarkeit auf dem Markt.	AMS	Abgeschlossen
7.1 Containerumbau (Boden, Lüfter, Berstklappe)	Bereitstellung relevanter Betriebsparameter des ADROX Reaktors	WS	Abgeschlossen
	der Container wird gemäß des entwickelten Anlagenkonzeptes umgebaut, hier werden zur Verbesserung der statischen Eigenschaften Träger und Halterungen für die Anlagenkomponenten entwickelt und montiert. Im Hinblick auf die	AMS	Abgeschlossen

	technische Sicherheit, dass entwickelte Lüftungskonzept mittels Klappen umgesetzt, damit der Container gegen eventuell auftretenden inneren Überdruck abgesichert werden kann, wird eine Berstklappe installiert.		
7.2 Auslegung Instrumentierung/Zusatzinstrumentierung/Dämmung/Module/Rohrleitungen	• Unterstützung hinsichtlich Auswahl von Hochtemperaturkomponenten (Isolierung, Rohrmaterialien) • Unterstützung bei der Auswahl von Komponenten der Instrumentierung (Flow-meter, Gebläse, Temperatur-, Drucksensoren, etc.)	WS	Abgeschlossen
	• AMS prüft die Machbarkeit gemäß der aktuellen Normen wie der EN 13480.	AMS	Abgeschlossen
8.1 Containerintegration Module, Skid/Verrichtung/Instrumentierung/Dämmung/Verkabelung	• Aufbau des Containers und Installation aller Komponenten. • Nach Erfolgreicher Fertigstellung muss die Gesamtanlage von der notifizierenden Stelle (TÜV Süd) noch geprüft und abgenommen werden.	AMS	Abgeschlossen
	• Support und Auslegung Belüftungskonzept Container, Definition bzw. Positionierung Lüftungstechnik und Zuluftlösungen • Support Auslegung Dämmung für Module und Rohrleitungen	DBI	Abgeschlossen
8.2 Standortplanung	• Unterstützung bei der Planung.	AMS	Abgeschlossen

	• Genehmigungsplanung Container, Bauantrag und Belange bezüglich BIm-SchV u.a. • Planung externe Peripherie, Fundamentierung, bauliche Maßnahmen, Anfertigung Zeichnungen	DBI	Abgeschlossen
8.3 Automatisierung Planung/Programmierung	• Unterstützung bei der Planung.	AMS	Abgeschlossen
	• Automatisierung des Gesamtsystems, Implementierung ProgrammROUTINEN • Einbindung EMSR-technik • Erstellung Not-Aus, -halt Kriterien und Einbindung	DBI	Abgeschlossen
8.4 Standortvorbereitung	• Unterstützung bei der Planung.	AMS	Abgeschlossen
	• Initiierung und Überwachung sämtlicher Maßnahmen zur Anbindung/Aufstellung des Systems (baulich, Gase, Elektro) • Verantwortlichkeit für Transport und Hebearbeiten Container	DBI	Abgeschlossen
9.1 Vortests (Aufbau Anbindung, Peripherie)	• Finale Aufstellung des Systems und Anbindung der vorbereiteten Infrastruktur • Gewährleistung/Realisierung der Betriebssicherheit für Bedienpersonal und Dritte (Zugang Anlage, Absperrmaßnahmen)	DBI	Abgeschlossen
	• Unterstützung und Austausch von Voruntersuchungen / Ergebnissen aus AP 4	WS	Abgeschlossen
	• Beratung zur Aufskalierung; Abgleich	LIKAT	Abgeschlossen

	LIKAT-Teststand vs. DBI-Anlage		
	Unterstützung bei der Planung	AMS	Abgeschlossen
9.2 Inbetriebnahme	- Realisierung/Initialisierung der Abnahme durch eine ZÜS - Aktivierung Lüftungskonzept Container - Prüfung Abschaltmaßnahmen - Inbetriebnahme	DBI	Abgeschlossen
	Unterstützung und Austausch von Voruntersuchungen / Ergebnissen aus AP 4	WS	Abgeschlossen
	Beratung Anfahrparameter, Katalysatorbefüllung, Materialhandling vor Ort	LIKAT	Abgeschlossen
	Beratung zum Anfahrvorgang der Komponenten	AMS	Abgeschlossen
9.3 Durchführbarkeits-tests	- Auf Inbetriebnahme folgende Evaluierung der Funktion der einzelnen Prozessstrecken, - Durchführung vorgegebener Temperaturrampen - Evaluierung notwendiger Durchflussraten - Anpassungsmaßnahmen für ADROX-Testbetrieb	DBI	Abgeschlossen
	Unterstützung und Austausch von Voruntersuchungen / Ergebnissen aus AP 4	WS	Abgeschlossen
	Begleitung der Versuchsdurchführung, Auswertung und Abgleich mit LIKAT-Ergebnissen	LIKAT	Abgeschlossen
	Kontrolle der Komponenten	AMS	Abgeschlossen
9.4 ADROX-Demobetrieb	Support/Durchführung Anlagenbetrieb nach definiertem Versuchsprogramm	DBI	Begonnen

	• Definition Versuchsprogramm • Anleitung und Begleitung Versuche beim DBI • Auswertung der Ergebnisse • Ableitung von Maßnahmen und Designänderungen für Folgeprojekt	WS	Begonnen
	• Katalysatorcharakterisierung bevorzugt entlang des Katalysatorbettes (<i>ex situ</i>), Auswertung der Versuchsergebnisse auf Basis der Materialdaten.	LIKAT	Begonnen
	• Kontrolle der Komponenten	AMS	Begonnen

7 Verwertung der Ergebnisse

7.1 Rahmenbedingungen und Fortschritte an anderer Stelle

Die Rahmenbedingungen in der Biogasbranche haben sich während der Projektlaufzeit nur geringfügig verändert. Jedoch rückt das Ende der garantierten 20-jährigen EEG-Einspeisevergütung für die ca. 10 000 Biogasanlagen in Deutschland immer näher. DBI und seine Partner haben daher ihre Vermarktungsaktivitäten auf die Umwandlung von Biogas in Wasserstoff fokussiert (siehe www.biogash2.de). Damit wird ein neuer Marktzugang geschaffen, der langfristig auch für die dezentrale Methanolerzeugung von Bedeutung sein könnte. In Italien wird bereits erfolgreich eine Demonstrationsanlage betrieben, die die Dampfreformertechnologie von WS auf einer Biogasanlage nutzt. Das Projekt steht vor der kommerziellen Skalierung, sobald die Abnahmeverträge für grünes Methanol gesichert sind.

7.2 Vermarktungsaktivitäten

Im Rahmen der Vermarktungsaktivitäten wurden zahlreiche Gespräche mit potenziellen Anwendern und Unternehmen geführt, um ein Nachfolgeprojekt zu initiieren, das die Versuchsanlage mit einem Methanolsynthesereaktor koppeln soll. Leider führte dies während des Projektzeitraums nicht zum Erfolg. Eine wesentliche Hürde war das Fehlen eines geeigneten Synthesereaktorkonzepts, und Anlagenbauer waren nicht bereit, die erforderliche Anpassungsentwicklung zu übernehmen. Eine zweite Herausforderung im deutschen Biogasumfeld ergab sich durch die zusätzliche Komplexität, die der Einsatz von Wasserstoff, bzw. eines Elektrolyseurs, mit sich brachte.

Aktuell ist DBI im Austausch mit dem Unternehmen C1 Green Chemicals AG (www.carbon.one). Diese haben ein innovatives Verfahren zur Methanolsynthese entwickelt und prüfen die Eignung des ADROX-FLOX-Systems zur Synthesegaserzeugung für ihre Methanolproduktion.

In den USA gab es jedoch vielversprechende Ansätze. Das Gesamtkonzept wurde im größeren Rahmen vorgestellt und verschiedenen Investoren präsentiert. Wir sind der Überzeugung, dass das Konzept „Biogas – Elektrolyse – Methanolsynthese“ besonders vorteilhaft für aride Regionen (mit viel Sonneneinstrahlung) sein könnte. Dies könnte mit dem Anbau von Kaktuspflanzen wie „Prickly Pear“ als Energiepflanze, die nur wenig Wasser benötigt, kombiniert werden. Unser Partner und Repräsentant in den USA berichtet, dass er großflächige Anbauprojekte für „Prickly Pear“ plant und dass die Wasserstoffkosten im Westen der USA sehr attraktiv sind. Unter den derzeitigen energiepolitischen Rahmenbedingungen erscheint der Weg zu grünem Methanol jedoch noch lang.

7.3 Vermarktungsaktivitäten

Ein Patent für das Reaktordesign wurde eingereicht. Zum Zeitpunkt der Berichtslegung befindet sich der Antrag in der Prüfungsphase.

7.4 Veröffentlichung der Ergebnisse

Das Projekt und erste Ergebnisse wurden auf folgenden Tagungen/Messen/Konferenzen, auf Internetseiten und in folgenden Zeitschriften vorgestellt und publiziert:

- Projektsteckbrief: <https://www.dbi-gruppe.de/leistungen-projekte/forschungsprojekte/>
- Internetseite: <https://www.dbi-gruppe.de/leistungen-projekte/leuchtturmprojekte/symboko/>
- Poster mit dem Titel „An innovative process for the synthesis of methanol from biogas with a high degree of carbon utilization“ bei „7. Central European Biomass Conference“ (CEBC 2023) vom 18. bis 20. Januar 2023 in Graz
- Fachbericht mit dem Titel „Innovatives Verfahren zur Synthese von Methanol aus Biogas mit hoher Kohlenstoffausbeute“ in der Zeitschrift *gwf Gas+Energie* (Ausgabe 12/2024)
- Vortrag PtX – power-to-X: Grüner Wasserstoff zu leicht speicherbaren Flüssigkeiten; Katalyse-Symposium der C&CS, München 28.02.2025
- Poster mit dem Titel „Innovatives Verfahren zur Synthese von Methanol aus Biogas mit hoher Kohlenstoffausbeute“ bei DVGW-Veranstaltung „Perspektive Forschung“ vom 09. bis 10. April 2025 in Leipzig

 www.dbi-gruppe.de

Scannen Sie den QR-Code,
um mehr über die DBI-Gruppe
zu erfahren!



info@dbi-gruppe.de

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Karl-Heine-Straße 109/111
D-04229 Leipzig

Schlussbericht zum Verbundvorhaben

„SYMBOKO“

Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

in der Fördermaßnahme "Technologien für die CO₂-Kreislaufwirtschaft"
im Rahmen der angewandten nichtnuklearen Forschungsförderung
im 7. Energieforschungsprogramm „Innovationen für die Energiewende“

Teilvorhaben : SYMBOKO-ADROX

Förderkennzeichen : 03EE5070 B

Projektlaufzeit : 01.08.2021 bis 30.09.2024



DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg (DBI-GTI) - Koordinator	WS Reformer GmbH (WSR)
Halsbrücker Str. 34, 09599 Freiberg	Dornierstraße 14, 71272 Renningen
Status: <i>Forschungseinrichtung</i>	Status: <i>KMU</i>
Projektleiter: Dr. Stephan Anger stephan.anger@dbi-gruppe.de	Projektleiter/in: Dr. Hans-Peter Schmid hp.schmid@wsreformer.com
49 3731 4195-346	+49 7159-1632-42
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. (LIKAT)	AMS Technology GmbH (AMS)
Albert-Einstein-Str. 29 a, 18059 Rostock	Johann-Esche-Str. 4, 09212 Limbach-Oberfrohna
Status: <i>Forschungseinrichtung</i>	Status: <i>MU</i>
Projektleiter: Dr. Sebastian Wohlrab Sebastian.wohrlab@catalysis.de	Projektleiter: Dipl.-Ing. (FH) Paul Bernstein pbernstein@ams-systeme.de
+49 381 1281-328	+49 3722 5023-18

„Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor“

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	3
2. Einleitung und Aufgabenstellung.....	4
3. Wissenschaftlicher Stand bei Projektstart	5
3.1 Methanolsynthese.....	5
3.2 Synthesegaserzeugung:.....	6
4. Zusammenarbeit, Methodik, Vergleich mit Arbeitsplan	7
5. Wissenschaftliche Ergebnisse	8
5.1 Simulationsmodell / Auslegung	8
5.2 Designprinzip.....	9
5.3 Konstruktion und Bau.....	10
5.4 Funktionstest.....	13
6. Zahlenmäßiger Nachweis (Soll-Ist-Vergleich).....	15
7. Verwertung der Ergebnisse	16
7.1 Rahmenbedingungen, Fortschritte an anderer Stelle.....	16
7.2 Vermarktungsaktivitäten	16
7.3 Patentierung.....	16
7.4 Veröffentlichung der Ergebnisse	16
Literatur	17
Tabellenverzeichnis.....	17
Abbildungsverzeichnis.....	17

1. Zusammenfassung

Im Projekt SYMBOKO (Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung) wurde ein neuartiges Verfahren zur Methanolerzeugung aus Biogas unter Einbindung von Wasserstoff und Sauerstoff aus erneuerbarem Strom entwickelt.

Die Aufgabe des Teilvorhabens von WS Reformer umfasste die Auslegung, den Bau und den Test eines innovativen Reaktorkonzeptes zur Synthesegaserzeugung aus Biogas und Sauerstoff mit weitgehender Wärmeintegration der Stoffströme.

Grundlage der Auslegung waren reaktionskinetische Simulationen, die zeigten, dass in einem Reaktor mit hohem Mischungsgrad (FLOX®-Prinzip) die partielle Oxidation des Methans zu CO/CO₂ und Wasserdampf schnell abläuft und daran anschließend die Dampfreformierung mit paralleler Wassergasreaktion auf einem größeren Zeitmaß folgt. Nach diesem Prinzip wurde ein Reaktor mit einer homogenen FLOX®-basierten Oxidationszone und einem katalytischen Ringreaktor konzipiert, gebaut und getestet.

Der Reaktor wurde zum Patent angemeldet und zur Integration in eine containerbasierte Anlage an den Projektpartner DBI geliefert.

Die Synthesegaskapazität wurde so groß gewählt, dass die Skalierung auf eine Standardbiogasanlage mit 400kW elektrischer Leistung modular mit 4 parallelen Reaktoren ohne weiteren Entwicklungsaufwand realisiert werden kann.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Projekt SYMBOKO (**S**ynthese von **M**ethanol aus **B**iogas mit vollständiger **K**ohlenstoffnutzung) sollte ein neuartiges Verfahren zur Methanolerzeugung aus Biogas unter Einbindung von Wasserstoff und Sauerstoff aus erneuerbarem Strom entwickelt werden.

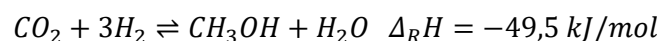
Die Verfahrensentwicklung ist insbesondere darauf ausgelegt, eine CO₂-neutrale Wertschöpfungskette zu initiieren, deren Kernkonzept es ermöglicht, aus biogenen Reststoffen den chemischen Grundstoff Methanol zu erzeugen. In Hinblick auf das Auslaufen von Fördermaßnahmen (Post-EEG) wird hiermit ein alternativer Nutzungspfad für Betreiber von Biogasanlagen offeriert. Vorteil gegenüber einer konventionellen Produktion von Biomethan ist die Einbindung beider C-tragender und treibhausgasrelevanter Komponenten CO₂ und CH₄ ohne Separierungsschritt für CO₂ in einem flüssigen Energieträger. Zudem wird mit Methanol auch ein höherwertiges Produkt erzeugt. Da Methanol derzeit allerdings aus kostengünstigem Erdgas in Großanlagen (economy of scale) produziert wird, besteht auch hier Kostendruck, dem durch die innovative Lösung begegnet wird. Das Verfahrenskonzept ermöglicht im Vergleich zum Stand der Technik (Dampfreformierung – CO₂-Abscheidung – Methanolsynthese) mehrere kostenintensive Baugruppen einzusparen (Wasseraufbereitung, Verdampfer, Sauerstofferzeugung) oder konstruktiv einfacher und günstiger zu gestalten. Durch den hohen Kohlenstoffnutzungsgrad und die ausschließliche Verwendung erneuerbarer Energien kann zusätzlich eine weitgehende CO₂-Emissionsminderung erreicht werden.

Der Innovationsgehalt und Schwerpunkt im Teilvorhaben von WS Reformer lag in der Entwicklung eines neuartigen Reaktorkonzepts „ADROX-FLOX®“. Das Akronym ADROX steht für adiabate sauerstoffunterstützte Trocken- Reforming, FLOX® ist ein eingetragenes Warenzeichen der WS group und steht für „flameless oxidation“. Im Projekt wurde nach diesem Prinzip eine alternative Strömungsführung zur Homogenisierung des Temperaturverlaufs zur Vermeidung von Hot-Spots besonders auf dem Katalysator realisiert.

3. Wissenschaftlicher Stand bei Projektstart

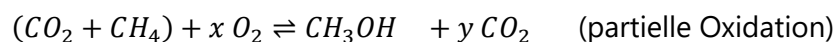
3.1 Methanolsynthese

Methanol als Basischemikalie der chemischen Industrie wird zunehmend im Mobilitätssektor für Additive oder direkt als Kraftstoff genutzt. Konventionelle Herstellungsverfahren zur großtechnischen Gewinnung basieren auf Synthesegasen (CO-H₂-CO₂-Gemischen), welche u.a. in Reformierprozessen (SMR, POX) aus fossilem Erdgas erzeugt werden. Das H₂/CO-reiche Synthesegas wird unter Einsatz von Katalysatoren nach folgenden Reaktionen zu Methanol und Wasserdampf umgesetzt:



Bevorzugt soll die Methanolbildung aus CO erfolgen, um die Bildung von Wasserdampf zu minimieren. Dazu ist möglichst ein stöchiometrisches CO/H₂=2 einzustellen.

Betrachtet man die Bilanz der Methanolherstellung aus Biogas (ca. 50%CO₂ und 50%CH₄) wird deutlich, dass ein stöchiometrischer C-Überschuss (oder H-Unterschuss), unabhängig davon welcher Synthesegasprozess vorgeschaltet wird, besteht:



In dezentralen Anlagen ist die Separation von CO₂ technische aufwändig, deshalb soll im Projekt die Wasserstoffzugabe aus einem parallelen Elektrolyseur betrachtet werden und der Sauerstoff für die Synthesegaserzeugung genutzt werden. Dazu wurde folgender neuartige Prozess im Vorfeld entworfen:

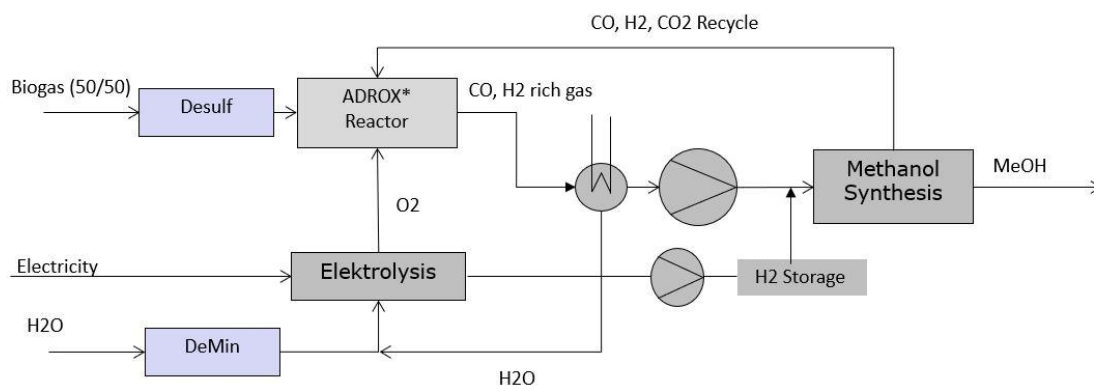


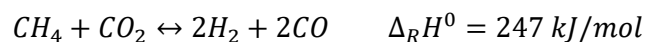
Abb. 1: Prozess-Schema zur Erzeugung von Methanol aus Biogas und Elektrolyse-Wasserstoff: Synthesegaserzeugung über partielle Sauerstoff Oxidation.

Angewendet auf eine typische Biogasanlage 400kW (ca. 5000 Anlagen in Deutschland) kann der Wasserstoffbedarf mit einem 1-MW Elektrolyseur bereitgestellt werden. Der anfallende Sauerstoff ist immer ausreichend vorhanden. Eine erste Wirtschaftlichkeitsrechnung und Marktanalyse liefert ein Preisziel für grünes Methanol >1000 €/to. Die Wasserstoff-, respektive Stromkosten sind dabei der dominierende Kostenfaktor.

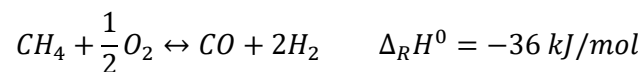
3.2 Synthesegaserzeugung:

Partielle Oxidation von Erdgas ist im Raffineriemaßstab Stand der Technik, im dezentralen Maßstab kommerziell nicht umgesetzt, aber diverse Verfahren sind aus der Literatur bekannt [1,2,3]. Autotherme Reformer waren vor allem für die Synthesegaserzeugung für stationäre Brennstoffzellen Entwicklungsziel [4,5]. Dezentrale FLOX Dampfreformer sind seit vielen Jahren Stand der Technik [6].

Bei Einsatz von Biogas als Einsatzstoff sind die Hauptreaktionen **Trockenreformierung (Dry Reforming)**:



sowie **partielle Oxidation (POX)** von Methan:



zu erwarten. Die Optimierung des Reaktionsablaufs in einem Reaktorkonzept hinsichtlich Vollumsatz und Effizienz ist Ziel des Teilprojekts.

Die Katalysatorentwicklung für das „Dry Reforming“ von Erdgas wurde in einem langfristigen Projekt von Linde, BASF und Forschungspartnern vorangetrieben [7,8]. Hauptziel war die Reduzierung der Wasserdampfmenge (S/C) zur Steigerung des Wirkungsgrades von Dampfreformeranlagen.

Anwendung auf Biogas ist neu und soll mit der Katalysatorentwicklung beim Projektpartner LIKAT adressiert werden (zum Stand der Technik siehe dort).

4. Zusammenarbeit, Methodik, Vergleich mit Arbeitsplan

Im Projekt wurde eine Demonstrationsanlage in Containermaßstab errichtet und getestet, die das innovative ADROX-FLOX-Konzept zur Synthesegaserzeugung für eine nachgeschaltete Methanolsynthese bereitstellt.

Der Projektpartner DBI war für die Entwicklung und Auslegung des Gesamtprozesses, sowie das Anlagenengineering (Prozessplanung, MSR-Technik, Medienversorgung und Installation auf dem Betriebshof) verantwortlich. Der Bau des Containers erfolgte beim Projektpartner AMS.

WS Reformer hat das Reaktorkonzept ausgelegt, entwickelt, vorgetestet und bereitgestellt.

LIKAT hat auf den Prozess optimierte Katalysatoren entwickelt, die beim DBI qualifiziert wurden.

Zwischen allen Partnern fand ein intensiver und konstruktiver Austausch an den Schnittstellen der Verantwortlichkeiten statt:

1. Die Auslegung erfolgte auf Basis gemeinsamer Simulationen von DBI und WSR. Dabei kamen sowohl reaktionskinetische Modellsysteme, wie auch CFD-Methoden zum Einsatz. Die vereinfachte 0-D Modellierung im „perfectly stirred reactor“ mit komplexer stellt das Grundgerüst für die Dimensionierung des Reaktors und die zu erwartende Gaszusammensetzung dar. Eine Implementierung über einen generischen Reaktionsmechanismus in das CFD-Programm wurde versucht, konnte aber mit den geplanten Personalmitteln nicht zum Erfolg geführt werden.
2. Bei der Katalysatorentwicklung brachte LIKAT ihre spezielle Expertise ein. DBI stellt die Laborinfrastruktur zur Qualifizierung in einem Maßstab bereit, der den ingenieurtechnischen Anforderungen zur Übertragung in eine Pilotanlage entspricht. Parallel dazu – sozusagen als back-up Lösung – hat WSR einen kommerziellen Katalysator ausgewählt und den Reaktor auf deren Charakteristik angepasst.
3. Bei der Gesamtprozessplanung wurden die Spezifika des Reaktorkonzeptes berücksichtigt und iterativ angepasst. WS Reformer hat schließlich die Bauteile für die Instrumentierung und Steuerung beschafft und an DBI geliefert.

Die Projektlaufzeit fiel nahezu komplett in die Corona-Hochphase. Daraus resultierend war eine verbindliche Projekt-/Zeitplanung nahezu unmöglich. Hinzu kam ein Laborunfall bei WS - zum Glück ohne Personenschaden - kurz vor Abschluss und Validierung der finalen Testphase. Trotz zweimaliger kostenneutraler Verlängerung konnten deshalb keine abschließenden Tests in der Containerumgebung realisiert werden.

5. Wissenschaftliche Ergebnisse

5.1 Simulationsmodell / Auslegung

Im Projekt übernimmt WS Reformer GmbH die Entwicklung des Reaktors zur Erzeugung des Synthesegases. Der Gesamtprozess basiert auf der Anreicherung des Biogases mit Elektrolyse-Wasserstoff zur Optimierung des C/H-Verhältnisses in der Methanolsynthese. Daraus ergibt sich unmittelbar die Möglichkeit, den Sauerstoff aus der Elektrolyse als Oxidationsmittel bei der Synthesegaserzeugung zu nutzen und statt wie bei klassischen Verfahren auf die Dampfreformierung des Biogases auf partielle Oxidation zu setzen.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde ein Reaktorkonzept entwickelt. Basis für die Auslegung waren reaktionskinetische Rechnungen mit komplexer Chemie in einem idealisierten „Well-Stirred-Reactor“ mit vorgemischten und vorgeheizten Edukten. Bild 3 zeigt den Verlauf der Zusammensetzung als Funktion der Aufenthaltszeit bei einem konstanten O/C (Sauerstoff/Biogas) Verhältnis.

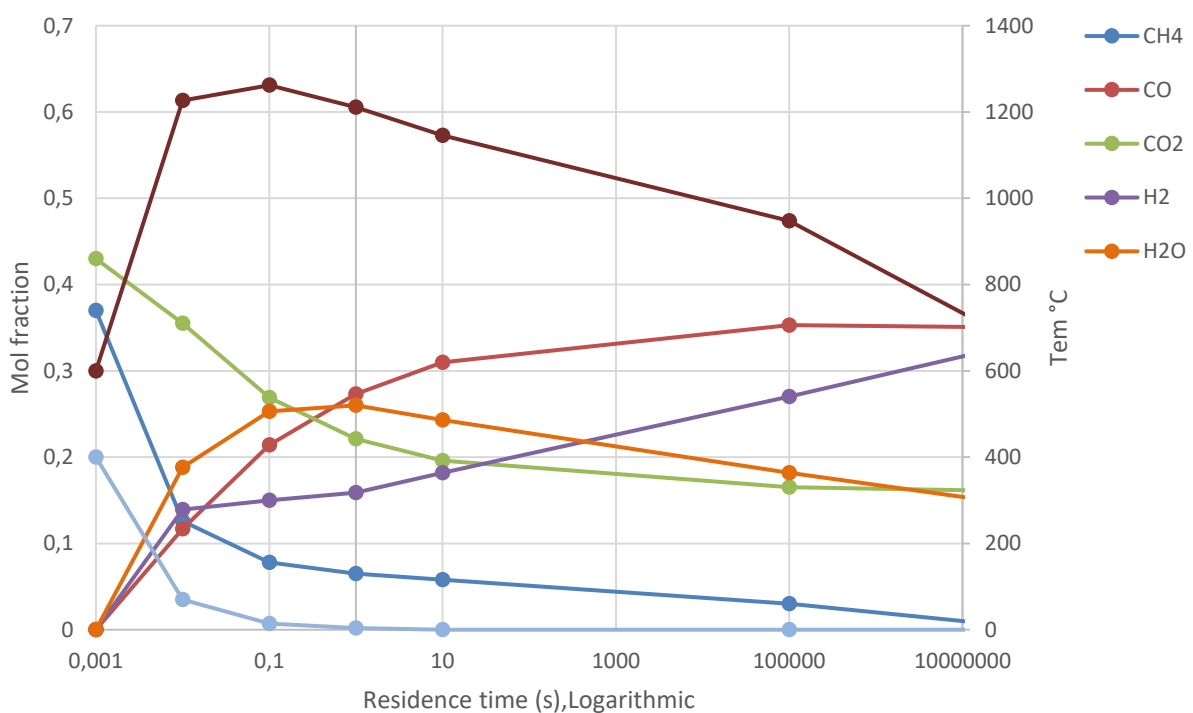


Abb. 2: CO-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur am Eintritt.

Die Berechnungen ergaben ein zunächst so nicht erwartetes Ergebnis:

1. Die Sauerstoffoxidation (Abbau von O₂) des Biogases ist wesentlich schneller als die Reformierung (Konversion von CH₄ mit Wasserdampf) wenn man eine Vorwärmung der Edukte bis ca. 600°C voraussetzt.

2. Man benötigt mittlere Verweilzeiten von ca. 0,5s zur Umsetzung des Sauerstoffes. Hier findet die Temperaturerhöhung statt und genügend Wasserdampf für die Reformierung des Rest-CH₄ ist gebildet.
3. Der endotherme Methanabbau durch die Reformierung ist wesentlich langsamer und erfordert deshalb einen geeigneten katalytischen Reaktor.

Der Prozess läuft demnach in zwei Stufen mit unterschiedlichen Zeitskalen ab. Daraus folgt unmittelbar ein serielles Reaktorkonzept: ein primärer homogener POX-Reaktor mit maximierter Vermischung (FLOX®-Prinzip) und Temperatureinstellung durch das O₂/Biogas-Verhältnis sowie einem sekundären nachgeschalteten katalytischen Dampfreformer.

5.2 Designprinzip

Das Prinzip wurde mit folgendem Reaktordesign realisiert:

- Vormischung der Edukte mit anschließender Vorwärmung auf ca. 600°C in einem patentierten Hochtemperaturspaltstromwärmetauscher der Schwesterfirma WS Wärmeprozessestechnik.
- Eindüsung der Edukte in einen zylindrischen Reaktor, so dass eine hohe interne Vermischung der Reaktionsprodukte entsteht. Das „well-stirred-reactor“ Prinzip wird durch die partielle Oxidation im „FLOX®“-Prinzip angenähert.
- Der nachgeschaltete katalytische Reformer-Reaktor ist als den zylindrischen „FLOX®“-Reaktor umhüllenden Ringreaktor ausgestaltet. Letzteres trägt dem Umstand Rechnung, dass der gesamte Reaktor in einen Container integriert werden soll und die Verlustwärme der partiellen Oxidation für die Reformierung verwendet wird.

Das Reaktordesign wie schematisch in Abbildung 3 dargestellt wurde zum Patent angemeldet.

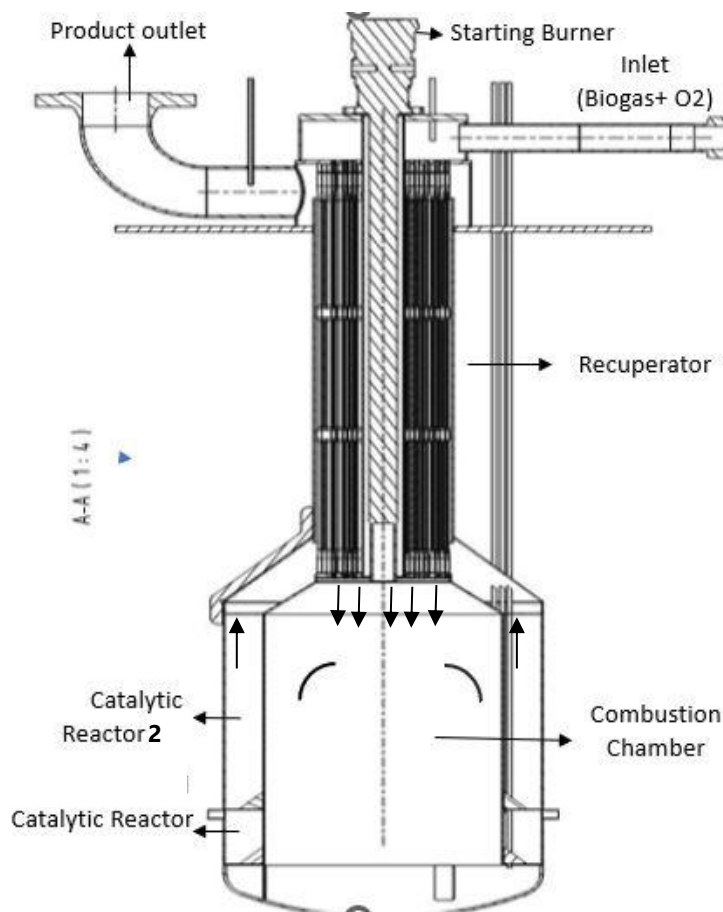


Abb. 3: Reaktorkonzept: Basis-Design.

5.3 Konstruktion und Bau

Abbildung 4 zeigt die Edelstahl-Schweißkonstruktion vor dem Zusammenbau. Der Wärmetauscher basiert auf dem kommerziell verfügbaren und flexiblen „Spaltstrom“-Design der Schwesterfirma WS Wärmeprozess Technik und wurde speziell für die Anforderungen gebaut. Die komplette Einheit wird vorgefertigt, in einen isolierten, zylindrischen Edelstahlbehälter eingeführt (Abbildung 5) und über eine Deckelflanschverbindung hängend fixiert. Dabei ist auf ausreichenden Spielraum für die thermische Ausdehnung zu achten.

Die beiden Katalysatorkammern sind durch Lochbleche getrennt und die Konstruktion enthält separate Einfüllöffnungen oben bzw. unten.

Eine besondere Herausforderung stellte die Anordnung und Integration von Temperaturmessstellen und Gasprobenentnahme dar. Wünschenswert wäre eine dreidimensionale Auflösung des gesamten Reaktorvolumens. Die Durchführung radial und von unten durch Isolierung und Reaktorwänden ist nicht möglich und zentrale Bereiche sind durch den Wärmetauscher von oben blockiert. Deshalb musste man sich auf eine in der Höhe verschiebbare Thermoelement an einer radialen Position und einer

Referenzgasprobennahmestelle beschränken. Die katalytischen Ringreaktoren sind sowohl mit Gasprobennahme und Temperaturmeßstelle am Eingang und Ausgang ausgerüstet.



Abb. 4: Reaktor. Rechts: Zusammenbau, links Detail katalytische Ringreaktoren ohne Aussenmantel



Abb. 5: Reaktor mit Isolierung, ohne Medienversorgung: Vorbereitung Prüfstand.

5.4 Funktionstest

Der Reaktor wurde im Labor mit einer Methan/CO₂-Mischung und Sauerstoff aus der Flasche getestet. Die Laborinfrastruktur erlaubte den Betrieb nur in einem eingeschränkten Lastbereich von bis zu 50% der Nennleistung. Eine besondere Herausforderung ergab sich in der konstruktiven Umsetzung von lokal verteilten Meßstellen von Gaszusammensetzung (CH₄, H₂, CO, CO₂, O₂) und Temperaturen im Reaktorraum. Zur Charakterisierung des Prozess wurden Edukttemperatur, eine Temperatur in der vermeintlichen Hauptreaktionszone des FLOX-Reaktors, die Eintrittstemperatur und Austrittstemperatur in die bzw. aus der Reformierungsstufe sowie die Gaszusammensetzung an diesen Stellen gemessen. Die Abbildung 6 und 7 zeigen beispielhaft den Zusammenhang zwischen Restmethangehalt/Wasserstoffkonzentration im FLOX-Reaktor als Funktion der gemessenen Reaktortemperatur. Der Trend sowie die absoluten Werte stimmen gut mit der Simulation überein.

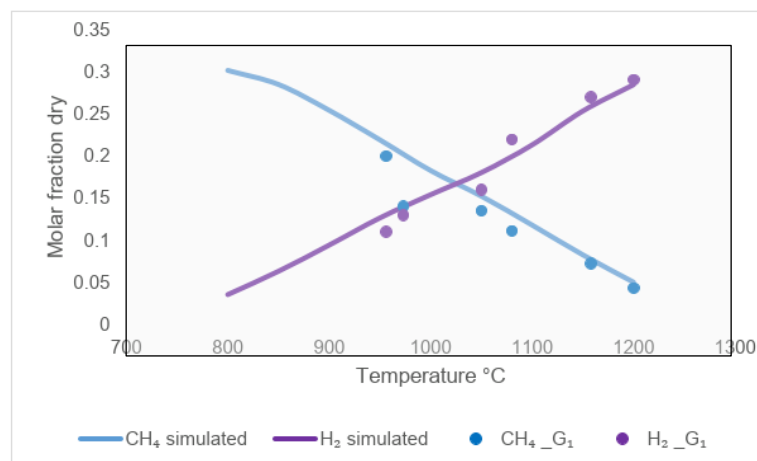


Abb. 6: Methan- und Wasserstoffgehalt als Funktion der Referenztemperatur im Reaktor. Vergleich Rechnung / Messungen.

In allen Situationen konnte nachgewiesen werden, dass der Sauerstoff beim Eintritt in den Reformierungsreaktor vollständig umgesetzt wurde. Die absoluten Temperaturen liegen ca. 100K unter den in der Rechnung vorhergesagten, was auf die vernachlässigten Wärmeverluste zurückzuführen ist.

Parallel zu den Tests wurden weitere Simulationen durchgeführt, um die Russbildungsneigung im Vorwärmkanal der Edukte abzuschätzen. Die Rechnung zeigt, dass das Boudouard-Gleichgewicht in weiten Temperaturbereichen jenseits der Kohlenstoffbildung liegt, das „Boudouard-Fenster“ bei erwarteten Vorwärmtemperaturen bis zu 600°C aber durchschritten wird. Die Konstruktion sieht deshalb eine hohe Gasgeschwindigkeit im Wärmetauscher vor, um die das Fenster schnell (reaktionskinetische Hemmung) zu durchfahren.

Im Weiteren wurde reaktionskinetisch untersucht, ob eine Selbstzündung des Biogas-Sauerstoffgemisches im Wärmetauscher wahrscheinlich ist. Das scheint nicht der Fall zu sein, in der Prozessüberwachung wurde trotzdem ein Temperaturfühler mit Abschaltfunktion integriert.

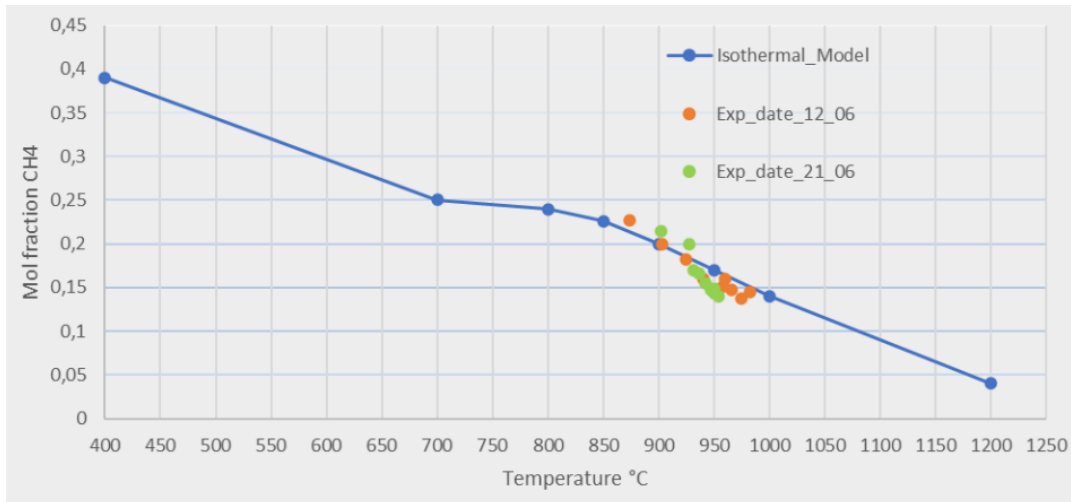


Abb. 7: Vergleich Messung und Rechnung CH₄-Gehalt als Funktion der Reaktortemperatur

Das Reaktorsystem wurde nach Abschluss der Qualifizierungsmessungen an den Projektpartner DBI zur Integration in eine automatisierte Demonstrationsanlage verschickt.



Abb. 8: ADROX Reaktor im Container der Anlage. Links: Medienanschlüsse oben. Rechts: Medienverteilung und Volumenstromkontrolle auf Schalttafel.

Die Einbausituation zeigt Abbildung 8: Der Reaktor kann von oben über eine Wartungsöffnung herausgezogen werden (links) und der Anschluss an die Anlagenverrohrung erfolgt von oben. Die Anordnung im Container wurde so gewählt, dass ein visueller Zugang zu den Schwebekörper-Durchflussmessern (Redundanz zu MFC) von Biogas und Sauerstoff leicht möglich ist. Die Medienversorgungs-komponenten sind auf einer Tafel vorinstalliert.

6. Zahlenmäßiger Nachweis (Soll-Ist-Vergleich)

	Plan Zuwendungsbescheid	Ist Verwendungsnachweis
Personalkosten	296.756	284.185
Materialkosten	28.763	55.249
Reisekosten	4.000	0
Gesamtkosten	329.519	339.434

Tabelle. 1: Zahlenmäßiger Nachweis

Das Projekt wurde zweimal kostenneutral verlängert, da der Bearbeitungszeitraum nahezu vollständig in die Corona-Zeit fiel. Die allfälligen Verschiebungen des Zeitplans durch diese externen Umstände (unkalkulierbare Lieferzeiten, Krankheiten, etc.) und die damit einhergehende Streckung des Personaleinsatzes konnte intern weitgehend ausgeglichen werden.

Die Verdoppelung der Materialkosten rührt aus der Kostensteigerung und nicht eindeutigen Zuordnung der Mess- und Regelungstechnikkomponenten der Gesamtanlage bei Antragsstellung. Im Sinne des Gesamtprojektes und der Budgetsituation aller Projektpartner wurden diese Aufwendungen von WSR übernommen.

Reisekosten entfielen, da alle Treffen online durchgeführt wurden.

7. Verwertung der Ergebnisse

7.1 Rahmenbedingungen, Fortschritte an anderer Stelle

Die Rahmenbedingungen der Biogasbranche haben sich in der Projektlaufzeit nur wenig geändert, das Ende der garantierten 20-jährigen EEG-Einspeisevergütung für die ca. 10.000 Biogasanlagen in Deutschland rückt jedoch näher. WS Reformer und Partner fokussieren die Vermarktungsaktivitäten auf die Erzeugung von Biogas zu Wasserstoff (siehe auch www.biogasH2.de). In diesem Sinne wird ein neuer Marktzugang geschaffen, der perspektivisch auch für die dezentrale Methanolerzeugung dient. In Italien wird eine Demonstrationsanlage mit der Dampfreformertechnologie von WSR auf einer Biogasanlage erfolgreich betrieben. Das Projekt steht vor der kommerziellen Skalierung sobald die Abnahmeverträge für grünes Methanol gesichert sind.

7.2 Vermarktungsaktivitäten

Im Rahmen der Vermarktungsaktivitäten wurden diverse Gespräche mit interessierten Anwendern bzw. Unternehmen geführt, um gemeinsam ein Nachfolgeprojekt mit dem Ziel zu initiieren, die Versuchsanlage mit einem Methanol-Synthesereaktor zu koppeln. Das führte innerhalb des Projektzeitraumes nicht zum Erfolg. Eine große Hürde erschien dabei, dass kein passendes Synthesereaktorkonzept verfügbar ist und keine Anlagenbauer diese Anpassungsentwicklung tragen wollte. Die zweite Hürde im deutschen Biogasumfeld ist die Erhöhung der Komplexität durch den Einsatz von Wasserstoff, respektive eines Elektrolyseurs.

Vielversprechende Ansätze gab es dazu in den USA. Wir haben das Gesamtkonzept in einen größeren Rahmen gestellt und diversen Investoren vorgestellt. Wir glauben, dass das Konzept Biogas – Elektrolyse – Methanolsynthese besondere Vorteile in ariden Gebieten (viel Sonne) besitzt und mit dem Anbau von Kaktus (z.B. „Prickley Pear“) als Energiepflanze mit geringem Wasserbedarf gekoppelt werden könnte. Unser Repräsentant und Partner in den USA berichtet bei Projektende von Aktivitäten, Prickley Pear großflächig anzubauen, sowie sehr attraktiven Wasserstoffkosten (ppa für erneuerbaren Strom 24/7 ca. 6 ct/kWh) im Westen der USA. Der Weg zum grünen Methanol an dieser Stelle erscheint unter den aktuellen energiepolitischen Rahmenbedingungen allerdings sehr weit.

7.3 Patentierung

Es wurde ein Patent für das Reaktordesign eingereicht. Bei Berichtslegung ist der Vorgang in der Prüfungsphase.

7.4 Veröffentlichung der Ergebnisse

Im internationalen Rahmen wurden die wissenschaftlichen Ergebnisse in der Postersession auf der CEBC 2023, 18.-20. Januar 2023 in Graz (7th Central European Biomass Conference) veröffentlicht. In einem Fachbericht in der Zeitschrift gwf Gas+Energie 12/2024 wurde das Projekt vorgestellt und die Ergebnisse veröffentlicht.

Literatur

- [1] www.depatisnet.de DE000003813861C1
- [2] www.depatisnet.de DE102004003468B4,
- [3] www.depatisnet.de DE102019202896A1
- [4] www.depatisnet.de DE000019727841A1
- [5] www.depatisnet.de DE000003813861C1
- [6] www.wsreformer.com
- [7] Förderprojekt BMWK FZK 0327856
- [8] <https://www.chemietechnik.de/anlagenbau/linde-entwickelt-in-neuer-pilotanlage-syngas-verfahren-auf-co2-basis.html>

Tabellenverzeichnis

Tabelle. 1: Zahlenmäßiger Nachweis.....	15
---	----

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Prozess-Schema zur Erzeugung von Methanol aus Biogas und Elektrolyse- Wasserstoff: Synthesegaserzeugung über partielle Sauerstoff Oxidation.	5
Abb. 2: CO-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur am Eintritt.....	8
Abb. 3: Reaktorkonzept: Basis-Design.....	10
Abb. 4: Reaktor. Rechts: Zusammenbau, links Detail katalytische Ringreaktoren ohne Aussenmantel.....	11
Abb. 5: Reaktor mit Isolierung, ohne Medienversorgung: Vorbereitung Prüfstand.	12
Abb. 6: Methan- und Wasserstoffgehalt als Funktion der Referenztemperatur im Reaktor. Vergleich Rechnung / Messungen.	13
Abb. 7: Vergleich Messung und Rechnung CH ₄ -Gehalt als Funktion der Reaktortemperatur	14
Abb. 8: ADROX Reaktor im Container der Anlage. Links: Medienanschlüsse oben. Rechts: Medienverteilung und Volumenstromkontrolle auf Schalttafel.....	14

Partner at:



Abschlussbericht

Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung

Förderkennzeichen: 03EE5070C
AMS Technology GmbH
Johann-Esche-Straße 4
09212 Limbach-Oberfrohna
Projektlaufzeit: 01.08.2021 bis 30.09.2024

Inhaltsverzeichnis

I Abschlussbericht

III.1	Zusammenfassung	3
III.2	Einleitung und Aufgabenstellung	3
III.3	Wissenschaftlicher Stand bei Projektstart.....	4
III.4	Zusammenarbeit, Methodik und Arbeitsplan.....	5
III.5	Wissenschaftliche Ergebnisse	6
III.6	Zahlenmäßiger Nachweis (Soll-Ist-Vergleich)	8
III.7	Verwertung der Ergebnisse	9

I Abschlussbericht

I.1 Zusammenfassung

Im Projekt SYMBOKO (Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung) wurde ein neuartiges Verfahren zur Methanolerzeugung aus Biogas unter Einbindung von Wasserstoff und Sauerstoff aus erneuerbarem Strom entwickelt. Die Aufgabe des Teilvorhabens von WS Reformer umfasste die Auslegung, den Bau und den Test eines innovativen Reaktorkonzeptes zur Synthesegaserzeugung aus Biogas und Sauerstoff mit weitgehender Wärmeintegration der Stoffströme.

Grundlage der Auslegung waren reaktionskinetische Simulationen, die zeigten, dass in einem Reaktor mit hohem Mischungsgrad (FLOX®-Prinzip) die partielle Oxidation des Methans zu CO/CO₂ und Wasserdampf schnell abläuft und daran anschließend die Dampfreformierung mit paralleler Wassergasreaktion auf einem größeren Zeitmaß folgt. Nach diesem Prinzip wurde ein Reaktor mit einer homogenen FLOX®-basierten Oxidationszone und einem katalytischen Ringreaktor konzipiert, gebaut und getestet.

Der Reaktor wurde zum Patent angemeldet und zur Integration in eine containerbasierte Anlage an den Projektpartner DBI geliefert.

Die Synthesegaskapazität wurde so groß gewählt, dass die Skalierung auf eine Standardbiogasanlage mit 400kW elektrischer Leistung modular mit 4 parallelen Reaktoren ohne weiteren Entwicklungsaufwand realisiert werden kann.

I.2 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Projekt SYMBOKO (Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung) sollte ein neuartiges Verfahren zur Methanolerzeugung aus Biogas unter Einbindung von Wasserstoff und Sauerstoff aus erneuerbarem Strom entwickelt werden.

Die Verfahrensentwicklung ist insbesondere darauf ausgelegt, eine CO₂-neutrale Wertschöpfungskette zu initiieren, deren Kernkonzept es ermöglicht, aus biogenen Reststoffen den chemischen Grundstoff Methanol zu erzeugen. In Hinblick auf das Auslaufen

von Fördermaßnahmen (Post-EEG) wird hiermit ein alternativer Nutzungspfad für Betreiber von Biogasanlagen offeriert. Vorteil gegenüber einer konventionellen Produktion von Biomethan ist die Einbindung beider C-tragender und treibhausgasrelevanter Komponenten CO₂ und CH₄ ohne Separierungsschritt für CO₂ in einem flüssigen Energieträger. Zudem wird mit Methanol auch ein höherwertiges Produkt erzeugt. Da Methanol derzeit allerdings aus kostengünstigem Erdgas in Großanlagen (economy of scale) produziert wird, besteht auch hier Kostendruck, dem durch die innovative Lösung begegnet wird. Das Verfahrenskonzept ermöglicht im Vergleich zum Stand der Technik (Dampfreformierung – CO₂-Abscheidung – Methanolsynthese) mehrere kostenintensive Baugruppen einzusparen (Wasseraufbereitung, Verdampfer, Sauerstofferzeugung) oder konstruktiv einfacher und günstiger zu gestalten. Durch den hohen Kohlenstoffnutzungsgrad und die ausschließliche Verwendung erneuerbarer Energien kann zusätzlich eine weitgehende CO₂-Emissionsminderung erreicht werden.

Der Innovationsgehalt und Schwerpunkt im Teilvorhaben von WS Reformer lag in der Entwicklung eines neuartigen Reaktorkonzepts „ADROX-FLOX®“. Das Akronym ADROX steht für adiabate sauerstoffunterstützte Trocken- Reforming, FLOX® ist ein eingetragenes Warenzeichen der WS group und steht für „flameless oxidation“. Im Projekt wurde nach diesem Prinzip eine alternative Strömungsführung zur Homogenisierung des Temperaturverlaufs zur Vermeidung von Hot-Spots besonders auf dem Katalysator realisiert.

I.3 Wissenschaftlicher Stand bei Projektstart

In der Verfahrenstechnik ist es die Regel, dass Anlagen als Einzelstücke entwickelt und umgesetzt werden. Der Anteil an automatisierter und standardisierter Fertigungstechnik ist dabei vergleichsweise gering. Da es sich beim SYMBOKO-Projekt um einen Anlagen-Prototyp handelt, ist dieses Vorgehen auch hier als Standard anzusehen. Im Hinblick auf eine serienreife, erschwingliche Entwicklung soll die Fertigung schon beim Prototyp größtmöglich automatisiert werden bzw. die Grundlagen entwickelt werden, die Anlage kostengünstig und effizient in Serie herstellen zu können.

I.4 Zusammenarbeit, Methodik und Arbeitsplan

Im Projekt wurde ein Demonstrationsanlage in Containermaßstab errichtet und getestet, die das innovative ADROX-FLOX-Konzept zur Synthesegaserzeugung für eine nachgeschaltete Methanolsynthese bereitstellt.

Der Projektpartner DBI war für die Entwicklung und Auslegung des Gesamtprozesses, sowie das Anlagenengineering (Prozessplanung, MSR-Technik, Medienversorgung und Installation auf dem Betriebshof) verantwortlich. Der Bau des Containers erfolgte beim Projektpartner AMS.

WS Reformer hat das Reaktorkonzept ausgelegt, entwickelt, vorgetestet und bereitgestellt. LIKAT hat auf den Prozess optimierte Katalysatoren entwickelt, die beim DBI qualifiziert wurden.

Zwischen allen Partnern fand ein intensiver und konstruktiver Austausch an den Schnittstellen der Verantwortlichkeiten statt:

1. Die Auslegung erfolgte auf Basis gemeinsamer Simulationen von DBI und WSR. Dabei kamen sowohl reaktionskinetische Modellsysteme, wie auch CFD-Methoden zum Einsatz. Die vereinfachte 0-D Modellierung im „perfectly stirred reactor“ mit komplexer stellt das Grundgerüst für die Dimensionierung des Reaktors und die zu erwartende Gaszusammensetzung dar. Eine Implementierung über einen generischen Reaktionsmechanismus in das CFD-Programm wurde versucht, konnte aber mit den geplanten Personalmitteln nicht zum Erfolg geführt werden.
2. Bei der Katalysatorentwicklung brachte LIKAT ihre spezielle Expertise ein. DBI stellt die Laborinfrastruktur zur Qualifizierung in einem Maßstab bereit, der den ingenieurtechnischen Anforderungen zur Übertragung in eine Pilotanlage entspricht. Parallel dazu – sozusagen als back-up Lösung – hat WSR einen kommerziellen Katalysator ausgewählt und den Reaktor auf deren Charakteristik angepasst.
3. Bei der Gesamtprozessplanung wurden die Spezifika des Reaktorkonzeptes berücksichtigt und iterativ angepasst. WS Reformer hat schließlich die Bauteile für die Instrumentierung und Steuerung beschafft und an DBI geliefert.

4. Alle Anlagenkomponenten wurden schließlich an AMS geliefert, zu diesem Zeitpunkt war der Umbau der Anlagenperipherie bereits abgeschlossen. Hierzu wurde ein 20-Fuß-Seecontainer beschafft und an das Anlagendesign angepasst. Dies umfasste den Austausch des Fußbodens, die Installation diverser Türen, Wände und Lüftungsklappen sowie die Montage der Rückkühlgeräte inkl. Vorbereitung für Kabel- und Rohrführungen. Als zentrale Elemente wurden der Reformer, der Wärmetauscher und der Schaltschrank in Container montiert. Anschließend erfolgte die Verrohrung mit dem Einbau der Bauteile für die Instrumentierung und Steuerung. Die abschließende elektrische Installation wurde bei AMS durch Mitarbeiter von DBI ausgeführt. Danach wurde der Container an den Aufstellort bei DBI geliefert und vor Ort durch DBI und AMS an die bestehende Infrastruktur angeschlossen. In diesem Zuge, und bedingt durch aufkommende Forderungen der Abnahmeorganisation, wurden in diesem Zeitraum sowohl in der Anlage als auch im Versuchsumfeld Anpassungen durch DBI und AMS vorgenommen, sodass die Anlage schlussendlich in Betrieb gehen konnte.

Die Projektlaufzeit fiel nahezu komplett in die Corona-Hochphase. Daraus resultierend war eine verbindliche Projekt-/Zeitplanung nahezu unmöglich. Hinzu kam ein Laborunfall bei WS - zum Glück ohne Personenschaden - kurz vor Abschluss und Validierung der finalen Testphase. Trotz zweimaliger kostenneutraler Verlängerung konnten deshalb keine abschließenden Tests in der Containerumgebung realisiert werden.

I.5 Wissenschaftliche Ergebnisse

Um einer wirtschaftlichen Anlagenverwertbarkeit zu entsprechen, wurden Fertigungsverfahren hinsichtlich Kosten- und Ressourceneffizienz sowie Automatisierbarkeit bzw. deren Einsatz unter dem Blickwinkel einer Serienfertigung analysiert. Für Module und Skids beinhaltet dies das automatisierte Biegen von Rohrleitungen nach 3D-Schema und das Orbitalschweißen von Rohrleitungen sowie für Wärmeübertrager das automatisierte Einschweißen von Wärmetauscherrohren und generell das Automatisieren von Schweißprozessen.

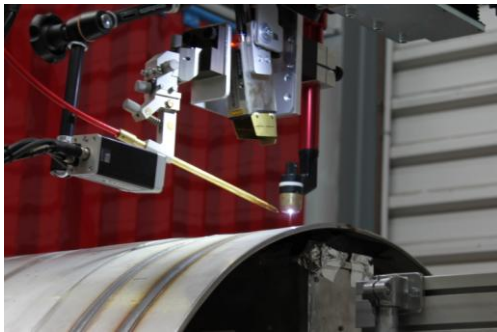


Abbildung 1: Links: Laserscanner-geführtes automatisiertes Schweißverfahren (hier Plasmastichlochschiessen); Rechts: 3D-Fräsbearbeitung einer Kammer

Im Bereich der Fertigung erfolgte eine Evaluierung der schweißtechnisch geeigneten Fertigungsmöglichkeiten unter Berücksichtigung der Werkstoffauswahl sowie die Untersuchung einsetzbarer Halbzeuge. Hierfür wurden die zahlreichen Rohrrundnähte, mit Ausnahme der Baustellennähte, im Orbitalschweißprozess 142 gem. DIN EN ISO 4063 ausgeführt. Dieser ermöglicht einen hohen Automatisierungsgrad ohne Vorrichtungsaufwand. Kombiniert mit einer hohen Prozesssicherheit wurde dieser Schweißprozess für den Einsatz an druckführenden Leitungen nach DIN EN ISO 13480 qualifiziert. Hierzu ist es notwendig, das Verfahren als solches nach DIN EN ISO 15614-1 sowie den Bediener nach DIN EN ISO 14732 nachzuweisen. Zerstörende und zerstörungsfreie Beprobungen der Prüfstücke wurden erfolgreich abgenommen und das Verfahren so für den Einsatz an der Anlage freigegeben. Das Biegen von Rohrleitungen, welches als Alternative geprüft wurde, konnte sich sowohl kosten- als auch handlingbezogen nicht behaupten. Die Flexibilität und die Passgenauigkeit sind bei der geschweißten Variante überlegen.

Bei der Fertigung des Wärmetauschers konnte auf den Schweißprozess 153 gem. DIN EN ISO 4063 (siehe Abb.1 links) zurückgegriffen werden. Dieser ebenfalls automatisierte Prozess hat neben den o.g. Aspekten den Vorteil, dass durch die Prozesssicherheit eine größere Ausnutzung der zulässigen Berechnungsspannung in der Schweißnaht anwendbar ist. Somit lässt sich die Einsatzwanddicke verkleinern. Dies bringt einerseits direkte Kosteneinsparung beim Materialpreis mit sich, andererseits kann bei eingeschweißten, eng tolerierten Bauteilen aufgrund des kleineren Anschlussquerschnitts auf eine aufwendige mechanische Nachbearbeitung verzichtet werden (siehe Abb.1 rechts).

Die Gesamtanlage wurde wie geplant als modulare Containerlösung ausgeführt. Um die Integration aller Anlagenkomponenten im Container unter Berücksichtigung einer späteren Serie zu gewährleisten, wurden aus fertigungstechnischer Sicht optimierte Blechkonstruktionen und Schaltschrankkonstruktionen auf Basis der Erfahrung der AMS Technology GmbH entwickelt und eingesetzt. Hierdurch wurde ein innovatives Einschub- / Auszugskonzept entwickelt, das es ermöglicht Einschübe, Schranksysteme, Boden-, Wand- oder Deckenschienensysteme so zu gestalten, dass eine effektive Zugänglichkeit an alle Anlagenkomponenten im Wartungs-, Inspektions- oder Reparaturfall gewährleistet wird. Außerdem sind Anpassungen, welche bis zur Serienreife notwendig werden können, durch die modulare Bauweise der Einschübe, Schranksysteme, Boden-, Wand- oder Deckenschienensysteme einfach und zügig umsetzbar. Ebenso kann auf diese Weise auf ggf. anfallende besondere Ausführungen je nach Kundenwunsch reagiert werden. Der Automatisierungsgrad bleibt dabei vollständig erhalten.

Die zur Fertigung und Materialbeschaffung erforderlichen Unterlagen wurden erstellt und stehen bei AMS zur Organisation einer weiterführenden Fertigung zur Verfügung.

I.6 Zahlenmäßiger Nachweis (Soll-Ist-Vergleich)

Das Projekt wurde zweimal kostenneutral verlängert, da der Bearbeitungszeitraum nahezu vollständig in die Corona-Zeit fiel. Die allfälligen Verschiebungen des Zeitplans durch diese externen Umstände (unkalkulierbare Lieferzeiten, Krankheiten, etc.) und die damit einhergehende Streckung des Personaleinsatzes konnte intern weitgehend ausgeglichen werden.

Gemäß unseres Umwidmungsantrags vom 05.04.2024 wurden diverse Fördermittel in andere Kostenpositionen umgewidmet.

Reisekosten entfielen, da alle Treffen online durchgeführt wurden.

I.7 Verwertung der Ergebnisse

Die Fertigung der Pilot-Anlage zur Erprobung des Verfahrens durch die übrigen Projektpartner hat für AMS dazu beigetragen, die Fertigungsautomatisierung bezogen auf die konkrete Anlage zu erarbeiten und mit Prozesssicherheit zu untermauern. Die Machbarkeit der Anlagenherstellung am Standort vom AMS wurde erfolgreich nachgewiesen.

Abhängig von den Ergebnissen aus der Erprobung des Syntheseprozesses hat AMS als Projektpartner damit die Grundlage geschaffen, die Anlage am Standort in Serienfertigung gehen zu lassen. Alle dazu benötigten Fertigungsunterlagen liegen bei AMS vor. In Kooperation mit dem Projektpartnern kann damit bei Bedarf ein Vertriebsnetzwerk aufgebaut werden.

Verbundvorhaben SYMBOKO
„**S**ynthese von **M**ethanol aus **B**iogas mit vollständiger
Kohlenstoffnutzung“

Teilvorhaben 3: SYMBOKO-Katalysator

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock



Förderkennzeichen: 03EE5070D

Projektlaufzeit: 01.08.2021 bis 30.09.2024

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Art des Berichtes: Schlussbericht

Ansprechpartner: Dr. Sebastian Wohlrab

Autoren: Katja Neubauer, Udo Armbruster und Sebastian Wohlrab

Projektpartner: DBI-Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg (DBI-GTI), WS Reformer GmbH (WSR), AMS Technology GmbH (AMS), Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

I	Kurzdarstellung des Projektvorhabens.....	3
I.1	Aufgabenstellung.....	3
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	3
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
I.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	4
I.4.1	Konstruktion, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	7
I.4.2	Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste	8
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
II	Eingehende Darstellung	9
II.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses	9
II.1.1	Aufbau einer Hochtemperatur Versuchsanlage.....	10
II.1.2	Auslegung der Versuchsbedingungen	12
II.1.3	Sauerstoff-beständige Katalysatoren/Sauerstoff-Entfernung.....	12
II.1.4	Hochtemperatur-beständige Katalysatoren	16
II.1.5	Wasser-resistente Katalysatoren.....	17
II.1.6	Qualifizierung von Hochtemperatur-Reformingkatalysatoren für den Einsatz im ADROX-Reaktor.....	19
II.1.7	Verweilzeitvariation.....	20
II.1.8	Aufskalierung Katalysatorherstellung – Herstellung von Katalysatortabletten	24
II.1.9	Einfluss der Reduktionsbedingungen auf die katalytische Aktivität.....	27
II.1.10	Zusammenfassung	29

I Kurzdarstellung des Projektvorhabens

I.1 Aufgabenstellung

Im Projekt SYMBOKO (*Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung*) stand die Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Erzeugung von Methanol aus Biogas unter Einbindung von Wasserstoff und Sauerstoff aus regenerativen Quellen im Fokus.

Das ursprüngliche Gesamtkonzept integrierte einen autothermen Brenner sowie zwei nachgelagerte Katalysatorstufen, die unterschiedliche Aufgaben erfüllen müssen: Aus dem Brenner strömt ein Gas mit hohen Gehalten an H_2 , CO, CO_2 und H_2O . Die Temperatur fällt über diese drei Stufen von etwa 1200 °C über 1000 °C auf etwa 850 °C. Die Gaszusammensetzung in der mittleren Stufe repräsentiert nur einen Teilumsatz und hat als besonderes Merkmal einen Anteil von etwa 3 Vol% O_2 , der für nachfolgende Anwendungen eliminiert werden muss, und gleichzeitig einen hohen Anteil von Wasser bis 26 %.

Im Teilvorhaben „Katalysator“ sollte die Entwicklung eines stabilen Katalysators für den Einsatz im ADROX-FLOX-Reaktor realisiert werden. Das Gas nach dem Brenneraustritt (Gastemperatur bis 1200 °C) sollte mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren nachbehandelt werden, um i) Restsauerstoff zu entfernen und ii) die Ausbeute an Synthesegas zu erhöhen. Die Katalysatorbestückung des Reaktors sollte hierbei ebenfalls zweistufig realisiert werden. Dadurch sollten in Annäherung an den Stand der Technik maßgeschneiderte Katalysatorsysteme für jeweils eine der beiden Aufgaben entwickelt werden, welche anschließend hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität beurteilt werden sollten.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das LIKAT ist heute eines der größten öffentlich geförderten Forschungsinstitute im Bereich der angewandten Katalyse in Europa (www.catalysis.de) mit gegenwärtig ca. 310 Mitarbeitern. Die Expertisen des Instituts sind sowohl methodisch als auch stofflich ausgerichtet. Im LIKAT besteht langjährige Erfahrung auf den Gebieten der Katalysatorpräparation und -austestung in verschiedenen Labor- und Membranreaktoren, sowie entsprechender Charakterisierung und der verfahrenstechnischen Umsetzung von Laborergebnissen in technische Reaktoren und Verfahrensstufen.

Im Forschungsbereich „heterogen-katalytische Verfahren“ mit den Kernkompetenzen Redoxkatalyse, stoffliche und energetische Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen, Synthese von nanoskaligen, oxidischen Katalysatoren und entsprechenden Trägermaterialien, als auch der Fertigung und Austestung von Membranreaktoren wurden und werden verstärkt Projekte z.B. zur chemischen Funktionalisierung von Fetten und Ölen, zur stofflichen Nutzung von Glycerin oder der energetischen Nutzung von Biomassen, die Entwicklung anorganischer Membranen und von Membranreaktoren sowohl mit Perowskitmembranen als auch

zeolithischen Separatoren u.a. für die Synthesegasherstellung durch katalytische Partialoxidation von Methan bearbeitet. Die Projekte sind z.T. öffentlich gefördert, andererseits mit Industriepartnern in Bearbeitung. Aktuell beschäftigt sich der Bereich von Dr. Wohlrab mit klassischen, aber auch alternativen Umsetzungsmöglichkeiten von Methan und Kohlendioxid an verschiedenen Klassen von Katalysatoren zur Gewinnung von Synthesegas, Oxygenaten, Olefinen und Aromaten sowie zur katalytischen Nachbehandlung von Abgasen.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Ursprünglich war das Projekt mit einer Laufzeit von drei Jahren (01.08.2021-30.06.2023) geplant. Aufgrund schwieriger Rahmenbedingungen wurde das Projekt zweimal verlängert (offizielles Projektende: 30.09.2024). Die Kernaufgaben des Teilprojektes waren:

1. Der Aufbau eines Hochtemperatur-Prüfstandes für die Austestung der Katalysatormaterialien.
2. Die Herstellung von Hochtemperatur-stabilen Katalysatormaterialien und die bedarfsgerechte Bereitstellung für das Konsortium.
3. Die Charakterisierung der Katalysatoren.
4. Das Testen der Katalysatoren unter einem festgelegten Testregime (Feedgaszusammensetzung nach Brenneraustritt) mit variablen Parametern (Temperatur, GHSV).

Alle Aufgaben des Teilprojektes wurden in der angepassten Projektlaufzeit erfüllt.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Das für SYMBOKO erdachte Konzept beinhaltet ein völlig neuwertiges Verfahren. Beim ADROX-FLOX-System (ADROX - adiabates sauerstoffunterstütztes Dry Reforming, FLOX - flameless oxidation) werden in einem innovativen Reaktorkonzept mehrere Verfahren gekoppelt bzw. die Effekte der einzelnen Reaktionen überlagern sich.¹ Das ADROX-Verfahren ist die sauerstoffunterstützte Trockenreformierung von Biogas bei Temperaturen von 950 °C. Die hohen Temperaturen ermöglichen zum einen den vollständigen Umsatz des Biogases, in dem die Edukte CH₄ und CO₂ nahezu stöchiometrisch enthalten sind, zum anderen den Betrieb außerhalb des thermodynamischen Bereichs für mögliche Kohlenstoffablagerungen. Um entsprechende Temperaturen in der katalytisch aktiven Matrix ohne Wärmetransfer (adiabater Betrieb) realisieren zu können, wird zusätzlich Sauerstoff zugeführt, wodurch mittels exothermer POX (partielle Oxidation) der Wärmebedarf gedeckt wird. Um den

¹ H.-P. Schmid, E. Cresci, REAKTORSYSTEM ZUR ERZEUGUNG VON SYNTHESGAS, EP 4 368 568 A1, 2024

Temperaturverlauf im Katalysatorbett zu homogenisieren (ohne das Auftreten von Hot-Spots und damit Katalysatordesaktivierung), wird die Strömung im Reaktor auf Basis des FLOX-Prinzips geführt. Das FLOX-Verbrennungsverfahren ist Stand der Technik zur NO_x-Reduktion bei der Verbrennung (überstöchiometrische Oxidation) für Hochtemperaturprozesse.² Die Edukte werden dabei mit sehr hoher Strömungsgeschwindigkeit in den Reaktionsraum geblasen, so dass die ausgeprägte Rezirkulationsströmung zu einer räumlich verteilten Reaktion ohne Temperaturspitzen in einer Flammenfront führt. Dieses Prinzip sollte im Projekt auf die partielle Oxidation übertragen werden.

Die nach dem ADROX-FLOX-Reaktor befindlichen Katalysatorschicht muss zum einen sehr hohen Temperaturen standhalten und zum anderen eine bisher unbekannte Gaszusammensetzung weiter in Richtung Synthesegas optimieren. Da es bisher keine Beschreibung des ADROX-FLOX-Reaktorkonzeptes in der wissenschaftlichen Literatur gibt, beziehen sich nachfolgende Informationen auf den wissenschaftlichen und technischen Stand bekannter Verfahren, die eine Schnittmenge zu dem ADROX-FLOX-Prozess bilden.

Die Partielle Oxidation (POX) ist Stand der Technik in großindustriellen Prozessen. Man unterscheidet in CPOX (*catalytic* POX, 600-800 °C) oder TPOX (*thermal* POX, 1100-1400 °C), wobei im ersten Fall Kohlenwasserstoffe unterstöchiometrisch an einem Katalysator und im zweiten Fall ohne Katalysator zu einem Synthesegas umgesetzt werden, welches anschließend zur Synthese weiterer chemischer Produkte (Methanol, Fischer-Tropsch-Produkte u.a.) genutzt werden kann. Für die POX-Reaktion werden heterogene Katalysatoren mit und ohne Edelmetalle beschrieben. Die Stabilität und Aktivität der Edelmetall-haltigen Katalysatoren ist sehr hoch, wiegt aber kaum die hohen Kosten in der Herstellung auf. Für industrielle Anwendungen werden daher häufig Nichtedelmetall-haltige Materialien verwendet.^{3,4} In der Literatur werden Katalysatormaterialien mit Ca, Ce, Co, Ir, La, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Sr, Th, Y und Zr in pulverförmiger oder auf monolithischen Formkörpern beschrieben.⁵ Im Nachfolgenden sind einige Entwicklungen exemplarisch näher erläutert.

Die partielle Oxidation von Methan (POM)-Reaktion wurde verwendet, um die Stabilität von Pt/Al₂O₃/La₂O₃-Katalysatoren zu bewerten, die durch eine "Ein-Topf"-Sol-Gel-Methode mit unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellt wurden. Die Katalysatoren zeigten Aktivitätsabnahmen, die durch strukturelle Instabilität unter den angewandten Bedingungen

² J.A. Wüning, J.G. Wüning, Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23 (1997) 81-94.

³ A. C. W. Koh, L. Chen, W.K. Leong, B. Johnson, T. Khimyak, J. Lin, *Int. J. Hyd. Energy*, 2007, 32, 725-730.

⁴ L. De Rogatis, T. Montini, A. Cognigni, L. Olivi, P. Fornasiero, *Catal. Today*, 2009, 145, 176-187.

⁵ P. Corbo, F. Migliardini, *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32, 55-66. J. Requies, V. L. Barrio, J. F. Cambra, M. B. Guemez, P. L. Arias, V. La Parola, *Fuel*, 2008, 87, 3223-3231. Y. Ma, Y. Xu, M. Demura, D. H. Chun, G. Xie, T. Hirano, *Catal. Letters*, 2006, 112, :31-36. T. Huang, M. C. Huang, *Chem Eng J*, 2008, 145, 149153. J. Xu, C.M.Y. Yeung, J. Ni, F. Meunier, N. Acerbi, M. Fowles, *Appl. Catal. A General*, 2008, 345, 119-127.

aufgrund der niedrigen Kalzinierungstemperatur (500 °C) im Vergleich zur Reaktionstemperatur (800 °C) verursacht wurden.⁶

Die Stabilität verschiedener Pt-CeO₂-Katalysatoren wurde bei 800 °C getestet und zeigte für 24 h keine Deaktivierung. Alle Katalysatoren zeigten eine ausgezeichnete Koks-Beständigkeit.⁷ Ni-CeO₂-Katalysatoren wurden ebenfalls von Singha *et al.* in POM bei hohen Temperaturen eingesetzt.⁸ Die Methode der Nickelabscheidung auf den Träger CeO₂ spielte die wichtigste Rolle für die Bildung von Nickelspezies unterschiedlicher Größe und die Wechselwirkung des Metallträgers zwischen den Nickelspezies und den Nanopartikeln von CeO₂. 5 Gew% Ni-Beladung war der optimale Wert für die katalytische Aktivität des Ni-CeO₂-Katalysators mit hervorragender Umwandlung und Produktselektivität (ca. 98 %). Der Katalysator blieb für 90 h ohne signifikanten Aktivitätsverlust bei 800 °C stabil.

Özdemir *et al.* berichteten über 89 % Methanumsetzung bei 800 °C unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel über einem Ni/MgAl₂O₄-Katalysator.⁹

Leider gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die die Katalysatoraktivität und -stabilität in der POM bei 900 °C oder höher diskutieren. Wang *et al.* haben einen Pt/MgAl₂O₄-Katalysator synthetisiert, bei welchem der Träger über eine Hydrolyse-Solvothermal-Methode (HS) synthetisiert wurde. Im Vergleich zur klassischen Fällungsreaktion konnte mit diesem Trägermaterial eine hohe Stabilität für POM über 500 h bei 900 °C und einer GHSV von 37.000 mL/(g·h) ohne nachweisbare Koksbildung gezeigt werden.¹⁰ Der Pt/MgAl₂O₄-HS-Katalysator zeigt eine stabile katalytische Leistung während der gesamten Reaktionszeit von 76 h, wobei die X(CH₄)- und S(CO)-Werte bei 99,1-97,5 % bzw. 94,2-92,8 % verblieben und der H₂/CO-Wert konstant bei etwa 1,89-1,86 lag.

Ein Sauerstoffträger auf Perowskit-Basis (La_{0,85}Sr_{0,15}Fe_{0,95}Al_{0,05}O_{3-δ}) wurde bei der partiellen Oxidation von Methan eingesetzt und zeigte eine vollständige Umwandlung von CH₄ in

⁶ K. de O. Rocha, W.C. Macedo, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, Pt/Al₂O₃La₂O₃ catalysts stable at high temperature in air, prepared using a "one-pot" sol-gel process: Synthesis, characterization, and catalytic activity in the partial oxidation of CH₄. Chemical Engineering Science. 229 (2021) 115966.

⁷ R.K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, S. Sain, C. Pendem, L.N.S.K. Konathala, R. Bal, Synthesis effects on activity and stability of Pt-CeO₂ catalysts for partial oxidation of methane. Molecular Catalysis, 432 (2017) 131-143.

⁸ R.K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L.N.S. Konathala, R. Bal, Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane. Applied Catalysis B: Environmental, 202 (2017) 473-488.

⁹ H. Özdemir, M.A.F. Öksüzömer, M.A. Gürkaynak, Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. Fuel, 116 (2014) 63-70.

¹⁰ F. Wang, W.-Z. Li, J.-D. Lin, Z.-Q. Chen, Y. Wang, Crucial support effect on the durability of Pt/MgAl₂O₄ for partial oxidation of methane to syngas. Applied Catalysis B: Environmental 231 (2018) 292-298.

Synthesegas (Selektivität >99 %).¹¹ Die Langzeitstabilität und Sinterbeständigkeit des synthetisierten Trägers wurde in einem 50-Zyklen-Experiment bei 900 °C unter ausschließlicher Verwendung von Luft im Oxidationsschritt untersucht.

Der Mechanismus für die katalytische Partialoxidation von CH₄ an Rh-beschichteten α -Al₂O₃-Schaummonolithen bei hohen Temperaturen (~1100 °C) wurde von Horn *et al.* untersucht.¹² Als Katalysatoren wurden α -Al₂O₃-Schäume (l=10 mm, d=16,5 mm) mit 80 Poren pro Inch (ppi, mittlere Porengröße ~0,25 mm) mit einer Rh-Beladung von ~6 Gew% verwendet. Die Profile zeigen deutlich, dass unter technisch relevanten Bedingungen (autothermer Betrieb, bis zu 10 L/min Fluss) Synthesegas durch eine Kombination aus direkter partieller Oxidation und Dampfreformierung gebildet wird.

In einer zweiten Studie wurde von Horn *et al.* die katalytische Partialoxidation von Methan an Platin *in situ* unter Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 1000-1300 °C untersucht.¹³ Der katalytische Wandreaktor besteht aus einem Platinrohr (99,95 % Reinheit, Ögussa, l=100 mm, ID=4,4 mm, OD=5,0 mm), das zwischen zwei gekühlten Kupferklemmen in einer Vakuumkammer angeordnet ist. Bei C/O=0,6 wird eine Zündung bei etwa 600 °C beobachtet, die zu einem autothermen Betrieb bei 1000 °C führt. Ein signifikanter Anstieg des Umsatzes wird bei einer Erhöhung der Temperatur über 1100 °C festgestellt. Bei einer Erhöhung der Temperatur von 1100 auf 1150 °C steigt der O₂-Umsatz stufenweise von 85 auf 95 %, während der CH₄-Umsatz von 50 auf 75 % steigt. Bei weiterer Erwärmung steigt der O₂-Umsatz langsam auf 100 %, während der CH₄-Umsatz linear auf etwa 90 % ansteigt.

I.4.1 Konstruktion, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Für die Materialsynthesen wurden kommerziell erhältliche Öfen benutzt. Zur Austestung der Materialien wurden eine Hochtemperatur-Anlagen errichtet, die sich an den Vorgaben aus der wissenschaftlichen Fachliteratur orientieren. Der Anlagenaufbau erfolgte im Hause auf Basis bestehender Erfahrungen und Expertise. Keine Schutzrechte wurden berührt.

¹¹ F. Donat, C.R. Müller, CO₂-free conversion of CH₄ to syngas using chemical looping. Applied Catalysis B: Environmental 278 (2020) 119328.

¹² R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, Syngas by Catalytic Partial Oxidation of Methane on Rhodium: Mechanistic Conclusions from Spatially Resolved Measurements and Numerical Simulations. Journal of Catalysis, 242 (2006) 92-102.

¹³ M. Geske, K. Pelzer, R. Horn, F.C. Jentoft, R. Schlögl, In-situ investigation of gas phase radical chemistry in the catalytic partial oxidation of methane on Pt. Catalysis Today 142 (2009) 61-69.

I.4.2 Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste

Schlüsselpublikationen:

S. Goicochea, E. Kraveva, S. Sokolov, M. Schneider, M.-M. Pohl, N. Kockmann, H. Ehrich. Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis A: General* 514 (2016) 182–191.

S. Goicochea, E. Kraveva, H. Ehrich. Syngas production from steam reforming of acetic acid over Ni- and Co-based catalysts supported on La_2O_3 and AlLaO_x . *Fuel Processing Technology* 158 (2017) 247-254.

Q.L.M. Ha, U. Armbruster, H. Atia, M. Schneider, H. Lund, G. Agostini, J. Radnik, H.T. Vuong, A. Martin. Development of Active and Stable Low Nickel Content Catalysts for Dry Reforming of Methane. *Catalysts* 7 (2017) 157.

Q.L.M. Ha, U. Armbruster, C. Kreyenschulte, H. Atia, H. Lund, H.T. Vuong, S. Wohlrab. Stabilization of low nickel content catalysts with lanthanum and by citric acid assisted preparation to suppress deactivation in dry reforming of methane. *Catalysis Today* 334 (2019) 203-214.

Q.L.M. Ha, H. Lund, C. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Atia, T.H. Vuong, S. Wohlrab, U. Armbruster. Development of Highly Stable Low Ni Content Catalyst for Dry Reforming of CH_4 -Rich Feedstocks. *ChemCatChem* 12 (2020) 1562–1568.

Y. Kwon, J. Ehren Eichler, C. Buddie Mullins. NiAl_2O_4 as a beneficial precursor for $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the dry reforming of methane. *Journal of CO_2 Utilization* 63 (2022) 102112.

S. N. A. Rosli, S. Z. Abidin, O. U. Osazuwa, X. Fan, Y. Jiao. The effect of oxygen mobility/vacancy on carbon gasification in nano catalytic dry reforming of methane: A review. *Journal of CO_2 Utilization* 63 (2022) 102109.

S. Gonzalez, H. Atia, N. Rockstroh, H. Lund, S. Bartling, S. Wohlrab, U. Armbruster. Impact of chelating agents on precursor formation and efficiency of $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in dry reforming of methane, *Catalysis Today* 429 (2024) 114475.

Informationsdienste:

Literaturrecherchen mit elsevier-scopus Datenbank (www.elsevier.com/online-tools/scopus) sowie Web of Science (www.webofknowledge.com) und Scifinder (<https://scifinder.cas.org>).

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Untersuchungen zur Druckstabilität der Katalysatortabletten wurde eine Kooperation mit der Firma innoproof GmbH (Rostock) aufgebaut. Dort erfolgten nach Einweisung in die entsprechenden Gerätschaften die Messungen in Eigenregie.

II Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses

Wissenschaftliches Arbeitsziel war die Identifikation und Weiterentwicklung von ausgewählten Katalysatoren für den Einsatz nach dem ADROX-FLOX-Reaktor zur weiteren Optimierung der Gaszusammensetzung in Hinblick auf die Methanol-Produktion ausgehend von erzeugtem Synthesegas aus der Biogas-Verbrennung. Besonderes Augenmerk musste auf die thermische Belastbarkeit dieser Materialien gelegt werden, da hinsichtlich möglicher Hot-Spots die Stabilität über einen großen Temperaturbereich sichergestellt werden muss. Das Trägermaterial eines möglichen Katalysators sollte weiterhin die Sinterung der Aktivkomponenten bei sehr hohen Temperaturen durch starke Wechselwirkung minimieren oder gar unterdrücken.

Nach gemeinsamer Festlegung der Reaktionsbedingungen durch die Projektpartner wurde im LIKAT eine Literaturrecherche zu potenziellen Hochtemperatur-Katalysatoren durchgeführt. Maßgeschneiderte heterogene Katalysatoren für die angestrebte O₂-Minderung in einem fetten Gemisch oberhalb von 1000 °C (erwartete Austrittstemperatur aus dem ADROX-FLOX-Reaktor) in Gegenwart von Wasser sind in der Literatur allerdings nicht beschrieben. Die Katalysatoren müssen zudem redoxaktiv sein, dürfen aber durch CO₂ oder O₂ nicht irreversibel oxidiert werden. Aus der Recherche ergaben sich einige Katalysator-Systeme, welche mindestens eine der Anforderungen erfüllen.

Die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen wird üblicherweise unterhalb von 850 °C an Ni-basierten Katalysatoren durchgeführt.¹⁴ Die Totaloxidation von Methan gelingt bereits um 300 °C an Pd-PdO-Katalysatoren auf ausgewählten Trägern (Al₂O₃, ZrO₂-CeO₂ o.ä.).¹⁵ Solche Pd-basierten Katalysatoren sind allerdings bei den angestrebten Reaktionsbedingungen nicht ausreichend stabil und neigen zur Verkokung. Als Alternativen für die O₂-Entfernung wurden auch kommerzielle Totaloxidationskatalysatoren (z.B. für Emissionsminderung aus Dieselmotoren) betrachtet (Hersteller z.B. Umicore, Clariant), zu denen aber keine Leistungsdaten für Temperaturen über 1000 °C zugänglich sind. Diese Katalysatoren sind i.d.R. auch für Magergemische ausgelegt.

Die Simulationsrechnung von WS Reformer zeigten, dass die Gaszusammensetzung am Brennerauslass hohe Konzentrationen an H₂O und CO₂ enthalten wird. Unter den genannten Bedingungen sind sowohl Dampfreformierung als auch die Trockenreformierung von Methan

¹⁴ E. Meloni, M. Martino, V. Palma, A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming. *Catalysts* 10 (2020) 352.

¹⁵ M. Hoffmann, S. Kreft, G. Georgi, G. Fulda, M.-M. Pohl, D. Seeburg, C. Berger-Karin, E.V. Kondratenko, S. Wohlrab, Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO₂ catalysts via porous glass integration, *Applied Catalysis B: Environmental* 179 (2015) 313-320.

wichtige Reaktionen zur Bildung von Synthesegas. In einigen Publikationen wird eine Kombination dieser Einzelreaktionen als Tri-Reforming oder kombinierte Dampf- und CO₂-Reformierung von Methan bezeichnet.^{16,17,18} Als Konsequenz hieraus sollen für die Katalysatorausswahl verschiedene Ansätze verfolgt werden:

- Ni-basierte Katalysatoren auf hochtemperaturstabilen Trägermaterialien (Al₂O₃-MgO, Spinelle, Korund) in Anlehnung an Katalysatoren für Steam Reforming
- hochtemperaturstabile Perowskite und Hexaaluminate als Trägermaterialien
- gezielt hergestellte Spinelle aus Aktivmetall und Trägermatrix (z.B. Ni-Aluminate)

Weiterhin sollten geeignete Katalysatorformulierungen aufskaliert und dem Projektpartner DBI zur Verfügung gestellt werden. Die angepasste Synthesevorschrift und speziell geeignete Syntheseapparaturen (Tablettenpresse) wurden hierfür verwendet.

Die Katalysatorchargen aus den Laborsynthesen wurden fortlaufend mit den gängigen Methoden der Analytik für heterogene Katalysatorsysteme untersucht und charakterisiert.

II.1.1 Aufbau einer Hochtemperatur Versuchsanlage

Die Arbeiten am LIKAT begannen mit dem Aufbau eines geeigneten Teststandes. In Abbildung 1 ist das RI-Fließschema für den Versuchsaufbau dargestellt. Durch den Projektpartner WS Reformer wurde mittels Modellierung die Gaszusammensetzung nach der ADROX-Zone berechnet. Daraus abgeleitet und um eine hohe Flexibilität hinsichtlich geänderter Gaszusammensetzungen zu ermöglichen, wurden die Gase in unserem Versuchsaufbau aus Reinkomponenten gemischt. Die Restfeuchte wurde mittels Verdampfer (T~150 °C) erzeugt, durch welchen im Anschluss die Gasmischung geleitet wurde, um eine optimale Vermischung der einzelnen Komponenten zu gewährleisten. Die nachfolgenden Gasleitungen wurden beheizt, um eine Kondensation von Wasser zu unterbinden.

Aufgrund der hohen Temperatur in der ersten Katalysatorstufe (1000-1100 °C) wurde Quarzglas als Reaktormaterial ausgewählt. Der verwendete Hochtemperaturofen besitzt drei voneinander unabhängig regelbare Heizzonen und kann im Dauerbetrieb bis maximal 1100 °C betrieben werden. Unabhängig von der Flussrate des verwendeten Testgases konnte eine

¹⁶ K.Y. Koo, H.-S. Roh, Y.T. Seo, D.J. Seo, W.L. Yoon, S.B. Park, Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 183-190.

¹⁷ Y.-S. Lin, J.-Y. Tu, D.-H. Tsai, Steam-promoted Methane-CO₂ reforming by NiPdCeO_x@SiO₂ nanoparticle clusters for syngas production, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 25103-25113.

¹⁸ M. Dan, M. Mihet, G. Borodi, M.D. Lazar, Combined steam and dry reforming of methane for syngas production from biogas using bimodal pore catalysts, *Catalysis Today* 366 (2021) 87-96.

isotherme Zone von ~ 7 cm ermittelt werden. Die Temperaturabweichung innerhalb dieses isothermen Bereiches beträgt ± 2 K.

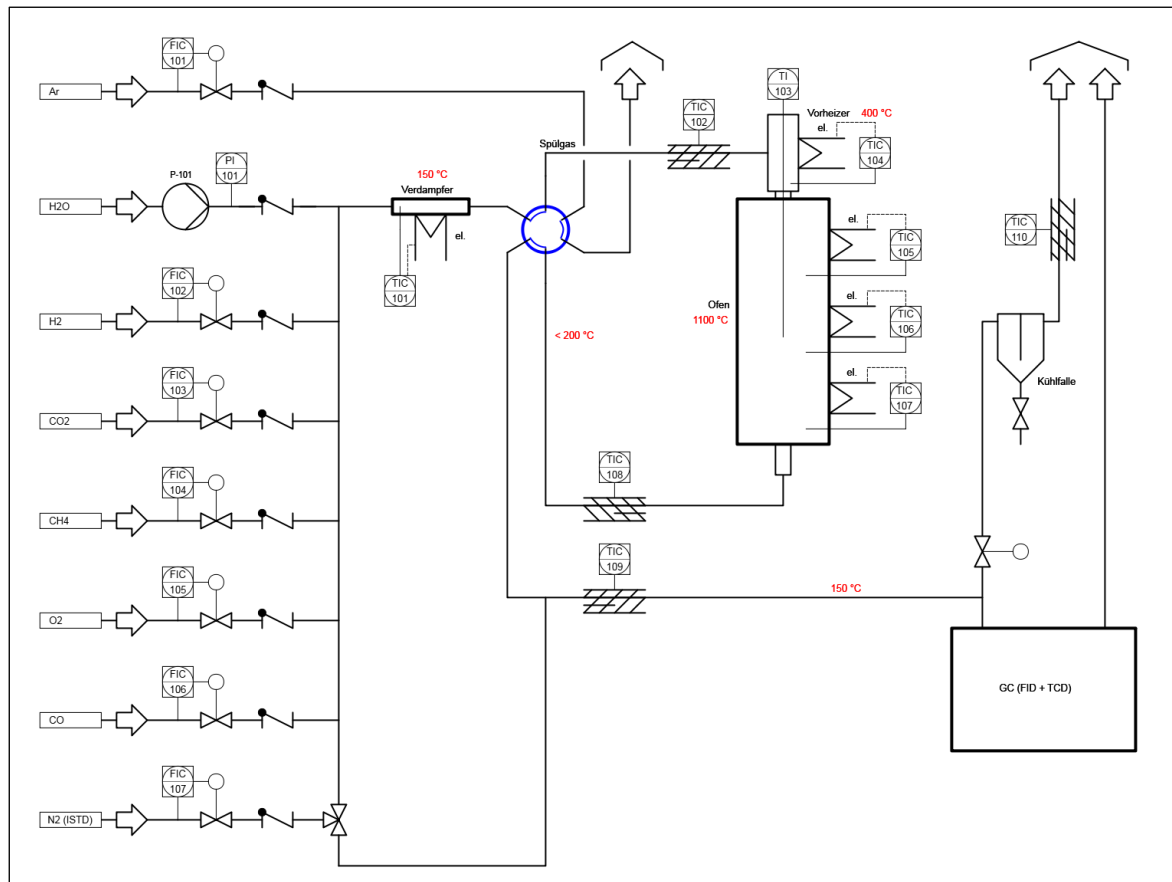


Abbildung 1: Fließschema des Hochtemperatur-Teststandes zur Untersuchung von geeigneten Katalysatorchargen

Die Gaszusammensetzung wurde im Bypass (ohne Reaktion), und nach dem Kontakt mit einem Katalysator untersucht. Dafür wurde ein entsprechendes 6-Wege-Ventil in den Aufbau integriert. Der Gasstrom wurde zur Analyse direkt an einen Gaschromatographen (7890A, Agilent Technologies), der mit zwei chromatographischen Trennsäulen und zwei Detektoren bestückt war, geleitet. Die Analyse der Permanentgase (H_2 , O_2 und N_2) erfolgte über eine Molsiebsäule (5A; 1,5 m x 1/16" x 1,0 m) mit angeschlossenen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Methan, CO und CO_2 wurden an einer GS-Carbonplot Säule (30 m x 0,320 mm, 3 Micron) getrennt und nach dem Durchgang durch einen Methanizer mittels Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Der Gehalt an Wasser musste rechnerisch ermittelt werden.

II.1.2 Auslegung der Versuchsbedingungen

Zur Vermeidung von Hot-Spots während der Messung wurden die Katalysatorproben mit Inertmaterial verdünnt. Die Katalysatorschüttung hatte ein Volumen von 2 mL (200 mg Katalysator - Körnung 250-500 μm bzw. Kugeln mit 0,8 mm Durchmesser, Inertmaterial: Al_2O_3 , Kugeln mit 0,8 mm Durchmesser) und wurde mit Hilfe von Quarzwolle-Packungen mit Reaktor fixiert.

Ausgehend von den theoretischen Betrachtungen zur Verbrennung von Biogas im ADROX-FLOX-Brenner¹⁹ (siehe auch: Simulationsrechnungen siehe Abschlussbericht von WS Reformer GmbH) wurde für die eigenen Arbeiten der Betriebspunkt „Teilumsatz Sauerstoff“ (Verweilzeit $\tau=0,1$ s) als Zulauf-Zusammensetzung definiert. Angelehnt an die Berechnungen wurde das Feedgas im LIKAT aus Einzelgasen zusammengemischt. Zur Realisierung des Wassergehaltes wurde mit einer HPLC-Pumpe kontinuierlich eine geringe Wassermenge ($\sim 0,023$ mL_{fl.}/min) zum Verdampfer befördert. Der Gesamtvolumenstrom der trockenen Gase betrug ~ 120 mL/min.

Für die Bewertung der einzelnen Katalysatoren wurde folgendes Versuchsprotokoll entwickelt: Der Katalysator wurde auf 700 °C erhitzt, während der Reaktor und sämtliche Peripherie mit Argon (Ar) gespült wurden. Nach Erreichen der Soll-Temperatur wurde zur Aktivierung (*in situ* Reduktion) des Katalysators ein Gasgemisch aus H_2/Ar (1:1) für 45 min durch den Reaktor geleitet. Anschließend wurde die Feedgasmischung eingestellt und die Zusammensetzung mittels gaschromatographischer Analyse im bypass-Modus kontrolliert.

Die Aktivität der Katalysatoren wurden mit Messungen bei 700 °C, 800 °C, 900 °C und 1000 °C bestimmt; dabei wurde jede Temperaturstufe für mindestens 3 h zur Analyse gehalten. Anschließend wurde der Reaktor unter Argon wieder auf 700 °C abgekühlt und das Temperaturprogramm ein zweites Mal durchfahren. Damit konnte der Einfluss der hohen Temperaturen auf den Katalysator und seine Aktivität/Stabilität unter wechselnden Bedingungen untersucht werden.

II.1.3 Sauerstoff-beständige Katalysatoren/Sauerstoff-Entfernung

Zunächst wurden Messungen mit einem leeren Quarzrohr durchgeführt, um mögliche Effekte der Temperatur auf die Gaszusammensetzung und eventuelle Reaktionen der Komponenten in der Gasphase zu untersuchen. Dabei zeigte sich deutlich, dass der Gehalt an Sauerstoff im Produktgasstrom mit steigender Temperatur abnimmt und bereits bei 700 °C nur noch 3 % der

¹⁹ C. Schaaf, M. Kühn, S. Anger, K. Neubauer, E. Kraleva, U. Armbruster, S. Wohlrab, H.-P. Schmid, Innovatives Verfahren zur Synthese von Methanol aus Biogas mit hoher Kohlenstoffausbeute. GWF Gas+Energie 12 (2024).

eingesetzten Sauerstoffmenge nachweisbar sind. Das Balkendiagramm in *Abbildung 2* zeigt die Mittelwerte für die einzelnen Temperaturstufen. Die zu 100 % fehlenden Volumenteile in der Gasmischung werden Wasser zugerechnet, welches nur indirekt erfasst werden kann, da keine apparative Möglichkeit zur Quantifizierung des Wassergehaltes gegeben ist.

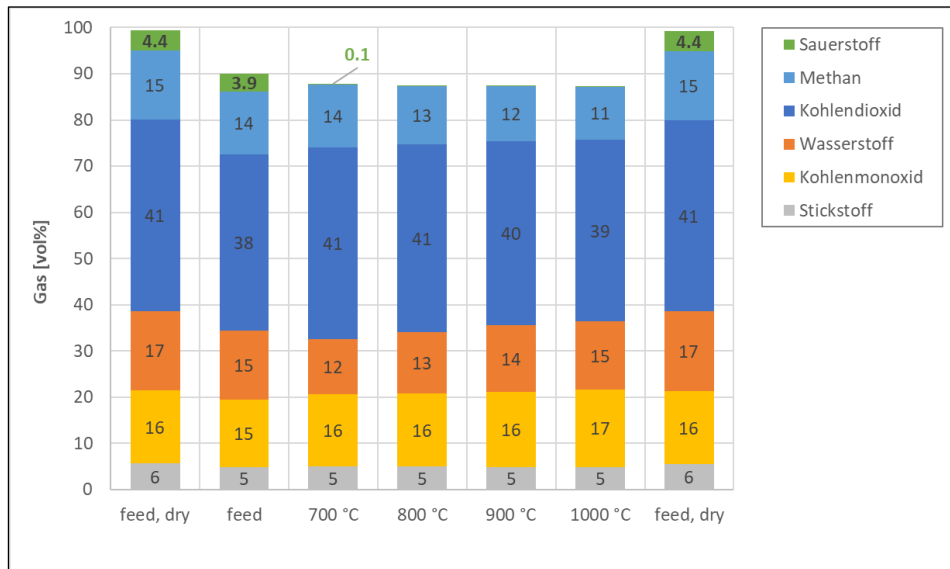


Abbildung 2: Balkendiagramm mit den Ergebnissen der Leerrohrmessung – Darstellung der Mittelwerte pro Temperaturstufe.

Durch die Geometrie und Befüllung des Quarzrohrreaktors und die Länge der Heizzonen des Hochtemperaturofens war ein zu großes Leervolumen über der Katalysatorschüttung vorhanden und dort die Feedgasmischung über eine zu lange Verweilzeit bereits sehr hohen Temperaturen ausgesetzt. Die Gaskomponenten konnten hier bereits miteinander reagieren, was zur Verringerung des Sauerstoffgehaltes führte und der späteren Anlagenauslegung bei WS Reformer GmbH nicht entspräche.

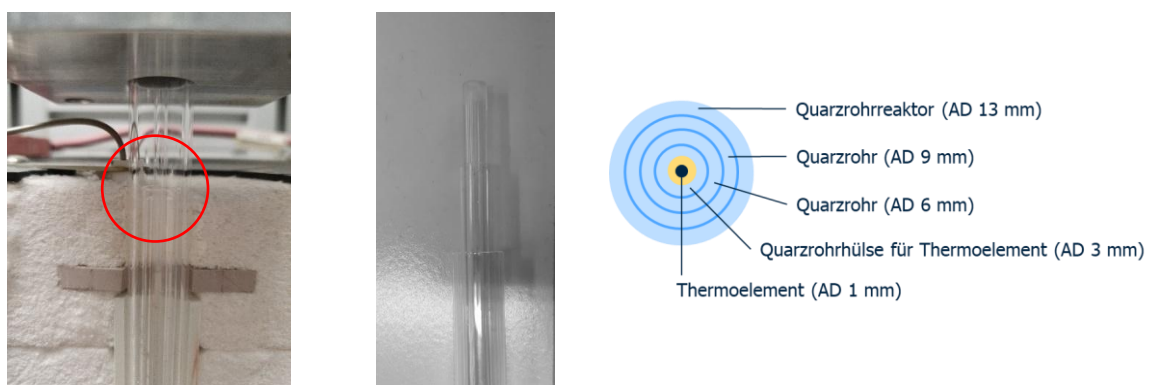


Abbildung 3: Geometrie der Quarzrohre zur Verringerung des Leerrohrvolumens.

Durch den Einbau von zwei weiteren Quarzrohren (*Abbildung 3*) oberhalb des Katalysatorbettes wurde das obere Leerrohrvolumen von 12,5 ml auf 3,6 ml verringert, um die Reaktion an die

Downstream-Bedingungen des ADROX-FLOX-Brenners anzupassen. Die Wirksamkeit der Maßnahme konnte in einem nachfolgenden Versuch bestätigt werden (*Abbildung 4*). Bei 700 °C Ofentemperatur verbleiben im Produktgasstrom rund 38 % der eingesetzten Sauerstoffmenge (1,4 Vol%). Bei höheren Temperaturen kommt es zu einem deutlichen Abbau an Sauerstoff, dennoch sind auch bei 1000 °C noch 2 % des ursprünglichen Sauerstoffs (0,1 Vol%) nachweisbar.

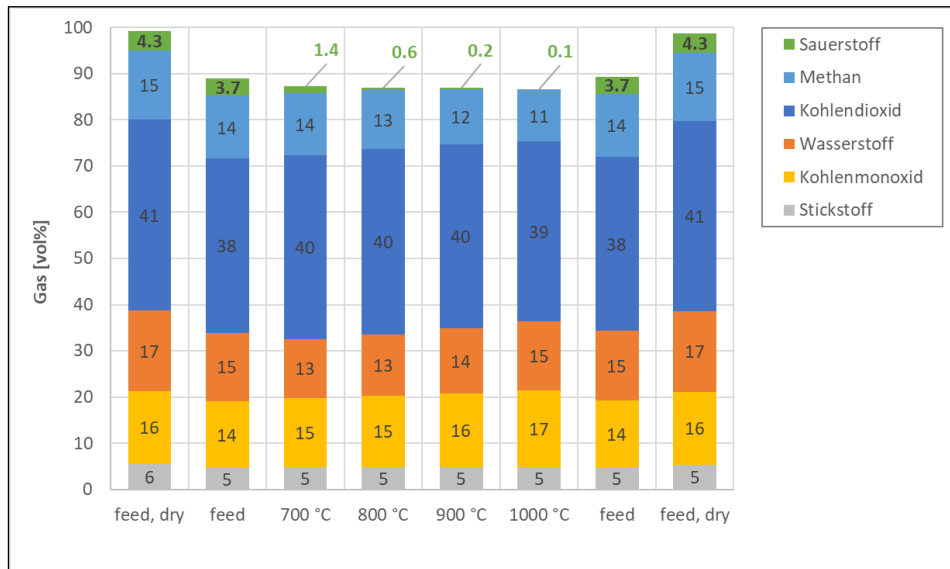


Abbildung 4: Balkendiagramm mit den Ergebnissen zur Leerrohrmessung mit reduziertem Leerrohrvolumen – Darstellung der Mittelwerte pro Temperaturstufe.

Edelmetall-haltige Katalysatoren werden bevorzugt zur Partialoxidation von Methan eingesetzt, da diese Materialien eine hohe Resistenz gegenüber Sauerstoff aufweisen. Im Rahmen des Projektes wurden beispielhaft Ruthenium- und Platin-haltige Katalysatoren getestet.

Mit 1,6 Gew% Ru auf Al_2O_3 konnte eine sehr gute Aktivität für die Methanreformierung nachgewiesen werden. Schon bei 700 °C waren 96 % des eingesetzten Methans umgesetzt. Der verwendete Pt-haltige Katalysator (1 Gew% Pt/ Al_2O_3) war ebenfalls bereits bei 700 °C sehr aktiv hinsichtlich des Methan-Umsatzes (~82 %); ab 800 °C wurden nur noch geringe Mengen an Methan (2 % vom Ausgangswert) im Produktgasstrom nachgewiesen (*Abbildung 5*). Allerdings zeigte sich hier im 2. Temperaturzyklus ein verringerter Methanumsatz. Bei 700 °C sank der Methanumsatz auf 50 %. Bei Betrachtung der Einzelmessungen wurde deutlich, dass mit fortschreitendem Testverlauf die Umsätze an Methan immer schlechter wurden. Es konnte offensichtlich kein Gleichgewichtszustand erreicht werden, bzw. das Katalysatormaterial war nicht stabil bei den hohen Temperaturen. Sauerstoff wurde ab 700 °C bei keiner Messung detektiert.

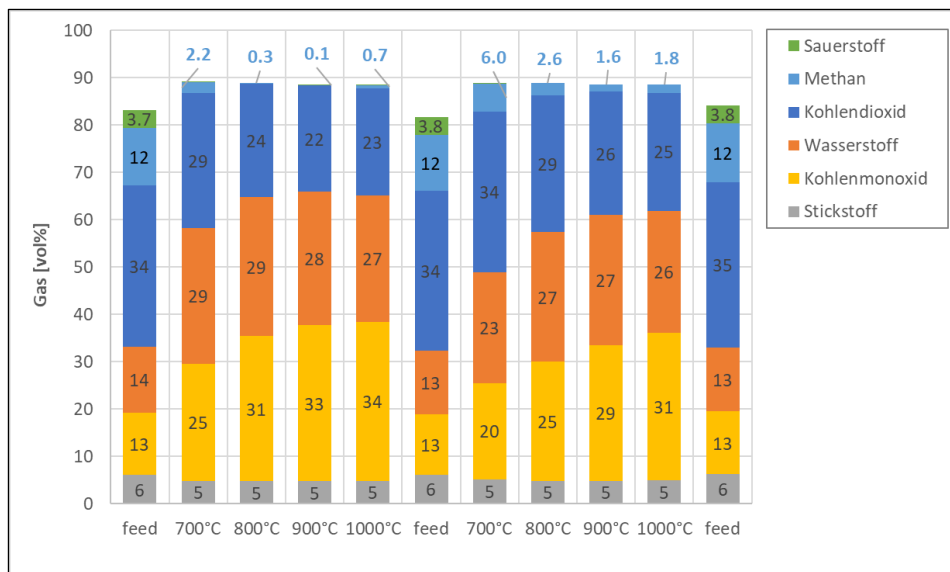


Abbildung 5: Balkendiagramm mit den Ergebnissen (Mittelwerte je Temperaturstufe) mit 1 Gew% Pt/Al₂O₃-Katalysator.

Der Vergleich zwischen einem kommerziellen Pt-Katalysator (BRC-10, Probe von WS Reformer GmbH zur Verfügung gestellt) und dem selbst hergestellten Pt-haltigem Katalysatormaterial zeigte, dass die Reformieraktivität mit dem LIKAT-Katalysator bei niedrigeren Temperaturen zunächst höher war (siehe Abbildung 6: A) 700 °C 15 Vol% CH₄, B) 700 °C 6 Vol% CH₄). Ab 1000 °C waren die Methanumsätze vergleichbar. Der geringer werdende Unterschied in den Umsätzen durch Temperaturanstieg war durch die höher werdende thermodynamische Triebkraft zu erwarten. Das kommerzielle Produkt zeigte einen stabilen Methanumsatz während des zweiten Temperaturzyklus. Die Messwerte der einzelnen Analysen pro Temperaturstufe waren zudem konstant. Ab 800 °C war kein Sauerstoff und ab 1000 °C Ofentemperatur kein Methan mehr nachweisbar.

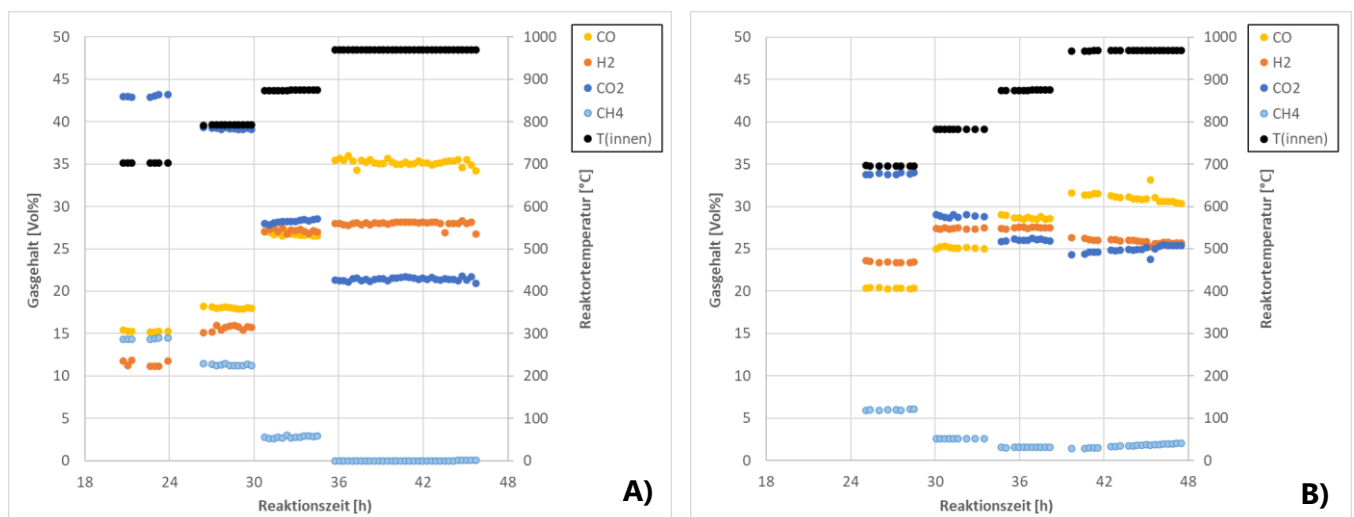


Abbildung 6: Darstellung der einzelnen Messergebnisse (A) des kommerzieller Pt-Katalysator im Vergleich zur (B) Pt-haltigen LIKAT-Produktion (Daten aus dem zweiten Temperaturzyklus)

II.1.4 Hochtemperatur-beständige Katalysatoren

Als Ausgangsstoff für die Synthese geeigneter Materialien wurden kommerzielle Hydrotalcite mit verschiedenen Mg/Al-Verhältnissen genutzt (Hersteller: Sasol Germany GmbH, Markenname PURAL MG). Die Hydrotalcit-Struktur wandelt sich zunächst bei höheren Temperaturen in ein Gemisch aus MgO und Al_2O_3 um. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur Bildung von MgAl_2O_4 -Spinell. Für die Beurteilung der Temperaturbeständigkeit der verschiedenen Katalysatoren auf Hydrotalcit-Basis wurde in einem ersten Schritt die Röntgendiffraktion (XRD) zur Phasenbestimmung genutzt. Daraus ließen sich erste Rückschlüsse auf die Stabilität der Materialien bei hohen Temperaturen ableiten. In Abbildung 7 ist dies anhand von Ni-haltigen MgAl_2O_4 -Spinellen dargestellt.

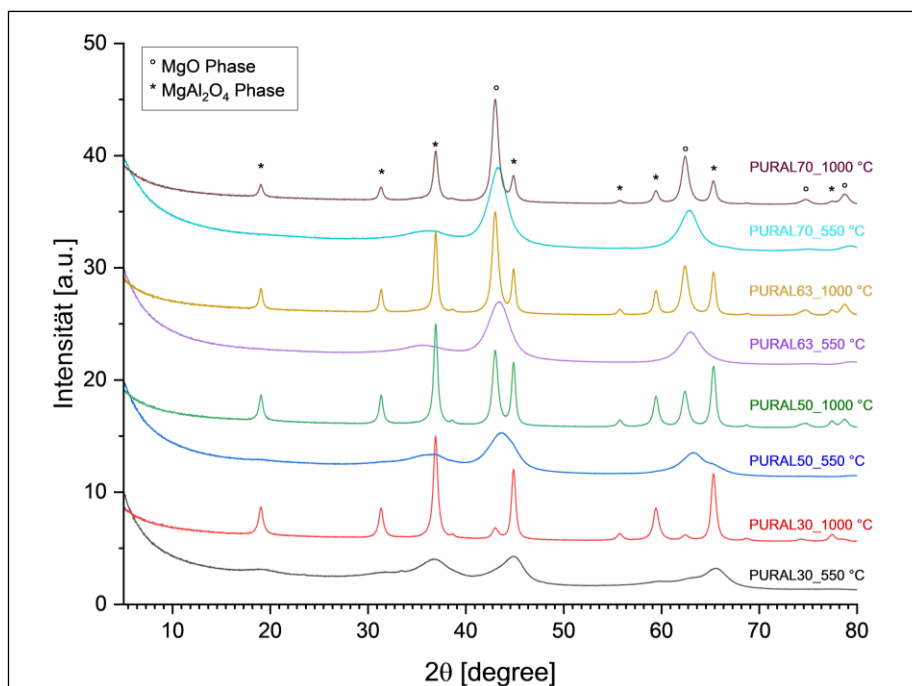


Abbildung 7: Vergleich der Röntgendiffraktogramme verschiedener Ni-haltiger MgAl_2O_4 -Katalysatoren kalziniert bei jeweils 550 °C und 1000 °C.

Aus vorangegangenen Anwendungen und unseren früheren Ergebnissen war die Stabilität dieses Trägers unter den Bedingungen des trockenen Reformierens bis 800 °C nachgewiesen.²⁰ Die Ergebnisse aus zusätzlichen Kalzinierungen bis 1000 °C zeigten deutlich, dass die Spinell-Phase (MgAl_2O_4) auch bei höheren Temperaturen stabil war. Mit steigendem Mg-Anteil im Ausgangsstoff zeigten sich neben den Reflexen der Spinell-Phase (*) auch die Reflexe für MgO (°). Beide Phasen lagen nebeneinander im Festkörper vor. Aufgrund der geringen

²⁰ Q.L.M. Ha, H. Lund, C. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Atia, T.H. Vuong, S. Wohlrab, U. Armbruster. Development of Highly Stable Low Ni Content Catalyst for Dry Reforming of CH_4 -Rich Feedstocks. ChemCatChem 12 (2020) 1562–1568.

Konzentration an Nickel (2,5 Gew%) in den Katalysatormaterialien sind keine Reflexe einer Nickel-Phase in den Diffraktogrammen zu erkennen.

Die gute Stabilität der Spinell-Träger konnte anschließend auch im Reforming-Experiment unter Beweis gestellt werden (Abbildung 8). Während des ersten Temperaturzyklus bildete sich die stabile MgAl_2O_4 -Spinell-Phase aus, die im Anschluss auch bei Raumtemperatur stabil war. Das untersuchte Katalysatormaterial mit 2,5 Gew% Nickel als Aktivkomponente war zudem sehr aktiv in der Methanumsetzung. Beim Durchlauf des zweiten Temperaturzyklus zeigte sich, dass mit Hilfe des Katalysators bereits bei 700 °C Methan bis auf einen geringen Anteil vollständig zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt werden konnte. Dies bedeutet eine extreme Aktivitätssteigerung bei niedrigen Temperaturen im Gegensatz zum ersten Temperaturzyklus. Diese Ergebnisse konnten für alle Katalysatoren ausgehend von Hydrotalcit mit verschiedenen Mg/Al-Verhältnissen bestätigt werden.

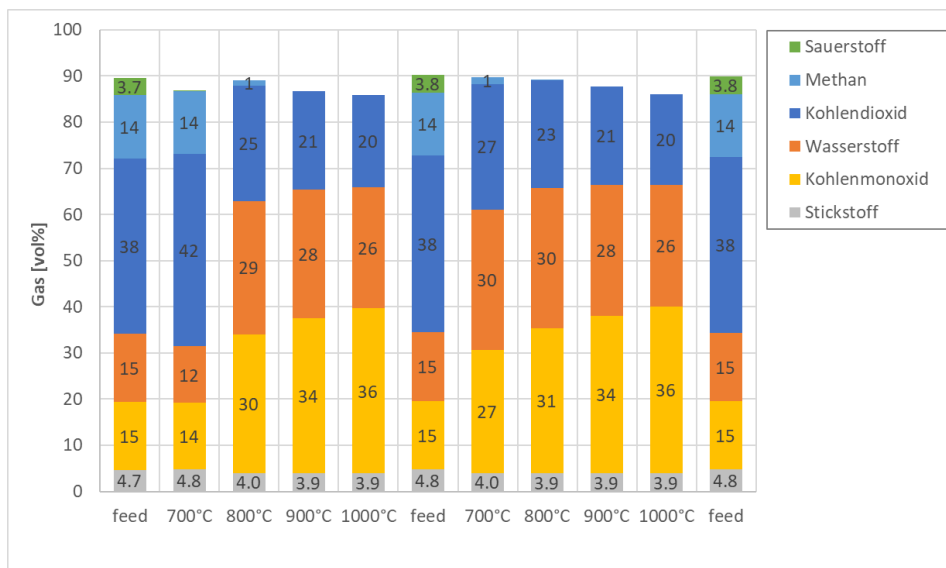


Abbildung 8: Balkendiagramm mit den Ergebnissen (Mittelwerte je Temperaturstufe) des 2,5 Gew% Ni/ MgAl_2O_4 -Spinell-Katalysator (PURAL MG50 als Ausgangsstoff).

II.1.5 Wasser-resistente Katalysatoren

Neben Edelmetall-haltigen und Spinell-Katalysatoren wurden weitere Proben mit Perowskit-Struktur (AlLaO_3) getestet. Als Aktivkomponente wurden Cobalt (Co) und wiederum Nickel (Ni) gewählt. Diese Materialien wurden zuvor im LIKAT bereits für die Dampfreformierung von Essigsäure und Glycerol verwendet und konnten dabei mit einer hohen Beständigkeit unter

wässrigen Bedingungen aufwarten.^{21,22,23,24} In einer *in situ* XRD-Studie zur Ausbildung der Perowskit-Struktur LaAlO₃ konnte gezeigt werden, dass diese bis mindestens 800 °C stabil ist und dass unter reduzierenden Bedingungen bei 400–500 °C eine Umwandlung von Co₃O₄ und NiO in die jeweilige metallische Form (Co⁰ und Ni⁰) stattfindet.²⁰ Nach der Hochtemperaturbehandlung wurde auch bei Raumtemperatur die Perowskit-Phase LaAlO₃ nachgewiesen.

Beide Katalysatoren auf Perowskit-Basis zeigten ein ähnliches Verhalten wie bereits zuvor die Spinell-basierten Katalysatoren (Tabelle 1). Bei 700 °C kann noch Methan in unterschiedlicher Konzentration nachgewiesen werden; ab 800 °C war das Methan vollständig umgesetzt und die Unterschiede zwischen erstem und zweitem Temperaturdurchlauf waren marginal. Im zweiten Durchlauf wurden über einen Messzeitraum von 10 h konstante Messdaten für die Produktgaszusammensetzung bei 1000 °C ermittelt. Das deutet auf eine sehr gute Langzeitstabilität hin. Die Katalysatoren (Spinell und Perowskit) waren zudem resistent gegen die eingesetzten Wassermengen, es kam zu keiner Destabilisierung der Materialien. In keiner Messung ab T=700 °C wurde Sauerstoff detektiert.

Tabelle 1: Vergleich der Gaszusammensetzung des Produkts bei 700 °C und 1000 °C für die Untersuchungen an Co- und Ni-haltigen Perowskit- und Spinell-Katalysatoren

Katalysator	Gaszusammensetzung bei 700 °C*				Gaszusammensetzung bei 1000 °C*			
	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂
Feedgas	14	15	15	38				
10%Co/AlLaO _x	7	20	20	34	n.d.	36	26	20
10%Ni/AlLaO _x	1	28	32	26	n.d.	36	26	20
10%Ni/MgAlO _x	4	24	27	31	n.d.	36	26	20
2.5%Ni/MgAlO _x	1	27	30	27	n.d.	36	26	20

* Die Werte stammen jeweils aus dem zweiten Temperaturzyklus (Mittelwerte je Temperaturstufe) und sind in Vol% angegeben. („n.d.“ nicht nachweisbar)

²¹ S. Goicoechea, E. Kraveva, H. Ehrich. Syngas production from steam reforming of acetic acid over Ni- and Co-based catalysts supported on La₂O₃ and AlLaO_x. Fuel Processing Technology 158 (2017) 247-254

²² M.S. Macedo, E. Kraveva, H. Ehrich, M.A. Soria, L.M. Madeira, Hydrogen production from glycerol steam reforming over Co-based catalysts supported on La₂O₃, AlZnO_x and AlLaO_x. International Journal of Hydrogen Energy, 47 (2022) 33239-33258.

²³ M.S. Macedo, E. Kraveva, H. Ehrich, M.A. Soria, L.M. Madeira, Ni-based catalysts supported on La/AlZn/AlLa oxides for hydrogen production via glycerol steam reforming. Renewable Energy, 223 (2024) 120076.

²⁴ M.S. Macedo, E. Kraveva, H. Ehrich, N.A. Uriarte, R. Sanz, D. Alique, M.A. Soria, L.M. Madeira, High-purity H₂ production through glycerol steam reforming in multifunctional reactors. Chemical Engineering Journal, 505 (2025) 159230.

II.1.6 Qualifizierung von Hochtemperatur-Reformingkatalysatoren für den Einsatz im ADROX-Reaktor

In Arbeitspaket 3 (AP3) wurde folgender Meilenstein 2 definiert: „Hochtemperatur-Reformingkatalysator für Einsatz im ADROX-Reaktor in STEP II qualifiziert“. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie der Meilenstein erfüllt wurde.

Neben den zuvor beschriebenen Experimenten wurden weitere Versuche mit kommerziellem Material (FCR-70, Ni-haltiger Katalysator), sowie selbst synthetisierte Co-Katalysatoren auf Al_2O_3 oder La_2O_3 durchgeführt. Von den in Tabelle 2 dargestellten Versuchen war nur FCR-70 in der Reformierung von Methan effektiv. Die Aktivität war vergleichbar mit den selbst synthetisierten Materialien auf Spinell- bzw. Perowskit-Trägern (siehe *Tabelle 1*). Bereits bei 700 °C ist der Methanumsatz nahezu vollständig. Die Reproduzierbarkeit zwischen beiden Temperaturzyklen war sehr gut und die Stabilität bei 1000 °C für mindestens 8 h gegeben.

Betrachtet man die restlichen drei Katalysatoren mit Co als Aktivkomponente, so fällt auf, dass nur $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ eine gewisse Reformieraktivität für Methan aufwies. Bei Reaktortemperaturen um 1000 °C war noch deutlich Methan im Produktgasstrom nachweisbar und der Umsatz lag bei rund 65 %. Bei den $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren nahm die Reformieraktivität für Methan weiter ab. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von 1000 °C waren noch 70 bzw. 93 % des ursprünglichen Methananteils im Produktgasstrom messbar. Der Sauerstoff war in allen Versuchen bereits bei 700 °C zu 99 % verbraucht.

Tabelle 2: Vergleich der Gaszusammensetzung bei 700 °C und 1000 °C für die Untersuchungen an Ni- und Co-haltigen Katalysatoren

Katalysator	Gaszusammensetzung bei 700 °C*				Gaszusammensetzung bei 1000 °C*			
	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂
Feedgas	14	15	15	38				
FCR-70	1	28	31	26	n.d.	30	26	17
10% Co/ La_2O_3	11	11	10	34	5	24	16	22
10% Co/ Al_2O_3	11	11	11	35	9	15	11	30
1% Co/ Al_2O_3 #	15	15	10	43	12	22	12	36

* Die Werte stammen jeweils aus dem zweiten Temperaturzyklus (Mittelwerte je Temperaturstufe) und sind in Vol% dargestellt. („n.d.“ nicht nachweisbar) # Al_2O_3 -Träger in Kugelform (AD 0,8 mm).

Aufgrund der einfachen Herstellung, Dosierbarkeit und der Tatsache, dass für das erste Katalysatorbett keine Reformieraktivität für Methan erforderlich war, wurde zum Ende des zweiten Berichtszeitraums der Katalysator $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (Kugeln als Träger), sowie zwei weitere Materialien aus dem Pool der getesteten Katalysatormaterialien (FCR-70 und BRC-10) ausgewählt, um den Meilenstein 2 zu erfüllen. Bei den kommerziellen Katalysatoren spielte bei

der Auswahl die schnelle Verfügbarkeit, sowie die Stabilität unter den getesteten hohen Temperaturen eine wichtige Rolle.

II.1.7 Verweilzeitvariation

Mit den ausgewählten Katalysatoren

1. Co/Al₂O₃ (Träger in Kugelform)
2. FCR-70 (kommerzieller Ni-Katalysator)
3. BRC-10 (kommerzieller Pt-Katalysator)

wurden unter Variation der Kontaktzeit bei konstanter Temperatur kinetische Basisparameter ermittelt. Zu diesem Zweck wurde wiederum in zwei identischen Temperaturzyklen nacheinander für jeden Katalysator die Leistungsfähigkeit ermittelt. Aufgrund apparativer Limitierungen (Massendurchflussregler) wurde die Katalysatoreinwaage (bzw. das Volumen der Katalysatorschüttung) bei konstantem Gasvolumenstrom variiert, um verschiedene Verweilzeiten einzustellen. Jeder Test wurde mit einer frischen Katalysatorcharge durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Schüttdichte der Materialien 1%Co/Al₂O₃, FCR-70 und BRC-10 variieren bei gleichen Katalysatoreinwaagen die Raumgeschwindigkeiten leicht (vgl. Tabelle 3-5).

Tabelle 3: Verweilzeitvariation mit 1%Co/Al₂O₃

	TEST-040	TEST-046	TEST-047	TEST-048
m(Kat) [g]	0,20	0,40	0,60	0,80
V(Kat) [ml]	0,25	0,50	0,75	1,00
GHSV [h⁻¹]	30.720	15.360	10.240	7.680
t [s]	0,12	0,23	0,35	0,47

Die ersten Verweilzeitvariationen wurden mit der LIKAT-Probe 1%Co/Al₂O₃ durchgeführt. In Tabelle 3 sind die gewählten Verweilzeiten (τ) aufgelistet. Mit steigender Masse des Katalysators sinkt die Raumgeschwindigkeit (GHSV) aufgrund des zunehmenden Katalysatorvolumens. Dadurch steigt wiederum die Verweilzeit der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche.

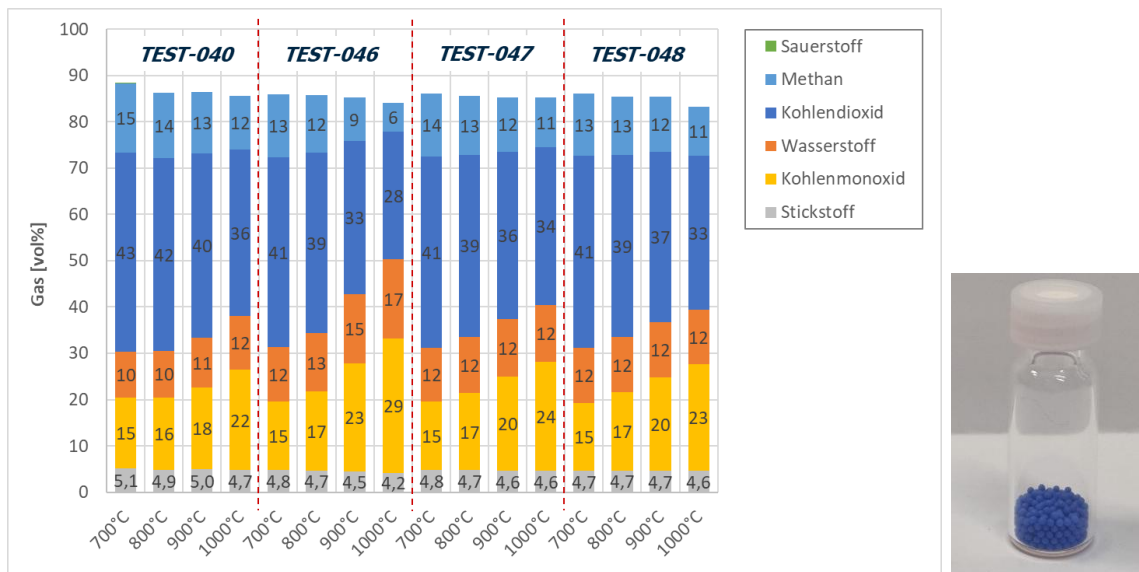


Abbildung 9: Untersuchung des Verweilzeiteinflusses an 1%Co/Al₂O₃ (LIKAT, s. Foto). Das Balkendiagramm mit den Ergebnissen (in Vol%; gemittelt aus mehreren GC-Analysen) repräsentiert jeweils den zweiten Temperaturzyklus (700-800-900-1000 °C).

Einen Überblick über die Messergebnisse bei allen Temperaturstufen (700-1000 °C) zeigt Abbildung 9. Für alle Verweilzeiten gilt, dass kein Sauerstoff im Produktgas nachgewiesen werden konnte. Zum Vergleich wurden die Messwerte bei 800 °C aus dem zweiten Temperaturzyklus herangezogen. Die Zusammensetzung des Gasstroms ist für alle Verweilzeitversuche nahezu identisch: 12 Vol% CH₄, 39 Vol% CO₂, 12-13 Vol% H₂, sowie 17 Vol% CO. Nur Test-040 mit der geringsten Verweilzeit weicht hiervon leicht ab (14 Vol% CH₄, 42 Vol% CO₂, 10 Vol% H₂, sowie 16 Vol% CO).

Vergleicht man Test-040, Test-046, Test-047 und Test-048, so wird deutlich, dass eine Änderung der Verweilzeit kaum einen Einfluss auf den Umsatz am Katalysator 1%Co/Al₂O₃ hat. Unabhängig von der Raumgeschwindigkeit wurden ähnliche Produktgaszusammensetzung bestimmt.

Die zweite Messreihe zur Verweilzeit wurde mit dem kommerziellen Material FCR-70 durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Ni-haltigen Katalysator in Tablettenform (Abbildung 10 Foto). Für die Versuche an unserem Teststand wurde das Material zerkleinert und eine Partikelfraktion der Größe 315-500 µm isoliert. Da es sich um einen Vollkatalysator handelt, war sichergestellt, dass auch bei Verwendung von frischen Katalysatorchargen alle Versuche unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. In Tabelle 4 sind die Raumgeschwindigkeiten und die daraus resultierenden Verweilzeiten für die einzelnen Versuche mit FCR 70 aufgelistet.

Tabelle 4: Übersicht der Verweilzeitvariation mit FCR-70

	TEST-036	TEST-050	TEST-051	TEST-052
m(Kat) [g]	0,20	0,40	0,60	0,80
V(Kat) [ml]	0,22	0,45	0,65	0,85
GHSV [h⁻¹]	30.720	17.067	11.815	9.035
t [s]	0,12	0,21	0,31	0,40

In Abbildung 10 sind die Messdaten aus dem 2. Temperaturzyklus jedes Versuchs als Balkendiagramm zusammengefasst. Unabhängig von der eingestellten Raumgeschwindigkeit zeigten alle Versuche ein nahezu identisches Bild. Der kommerzielle Katalysator war bereits bei 700 °C sehr aktiv im Umsatz von Methan (~96 %). Bei 800 °C Reaktortemperatur ergab sich folgende Zusammensetzung des Produktgases: 0 Vol% CH₄, 23 Vol% CO₂, 30-31 Vol% H₂, und 32-33 Vol% CO. Sauerstoff konnte zu keiner Zeit im Produktgas nachgewiesen werden.

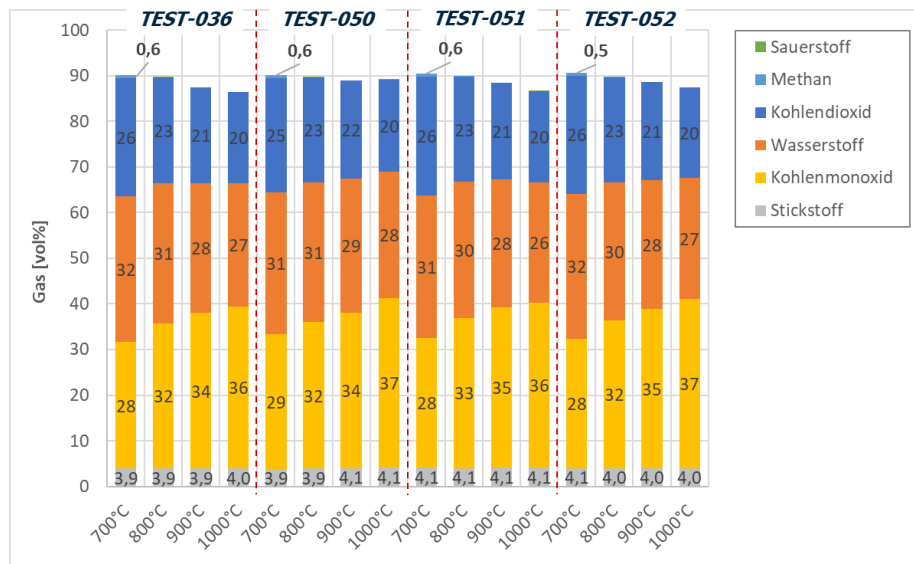


Abbildung 10: Untersuchung des Verweilzeiteinflusses am FCR-70-Katalysator, Foto: zerkleinerte FCR-70 Tabletten. Das Balkendiagramm mit den Ergebnissen (in Vol%; gemittelt aus mehreren GC-Analysen) repräsentiert jeweils den zweiten Temperaturzyklus (700-800-900-1000 °C).

Die dritte Messreihe zur Verweilzeit wurde mit dem kommerziellen Material BRC-10 durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Pt-haltigen Katalysator, der ebenfalls in Tablettenform erhältlich ist. Tabelle 5 zeigt eine Übersicht über die eingestellten Testbedingungen für die Versuche zur Verweilzeitvariation.

Tabelle 5: Übersicht der Verweilzeitvariationen mit BRC-10

	TEST-039	TEST-059	TEST-060	TEST-0461
m(Kat) [g]	0,20	0,40	0,60	0,80
V(Kat) [ml]	0,25	0,50	0,75	1,00
GHSV [h⁻¹]	30.720	15.360	10.240	7.680
t [s]	0,12	0,23	0,35	0,47

Beim Zerkleinern der Tabletten zeigte sich, dass die Beschichtung mit Platin nur äußerlich ist (Abbildung 11 Foto). Es handelt sich demnach nicht um einen Vollkatalysator, sondern das Trägermaterial wurde nachträglich mit Platin beschichtet (Schalenkatalysator).

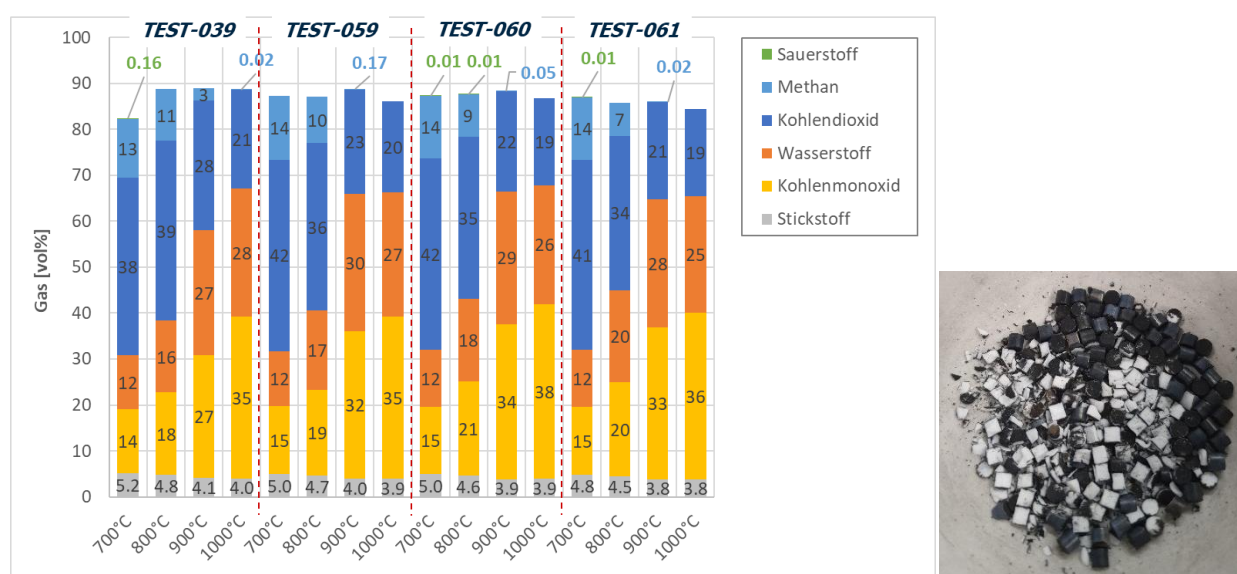


Abbildung 11: Untersuchung des Verweilzeiteinflusses auf den BRC-10-Katalysator. Foto: zerstoßene BRC-10 Tabletten. Das Balkendiagramm mit den Ergebnissen (in Vol%; gemittelt aus mehreren GC-Analysen) repräsentiert jeweils den zweiten Temperaturzyklus (700-800-900-1000 °C).

Ein Vergleich der Messwerte (Abbildung 11) für 800 °C Reaktortemperatur zeigt eine gewisse Variation in der Produktgaszusammensetzung. Test-039 weist den höchsten Restanteil an CH₄ auf (~11 Vol%). Entsprechend ist der Wert für CO₂ mit 39 Vol% der höchste in dieser Messreihe. Die Werte für H₂ und CO liegen mit 16 bzw. 18 Vol% leicht unter den Ergebnissen bei höheren Raumgeschwindigkeiten.

Vollständiger Methan-Umsatz wird mit BRC-10 erst ab 900 °C erreicht. Wie in den vorangegangenen Versuchen wurde bereits ab 700 °C kein Sauerstoff (allenfalls Spuren) im Produktgas nachgewiesen. Die geringfügigen Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen lassen sich eher durch die Natur des Katalysatormaterials erklären, als dass eine Abhängigkeit des Methanumsatzes von der Raumgeschwindigkeit abzuleiten ist. Möglicherweise streut der Anteil an Aktivmetall (Pt) in den Katalysatorschüttungen leicht und die Versuchsbedingungen sind daher nicht völlig identisch.

Für alle untersuchten Materialien wurde im untersuchten Bereich von etwa 0,12-0,47 s Verweilzeit kein Effekt auf den Umsatz von Sauerstoff festgestellt. Des Weiteren zeigten die in der Methan-Umsetzung aktiven Materialien FCR-70 und BRC-10 im betrachteten Verweilzeitbereich keine eindeutigen Unterschiede.

II.1.8 Aufskalierung Katalysatorherstellung – Herstellung von Katalysatortabletten

Katalysatormaterialien für technische Anwendungen müssen neben einer guten chemischen Beständigkeit auch eine mechanische Stabilität aufweisen, damit in größeren Katalysatorschüttungen das Material nicht unter dem Eigengewicht kollabiert. Die im Projekt geforderte Aufskalierung einer Katalysatorsynthese wurde erfolgreich durchgeführt und die hergestellten Katalysatortabletten abschließend sowohl katalytisch als auch mechanisch hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht.



Abbildung 12: Einzelstation Tablettenpresse von Korsch XP 1 (detaillierte Darstellung des Presswerkzeugs sowie der Press-Parameter); Foto: fertige 3×3 mm Tabletten mit Graphit-Binder.

Das Katalysatormaterial Ni/MgAlO_x (Ausgangsmaterial: PURAL MG 30) wurde ausgewählt, um eine Charge für den Projektpartner DBI bereitzustellen. Der Versuchsstand beim DBI besitzt einen größeren Reaktor. Die Verwendung von pulverförmigen Katalysatoren ist daher nicht möglich. Im LIKAT wurde ein Verfahren entwickelt, um das Katalysatorpulver in Tabletten zu verpressen. Dabei wurde das Katalysatormaterial mit Hilfe einer automatischen Tablettenpresse XP1 (Einzelstation von Korsch AG; siehe Abbildung 12) zu 3×3 mm Tabletten verarbeitet. Die Stabilität der Katalysatortabletten wurde anschließend mit dem kommerziellen Material FCR-70 verglichen.

Die Kontrolle der mechanischen Stabilität wurde durch einen statischen Drucktest an einer elektromechanischen Prüfmaschine der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG durchgeführt. Die

Ergebnisse einer solchen Druckprüfung sind beispielhaft für das kommerzielle Material FCR-70 in *Tabelle 6* zusammengefasst. Jeweils 10 Tabletten wurden zunächst vermessen (Bestimmung von Höhe und Durchmesser) und anschließend der Druckprüfung unterzogen. Aus der eingesetzten Kraft $F_{\max}$ sowie dem Durchmesser d_0 der Tablette kann anhand der Formel (1) die Druckspannung bei 2 % Stauchung σ_2 und die Druckfestigkeit σ_M bis zur vollständigen Zerstörung der Tablette berechnet werden.

$$\sigma_M = \frac{4 \cdot F_{\max}}{\pi \cdot d_0^2} \quad (1)$$

Tabelle 6: Bestimmung der Druckspannung bei 2 % Stauchung σ_2 und der Druckfestigkeit (Kraft/Fläche) σ_M für kommerzielle Katalysatortabletten FCR-70

Tablette	σ_2 [MPa]	σ_M [MPa]	l [mm]	d_0 [mm]	$F_{\max}$ [N]
1	34,47	79,74	3,4	3,2	641,3
2	6,15	72,52	3,2	3,3	620,2
3	22,79	54,29	3,2	3,3	464,3
4	9,75	75,44	3,5	3,2	606,7
5	26,69	77,07	3,3	3,2	619,8
6	27,70	43,51	3,6	3,1	328,4
7	16,33	51,79	3,3	3,1	390,9
8	26,11	47,70	3,3	3,2	383,6
9	32,09	83,57	3,7	3,2	672,1
10	11,71	70,31	3,1	3,2	565,5
MW	21,4	65,6	3,4	3,2	529,3
Stabw [%]	45,8	22,4	5,6	2,1	23,7

Die Standardabweichung für die aufgewendete Kraft $F_{\max}$ bzw. die daraus resultierende Druckfestigkeit σ_M betrug 22-24 % und zeigt, dass auch das kommerzielle Material deutliche Schwankungen in der Druckstabilität der einzelnen Tabletten aufweist. In Abbildung 13 sind die Messergebnisse für drei Chargen der LIKAT-Tabletten im Vergleich zum kommerziellen Katalysator FCR-70 sowie die Werte für das reine Trägermaterial (kalziniert bei 800 bzw. 1000 °C) für je 10 Tabletten dargestellt.

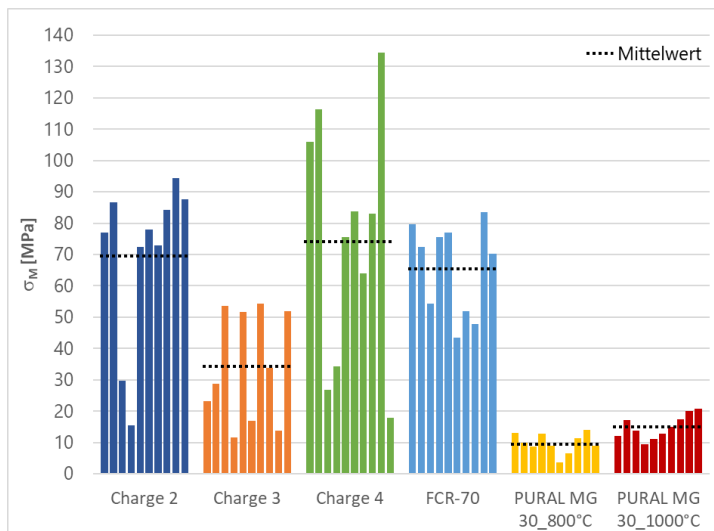


Abbildung 13: Druckprüfgergebnisse für Ni/MgAlO_x-Tabletten (Chargen 2-4) im Vergleich zu kommerziellen FCR-70 Katalysatortabletten und dem unbeschichtetem Trägermaterial PURAL MG 30 (MgAlO_x).

Für alle untersuchten Proben gibt es eine große Streuung der einzelnen Messwerte (zwischen 22-52 %). Durch den Zusatz von Nickel (Charge 2-4) wurde eine deutliche Stabilisierung der Tabletten gegenüber dem reinen Trägermaterial (PURAL MG 30) erzielt. Die Druckfestigkeit von Charge 3 ist insgesamt im Vergleich zu den Chargen 2 und 4 stark verringert, der Anpressdruck war hier während der Tablettenfertigung geringer und somit die resultierenden Tabletten weniger druckstabil. Die Streuung für Charge 4 ist innerhalb der untersuchten Tablettenproben am größten. Bei der Herstellung der Charge mussten die Einstellungen an der Tablettenpresse oft nachjustiert werden. Das wirkt sich negativ auf eine einheitliche Druckfestigkeit aus. Die Charge 2 und 4 der LIKAT-Eigenproduktion sind im Mittelwert vergleichbar mit dem kommerziellen Material FCR-70. Die Druckfestigkeit σ_M beträgt etwa 70 ± 5 MPa.

Tabelle 7: BET-Daten verschiedener Katalysatorproben in Pulverform und als Tabletten

Probe	Beschreibung	A _{BET} [m ² /g]
MgAlO _x	PURAL MG50 (Herstellerangaben)	200
MgAlO _x	Träger bei 550 °C vorbehandelt	180
Ni/MgAlO _x	Katalysator bei 800 °C kalziniert	174
MgAlO _x	Träger bei 1000 °C vorbehandelt	85
Ni/MgAlO _x	Katalysator bei 800 °C kalziniert	82
Ni/MgAlO _x	Tabletten bei 1000 °C kalziniert	65

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität wurde eine kleine Menge der Katalysatortabletten zerkleinert und die Partikelfraktion 250-500 µm ausgesiebt. Diese Probe wurde unter den Standardbedingungen im LIKAT-Teststand vermessen (Abbildung 14). Zusätzlich wurden

sowohl die Tabletten als auch das Pulver mittels N₂-Physisorption (BET-Methode) untersucht und die Oberfläche der Materialien bestimmt (Tabelle 7). Die Temperatur während der Trägervorbehandlung hat offensichtlich einen deutlich größeren negativen Effekt auf die spezifische Oberfläche des Katalysatormaterials als das Verpressen zu Tabletten. Die Wärmebehandlung bei T > 800 °C führt zu einem Verlust an messbarer Oberfläche von ~50 %. Durch das Verpressen, des Katalysatormaterials in Tabletten gehen nochmals ~20 % der Oberfläche verloren.

Der Vergleich der Messungen mit gepulvertem und tablettierte Katalysator weist keine Unterschiede auf. Die Tabletten und das Pulver zeigen die gleiche Aktivität und Selektivität in der Methanverbrennung. Der Pressvorgang hat keine negativen Auswirkungen auf die katalytische Aktivität des Materials bei der Methanumsetzung.

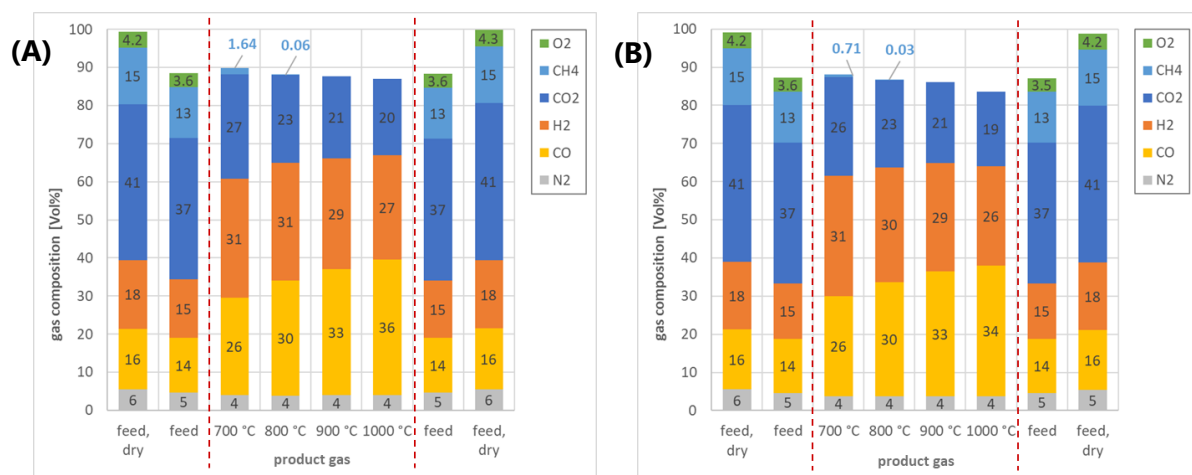


Abbildung 14: Vergleich der Messdaten für den tablettierte Katalysator (A) und das Katalysatorpulver (B); Das Balkendiagramm mit den Ergebnissen (in Vol%; gemittelt aus mehreren GC-Analysen) repräsentiert jeweils den zweiten Temperaturzyklus (700-800-900-1000 °C).

II.1.9 Einfluss der Reduktionsbedingungen auf die katalytische Aktivität

Im Standardprotokoll für die Messungen im LIKAT-Teststand ist eine Reduktion des Katalysators *in situ* bei 700 °C in einem Gemisch aus H₂/Ar (50:50, v:v) festgelegt. Mit den folgenden Versuchen wurde der Frage nachgegangen, inwiefern eine *in situ* Reduktion notwendig ist. In Abbildung 15 sind die Versuchsergebnisse für den kommerziellen Katalysator FCR-70 dargestellt. In Test-053 wurde nach dem Standardprotokoll *in situ* reduziert, im Versuch Test-068 entfiel die *in situ* Reduktion.

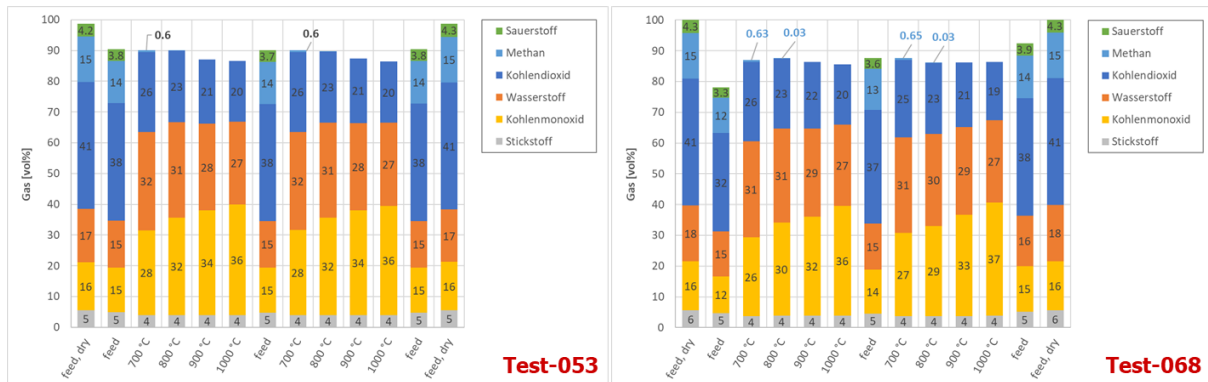


Abbildung 15: Balkendiagramme mit den Ergebnissen für FCR-70 (in Vol%) aus zwei Temperaturzyklen (700-800-900-1000 °C). Test-053: *in situ* Reduktion bei 700 °C in H_2 ; Test-068: Reduktion während der Messung mit Feedgas.

Die Produktgaszusammensetzung war in Test-053 und Test-068 unabhängig von der Reduktionsmethode gleich. Bereits bei 700 °C zeigte der kommerzielle Katalysator eine sehr hohe Aktivität für die Methanoxidation. Eine Reduktion des Katalysatormaterials ist nicht erforderlich, das Material scheint in einer reduzierten Form stabilisiert vorzuliegen.

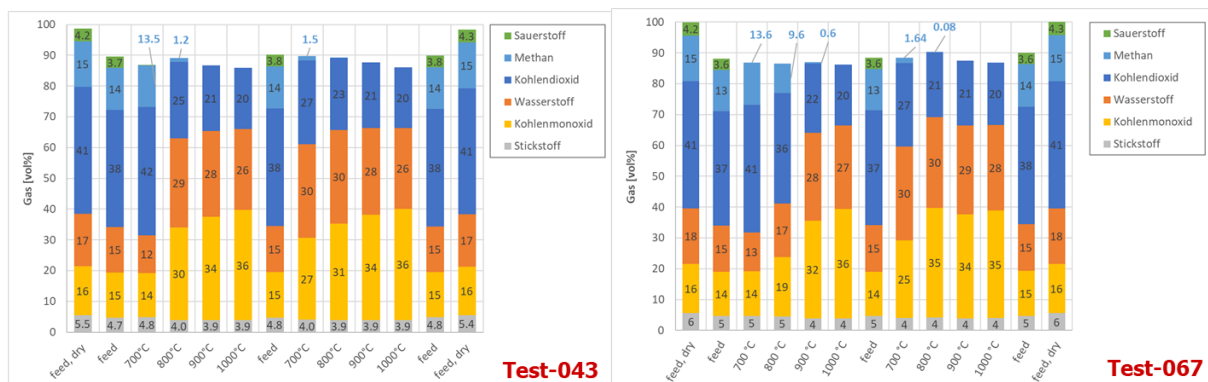


Abbildung 16: Balkendiagramme mit den Ergebnissen für $Ni/MgAlO_x$ (in Vol%) aus zwei Temperaturzyklen (700-800-900-1000 °C). Test-043: *in situ* Reduktion bei 700 °C in H_2 ; Test-067: Reduktion während der Messung mit Feedgas.

Der Katalysator $Ni/MgAlO_x$ zeigte im ersten Temperaturzyklus eine hohe Reformier-Aktivität für Methan nach *in situ* Reduktion ab 800 °C (Test-043) (Abbildung 16). Im zweiten Temperaturzyklus wurde der Umsatz von ~90 % CH_4 bereits bei 700 °C erreicht. Ohne *in situ* Reduktion (Test-067) wurde im zweiten Temperaturzyklus ein ähnliches Ergebnis erzielt wie bei Test-043 mit *in situ* Reduktion. Auch hier ist also eine Behandlung allein mit dem Feedgas ausreichend, um eine vollständige Methanumsetzung zu erreichen. Die Temperatur des Reaktors ist dabei entscheidend. Nachdem in beiden Versuchen der Temperaturzyklus (700-1000 °C) einmal durchlaufen wurde, erreichte im zweiten Zyklus der Umsatz an Methan bereits bei 700 °C ~90 %.

II.1.10 Zusammenfassung

Im Teilvorhaben „Katalysator“ des Verbundvorhaben SYMBOKO (Synthese von Methanol aus Biogas mit vollständiger Kohlenstoffnutzung) sollte die Entwicklung eines stabilen Katalysators für den Einsatz im ADROX-FLOX-Reaktor (ADROX - adiabates sauerstoffunterstütztes Dry Reforming, FLOX - flameless oxidation) realisiert werden. Aufgrund der zu erwarteten hohen Austrittstemperaturen aus dem FLOX-Brennraum lag das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung und Testung von Hochtemperatur-stabilen Katalysatormaterialien.

Nach dem Aufbau eines geeigneten Teststandes konnten am LIKAT zahlreiche selbstsynthetisierte, sowie kommerzielle Katalysatormaterialien hinsichtlich ihrer Aktivität und Stabilität untersucht werden. Zu Beginn der Messkampagne konnten folgende Ergebnisse ermittelt werden, die in die weiteren Untersuchungen und die Erstellung eines Messprotokolls einfließen:

- 1) Aufgrund der hohen Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass kein Restsauerstoff mehr in der Gasmischung enthalten sein wird, die auf den Katalysator trifft. Während der instationären Anfahrtsphase im ADROX-FLOX-Brenner wird das anders sein, so dass der Katalysator in der ersten Reaktionszone Sauerstoff-resistent sein muss.
- 2) Für aktive Katalysatoren (vollständiger Methanumsatz) läuft die Gaszusammensetzung bei hohen Temperaturen ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf einen Gleichgewichtszustand hinaus. Die Produktzusammensetzung ist mit allen genutzten Katalysatoren nahezu gleich.
- 3) Für eine Unterscheidung der einzelnen Katalysatormaterialien müssen die Messwerte zur Gaszusammensetzung bei niedrigeren Temperaturen herangezogen werden (kinetische Kontrolle).

Der Meilenstein 2 konnte zeitgerecht erfüllt werden, in dem folgende 3 Katalysatoren für weitere Untersuchungen ausgewählt wurden: $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, FCR-70 und BRC-10.

Entscheidend für die Auswahl war bei den kommerziellen Katalysatormaterialien FCR-70 und BRC-10 die schnelle Verfügbarkeit. Die LIKAT-Eigenproduktion $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ war besonders einfach in der Herstellung und die Synthesevorschrift kann bei Bedarf einfach aufskaliert werden. Im Gegensatz zu den kommerziellen Katalysatoren sollte der LIKAT-Katalysator in einem zweistufigen Katalysatorprozess eingesetzt werden, um die hohen Gasaustrittstemperaturen aus dem Brenner zu verringern und für die nachgeschaltete 2. Katalysatorstufe den möglicherweise während des Anfahrens unumgesetzten Sauerstoffgehalt zu reduzieren. Die Messungen zum Verweilzeiteinfluss zeigten für alle drei Kandidaten keine Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit im untersuchten Bereich.

Die Produktion einer größeren Katalysatorcharge für den Projektpartner DBI wurde erfolgreich durchgeführt. Mit dem LIKAT-Katalysator Ni/MgAlO_x wurden druckstabile Tabletten ($d \sim 3\text{ mm}$) hergestellt, die dem DBI zum Test zur Verfügung gestellt wurden. Dieses Katalysatormaterial

zeigte eine geeignet hohe Aktivität für den Umsatz von Methan. In den Untersuchungen konnte zudem die Stabilität dieses Katalysators bis 1000 °C unter Verwendung eines wasserreichen Feedgases bewiesen werden.

Bei der Verwendung von Ni-haltigen Katalysatoren ist meistens eine Reduktion nötig, die oft außerhalb des Reaktors erfolgt und schwierig zu bewerkstelligen ist (Ausschluss von O₂). Die Untersuchungen zum Einfluss der Reduktionsbedingungen auf die katalytische Aktivität des kommerziellen Materials FCR-70 und der LIKAT-eigenen Katalysatormaterials Ni/MgAlO_x zeigten jedoch, dass die Behandlung mit dem Abgas aus dem ADROX-FLOX-Brenner im Zusammenspiel mit der hohen Temperatur ausreichend für eine vollständige Reduktion ist. Eine *in situ* Reduktion wird für die Anwendung in der ADROX-FLOX-Technologie nicht nötig sein.