



HOCHSCHULE LANDSHUT
University of Applied Sciences · Fachhochschule

Bachelorarbeit

Zum Erlangen des akademischen Grades
Bachelor of Engineering

Thema:

Methanol als dezentraler Energiespeicher auf Kläranlagen,
dargestellt am Beispiel der Kläranlage Moosburg

Erstkorrektor:

Prof. Dr. Josef Hofmann

Zweitkorrektor:

Prof. Dr. Peter Holbein

Vorgelegt von: Martin Halbinger
Matrikel-Nr.: 488833
Fakultät: Maschinenbau
Profilierung: Energie- und Umwelttechnik

Datum: 10.09.2012

Inhaltsverzeichnis

0. Aufgabenstellung	4
1. Einleitung	5
1.1 Daten und Fakten zu Methanol	5
1.2 Vorteile von Methanol als Energiespeicher	6
1.3 Umweltschutz und Auswirkungen auf den Menschen	7
2. Aufbau und Funktionsweise einer Kläranlage	9
2.1 Abwasserreinigung	9
2.2 Anaerober Anlagenteil	10
2.3 Energiebedarf einer Kläranlage (allgemein)	12
2.4 Klärschlamm als Energiequelle	13
3. Kläranlage Moosburg	14
3.1 Abwasserreinigung	14
3.2 Klärgaserzeugung	15
3.3 Schlammbehandlung	16
4. Methanolherstellung mittels Synthesegas aus Klärgas	16
4.1 Entschwefelung	16
4.2 Die Stöchiometriezahl S	17
4.3 Herstellung von Synthesegas	18
4.3.1 Partielle Oxidation von Methan	18
4.3.2 Dampfreformierung von Methan	19
4.3.3 Autotherme Reformierung	20
4.3.4 Kombinierte Reformierung von LURGI	21
4.3.5 Vergleich der Methoden der Synthesegasherstellung	21
4.4 Methanol-Herstellung aus Synthesegas	22
4.4.1 Nebenreaktionen bei der Methanolsynthese	24
4.4.2 Produktion von Methanol aus dem Klärgas der Kläranlage Moosburg	25
4.5 Nutzung des Kohlenstoffdioxidanteils im Klärgas	27
4.5.1 Verbesserte Methanolausbeute durch zusätzlichen Wasserstoff	27
4.5.1.1 Wasserstofferzeugung	27
4.5.1.1.1 Alkalische Elektrolyse	29
4.5.1.1.2 Membranelektrolyse	30
4.5.1.2 Versorgung des Elektrolyseurs durch Photovoltaik-Zellen	30
4.5.1.3 Berechnungen	31
4.5.2 Wirtschaftlicher Gewinn durch Alternative Verwendung des Kohlenstoffdioxids	33
4.5.2.1 Abtrennung von CO ₂	33
4.5.2.1.1 Verfahren zur Auswaschung von CO ₂	34
4.5.2.1.2 Druckwechseladsorption	34
4.5.2.1.3 Kryogene Verfahren	35
4.5.2.1.4 Vergleich der Abtrennmethoden	35
4.5.2.2 Verwendung von Kohlenstoffdioxid	36

5. Methanol aus Faulschlamm	37
5.1 Das HPR-Konzept der Fa. HS Energieanlagen Freising GmbH	38
5.1.1 Turbo-HPR	39
5.1.2 Teerproblematik	41
5.1.3 Vorteile dieses Konzeptes	42
5.1.4 Methanol aus dem Produktgas der allothermen Vergasung	43
5.2 Vergasung mit Rezirkulierung des Produktgases	45
5.2.1 Funktionsprinzip dieses Verfahrens	45
5.2.2 Gasausbeute und Umformung zu Methanol	46
6. Speicherung von Methanol	47
7. Verwendung	50
7.1 Direkte Verwendung von Methanol	50
7.1.1 Methanol in Ottomotoren	50
7.1.2 Methanol in Gasturbinen	52
7.1.3 Methanol in Brennstoffzellen	52
7.3 Verdampfen von Methanol	55
7.4 Reformierung von Methanol	55
7.5 Emissionen von Methanol	58
8. Ausblick/ Perspektiven	59
9. Zusammenfassung	60
Abbildungsverzeichnis	62
Tabellenverzeichnis	62
Quellenverzeichnis	63
Anhang	65

0. Aufgabenstellung

Am Beispiel des Klärwerks Moosburg soll das Potential einer Kläranlage untersucht werden, die Abfallprodukte der Abwasserreinigung energetisch, möglichst effizient zu verwerten, indem diese in zwei Schritten zur Erzeugung des chemischen Energiespeichers Methanol genutzt werden.

Im Faultrum entsteht in einem anaeroben Prozess Klärgas, das sich hauptsächlich aus den Komponenten Methan und Kohlenstoffdioxid zusammensetzt. Dieses soll zum einen, wie bisher, zur Deckung des eigenen Energiebedarfs dienen und zum anderen soll der Überschuss in Methanol gewandelt und gespeichert werden. Das Gasgemisch soll dazu, analog zur Herstellung aus Synthesegas, in Methanol überführt werden, wobei noch zusätzlich Wasserstoff, das von einem Elektrolyseur stammen soll, zugegeben wird.

Der nach der Faulung verbleibende Schlamm, wird im zweiten Anlagenschritt erst, nach dem Turbo HPR Verfahren, in ein weiteres Gasgemisch verwandelt und dieses anschließend ebenfalls in Methanol überführt.

Im Winter soll dieses dann in den bereits vorhandenen Gasmotor-Blockheizkraftwerken zur Erzeugung von Strom und Wärme genutzt werden. Die dabei anfallende Wärme dient zur Versorgung eines derzeit im Ausbau befindlichen Nahwärmenetzes im Ortsteil Neustadt von Moosburg.

1. Einleitung

1.1 Daten und Fakten zu Methanol

Methanol ist das erste Glied der homologen Reihe der Alkohole. Es besteht aus einem Kohlenstoffatom, drei Wasserstoffatomen und einer funktionellen Bindung, der Hydroxygruppe. Die Summenformel lautet folglich CH_3OH oder CH_4O .

Es ist eine organisch chemische Verbindung und der einfachste, einwertige Alkohol. Unter Normalbedingungen ist es eine farblose, wasserlösliche Flüssigkeit mit mildem alkoholischem Geruch. Es wird durch folgende wichtige Daten charakterisiert:

Summenformel:	CH_4O
Molekulares Gewicht:	32,04 u
Dichte (bei 20 °C):	791 kg/m ³
Stoffanteile:	
Kohlenstoff:	37,5 %
Wasserstoff:	12,5 %
Sauerstoff:	50,0 %
Schmelzpunkt:	- 97,6 °C
Siedepunkt:	64,6 °C
Brennwert:	22692 kJ/kg = 6,303 kWh/kg
Heizwert:	19900 kJ/kg = 5,527 kWh/kg
Flammpunkt:	11 °C
Selbstentzündungstemperatur:	455 °C
Entzündungsgrenzen:	7 – 36 %

Tabelle 1: Daten zu Methanol

Aufgrund der Hydroxygruppe ist das Molekül polar und somit in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen zu bilden, was die Siedetemperatur erhöht. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind auch der Grund, weshalb es in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist.

Methanol kommt natürlich in der Erdatmosphäre, in Früchten und Pflanzen oder als Stoffwechselprodukt von Bakterien vor. Es entsteht bei der Herstellung von Trinkalkohol oder auf anderen natürlichen Wegen.

Grundsätzlich gibt es zwei Verwendungsarten von Methanol:

Vorwiegend wird es als Rohstoff in der chemischen Industrie verwendet. Hierbei dient es als Lösungsmittel oder als Ausgangsstoff für verschiedene Synthesen. Die Hauptprodukte, die aus Methanol gewonnen werden, sind Formaldehyd (CH_2O zu 39%), Methyl-tert-butylether ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ zu 14

%) und Essigsäure ($C_2H_4O_2$ zu 11 %) [4]. Diese werden vorwiegend zu Produkten, die im täglichen Leben gebraucht werden, weiterverarbeitet. Beispiele hierfür wären Farben, Harze, Silikone, Klebstoffe, Frostschutzmittel oder Plastik.

Eine weitere Verwendung von Methanol ist, dieses als Energielieferant zu nutzen. Dabei kann es als Ausgangsstoff für die Umwandlung in andere Treibstoffe dienen, es kann anderen Treibstoffen wie Benzin beigemischt oder direkt als Reinmethanol in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Diese Möglichkeit wurde bereits sehr früh in Betracht gezogen. So wurden einige der ersten Verbrennungsmotoren Ende des 19. Jahrhunderts von Nicolaus Otto oder Karl Benz, aufgrund eines exzellenten Verbrennungscharakters, dafür ausgelegt, mit Alkohol betrieben zu werden. [1]

1.2 Vorteile von Methanol als Energiespeicher

Der große Vorteil von Methanol liegt in seiner natürlich vorkommenden Form, da es unter Normalbedingungen im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Somit ist es in Anbetracht auf seine Speicherung und Transportfähigkeit mit Benzin oder Diesel zu vergleichen und bietet im Vergleich mit gasförmigen Energieträgern einige Vorteile. Während Gase entweder leitungsgebunden verteilt oder erst unter Energieaufwand verflüssigt oder mit hohen Drücken komprimiert werden müssen, können Flüssigkeiten einfach in Tanks gefüllt und so transportiert werden. Im Vergleich mit gasförmigen Energieträgern, wie Erdgas oder Biogas, bietet der flüssige Aggregatzustand des Methanols eine weitaus höhere Energiedichte bezogen auf dessen Volumen. Dies ist auch der Fall, wenn die gasförmigen Stoffe unter hohen Drücken gelagert werden, was in der Regel auch immer mit Energieaufwand und Speicherverlusten verbunden ist. Die Speichertanks von Flüssigkeiten sind folglich wegen der höheren Energiedichte verhältnismäßig kleiner und wegen der unkomplizierten Aufbewahrung bedeutend preiswerter.

Die Energiedichte von Methanol beträgt etwa die Hälfte von anderen gebräuchlichen flüssigen Energieträgern. Methanol besitzt einen Heizwert von 19,9 MJ/kg. Der Heizwert von Benzin liegt bei 40,1 MJ/kg und der von Diesel bei 42,5 MJ/kg [24]. Diese beiden Stoffe sind über sehr lange Zeiten auf natürlichem Wege entstanden, wohingegen Methanol technisch erzeugt werden kann und die dafür benötigte Energie auch von erneuerbaren Energien stammen kann. Die Ausgangsstoffe zur Herstellung von Methanol sind dabei sehr vielfältig. Es können sowohl fossile Energieträger, wie Kohle oder Erdgas (Hauptbestandteil: Methan), Biomasse wie Holz oder auch Abfälle, wie Restmüll oder Klärschlamm, verwendet werden. Aus diesen wird anschließend ein Synthesegas hergestellt, das vornehmlich aus Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid besteht und zu Methanol verarbeitet wird.

Ebenso wie fossile Energieträger kann Methanol in Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen zur Energiegewinnung verbrannt werden. Es besitzt einen exzellenten Verbrennungscharakter mit einer hohen Oktanzahl und niedriger Verbrennungstemperatur, was die Kühlung erleichtert. Die Verbrennung selbst läuft sehr sauber ab und es entstehen dabei vornehmlich Kohlenstoffdioxid und Wasser [4].

Eine weitere Alternative bietet die energetische Verwertung in Brennstoffzellen, wobei Methanol entweder direkt als Brennstoff eingesetzt wird, oder als Wasserstofflieferant dient. Dabei können elektrischer Strom und Wärme erzeugt werden.

Die Speicherung dieser beiden Energiearten ist jedoch schwierig zu bewerkstelligen. Strom kann in Akkumulatoren gespeichert werden, jedoch sind diese verhältnismäßig teuer und die Kapazitäten sind begrenzt. Ebenso verhält es sich mit der Wärme, die an ein anderes Medium, wie Wasser, übergeben werden muss und dann in einem gut isolierten Tank für einen befristeten Zeitraum aufgespart werden kann. Durch Verluste nimmt die Wärmemenge dabei stetig ab. Auch der Transport von Strom und Wärme bringt einige Komplikationen mit sich, da diese leitungsgebunden verteilt werden und so weite Strecken nur schwierig überwunden werden können. Somit bietet die chemische Energiespeicherung in Form von Methanol hierfür eine geeignete Alternative.

1.3 Umweltschutz und Auswirkungen auf den Menschen

Auch in der Natur ist Methanol weit verbreitet. Es wird auf natürlichem Wege durch Vulkane, die Vegetation, Mikroben, Insekten oder von Tieren in die Atmosphäre frei gesetzt. Umgekehrt kann es mittels Photooxidation oder biologische Zersetzung durch Mikroorganismen auch wieder abgebaut werden. Dieser Vorgang kann aerob (mit Sauerstoff) oder anaerob (unter Sauerstoffausschluss), beispielsweise auch in Süß- oder Salzwasser oder unter der Erde, ablaufen. Obwohl Methanol toxische Wirkungen zeigt, ist es unter normalen Bedingungen relativ ungefährlich und zeigt in der Regel, aufgrund des guten, natürlichen Abbauverhaltens, keine weiteren Auswirkungen oder Gefährdungen für die Natur. Beim Abbau des Methanols kann es sogar als Energie- und Kohlenstoffquelle für Mikroorganismen oder Pflanzen dienen.

Es hat weiterhin den positiven Effekt, dass es zusammen mit Nitrat (NO_3^-) oder Nitrit (NO_2^-) von anaeroben Bakterien abgebaut wird, wobei elementarer Stickstoff (N_2) entsteht. Durch diese Denitrifizierung, die auch in Kläranlagen angewendet wird, kann übermäßiger Algenwuchs und damit verbundene Trübungen von Wasser in Seen oder Ozeanen vermieden werden und daraus folgende, negative Auswirkungen auf Fische und andere Lebewesen verhindert werden.

So sind auch die Gefahren und Folgen von Methanolunfällen relativ überschaubar. Es können unmittelbare Auswirkungen auf den Bereich, in dem Methanol freigesetzt wird auftreten, allerdings kann es mit Wasser, aufgrund der hohen Löslichkeit, einfach und schnell verdünnt und anschließend verteilt und abgeführt werden. Ohne Wasser können höhere Konzentrationen von Methanol für etwas längere Zeit bestehen bleiben, die aber auch von Mikroorganismen abgebaut werden. Bei einem Transportunfall zu Wasser, bei dem beispielsweise 10.000 t Methanol verschüttet werden, liegen nach 60 Minuten nur noch Konzentrationen von 0,36 % vor, die sich im Laufe der Zeit noch weiter verringern [4]. Verglichen mit Tankunglücken von Diesel- oder Benzintankern haben Methanolunfälle also weitaus geringere Auswirkungen auf die Natur.

Da Methanol ein energiereicher Stoff ist, bestehen die Gefahren, dass Feuer ausbrechen können oder Explosionen (bei Konzentrationen von circa 6 bis 50 % mit Luft) auftreten. Das Methanol verbrennt mit einer leicht bläulichen Flamme, die nicht immer leicht zu erkennen ist, beispielsweise bei hellem Licht

oder bei Sonnenuntergang [4]. Aufgrund des geringen Kohlenstoffgehalts von Methanol entsteht bei der Verbrennung wenig bis gar kein Rauch, was die Gefahr von Erstickungen oder Vergiftungen drastisch verringert. Außerdem herrschen dadurch in der Regel bessere Sichtverhältnisse, was Löscharbeiten erleichtert [5].

Methanoldampf ist schwerer als Luft, so dass dieser zu Boden sinkt und sich explosionsfähige Gemische bilden können. Verglichen mit Benzin hat Methanol eine geringere Flüchtigkeit, so dass viermal so hohe Konzentrationen vorliegen müssen, um das Material zu entzünden. Im Brandfall beträgt die Flammausbreitungsgeschwindigkeit von Methanol gerade mal ein Viertel und nur ein Achtel der Verbrennungswärme wird an die Umgebung abgegeben [5]. Dadurch können sich Methanolbrände nicht so leicht ausbreiten oder andere entzündliche Materialien in Brand setzen. Außerdem können diese Brände, im Gegensatz zu Diesel- oder Benzinfeuer, einfach und schnell mit Wasser bekämpft werden, was die Löscharbeiten ebenfalls sehr erleichtert. Brände können aber auch mit Löschpulver und CO₂ oder mit AFFF-Schaum (= wasserfilmbildendes Schaummittel) bekämpft werden [5]. Durch die niedrigere Flüchtigkeit, die höhere Zündtemperatur und die höhere Verdampfungsenthalpie ist ein Brandfall von Methanol als unwahrscheinlicher einzustufen und die Folgen, in Form von Sachschäden und Gefährdungen für Menschen, fallen, wegen des niedrigen Heizwertes, in der Regel verhältnismäßig gering aus.

Weiterhin besteht noch die Gefahr für den Menschen, falls dieser unmittelbar in Kontakt mit Methanol gerät. Im Alltag findet es als Antifrostschutzmittel, Scheiben-Waschflüssigkeit oder als Brennstoff für Campingkocher Gebrauch. Da der Alkohol toxisch wirkt, ist er ähnlich wie Benzin oder Diesel zu handhaben. In den menschlichen Körper kann er über die Nahrungsaufnahme, durch Einatmen oder über Hautkontakt gelangen. Hierbei zeigt es zunächst ähnliche Wirkungen wie gewöhnlicher Trinkalkohol (Ethanol C₂H₆O) allerdings etwas weniger stark, wobei geringe Dosierungen für den Menschen als ungefährlich einzustufen sind. Über die Nahrung nimmt der Mensch täglich Methanol, das in Obst oder Gemüse natürlich enthalten ist, auf. Einige Getränke, wie zum Beispiel Limonade, enthalten Aspartam, welches anschließend im Körper zu Methanol verarbeitet wird. Auf diese Weise werden durchschnittlich 500 mg Methanol pro Tag aufgenommen was zu Konzentrationen von 1 bis 10 mg/l im Blut führt. Im Stoffwechsel wird das Methanol innerhalb von 30 Stunden erst zu Formaldehyd (CH₂O) und dann zu Ameisensäure (CH₂O₂) weiterverarbeitet. Ameisensäure kann dann über den Urin wieder aus dem Körper ausgeschieden werden oder weiter zu Kohlenstoffdioxid metabolisiert werden [4].

Ab Dosierungen von circa 25 bis 90 ml Methanol im Körper kann die Konzentration von Ameisensäure allerdings zu hoch werden. Dies führt zu einem erhöhten Säuregehalt des Blutes. Symptome dafür sind Kraftlosigkeit, Schwindel, Kopf- und Bauchschmerzen bis hin zu Übelkeit und Erbrechen oder Atmungsbeschwerden. Auch das menschliche Herz wird gefährdet. In schweren Fällen kann es zu Koma oder sogar zum Tod führen. Erhöhte Konzentrationen von Ameisensäure am Sehnerv können zu einer verschleierten Wahrnehmung oder Sehschwächen führen oder sogar Blindheit zur Folge haben. [4, 5]

Daher ist es wichtig, in einem zeitlichen Rahmen, schnell wirkende Maßnahmen zu ergreifen, die das Methanol und dessen Stoffwechselprodukte für den Menschen ungefährlich machen. Mittels einer

Dialyse können Fremdkörper aus dem Körper herausgefiltert werden oder die Einnahme von Natriumcarbonat kann der Versäuerung des Blutes entgegenwirken. Im Gegensatz zu Benzin enthält Methanol aber keine carcinogene (krebserregende) oder mutagene (Erbgut verändernde) Stoffe.

Im gewöhnlichen Umgang, beispielsweise beim Befüllen eines Tanks mit Methanol, besteht keine Gefährdung. Methanol darf also, wie andere Energieträger mit allgemeiner Vorsicht und gesundem Menschenverstand behandelt werden und stellt bei sachgemäßem Umgang keine unmittelbare Gefahr für den Handhabenden dar. [12]

2. Aufbau und Funktionsweise einer Kläranlage

2.1 Abwasserreinigung [6]

Eine Kläranlage besitzt in der Regel drei Reinigungsstufen. Dabei werden physikalische, biologische und chemische Verfahren zur Abwasserreinigung angewendet, um die verschiedenen Arten der Verschmutzung aus dem Wasser zu entfernen und es so vorfluterfähig zu reinigen. Dabei werden unerwünschte Inhaltsstoffe, so vollständig wie möglich, aus dem Wasser abgetrennt, um es anschließend wieder dem Wasserkreislauf zuzuführen. Dazu gehören Nährstoffe, Giftstoffe, Zehrstoffe und Störstoffe.

Zu Beginn der Klärung steht der physikalisch, mechanische Anlagenteil mit Regenüberlaufbecken, Rechen und Sandfang. Im Regenüberlaufbecken wird der erste Teil von Niederschlägen aufgefangen, da dieser besonders hohe Konzentrationen von Verschmutzungen aufweist. Alternativ gibt es Regenrückhaltebecken, die die vollständige Menge eines Niederschlages aufnehmen können.

Grobe Verunreinigungen werden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, wie der hohen Teilchengröße in der mechanischen Reinigungsstufe (Rechen oder Sieb) entfernt. Im Sandfang setzen sich danach, wegen der unterschiedlichen Dichte der Stoffe, grobkörnige Teile ab und können anschließend abgesaugt werden. Mit Hilfe einer turbulenten Strömung gelingt es dabei, dass nur anorganische Verunreinigungen, wie Sand, sedimentieren und abgetrennt werden. Die Eigenschaften der Stoffe werden durch diese physikalischen Reinigungsschritte nicht verändert.

Darauf folgt in der Regel ein Vorklärbecken, in dem das Abwasser für eine kurze Verweildauer ruhig gestellt ist, sodass sich Fremdkörper im Abwasser mittels Trägheits- und Schwerkraft absetzen (Sedimentation) oder aufschwimmen können (Flotation). Die gewonnenen Rückstände werden als Primärschlamm bezeichnet und in den Voreindicker transportiert.

Das Ziel der biologischen Reinigung ist die organischen BSB₅-Belastungen zu minimieren. Das bedeutet, dass organische Verunreinigungen von Bakterien, Pilzen und Protozoen (Einzellern) abgebaut werden. Dieser Vorgang benötigt jedoch große Mengen an Sauerstoff (aerobe Abwasserreinigung), so dass stetig Luft zugeführt werden muss, was auch immer mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist (etwa 67 % des Energieverbrauchs einer Kläranlage). Weit verbreitet ist das Belebungsverfahren, bei dem Luft in ein Becken gepumpt wird und sich so Flocken aus Mikroorganismen und organischem Material bilden. Eine andere Methode ist das Tropfkörperverfahren

mit einem weitaus geringerem Energieaufwand, bei dem das Wasser über Füllkörper rieselt, die mit einem Biofilm überzogen sind.

Anschließend gelangt das Wasser zur erneuten Sedimentation in das Nachklärbecken (ähnlich dem Vorklärbecken). Der dabei absetzende Schlamm wird als Sekundärschlamm bezeichnet, wovon der größte Teil wie der Primärschlamm in den Voreindicker transportiert wird (Überschussschlamm). Ein geringerer Teil wird wieder in die biologische Reinigungsstufe geleitet (Rücklaufschlamm), da das selbstständige Bakterienwachstum nicht ausreicht um dort die Bakterienkonzentration aufrecht zu erhalten. So kann ein konstanter Reinigungseffekt erzielt werden.

Das verbleibende Abwasser ist nach dieser Stufe gereinigt (vorfluterfähig) und kann in ein Gewässer eingeleitet und so wieder in den Wasserkreislauf zurückgeführt werden.

Weitere Verunreinigungen wie erhöhte Nährstoffkonzentrationen von Phosphor- oder Stickstoffverbindungen werden noch zusätzlich in diversen Becken entfernt. Stickstoffverbindungen werden durch biologische Prozesse von Mikroorganismen abgebaut. Dabei kann Methanol zugegeben werden, dass einerseits als Wasserstoffdonator und andererseits den Mikroorganismen als Quelle für Kohlenstoff dient. Wasserstoff reagiert mit Stickoxiden und entzieht diesen den Sauerstoff, so dass elementarer Stickstoff entsteht, der als Gas das Abwasser verlässt. Phosphorverbindungen werden beispielsweise durch die Zugabe von Salzen chemisch in schwerlösliche Verbindungen überführt, die sich in den Sedimentationsbecken mit dem ausgetragenen Überschussschlamm absetzen können.

2.2 Anaerober Anlagenteil [6]

Im Voreindicker befinden sich der Primärschlamm aus dem Vorklärbecken und der Überschussschlamm aus dem Nachklärbecken. Er ist auch als Sedimentationsbecken ausgeführt, wobei sich der Schlamm am Boden absetzt und von oben her schrittweise Wasser abgesaugt wird. So wird der Gehalt an Trockensubstanz des Schlammes erhöht, bevor er in den Faulturm geleitet wird.

Der Faulturm selbst ist meist als eiförmiger Behälter ausgeführt, in dem strikt anaerobe Bedingungen herrschen sollten, um einen optimalen Faulungsprozess zu ermöglichen:

- Feuchtes Milieu mit etwa 50 % Wassergehalt (in Kläranlage gegeben)
- Luftabschluss (anaerob)
- Gleichmäßige, erhöhte Temperatur von etwa 38 °C (mesophil)
- Mittlere Verweildauer von etwa 30 Tagen
- Lichtabschluss, da dieses die Mikroorganismen hemmt
- Konstanter pH-Wert (schwach alkalisch; etwa 7,5)

...

Der Schlamm, mit einem hohen Anteil an organischen Verbindungen, wird in dem Faulturm von Mikroorganismen in vier Schritten gewandelt:

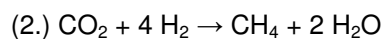
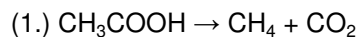
1. Hydrolyse Phase
2. Versäuerungs-Phase
3. Acetogene Phase
4. Methanogene Phase

zu 1.: Zu Beginn werden schwer lösliche Makromoleküle, wie Kohlenhydrate, Fette oder Eiweiße von hydrolytischen Bakterien in kleinere, lösliche Moleküle, wie Zucker, Aminosäuren, Basen oder Fettsäuren überführt.

Zu 2.: In diesem Schritt werden die gewonnenen Spaltprodukte vergärt und durch fermentative Bakterien weiter zerlegt. Dabei entstehen nicht methanogene Substanzen, wie kurzkettige organische Carbonsäuren und methanogene Substanzen, wie Alkohole, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, die sofort in Methan umgesetzt werden können.

Zu 3.: Die nicht methanogenen Substanzen werden von acetogenen Bakterien zu Essigsäure umgebaut.

Zu 4.: Methanogene Bakterien erzeugen Methan nach folgenden Gleichungen:



Die methanogenen Bakterien bestimmen den Wirkungsgrad und die Stabilität des anaeroben Vorgangs, da diese sehr empfindlich sind und sich nur langsam vermehren.

Auf diese Weise entsteht in dem Faulturm ein Biogas, auch Klärgas oder Faulgas genannt, dessen Hauptbestandteil Methan darstellt. Dieses Gas steigt im Faulturm nach oben und kann dort von der Decke her abgenommen und in einem Tank gespeichert werden. Die genaue Zusammensetzung des Gases hängt stark von den eingesetzten Stoffen ab und der Ertrag kann durch die Zugabe von Kofermentaten (z.B.: Abfälle aus der Lebensmittelindustrie) erhöht werden:

Hauptkomponenten:	Methan (CH ₄)	55 – 65 %
	Kohlenstoffdioxid	35 – 45 %
Spuren von:	Schwefelwasserstoff	
	Stickstoff	
	Sauerstoff	
	Amoniak	
	Wasserstoff	

Der größte Vorteil dieser anaeroben Abwasserreinigung stellt die Möglichkeit der Energiegewinnung dar, wenn das Biogas mit seinem hohen Methangehalt, und daher einem Heizwert von etwa 6 bis 6,5 kWh/m³, zur Energiegewinnung genutzt wird. Außerdem ist der Energiebedarf im Gegensatz zu aeroben Verfahren, wie dem Belebtecken, deutlich geringer, da nur Pumpen und Rührgeräte in Betrieb sind. Weiterhin können aerob nicht abbaubare Substanzen zersetzt werden und es fallen geringere Massen an Überschussschlamm an.

Ein Nachteil wäre jedoch, dass das anaerobe System und besonders die methanogenen Bakterien anfällig auf Temperatur-, Belastungs- oder ph-Wert-Schwankungen reagieren, was eine genaue Einhaltung der geforderten Werte verlangt.

Ein weiterer Nachteil dabei ist, dass die Bakterien nicht alle organischen Substanzen zersetzen können, so dass ein Teil des Schlammes nicht durch Bakterien abgebaut werden kann. Dies ist der so genannte Faulschlamm.

2.3 Energiebedarf einer Kläranlage (allgemein)

Der durchschnittliche Energieverbrauch einer Kläranlage ist wie folgend charakterisiert.

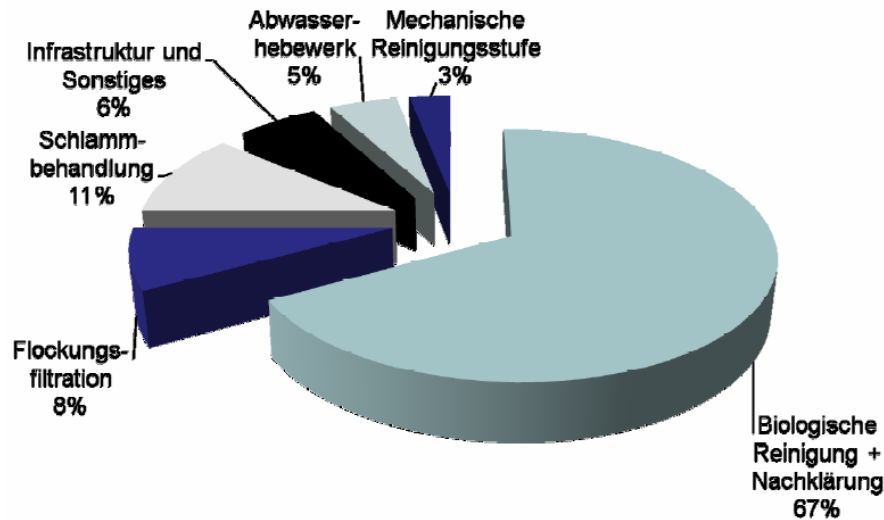


Abbildung 1: Energieverbrauch einer Kläranlage

Besonders auffallend ist dabei der hohe Verbrauch der biologischen Reinigungsstufe, der auf den Energieaufwand beim Einblasen von Luft in das Belebungsbecken zurückzuführen ist. Durch den Einsatz neuer, effizienterer Aggregate ist es möglich, den Verbrauch an elektrischem Strom deutlich zu senken und so große Einsparungen zu erzielen. Eine weitere Alternative bietet das Tropfkörperverfahren, das weitaus geringere Energiemengen verbraucht.

Um die Mengen an aerob zu behandelnden Klärschlamm weiter zu reduzieren, ist der Einsatz eines unter Kapitel 2.2 (Anaerober Anlagenteil) beschriebenen, anaeroben Faulprozesses zu bevorzugen. So kann ein Großteil der organischen Verunreinigungen mit geringem Energieeinsatz entfernt werden und es wird noch zusätzlich Biogas erzeugt, das zur Versorgung der Kläranlage eingesetzt werden kann.

Die anderen Ursachen des Verbrauchs sind relativ gleichmäßig verteilt und entstehen beim Transport des Abwassers, den weiteren Reinigungsstufen und der Schlammbehandlung.

Durchschnittlich entsteht so ein Stromverbrauch von 30 bis 60 kWh pro Einwohnerwert und Jahr. [7]

2.4 Klärschlamm als Energiequelle

Die Nutzung des Klärschlammes als Energielieferant ist mit hohem Aufwand verbunden, so dass sich die Frage stellt, ob diese Nutzung als rentabel einzustufen ist.

Dabei ist festzustellen, dass die hohen Mengen an Abwasser und somit auch an Klärschlamm vorhanden sind und auch ein Rückgang dieser Mengen ist nicht zu erwarten. Aufgrund der steigenden Bevölkerungszahlen ist sogar viel mehr von einem Zuwachs auszugehen. Somit kann der Klärschlamm als erneuerbarer Energieträger angesehen werden, der stetig neu produziert wird.

Kläranlagen verbrauchen mit etwa 1 % des gesamten, deutschen Stromverbrauchs hohe Mengen an Energie und sind der größte kommunale Stromverbraucher (etwa 20 %) [7]. Dieser hohe Anteil kann nun reduziert werden, indem man den Klärschlamm als Energiequelle nutzt und die Kläranlagen sich so selbst, autark versorgen können. Weiterhin benötigt eine Kläranlage große Mengen an Wärme, um den Schlamm zu trocknen oder den Faulturn zu beheizen. Diese Abwärme entsteht bei der eigenen Stromproduktion der Kläranlage, so dass diese nicht nutzlos „verpufft“. Außerdem fallen bei der eigenen Verwertung des Klärschlammes keine Transportkosten an.

Werden die Investitionskosten der anaeroben Reinigungsstufe mit dem stetigen Zukauf von anderen Energieträgern verglichen, so ist davon auszugehen, dass sich diese Kosten mit der Zeit aufwiegen und so fossile Brennstoffe eingespart werden können.

Es wäre noch zu erwähnen, dass die alternativen Verwertungsmöglichkeiten von Klärschlamm mit Komplikationen verbunden sind. Die Deponierung ist aufgrund des hohen Anteils an organischen Substanzen mittlerweile verboten. Die Ausbringung als Düngemittel in der Landwirtschaft oder die Kompostierung sind wegen diverser Bestandteile, wie Antibiotika oder hormoneller Substanzen (Anti-Baby-Pille), sehr umstritten und finden in der Bevölkerung kaum Akzeptanz [8].

Folglich ist es vernünftig den Klärschlamm als Energiequelle zu nutzen, um Kläranlagen vom Stromverbraucher zum Strom- und Wärmelieferanten zu wandeln.

3. Kläranlage Moosburg

Die Kleinstadt Moosburg mit seinen 17.500 Einwohnern liegt im Landkreis Freising. Das Abwasser wird dort in einem Mischsystem aufgenommen, d.h. dass verschmutztes Wasser von Haushalten zusammen mit Abwässern aus der Industrie (Käserei, Molkerei) und Niederschlagswasser vermischt und zur Kläranlage geleitet wird [7]. Die Abbildung 3. zeigt die einzelnen Schritte der Abwasserreinigung und die anschließende Verwertung der Produkte.

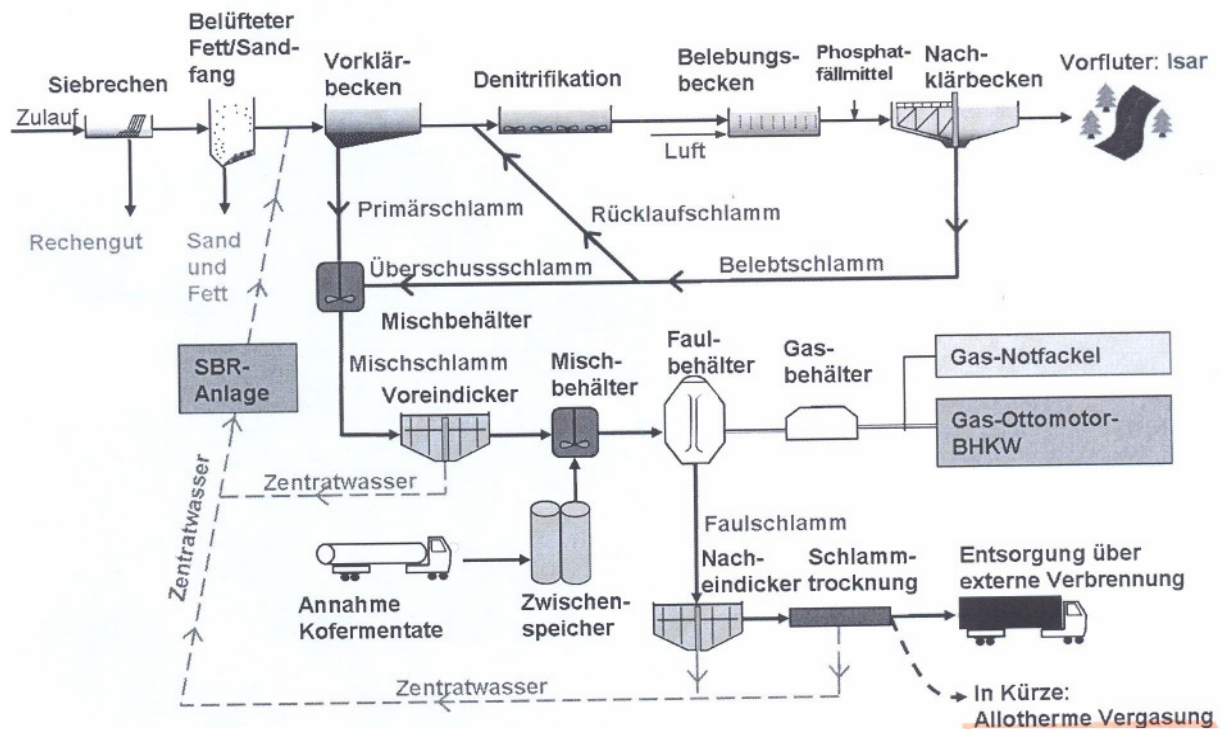


Abbildung 2.: Anlagenfließschema der Kläranlage Moosburg [7]

3.1 Abwasserreinigung

Die Kläranlage nimmt derzeit Abwassermengen von 33.000 Einwohnerequivalenten (EW) auf und ist für 40.000 EW ausgelegt. Die Trockenwetterabflussmenge beträgt dabei nach einem Genehmigungsbescheid 508 m³/h und der Mischwasserabfluss 908 m³/h.

Die Klärung des Abwassers verläuft dabei dreistufig [7]:

Nach dem mechanischen Anlagenteil mit Siebrechen, Fett- und Sandfang folgt die biologische Reinigungsstufe. Nach dem Vorklärbecken zur Sedimentation werden Stickstoffverbindungen entfernt, bevor das Abwasser in das Belebungsbecken geleitet wird und Mikroorganismen die organischen Verunreinigungen entfernen können. Anschließend werden Mittel zur Phosphoreliminierung zugegeben und das Abwasser zur erneuten Sedimentation in das Nachklärbecken gebracht. Nach diesen Schritten ist das Abwasser gereinigt und kann in den Vorfluter, dem Fluss Isar, eingeleitet werden.

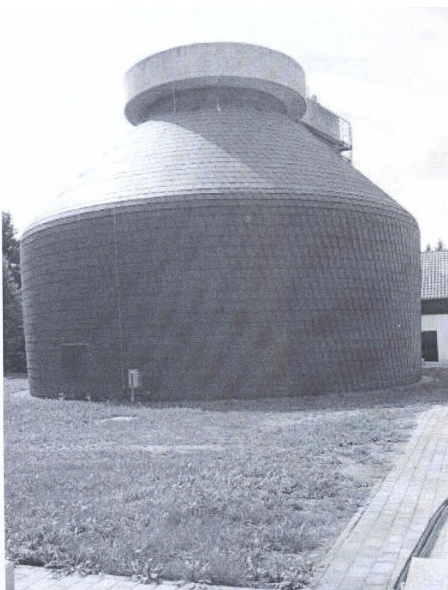
3.2 Klärgaserzeugung

Im biologischen Anlagenteil fallen, wie unter Kapitel 2.1 (Abwasserreinigung) beschrieben, die verschiedenen Schlammarten an, welche anschließend vermischt und in den Voreindicker transportiert werden. Dazu werden noch Kofermentate, wie Speisereste, Molkereiabfälle und Fettabscheiderinhalte gegeben, um den Gasertrag zu erhöhen. Zusammen ergibt dies ein Gemisch von 28.400 m³/a, das in den Faulturm zur einstufigen, anaeroben Verwertung eingeleitet wird.

In dem 2.400 m³ großen Faulturm, mit einer mesophilen Temperatur von 37 °C, verbleibt das Gemisch etwa 30 Tage und produziert dabei über 5.000 m³ Klärgas täglich. Eine kontinuierliche Zugabe von Faulsubstrat und eine strenge Überwachung der Faulung ermöglichen eine besonders hohe Gasausbeute.

Nach Angaben von Herrn Littmann werden im Jahr etwa 1,89 Mio. m³ Biogas mit einem Heizwert von 5 bis 6 kWh/m³ (etwa 19.800 kJ/m³) erzeugt, was einer Energiemenge von etwa 9 bis 11 Mio. kWh entspricht (etwa 36 Mio. MJ). Dieses Gas besteht aus 58 % Methan, 41 % CO₂ und etwa 1 % Verunreinigungen [25].

Zur Verwertung des Gases verfügt die Kläranlage über vier Gasmotor-Blockheizkraftwerke mit einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{elektrisch}} = 33 \%$ und einem thermischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{thermisch}} = 57 \%$ [7]. Alleiniger Energieträger ist dabei das Methan. Das Kohlenstoffdioxid ist lediglich als



Begleitgas vorhanden und verlässt unverändert die Verbrennungsaggregate. Die weiteren, enthaltenen Verunreinigungen werden wegen ihrer umweltschädlichen Auswirkungen vorab entfernt, so dass diese nicht in die Atmosphäre gelangen können. Dazu sind an der Kläranlage Moosburg eine Entschwefelung, Kies- und Feinfilter und eine Gasreinigung für den Formaldehydbonus vorhanden. Unverbrauchtes Gas kann in einem Niederdruckgasbehälter mit einem Fassungsvermögen von 500 m³ zwischengespeichert werden, jedoch sind dessen Kapazitäten bei der derzeitigen Produktionsrate von 5000 m³/d sehr gering.

Abbildung 3: Faulturm der Kläranlage Moosburg

Der Stromverbrauch der Anlage belief sich im Jahr 2010 auf 2,57 Mio. kWh und der Wärmebedarf, vor allem im Faulturm und bei der Schlamm Trocknung, auf 4 Mio. kWh [7].

Folglich entstehen Überschüsse:

Elektrischen Überschuss: 1,03 – 0,43 Mio. kWh

Thermischer Überschuss: 1,10 – 2,30 Mio. kWh

Der Überschussstrom wird in das Netz eingespeist und die überschüssige Wärmemenge seit Oktober 2011 in ein derzeit im Ausbau befindliches Nahwärmenetz eingespeist werden. [25]

3.3 Schlammbehandlung

Nach der anaeroben Behandlung des Schlammes bleibt eine gewisse Menge an Faulschlamm zurück. Dieser ist stabilisiert und besitzt einen hohen Wassergehalt. Unter dem Einsatz von Abwärme der BHKWs wird dieser getrocknet und es verbleiben jährlich ca. 1.350 t Trockensubstanz mit einem Heizwert von etwa 10 MJ [7]. Die Verbrennung dieses Rückstands ist mit der Freisetzung diverser Abgasemissionen verbunden, sodass eine alleinige energetische Verwertung problematisch ist. Daher wird er derzeit noch in ein Kohlekraftwerk transportiert und dort gegen Bezahlung von Entsorgungskosten mitverbrannt, da in diesen Kraftwerken eine umfangreiche Rauchgasreinigung vorhanden ist.

4. Methanolherstellung mittels Synthesegas aus Klärgas

Methanol kann aus unterschiedlichen Energieträgern erzeugt werden. Früher wurde es vornehmlich aus Holz gewonnen, später aus Kohle und heute bildet hauptsächlich Erdgas die Basis der Methanolherstellung. Der Hauptbestandteil von Erdgas ist, wie beim Klärgas, das Methan (annähernd 100 % Methan im Erdgas). Somit dient die Methanolherstellung aus Erdgas als Vorlage für die Gewinnung aus Biogas. Der größte Unterschied ist jedoch der bedeutend höhere Anteil an Kohlenstoffdioxid, mit etwa 41 %. Dies ist auch der Grund für den niedrigeren Heizwert des Klärgases.

4.1 Entschwefelung

Das Klärgas weist geringe Spuren von Verunreinigungen auf, wie gasförmiger Schwefelwasserstoff (H_2S), welche sowohl vor der Verbrennung, als auch der Methanolherstellung entfernt werden müssen. Schwefelwasserstoff entsteht im Faulturn, wenn die anaeroben Mikroorganismen schwefelhaltige Eiweißstoffe abbauen. Tritt dieser in Kontakt mit Sauerstoff oder Wasser bildet sich Schwefeldioxid (SO_2), elementarer Schwefel (S) oder schwefelige Säure (H_2SO_3). Beim Kontakt mit Metallen, was beispielsweise im Tank, während der Methanolsynthese oder bei der Verbrennung in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) der Fall sein kann, entstehen Metallsulfide und -sulfate. Das Metall wird dadurch zerstört. Es kommt zur Korrosion, was zu Rissen oder sogar zu Löchern führen kann. So wird die Lebensdauer aller Bauteile drastisch verkürzt. Im Gasmotor kann das Öl die korrodierende Wirkung zunächst neutralisieren, jedoch wird dadurch das Öl unbrauchbar und muss oft gewechselt werden.

Besser ist es, das Klärgas mit Hilfe eines Aktivkohlefilters oder mit anderen Maßnahmen, wie der Sulfidfällung, vom Schwefelwasserstoff zu befreien. Auch der Kohlefilter muss von Zeit zu Zeit, je nach Grad der Schwefelbelastung im Gas, ausgetauscht werden. [9]

4.2 Die Stöchiometriezahl S

Charakteristisch für die Zusammensetzung des Synthesegases ist die Stöchiometriezahl S [4]:

$$S = \frac{n(H_2) - n(CO_2)}{n(CO) + n(CO_2)} \quad n \text{ in [mol]}$$

Im theoretischem Idealfall liegt das Verhältnis S bei circa 2. Liegt S erhöht, ist dies auf Wasserstoffüberschuss zurückzuführen; liegt S unter 2 ist von Wasserstoffmangel auszugehen. Theoretisch sollten also folgende, molare Verhältnisse vorliegen:

$$CO : H_2 = 1 : 2 \quad \text{bzw.:}$$

$$CO_2 : H_2 = 1 : 3$$

Aufgrund des realen Reaktionsmechanismus wäre es vorteilhaft, wenn der Wasserstoffanteil noch weiter erhöht liegen würde, damit die Kohlenstoffatome vollständig zu Methanol umgewandelt werden können und die Synthese optimal ablaufen kann. So wäre eine Stöchiometriezahl von 2,2 besser geeignet. Dies bedeutet, dass folgende, molare Verhältnisse vorliegen sollten:

$$CO : H_2 = 1 : 2,2 \quad \text{bzw.:}$$

$$CO_2 : H_2 = 1 : 3,2$$

Bei Wasserstoffmangel sind jedoch die zuerst genannten Verhältnisse ausreichend.

Wird das stöchiometrische Verhältnis dieser unterschiedlichen Komponenten auf das Volumenverhältnis eines Synthesegases umgerechnet, ergibt dies folgende prozentuale Gaszusammensetzungen (Angaben werden auf das Volumen des Gasgemisches bezogen):

- bei einem Gasgemisch aus CO und H₂:
Ideal: H₂ = 66,66 %, CO = 33,33 %
Erhöht: H₂ = 68,75 %, CO = 31,25 %
- bei einem Gemisch aus CO₂ und H₂:
Ideal: H₂ = 75,0 %, CO₂ = 25,0 %
Erhöht: H₂ = 76,19 %, CO₂ = 23,81 %

Sind im Synthesegas sowohl CO, als auch CO₂ enthalten, kann der erforderliche Anteil an H₂ errechnet werden. Der exakte Wert befindet sich dabei immer zwischen 66,66 und 76,19 %.

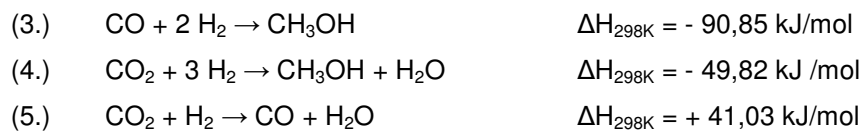
Zu beachten wäre noch, dass ein gewisser Anteil an Kohlenstoffdioxid im Synthesegas enthalten sein muss, da die Reaktionen der Methanolbildung anderenfalls nicht ablaufen können. Ein geringer Anteil von wenigen Prozent ist dabei ausreichend. Aufgrund des Reaktionsmechanismus ist die Methanolbildung aus CO₂ mit einer Entstehung von H₂O verbunden; daher wäre es sinnvoll, den Anteil an CO₂ möglichst gering zu halten [2].

In diesem speziellen Fall der Synthesegasherstellung aus Klärgas wäre es optimal eine noch höhere Stöchiometriezahl, mit großem Wasserstoffüberschuss, aus der Reformierung von Methan zu wählen. Im Klärgas ist ein hoher Anteil an Kohlenstoffdioxid enthalten, das mit Wasserstoff zu Methanol umgesetzt werden kann. Wird nun ein Wasserstoffüberschuss aus dem Methan gebildet, kann dieses

mit dem ohnehin vorhandenem Kohlenstoffdioxid zur vermehrten Bildung von Methanol verwendet werden. So kann ein Teil des CO₂ sinnvoll und gewinnbringend genutzt werden und wird nicht nur als Begleitgas in die Atmosphäre geleitet.

4.3 Herstellung von Synthesegas

Methanol wird in den meisten Fällen aus Synthesegas gewonnen. Synthesegas besteht aus Wasserstoff (H₂), Kohlenstoffmonooxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Bei der Methanolherstellung laufen dabei folgende drei Reaktionen ab:



Die ersten beiden Reaktionen sind exotherm; die dritte ist endotherm. Die Reaktionsgleichung (4.) ist dabei die Summe aus den Reaktionen (5.) und (3.), was sich auch in der Summe der Energien widerspiegelt:

$$-90,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 41,03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -49,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die dritte Gleichung (5.) beschreibt die so genannte Wassergas-Shift-Reaktion (= WGS). Dies ist ein Verfahren zur Verringerung des Kohlenstoffmonooxidanteils im Synthesegas und zur Bildung von Wasserstoff, oder umgekehrt.

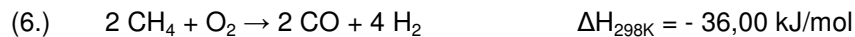
Alle drei Reaktionen sind reversibel. Unter ihrem gewünschten Ablauf haben sie einen Volumenverlust zur Folge, weshalb eine Erhöhung des Druckes oder das Herabsetzen der Temperatur, nach dem Prinzip von Le´Chatelier, die Bildung der erwünschten Produkte begünstigt.

Beim Klärgas ist der weitaus energiereichere und reaktionsfreudigere Bestandteil das Methan. Da dieses auch der Hauptbestandteil von Erdgas ist, wurden bereits einige Verfahren entwickelt, dieses zu Synthesegas zu verarbeiten. Das Kohlenstoffdioxid nimmt an diesen Reaktionen nicht teil und verbleibt unverändert in den Gasgemischen. Erst bei der Umwandlung von Synthesegas zu Methanol gewinnt es wieder an Bedeutung. [2, 10]

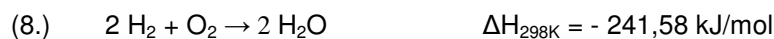
4.3.1 Partielle Oxidation von Methan [4, 10]

Ein Verfahren zur Produktion von Synthesegas ist die partielle Oxidation von Methan. Hier reagiert das Methan exotherm im unterstöchiometrischen Verhältnis mit Sauerstoff, also unter Sauerstoffmangel. Dabei sind katalytische Verfahren (Platin oder Rhodium auf Alumina-Katalysatoren) bei Temperaturen von 800 bis 900 °C und Drücken zwischen 30 und 80 bar von rein thermischen

Verfahren, ohne Katalysatoren, bei Temperaturen von 1.200 bis 1.800 °C und unter Normaldruck, zu unterscheiden. Die dazu benötigte Wärme stammt von der Teilverbrennung des Methans.



Die Stöchiometriezahl S des dabei entstehenden Synthesegases beträgt theoretisch den Wert 2, und ist somit ideal für die Methanolsynthese geeignet. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass für die Oxidation reiner Sauerstoff benötigt wird, was im Vorfeld eine energieaufwendige Luftzerlegung verlangt. Außerdem können die Produkte Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff weiter mit Sauerstoff reagieren und es entstehen in hoch exothermen Reaktionen Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Dabei wird Wärme freigesetzt, die hierbei kaum sinnvoll genutzt werden kann oder was großen Aufwand erfordert. Durch die erhöhten Werte an Kohlenstoffdioxid und den Wasserstoffverbrauch zu Wasser wird auch der Wert der Stöchiometriezahl S zu Werten unterhalb von 2 herabgesetzt.

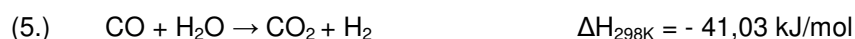
Da im Klärgas ebenfalls ein erheblicher Anteil an Kohlenstoffdioxid enthalten ist, wird die Stöchiometriezahl noch weiter herabgesetzt, so dass das dabei entstehende Synthesegas eher wenig geeignet für die Methanolsynthese ist. Aus diesem Grund ist das Verfahren der partiellen Oxidation eher wenig geeignet, um aus Klärgas Methanol zu erzeugen.

4.3.2 Dampfreformierung von Methan [1, 4, 10]

Ein weiteres Verfahren ist die Dampfreformierung von Methan. Dabei reagiert das Methan mit Wasserdampf in einer endothermen Reaktion mittels eines auf Nickel basierenden Katalysators. Dabei ist es besonders wichtig, vor der Reaktion alle für den Katalysator schädlichen Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, zu entfernen. Diese Reaktion läuft bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C und Drücken von circa 20 bis 30 bar ab. Die benötigte Wärme für diesen Prozess muss extern erzeugt und dem Prozess zugeführt werden.



Ein Teil des hierbei entstehenden Kohlenstoffmonoxids reagiert dabei gleich in der WGS-Reaktion mit dem Wasserdampf weiter, wobei noch mehr Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid entstehen.



Die Zusammensetzung des entstehenden Synthesegases hängt wieder von der Temperatur und dem Druck, aber auch von dem Volumenverhältnis von Methan zu Wasserdampf ab. Die hohen Temperaturen, die bei diesem endothermen Verfahren benötigt werden, entstehen generell durch partielle Verbrennung des Methans. Durch eine Temperaturerhöhung und Absenken des Druckes verschiebt sich das Gleichgewicht in der Reaktionsgleichung (9.) auf die Seite der Produkte und die WGS-Reaktion wird unterdrückt, sodass vornehmlich Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid

entstehen. Ein Problem bei der Dampfreformierung ist, dass sich Kohlenstoff in Form von Ruß oder Koks am Katalysator ablagern kann, wodurch dieser blockiert und somit unbrauchbar wird. Dies kann allerdings durch das Einbringen von einem Überschuss an Wasserdampf oder durch schnelleres Abziehen des fertigen Synthesegases aus dem Reaktor verhindert werden.

Die Stöchiometriezahl S bei der Dampfreformierung beträgt ungefähr den Wert 3, also bedeutend höher als im Idealfall ($S = 2$). Dies ist auf einen Wasserstoffüberschuss zurückzuführen. Der Ausgangsstoff, das Klärgas, enthält aber einen hohen Anteil an Kohlenstoffdioxid, der ebenfalls im Synthesegas zur Methanolsynthese verwendet wird. Somit ist dieser Überschuss an Wasserstoff ohnehin erwünscht und es kann ein gut geeignetes Synthesegas erzeugt werden.

4.3.3 Autotherme Reformierung [12]

Eine Kombination dieser beiden Prozesse, Dampfreformierung und partielle Oxidation, ist die so genannte autotherme Reformierung. So wird aus den endothermen und exothermen Reaktionen ein thermodynamisch neutraler Prozess gestaltet, bei dem ein, für die Methanolsynthese sehr gut geeignetes Synthesegas mit einer Stöchiometriezahl S um 2 entsteht. Dieser Vorgang läuft in einem Reaktor ab, in dem das Methan mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Sauerstoff reagiert. Da die beiden einzelnen Prozesse jedoch optimal für unterschiedliche Temperaturen und Drücke ausgelegt sind, läuft der Prozess in zwei Schritten ab. Zuerst wird das Methan bei ca. 40 bar reformiert und anschließend werden die restlichen Bestände partiell oxidiert. Hierbei kann elementarer Sauerstoff verwendet werden, was wiederum die Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft erfordert, oder der Prozess kann direkt mit Luft durchgeführt werden. Dies führt jedoch zu Verunreinigungen des

Synthesegases, vor allem durch Stickstoff, der anschließend wieder aufwendig entfernt werden muss. In den meisten modernen Methanolanlagen wird daher mit reinem Sauerstoff gearbeitet. Das Synthesegas verlässt den Reaktor mit einer Temperatur von 950 bis 1.050 °C. Falls das Synthesegas eine Stöchiometriezahl unter 2 aufweist, kann diese noch durch eine zusätzliche Rückfuhr von Wasserstoff aus der nachgeschalteten Methanolsynthese erhöht werden. Der gesamte Prozess bietet durch viele veränderbare Parameter hohe Flexibilität, sodass er im Betrieb an die jeweiligen Erfordernisse angepasst werden kann.

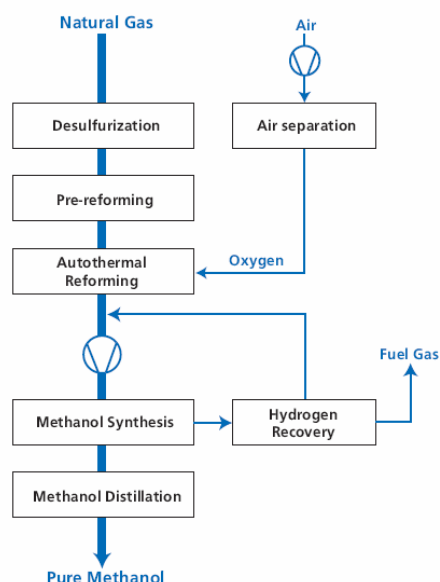


Abbildung 4: Fließbild der autothermen Reformierung

Der große Vorteil dieses Verfahrens ist die Kombination zu einem autothermen Prozess. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zur Dampfreformierung, keine externe Wärmezufuhr benötigt wird. Im

Vergleich zu partiellen Oxidation ist allerdings Wasserdampf an der Reaktion beteiligt, sodass ein höherer Wasserstoffgehalt im Synthesegas enthalten ist, was zu einer besser geeigneten Stöchiometriezahl führt. Aufgrund des hohen Kohlenstoffdioxidgehalts im Klärgas, muss dem entstehenden Synthesegas trotzdem noch eine gewisse Menge an Wasserstoff zugeführt werden.

4.3.4 Kombinierte Reformierung von LURGI [12]

Um Erdgas mit niedrigeren Methangehalten von nur etwa 90 %, oder Erdölbegleitgase zu Synthesegas zu verarbeiten, wurde von der Firma LURGI der Prozess der kombinierten Reformierung entwickelt. Diese Ausgangsstoffe weisen einen höheren Kohlenstoffgehalt auf, der es unmöglich macht eine ideale Stöchiometriezahl von 2 zu erhalten; der Wert befindet sich darunter.

Auch bei Klärgas mit dem hohen Kohlenstoffdioxidanteil, ist es problematisch eine ideale Stöchiometriezahl des Synthesegases zu erreichen, deshalb könnte diese kombinierte Reformierung auch für die Verarbeitung von Klärgas von großer Bedeutung sein. Dieses Konzept stellt eine Kombination aus der autothermen Reformierung mit einer vorgeschalteten Dampfreformierung dar. Um den Wasserstoffgehalt zu erhöhen reagiert ein Teil des Methans in der vorgeschalteten Dampfreformierung mit Wasserdampf unter hohen Drücken von 35 bis 40 bar und vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 700 bis 800 °C. Anschließend gelangt es zusammen mit dem restlichen

Erdgas, das über einen Bypass geleitet wird, in die autotherme Reformierungsanlage, in der es zu einem idealen Synthesegas vermischt wird.

Vorteilhaft an diesem Verfahren ist die Möglichkeit, den Wasserstoffgehalt durch die zusätzliche Dampfreformierung teilweise zu erhöhen, indem man einen variablen Teil des Klärgases mit Wasserdampf reagieren lässt. Um mehr Wasserstoff zu erhalten, leitet man das Klärgas in den vorgeschalteten Dampfreformer; um den Gehalt zu senken, nutzt man den Bypass. Bei Erdgas verarbeitenden Anlagen wird etwa die Hälfte des Gases in den Dampfreformer geleitet.

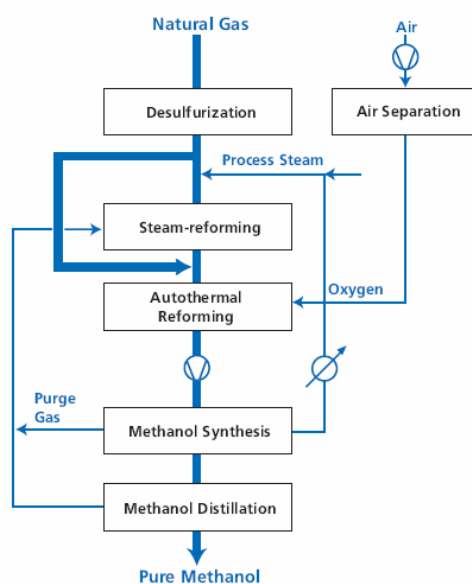


Abbildung 5: Fließbild der kombinierten Reformierung

4.3.5 Vergleich der Methoden der Synthesegasherstellung

Wie bereits erwähnt benötigt das Verfahren der partiellen Oxidation von Methan reinen Sauerstoff für die Synthesegasproduktion. Da durch weitere, ablaufende Reaktionen und dem vorhandenen Kohlenstoffdioxidgehalt im Klärgas der prozentuale Wasserstoffgehalt weiter reduziert wird und sich

dadurch die Stöchiometriezahl weiter verringert, ist dieses Verfahren hier kaum geeignet. Außerdem wird der Energiegehalt des Synthesegases durch die Oxidation herabgesetzt.

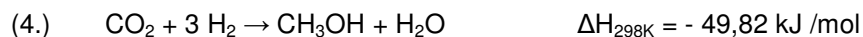
Günstiger verhält sich hierbei die Reformierung des Klärgases mit Wasserdampf. Durch die Reaktionen des Methans mit Wasserdampf entsteht ein Wasserstoffüberschuss, der mit dem Kohlenstoffdioxid des Klärgases für eine erweiterte Methanolsynthese genutzt werden kann. Der Prozess selbst benötigt jedoch eine externe Wärmezufuhr, die mit Hilfe der Abwärme aus den Verbrennungsaggregaten der Kläranlage bereitgestellt werden könnte. Somit bietet die Dampfreformierung eine geeignete Lösung zur Erzeugung von Synthesegas aus Klärgas.

Die autotherme Reformierung liefert bei der Verarbeitung von Methan ein sehr gut geeignetes Synthesegas für die Methanolherstellung. Vorteilhaft ist dabei, dass der Energiebedarf des Prozesses von selbst gedeckt werden kann. Ebenso verhält es sich bei der kombinierten Reformierung, jedoch kann dabei noch der Wasserstoffgehalt im Synthesegas durch die zusätzliche, vorgeschaltete Dampfreformierung weiter erhöht werden. Daher sind diese beiden Verfahren der partiellen Oxidation vorzuziehen.

Betrachtet man das jeweils entstehende Synthesegas und dessen Wasserstoffgehalt, erscheint das Konzept der Dampfreformierung am besten geeignet für die Synthesegaserzeugung aus Klärgas, vor allem wenn die dazu benötigte Wärme aus der Abwärme der Verbrennungsaggregate der Kläranlage bereitgestellt werden kann. Ist dies nicht der Fall, sollte als Alternative die kombinierte Reformierung gewählt werden, da diese durch die Teilverbrennung des Klärgases sich fast ausschließlich selbst mit Energie versorgen kann.

4.4 Methanol-Herstellung aus Synthesegas [2, 4, 10, 12]

Das Synthesegas wird anschließend in einen Reaktor geleitet, wo es dann zu Methanol verarbeitet wird. Hierbei ist es unvermeidlich, dass gewisse Mengen an Kohlenstoffdioxid im Synthesegas vorhanden sind, da die Methanolsynthese ansonsten nicht ablaufen kann. Die hierbei ablaufenden Reaktionen wurden bereits unter Kapitel 4.3 beschrieben:



Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse bei der Methanolsynthese führen die Reaktionen (4.) und (5.) zu einer Bildung von Wasser, das als Nebenprodukt entsteht. Auch bei der Reaktionsgleichung (3.) entsteht durch Nebenreaktionen Wasser, dessen Produktion durch einen geringen Kohlenstoffdioxidgehalt im Synthesegas gering gehalten werden kann.

Wird das Synthesegas jedoch, wie in diesem Fall, aus Klärgas gewonnen, ist ein hoher Anteil an Kohlenstoffdioxid unvermeidlich. Folglich müssen größere Mengen an Wasserstoff vorhanden sein, was auch zu einer erhöhten Wasserbildung führt.

Das Wasser kann allerdings nach der Synthese durch Destillation wieder entfernt werden.

Bei der Methanoldarstellung sind drei verschiedene Verfahren zu unterscheiden:

Verfahren	Druck in [bar]	Temperatur in [°C]
Hochdruckverfahren	250 - 350	320 – 380
Mitteldruckverfahren	100 - 250	220 – 300
Niederdruckverfahren	50 - 100	200 - 300

Tabelle 2: Verfahren der Methanolherstellung

Zuerst wurde das Hochdruckverfahren entwickelt, bei dem ein Zinkoxid-Chromoxid-Mischkatalysator verwendet wird. Dieser wurde gewählt, da er relativ unempfindlich gegenüber Störstoffen im Synthesegas, wie diversen schwefel- oder chlorhaltigen Verbindungen, ist. Es war in der Zeit der Entwicklung noch nicht möglich diese Katalysatorgifte aus dem Synthesegas größtenteils abzutrennen. Der Katalysator war allerdings eher träge, weshalb hohe Drücke zwischen 250 und 350 bar und relativ hohe Temperaturen von über 320 °C erforderlich waren. Da die Reaktionen der Methanolsynthese exotherm ablaufen, ist es unproblematisch die erforderliche Temperatur zu erzeugen. Bei der Reaktionsgleichung (3.) werden so, pro 1 kg produziertes Methanol, circa 2.870 kJ Wärme freigesetzt. Bei der Reaktionsgleichung (4.) entstehen 1.570 kJ pro 1 kg Methanol.

Die Schwierigkeit liegt vielmehr darin, dass bei Temperaturen über 380 °C der Katalysator seine Struktur verändert, wodurch er wiederum unbrauchbar wird, sodass eine genaue Temperaturregelung durch Kühlung erforderlich ist. Nach dem Prinzip von Le´Chatelier wären auch eine Temperatur- und Druckabsenkung für eine höhere Methanolausbeute vorteilhaft, was bei dem verwendeten Katalysator leider nicht möglich ist. Zur Kühlung des Reaktors wurde zwischen den einzelnen Syntheseschritten Kaltgas in den Reaktor gepresst.

Durch die Entwicklung von Verfahren zur Entschwefelung des Synthesegases war es möglich, neue, aktivere Katalysatoren zu verwenden. Diese reagieren weiterhin empfindlich auf schwefelhaltige Störstoffe, doch durch den bedeutend niedrigeren Gehalt im Synthesegas ist deren Verwendung unbedenklich. Bei den neueren Verfahren werden Kupfer-Zinkoxid-Alumina-Katalysatoren verwendet, die schon bei niedrigeren Drücken und Temperaturen aktiv sind. Diese Katalysatoren, basieren ebenfalls auf Kupfer- und Zinkbasis und unterscheiden sich somit nicht völlig von den früher verwendeten Katalysatoren, jedoch ermöglichen sie weitaus bessere Selektivität von Methanol und höhere Produktionsraten. Die LURGI AG und eine Forschungsgruppe um George A. Olah sind damit beschäftigt, die Katalysatoren weiterzuentwickeln und es konnten bereits Ausbeuten von 99,8 % aus dem Synthesegas erreicht werden [4]. So konnten Mittel- und Niederdruckverfahren entwickelt werden, bei denen meist röhrenförmige oder Festbettreaktoren zum Einsatz kommen. Aus dem im Synthesegas enthaltenen Kohlenstoffmonooxid entsteht mit Wasser durch die WGS-Reaktion (5.) Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff.

Der Wasserstoff und das Kohlenstoffdioxid adsorbieren zunächst am Katalysator und reagieren durch weitere Wasserstoffaufnahme zu Methanol (3.). Die Methanolsynthese findet also nur an der Oberfläche des Katalysators statt, so dass ein großer Teil des Synthesegases zunächst nicht verbraucht wird. Pro Durchlauf können so etwa 15 bis 20 % des Gases zu Methanol umgewandelt

werden. Das restliche Gas wird dabei aber nicht unverbraucht in die Atmosphäre entlassen, sondern wird über einem Gasstrom erneut in den Reaktor geleitet. Dazu wird immer Frischgas hinzugemischt, so dass die Menge an Gas im Methanolreaktor annähernd konstant bleibt. Es kann angenommen werden, dass das Synthesegas etwa fünfmal den Reaktor durchläuft, bis es vollständig zu Methanol umgesetzt wurde [13].

Anschließend wird das entstandene Gemisch in eine Destillationsanlage geleitet, um Methanol und Wasser zu trennen. Das unverbrauchte Synthesegas wird erneut in den Reaktor geleitet. Diese Reaktoren werden mit kondensiertem Wasser gekühlt, was eine genauere Temperaturregelung und einen konstanteren Temperaturbereich ermöglicht.

Je nach Verwendungszweck des Methanols wird es gegebenenfalls anschließend noch aufbereitet. In der chemischen Industrie wird meist ein hoher Reinheitsgrad gefordert, sodass das Methanol noch destilliert wird, um entstandene Nebenprodukte, wie Dimethylether, zu entfernen. Die Destillation erfolgt in mehreren Schritten, wobei leicht siedende Bestandteile unter erhöhtem Druck und schwer siedende Teile bei Normaldruck herausdestilliert werden [12]. Bei der Verwendung zur Energiegewinnung z.B. in Motor-Blockheizkraftwerken ist in der Regel keine Aufbereitung nötig.

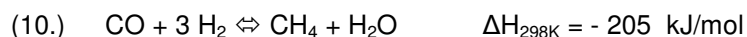
4.4.1 Nebenreaktionen bei der Methanolsynthese [2]

Bei der Methanolsynthese kann es passieren, dass diverse exotherme Nebenreaktionen auftreten, wodurch der gewünschte Ablauf der eigentlichen Reaktion gestört wird und so unerwünschte Produkte entstehen, die als Verunreinigungen im Methanol auftauchen.

Diese Nebenprodukte entstehen vermehrt, wenn der verwendete Katalysator nicht optimal an die Methanolsynthese angepasst ist. Dies ist auch bei den derzeit am besten geeigneten Katalysatoren der Fall, jedoch kann so das Vorkommen der Nebenprodukte verringert werden. Eigentlich würde die Produktion dieser Verunreinigungen einen völlig anderen Katalysator benötigen, wenn diese zur Hauptreaktion werden sollten, jedoch treten diese Reaktionen zu einem gewissen Anteil auf.

Das größte Problem ist deren stark exothermer Ablauf, wobei eine große Menge an Wärme freigesetzt wird, was durch genaue Temperaturführung geregelt werden muss.

So kommt es zur erneuten Bildung von Methan aus dem Synthesegas. Methan ist der primäre Ausgangsstoff des Synthesegases und stellt somit eine Rückreaktion zu den Edukten dar:



Ebenfalls tritt die Boudouard-Reaktion auf, bei der allerdings nur Kohlenstoffmonooxid gebildet wird, welches ohnehin im Synthesegas vorhanden ist. Dies ist auch nur der Fall, falls sich elementarer Kohlenstoff im Synthesegas befindet:



Oder auch die Fischer-Tropsch-Reaktion kann während der Methanolsynthese ablaufen, obwohl diese eigentlich einen völlig anderen Katalysator benötigen würde.



Weitere Nebenreaktionen führen noch zur Bildung von Ethanol, Dimethylether oder anderen organischen Verbindungen. Mit Hilfe gut geeigneter Katalysatoren kann die Summe der gesamten Verunreinigungen auf etwa 700 ppm reduziert werden.

So erhält man Methanol, welches folgende Verunreinigungen enthält (Angaben pro Volumen):

Methanol	81,69 %
Wasser	18,24 %
Dimethylether	114 ppm
Ethanol	190 ppm
Methylformiat	133 ppm
n-Propanol	45 ppm
i-Butanol	25 ppm
unbekannte Verbindungen	200ppm
Verunreinigungen	0,07 %
Gesamt	100,00 %

Tabelle 3: Zusammensetzung des Methanols

4.4.2 Produktion von Methanol aus dem Klärgas der Kläranlage Moosburg

Das Klärgas an der Kläranlage Moosburg besteht aus 58 % Wasserstoff, 41 % Kohlenstoffdioxid und etwa 1 % Verunreinigungen, welche jedoch vor der Synthesegasherstellung entfernt werden. [25]

Zunächst könnte das Methan des Klärgases in ein Synthesegas umgewandelt werden. Dabei sind, wie unter Kapitel 4.3.5 (Vergleich der Methoden der Synthesegasherstellung) bereits beschrieben, die Prozesse Dampfreformierung oder kombinierte Reformierung zu bevorzugen.

Bei der Dampfreformierung wird das Methan mit Wasserdampf vollständig in ein Synthesegas umgewandelt: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$

Zusätzlich kann über die Wassergas-Shift-Reaktion noch Kohlenstoffdioxid gebildet werden. Dies hat jedoch einen höheren Verbrauch an Wasserdampf zur Folge und nach der Methanolsynthese eine erhöhte Rück-Bildung von Wasser, das über Destillation abgetrennt werden muss. Deshalb sollte der Gehalt an Wasserdampf bei der Reformierung möglichst gering gewählt werden.

Das Synthesegas kann in einem Methanolreaktor in mehreren Schritten zu Methanol gewandelt werden. Da bei beiden Gasen derselbe Ausgangsstoff verwendet wird ist davon auszugehen, dass, unabhängig von der zugegebenen Wasserdampfkonzentration, die gleiche Menge an Methanol produziert wird. Lediglich der Wasserbedarf bei der Dampfreformierung und der Gehalt an Überschusswasser nach der Methanolproduktion weichen voneinander ab.

Bei der Umsetzung des gesamten Klärgases und vollständigem Verbrauch des enthaltenen Wasserstoffes können so täglich im Idealfall 5.587,8 kg oder 7073l Methanol produziert werden. Auf das Jahr gerechnet ergeben dies 2.069 t oder 2.620 m³ Methanol. Geringe Abzüge wären noch vorzunehmen, da die effizientesten Methanolsynthesen eine Selektivität von etwa 99 % aufweisen, so dass etwa 1 % des Synthesegases nicht zu Methanol umgesetzt werden kann. Eine komplette

Verarbeitung des Synthesegases ist jedoch nicht möglich, da die Dampfreformierung eine externe Wärmezufuhr benötigt und so ein Teil des Klärgases anderweitig verwendet werden muss. Der Wirkungsgrad der Methanolherstellung liegt dabei etwa bei 70 %. Es muss also entweder Klärgas zur Beheizung der Synthesegaserzeugung benutzt werden oder das Klärgas wird weiterhin zur Deckung des eigenen Strom- und Wärmebedarfs verwendet werden und das Synthesegas wird mit Hilfe der überschüssigen Abwärme der Verbrennungsaggregate beheizt. Bei beiden Gasen reicht die Menge an Wasserstoff auch nicht aus, um die enthaltenen Kohlenstoffoxide vollständig in Methanol umzusetzen. So verbleibt rechnerisch ein Anteil von über 400.000 m³ Kohlenstoffdioxid pro Jahr, was etwa 52 % des Kohlenstoffdioxidanteils im Klärgas entspricht.

In diesem Fall ist jedoch davon auszugehen, dass der Großteil des Klärgases primär zur Generierung von elektrischem Strom und Wärme genutzt wird. Somit sollte nur der Überschuss von Klärgas zu Methanol gewandelt werden. Abhängig von der produzierten Jahresmenge und dem exakten Strom- und Wärmebedarf an der Kläranlage variiert der Überschuss ungefähr zwischen 14,3 und 28,6 %. Dies vermindert die Gesamtproduktion entscheidend, sodass mit etwa 799,1 kg bis 1.598,1 kg (entspricht 1.011,5 l bis 2.022,9 l) Methanol pro Tag oder 295,9 t bis 591,7 t (entsprechend 374,5 m³ bis 749,0 m³) pro Jahr gerechnet werden kann. Die Menge an unverbrauchtem Kohlenstoffdioxid berechnet sich dabei auf etwa 57.200 m³ bis 114.400 m³ pro Jahr.

Schwieriger ist eine Abschätzung der möglichen Methanolausbeute bei der Anwendung der kombinierten Reformierung, da durch eine Vielzahl von Möglichen ablaufenden Reaktionen die genaue Zusammensetzung des Synthesegases nicht bestimmt werden kann.

Im ersten Schritt läuft die vorgeschaltete Dampfreformierung ab, wobei etwa 50 % des Gases zunächst mit Wasserdampf reagieren könnten. Das restliche Klärgas wird sofort über einen Bypass in den Reaktor geleitet, wo beide Gasströme vermengt werden und mit Wasserdampf und Sauerstoff reagieren. Dabei sind unter anderen folgende Reaktionen denkbar [10]:

- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$
- $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- ...

Bei der autothermen Reformierung erhält man eine Stöchiometriezahl, die unter 2 liegt. Durch die zusätzliche Dampfreformierung wird diese bei der kombinierten Reformierung erhöht. Ginge man nun von Methan als alleinigen Einsatzstoff aus, bekäme man zusammen eine leicht erhöhte Stöchiometriezahl, wobei das enthaltene Kohlenstoffdioxid nicht berücksichtigt wird. Durch die exothermen Reaktionen mit Sauerstoff, die zur Energiegewinnung ablaufen, fällt noch ein großer Anteil an zu verarbeitendem Synthesegas weg, da dieses zu energiearm ist oder der benötigte Wasserstoff fehlt.

Verglichen mit der Dampfreformierung wird bei diesem Verfahren eine deutlich geringere Ausbeute an Methanol zu erwarten sein.

4.5 Nutzung des Kohlenstoffdioxidanteils im Klärgas

4.5.1 Verbesserte Methanolausbeute durch zusätzlichen Wasserstoff

Für die Umsetzung des Hauptbestandteils von Klärgas, dem Methan, gibt es, analog zur Herstellung aus Erdgas, diverse Verfahren um Synthesegas zu produzieren. Der zweitgrößte Teil ist Kohlenstoffdioxid, das auch Bestandteil des Synthesegases ist, das zu Methanol gewandelt wird.

Die Konzentration von Kohlenstoffdioxid im Klärgas ist aber im Vergleich mit dem Wasserstoffanteil viel zu hoch, um dieses komplett in Methanol zu wandeln, stattdessen würde es an der Reaktion nicht teilnehmen und unverändert in dem Gasgemisch verbleiben.

Dieser erhebliche Anteil an Kohlenstoffdioxid kann nun entweder ohne Nutzen in die Atmosphäre geleitet werden, oder als Kohlenstoffquelle genutzt werden, indem zusätzlichen Wasserstoff hinzugefügt wird und so weitere Mengen an Synthesegas zur Methanolherstellung erzeugt wird.

Dieser Wasserstoff muss von einer externen Anlage stammen, da die Wasserstoffausbeute bei der Synthesegasproduktion nicht in dem erforderlichen Maße erhöht werden kann. Diese zusätzliche Anlage sollte sich ebenfalls auf dem Gelände der Kläranlage Moosburg befinden und der dabei gebildete Wasserstoff, jeweils anhängig von der benötigten Menge, mit dem Synthesegas vermischt werden. So kann die Ausbeute an Methanol um einen erheblichen Betrag erhöht werden, was die Bedeutung der Kläranlage Moosburg als kommunaler Energielieferant immens verstärkt.

Zu beachten wäre dabei vor allem, dass der dazu benötigte Wasserstoff auf regenerativem Wege erzeugt werden soll, da sich ansonsten der Energieverbrauch der Kläranlage, durch den Bedarf an externen Energiequellen, verschlechtern würde. Die Anlage geriete so in eine Abhängigkeit von Lieferung von fossilen Energieträgern, und wäre dadurch nicht mehr in der Lage sich selbst und autark zu versorgen. Dies würde auch die Energiebilanz verschlechtern.

4.5.1.1 Wasserstofferzeugung

Wasserstoff wird derzeit weltweit zu 96% aus fossilen Energieträgern gewonnen. Nur die übrigen 4% entstehen aus der Elektrolyse von Wasser, die mit regenerativ gewonnenem Strom betrieben werden kann [4]. Das Prinzip liegt darin Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen:



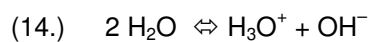
Aus zwei mol Wasser entstehen so zwei mol Wasserstoff und ein mol Sauerstoff, der als Nebenprodukt erzeugt wird. Dieser kann beispielsweise bei der Synthesegasproduktion, bei der partiellen Oxidation, der autothermen oder der kombinierten Reformation, eingesetzt werden. Diese Verfahren benötigen reinen Sauerstoff, wodurch eine anschließende aufwendige Gasreinigung erspart bleibt, oder die vorherige Luftzerlegung wegfällt bzw. geringer ausgeführt werden kann.

Der Heizwert von Wasserstoff beträgt 285 kJ/mol. Bei der Elektrolyse von Wasser werden im Idealfall 285 kJ/mol elektrische Energie verbraucht. Berücksichtigt man noch Wirkungsgrade und auftretende Verluste ist die Elektrolyse als sehr energieaufwendig einzustufen, was bedeutend höhere Energieaufwendungen und Kosten mit sich bringt.

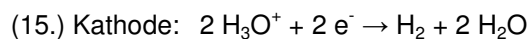
Der gewonnene Wasserstoff ist kaum mit Verunreinigungen verschmutzt und hat höchste Reinheit, was für die weitere Verwendung von Vorteil ist. Zu beachten ist weiterhin, dass die Energie für die Erzeugung durch regenerative Energiequellen bereitgestellt werden sollte, um wirklich sauberen und klimafreundlichen Wasserstoff zu erhalten. Würde die benötigte Energie von anderen Energiequellen stammen, wäre dies, aufgrund von Wirkungsgrad- und anderen Verlusten, energetisch betrachtet nicht sinnvoll. Diese Energiequellen sollten direkt und ohne den Umweg der Wasserstoffproduktion genutzt werden.

Weitaus sinnvoller als die Verwendung fossiler Energieträger ist die Elektrolyse mit regenerativen Energieträgern geeignet. Diese Zersetzung von Wasser geschieht mit der Hilfe von elektrischem Strom und kann bereits bei Temperaturen ab 0 °C durchgeführt werden. Elektrische Energie wird so in chemische Energie umgewandelt.

Eine Elektrolysezelle besteht aus zwei Elektroden, die sich in einer wässrigen Lösung, dem so genannten Elektrolyten, befinden, der Ionen leiten kann. Beide Elektroden werden durch eine Membran voneinander getrennt, die von Ionen durchdrungen wird, für Elektroden jedoch undurchlässig ist. Die beiden Elektroden sind an ein Stromnetz angeschlossen und werden mit Gleichspannung beaufschlagt. Das Wasser liegt zum Teil im ionisierten Zustand, in Form von Oxonium- (H_3O^+) und Hydroxid-Ionen (OH^-), vor:



Durch die Zugabe von Säuren oder Basen in den Elektrolyten wird die Ionisierung des Wassers noch weiter verstärkt, außerdem senkt sich der elektrische Widerstand, so dass der Elektrolyt leitfähiger wird. Wird nun eine Gleichspannung angelegt zersetzt sich das Wasser. An der Kathode, dem Minuspol, werden Elektroden an die wässrige Lösung abgegeben und die Oxonium-Ionen werden unter der Abgabe von Wasserstoff zu Wasser reduziert:



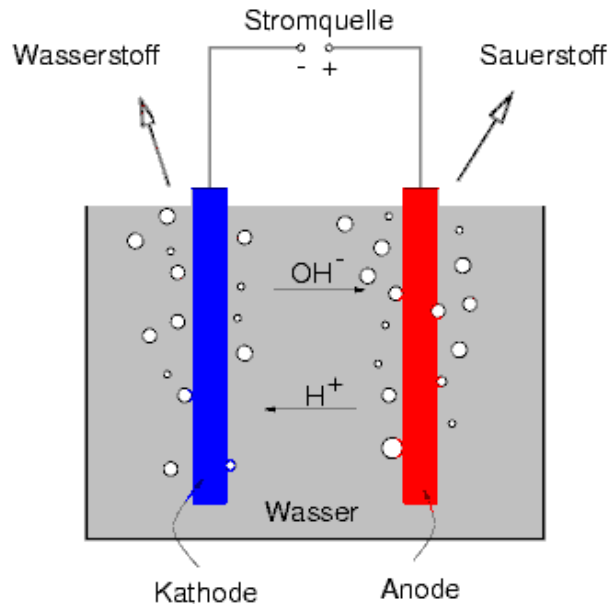
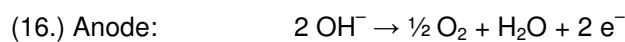


Abbildung 6: Elektrolysezelle

An der Anode, dem Pluspol, werden die Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff und Wasser unter der Abgabe von Elektroden oxidiert:



Es wird volumenbezogen doppelt so viel Wasserstoff wie Sauerstoff erzeugt und dabei werden pro Norm-Kubikmeter Wasserstoff etwa 0,8 l Wasser verbraucht. Die Effektivität und der Wirkungsgrad der Elektrolysezelle sind dabei unabhängig von der Größe der Anlage, weshalb solche Anlagen auch in kleinem Maßstab, dezentral und ohne Effektivitätsverluste betrieben werden können. Die Leistung kann jedoch durch Anheben der Temperatur des Wassers aus thermodynamischen Gründen gesteigert werden [4]. Die benötigte Energie für die Spaltung wird also teils aus Wärme und teils aus elektrischer Arbeit gewonnen.

Bei der Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyse, die bei etwa 700 °C durchgeführt wird, reicht geringe, elektrische Energie zum Aufrechterhalten der Reaktion. Da sich aber durch zu hohe Temperaturen Materialprobleme ergeben, herrschen in konventionellen Anlagen nur etwa 70 bis 120 °C. [14]

4.5.1.1 Alkalische Elektrolyse [14]

Das gängigste Verfahren zur elektrochemischen Wasserspaltung ist die alkalische Elektrolyse, die unter Normdruck betrieben wird. Der Name leitet sich von der Verwendung eines alkalischen Elektrolyten ab, bei dem Wasser mit bis zu 6 % Kalilauge (KOH) vermischt ist. Der Anoden- und der Kathodenraum sind durch eine semipermeable Membran (Diaphragma) voneinander getrennt. Durch Weiterentwicklungen des Materials der Elektroden und der Membranen, einem genauen Aufbau der Elektrolysezelle und diverse weitere Effizienzverbesserungen kann der Leistungsverbrauch abgesenkt

werden und Wirkungsgrade bis zu 85 % verwirklicht werden. Falls der erzeugte Wasserstoff anschließend unter erhöhtem Druck benötigt wird, besteht die Möglichkeit einen Druckelektrolyseur zu verwenden, der mit bis zu 50 bar betrieben werden kann. Diese Anlagen benötigen jedoch aufwendigere Konstruktion, Versiegelung und umfangreichen sicherheitstechnischen Aufwand. Der Stromverbrauch nimmt jedoch kaum zu.

4.5.1.1.2 Membranelektrolyse [14]

Ein weiteres Verfahren ist die Membranelektrolyse. Hierbei dient die Membran als Trennwand und übernimmt gleichzeitig noch die Aufgabe des ionenleitenden Elektrolyts. Die Zelle wird lediglich mit Wasser versorgt, das keine Zugaben von Säuren, Basen oder Salzen benötigt. Die Membran selbst besitzt einen sauren Charakter, sodass die Elektroden aus beständigen Materialien hergestellt werden müssen. Der elektrische Widerstand in der Zelle ist sehr gering, was hohe Stromdichten erlaubt und dadurch die Zersetzungsspannung erhöht werden kann. Dies führt zu hohen Leistungsdichten und kompakten Bauweisen, was hohe Drücke von über 100 bar erlaubt.

4.5.1.2 Versorgung des Elektrolyseurs durch Photovoltaik-Zellen

Werden die einzelnen Verfahren der Wasserstofferzeugung verglichen, so sind die Wasserelektrolysen, also die alkalische – und die Membranelektrolyse, zwar energieaufwendig, aber trotzdem derzeit am besten für eine umweltfreundliche Produktion geeignet.

Wasser ist beinahe überall auf der Erde vorhanden und weiterhin wird nur noch elektrischer Strom benötigt, der, um regeneratives Methanol zu erzeugen, aus erneuerbaren Energien gewonnen werden soll. Auf fossile Energieträger sollte gänzlich verzichtet werden, egal ob bei der Herstellung von Wasserstoff oder elektrischem Strom für die Elektrolyse. Durch Umwandlungsverluste und Wirkungsgrade würde die Gesamteffektivität sinken, was zu erhöhtem CO₂-Ausstoß und damit zu einer höheren Umweltbelastung führen würde. Weitere Schadstoffe wie Stickoxide oder Schwefeldioxid können dadurch ebenfalls vermieden werden. Fossile Energieträger sollten daher entweder zur Energieerzeugung direkt verbrannt werden oder um Wasserstoff zu produzieren reformiert werden.

Eine weit verbreitete, erneuerbare Energiequelle zur Stromerzeugung ist die Sonnenenergie. Lichtenergie wird in Photovoltaikzellen in elektrischen Strom gewandelt, ohne dabei klimaschädliche Stoffe zu erzeugen. Sonnenenergie ist beinahe überall verfügbar und so kann diese Technologie auch vielerorts eingesetzt werden, jedoch nur in den Zeiten, in denen auch die Sonne scheint. So kommt es nur zu einer geringen Nutzungsdauer von etwa 1.000 Stunden pro Jahr in Oberbayern. Außerdem ist die Technik verhältnismäßig teuer und weist nur geringe Wirkungsgrade auf, so dass der hierbei erzeugte Strom im Vergleich zu anderen regenerativen Energiequellen sehr kostenintensiv ist. Auch unter Verwendung der derzeit effizientesten Photovoltaikzellen liegt der Preis noch bedeutend höher.

Trotz alledem ist die Photovoltaik bereits weit verbreitet und wird zur Stromerzeugung genutzt. Ein technischer Durchbruch, vielleicht in der Polymertechnik oder auf anderen Gebieten, könnte die Anlagenkosten und somit auch den Preis für Strom, und folglich für Wasserstoff, in Zukunft senken.

Obwohl die Photovoltaik mit hohen Kosten verbunden ist, ist sie gut als Stromquelle für einen Elektrolyseur geeignet. Eine Elektrolysezelle enthält keine beweglichen Teile, so dass hohe Energieaufwendungen, wie beim „Anfahren“ anderer Maschinen wegfallen. Dadurch ist ein Elektrolyseur bestens für intermittierende Leistungsquellen, also unregelmäßiger Stromquellen, geeignet, da keine Verluste beim Wechsel zwischen verschiedenen Betriebszuständen auftreten. So kann bereits bei geringen Mengen an erzeugter, elektrischer Energie Wasserstoff erzeugt werden und der Wirkungsgrad bleibt immer annähernd konstant [4].

Die Verwendung von regenerativen Energiequellen, wie Solarenergie, bei der Laständerungen von 100 auf 0 % und umgekehrt, innerhalb kürzester Zeit auftreten können, ist somit problemlos möglich. Außerdem fallen durch das Fehlen beweglicher Teile nur geringe Wartungsarbeiten an der Anlage an, was zu günstigen Betriebskosten führt [4].

Problematisch dabei wäre jedoch, dass durch das intermittierende Energieangebot die PV-Anlage dementsprechend groß ausgelegt werden muss, so dass immer genügend zusätzlicher Wasserstoff vorhanden ist, um die Reaktionen der Methanolsynthese aufrecht zu erhalten. Folglich muss in den Volllaststunden Überschusswasserstoff erzeugt werden, um eine konstante Zufuhr in den Methanolreaktor zu gewährleisten. Dazu wird auch ein Wasserstofftank benötigt.

Da der Wasserstoff im gasförmigen Aggregatzustand gebraucht wird, könnte dieser auch als Gas gespeichert werden, jedoch wirkt sich dies negativ auf die Ausbaugröße des Tankbehälters aus, da dieser ein entsprechendes Volumen bereitstellen muss. Die Speicherung als Gas ist auch immer mit Verlusten von Wasserstoff verbunden. Als Alternative gäbe es die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung unter niedrigen Temperaturen (-252 °C) als Flüssigkeit oder gebunden als Metallhydrid. Auch diese Methoden sind mit Verlusten verbunden.

Denkbar wäre auch noch die benötigte Energie für die Elektrolysezelle von Überschussstrom aus dem Netz zuzukaufen. In Deutschland besteht bereits ein großes Angebot an Photovoltaiktechnik, das während Spitzenlastzeiten zu Netzproblemen durch die erhöhte Einspeisung von elektrischem Strom führt. Während diesen Zeiten kann Strom günstig erworben werden, da durch die hohe Einspeiserate der PV-Zellen andere Kraftwerke abgeregelt werden müssen, wodurch hohe Kosten entstehen. In diesem Fall würden die Investitionskosten in die Photovoltaik-Anlage wegfallen. Bei einem konstanten, günstigen Angebot an billigem Strom wäre dies eine Alternative, die sich auch finanziell rechnen könnte.

4.5.1.3 Berechnungen

Wie unter Kapitel 4.4.2 (Methanol aus dem Klärgas der Kläranlage Moosburg) beschrieben, verbleiben nach der Methanolherstellung jährlich etwa 57.200 bis 114.400 m³ Kohlenstoffdioxid übrig und können aufgrund des Wasserstoffmangels nicht umgesetzt werden.

Nach der Gleichung $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, werden also pro mol Kohlenstoffdioxid drei mol Wasserstoff benötigt, um dieses in Methanol umzusetzen.

(Um immer genügend Wasserstoff bereitzustellen wird von der maximalen Überschussmenge Kohlenstoffdioxid von 114.400 m³ pro Jahr ausgegangen.)

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{114.400 \text{ m}^3}{22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} = 5.107.142,86 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 3 * n(\text{CO}_2) = 15.321.428,57 \text{ mol}$$

Der Energieverbrauch der Elektrolyse beträgt im Idealfall 285 kJ/mol.

$$E = 15.321.428,57 \text{ mol} * 285 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 4.366.607.142 \text{ kJ} = 4,37 \text{ Mio.MJ} = 1,21 \text{ Mio.kWh}$$

Berücksichtigt noch den Wirkungsgrad neuester Elektrolyseure von etwa 85 %, ergibt dies einen Gesamtenergieverbrauch von:

$$E_{ges} = \frac{1,21 \text{ Mio.kWh}}{0,85} = 1,43 \text{ Mio.kWh} = 5,14 \text{ Mio.MJ}$$

[siehe auch Anhang I.]

Die durchschnittliche Solarstrahlung beträgt in Moosburg etwa 1.100 kWh/m². Entscheidend für den Ertrag ist dazu noch der Wirkungsgrad der Photovoltaikanlage, der abhängig von den jeweils verbauten Modulen zwischen 5 und 20 % beträgt (angenommen wird $\eta = 12\%$). Hinzu kommen noch die Neigung der Module und deren Ausrichtung in Himmelsrichtung. Daraus kann die benötigte Modulfläche berechnet werden:

$$A = \frac{E_{ges}}{S * \eta} = \frac{1,43 \text{ Mio.kWh}}{1.100 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^2} * 0,12} = 10.833,3 \text{ m}^2$$

Um die erforderliche Leistung zu erzeugen, muss also eine Modulfläche von 10.800 m² bereitgestellt werden. Dieser enorme Platzbedarf ist allerdings an der Kläranlage nicht verfügbar, sodass auf eine externe Fläche zurückgegriffen werden müsste.

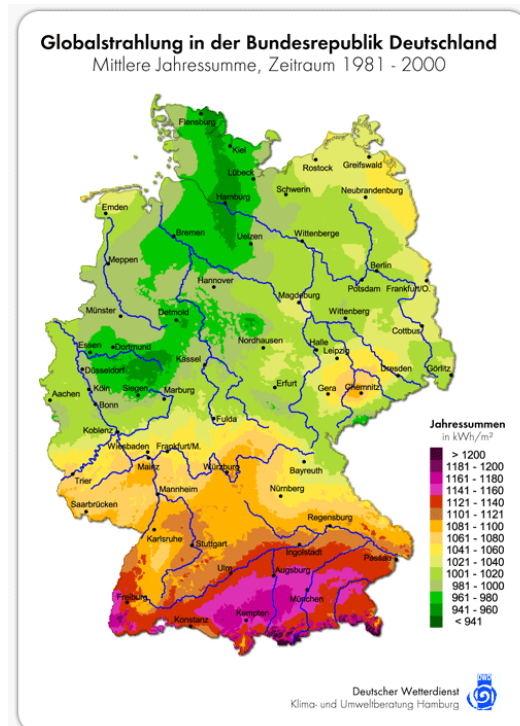


Abbildung 7: Solarstrahlung in Deutschland

4.5.2 Wirtschaftlicher Gewinn durch Alternative Verwendung des Kohlenstoffdioxids

Da es sich als aufwendig und schwierig herausstellt, das gesamte enthaltene Kohlenstoffdioxid des Klärgases in Methanol umzuwandeln, sollten alternative Verwendungsmöglichkeiten gesucht werden, um dieses Gas sinnvoll zu verwerten. Dazu muss das Kohlenstoffdioxid allerdings erstmal von dem Methan abgetrennt werden.

4.5.2.1 Abtrennung von CO₂

Grundsätzlich kann Kohlenstoffdioxid aus diversen, unterschiedlichsten Quellen entnommen werden. Natürlich kommt es überall in der Atmosphäre und in Ozeanen vor und es ist zum größten Teil am Kohlenstoffaustausch in der Natur beteiligt. Da es sich sehr schnell und gleichmäßig verteilt liegt überall eine konstante Konzentration von gerade einmal 390 ppm vor (Tendenz steigend). Durch komplexe, chemische Prozesse kann das atmosphärische CO₂ abgeschieden werden.

Erleichtert wird der Vorgang der CO₂-Gewinnung, wenn höhere Konzentrationen vorliegen. Dies ist beispielsweise in den Abgasen von Verbrennungsmotoren, Kraftwerken oder der Industrie der Fall, bei denen, abhängig vom Verbrennungsprozess, Konzentrationen von 10 bis 15 Volumenprozent vorliegen.

Verglichen damit liegt der Kohlenstoffdioxid-Gehalt im Klärgas mit einem Anteil von 41 % ziemlich hoch, was den Prozess der Abtrennung enorm erleichtert.

Zur Abtrennung aus konzentrierten Quellen wurden bereits diverse Konzepte entwickelt, die auf verschiedene physikalische und chemische Prinzipien beruhen. Dazu gehören die Absorption in eine flüssige Lösung, die Adsorption an einen Festkörper, kryogene Verfahren (Tiefemperaturzerlegung) oder eine Filtration von Gasen, wenn diese eine Membran durchlaufen (Permeation). Die Membranverfahren sind mit hohen Verlusten, vor allem von Methan, verbunden und werden daher nicht berücksichtigt.

Ein Problem besteht darin, dass Störstoffe, wie Schwefelwasserstoff (H₂S) und Ammoniak (NH₃) im Klärgas enthalten sein können.

Die Schwefelverbindungen müssen zuerst entfernt werden, da diese einerseits umweltschädliche Auswirkungen mit sich bringen und andererseits zerstören diese die Katalysatoren, die zur Abscheidung des Kohlenstoffdioxids benötigt werden.

4.5.2.1.1 Verfahren zur Auswaschung von CO₂ [16]

Um Kohlenstoffdioxid von Gasen abzuscheiden eignen sich besonders Aminwäschen, bei denen das CO₂ aus dem Gasgemisch ausgewaschen wird. Dazu wird das Gas mit Amin-haltiger Waschlösung in Kontakt gebracht. Die darin enthaltenen Monoethanolamine und Diethanolamine verbinden sich mit dem Kohlenstoffdioxid und wandern in einem Kreislauf weiter zum Abscheider. Dort geben sie das CO₂ unter erhöhter Temperatur (als Dampf) von etwa 150 °C in konzentrierter Form wieder ab. Die Amine werden anschließend dem Rauchgas wieder zugeführt. Problematisch dabei ist, dass die Amine besonders empfindlich reagieren, wenn sie mit Sauerstoff oder Schwefel in Berührung kommen, da sie dabei zersetzt werden können, so dass sie nicht mehr für die CO₂-Aufnahme verwendet werden können. Ein weiteres Problem ist, dass die Amine zu Korrosion in der Anlage führen. Die Wiederaufbereitung der Aminverbindungen ist auch noch sehr energieaufwendig, was sich negativ auf den Gesamtwirkungsgrad der Verbrennungsanlage auswirkt. Der Wirkungsgrad verschlechtert sich dabei um bis zu 10 Prozentpunkte. Dies führt zu einem vermehrten Einsatz von Primärenergieträgern, der sich bei gleicher Energieausbeute um etwa 30 % erhöhen kann. Die Abscheidung von CO₂ liegt zwischen 85 und 95 %. Das Kohlenstoffdioxid wird also nicht vollständig entfernt, sondern es verbleibt noch ein gewisser Anteil im Gasgemisch, der nach der Methanzerlegung im Synthesegas enthalten bleibt.

Ähnliche Verfahren laufen mit Hilfe von Hydrogencarbonat oder sogar mit Methanol ab (Rectisolwäsche). Bei Rectisolverfahren wird das Klärgas an das Waschmedium Methanol geleitet, wobei das Kohlenstoffdioxid vom Methanol adsorbiert wird. In einem nächsten Schritt kann das Kohlenstoffdioxid wieder desorbieren und man erhält reines CO₂. Da neben CO₂ auch noch andere Störstoffe am Methanol adsorbieren muss das Methanol nach der Desorption unter erhöhter Temperatur regeneriert werden, um dessen volle Aufnahmefähigkeit wiederherzustellen.

4.5.2.1.2 Druckwechseladsorption [17]

Ein weiteres gebräuchliches Verfahren ist die Druckwechseladsorption (PSA = Pressure Swing Adsorption). Dabei wird das Klärgas unter erhöhtem Druck (meist 6 bis 10 bar) in einen Reaktor geleitet, der mit einem Adsorbiermaterial, wie Aktivkohle oder Zeolithe gefüllt ist. Kohlenstoffdioxid wird dabei stärker vom Adsorbens aufgenommen als Methan, so dass reines Methan aus dem Reaktor entnommen werden kann. Ist der Adsorber mit Kohlenstoffdioxid gesättigt, werden die Ventile geschlossen, so dass kein Klärgas mehr in Reaktor geleitet wird und kein Methan mehr entnommen werden kann. Gleichzeitig öffnet sich ein weiteres Ventil und der Druck im Reaktor wird herabgesenkt. So werden die Komponenten des Klärgases getrennt und reines Kohlenstoffdioxid kann dem Reaktor entnommen werden.

4.5.2.1.3 Kryogene Verfahren

Bei Normaldruck liegt der Sublimationspunkt (flüssiger Aggregatzustand ist nur unter erhöhtem Druck möglich) von Kohlenstoffdioxid bei $-78,5\text{ °C}$, wohingegen Methan bis zu einer Temperatur von -168 °C gasförmig ist. Mit Hilfe von elektrischem Strom können derart niedrige Temperaturen erzeugt werden, dass das Kohlenstoffdioxid seinen Sublimationspunkt erreicht und als Feststoff (Trockeneis) vorliegt. Das Methan ist bei diesen Temperaturen noch gasförmig, sodass eine Trennung der beiden Komponenten erfolgt.

Im Zuge einer weiteren Arbeit der Hochschule Landshut [15] wird derzeit untersucht, wie das Kohlenstoffdioxid auf diese Weise aus dem Klärgas entfernt werden kann, wobei das Methan noch weiter abgekühlt werden soll, um so flüssiges Biogas als Ersatz für Flüssigerdgas (= LNG) herzustellen. Dabei reicht die überschüssige Kälteenergie bei weitem aus, um Trockeneis aus dem Kohlenstoffdioxid herzustellen.

Bei vielen Anlagen zur Abtrennung von CO_2 aus Klärgas wird erhöhter Druck verwendet, um so flüssiges Kohlenstoffdioxid zu erzeugen, da dadurch ein Vereisen der Anlage verhindert wird. In diesem Fall fällt das CO_2 jedoch in Flockenform an, und kann so einfach ausgetragen werden.

4.5.2.1.4 Vergleich der Abtrennmethoden

Die Auswaschmethoden bieten den Vorteil, dass nur geringe Anteile von Methan verloren gehen, wobei etwa 5 bis 15 % CO_2 im Gas enthalten bleiben, die im Synthesegas zur Methanolherstellung genutzt werden können. Zur Rückgewinnung des Absorbens wird Wärmeenergie benötigt, jedoch ist in der Kläranlage durch die Abwärme der Verbrennungsaggregate genügend ungenutzte Abwärme vorhanden, die hierfür genutzt werden kann.

Druckwechsel-Adsorptions-Anlagen haben dagegen einen geringeren Energieverbrauch, jedoch benötigen diese elektrischen Strom für ihren Betrieb. Im Gegensatz zur Wärmeenergie muss diese jedoch an der Kläranlage extra produziert oder von außen zugekauft werden, was einen höheren Energieaufwand mit sich bringt. Weiterhin gehen bei der PSA höhere Anteile an Methan verloren, womit ein weiterer Energieverlust verbunden ist. Das Methan, das durch die Abtrennung des CO_2 entsteht besitzt bei der PSA eine höhere Reinheit, jedoch kann etwas überschüssiges Kohlenstoffdioxid für die Methanolsynthese verwendet werden. Daher ist diese höhere Reinheit hierbei nicht ausschlaggebend. Somit ist die Druckwechsel-Adsorptions-Anlage im Vergleich zu den Waschmethoden in diesem Fall weniger interessant.

Bei den kryogenen Trennmethoden wird ebenfalls elektrischer Strom benötigt, um Kälteenergie bereitzustellen. Hierbei ist auch eine hohe Trennqualität der Stoffe zu erwarten.

Von großer Bedeutung ist nun, in welcher Form das Kohlenstoffdioxid weiterverarbeitet werden soll. Wird dieses in fester Form, als Trockeneis, verkauft, bietet sich diese Methode an. Dabei ist darauf zu achten, dass das Methan ebenfalls abgekühlt wurde und mit Hilfe eines Wärmetauschers die Kälteenergie zur Vorkühlung von weiterem Klärgas genutzt werden sollte, um so den Wirkungsgrad zu verbessern. Kann das Klärgas jedoch auch im gasförmigen Zustand ausgeliefert werden, sind die kryogenen Trennmethoden wahrscheinlich zu energieaufwendig.

Erfolgt eine Umwandlung des Klärgases in Methanol werden erhöhte Temperaturen von etwa 800 °C zur Erzeugung des Synthesegases benötigt. Daher wäre es nicht sinnvoll, das Klärgas erst abzukühlen, bevor es schließlich erhitzt wird.

4.5.2.2 Verwendung von Kohlenstoffdioxid [18]

Kohlenstoffdioxid kann als Rohstoff in allen seinen verschiedenen Aggregatzuständen verwendet werden. Dabei wird es in diversen Branchen für unterschiedlichste Einsatzzwecke genutzt, beispielsweise in der Lebensmittel-, Kunststoff- und Stahlindustrie als Kühlmittel oder zu Reinigungszwecken, oder auch als Hilfsmittel in der Medizin oder der Biologie, usw.

Festes Kohlenstoffdioxid bietet den Vorteil, dass es vom festen Aggregatzustand bei -78,5 °C direkt in den gasförmigen übergeht, ohne dabei als Flüssigkeit aufzutreten. Daher stammt auch der Name Trockeneis. Dies ist vor allem bei der Verwendung als Kühlmittel von Vorteil, da es sich nach Abgabe seiner Kälteenergie als Gas rückstandsfrei auflöst.

Durch den Verkauf des Kohlenstoffdioxids könnte für die Kläranlage Moosburg ein finanzieller Erlös erwirtschaftet werden, um so ökonomische Nachhaltigkeit zu erreichen. Der Preis für das Kohlenstoffdioxid richtet sich dabei hauptsächlich nach der Menge, die abgenommen wird und der Art, wie das Kohlenstoffdioxid vorliegt.

Bei einer Klärgasproduktion von 5.500 m³ pro Tag, worin etwa 45 % CO₂ enthalten sind und einer Dichte von 1,98 kg/m³ ergibt das täglich 4.900,5 kg CO₂ oder 1.789 t CO₂ pro Jahr.

$$5.500 \text{ m}^3/\text{d} * 0,45 * 1,98 \text{ kg}/\text{m}^3 = 4.900,5 \text{ kg}/\text{d}$$

$$5.500 \text{ m}^3/\text{d} * 0,45 * 1,98 \text{ kg}/\text{m}^3 * 365 \text{ d}/\text{a} = 1.788.682,5 \text{ kg}/\text{a}$$

Bei der Abnahme von geringen Mengen CO₂ liegt der Preis derzeit bei etwa 3 Euro pro kg [26]. Da in diesem Fall ein Großabnehmer gefunden werden soll, wird sich der Preis dementsprechend reduzieren.

Zu beachten wäre noch, dass zur Zwischenspeicherung des Kohlenstoffdioxids ein Tankbehälter angeschafft werden sollte. Dieser muss die niedrigen Temperaturen langfristig speichern können, um hohe Verluste zu vermeiden. Dient der Behälter zur Speicherung von Trockeneis, muss dieser über Überdruckventile verfügen, da der Wechsel vom festen in den gasförmigen Zustand mit einer hohen Volumenzunahme verbunden ist, was zum Bersten der Tankes führen kann.

5. Methanol aus Faulschlamm

Nach dem anaeroben Anlagenteil der Kläranlage, bei dem aus dem Klärschlamm ein Biogas erzeugt wird, verbleibt noch eine gewisse Menge an Faulschlamm übrig.

Der Faulschlamm enthält große Mengen an Wasser und nur etwa 4 bis 5 % organische und anorganische Substanzen, so dass eine Entwässerung und anschließende Trocknung dieses Materials erforderlich ist. Dazu werden Kammerfilterpressen und Zentrifugen genutzt, um auf etwa 30 % Trockensubstanz mechanisch zu entwässern. Mit Hilfe von Wärme wird das Wasser anschließend zum Verdunsten, bzw. Verdampfen gebracht, um Trockengehalte von etwa 70 bis 90 % zu erhalten. Die Wärme stammt von der Abwärme der Stromerzeugung aus dem Klärgas oder durch Verbrennung des Klärgases selbst.

In der Kläranlage in Moosburg entstehen etwa 1.350 t an getrocknetem Faulschlamm pro Jahr [7]. Um diese erheblichen Mengen zu entsorgen, können unterschiedliche Methoden angewendet werden [19]:

- Kompostierung, Vererdung
- Landwirtschaftliche Verwertung (Ausstieg ist bereits beschlossen)
- Thermische Verwertung

Die thermische Verwertung ist möglich, da der entwässerte Faulschlamm, mit etwa 90 % Trockensubstanz einen positiven Heizwert (durchschnittlich 10 MJ/kg) besitzt, der etwa mit dem von Braunkohle vergleichbar ist. In Moosburg wird der getrocknete Faulschlamm derzeit einer thermischen Verwertung zugeführt, indem er in einem Kohlekraftwerk mitverbrannt wird (vergleiche Kapitel 3.3).

Das Problem dieses Entsorgungswegs ist jedoch, dass bei der Verbrennung des Schlammes große Mengen an schädlichen Emissionen freigesetzt werden, die durch aufwendige Rauchgasreinigung minimiert werden müssen (17. BImSchV). Da in Kohlekraftwerken die benötigten Anlagen zur Gasreinigung bereits vorhanden sind, bietet sich die Verwertung dort an, jedoch sind dort Entsorgungsgebühren von etwa 80 bis 120 Euro pro Tonne Trockensubstanz zu entrichten [8].

Auf diese Weise ist der Faulschlamm zwar entsorgt, jedoch wird die Kläranlage Moosburg mit Kosten belastet und die enthaltene Energiemenge wird im Kohlekraftwerk freigesetzt und hat somit für die Kläranlage keinen Nutzen mehr. Bei 1.350 t Faulschlamm pro Jahr mit einem Heizwert von etwa 10 MJ/kg ergibt das eine Energiemenge von 13,5 Mio. MJ.

Um diese Energiemenge selbst nutzen zu können, soll der Faulschlamm auf der Kläranlage Moosburg zukünftig vergast werden, wobei ein Teil des Gases sofort verbrannt wird und der andere Teil des Gases zur Speicherung in Methanol gewandelt wird. So kann der Faulschlamm an der Kläranlage selbst genutzt werden und könnte in Form von Methanol langfristig gespeichert und im Bedarfsfall verbraucht werden. Die Entsorgungskosten an das Kohlekraftwerk fallen dadurch ebenfalls weg.

5.1 Das HPR-Konzept der Fa. HS Energieanlagen Freising GmbH

Zu diesem Zweck soll der Schlamm ab März 2013 nach dem Turbo-HPR-Verfahren der Firma hs energieanlagen GmbH, Freising, in ein Synthesegas umgesetzt werden. Die dazu benötigte Anlage soll direkt auf dem Gelände der Kläranlage Moosburg errichtet werden [22].

5.1.1 Turbo-HPR (HPR = Heat Pipe Reformer) [20, 21]

Das Turbo-HPR-Verfahren dient zur allothermen Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf, oder in diesem Fall hier von getrocknetem Klärschlamm. Dies bedeutet, dass der Prozess extern mit Wärme versorgt wird, so dass sich der Klärschlamm zersetzt und mit dem Wasserdampf reagieren kann. Der Dampf wirkt dabei als Oxidationsmittel und liefert Sauerstoff. Durch diese Reduktion des Wassers, verbleibt eine erhebliche Menge an Wasserstoff übrig, der aufgrund seines hohen Energiegehaltes den Heizwert des Synthesegases noch weiter erhöht.

Das besondere an dem Turbo-HPR-Verfahren ist die Kombination eines Vergasers mit einer darunter liegenden Gasturbine, die über Heatpipes miteinander verbunden sind. Ein Teil des darin erzeugten Gases wird nach der Rauchgasreinigung sofort in der Gasturbine verbrannt. Dabei entsteht Abwärme, welche in den Vergaser geleitet wird und dazu dient, die endothermen Reaktionen im Vergaser aufrecht zu erhalten. Der Wirkungsgrad dieses Systems liegt folglich im Vergleich zu anderen Vergasereinheiten deutlich höher.

In vielen anderen Systemen muss das Verbrennungsaggregat gekühlt werden, wobei die entstehende Abwärme ohne Nutzen „verpufft“. Die allotherme Vergasung dagegen benötigt eine externe Wärmeversorgung, um die dabei ablaufenden Reaktionen zu ermöglichen. Bei diesem Verfahren ist dies nicht der Fall, da der Wärmeüberschuss benötigt wird und sinnvoll und effizient genutzt werden kann.

Der Wärmetransport erfolgt über Heat-Pipes. Das sind geschlossene Rohre, die in der Regel mit einem Arbeitsmittel wie Natrium oder Kalium gefüllt sind und sowohl in den Vergaser, als auch in die Brennkammer der Gasturbine ragen. In der Brennkammer nehmen Sie Wärme auf, so dass das enthaltene Arbeitsmittel verdampft (Verdampferzone) und nach oben in den Vergaser steigt. Dort gibt es seine Wärme wieder ab, wodurch das Arbeitsmittel kondensiert (Kondensationszone) und wieder nach unten fließt, wo es von neuem erwärmt wird. Somit bewegt sich das jeweilige Arbeitsmittel in einem Kreislauf, in dem es durch ständige Temperaturwechsel seinen Aggregatzustand ändert und so in Bewegung versetzt wird.

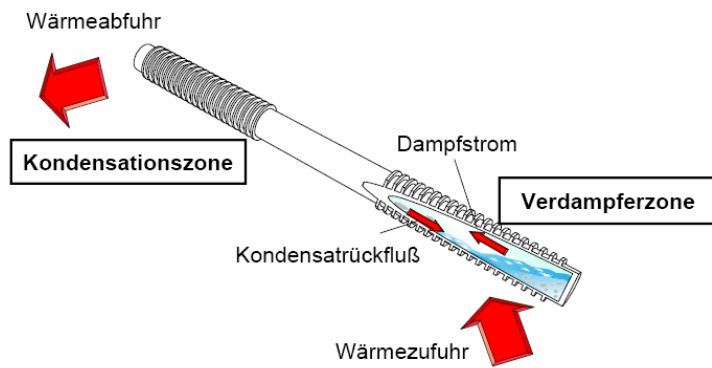


Abbildung 8: Heat-Pipes

Diese Heatpipes besitzen eine hohe Leistungsdichte und sind sehr effizient. In Gegensatz zu anderen Vergasersystemen, die mit einer Brennkammer ausgestattet sind, die nur dazu da ist, den Vergaser mit Wärme zu versorgen, wird hier die Abwärme einer Gasturbine genutzt, die auch noch gleichzeitig über eine Kraft-Wärme-Kopplung Strom erzeugt. Außerdem wird die Abwärme noch genutzt, um das zur Vergasung benötigte Wasser zu erhitzen und so Dampf zu erzeugen.

Sowohl die Vergaser- als auch die Brennkammer sind dabei als Wirbelschichtreaktoren mit einem fluidisiertem Sandbett ausgebaut, da dies die Wärmeübertragung erleichtert. Im Vergaser wird der Sand mit Hilfe des Wasserdampfes in Bewegung versetzt und in der Gasturbine mit Hilfe des Benngases. Im Vergaser herrscht so eine Temperatur zwischen 820 und 900 °C bei einem Druck von etwa 5 bar. Das gebildete Gas verlässt mit dieser Temperatur den Reaktor und gibt anschließend seine Wärme an Wasser ab, so dass dieses verdampft und anschließend in den Vergaser geleitet wird. So kann ein Teil der enthaltenen Wärme sinnvoll genutzt werden und bleibt im Vergaser enthalten. Die Temperatur des Gasgemisches beträgt danach etwa 450 °C. Unmittelbar nach dem Vergaserkopf soll das Gasgemisch in einem Zyklon noch mit keramischen Kerzenfiltern entstaubt werden. Weitere Reinigungsaggregate sind nicht geplant.

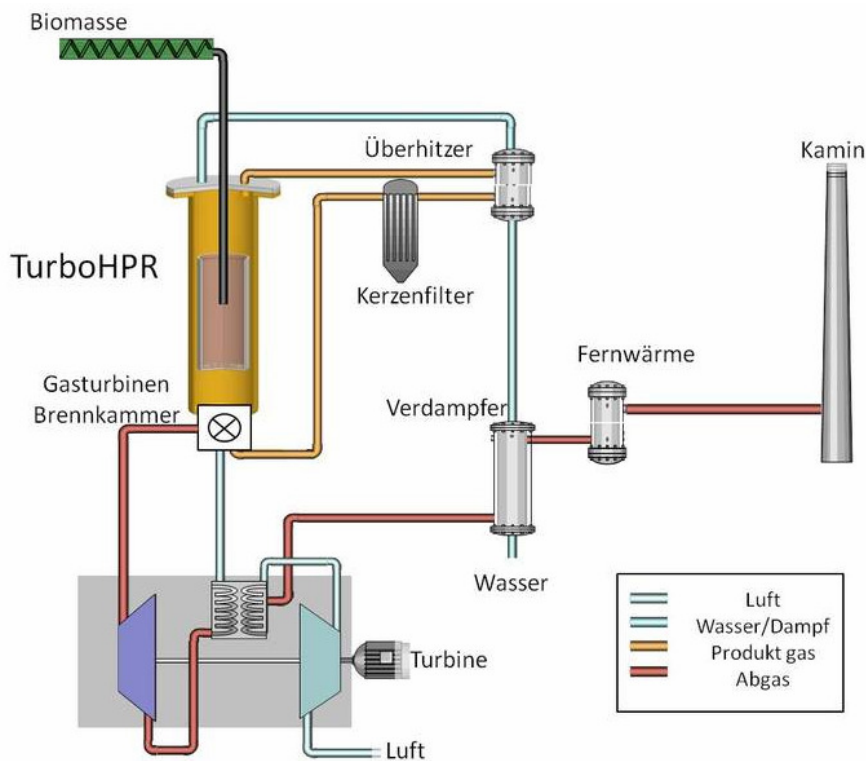


Abbildung 9: Turbo HPR

Vorteilhaft an der Wirbelschichttechnologie ist, dass der Brennstoff weiträumig im Vergaser verteilt ist und dadurch eine größere Oberfläche aufweist, wodurch er besser mit dem Wasserdampf reagieren kann. So wird das System sehr flexibel beim Einsatz des Brennstoffes, denn die genaue Zusammensetzung des Klärschlammes kann variieren.

Wenn der Klärschlamm im Vergaser umgesetzt wird, bildet sich ein Synthesegas, das hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid besteht. Bei der Reaktion mit Wasserdampf entsteht, wenn dem Wasser das Sauerstoffatom entzogen wird, noch zusätzlicher Wasserstoff, was zu höheren Heizwerten des Produktgases führt. Außerdem würde bei der Verwendung von Sauerstoff die Gefahr bestehen, dass die Bestandteile zu hoch oxidiert werden, was deren Energiegehalt ebenfalls verringern würde und so beispielsweise ein hoher Anteil an Kohlenstoffdioxid, anstelle von Kohlenstoffmonoxid, im Synthesegas enthalten wäre.

Sollte der Klärschlamm jedoch autotherm vergast werden, wäre es zu bevorzugen, reinen Sauerstoff zu verwenden, da in Luft hohe Mengen Stickstoff enthalten sind, die auch nach der Vergasung im Synthesegas enthalten wären, was sich negativ auf die Energiedichte auswirken würde. Die Erzeugung von reinem Sauerstoff ist aber wiederum mit höheren Betriebs- und Investitionskosten verbunden. Folglich bietet Wasserdampf hier einige Vorteile bei diesem Prozess und es wird ein energiereicheres Synthesegas erzeugt.

Als Kraftmaschine wird die Kleingasturbine Tubec T 100 verwendet. Diese ist eigentlich auf den Betrieb mit Erdgas ausgelegt und muss daher an den hierbei verwendeten wasserstoffhaltigen Brennstoff angepasst werden. Durch hohe Systemintegration wird ein Gesamtwirkungsgrad von 80 % erreicht, wobei 30 % davon zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet werden können.

Das komplette System benötigt circa 200 kg Klärschlamm pro Stunde, so dass bei geplanten 7.000 Volllaststunden pro Jahr der gesamte Faulschlamm von 1.350 t/a verwendet werden kann (6.750 Stunden wären bereits ausreichend). Dabei entstehen etwa 472 Nm³/h Produktgas bei einem Energieverbrauch von 1,31 kWh/Nm³. Auf das Jahr gerechnet ergibt dies eine Gasmenge von 3,186 Mio Nm³ Produktgas und einen Gesamtenergieverbrauch für die Gasproduktion von 4,17 Mio. kWh.

Aus folgenden Bestandteilen setzt sich dieses Gas zusammen:

[alle Angaben als Volumeprozent]	H ₂	CH ₄	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
Trocken	42	6	8	24	20	--
Feucht	22	3	11	12	12	40

Tabelle 4: Zusammensetzung des Synthesegases der allothermen Vergasung

5.1.2 Teerproblematik [8, 22]

Bei der Vergasung von Faulschlamm entsteht, neben den bereits erwähnten Bestandteilen, auch noch Teer. Dieser befindet sich aufgrund der hohen Temperaturen ebenfalls im gasförmigen Zustand. Für die Verwendung in Verbrennungsaggregaten wird das Produktgas oft abgekühlt, da es bei erhöhten Temperaturen ein größeres Volumen einnimmt und dadurch die Energiedichte verschlechtert wird. Erreicht nun der Teer ebenfalls eine derart niedrige Temperatur von unter 300 bis 400 °C, wechselt dieser seinen Aggregatzustand und es bildet sich eine zähflüssige Masse, die die Aggregate verkleben oder sogar zerstören kann. Aus diesem Grund muss der Teer nun entweder aus dem Gas aufwändig entfernt werden oder das Gas darf eine kritische Tiefsttemperatur nicht erreichen.

In großen Anlagen wird daher oft in Reinigungs- und Kühlanlagen investiert, jedoch ist das im Leistungsbereich von ein paar Hundert Kilowatt, wie in diesem Fall, nicht rentabel.

Bei diesem Verfahren ist aber der Vorteil gegeben, dass das Produktgas durch die allotherme Vergasung bereits einen höheren Heizwert besitzt als bei autothermen Verfahren, da das Gas keine Verunreinigungen durch Abgase oder hohe Stickstoffanteile der Luftzufuhr enthält. Die Energie zur Vergasung wird auch extern zugeführt und muss nicht durch die Teilverbrennung von Faulschlamm bzw. des Produktgases bereitgestellt werden. Außerdem liegt vor dem Einbringen des Gases in die Turbine noch eine relativ hohe Temperatur von etwa 450 °C vor, so dass der Teer in der Regel noch gasförmig vorliegt. Weiterhin herrscht im Vergaser ein erhöhter Druck von 5 bar, wodurch das Gas bereits komprimiert ist, was den Heizwert, berechnet auf das Volumen, noch weiter erhöht. Somit kann im Turbo-HPR-Verfahren auf eine Teerreinigung verzichtet werden und es wird im Vergleich mit anderen allothermen Verfahren ein hoher Heizwert erzielt.

5.1.3 Vorteile dieses Konzeptes [20, 23]

Der Faulschlamm, der in diesem allothermen Verfahren in ein Synthesegas umgewandelt wird, gilt als verbrauchte Biomasse und dessen Verarbeitung ist daher als CO₂-neutral und klimafreundlich einzustufen. Dies gilt ebenso für die Verwertung im Kohlekraftwerk, jedoch fallen hierbei die Abgas-Emissionen, die beim Transport des getrockneten Schlammes erzeugt werden, weg. Außerdem kann an der Kläranlage die, bei der Verwertung entstehende, Abwärme effektiv für Heizzwecke oder zur Trocknung genutzt werden. Dadurch kann es vermieden werden, dass zur zusätzlichen Wärmeerzeugung Energieträger verbraucht werden müssen, was ebenfalls mit der Erzeugung von CO₂ verbunden wäre. Der Ausstoß von Treibhausgasen wird also durch die dezentrale Verwertung an der Kläranlage reduziert.

Jährlich fallen etwa 1.350 t Trockenschlamm in Moosburg an, deren Entsorgung sich, mit 88,00 Euro pro Tonne, auf 118.800 Euro pro Jahr beläuft. Diese Entsorgungskosten, die derzeit an das Kohlekraftwerk für die Mitverbrennung des Klärschlammes entrichtet werden, fallen durch die Einführung der eigenständigen Verwertung weg. Durch die damit gekoppelte Strom- und Wärmeerzeugung ist diese als gewinnbringend einzustufen. Da die Transporte zum Kohlekraftwerk auch nicht mehr nötig sind, fällt noch eine weitere finanzielle Belastung weg. Diesen finanziellen Vorteilen stehen jedoch die Kosten für die Fertigung der Vergasungsanlage gegenüber, die natürlich mit zukünftigen Wartungs- und Betriebskosten verbunden ist. Zum Betrieb der Anlage werden zusätzliche, kommunale Mitarbeiter benötigt werden, deren Entlohnung ebenfalls bei den Kosten zu beachten sein wird. Alles in allem ist davon auszugehen, dass sich im Vergleich der beiden Varianten, die Kosten für diesen neuen Entsorgungsweg zunächst in etwa gleich hoch belaufen werden. Im erfolgreichen Betriebsfall über mehrere Jahre gerechnet ist sogar von einem finanziellen Gewinn auszugehen.

Die im Trockenschlamm enthaltene Energiemenge beträgt etwa 10 MJ/kg. Auf das Jahr gerechnet wären das etwa 13,5 Mio. MJ oder 3,75 Mio. kWh. Dies sind knapp 35 % des Energiegehalts des Klärgases, das ausreicht, um die Kläranlage mit Strom und Wärme zu versorgen und ohnehin schon Überschuss produziert. Mit der Energie des Klärgases und des ausgefaulten Trockenschlammes kann ein bedeutender Energieüberschuss an der Kläranlage produziert werden, indem der Klärschlamm dezentral und effektiv, vor Ort, entsorgt wird.

In den letzten Jahren ist der Anfall an Klärschlamm relativ konstant geblieben und Schwankungen sind auch nicht zu erwarten. Dies wirkt sich positiv auf die Planung und Auslegung der Anlage aus. Die zu erwartende Energieausbeute ist folglich auch als konstant einzustufen, was eine langfristige Planung ermöglicht und sichere Arbeitsplätze gewährleistet.

Im Gegensatz zur Mitverbrennung des Trockenschlammes im Kohlekraftwerk liegt in diesem Fall eine Monoverbrennung vor. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, dass aus der Asche, nach der Verbrennung, Wertstoffe, wie Phosphat oder Schwermetalle gewonnen werden können, welche sonst verloren gingen. Weitere Stoffe wären Blei, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Zink, Kupfer oder Nickel. Der Rest des Ascheanfalls könnte als Zuschlagstoff für Baumaterialien oder im Straßenbau verwendet werden, wodurch der Klärschlamm komplett verwertet wird. Eine Nutzung als Düngemittel oder die

Deponierung der Asche wären auch problemlos möglich, da durch die Verbrennung die bedenklichen, organischen Bestandteile vernichtet und zu mineralischen Stoffen umgewandelt wurden.

Das bei der Vergasung entstehende Synthesegas enthält eine Vielzahl von Stoffen, so dass mehrere Möglichkeiten zur Nutzung des Gases in Frage kommen. Es enthält hauptsächlich Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Stickstoff. Aufgrund des positiven Heizwertes von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan ist dieses Gas brennbar und kann sofort zur Erzeugung von Strom und Wärme in einem Blockheizkraftwerk verwendet werden. Die Hauptbestandteile des Gases sind Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid, aus denen auch Synthesegas besteht. Folglich kann es auch in andere kohlenstoffhaltige Energieträger, wie Methanol gewandelt werden, um es anderen Verwendungszwecken zuzuführen oder um es als Flüssigkeit kompakt und langfristig zu speichern.

5.1.4 Methanol aus dem Produktgas der allothermen Vergasung

Zur Verwendung des Synthesegases wird der Wasseranteil von 40 % entfernt, so dass 1,916 Mio. m³/a übrig bleiben.

Dieses Synthesegas setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

[alle Angaben als Volumeprozent]	H ₂	CH ₄	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
Trocken	42	6	8	24	20	--
Feucht	22	3	11	12	12	40

Tabelle 5: Zusammensetzung des Synthesegases der allothermen Vergasung

Durch die Reaktionen mit dem Wasserdampf und dem dabei freiwerdenden Wasserstoff liegt der Heizwert dieses Gases mit ungefähr 11 MJ/kg sogar etwas höher als der von Klärschlamm.

Der limitierende Faktor bei der Herstellung von Methanol aus diesem Gas ist der geringe Anteil an Wasserstoff, der für die Reaktionen mit den Kohlenstoffoxiden benötigt wird. Der enthaltene Stickstoff und das Methan können als Begleitgase während der Methanolsynthese verweilen und werden im Folgenden nicht berücksichtigt. Da die Katalysatoren für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff konzipiert sind, erscheint diese Betrachtung als realistisch.

Bei der Methanolsynthese reagiert der Wasserstoff bevorzugt mit Kohlenstoffmonoxid. Das Kohlenstoffdioxid wird benötigt, um die katalytischen Reaktionen zu erzeugen. Bei folgenden Annahmen wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoff ausschließlich mit Kohlenstoffmonoxid reagiert.

Würde das gesamte Synthesegas zu Methanol gewandelt werden und dabei der komplette Wasserstoff mit Kohlenstoffmonoxid reagieren, würde dies eine Gesamtmenge von 516,8 t oder 653,32 m³ Methanol pro Jahr ergeben. Ein erheblicher Teil des Gases muss jedoch in die Gasturbine geleitet werden, wo es zur Stromerzeugung genutzt wird und dabei die Abwärme für den Vergaser

bereitstellt. Nach Angaben von Herrn Huppmann [22] besteht Wärmeüberschuss, so dass eine Abtrennung eines Teils des Gases als unkritisch erscheint. Dazu müsste jedoch auch der Vergaser größer ausgelegt werden.

Angenommen es wäre möglich etwa 20 % des Synthesegases als Überschuss zu gewinnen, könnten jährlich etwa 103 t oder 130 m³ Methanol produziert werden.

Die weiteren Bestandteile des Gases wären dabei aber ebenfalls im Methanolreaktor enthalten, so dass eine komplette Umsetzung des Wasserstoffs zu Methanol sehr unwahrscheinlich ist. Reaktionen von Wasserstoff mit Kohlenstoffdioxid, das einen höheren Verbrauch hat, werden im realen Reaktionsmechanismus ebenfalls ablaufen.

Um ein Synthesegas in Methanol zu wandeln sind mehrere Durchläufe notwendig, da der Katalysator nicht alle Bestandteile gleichzeitig aufnehmen kann. In der Regel sind etwa fünf Durchläufe vorzunehmen, wobei immer wieder Frischgas zugegeben wird, das sich mit dem Rest vermischt.

Hier wäre es sinnvoll, nur etwa zwei bis drei Durchläufe zu starten, da der Wasserstoffgehalt danach sehr stark abgesunken sein wird. Somit ist anzunehmen, dass bei realistischer Betrachtung die Methanolausbeute weitaus geringer ausfallen wird.

Das unverbrauchte Synthesegas enthält jedoch noch Teile von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan, so dass dieses einen positiven Heizwert hat und zur Verbrennung in die Gasturbine geleitet werden kann. [13] [Ergänzungen im Anhang II. & V.]

5.2 Vergasung mit Rezirkulierung des Produktgases

Ein weiteres Verfahren steht, laut Herrn Markus Stemann [23] von der Fa. hs energieanlagen Freising GmbH, derzeit für die Kläranlage Moosburg in der Diskussion.

5.2.1 Funktionsprinzip dieses Verfahrens [23]

Dabei handelt es sich ebenfalls um eine Wirbelschichtvergasung. Der getrocknete Klärschlamm wird dabei von oben in den Vergasungsreaktor geschüttet, wo er, aufgrund seiner geringen Masse, im oberen Bereich des Wirbelbettes verweilen würde. Von unten wird anschließend gleichzeitig ein Gemisch aus Synthesegas, Luft und Wasserdampf in den Reaktor geblasen, das als Fluidisierungsmedium fungiert und so die Wirbelschicht erzeugt. Dadurch entsteht eine Bewegung im Vergasungsreaktor, so dass der Klärschlamm zirkuliert.

Das Synthesegas wird beim Einblasen in den Reaktor entzündet und verbrennt unter der Abgabe von Wärme mit dem Sauerstoff der Luft. Die Vergasungstemperatur beträgt 820 °C. Die Verbrennungsprodukte sind dabei weiterhin im Reaktor enthalten. Durch die zirkulierende Bewegung im Reaktor vermischt sich der neu eingetragene Klärschlamm mit den weiteren enthaltenen Komponenten. Mit Hilfe der Abwärme aus der Verbrennung reagiert der Klärschlamm mit dem Wasserdampf und erzeugt dabei das Produktgas. Die dazu benötigte Wärme-Energie stammt von der Verbrennung des rezirkulierten Produktgases. Die Reaktionen der Verbrennung und der Vergasung laufen dabei zwar im selben Reaktor ab, sind jedoch durch die frühe Entzündung, direkt beim Einblasen des Synthesegases, räumlich von einander getrennt. So sind die exothermen Reaktionen bereits vollzogen, bevor sich das Gemisch im Reaktor vermengt und die endothermen Reaktionen beginnen können.

Gasförmige Komponenten im Reaktor vermischen sich anschließend und werden aus dem Vergaser ausgetragen. Ähnlich dem Turbo HPR kann dieses Gasgemisch in einer Gasturbine zur Strom- und Wärmeerzeugung genutzt werden. Ein Teil davon muss jedoch wieder in den Vergaser rezirkuliert werden, um dort einerseits die benötigte Energie zur Vergasung bereitzustellen und andererseits als Wirbelmedium zu dienen.

Der Unterschied zum Turbo-HPR liegt nun darin, dass bei diesem Verfahren die Energie nicht von außen durch Heat-Pipes in den Reaktor eingebracht wird, sondern die Verbrennungsprozesse direkt im unteren Teil des Reaktors ablaufen. Der Klärschlamm dient aber dabei nicht als einzige Energiequelle, wie bei anderen autothermen Vergasern. Somit hat dieses Verfahren sowohl Merkmale von autothermen als auch allothermen Vergasern.

Die Verbrennungsprodukte aus der Verbrennung des rezirkulierten Produktgases sind jedoch weiterhin in dem Gasgemisch enthalten. Somit liegt dessen Heizwert im Vergleich zur rein allothermen Vergasung deutlich niedriger.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass ein extrem hoher Heißgaswirkungsgrad des Vergasers von 100 % erzielt werden kann, da die Abwärme direkt im Vergaser entsteht und optimal genutzt werden kann. Auch die Heatpipes können hohe Leistungen erzielen, jedoch können diese nur die

Abwärme aus der Gasturbine weiterleiten. Bei diesem Verfahren wird durch die Verbrennung des rezirkulierten Produktgases zusätzliche Energie erzeugt und diese optimal im Vergaser genutzt.

Das Produktgas enthält zwar die Verbrennungsprodukte und diverse weitere Bestandteile, die mit der Verbrennungsluft in den Vergaser gelangen, aber es hat immer noch einen positiven Heizwert und kann zur Generierung von Strom und Wärme genutzt werden. Die überschüssige Wärme kann mit Hilfe von Heatpipes ebenfalls in den Vergaser geleitet werden.

5.2.2 Gasausbeute und Umformung zu Methanol

Pro 1 kg Klärschlamm werden dabei 0,44 kg Wasserdampf benötigt. Daraus werden 0,99 kg Produktgas und 0,45 kg Asche gebildet. Aus 1.350 t Klärschlamm werden 1.336,5 t Produktgas erhalten, das folgende Stoffe beinhaltet [23]:

Zusammensetzung des dabei gebildeten Gases:

Inhaltstoffe	Volumen-Anteil im Betriebsfall [%]
H ₂	16,4
H ₂ O	22,9
N ₂	39,2
CH ₄	2,7
CO	5,2
CO ₂	6,8
Ar	0,04
HCl	0,06
H ₂ S	0,39
NH ₃	2,54
C ₂ H ₄	0,47
SO ₂	0,00
Asche	3,2

Tabelle 6: Zusammensetzung des Produktgases des Verfahrens mit Rezirkulierung

Das Produktgas enthält eine Vielzahl anderer Verbindungen, die für die Methanolsynthese unbrauchbar sind. Da die Katalysatoren der Methanolsynthese exakt für diesen Prozess ausgelegt sind, müsste es aber möglich sein, Methanol aus diesem Gasmisch zu erzeugen. Es könnte jedoch diverse Verunreinigungen enthalten. Genau Ergebnisse könnten durch Versuche bestimmt werden.

Festzustellen ist, dass die Konzentration von Wasserstoff, aber auch von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid eher gering sind. Ein einziger Durchlauf der Methanolsynthese mit diesem Produktgas kann durchgeführt werden. Wiederholungen sind wahrscheinlich kaum rentabel und könnten nur geringe Ausbeuten liefern [13].

Wenn man das gesamte erzeugte Produktgas zu Methanol umwandeln würde, könnte man etwa 166,9 t Methanol mit einem Volumen von 211,0 m³ gewinnen. Zu beachten wäre, dass sich diese Berechnung auf das gesamte erzeugte Produktgas bezieht, ohne den rezirkulierenden Strom, der in den Vergaser geleitet wird zu beachten. Auch der Anteil, der in die Turbine geleitet wird, um Strom und Wärme zu erzeugen, ist mit enthalten.

Nach einer Schätzung von Herrn Stemann könnten ungefähr $\frac{3}{4}$ des Produktgases als Exportgas abgeführt und für andere Zwecke genutzt werden. Die Stromproduktion in der Gasturbine würde dabei deutlich geringer ausfallen, als bei der allothermen Vergasung. [23]

Das restliche Produktgas könnte mit einem geringen, verbleibenden Heizwert noch dem Klärgas beigemischt und in einem BHKW verwertet werden.

[siehe Anhang III. & V.]

6. Speicherung von Methanol [4, 11]

Der Schmelzpunkt von Methanol liegt bei -97,6 °C und der Siedepunkt bei 64,6 °C. Somit liegt es bei der Aufbewahrung in einem Tank unter normalen Bedingungen immer im flüssigen Aggregatzustand vor. Dies erleichtert die Speicherung ungemein, da es dadurch bezogen auf sein Volumen eine relativ hohe spezifische Energiedichte besitzt, mit einem Brennwert von 17.949,4 kJ/dm³ und einem Heizwert von 15.740,9 kJ/dm³ (bei einer Dichte von 791 kg/m³ bei 20 °C).

Betrachtet man die Energiedichte eines Stoffes ist in diesem Fall der Energiegehalt pro Volumen entscheidend, da danach die Größe des Tankes ausgelegt werden muss. Eine größere Ausführung oder die Anschaffung eines zweiten Tankes ist natürlich immer mit Mehrkosten verbunden.

Hierbei ist der Tank auch noch stationär zu betrachten, da dieser fest in der Kläranlage Moosburg installiert sein wird und daher keine Transporte anfallen werden, die durch eine größere Masse höhere Kosten mit sich bringen würden. Die Masse des Energiespeichers ist also, im Gegensatz zu dessen Volumen, von geringer Relevanz.

		Heizwert	Brennwert
Methanol	[kJ/dm ³]	15700	18000
	[kJ/kg]	19900	22700
Benzin	[kJ/dm ³]	30500	32600
	[kJ/kg]	40900	43600
Diesel	[kJ/dm ³]	35400	37800
	[kJ/kg]	42500	45400
Wasserstoff	[kJ/dm ³]	10	13
	[kJ/kg]	112000	141800
Methan	[kJ/dm ³]	36	40
	[kJ/kg]	50000	55500

Tabelle 7: Heiz- und Brennwerte ausgewählter Energieträger

Der volumenbezogene Heizwert von Methanol entspricht etwa 52 % des Energiegehalts von Benzin oder 45 % von Diesel, übertrifft aber die Werte der gasförmigen Stoffe bei Weitem.

Die Lagerung von Methanol ist mit der von anderen flüssigen Kraftstoffen, wie Benzin oder Diesel, zu vergleichen, jedoch sind hierbei gewisse Änderungen zu beachten. Ein Tankbehälter für Methanol darf nur ausschließlich für Methanol und keine anderen Stoffe verwendet werden. Sind die Anlagen nicht in Benutzung, müssen sie gegen Kontamination geschützt werden, so dass keine Störstoffe eindringen können. Ist eine Anlage neu oder vorher mit einem anderen Stoff in Kontakt getreten, muss diese vorher gründlich gereinigt werden, indem sie mehrere Male erst mit Wasser und anschließend mit Methanol ausgespült wurde.

Der Tankbehälter selbst sollte doppelwandig konstruiert sein, so dass im Falle von Leckagen oder Ähnlichem das Methanol nicht unkontrolliert auslaufen kann und ein sekundärer Schutz vor Brand oder anderen Gefahren gewährleistet ist. In der Regel wird zur Aufbewahrung eine Schweißkonstruktion verwendet.

Aufgrund der chemischen Eigenschaften von Methanol, das in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und ein gutes Lösungsmittel für Säuren, Basen und Salze ist, führt es bei einigen Materialien verstärkt zur Korrosion. Dazu gehören Blei, Magnesium, Platin, Kupfer, Zink oder Aluminium, welche für den Tank oder Leitungen nicht verwendet werden. Meistens wird daher weicher Stahl oder Gusseisen genutzt.

Auch viele Kunststoffe sind als ungeeignet einzustufen. Diese sind nur kurzfristig beständig, aber zersetzen sich mit der Zeit, indem sie spröde oder weich werden und können dadurch keine ausreichende Absicherung bieten. Werden diese dennoch eingesetzt, sollten sie mit einer Drahtwicklung verstärkt werden. Sind sie nicht in Benutzung sollen diese verschlossen werden und, um eine aufwendige Reinigung zu vermeiden, nicht für andere Zwecke eingesetzt werden. Eine Alternative zu Kunststoff bieten verschiedene Harze, Nylon, Kautschuk, Neopren oder Teflon, die weitaus beständiger gegen Methanol sind. Schraubverbindungen sollten ebenfalls vermieden werden, da dabei die Gefahr besteht, dass Methanol austreten kann. Geschweißte Flansche mit geeigneten Dichtungen sind zu bevorzugen.

Bei den Behältern ist weiterhin zu beachten, dass diese mit einem Steuergerät und Füllstandsmesser ausgestattet sein sollten.

Da der Druck im Inneren des Tanks, beim Be- und Entladen oder auch durch Temperaturschwankungen der Umgebung variiert, müssen je ein Über- und Unterdruckventil angebracht werden. Um ein Erhitzen des Tankes bei starker Sonneneinstrahlung gering zu halten, sollte dieser mit einer hellen oder reflektierenden Farbe lackiert werden.

Da sich der Tank durch Bewegungsvorgänge elektrostatisch aufladen kann, sollte eine Verbindung mit dem Boden zum Erden angebracht werden. Dabei unterstützen auch die Drahtwicklungen in den Schläuchen, die die elektrostatische Aufladung ableiten können.

Die meisten Methanolbehälter befinden sich im Freien. Wenn ein Tank jedoch in einem geschlossenen Raum platziert ist, muss auf eine gute Durchlüftung geachtet werden. Anderenfalls könnten sich durch Ansammlung von Methanoldämpfen explosionsfähige Gemische bilden.

Da Methanol giftig ist, ist immer auf höchste Sicherheit zu achten, so dass keine Gefährdung für den Menschen besteht. Dies schließt regelmäßige Wartungen der Anlage mit ein, um diese in technisch einwandfreiem Zustand zu halten. Die Wartungsarbeiten dürfen niemals alleine ausgeführt werden und alle Behälter müssen vorab komplett entleert und auf Gasfreiheit überprüft werden.

Methanol sollte dabei immer verantwortungsbewusst und sachgemäß behandelt werden, um mögliche Gefährdungen so gering wie möglich zu halten. Sind alle diese Anforderungen gegeben, sollte ein Methanoltank keine Gefahrenquelle für den Menschen und die Umwelt darstellen.

Methanol aus der Kläranlage Moosburg:

Methanol aus Klärgas	751,4 m ³
Allotherme Vergasung	130,1 m ³
Vergasung mit Rezirklierung	158,3 m ³

Tabelle 8: Mögliche Methanolausbeuten der verschiedenen Herstellmethoden

Im günstigsten Fall könnten an der Kläranlage Moosburg maximal rechnerisch (751,4 + 158,3 =) 909,7 m³ Methanol erzeugt werden.

Dieser Wert erscheint jedoch etwas hoch, da davon auszugehen ist, dass die Methanolproduktion in den Wintermonaten nicht durchgeführt wird. Im Winter soll das Methanol zur Strom- und zur Wärmeerzeugung zur Tilgung des eigenen Bedarfs und für das Fernwärmenetz verwendet werden. Hierbei stehen die beiden Alternativen zur Auswahl:

- Die Methanolproduktion einzustellen und die Gasgemische direkt in Blockheizkraftwerken zu verwenden, oder
- Weiterhin Methanol zu produzieren, jedoch sollte dabei der Verbrauch höher sein, als die neue Produktion.

In beiden Fällen sollte kein Überschussmethanol übrig bleiben, das langfristig gespeichert werden muss.

Angenommen eine Heizperiode dauert von Oktober bis März, wären das sechs Monate, in denen die gespeicherte Methanolmenge rückläufig ist. Die gespeicherte Methanolmenge beträgt dann nur die

$$\text{Hälfte der möglichen Ausbeute. } \frac{909,7 \text{ m}^3}{2} = 454,85 \text{ m}^3$$

Dies entspricht 359,33 t Methanol.

Ein quadratischer Tank hätte damit eine Kantenlänge von $\sqrt[3]{454,85 \text{ m}^3} = 7,69 \text{ m}$

Ein runder Tank einen Radius von $\sqrt[3]{\frac{3 * 454,85 \text{ m}^3}{4 * \pi}} = 4,77 \text{ m}$

7. Verwendung von Methanol

Bei der Verbrennung von Methanol kann bei der berechneten Menge von 359,33 t, die über die Sommermonate erzeugt werden, ein deutlicher Energieüberschuss erzeugt werden, der im Winter zur Strom- und Wärmeerzeugung für das geplante Fernwärmenetz genutzt werden kann.

Bei einem elektrischen Wirkungsgrad von 30% und einem thermischen Wirkungsgrad von 50 % ergibt dies folgende Werte:

$$E_{ges} = 359.330kg * 19,9 \frac{MJ}{kg} = 7,15Mio.MJ = 1,99Mio.kWh$$

$$E_{elektrisch} = 7,15Mio.MJ * 0,3 = 2,145Mio.kWh = 0,60Mio.kWh$$

$$E_{thermisch} = 7,15Mio.MJ * 0,5 = 3,575Mio.kWh = 0,99Mio.kWh$$

7.1 Direkte Verwendung von Methanol

7.1.1 Methanol in Ottomotoren [4]

Methanol ist im Vergleich mit Benzin in vielen Eigenschaften, aufgrund des gegebenen flüssigen Aggregatzustandes, sehr ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch in der Zusammensetzung der jeweiligen Energieträger. Während Methanol als Reinstoff als einfacher, einwertiger Alkohol vorliegt, ist Benzin ein Gemisch aus vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen, mit je drei bis zehn Kohlenstoffatomen und die genaue Zusammensetzung kann je nach Rohstoff und Herstellung variieren. Die Energiedichte von Methanol beträgt dabei etwa die Hälfte von Benzin, nämlich 52 %. (vgl. Tabelle 7) Methanol besitzt jedoch eine höhere Oktanzahl.

	Methanol	Benzin
ROZ	107	95
MOZ	92	85

Tabelle 9: Oktanzahlen von Methanol und Benzin

Aufgrund dieser höheren Oktanzahl ist es möglich Methanol-Luft-Gemische stärker zu komprimieren, so dass höhere Verdichtungsverhältnisse von 10 zu 1 oder 11 zu 1 erreicht werden können. Bei Benzin werden in der Regel Verhältnissen von nur 8 – 9 zu 1 genutzt, was sich nachteilig in Bezug auf die Effektivität der Treibstoffnutzung auswirkt. Weiterhin ist die Flammausbreitungsgeschwindigkeit von Methanol höher, so dass die Verbrennung in den Zylindern schneller und vollständiger abläuft. Aufgrund dieser Faktoren wird trotz des halb so großen Energiegehalts von Methanol nicht die doppelte Menge an Kraftstoff verbraucht. Der exakte Wert variiert und kann eine energetische Einsparung bis zu 10 %, mit einem verbesserten thermodynamischen Wirkungsgrad von 15 %, betragen.

Einen weiteren Vorteil stellt die weitaus höhere Verdampfungswärme dar, die etwa den 3,7-fachen Wert von Benzin beträgt. Aus diesem Grund kann Methanol, wenn es vom flüssigen in den

gasförmigen Zustand übergeht, weitaus höhere Wärmemengen aufnehmen. Die vom Motor abgestrahlte Wärme kann somit zum großen Teil direkt vom Methanol aufgenommen werden, so dass sich das Motorgehäuse nicht so stark erhitzt. Dies vereinfacht die Kühlung des Motorblockes stark und, anstelle der aufwendigen Wasserkühlung, kann ein einfacheres Luft-Kühlungs-System mittels Radiatoren eingesetzt werden. Der gesamte Motorblock kann dadurch kleiner und auch leichter konstruiert werden, die Kühlanlage fällt wesentlich geringer aus, was ebenfalls eine Gewichtseinsparung mit sich bringt, so dass eine kompaktere Bauweise des Motors bei gleich bleibender Leistung zu erwarten ist. Dies wäre auch beim Einsatz von Methanol-Motoren in Fahrzeugen besonders vorteilhaft.

Wie bei der Speicherung von Methanol müssen gewissen Eigenschaften von Methanol beachtet werden und folglich dürfen auch nicht alle Materialien im Motor beliebig verbaut werden. Blei, Magnesium, Platin, Kupfer, Zink, Aluminium und viele Kunststoffe dürfen aufgrund ihrer Anfälligkeit auf Korrosion oder anderen Ausfallerscheinungen nicht verbaut werden (vergleiche Kapitel 6). So können Leckagen oder andere Störungen effektiv verhindert werden.

Bei der Verwendung von Treibstoffgemischen muss je nach Zusammensetzung der Energieträger unterschieden werden. Bei einer Zumischung von nur etwa 3% Methanol zu Benzin, sind keine Veränderungen an einem herkömmlichen Ottomotor vorzunehmen. Dieser geringe Anteil an Methanol ist nicht ausreichend, um Bauteile durch beispielsweise Korrosion zu beschädigen.

Besonders bei den Motoren wäre noch die Verwendung von mit Methanol kompatiblen Ölen und Fetten zu beachten. Im Gegensatz zu Benzin mischt sich das Methanol nicht mit gewöhnlich verwendeten Ölen, so dass speziell für den Methanolbetrieb entwickelte Schmierstoffe verwendet werden müssen. Dazu gehören beispielsweise Rizinusöle, die bereits eingesetzt werden. Weitere besser geeignete Stoffe werden derzeit noch entwickelt.

Im Betrieb des Ottomotors mit Methanol treten noch weitere Probleme auf. Da im Methanol wichtige, leicht flüchtige Substanzen, wie Butan oder Propan wie im Benzin, fehlen, können beim Kaltstarten des Motors Schwierigkeiten auftreten. Diese leicht flüchtigen Komponenten bilden bei geringen Temperaturen des Motors, vor allem bei niedrigen Außentemperaturen, entzündliche Dämpfe, die beim Starten des Motors benötigt werden. Eine Abhilfe dazu könnte das Zumischen von zusätzlichen Komponenten zum Methanol bieten oder eine Vorrichtung, die das Methanol vor der Zündung verdampft. Ein M 85 Gemisch, mit 85 % Methanol und 15 % Benzin, enthält bereits genug flüchtige Komponenten, um bei kalten Temperaturen starten zu können und eine Zumischung ist nicht mehr erforderlich.

Ein weiterer Unterschied tritt durch den niedrigeren Energiegehalt von Methanol auf. Da deshalb, wie bereits erwähnt, weitaus höhere Mengen an Kraftstoff benötigt werden, müssen auch die Treibstoffpumpen etwa die doppelte Leistung bringen. Dies ist bei der Konstruktion eines Methanolmotors, sowie auch beim Umbau eines herkömmlichen Ottomotors auf Methanolbetrieb zu beachten.

Um dann noch für eine äquivalente Laufzeit zu sorgen, muss das System mit einem größeren Tank ausgestattet sein.

Speziell beim Einsatz von Gas-Ottomotoren muss beachtet werden, für welche Gasgemische und welche Leistungen diese ausgelegt werden.

Treibstoff	Methan	Wasserstoff	Kohlenstoffmonoxid
Heizwert [kJ/l]	35,883	10,783	12,633

Tabelle 10: Heizwerte gasförmiger Energieträger [24]

Methanol besitzt im flüssigen Aggregatzustand einen Heizwert von 15.740,9 kJ/l. Wird dieses verdampft wird dessen Heizwert pro Volumen völlig verändert. Sollen all diese Gase in dem gleichen Verbrennungsaggregat verwendet werden, wird jeweils eine andere Menge an Kraftstoff benötigt wird. Daher muss die Einspritzpumpe an den jeweiligen Brennstoff angepasst werden.

7.1.2 Methanol in Gasturbinen [2, 13, 27]

Methanol kann sowohl als flüssiger Kraftstoff, als auch im gasförmigen Aggregatzustand, in Gasturbinen zur Erzeugung von Strom und Wärme genutzt werden. Wird das Methanol als Flüssigkeit genutzt, wird aufgrund des niedrigeren Heizwertes gegenüber anderen flüssigen Energieträgern ein höherer Massenstrom benötigt. Daraus ergibt sich ein größeres Druckverhältnis, das eine Leistungs- und Wirkungsgradverbesserung zur Folge hat. Da der Wassergehalt im Methanol gebunden vorliegt wird zum Verdampfen des Methanols vergleichsweise weniger Energie benötigt, als bei anderen Treibstoffen, was den Wirkungsgrad noch weiter erhöht. Somit verbessert sich die Treibstoffnutzung, auf den Heizwert berechnet, um etwa 8 %.

Aufgrund des niedrigen Flammpunktes von Methanol, der bei 11 °C liegt, ergibt sich ein exzellenter Verbrennungscharakter der ein schnelles „Anfahren“ der Gasturbine ermöglicht. Bei der Verbrennung wird mehr Wasser gebildet als bei langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen, das die entstehende Abwärme aufnimmt. Die Flammentemperatur des Methanols ist daher relativ niedrig, was die Turbinenschaufeln schont und niedrige NO_x-Emissionen zur Folge hat. Außerdem enthält Methanol keine Verunreinigungen oder schwefelhaltigen Verbindungen die zu Ablagerungen oder zur Korrosion in der Turbine führen könnten.

Methanol ist daher bestens für eine Verbrennung in Gasturbinen geeignet.

7.1.3 Methanol in Brennstoffzellen

Das Prinzip einer Brennstoffzelle unterscheidet sich stark von dem Betrieb eines Verbrennungsmotors. Grundlegend liegt hier die Umkehrung der Elektrolyse vor. Der Wasserstoff eines chemischen Brennstoffes wird mit Sauerstoff unter der Erzeugung von elektrischer Energie, in Wasser umgesetzt. Die Brennstoffzelle enthält stets zwei Elektroden, Anode und Kathode, die durch einen Elektrolyten voneinander getrennt sind. An der Anode wird der Brennstoff ionisiert. Die dabei entstehenden Elektroden werden über einen äußeren Stromkreis geleitet und können so genutzt werden. Die Ionen diffundieren durch den elektronenundurchlässigen Elektrolyten hindurch und

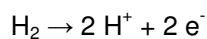
gelangen so zur Kathode, wo ein Ladungsausgleich stattfindet. Die Spannung einer einzelnen Brennstoffzelle ist, mit ungefähr einem Volt, relativ gering, so dass mehrere Zellen zu einem so genannten „Stack“ in Reihe geschaltet werden.

Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen unterscheiden sich in Hinblick auf die eingesetzten Brennstoffe, den Elektrolyten und die herrschende Betriebstemperatur.

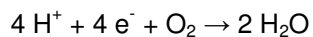
Eine Variante basiert auf einer Wasserstoff-Brennstoffzelle, die das Methanol reformiert und somit Wasserstoff erzeugt. Beim Betrieb mit Methanol, das vorab zu Wasserstoff reformiert wurde, gelangen immer Spuren von Kohlenstoffmonooxid in die Brennstoffzelle, die den Elektrolyten zerstören.

Die alkalische Brennstoffzelle arbeitet bei einem weiten Temperaturbereich von 20 bis 90 °C und bietet einen hohen Wirkungsgrad. Das Problem dabei ist jedoch, dass der Elektrolyt Kalilauge (KOH) sehr anfällig auf den Kontakt mit Kohlenstoffdioxid reagiert und dadurch zersetzt wird. So muss die Brennstoffzelle anstelle von Luft, mit reinem Sauerstoff versorgt werden, was sehr aufwendig und mit weiterem Energieeinsatz verbunden ist. Aus wirtschaftlicher Sicht wären meist andere Brennstoffzellentypen zu bevorzugen [28].

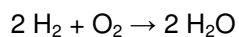
Weit verbreitet ist der Einsatz von Membranbrennstoffzellen. Diese werden in der Regel mit Wasserstoff betrieben. Dieser wird an der Anode gespalten:



Die Elektronen laufen über einen äußeren Stromfluss und die H^+ -Ionen gelangen durch die Membran zur Kathode, wo sie sich mit den Elektronen und Sauerstoff zu Wasser verbinden:



Die Gesamtreaktion lautet folglich:

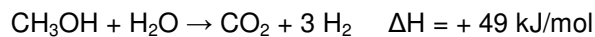


Die gesamte Reaktion läuft bei Temperaturen um die 80 °C ab. Der Kern der Elektroden ist ein Metall- oder Kohleträger, der mit Platin, als Katalysator, beschichtet ist. Der Elektrolyt besteht aus perfluorierten und sulfonierten Polymeren und ist eine Art protonendurchlässige Folie. Im Gegensatz zu anderen Brennstoffzellen, wie bei der alkalischen Brennstoffzelle (der Elektrolyt ist Kalilauge (KOH)), bietet dieser Elektrolyt den Vorteil, dass er gegen Kohlenstoffdioxid beständig ist. Somit kann die Sauerstoffversorgung mit gewöhnlicher Luft erfolgen und es muss kein reiner Sauerstoff zugegeben werden. Außerdem ist er nicht anfällig gegen Korrosion.

Diese Brennstoffzelle wird in der Regel mit reinem Wasserstoff betrieben. Wasserstoff bereitet jedoch, aufgrund der geringen volumetrischen Energiedichte und weiterer Faktoren, gewisse Probleme bei der Speicherung, daher muss dieser über einen Reformier aus anderen Energieträgern gewonnen werden. Dazu können beispielsweise Benzin oder andere Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Mit einer Effektivität von 80 % kann so Wasserstoff erzeugt werden, jedoch werden dazu hohe Temperaturen von etwa 600 °C benötigt und die Wasserstoff-Abtrennung nimmt erhebliche Zeiten in Anspruch, so dass eine stetige Kraftstoffversorgung der Brennstoffzelle nicht immer gewährleistet werden kann.

Die Verwendung von Methanol bietet dem gegenüber gewisse Vorteile. Methanol enthält keine C-C-Kohlenstoffverbindungen, deren Spaltung einen hohen Energieaufwand erfordern. So ist auch die Betriebstemperatur eines Methanolreformers mit 250 bis 350 °C deutlich niedriger und die Effektivität liegt mit 80 bis 90 % etwas höher. Bei diesen niedrigeren Temperaturen entstehen auch keine Stickoxide. Außerdem enthält es keinen Schwefel, der die Brennstoffzelle verunreinigen könnte.

Der Prozess läuft als Dampfreformierung ab, wobei das Methanol erst mit Wasser versetzt (etwa 1 zu 1,3 bis 1,5) und anschließend unter erhöhtem Druck von 20 bar erhitzt wird. Dabei zersetzt sich das Gemisch in Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff:



Der Wasserstoff wird anschließend über eine semipermeable Membran aus einer Palladium-Silber-Legierung abgetrennt. Das Kohlenstoffdioxid wird als Abfallprodukt ausgestoßen. Da diese Reaktion jedoch endotherm abläuft und somit hohe Mengen an Energie verbraucht, ist sie nur bedingt geeignet. Besser ist eine Kombination aus dieser Dampfreformierung und einer partiellen Oxidation, wobei das Methanol teilweise noch mit Sauerstoff in einer exothermen Reaktion oxidiert wird. Der daraus entstehende Prozess wird als oxidative Dampfreformierung oder Autotherme Reformierung bezeichnet. Durch die Kombination einer endothermen mit einer exothermen Reaktion wird ein neutraler Ablauf geschaffen, bei dem weder Energie freigesetzt, noch aufgenommen wird. Ist diese Reaktion in Gang getreten, kann sie sich von selbst aufrechterhalten. Die Kapazitäten solcher Anlagen reichen von 50 bis 4.000 m³ Wasserstoff pro Stunde.

Methanol bietet also eine geeignete und günstigere Variante der Wasserstoffproduktion aus einem flüssigen Energieträger mit einem besonders hohen Reinheitsgrad. Ein Problem bei der Reformierung wäre jedoch, dass der erzeugte Wasserstoff derzeit noch geringe Spuren (100 ppm) von Kohlenstoffmonooxid enthält, das bereits bei geringen Temperaturen, auch unter 100 °C, den Platin-Katalysator auf den Elektroden und den Elektrolyten angreift oder blockiert. Die Reaktion bricht in diesem Fall sehr schnell ab. Folglich muss das Kohlenstoffmonooxid nach dem Reformierungsprozess entfernt werden, sodass es nicht in die Brennstoffzelle gelangen kann. Dies hat geringe Einbußen in der Effektivität zu Folge. Gelangt es dennoch in die Brennstoffzelle, kann es mit reinem Inertgas oder Wasserstoff von der Membran ausgewaschen werden.

Diese Technik erfährt auch in der Automobilindustrie und anderen Branchen großes Interesse. Es ist davon auszugehen, dass dadurch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten künftig noch effizientere Reformer und Brennstoffzellen entwickelt werden, bei denen noch geringere Spuren von Kohlenstoffmonooxid freigesetzt werden und die resistenter gegen alle Arten von Verunreinigungen sein werden. [4, 28]

In Direktmethanolbrennstoffzellen kann das Methanol direkt genutzt werden, ohne vorab in einem Reformer zur Gewinnung von Wasserstoff gespalten zu werden. An der Anode wird dabei unter Bildung von Protonen, Elektronen und Kohlenstoffdioxid das Methanol mit Wasser zerlegt. Die Protonen wandern durch eine Membran zur Kathode, während die Elektronen außen herum geleitet werden und Strom erzeugen. An der Kathode bildet sich mit Sauerstoff Wasser. Das Wasser muss über die Membran zurück zur Anode diffundieren, um die Reaktionen dort aufrecht zu erhalten.

Methanol kann jedoch auch durch die Membran zur Kathode wandern und verlässt unverbraucht die Brennstoffzelle. Durch weitere Forschungsarbeiten soll dieses Problem verhindert werden [29].

7.2 Verdampfen von Methanol

Der Siedepunkt von Methanol liegt bei 64,6 °C. Es wäre als möglich Methanol mit geringem Energieaufwand zu verdampfen und es so in Form eines Gases zu nutzen.

Diese Möglichkeit erscheint attraktiv bei der Nutzung von Methanol in Verbrennungsaggregaten, die für den Betrieb mit anderen gasförmigen Energieträgern ausgelegt sind, da so ähnliche Verdichtungsverhältnisse erzeugt werden können.

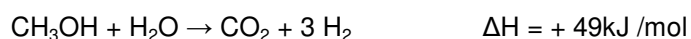
Methanol besitzt einen relativ niedrigen Heizwert, wodurch eventuell höhere Massenströme gefordert sein könnten. Wegen der hohen Oktanzahl des Methanols wäre es auch möglich den Treibstoff höher zu verdichten, ohne dass Klopfen auftritt. Es ist zu beachten, dass das Verdampfen von Methanol eine Energiezufuhr benötigt und sich der Wirkungsgrad des Gesamtsystems dadurch verschlechtern könnte. Auch der Energiegehalt berechnet auf das Volumen würde durch das Verdampfen sinken.

Speziell beim Betrieb von Gasturbinen gilt: „Der Wirkungsgrad einer Gasturbine ist direkt proportional zur Einlasstemperatur des Gases...“. Das Verdampfen von Methanol würde zwar dessen Temperatur geringfügig erhöhen, jedoch verbraucht das Übertreten von flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand hohe Mengen an Energie, ohne die Temperatur dabei zu verändern.

Alles in allem erscheint die Möglichkeit Methanol zu verdampfen wenig gewinnbringend und daher als unattraktiv. [13]

7.3 Reformierung von Methanol

Entgegen dem Prinzip der Methanolherstellung aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid kann dieser Prozess auch umgekehrt werden und zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol genutzt werden. Die Reaktionsgleichung ist dabei dieselbe, jedoch benötigt sie in diesem Fall eine Energiezufuhr und ist damit endotherm:



Dem Methanol wird dazu Wasser zugefügt, so dass ein molares Verhältnis von Wasser zu Methanol von etwa 1,3 bis 1,5 zu 1 besteht. Dabei sollte destilliertes oder entmineralisiertes Wasser verwendet werden, um Ablagerungen zu vermeiden. Das Gemisch wird anschließend unter einen Druck von 20 bar gesetzt und auf 250 bis 350 °C erhitzt, wodurch die Reaktion ausgelöst wird.

So bilden sich die Komponenten Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die mit Hilfe einer wasserstoffpermeablen Membran aus einer Palladium-Silber-Legierung voneinander getrennt werden. Diese Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Zuverlässigkeit, lange Lebensdauer und nur geringen Wartungsaufwand aus und werden bereits in der Elektronik- oder Lebensmittelindustrie erfolgreich angewendet. [30]

Alleine beim Starten des Methanolreformers können Probleme entstehen, da vor dem Anfahren des Verbrennungsaggregates eine Wärmezufuhr bestehen muss. Danach besteht die Möglichkeit, die geforderte Energie aus der Abwärme des Verbrennungsaggregates zu beziehen, um so den Wirkungsgrad zu erhöhen. Methanol besitzt einen Heizwert von 644,76 kJ/mol; Wasserstoff einen Heizwert von 239,944 kJ/mol. Durch die Reformierung entstehen aus einem mol Methanol drei mol Wasserstoff, zu dessen Umsetzung die geforderte Energie aus der Verbrennung des Wasserstoffes gewonnen wird. Es muss also kein zusätzliches Methanol für die Energiezufuhr verbraucht werden. Vergleicht man die Heizwerte der Energieträger erhält man sogar einen Heizwertsteigerung:

$$\frac{3 \text{ mol} * \text{Wasserstoff}}{1 \text{ mol} * \text{Methanol}} = \frac{3 * 239,944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1 * 644,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = \frac{719,832 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{644,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 1,116 = 111,6\%$$

Mit Umwandlungsverlusten ist jedoch zu rechnen, so dass der Zuwachs etwas geringer ausfällt.

Auch ohne die Zugabe von Wasser kann Methanol zersetzt werden. Dabei wird zwar eine geringere Masse an Wasserstoff gebildet, jedoch stellt Kohlenstoffmonoxid, das als Beiprodukt gebildet wird, mit einem noch höheren Heizwert als Wasserstoff ein vergleichbares Verbrennungspotential dar, als reiner Wasserstoff. Das Produktgas insgesamt hätte auch einen höheren Heizwert, da keine energiearmen Komponenten wie das Kohlenstoffdioxid enthalten sind:

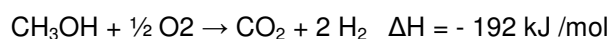


$$\frac{2 \text{ mol} * \text{Wasserstoff} + 1 \text{ mol} * \text{Kohlenmonoxid}}{1 \text{ mol} * \text{Methanol}} = \frac{2 * 239,944 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 * 282,884 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1 * 644,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

$$= \frac{762,772 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{644,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 1,183 = 118,3\%$$

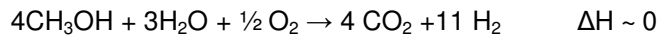
Hierbei würde der Energiezuwachs mit 18,3 % noch höher ausfallen, jedoch wird auch eine höhere Energiezufuhr benötigt. Ein Problem dabei wäre auch, dass Kohlenstoffmonoxid in Brennstoffzellen als Katalysatorgift wirkt, wodurch dieses Verfahren für einige Anwender uninteressant wird. Bei der Verbrennung in Gasturbinen oder Gas-Ottomotoren sollte dies jedoch kein Problem darstellen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, Methanol mit Sauerstoff in einer partiellen Oxidation zu reformieren, jedoch besteht hierbei die Gefahr, dass das Produktgas zu hoch oxidiert wird.



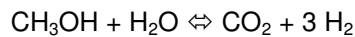
Da diese Reaktion exotherm abläuft, muss auf eine genaue Temperaturführung geachtet werden und die Summe der Heizwerte der Produkte ist deutlich geringer als bei den bereits genannten Verfahren.

Die Dampfreformierung und die partielle Oxidation können jedoch kombiniert werden und so einen energetisch neutralen Prozess erzeugen. Dies ist vor allem dann von Nutzen, wenn keine Abwärme aus den Verbrennungsaggregaten bereitgestellt werden kann, da diese Energie für andere Zwecke verwendet werden soll. Als Gesamtgleichung ergibt sich bei etwa 300 °C:



Um Lastwechsel auszugleichen, kann durch erhöhte Sauerstoff- oder Wasserstoffzugabe die Reaktion an die geforderten Bedingungen angepasst werden. Der Heizwert der Produkte liegt zwischen den Werten der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung und sind etwa mit Methanol gleichzusetzen [33].

Ein anderes Verfahren um Wasserstoff aus Methanol zu gewinnen ist die Elektrolyse. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Methoden wird dabei das Methanol, das sich in einer Lösung mit Wasser befindet, mit Hilfe von elektrischem Strom gespalten. Die Reaktionsgleichung ist die gleiche wie bei der Dampfreformierung, jedoch laufen bei der Elektrolyse unterschiedliche Teilreaktionen je an der Anode und der Kathode ab:



Der Aufbau dieser Elektrolysezelle ist ähnlich der einer Brennstoffzelle. Um die geforderte Energie zur Spaltung des Methanols aufzubringen wird lediglich eine niedrige Gleichspannung von etwa 0,03 V angebracht. Dadurch ist der Energieaufwand im Vergleich zur Dampfreformierung oder auch zur Elektrolyse von Wasser deutlich geringer.

Auch Kaltstartprobleme wie bei anderen Methanolreformern treten hier nicht auf, da das System bereits bei niedrigen Temperaturen arbeiten kann. Der einzige Nachteil wäre, dass der Elektrolyseur mit Strom versorgt werden muss. Die Möglichkeit, wie bei der Dampfreformierung, die Wasserstoffbildung mit der Abwärme der Verbrennungsaggregate zu betreiben, ist also nicht gegeben [31]. [Ergänzungen im Anhang]

7.4 Emissionen von Methanol [2, 4, 11]

Bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht hauptsächlich Kohlenstoffdioxid und Wasser. Jedoch werden, beispielsweise beim Benzin, noch hohe Mengen an Stickoxiden, Schwefelverbindungen, Feinstaub oder Aromaten freigesetzt. Da im Methanol kein Schwefel enthalten ist, entstehen auch im Abgas keine schwefelhaltigen Verbindungen wie Schwefeldioxid und aufgrund der deutlich niedrigeren Verbrennungstemperatur entstehen kaum Stickoxide. Auch der Kohlenstoffdioxid-Ausstoß von Methanol ist prozentual, aufgrund des niedrigeren Kohlenstoffgehalts, bedeutend geringer als bei langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Zu erwähnen wäre jedoch der erhöhte Ausstoß an Formaldehyd beim Methanol, wobei diese Emissionen durch den Einsatz von Katalysatoren gering gehalten werden.

Die Herstellung von Methanol aus Abfallprodukten der Abwasserreinigung ist als Verwertung von Biomasse anzusehen, die als CO₂-neutral einzustufen ist.

Somit ist die Verbrennung von Methanol, aus Umwelt-Gesichtspunkten betrachtet, wenig schadstoffbelastend und klimafreundlich.

8. Ausblick/ Perspektiven

Methanol kann wegen seiner einfachen und unkomplizierten Speicherung eine geeignete Variante der Energiespeicherung auf Kläranlagen bedeuten. Zur Anpassung an die jeweiligen Voraussetzungen an den einzelnen Betrieben gibt es unterschiedliche Möglichkeiten Methanol herzustellen. Dabei kann vorhandener Wärmeüberschuss optimal ausgenutzt oder durch die Kombination von verschiedenen Herstellungswegen energetisch neutrale Prozesse geschaffen werden.

So kann sowohl aus Klärgas, also auch aus dem verbleibenden Faulschlamm Methanol produziert werden, um dieses zu speichern und im Bedarfsfall zu verwenden. Dabei kann aus den Überschüssen an Klärgas und dem Produktgas der Vergasung Methanol gewonnen werden. Alternativ könnte der Energiegehalt der Klärschlamms zur Deckung des eigenen Bedarfs verwendet werden und das Klärgas als Ergänzungspotential, wobei ein deutlich höherer Überschuss an Klärgas übrig bleibt. Dies hätte den Vorteil, dass das Klärgas aufgrund seines hohen Methangehalts und den deutlich geringeren Anteilen von Begleitgasen besser für die Methanolproduktion geeignet ist. Außerdem müsste der Methanolreaktor nicht für unterschiedliche Gaszusammensetzungen ausgelegt werden. Die Anforderungen an die Methanolsynthese wären dadurch weniger komplex und die Katalysatoren kämen weniger mit Störstoffen in Kontakt.

Auch die Kohlenstoffdioxid-Bilanz der kommunalen Anlage kann weiter verbessert werden, da das Methanol ausschließlich aus Abfallstoffen erzeugt wird.

Durch dieses einzigartige Projekt kann der ohnehin gute Ruf der Kläranlage Moosburg als moderner und innovativer Betrieb noch weiter verbessert werden und als Vorbild für weitere Anlagen dienen.

Die endothermen Reaktionen bei der Herstellung der Synthese- und Produktgase können die thermische Energie der Blockheizkraftwerke optimal verwerten, so dass sie die Brennstoffausnutzung im Sommer und im Winter verbessert wird und die Abwärme nicht sinnlos „verpufft“.

Speziell im Fall Moosburg wird sich die Kläranlage weiter zum Energielieferanten entwickeln, der den erzielten Energieüberschuss im Winter in einem Fernwärmenetz zu Heizzwecken zur Verfügung stellt. Auch die Entsorgungsproblematik des Klärschlamms kann gelöst werden. So kann langfristig sogar ein finanzieller Gewinn erwirtschaftet werden, wenn sich die Anlagenkosten abbezahlt haben, da Kosten für die Entsorgung und den damit verbundenen Transport wegfallen. Alleine mit dem Ersetzen der herkömmlichen Entsorgungswege von Klärschlamm durch die Vergasung, wäre es möglich 40 Mio. Euro pro Jahr einzusparen, falls nur 50 % der Kläranlagen in Deutschland dieses Konzept integrieren [8].

Es wäre auch denkbar, dass die Kläranlage Moosburg durch Förderungen unterstützt wird, falls sie als Pilotprojekt eine Methanolerzeugung mit anschließender Speicherung verwirklichen, da sie dazu beitragen Energieträger einzusparen und für eine nachhaltige Zukunft sorgen.

9. Zusammenfassung

Methanol gilt aufgrund seiner hohen Energiedichte, seines flüssigen Aggregatzustandes und der Möglichkeit, es aus vielen unterschiedlichen Stoffen regenerativ herzustellen, als flexibler chemischer Energiespeicher. Trotz seiner leichten Toxizität stellt es bei sachgemäßer Handhabung keine Gefährdung für Menschen und Umwelt dar.

In einer Kläranlage verbleibt nach den unterschiedlichen Stufen der Abwasserreinigung Belebtschlamm, aus dem in einem Fermenter Klärgas gewonnen wird, das aus Methan und Kohlenstoffdioxid besteht. Als Abfallsubstanz entsteht außerdem Faulschlamm, der nach seiner Entwässerung und Trocknung, ebenfalls zu einem Produktgas überführt werden kann. Dazu stehen verschiedene allotherme Verfahren der Fa. HS Energieanlagen zur Verfügung. Die verschiedenen Gase werden zum Teil in Verbrennungsaggregaten zur Erzeugung von Strom und Wärme genutzt, um den Eigenbedarf der Anlage zu decken.

Der Überschuss an Klärgas muss in ein Synthesegas gewandelt werden. Dazu muss, analog zur Synthesegaserzeugung aus Erdgas, das Klärgas entweder mit Wasserdampf reformiert werden oder über kombinierte Reformierung mit Sauerstoff und Wasserdampf reagieren. Die reine Dampfreformierung beinhaltet rein endotherme Reaktionen, die eine externe Wärmezufuhr benötigen. Bei der kombinierten Reformierung werden endotherme und exotherme Reaktionen zu einem energetisch neutralen Prozess kombiniert.

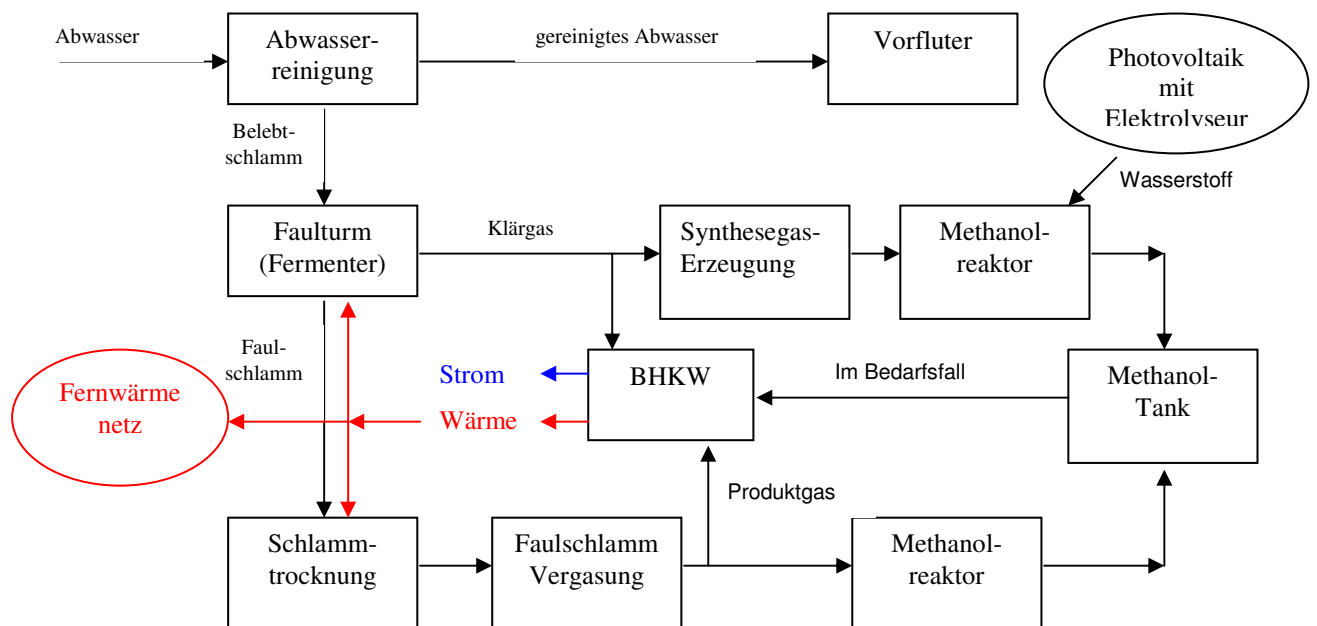


Abbildung 10.: Fließschema der Methanolherstellung

In mehreren Schritten werden dann die verschiedenen Gaszusammensetzungen in einem Reaktor in Methanol gewandelt und gespeichert. Die Ausbeute an Methanol kann durch zusätzlichen Wasserstoff aus einem Elektrolyseur, der mit Photovoltaikzellen versorgt wird, erhöht werden. Der Gehalt an Wasserstoff bestimmt dabei die Ausbeute an Methanol, so dass bei geringen Konzentrationen nur

wenige Durchläufe durchgeführt werden sollten. Dadurch sinkt zwar die Produktionsrate von Methanol, jedoch wären weitere Schritte nicht mehr rentabel. Das unverbrauchte Gas besitzt in der Regel noch einen positiven Heizwert und kann in die Blockheizkraftwerke geleitet werden.

Da im Klärgas ein hoher Anteil an Kohlenstoffdioxid besteht, der nicht vollständig in Methanol umgesetzt wird, kann dieses durch Aminwäschen oder kryogene Trennverfahren abgetrennt und verkauft werden, um so wirtschaftlichen Gewinn zu erzielen. Anderenfalls würde das CO₂ unverbraucht, als Begleitgas, nach der Methanolsynthese in die Atmosphäre gelangen.

Methanol kann wie andere flüssige Energieträger in einem Tank gespeichert werden, ohne dass hohe Verluste auftreten. Zu beachten wäre jedoch, dass Methanol bei verschiedenen Metallen zu Korrosion führt oder Kunststoffe spröde macht. Es muss daher darauf geachtet werden, welche Materialien verbaut werden. Um genügen Sicherheit zu gewährleisten müssen die Tanks doppelwandig ausgeführt sein und sollten im Freien platziert werden, falls Leckagen auftreten.

Über die Sommermonate kann Methanol produziert werden, aus dem dann im Bedarfsfall, vor allem im Winter, in Blockheizkraftwerken, nach dem Prinzip der Kraft-Wärme-Kopplung, Strom und Wärme gewonnen werden. Der Strom kann in das Netz eingespeist und die Abwärme in ein Fernwärmenetz geleitet werden, um kommunale Gebäude zu versorgen.

Methanol besitzt dabei einen exzellenten Verbrennungscharakter, mit einer niedrigen Verbrennungstemperatur. Es ist vielseitig einsetzbar und kann in Ottomotoren, in Gasturbinen und in Brennstoffzellen sowohl im flüssigen, als auch im gasförmigen Aggregatzustand verwendet werden. Des Weiteren besteht die Option, Methanol zu reformieren und als Wasserstoffquelle zu nutzen. Wird die Reformierungsreaktion mit Abwärme aus dem Verbrennungsaggregat versorgt, kann auf diese Weise sogar ein höherer Heizwert genutzt werden.

Bei der Verbrennung des Methanols entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser. Es entstehen keine schwefelhaltigen Emissionen und durch die niedrige Verbrennungstemperatur kaum Stickoxide. Somit ist Methanol als sauberer Energieträger anzusehen.

Im Gegensatz zu vielen anderen Kläranlagen wird in Moosburg das vorhandene Energiepotential optimal ausgenutzt, so dass sich der Betrieb zu einem kommunalen Energielieferanten entwickeln konnte. Durch die Methanolproduktion aus den bestehenden Überschüssen wird ein noch höherer Nutzungsgrad erreicht.

Methanol als dezentraler Energiespeicher kann somit dazu beitragen, Strom aus regenerativen Energiequellen saisonal zu speichern und diese dann im Bedarfsfall, bei hoher Nachfrage, flexibel und verbrauchsorientiert bereitzustellen.

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Energieverbrauch einer Kläranlage, http://www.hydro-ingenieure.de/img/pdf_Jubilaeum/071011_Frechen.pdf, 05.05.2012
- Abb. 2: Anlagenfließschema der Kläranlage Moosburg, [7]
- Abb. 3: Faulturm der Kläranlage Moosburg, [7]
- Abb. 4: Fließbild der autothermen Reformierung, [12]
- Abb. 5: Fließbild der kombinierten Reformierung, [12]
- Abb. 6: Elektrolysezelle, <http://www.elektro-therapie.de/images/elektrolyse.gif>, 05.09.2012
- Abb. 7: Solarstrahlung in Deutschland,
http://www.solar-is-future.de/uploads/pics/globalstrahlung_8100.gif, 05.09.2012
- Abb. 8: Heat-Pipes, [19]
- Abb. 9: Turbo HPR, [21]
- Abb. 10: Fließschema der Methanolherstellung

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Daten zu Methanol, [1]
- Tab. 2: Verfahren der Methanolherstellung
- Tab. 3: Zusammensetzung des Methanols, [2]
- Tab. 4: Zusammensetzung des Synthesegases der allothermen Vergasung, [22]
- Tab. 5: Zusammensetzung des Synthesegases der allothermen Vergasung, [22]
- Tab. 6: Zusammensetzung des Produktgases des Verfahrens mit Rezirkulierung, [23]
- Tab. 7: Heiz- und Brennwerte ausgewählter Energieträger, [24]
- Tab. 8: Mögliche Methanolausbeuten der verschiedenen Herstellmethoden
- Tab. 9: Oktanzahlen von Methanol und Benzin, [4]
- Tab. 10: Heizwerte gasförmiger Energieträger, [24]

Quellenverzeichnis

- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanol>, 23.04.2012
- [2] Friedrich Asinger, Methanol – Chemie- und Energierohstoff, Springer Verlag 1986
- [3] Peter Gross, Ferdi Schüth, Die Zukunft der Energie – Eine Antwort der Wissenschaft, Verlag C. H. Beck oHG München 2008
- [4] George A. Olah, Alain Goeppert, G.K. Surya Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Wiley-VCH-Verlag 2009
- [5] Forschungszentrum Jülich, Methanol als Energieträger, <http://juwel.fz-juelich.de:8080/dspace/bitstream/2128/325/1/...> 17.04.2012
- [6] Karl Schwister, Taschenbuch der Umwelttechnik, Hanser-Verlag 2003
- [7] Prof. Dr. Josef Hofmann, Dipl.-Phys. Gerhard Huppmann, Die Kläranlage als kommunale Energiequelle, kommunale Energiekonferenz, Hochschule Landshut 22.09.2011
- [8] Biukat, BVS, 3. Moosburger Umwelttechnikforum: Kläranlagen und Klimawandel = Herausforderung für Kommunen, 9.3.2010
- [9] Entschwefelung, <http://de.wikipedia.org/wiki/Biogasaufbereitung#Entschwefelung> 14.07.2012
- [10] Methanolherstellung, <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanolherstellung> 18.04.2012
- [11] Methanex Corporation, Einsatzgebiete von Methanol, http://methanex.com/products/documents/TISH_german.pdf .
- [12] Lurgi, Lurgi MegaMethanol, http://lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/0312e_MegaMethanol.pdf 03.05.2012
- [13] email-Kontakt und persönliche Gespräche mit Univ.-Prof. i.R. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff
- [14] Helmut Weichseleder, Helmut Klell, Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, Springer Link [9]
- [15] Forschungsantrag, Prof. Dr. Hofmann, Abtrennung von Kohlenstoffdioxid – Klärgas zu LNG
- [16] http://de.wikipedia.org/wiki/CO2-Abscheidung_und_-Speicherung, 19.07.2012
- [17] Druckwechseladsorption, http://www.witzenhausen-institut.de/downloads/KS_20_SchulteSchulzeBerndt.pdf, 20.07.2012
- [18] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoffdioxid>, 20,07.2012
- [19] Prof. Dr. Josef Hofmann, Vorlesungsskript: Umwelttechnik & Klimaschutz
- [20] hs energieanlagen GmbH Freising, Vergasung von Klärschlamm am Klärwerk Moosburg/Isar zur Erzeugung von biogenem Wasserstoff
- [21] <http://www.hsenergie.eu/de/home/produkte/turbohpr> 12.07.2012
- [22] email-Kontakt und persönliche Gespräche mit Gerhard Huppamn, GehuTec Consult, Biukat
- [23] email-Kontakt und persönliche Gespräche mit Markus Stemann, hs energieanlagen Freising GmbH
- [24] <http://de.wikipedia.org/wiki/Heizwert> 10.05.2012
- [25] email-Kontakt und persönliche Gespräche mit Roland Littmann, Kläranlage Moosburg, Biukat
- [26] <http://www.trockeneis-shop.de/shopware/>, 04.09.2012

- [27] Siemens, Brennstoffapplikationen in modernen Gasturbinen, Sonderdruck von der VGA Fachtagung Gasturbinen und Gasturbinenbetrieb, Juni 2007
- [28] <http://de.wikipedia.org/wiki/Brennstoffzelle> 30.05.2012
- [29] Forschungszentrum Jülich, Markus Stähler, Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugslektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, 2006,
http://juwel.fz-juelich.de:8080/dspace/bitstream/2128/546/1/Energietechnik_47.pdf,
21.07.2012
- [30] Mahlon S. Wilson, Methanol decomposition fuel processor for portable power applications,
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909002031>, 04.09.2012
- [31] Tetsuo Take, Kazuhiro Tsurutani, Minoru Umeda, Hydrogen production by methanol - water solution electrolysis, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530602088X>,
04.09.2012
- [32] Volker Quashning, Regenerative Energiesysteme, Hanser-Verlag 2011
- [33] <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanol-Reformer>, 05.09.2012

Anhang

I. Zu Punkt 4.4.2: Methanol aus Klärgas

Das Klärgas aus dem Fermenter der Kläranlage Moosburg besteht aus 58 % Methan und 41 % CO₂.

Die Jahresproduktion an Klärgas beträgt 1,89 Mio m³. Dies entspricht:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{1.890.000.000l}{22,4l/mol} = 84.375.000mol$$

Daraus ergeben sich 48.937.500 mol CH₄ und 34.593.750 mol CO₂.

Gesamter verfügbarer Energiegehalt:

$$1,89 \text{ Mio m}^3 * 0,58 * 35,883 \text{ MJ/m}^3 = 39,335 \text{ Mio MJ} = 10,926 \text{ Mio. kWh}$$

Der jährliche Verbrauch an elektrischem Strom liegt bei 2,57 Mio kWh, der mit einem Wirkungsgrad von 33 % erzeugt wird. Dazu werden

$$E_{\text{Eigenbedarf}} = \frac{2,57 \text{ Mio.kWh}}{0,33} = 7,788 \text{ Mio.kWh} \text{ benötigt.}$$

Der Überschuss liegt also mit ungefähr 28,7 % bei 3,138 Mio kWh, was einer Klärgasmenge von 0,54 Mio m³ oder 24.233.844 mol entspricht. Davon sind 14.055.629 mol Methan und 9.935.875 mol Kohlenstoffdioxid.

Wird das Methan mit Wasserdampf reformiert, ergibt sich nach der Reaktionsgleichung

CH₄ + H₂O ⇌ CO + 3 H₂ ein mol-Verhältnis der einzelnen Stoffe von

1:1 1:3. Das Kohlenstoffdioxid des Klärgases geht dabei keine Reaktion ein.

Man erhält also nach der Dampfreformierung folgendes Gasgemisch:

	n in Mio. mol	Anteil [%]
H ₂	42,165	63,74
CO	14,055	21,25
CO ₂	9,936	15,02

Bei der anschließenden Methanolherstellung wird für folgende Berechnungen angenommen, dass der Wasserstoff bevorzugt mit dem Kohlenstoffmonoxid reagiert.

Gleichung	CO	+	2 H ₂	⇌	CH ₃ OH
Stoffmengen in Mio. mol	14,055		2 * n(CO) = 28,110		14,055

Es entstehen im Idealfall 14,055 Mio. mol Methanol und bleiben (42,165 – 28,11 =) 14,055 Mio. mol Wasserstoff übrig, die mit dem Kohlenstoffdioxid ebenfalls Methanol erzeugen können.

Gleichung	CO ₂	+	3 H ₂	⇌	CH ₃ OH	+	H ₂ O
Stoffmengen in Mio. mol	1/3 * n (H ₂) = 4,685		14,055		1/3 * n (H ₂) = 4,685		1/3 * n (H ₂) = 4,685

Man erhält 4,685 Mio. mol weiteres Methanol und (9,936 – 4,685 =) 5,251 Mio. mol Kohlenstoffdioxid bleiben unverbraucht. Trotz des erhöhten Wasserstoffgehalts durch die Dampfreformierung des Methans, kann der vollständige Anteil von Kohlenstoffdioxid nicht zu Methanol gewandelt werden, sondern nur etwa 47,2 %.

Ingesamt erhält man (14,055 + 4,685 =) 18,74 Mio. mol Methanol. Unter optimalen Bedingungen kann eine Selektivität von 99 % erreicht werden, so dass ca. 18,55 Mio. mol Methanol enthalten werden.

$$m = n * M = 18,55 \text{ Mio. mol} * 32,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 594.342 \text{ kg}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{594.342 \text{ kg}}{791 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 751,38 \text{ m}^3$$

Dies entspricht einer Masse von 594,3 t mit einem Volumen von 751,4 m³.

Im Vergleich dazu:

Der Energie-Überschuss aus dem Klärgas beträgt etwa 28,7 % und dadurch könnte theoretisch auch eine entsprechende Menge an Klärgas gespeichert werden.

$$V_{\text{Überschuss}} = 1,89 \text{ Mio. m}^3 * 0,287 = 542430 \text{ m}^3 = 0,542 \text{ Mio. m}^3$$

Durch die Umwandlung in Methanol kann das Volumen des Klärgases erheblich reduziert werden.

$$\frac{741,4 \text{ m}^3}{542430 \text{ m}^3} = 0,00137 = 0,137\%$$

II. zu Punkt 5.1.5: Methanol aus Synthesegas

Methanol aus dem Synthesegas der allothermen Vergasung.

$$V = 6750 \text{ h} * 472 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} = 3,186 \text{ Mio. Nm}^3$$

Jährlich sollen so 3,186 Mio. Nm³ Synthesegas erzeugt werden. Im Vergleich mit der Methanolherstellung aus Klärgas ist hier der große Unterschied, dass die Konzentration an Wasserstoff deutlich niedriger ausfällt. In dem Synthesegas sind noch etwa 40 % Wasser enthalten, die noch entfernt werden. Es bleiben 1.911.600 Nm³ trocken übrig.

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{1.911.600.000 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 85.339.286 \text{ mol}$$

Zusammensetzung:

H₂ = 42 %, CH₄ = 6 %, N₂ = 8 %, CO = 24 %, CO₂ = 20 %

Heizwert:

	M [g/mol]	n pro 1000l [mol]	m pro1000l [g]	Hi [kJ/g]	Hi pro 1000l [kJ]
H ₂	2	18,75	37,5	119,972	4498,95
CH ₄	16	2,679	42,857	50,013	2143,41
N ₂	28	3,571	100,00	--	--
CO	28	10,714	300,00	10,103	3030,90
CO ₂	44	8,929	392,86	--	--
Summe	--	44,643	873,217	--	9673,26

Berechnet auf 1 kg:

$$Hi_{ges} = \frac{9673,26kJ}{873,22g} = 11,078 \frac{kJ}{g} = 11,078 \frac{MJ}{kg}$$

Im Vergleich dazu hat der Klärschlamm einen Heizwert von etwa 10 MJ/kg. Es kann durch die allotherme Dampfreformierung also ein besserer Heizwert pro Masse erreicht werden.

Dichte des Gases:

$$\rho = \frac{873,217g}{1.000l} = 0,873 \frac{g}{l} = 873 \frac{g}{m^3}$$

Masse des Synthesegases:

$$m = 0,873 \frac{kg}{m^3} * 1.911.600m^3 = 1.668.826,8kg$$

Gesamter Energiegehalt:

$$E_{ges} = 1.668.826,8kg * 11,078 \frac{MJ}{kg} = 18.487.263,3MJ = 18,5Mio.MJ = 5,14Mio.kWh$$

Wärmebedarf der Vergasung:

$$E_{Wärmeverbrauch} = 3.186.000Nm^3 * 1,31 \frac{kWh}{Nm^3} = 4.173.660kWh = 4,17Mio.kWh$$

Energieerzeugung aus dem Synthesegas:

Bei der Verwertung in der Gasturbine erhält man einen elektrischen Wirkungsgrad von 30 % und einen Gesamtwirkungsgrad von 80 %. 50 % werden also für die Wärmeerzeugung genutzt.

Geplante Stromerzeugung:

$$E_{elektrisch} = 5,14Mio.kWh * 0,3 = 1,542Mio.kWh$$

$$E_{Wärmegewinnung} = 5,14Mio.kWh * 0,5 = 2,57Mio.kWh$$

Nach Angaben von Herrn Huppmann [22] würde bei diesem Verfahren ein Wärmeüberschuss entstehen, sodass eine Methanolproduktion unkritisch erscheint. Herr Stemann [23] sprach jedoch davon, dass dieses Verfahren „...für eine reine Strom- und Wärmenutzung niemals wirtschaftlich darstellbar...“ sei.

Bei der Verwertung des Klärgases besteht jedoch ein Wärmeüberschuss, der verwendet werden könnte, um die Dampfreformierung zu betreiben.

Die folgenden Berechnungen berücksichtigen den Wärmebedarf der allothermen Vergasung nicht und sollen eine Prognose für eine mögliche Methanolausbeute sein.

Stoffanzahl der jeweiligen Stoffe auf das trockene Gasgemisch mit 85339286 mol.

	Volumenanteil [%]	n [mol]
H ₂	42	35842500
CH ₄	6	5120357
N ₂	8	6827143
CO	24	20481429
CO ₂	20	17067857

Aufgrund des geringen Wasserstoffanteils können nicht alle Kohlenstoffoxide zu Methanol gewandelt werden. Bei der Methanolsynthese wird das Synthesegas in der Regel etwa fünfmal durch den Reaktor geleitet, bis es vollständig umgesetzt werden kann. Da dies hier nicht möglich ist, wären hier zwei oder drei Durchläufe ausreichend. Es ist zu erwarten, dass der enthaltene Wasserstoff auch nicht vollständig umgesetzt werden kann, da dessen Konzentration im Synthesegas durch den hohen Verbrauch stetig absinkt.

Bei der anschließenden Methanolherstellung wird für folgende Berechnungen angenommen, dass:

- Nur etwa 90 % des enthaltenen Wasserstoffs zu Methanol umgewandelt werden kann
 $0,9 * 0,42 \% = 37,8 \%$;
 $0,9 * 35842500 \text{ mol} = 32258250 \text{ mol}$
- der Wasserstoff bevorzugt mit dem Kohlenstoffmonoxid reagiert.

Gleichung	CO	+	2 H ₂	⇌	CH ₃ OH
Stoffmengen in Mio. mol	$\frac{1}{2} * n(\text{H}_2)$ =16,129		32,258		$\frac{1}{2} * n(\text{H}_2)$ =16,129

Es können also ungefähr 16,129 Mio. mol Methanol gebildet werden.

$$m = n * M = 16,129 \text{ Mio. mol} * 32,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 516777 \text{ kg}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{516777 \text{ kg}}{791 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 653,32 \text{ m}^3$$

Dies entspricht einer Masse von 516,8 t mit einem Volumen von 653,32 m³.

Angenommen es wäre Möglich, die Anlage so auszulegen, dass dessen Wärmebedarf gedeckt ist und noch 20 % des Synthesegases als Überschuss abgetrennt werden könnten, wäre es möglich etwa 103,4 t oder 130,1 m³ Methanol zu erzeugen.

Da bisher geplant war, das komplette Gas in der Turbine zu verwerten, sind noch keine genauen Angaben bekannt, wie hoch der Überschuss ausfallen wird.

III. zu Punkt 5.1.5: Methanol aus Produktgas

Anteile und Masse auf 1 m³ 0 1000 l:

	Volumenprozent	M [g/mol]	m [g]
H ₂	16,4	2	14,6
H ₂ O	22,9	18	184,0
N ₂	39,2	28	490,0
CH ₄	2,7	16	19,0
CO	5,2	28	65,0
CO ₂	6,8	44	134,0
Ag	0,04	40	0,70
HCl	0,06	36	1,0
H ₂ S	0,39	34	5,9
C ₂ H ₄	0,47	28	5,9
NH ₃	2,54	17	19,3
Summe:	96,7	--	939,4

Volumen des Produktgases:

$$V = \frac{1336500 \text{ kg}}{0,9394 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 1422716,6 \text{ m}^3$$

$$n = \frac{1422716600 \text{ l}}{22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} = 63514135,2 \text{ mol}$$

Anteile der für die Methanolsynthese relevanten Stoffe:

Verbindungen	n [mol]
H ₂	10416318,2
CO	3302735,0
CO ₂	4318961,2

Bei der anschließenden Methanolherstellung wird für folgende Berechnungen angenommen, dass der Wasserstoff bevorzugt mit dem Kohlenstoffmonoxid reagiert.

Gleichung	CO	+	2 H ₂	⇌	CH ₃ OH
Stoffmengen in Mio. mol	3,303		2*n(CO) = 6,605		3,303

Es entstehen im Idealfall 3,303 Mio. mol Methanol und bleiben (10,416 – 6,605 =) 3,811 Mio. mol Wasserstoff übrig, die mit dem Kohlenstoffdioxid ebenfalls Methanol erzeugen können.

Gleichung	CO ₂	+	3 H ₂	⇌	CH ₃ OH	+	H ₂ O
Stoffmengen in Mio. mol	1/3 * n (H ₂) = 1,905		3,811		1/3 * n (H ₂) = 1,905		1/3 * n (H ₂) = 1,905

Ingesamt erhält man (3,303 + 1,905 =) 5,2085 Mio. mol Methanol.

$$m = n * M = 5,2085 \text{ Mio. mol} * 32,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 166880 \text{ kg}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{166880 \text{ kg}}{791 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 211,0 \text{ m}^3$$

Dies entspricht einer Masse von 166,9 t mit einem Volumen von 211,0 m³.

Angenommen es könnte etwa $\frac{3}{4}$ des Produktgases zur Methanolgewinnung genutzt werden, wären dies 125,2 t oder 158,3 m³.

IV. Zu Punkt 7.4: Bilanz der Reformierung

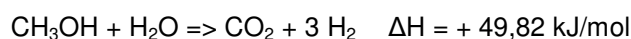
Methanol:

Heizwert:	19,9 MJ/kg = 19,9 kJ/g
Molare Masse:	M = 12,0107 + 4 * 1,00794 + 15,9994 = 32,04186 g/mol
Heizwert pro mol:	19,9 kJ/g * 32,04 g/mol = 637,633 kJ/mol

Wasserstoff:

Heizwert:	119,972 MJ/kg = 119,972 kJ/kg
Molare Masse:	M = 2 * 1,00794 = 2,01588 g/mol
Heizwert pro mol:	119,972 kJ/kg * 2,01588 g/mol = 241,849 kJ/kg

Reformierung:



Linker Teil: Heizwert von Methanol + Energie der endothermen Reformierungsreaktion
 $1 \text{ mol} * 637,633 \text{ kJ/mol} + 1 \text{ mol} * 49,82 \text{ kJ/mol} = 687,453 \text{ kJ}$

Rechter Teil: Heizwert von 3 Wasserstoffmolekülen
 $3 \text{ mol} * 241,849 \text{ kJ/mol} = 725,547 \text{ kJ}$

Differenz: $725,547 \text{ kJ} - 687,453 \text{ kJ} = 38,094 \text{ kJ}$

Prozentual: $725,547 \text{ kJ} : 687,453 \text{ kJ} = 1,0554$

Man erhält eine Heizwertsteigerung von circa 5 %.

V. Zu den Punkten 5.1.5 und 5.2.2: Heizwerte der Synthesegase der Klärschlammvergasung

Synthesegas der allothermen Vergasung:

	Anteil [%]	Molare Masse [g/mol]	n pro m ³ [mol]	Masse pro m ³ [g]	Heizwert Hi [kJ/g]	Energieinhalt pro m ³ [kJ]
H ₂	42	2	18,75	37,5	119,972	4.498,95
CH ₄	6	16	2,679	42,857	50,013	2.143,407
N ₂	8	28	3,571	100	--	--
CO	24	28	10,714	300	10,103	3.030,9
CO ₂	20	44	8,929	392,86	--	--
Summe	100	--	44,643	873,217	?	9.673,257

Auf 1 m³ Synthesegas ergibt dies bei einer Masse von 873,217 g einen Energieinhalt von 9.673,257 kJ. Rechnet man auf den Heizwert pro kg Klärgas ergibt dies:

$$9.673,257 \text{ kJ} * \frac{1000 \text{ g}}{873,217 \text{ g}} = 11.077,7 \text{ kJ}$$

$$H_i (\text{Syn}) = 11.077,7 \text{ kJ/kg} = 11,1 \text{ MJ/kg}$$

Produktgas nach dem Verfahren mit Rezirkulierung

	Anteil [%]	Molare Masse [g/mol]	n pro m ³ [mol]	Masse pro m ³ [g]	Heizwert Hi [kJ/g]	Energieinhalt pro m ³ [kJ]
H ₂	16,4	2	7,32	14,64	119,972	1756,73
H ₂ O	22,9	18	10,22	184,02	--	--
N ₂	39,2	28	17,5	490,00	--	--
CH ₄	2,7	16	1,21	19,29	50,013	964,536
CO	5,2	28	2,32	65	10,103	656,695
CO ₂	6,8	44	3,04	133,57	--	--
C ₂ H ₄	0,47	28	0,21	5,88	47,486	278,98
NH ₃	2,54	17	1,13	19,28	18,72	360,92
Summe	96,21	--	42,95	931,68	?	4017,861

Die restlichen Inhaltsstoffe werden als energiearme Begleitgase angesehen, die in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt werden.

Somit ergibt sich hierbei ein Heizwert von: $H_i (\text{Syn } 2) = 4312,49 \text{ kJ/kg} = 4,3 \text{ MJ/kg}$