

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 30 LBG / 1

Thema

Biogaseigenkonditionierung mittels OCM als Alternative zu fossilem LPG bei der Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz (BioEiKon II)

Berichtszeitraum

01.07.2017 bis 31.03.2019

Forschungsvereinigung

DVGW - Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. Technisch-wissenschaftlicher Verein

Forschungsstelle(n)

FSt. 1: DBI – Gastecnologisches Institut gGmbH Freiberg

FSt. 2: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

FSt. 3: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.

Freiberg, 21.08.2019

Ort, Datum


Marcus Friedel (FSt.1) Evgenii Kondratenko (FSt.2) Markus Röder (FSt.3)
Sebastian Wohlrab (FSt. 2)

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)



Inhalt

Thema.....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungsstelle(n).....	1
1. Einleitung	3
2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	4
AP 1: <i>Herstellung von Katalysatoren in kleintechnischen Mengen inkl. Voraustestung</i> (Beteiligte FSt. 1, 2).....	4
AP 2: <i>Konstruktion und Bau des Demonstrators</i> (Beteiligte FSt. 1, 3).....	8
AP 3: <i>Inbetriebnahme des Demonstrators und Testversuche im Technikum</i> (Beteiligte FSt. 1, 2, 3)	16
AP 4: <i>Validierung der mathematischen Modelle (aus AP 9, Phase 1) mit den Ergebnissen aus AP3</i> (Beteiligte FSt. 1, 3)	26
AP 5: <i>Langzeitversuche mit dem Demonstrator mit Biogas</i> (Beteiligte FSt. 1, 3).....	26
AP 6: <i>Physikalisch / chemische Charakterisierung der Katalysatoren vor-und nach dem Einsatz im Demonstrator, Begleitende Katalysatorbewertung</i> (Beteiligte FSt. 1, 2, 3)	26
AP 7: <i>Technische und wirtschaftliche Bewertung sowie Vergleich mit Konkurrenzverfahren</i> (Beteiligte FSt. 1, 2, 3)	27
3. Verwendung der Zuwendung	30
4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	31
5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	32
6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	34
7. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts (im Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft)	35

1. Einleitung

Die durchgeführten Untersuchungen in Phase 1 (IGF-Vorhaben Nr.23 LBG) haben gezeigt, dass ein Verfahren zur Biogaseigenkonditionierung durch die oxidative Methankopplung (OCM) zu höheren Kohlenwasserstoffen (C_{2+} -Kohlenwasserstoffen) hohes Potential für die Anwendung als Konditionierungsverfahren im Biogassektor hat. In der abgeschlossenen Phase 1 wurden die für das Verfahren benötigten und kommerziell nicht verfügbaren Katalysatoren entwickelt, im Labormaßstab hergestellt, charakterisiert und bezüglich ihrer Selektivität und Aktivität in der OCM-Reaktion getestet. Die erhaltenen Ergebnisse haben gezeigt, dass es möglich ist, durch die selektive Bildung von C_{2+} -Kohlenwasserstoffen den Brennwert von Biomethan auf das Niveau typischer hochkalorischer Erdgase anzuheben. Basierend auf den Ergebnissen aus Phase 1 wurden in diesem Vorhaben verschiedene Methoden ausgetestet und bezüglich ihrer Eignung zur Herstellung von Katalysatormengen in Kilogrammmaßstab bewertet. Dazu wurden Katalysatoren hergestellt, physikalisch und chemisch charakterisiert sowie für ihre Aktivität und Selektivität in der OCM-Reaktion getestet. Darüber hinaus wurde der OCM-Demonstrator konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen.

2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

AP 1: Herstellung von Katalysatoren in kleintechnischen Mengen inkl. Voraustestung (Beteiligte FSt. 1, 2)

In Phase 1 wurden Synthesekonzepte zur Herstellung von Katalysatormaterialien in kleintechnischen Mengen erarbeitet und experimentell validiert. Da die aus Projektphase 1 resultierende Strategie zur Maßstabvergrößerung der $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysator-Herstellung zu nicht hinnehmbaren Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des verwendeten SiO_2 -Trägermaterials führte, musste dieses ausgetauscht werden. Ziel war es, einen geeigneten Träger für die Herstellung des $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysators in kleintechnischer Menge zu identifizieren, der den Anforderungen der Demonstrationsanlage (ca. 3 kg Katalysator, Korngröße 2-3 mm) genügt. Ausgangspunkt war ein Marktscreeing nach potenziellen SiO_2 -Trägermaterialien sowie eine experimentelle Prüfung ihrer Eignung.

Beschreibung des SiO_2 -Trägermaterials

Das verwendete SiO_2 -Ausgangsmaterial ist ein kommerzielles SiO_2 (NorPor™, Chargennummer: 190510, Artikelnr.: SS 61137, mit einer spezifischen Oberfläche von $160 \text{ m}^2/\text{g}$) der Firma Saint-Gobain AG (Courbevoie, Frankreich), vertrieben durch die ChemPur GmbH (Karlsruhe, Deutschland). Das SiO_2 liegt als amorphes Material (siehe Abbildung 1, XRD-Analyse des SiO_2 -Trägers) in Form von Pellets mit einem Durchmesser von $\sim 2,5 \text{ mm}$ vor ($L = 1-5 \text{ mm}$). Abbildung 1 zeigt die verwendeten Pellets des reinen SiO_2 -Trägermaterials.

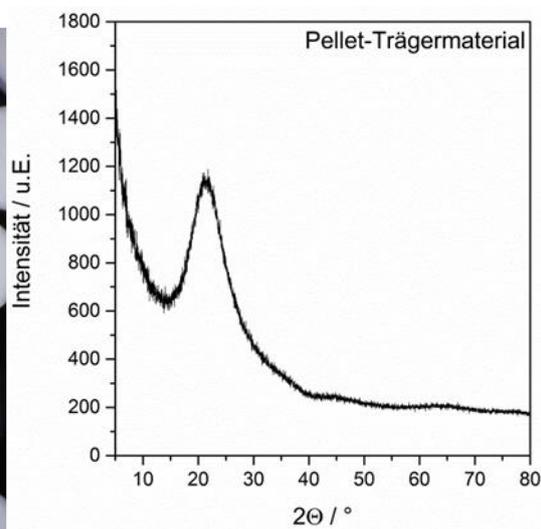


Abbildung 1: Lichtmikroskopische Abbildung des SiO_2 -Trägermaterials (links) und Pulverdiffraktogramm des SiO_2 -Trägermaterials (rechts).

Beschreibung der Synthese im kg-Maßstab

Für die im ersten Schritt vorgenommene Mn-Imprägnierung wurden 1.300 g des zuvor bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h getrockneten SiO_2 -Trägermaterials verwendet (fotographische Aufnahme des SiO_2 -Materials siehe Abbildung 3 a)). Um die notwendige Menge an Katalysator mit dem vorhandenen Equipment herzustellen, wurden sechs gleiche Imprägnierungsschritte durchgeführt. Die für die Imprägnierung benötigte Mn-Lösung ($43,75 \text{ g/l}$) wurde durch Lösen von $30,33 \text{ g Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

in 693 ml entionisiertem Wasser (1 l Rundkolben) hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 216,7 g SiO_2 -Träger gegeben und anschließend im Ultraschallbad für 5 min entgast. Eine weitere Entgasung erfolgte am Rotationsverdampfer bei einem Druck von 35 mbar für 15 min bei Raumtemperatur. Danach wurde das H_2O bei gleichem Druck jedoch bei 50 °C (130 Umdrehungen/min) entfernt. Um einen möglichst hohen Grad der Trocknung zu erreichen, wurde der Druck, nachdem das überstehende H_2O entfernt war, auf 15 mbar eingestellt und 45 min bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 Umdrehung/min behandelt. Das erhaltene Produkt wurde in einer großen Schale (glasierte Keramik) bei einer Temperatur von 95 °C gelagert. Alle weiteren fünf Chargen wurden nach der beschriebenen Prozedur unter den gleichen Bedingungen und unter Verwendung der gleichen Mengen von Ausgangsstoffen hergestellt und zur späteren thermischen Behandlung auf zwei Schalen verteilt und bei 95 °C gelagert. Nach Abschluss der Mn-Imprägnierung wurde das auf dem SiO_2 -Träger aufgebraute Mn-Nitrat unter Verwendung des in Abbildung 2 (a) dargestellten Temperaturprogramm (10 h bei 130 °C, 7 h bei 140 °C, 3 h bei 150 °C und 14 h bei 130 °C) zu Mn-Oxid zersetzt. Die Ausbeute an Mn/ SiO_2 lag bei 1.359 g. Eine photographische Aufnahme des erhaltenen schwarz-grauen Materials ist in Abbildung 3 b) gezeigt.

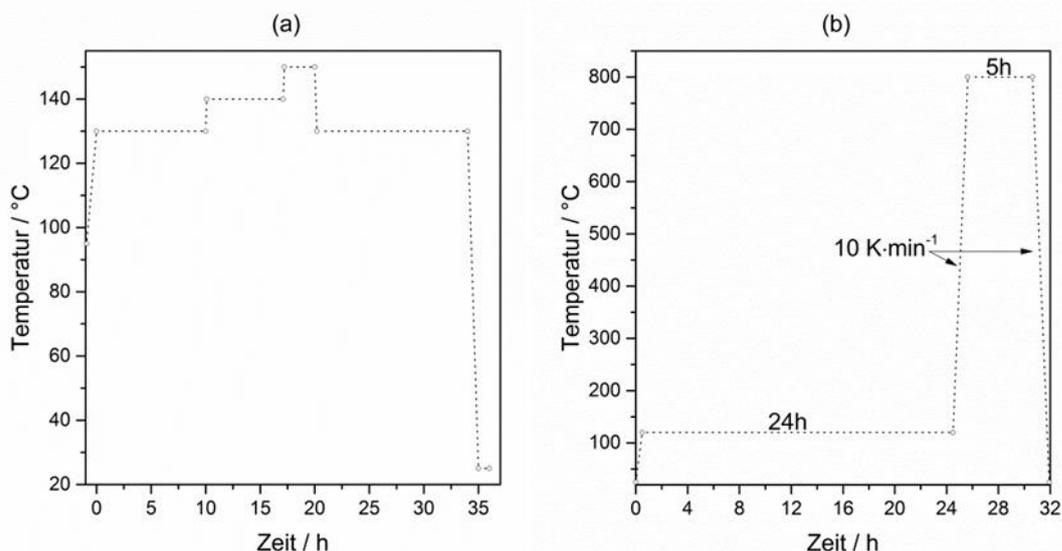


Abbildung 2: (a) Temperaturprogramm zur Zersetzung des Mn-Nitrats und (b) Temperaturprogramm zur Kalzinierung des Materials nach Na_2WO_4 -Imprägnierung.

Im zweiten Syntheseschritt, die Na_2WO_4 Imprägnierung, wurden wieder sechs Ansätze jeweils von 226,3 g Mn/ SiO_2 als Ausgangsmaterial verwendet. Die Na_2WO_4 -Imprägnierung wurde für jeden Ansatz nach dem folgenden Verfahren durchgeführt: 1) 11,92 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 693 ml entionisiertem H_2O gelöst, 2) zur Na-W-Lösung wurden 266,3 g Mn/ SiO_2 gegeben und am Rotationsverdampfer bei 35 mbar für 30 min bei Raumtemperatur entgast, 3) H_2O wurde bei 35 mbar und 50 °C (130 Umdrehungen/min) verdampft, nach Entfernung des Wasserüberschusses wurde der Druck auf 15 mbar reduziert und für 45 min das restliche H_2O entzogen (15 Umdrehungen/min), 4) die imprägnierten Pellets wurden in eine Korund-Schale überführt und bei 99 °C für 12 h vorgetrocknet. Zur Trocknung aller Einzel-Ansätze wurden diese gleichmäßig auf drei Korund-Schalen verteilt, die grauen Pellets (siehe Abbildung 3 c)) wurden nach dem in Abbildung 2 (b) dargestellten Temperaturprogramm kalzinieren. Das nach Abkühlen

auf Raumtemperatur hellbraune Material (Abbildung 3 d)) mit einer Gesamtausbeute von 1.394 g weist eine Schüttdichte von 0,74 g/ml auf.



Abbildung 3: Fotografische Aufnahmen von a) getrocknetem SiO_2 -Trägermaterial, b) Mn/SiO_2 nach der Nitratzersetzung, c) dem getrockneten ($T = 99 \text{ }^\circ\text{C}$) $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn/SiO}_2$ und d) dem kalzinierten $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn/SiO}_2$.

Zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese des $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn/SiO}_2$ Katalysators im kg-Maßstab wurden Röntgenbeugungsexperimente an den erhaltenen Pellets, sowie an den zerkleinerten Pellets in Form eines Pulvers vorgenommen und mit vorhandenen Daten der Katalysatoren aus dem Labormaßstab verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Vergleich der Katalysatoren zeigt, dass die gleichen Kristallphasen, notwendig für die OCM-Reaktion, ausgebildet wurden (siehe Abbildung 4 (a)). Weiterhin konnte kein wesentlicher Unterschied bei der Untersuchung der kompletten Pellets im Vergleich zu den zerkleinerten Pellets festgestellt werden. In Abbildung 4 (b) ist der Nachweis der Kristallphasen von Na_2WO_4 , $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ und SiO_2 (α -Christobalit) im Bereich von $26 - 34^\circ 2\theta$ mit den entsprechenden Referenzen aus der ICSD Kristalldatenbank an dem im kg-Maßstab hergestellten $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn/SiO}_2$ Katalysators dargestellt. Da die Messung von Pellets zur Reflexverbreiterung der einzelnen Kristallflächen und zu geringen Intensitäten führte, wurden zur besseren Einordnung der Ergebnisse die Kristallitgröße von Na_2WO_4 an den (111)-, (022)- und (113)-Netzebenen berechnet und als arithmetisches Mittel verglichen. Der im Labormaßstab auf pulverförmigem SiO_2 hergestellte Katalysator wies eine mittlere Na_2WO_4 Kristallitgröße von 41 nm auf. Für den im kg-Maßstab hergestellte Pelletkatalysator konnte eine mittlere Kristallitgröße von 39 nm berechnet werden.

Die ermittelte Abweichung von 2 nm liegt im Fehlerbereich der zur Berechnung genutzten Methode (Verwendung der Scherrer-Gleichung).

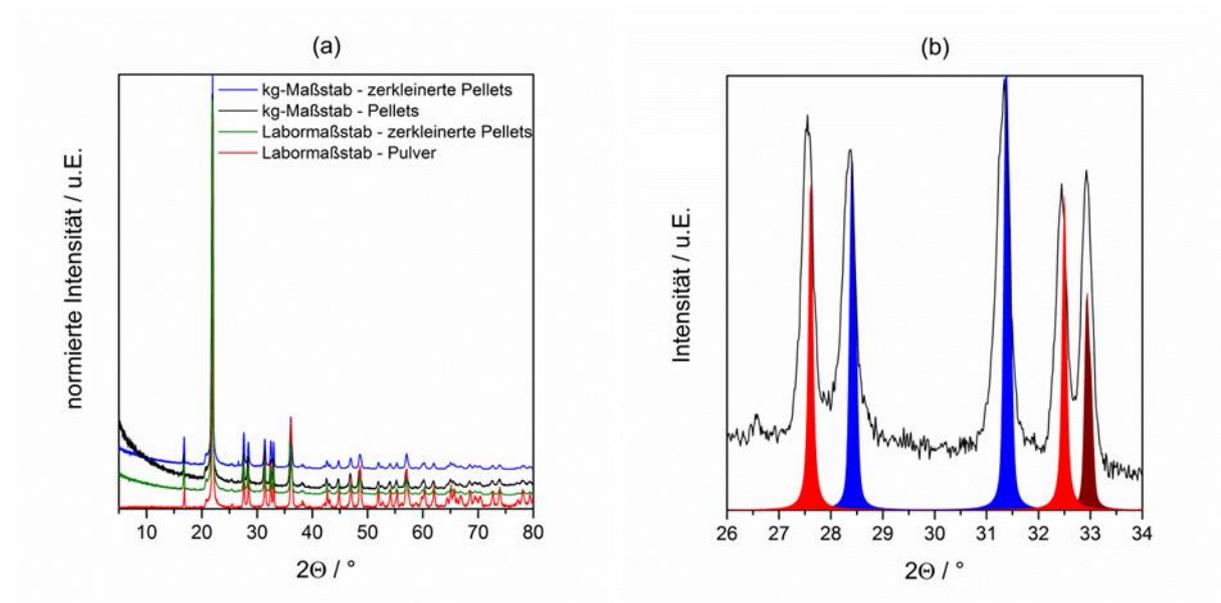


Abbildung 4: Vergleichende Darstellung der Röntgenbeugungsmuster von Katalysatoren hergestellt im Labormaßstab mit denen im aus der Aufskalierung (kg-Maßstab) (a) und Phasenanalyse des aufskalierten Katalysators im Bereich zwischen 26 - 34° 2Theta: in rot Na_2WO_4 (ICSD # 2240656), in blau SiO_2 (α -Christobalit, ICSD #009327) und in braun $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (ICSD #009091).

AP 2: Konstruktion und Bau des Demonstrators (Beteiligte FSt. 1, 3)

▪ Durchgeführte Arbeiten

Mit Hilfe der Reaktionskinetik konnten die Reaktionszonen, also das Katalysatorbett des OCM-Reaktors ausgelegt und durch Variation der Betriebsbedingungen die grundlegende Geometrie entwickelt und optimiert werden. Der OCM-Reaktor wurde als Horden-Reaktor mit 4 Etagen geplant und thermisch isoliert, sodass die Prozessführung innerhalb einer Horde als adiabot angenommen werden kann. Abbildung 5 zeigt eine einzelne Etage des OCM-Reaktors.

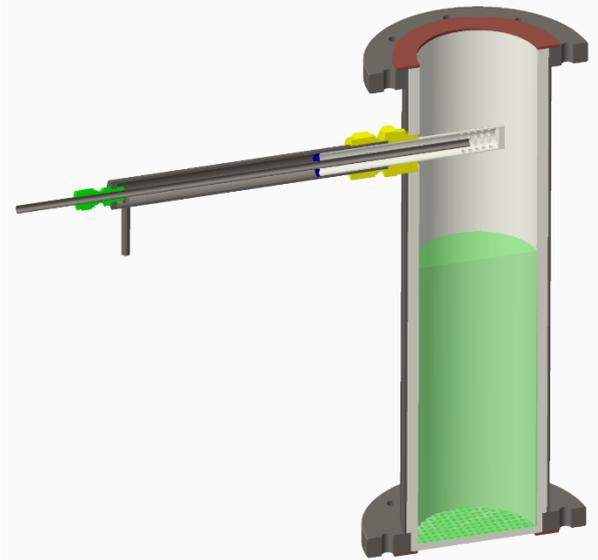


Abbildung 5: Konzeptioneller Aufbau eines einzelnen Reaktorsegments mit Kühllanze - Schnittdarstellung. (blau = am Innenrohr fixierte Lochscheibe, grün = Klemmringverschraubung, gelb = Klemmringverschraubung).

Der Kerngedanke des neuartigen Reaktorkonzeptes ist die Kombination aus (gestufter) Eduktgaszufuhr und Kühlung mittels einer Lanze, welche vor jeder der insgesamt vier Etagen installiert wird. Im Lanzen-Innenrohr strömt das zunächst flüssige Wasser in den vorderen Teil des Injektors. Am Außenrohr wird der Sauerstoffgasstrom unabhängig vom Wasserstrom geführt. Das flüssige Wasser wird durch den Temperaturanstieg stetig erwärmt und im Lanzenkopf schließlich verdampft. Der Wasserdampf vermischt sich mit dem Sauerstoff und tritt an den Öffnungen, welche sich am Kopf der Lanze befinden, aus. Durch die sukzessive Zugabe von O_2 werden hohe CH_4/O_2 -Verhältnisse in der Reaktionszone erreicht, wodurch ein hochselektiver Umsatz der Edukte zu den gewünschten C_2 -Kohlenwasserstoffen erreicht werden kann. Im finalen Konzept konnte eine hohe Selektivität zu C_2 -Kohlenwasserstoffen ($S(C_2) > 90\%$) bei ausreichend hohem CH_4 -Gesamtumsatz ($X(CH_4) > 10\%$) im Model erreicht werden. Die gute Performance und das Etagenkonzept führen zur Minimierung (durch hohe $S(C_2)$) und räumlichen Verteilung (Hordenkonzept) der freiwerdenden Wärme. Darüber hinaus konnte der technische Aufwand für die Reaktorkühlung durch den Verzicht auf eine aktive Kühlung über die Rohrwand (adiabate Fahrweise) erheblich verkleinert werden.

Im Rahmen der zweiten Projektphase wurde zunächst der oben beschriebene Reaktor als Kernelement des Demonstrators in enger Zusammenarbeit mit den Herstellern bzw. dem Anlagenbauer konstruiert. Die festgelegte Auslegungsgrundlage kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Reaktortyp: adiabater Hordenreaktor mit 4 Stufen und Edukteinspritzung
- $T_{\max} = 900 \text{ °C}$, $p_{\max} = 2 \text{ barü}$
- $V_{\text{CH}_4} = 5,00 \text{ m}_N^3/\text{h}$

Aufgrund der sehr hohen Prozesstemperatur musste für den Reaktor ein temperaturbeständiges Material (Nickelbasislegierung Alloy 800 HT) verwendet werden. Darüber hinaus war es erforderlich, trotz des geringen Prozessdrucks dem hohen Temperaturniveau entsprechend sehr dickwandige Rohre sowie Flanschverbindungen mit hoher Druckstufe zu wählen, um der nachlassenden Festigkeit des Materials bei hoher Temperatur Rechnung zu tragen. Durch den erhöhten Materialbedarf ergab sich ein Reaktorgewicht von ca. 200 kg. Aufgrund des damit verbundenen Platzbedarfs und der Anforderung eines praktikablen Reaktorwechsels bzw. Befüllung wurde der Reaktor in zwei Hauptsegmente mit jeweils 2 Etagen (Katalysatorschüttung) unterteilt.

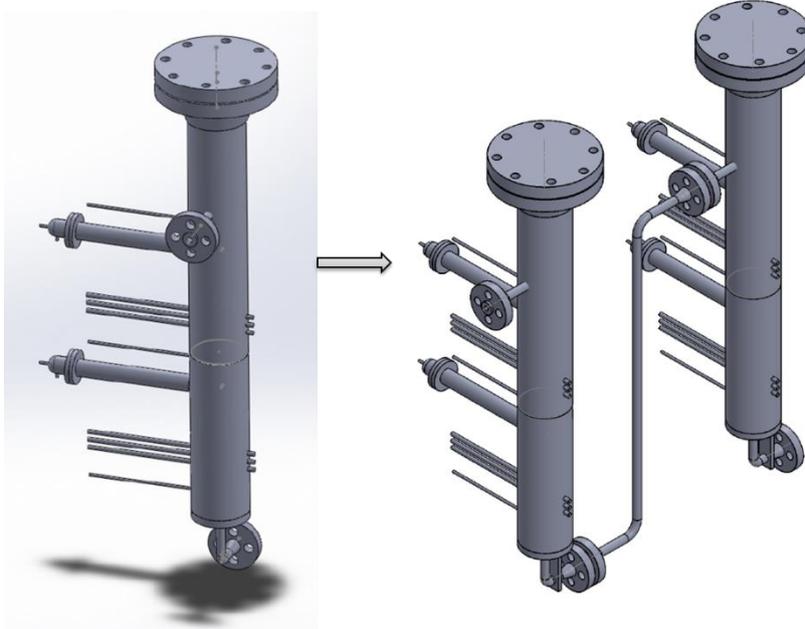


Abbildung 6: Einzelnes Hauptsegment (links) und komplette Baugruppe (rechts) des OCM-Reaktors

Über die Reaktoren als Kernelement der Anlage hinaus musste für die technische Umsetzung des Verfahrens die Gesamtanlage im Detail konzipiert und entwickelt werden. Basierend auf dem erarbeiteten Rul-Fließbild wurde die Peripherie der Anlage wie Eduktgasversorgung, Wasserdosierung, Analysestrecke und Produktgasstrecke konstruiert (Abbildung 7).

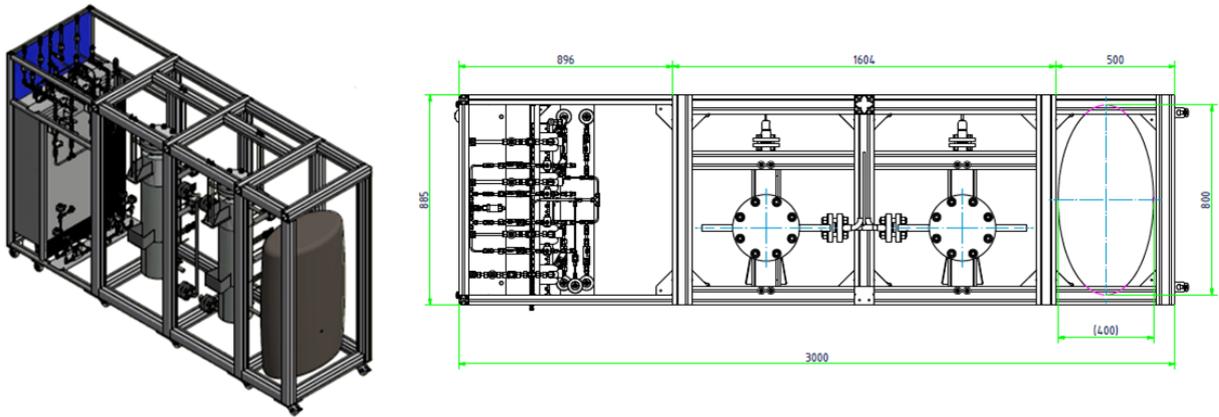


Abbildung 7: Konstruktion OCM-Demonstrator

Nach der Fertigstellung der Anlagenkonstruktion wurden die nötigen Komponenten beschafft und in die Anlage integriert.

Reaktoren

Trotz des hohen Gewichts und der erforderlichen Stärke der Dämmschicht musste ein Konzept für den praktikablen Ein- und Ausbau der Reaktoren entwickelt werden. Hierzu wurde die Reaktordämmung mehrschichtig ausgelegt, sodass der äußere Mantel abgenommen und die vorgesehenen Hebezapfen freigelegt werden konnten. Für das Anheben der Reaktoren wurde zudem ein Hochhubwagen der Reaktor geometrie entsprechend angepasst.

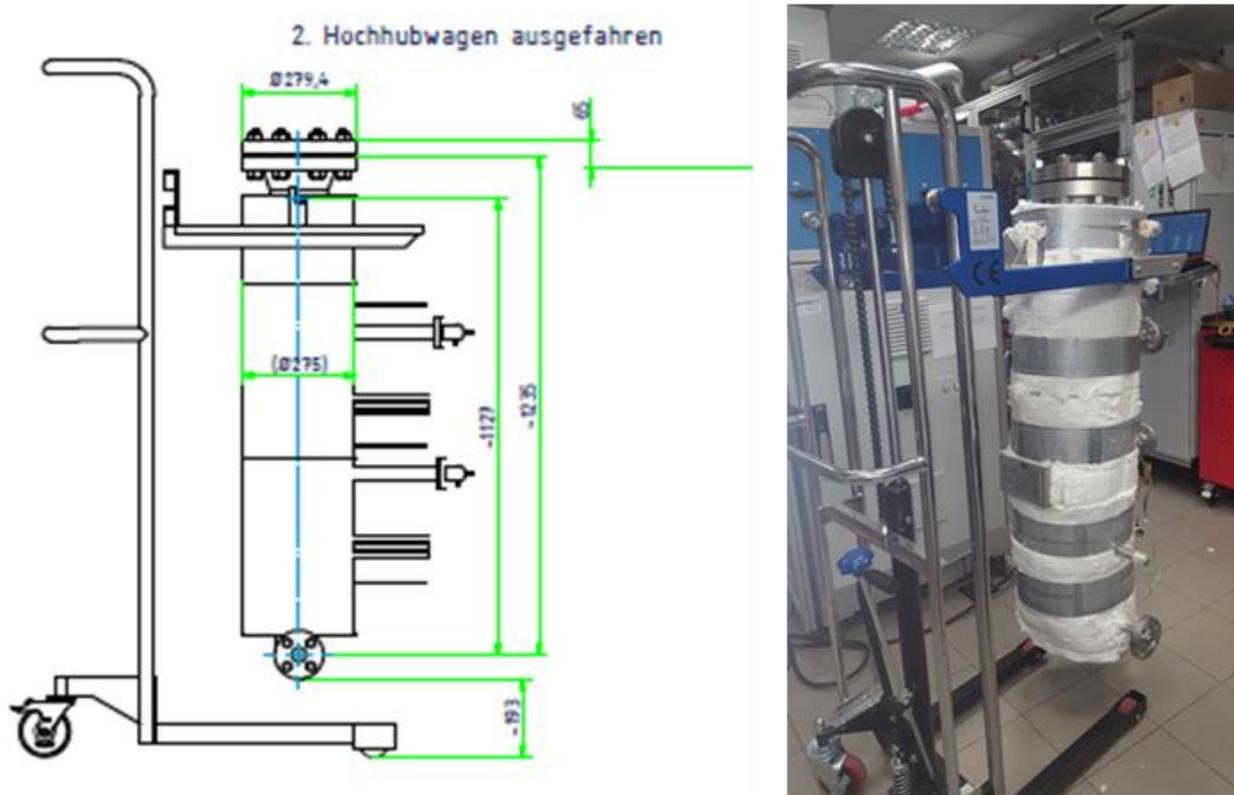


Abbildung 8: Hebe- bzw. Einbaukonzept der OCM-Reaktoren

Nachdem die Reaktoren in die Anlage gehoben wurden, konnte die Installation beider Reaktoren erfolgen. Zunächst wurden hierzu die Reaktoren an den Haltestäben freihängend installiert, sodass die spätere thermische Ausdehnung ohne mechanische Beanspruchung bzw. Beschädigung erfolgen kann. Weiterhin musste die Flanschverbindungen aufgrund des erforderlich hohen Anzugsmoments der Bolzen mit einem hydraulischen Spezialwerkzeug angezogen werden. Nach den mechanischen Arbeiten konnte zum Schluss die äußere Dämmschicht montiert werden.

In Abbildung 9 sind die fertig verkabelten sowie verrohrten Reaktoren zu sehen.



Abbildung 9: Installierte OCM- Reaktoren Vorderansicht (l.) und Rückansicht (r.)

Neben den beschriebenen Lanzen vor der jeweiligen Katalysatorschüttung (Horde) wurde für eine präzise Prozesskontrolle eine Vielzahl von Temperaturmessstellen und Möglichkeiten zur Probenahme in den Reaktor integriert. Die folgende Abbildung zeigt die eingeschobenen Thermoelemente sowie die keramischen Lanzen zur Dosierung von Wasserdampf und Sauerstoff.



Abbildung 10: Reaktor mit Einbauten (ohne Katalysator und keramischer Auskleidung)

Maßnahmen zur Inertisierung

Aufgrund der im Reaktor auftretenden Gasatmosphären kann es zu Kohlenstoffablagerungen und unerwünschten Wandreaktionen kommen. In Verbindung mit Bestandteilen der Metalllegierung können Metallcarbide entstehen, die leicht abgetragen werden und über lange Zeiträume irreversible Schädigungen der metallischen Reaktorkomponenten hervorrufen können (sog. metal dusting). Insbesondere nickelhaltige Stähle können bei Temperaturen ab 800 °C zu einer unerwünschten Reaktion von Methan mit Wasser zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff am Nickelkontakt führen und auch die partielle Oxidation von Methan fördern. In CO-reicher Umgebung stellt die Metallkorrosion generell ein besonderes Problem dar. Korrosion und Blindreaktionen können durch Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche metallischer Legierungen entgegengewirkt werden, jedoch ist diese instabil.

Für einen erfolgreichen Betrieb ist es notwendig diese Blindreaktionen an dem nickelhaltigen, temperaturfesten Stahl zu minimieren.

Das Inertisierungskonzept wurde durch zwei Maßnahmen umgesetzt. Zum einen wurde die verfahrenstechnische Auslegung der heißen Bauteile auf kurze Verweilzeiten und minimale Kontaktflächen u.a. durch kleine Rohrdurchmesser fokussiert. Zum anderen wurden für die beiden Hauptsegmente und die Kühllanzen keramische Auskleidungen (Al_2O_3 -Matrix) verwendet und die heiße Verbindungsleitung mit einer SiO_2 -Beschichtung versehen. Die keramische Auskleidung besitzt neben den verschiedenen Öffnungen für die Lanze und den Thermoelementen einen Boden mit einer Maschenweite von < 3 mm zur Aufnahme des Katalysators.

Weiterhin musste die thermische Ausdehnung der Reaktoren bei der Konstruktion der Körbe berücksichtigt werden. Die Körbe liegen mit dem Boden auf einer Schweißnaht im untersten Teil des Reaktorrohres auf. Das zweite obere Keramiksegment wird anschließend auf den oberen Rand des unteren Korbs gestellt. Die Reaktorrohre werden im oberen Teil fixiert und können sich durch die Erwärmung nach unten ausdehnen. Die Ausdehnung der Reaktorwand ist über die Achse nicht gleichverteilt, sondern nimmt in Abhängigkeit des Abstandes zum oberen fixierten Punkt (Aufhängung) zu. Da die Körbe auf dem Reaktorboden stehen, würde es axial zu einer relativen Verschiebung der Einbauten wie Lanzen und Thermoelemente kommen. Dadurch würden die Einbauten den Korb anheben (bzw. das Absinken entsprechend der Reaktordehnung verhindern), wodurch ein Spalt zwischen dem oberen und unteren Korb entsteht. Die entstehende Lücke würde dazu führen, dass der Hauptgasstrom nicht oder nur teilweise in die untere Katalysatorschüttung / Keramikkorb gelangt. Die maximale Ausdehnung ($T = 900 \text{ °C}$) wurde auf ca. 1,2 cm geschätzt, sodass die vorgesehenen Aussparungen im Korb mit entsprechenden Langlöchern ausgeführt wurden.

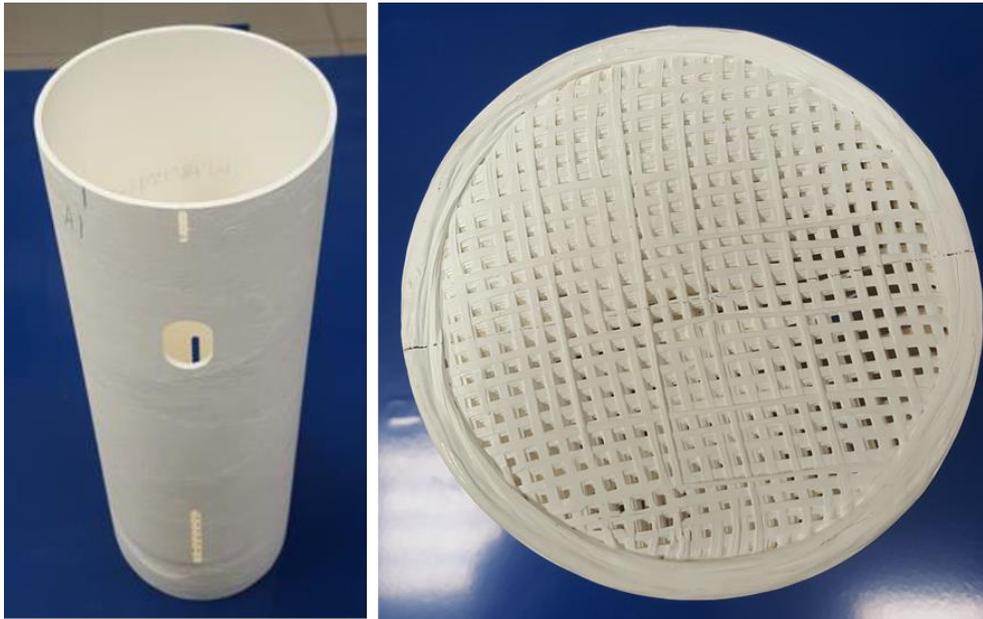


Abbildung 11: Korb aus Keramik zur Aufnahme des Katalysators und Minimierung der Kontaktfläche zur Reaktorstahlwand

Für die Inertisierung der Verbindungsleitung zwischen den Reaktoren musste aufgrund der nicht zugänglichen Geometrie auf eine keramische Auskleidung verzichtet werden. Stattdessen wurde die Leitung inklusive der Verbindungsflansche mit einer temperaturbeständigen Siliziumdioxidschicht überzogen.

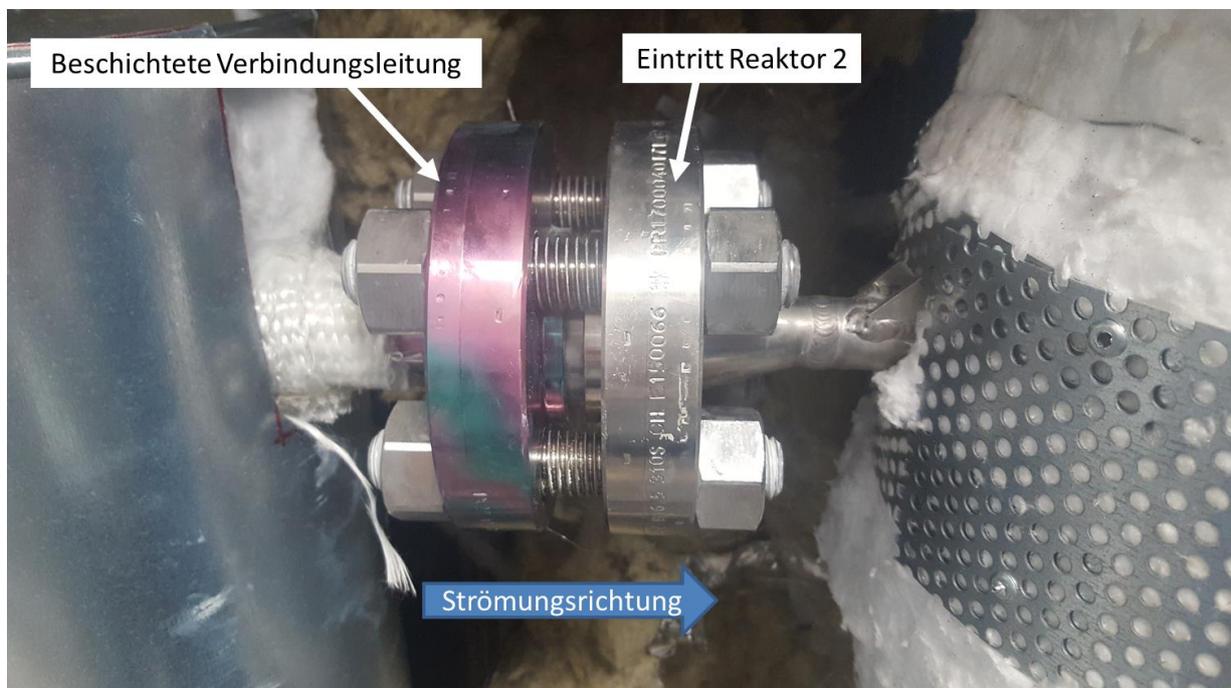


Abbildung 12: Mit SiO_2 beschichtete Verbindungsleitung

In der Anlage wurden alle Komponenten wie Reaktoren, Wärmeübertrager und Kondensatbehälter in das speziell angefertigte Gestell integriert. Darüber hinaus wurden die Gasdosierstrecke, Analysestrecken und Produktgasstrecke bestehend aus Filtern, Rückschlagventilen, MFC's, Druck- und Gassensoren und eine Vielzahl an Schalt- und Umschaltventile eingebaut. Insbesondere die komplexe Analysestrecke erlaubt eine flexible Beprobung des Reaktorsystems, sodass vor und nach jeder Horde eine Kaltgas- aber auch Heißgasanalyse ermöglicht wird.



Abbildung 13: Beheizte Analysestrecke mit Umschaltventilen des OCM-Demonstrators

Weiterhin wurde die Anlage an die Medien- und Stromversorgung sowie an das Abluftsystem angeschlossen. In Abbildung 14 wird die aufgebaute und angeschlossene Anlage gezeigt.



Abbildung 14: OCM-Demonstrator zur Erzeugung höherer Kohlenwasserstoff aus Biomethan

AP 3: Inbetriebnahme des Demonstrators und Testversuche im Technikum (Beteiligte FSt. 1, 2, 3)

Nach dem vollständigen Aufbau der Anlage erfolgte die Inbetriebnahme. Hierzu musste zunächst die Bedienoberfläche bzw. die Steuerungssoftware für die Anlage entwickelt werden. Aufgrund der Komplexität der Anlage musste die Bediensoftware in mehrere Kategorien unterteilt werden. Bei Programmstart wird der Gesamtprozess mit den wichtigsten Messwerten und Vorgabewerten angezeigt. Die Registerkarte „Gesamtprozess“ stellt das vereinfachte verfahrenstechnische Fließbild der Anlage dar. Dazu sind alle verfügbaren Messstellen (z. B. Temperatur, Druck, Durchfluss) und schaltbaren Elemente (z. B. MFC's, Ventile und Heizungen) dargestellt.

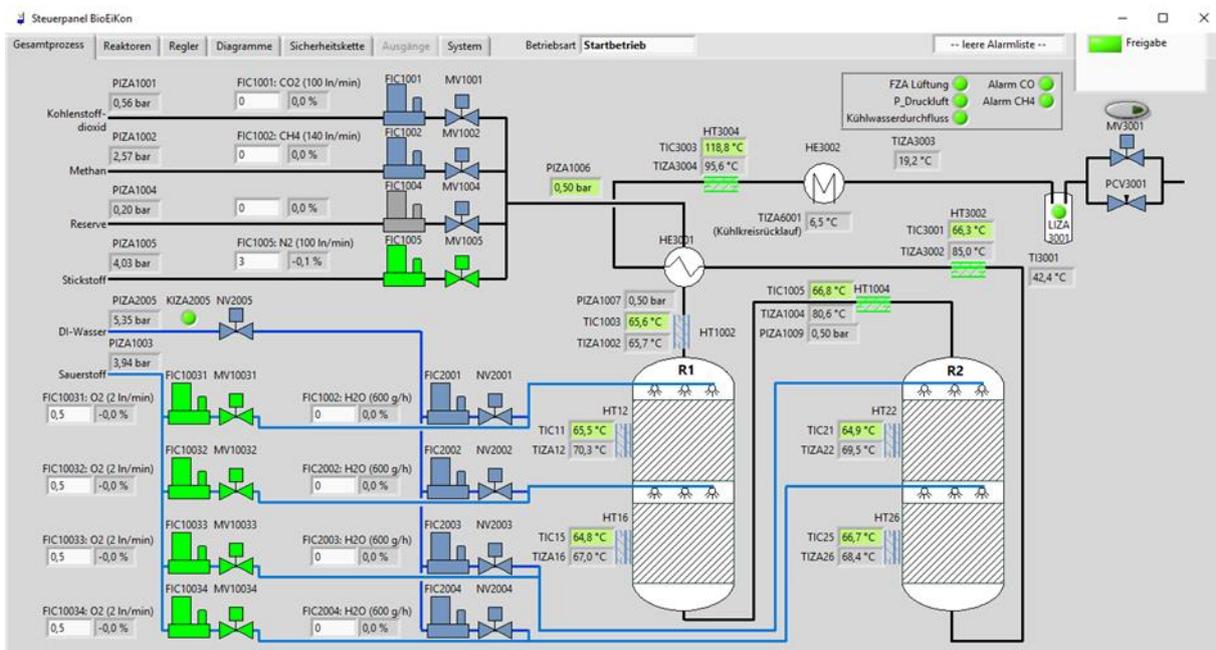


Abbildung 15: Registerkarte „Gesamtprozess“ der Steuerungssoftware für den OCM-Demonstrator

Über die Registerkarte „Gesamtprozess“ erfolgt die Bedienung der Hauptfunktionen der Anlage. Für die bessere Übersichtlichkeit werden prozess- und sicherheitsrelevante Ereignisse durch farbliche Markierung auf der Nutzeroberfläche hervorgehoben.

Weitere Registerkarten sind:

- Reaktoren (Übersicht aller T-Messstellen, Ansteuerung Analyse)
- Regler (Übersicht und Bearbeitung der Regler)
- Diagramme Sicherheitskette (grafische Ausgabe der Messwertverläufe)
- Ausgänge (manuelle Ansteuerung digitale und analoge Ausgänge)
- System (Übersicht Systemmeldungen, sonstige Einstellung)

In der Registerkarte „Reaktoren“ können die verschiedenen T-Messstellen eingesehen und die Probenahmestelle ausgewählt werden (Abbildung 16). Hierzu war es zudem erforderlich für den automatischen Betrieb eine Rezeptsteuerung zu hinterlegen, sodass die Anlage auch im unbeaufsichtigten Betrieb die Messstellen nach einer definierten Zeit und Reihenfolge durchschaltet.

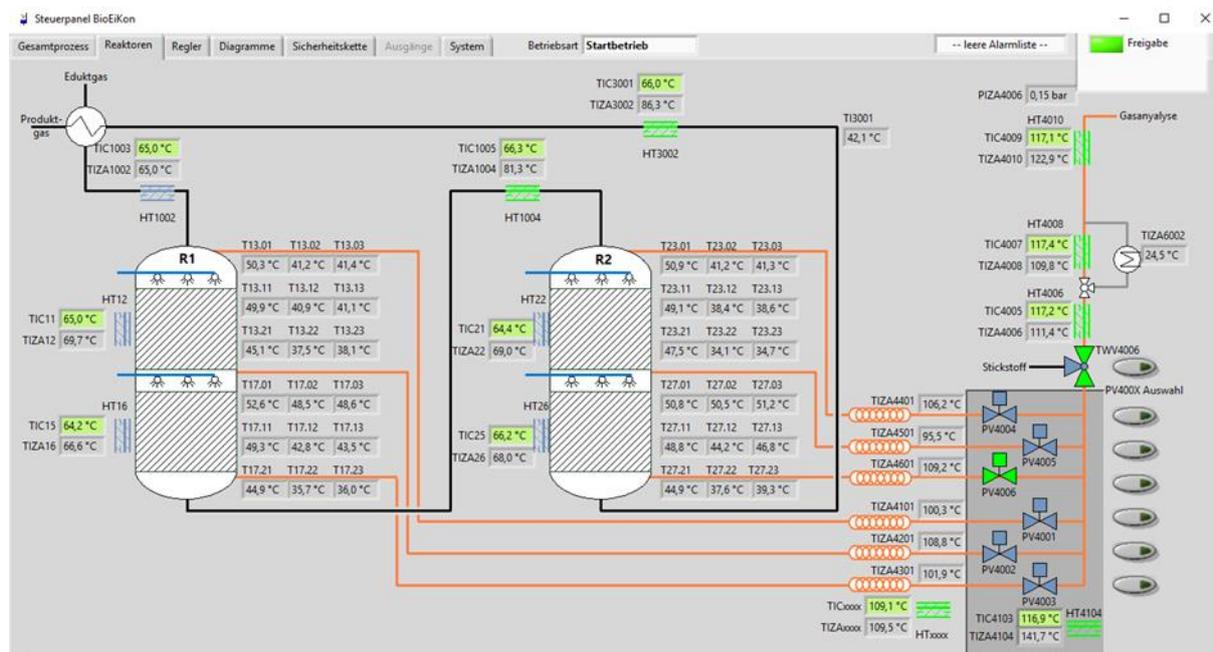


Abbildung 16: Registerkarte „Reaktoren“ der Steuerungssoftware für den OCM-Demonstrator

Durch die umfangreiche Steuerungssoftware war es möglich, die Anlage sicher und effizient zu bedienen und einen automatisierten Betrieb zu realisieren. Die darauffolgende Inbetriebnahme wurde in kalte und heiße Inbetriebnahme unterteilt.

Bei der kalten Inbetriebnahme wurden mit Intertgas (Stickstoff) grundlegende Funktionstest durchgeführt. Dazu gehören u. a. die Schaltung von Ventilen, Sensortests, Test des Regelkonzepts und die Funktionsüberprüfung der Sicherheitseinrichtungen wie Überströmventil oder die Schaltung der Sicherheitsrelais bei Erreichen eines definierten Grenzwerts. Weiterhin wurde die Anlage durch eine Stickstoffspülung mit Druck beaufschlagt und auf Dichtheit geprüft. Anhand der gewonnenen Daten konnten umfangreiche Checklisten für die Inbetriebnahme der Anlage erarbeitet werden. Weiterhin wurde der tolerierbare Druckverlust für den Dichtheitstest (Referenzwert) definiert.

Nach dem Abschluss der kalten Inbetriebnahme konnten weiterführende Anlagentests im heißen Zustand durchgeführt werden. Hierzu war es nötig, die Hochtemperaturbauteile entsprechend einer definierten Temperaturheizrate bis zur maximalen Temperatur zu erwärmen. Die Temperatur durfte mit einem Gradienten von nur 1 K/min gesteigert werden, um unzulässige thermische Spannungen im Material zu vermeiden. Die Zeit für die Anfahrprozedur lag damit bei ca. 15 Stunden. Ein wichtiger Bestandteil des Wärmemanagements war neben den leistungsstarken elektrischen Heizelementen, der Rekuperator (Plattenwärmeübertrager), welcher das heiße Produktgas auf ca. 200 °C abkühlt und das kalte Eduktgas entsprechend vorwärmt. Damit diese Wärmekopplung funktioniert, musste jedoch der Versuchsstand mit hohen Gasflüssen während der Heizphase zumindest bei hohen Prozesstemperaturen durchströmt werden. Die Aufheizung der Anlage konnte dadurch aufgrund der verfügbaren Menge und in Hinblick auf Kosteneffizienz nicht mit den üblich verwendeten Flaschengasen durchgeführt werden. Die Verwendung von ausreichend vorhandener und kostengünstiger Druckluft konnte ebenfalls nicht umgesetzt werden, da die Sauerstoffbeständigkeit einiger Bauteile, insbesondere der Flanschdichtungen bei hohen Temperaturen stark abnimmt. Aus den genannten Gründen musste als Austauschgas Erdgas aus dem öffentlichen Netz verwendet werden. Darüber hinaus

besitzt das Erdgas Eigenschaften ähnlich des Biomethans, sodass die Umschaltung von Erdgas auf Flaschenmethan ohne Regel- bzw. Prozessschwankungen erfolgen konnte. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das verwendete Erdgas weitgehend dem Zielprodukt des OCM-Verfahrens entspricht und daher gleichzeitig das Inertisierungskonzept getestet werden konnte. Vor den Versuchen wurde das Erdgas direkt aus der kalten Eduktgasleitung beprobt. Dabei konnte folgende Zusammensetzung festgestellt werden:

Tabelle 1: Erdgaszusammensetzung für den Betrieb des OCM-Demonstrators

Erdgaskomponente	Volumenanteil
Methan	96,0 %
Ethan	2,5 %
Propan	0,12 %
n-Butan	0,03 %
Rest (N ₂ ,CO _x)	1,35 %

Für den Einsatz des Erdgases als Ersatzmedium musste jedoch die Anlage mit einer Entschwefelungseinheit erweitert werden. Diese war nötig um das schwefelhaltige Odorierungsmittel (Katalysatorgift) zu entfernen. Auf dieser Grundlage konnte im Anschluss eine Anfahrprozedur entwickelt und erfolgreich umgesetzt werden.

Tabelle 2: Entwickelte Anfahrprozedur für die Inbetriebsetzung des OCM-Demonstrators

Schritt	Medien Hauptstrom	Medien Lanzen	T-Bereich	Dauer
1	Stickstoff (9 l/min)	N ₂ (gesamt 1 l/min)	Bis 300 °C	7 ½ h
2	Erdgas (stufenweise bis 60 l/min)	N ₂ (gesamt 4 l/min) H ₂ O (gesamt 1 kg/h)	300 bis 800 °C	7 h
3a	Erdgas 83,3 l/min (5 m ³ /h)	O ₂ (gesamt 4 l/min) H ₂ O (gesamt 1,2 kg/h)	Ab 800 °C	-
3b	Methan (5 m ³ /h)	O ₂ (gesamt 4 l/min) H ₂ O (gesamt 1,2 kg/h)	Ab 800 °C	-

Das Strömungsverhalten innerhalb der Körbe und an der Reaktorwand bzw. die Minimierung der Bypass-Strömungen durch die Öffnungen in den Keramikkörpern ist ein entscheidender Baustein für das Gelingen des Inertisierungskonzepts. Daher war es erforderlich, den Leerrohrtest möglichst anwendungsnah zu gestalten und die Körbe mit dem Katalysatormaterial zu befüllen. Damit die OCM während der Aufheizphase nicht einsetzt und damit das Leerrohrverhalten

beurteilt werden konnte, wurde der für die Reaktion benötigte Sauerstoff in den Lanzen mit Stickstoffs ersetzt.

Weiterhin zeigten die Simulationen, dass das eingespritzte kalte Eduktgas nicht vollständig homogen mit dem Hauptstrom vor Eintritt in den Katalysator vermischt wird (vgl. Schlussbericht Phase 1). Daher wurde zur Strömungsverteilung Raschigringe aus Quarzglas auf den Katalysator geschüttet.



Abbildung 17: Mit Katalysator befüllter Keramikkorb (l.) und in den Reaktor eingebauter Katalysator mit Raschig Ringen (r.)

Die Anlage wurde gemäß Tabelle 2 in Betrieb genommen und bis auf ca. 800 °C aufgeheizt (Stufe 2). Darüber hinaus wurden die Temperaturen bei ca. 700 °C gehalten, um die Stabilität der Anlage aber auch des Inertisierungskonzepts zu testen.

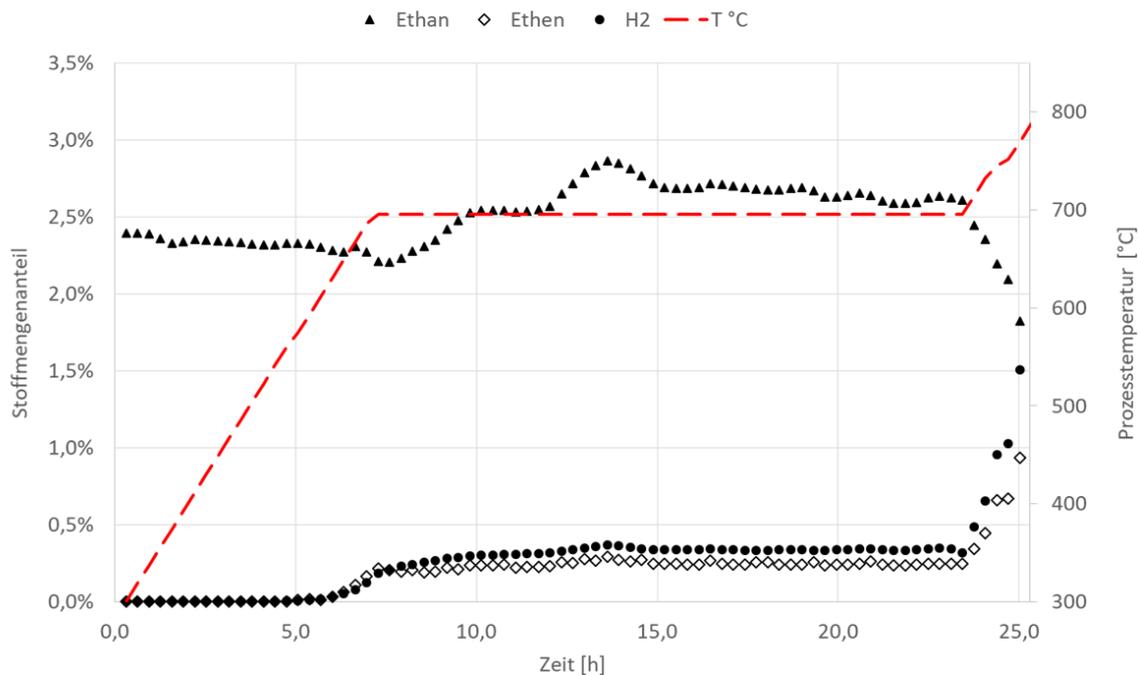
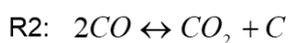
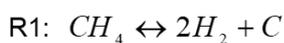


Abbildung 18: Konzentration der C_2 -Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff während der Aufheizphase (Betrieb mit Erdgas, Stickstoff und Wasserdampf)

Das verwendete Erdgas besteht neben der Hauptkomponente Methan aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Während der Aufheizphase lässt sich aus Abbildung 18 erkennen, dass ab Temperaturen von ca. 700 °C ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethen oder Propen gebildet werden. Die hohen Temperaturen führen zu typischen Crackreaktionen unter Abspaltung von Wasserstoff in der Gasphase. Ab einer Temperatur von mehr als 700 °C konnten daher keine C_{3+} -Kohlenwasserstoffe im Produktstrom nachgewiesen werden. Gleichzeitig blieb die Ethankonzentration (Zielprodukt OCM) auf diesem Temperaturniveau stabil bzw. stieg, vermutlich durch den Abbau der anderen Kohlenwasserstoffe, leicht an. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur auf mehr als 700 °C konnte die thermische Zersetzung des Ethans zu Ethen beobachtet werden. Durch das Inertisierungskonzept können die thermischen Reaktionen in der Gasphase nicht gänzlich verhindert werden. Für einen sicheren und stabilen Prozess ist es jedoch entscheidend, die Bildung von festem Kohlenstoff (Ruß) zu verhindern. Für die Entstehung von Ruß können drei Hauptreaktionspfade verantwortlich sein:



Im Anfahrprozess konnte keine signifikante Änderung der Methankonzentration (vgl. R1) beobachtet werden. Weder das Verhältnis aus H_2 und ungesättigten C_{2+} -Kohlenwasserstoffen bzw. abgebauten gesättigten Kohlenwasserstoffen noch der stabile Verlauf der CO_x -Konzentration (Abbildung 19) und die Kohlenstoffbilanz weisen auf eine Rußbildung zumindest im technisch relevanten Bereich hin.

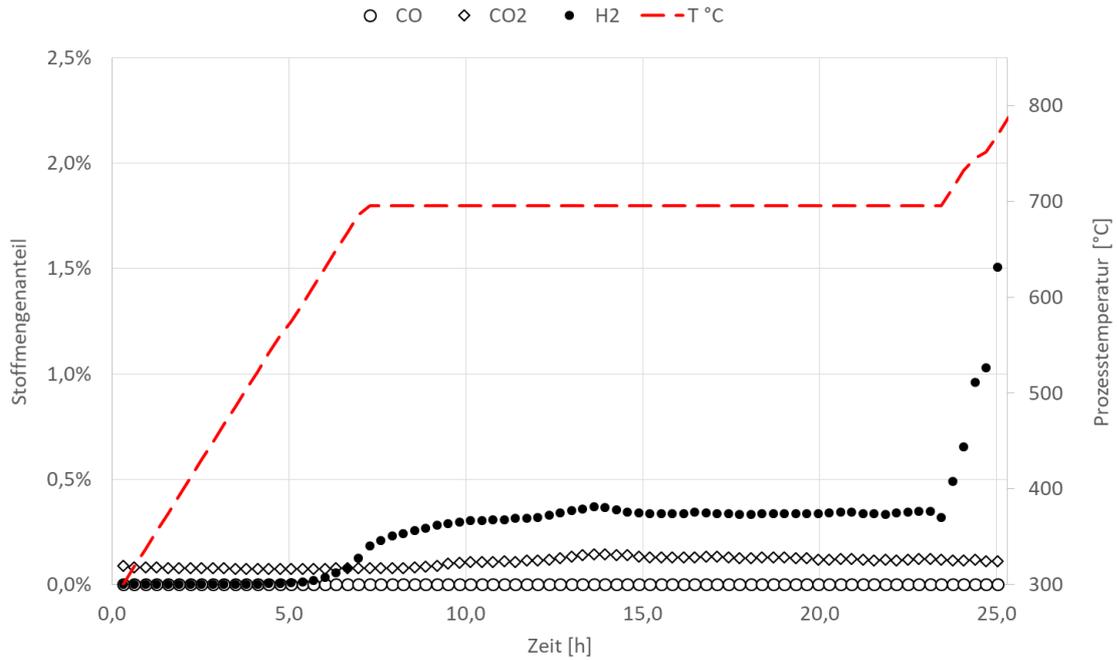


Abbildung 19: Konzentrationsverlauf CO_x und H_2 während der Anfahrprozedur

Anhand der Messdaten konnte gezeigt werden, dass das neuartige Konzept zur Inertisierung planmäßig funktioniert und die Anlage auch bei dauerhaft hohen Temperaturen stabil betrieben werden kann. Auch die Einspritzung von Wasser zur Kühlung der Reaktionszonen funktionierte fehlerfrei (Abbildung 20).

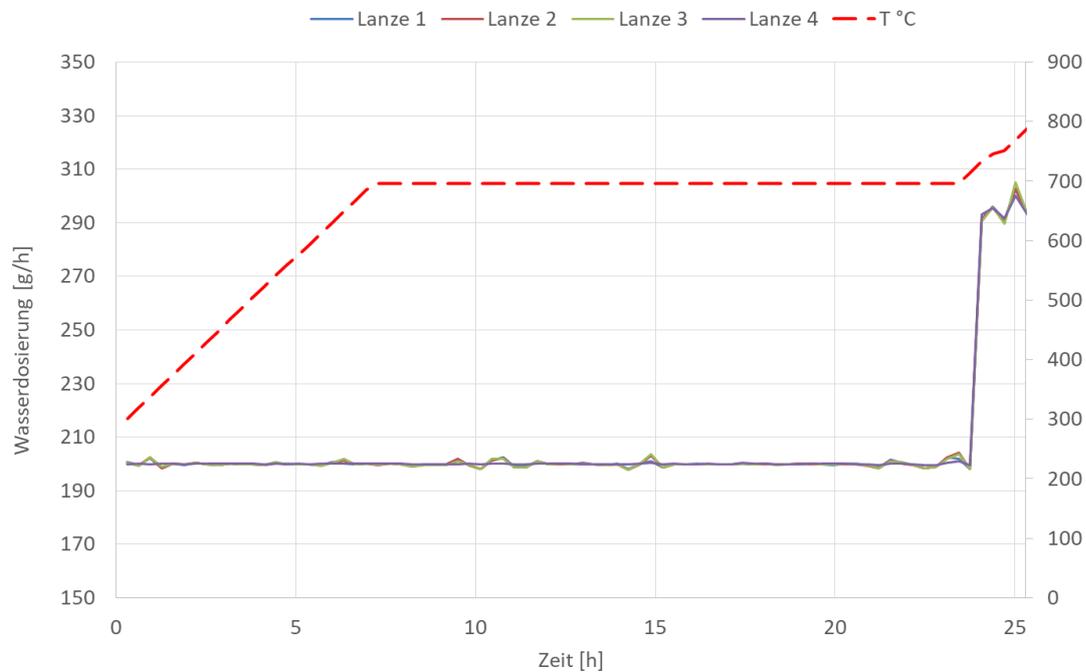


Abbildung 20: Wasserdurchfluss der einzelnen Lanzen während der Aufheizphase

Nach der Aufheizphase bei ca. 800 °C wurde der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt. Außerdem wurde das Erdgas auf Flaschenmethan (simuliertes Biomethan) umgeschaltet und der Durchfluss gemäß der Auslegung auf 5 m³/h Methan gesteigert.

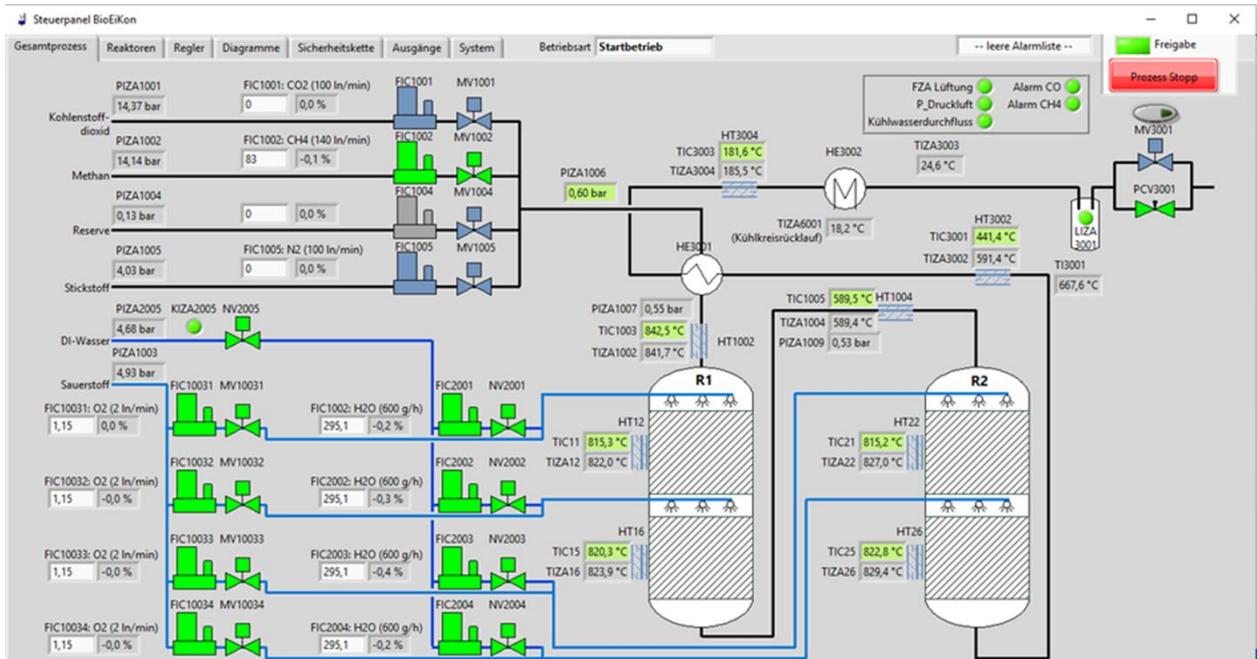


Abbildung 21: Screenshot der Bedienoberfläche des OCM-Demonstrators beim Betriebspunkt

Nachdem der Betriebspunkt gemäß dem Auslegungspunkt angefahren wurde, kam es nach kurzer Zeit zum Druckanstieg in der Anlage. Trotz konstanter Gasflüsse und Gegensteuern des Druckregelventils setzte sich der Anstieg des Systemdrucks weiter fort (Abbildung 22).

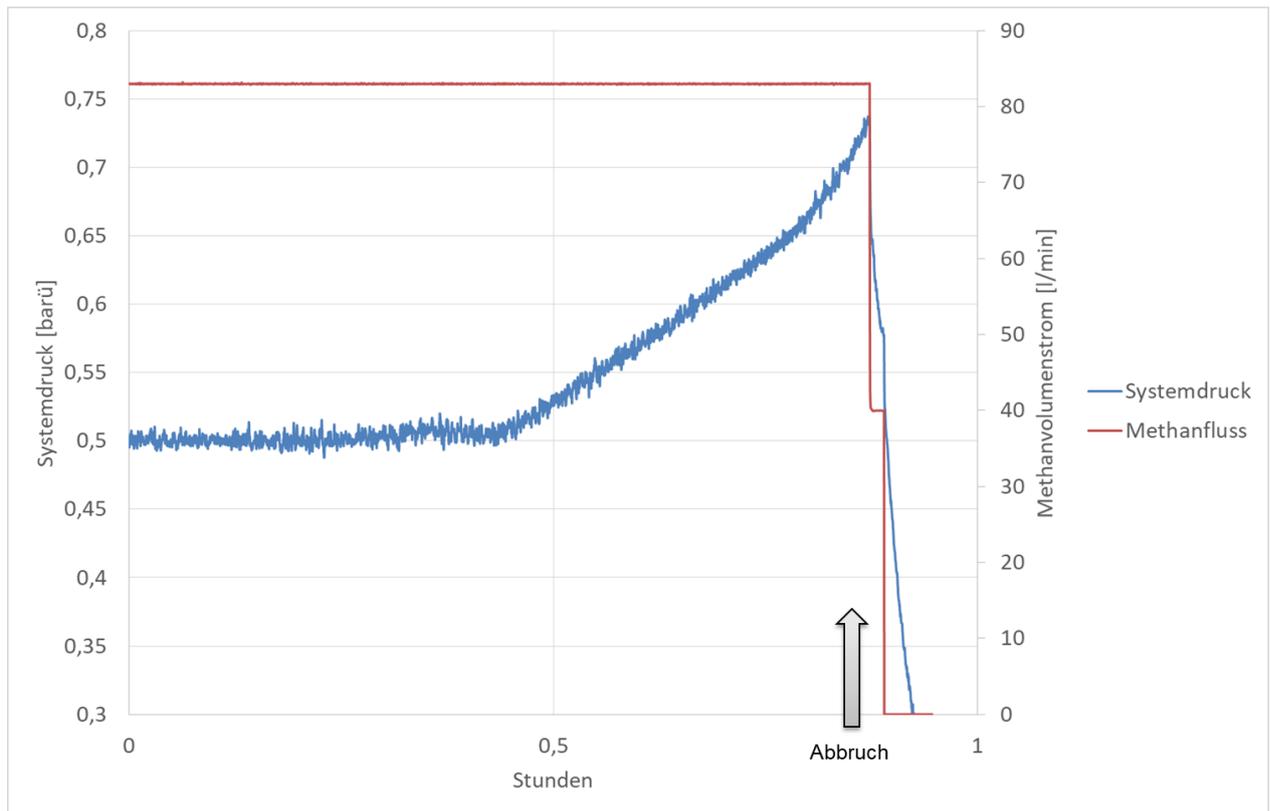


Abbildung 22: Systemdruck und Methandurchfluss am Auslegungspunkt des OCM-Demonstrators

Nachdem der Druck kontinuierlich anstieg und den akzeptablen Bereich verließ, musste der Versuch abgebrochen werden, bevor die dafür vorgesehenen Überdrucksicherheitsvorrichtungen aktiviert werden würden. Während des Zeitfensters in dem der Prozess exakt wie geplant verlief, wurde die Zusammensetzung des Produktgases messtechnisch erfasst. Die Stoffmengenanteile der C₂-Kohlenwasserstoffe (Zielprodukte) und der CO_x-Komponenten werden in folgender Abbildung dargestellt.

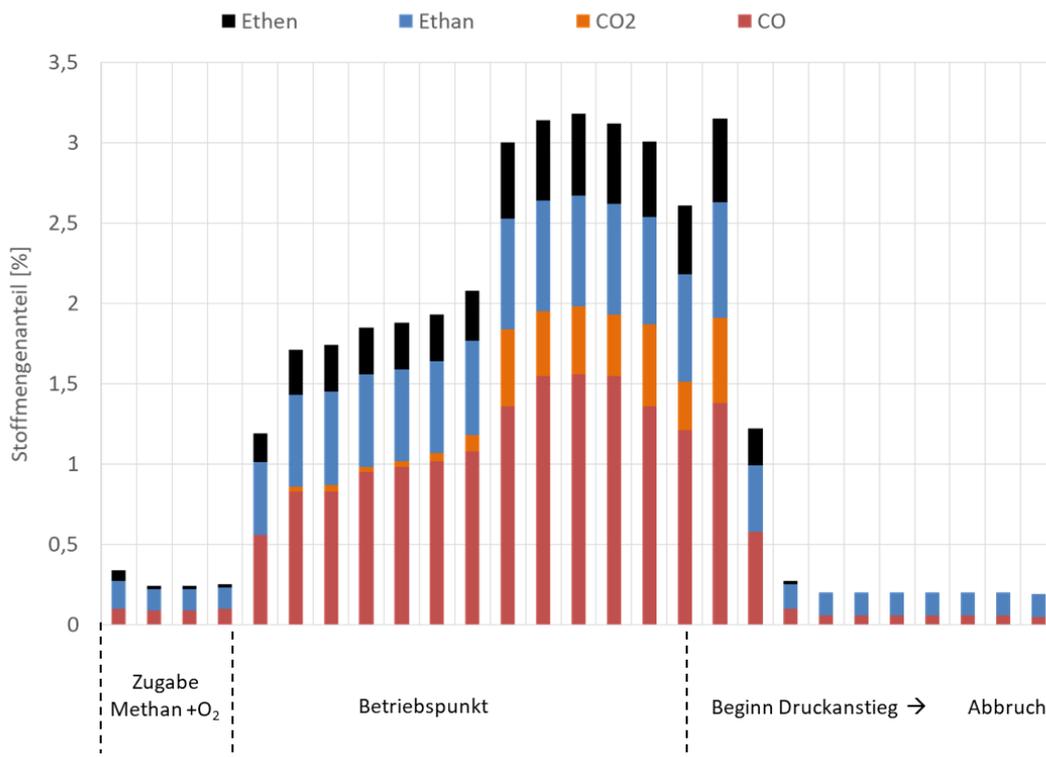


Abbildung 23: Konzentration Ethan, Ethen und CO_x im Produktstrom des OCM-Demonstrators (Auslegungspunkt)

Durch die Zugabe von Sauerstoff konnte nach kurzer Zeit ein Anstieg der C_2 -Kohlenwasserstoff und der CO-Konzentration gemessen werden. Die Selektivität gegenüber dem Zielprodukt lag in diesen Zeitfenster bei ca. 50 %. Das OCM- Verfahren wird im kinetisch limitierten Bereich betrieben, sodass Abweichungen in der Verweilzeit ein verändertes Produktspektrum nach sich ziehen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass schon während des Betriebspunktes die Verweilzeit des Gases in der heißen Reaktionszone erhöht war, da der Druckerhöhung aufgrund des hohen Anlagenvolumens und der entgegenwirkenden Druckreglung verzögert eintritt. Während des regulären Betriebs stieg der Umsatz zunächst weiter an. Nachdem der Regelbereich verlassen wurde und damit der Systemdruck anstieg, nahm der Umsatz schlagartig ab, bis schließlich der Versuch abgebrochen werden musste.

Im nächsten Schritt mussten zunächst die Reaktorrohre von innen inspiziert werden. Dazu war es nötig, den Katalysator und alle weiteren Einbauten auszubauen. Im Inneren der Reaktoren konnten keine Verunreinigungen, die eine Verblockung der Gasstrecke verursacht haben, festgestellt werden. Auch auf dem Katalysatormaterial konnten keine Verunreinigungen und sonstige Beschädigungen festgestellt werden (Abbildung 24).



Abbildung 24: Katalysator nach dem Einsatz im OCM-Demonstrator

Das Katalysatormaterial wurde nach dem Ausbau an FSt. 3 geschickt und untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass der Katalysator auch nach dem Einsatz im Demonstrator vollständig funktionsfähig war. (siehe Ausführungen zu AP 6).

Zwischenzeitlich wurde versucht die Ursache für den Druckanstieg bzw. die Verblockung der Gasstrecke festzustellen. Hierfür wurden entlang der Gasstrecke systematisch alle Bauteile wie Filter, Rohrleitung und Ventile auf Verunreinigung untersucht, sodass der Bereich der Verblockung auf den Bereich zwischen Reaktor 2 bis zum Hochtemperatur-Wärmeübertrager eingegrenzt werden konnte. Durch die immer noch sehr hohen Temperaturen in diesem Segment konnte die Bildung und Verstopfung des Raumes zwischen den Platten mit festen Kohlenstoff im Wärmeübertrager nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Um möglichen festen Kohlenstoff im Plattenwärmeübertrager beseitigen zu können, wurde dieser mit einer zusätzlichen elektrischen Heizung versehen, bis auf 600 °C aufgeheizt und mit 1 l/min reinem Sauerstoff durchspült. Das austretende Gas wurde dabei sekundlich beprobt. Kurzzeitig konnte dabei Kohlenstoffmonoxid im austretenden Gasstrom festgestellt werden (Produkt bei der Oxidation von Kohlenstoff). Die daraus berechnete Rußmenge betrug jedoch nur ca. 1 mg und sollte damit nicht die Ursache für den starken Druckanstieg sein. Die Bildung von Ruß konnte demnach ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass durch die Erhöhung des Methanvolumenstroms von 60 auf 83,3 l/min sonstige Verunreinigung / Partikel wie Metallspäne aus der Montage (Sichtkontrolle auf Reinheit ist vor Inbetriebnahme erfolgt, bedingt durch komplexe verschweißte Bauteile aus externer Fertigung konnten jedoch viele Bereiche nicht eingesehen werden) oder Katalysatorstaub gelockert und im Gasstrom mitgerissen wurden.

Die verbauten Komponenten im betroffenen Bereich sind auf Grund der hohen Temperaturen verschweißst. Für die weitere Suche bzw. Fehlerbehebung hätten die Bauteile aus der Anlage geschnitten, gereinigt und im Anschluss neu verschweißst werden müssen. Zusammen mit der Verzögerung durch ein beschädigtes Bauteil (siehe Begründung kostenneutrale Verlängerung) in der Gasversorgung und den damit verbundenen hohen Arbeits- und Zeitaufwand konnten die erforderlichen Arbeiten im Rahmen des Vorhabens nicht fortgeführt werden.

Insgesamt konnte der Aufbau und die Inbetriebnahme der komplexen und technisch sehr anspruchsvollen Demonstratoranlage erfolgreich umgesetzt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das Verfahren der oxidativen Kopplung von Methan in Verbund mit dem innovativen Reaktorkonzept und dem neuartigen Katalysator prinzipiell funktionieren kann.

Weiterhin kann auf den umfangreichen Erkenntnissen sowie der gesammelten Betriebserfahrungen weiter aufgebaut werden, um das vielversprechende OCM-Verfahren mittels des gewählten Reaktorkonzepts in einem stabilen Prozess weiter zu verbessern und umzusetzen.

AP 4: Validierung der mathematischen Modelle (aus AP 9, Phase 1) mit den Ergebnissen aus AP3 (Beteiligte FSt. 1, 3)

Durch den Testbetrieb des entwickelten OCM-Demonstrators konnte gezeigt werden, dass die vorhergesagten Produktspezies trotz des hohen Skalierungsfaktors (ca. 1000) qualitativ mit dem Produktspektrum aus der Simulation übereinstimmen. Zusätzlich kann die oxidative Kopplung von Methan nur in einem sehr engen Prozessfenster funktionieren. Dieses Prozessfenster konnte durch die Modelle eruiert und durch die Tests auch trotz einer völlig anderen Reaktorgeometrie bestätigt werden. Aufgrund des kurzen Zeitfensters im Testbetrieb am Auslegungspunkt konnten nicht genug Daten gesammelt werden, um die Modelle im Detail bzw. quantitativ zu validieren. Jedoch konnte die qualitative Korrelation zwischen den Prozessvariablen und den reaktionstechnischen Abläufen in der Reaktionszone bereits durch die erhaltenen Messdaten bestätigt werden.

AP 5: Langzeitversuche mit dem Demonstrator mit Biogas (Beteiligte FSt. 1, 3)

Der Demonstrator wurde insgesamt mehrere 100 Stunden in unterschiedlichen Zyklen und Lastbetrieben bei unterschiedlichen Gaszusammensetzung, Temperaturen und Drücken insbesondere bei der Anfahrprozedur und bei dessen Entwicklung betrieben. Trotz der sehr variablen Prozessbedingungen und der damit hohen Beanspruchung funktionierte das entwickelte System fast über den gesamten Zeitraum stabil und zuverlässig. Die Messdaten am eigentlichen Auslegungspunkt reichten aufgrund der beschriebenen Problematik bzgl. des steigenden Druckverlustes nicht aus, um die Langzeitstabilität des Systems im Betriebspunkt charakterisieren zu können.

AP 6: Physikalisch / chemische Charakterisierung der Katalysatoren vor-und nach dem Einsatz im Demonstrator, Begleitende Katalysatorbewertung (Beteiligte FSt. 1, 2, 3)

Die Charakterisierung der gebrauchten $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren auf deren prinzipiellen Eignung bei Maßstabsvergrößerung wurde erfolgreich durchgeführt. Dazu standen 4 Proben aus dem Testlauf des Hordenreaktors zur Verfügung. Es wurden die aus den Horden entnommenen Katalysatorproben (Bezeichnung entsprechend „Horde 1“ bis „Horde 4“) sowie der frische

$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysator (Bezeichnung DS257) hinsichtlich katalytischer Leistungsfähigkeit sowie struktureller Integrität untersucht. Das verwendete Versuchsprogramm ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Versuchsprogramm zur Einschätzung der katalytischen Eigenschaften gebrauchter $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren für die OCM-Reaktion zur Brennwertanhebung.

Schritte	T _{Start} [°C]	T _{Ende} [°C]	Dauer [h]	Fluss pro Kanal [ml/min]	Gesamtfluss [ml/min]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	O ₂ [%]
1	20	300	5	10.00	70.00	100	0	0	0
2	300	300	2	10.00	70.00	100	0	0	0
3	300	700	7	35.27	246.90	4.05	88.60	7.35	0
4	700	700	16	35.27	246.90	4.05	88.60	7.35	0

Die gebrauchte Katalysatorprobe aus der „Horde 1“ wurde mit dem frischen $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysator („DS257“) hinsichtlich der katalytischen Leistungsfähigkeit verglichen. Abbildung 25 (a) zeigt zwischen beiden Katalysatoren keine signifikanten Abweichungen hinsichtlich Aktivität und Selektivität, so dass unter den Bedingungen des an Fst.1 durchgeführten umfangreichen Testlaufs keine Einbuße der katalytischen Eigenschaften nachzuweisen war. Durch röntgenographische Untersuchungen wurde die strukturelle Integrität der Katalysatoren aus „Horde1“ – „Horde 4“ nachgewiesen (Abbildung 25 b).

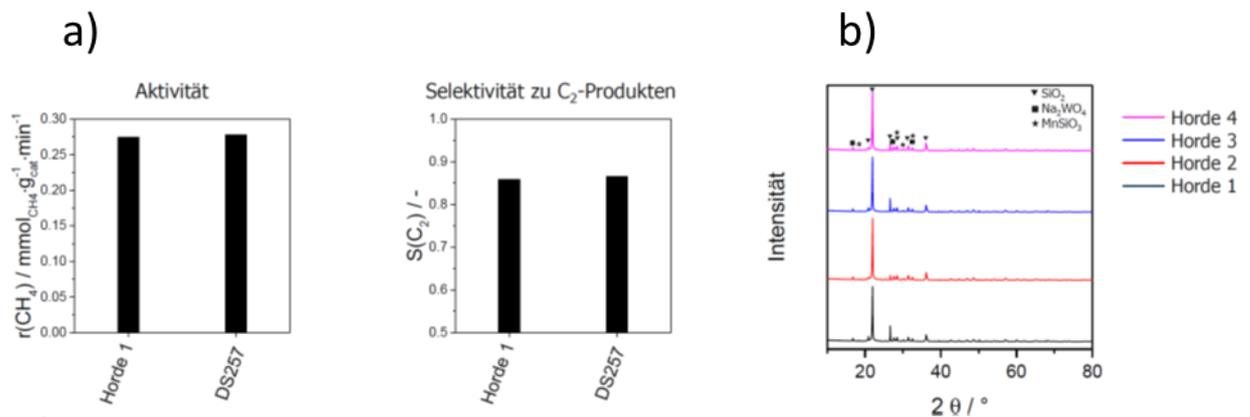


Abbildung 25: Vergleichende Darstellung der Eigenschaften gebrauchter $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren aus einem Anfahrprogramm für die OCM-Reaktion zur Brennwertanhebung: Vergleich der katalytischen Leistungsfähigkeit entsprechend des Versuchsprogramms aus Tabelle 3 (a), Vergleich der Diffraktogramme als Nachweis der strukturellen Integrität (b).

AP 7: Technische und wirtschaftliche Bewertung sowie Vergleich mit Konkurrenzverfahren (Beteiligte FSt. 1, 2, 3)

Im Rahmen der theoretischen und praktischen Untersuchungen zur OCM konnte gezeigt werden, dass die OCM das Potential zur Vermeidung bzw. zumindest Reduzierung des Flüssiggasbedarfs zur Konditionierung bietet. Die prinzipielle Funktion konnte im Demonstrator gezeigt werden, wobei als Schwachstelle des Systems die Handhabung des Produktgases identifiziert wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Reaktorkonzept für technische Anwendungen

geeignet ist, die Kühlung der Produktgase jedoch eine technische Lösung erfordert, bei der die Rußbildung trotz des thermodynamischen Potentials vermieden wird. Eine Lösung dieser Problematik vorausgesetzt, ist eine Konditionierung von Biomethan z. B. auf das Brennwertniveau von russischem Erdgas möglich.

Um den Prozess auch wirtschaftlich zu bewerten, wurden die zu erwartenden Kosten der OCM abgeschätzt. Neben den Betriebskosten sind dabei vor allem die Investitionskosten von großer Bedeutung. Letztere wurden auf Basis modularer Kostenschätzmethoden für eine Referenzanlage (1.000 m³/h Biomethan, Konditionierung auf russisches Erdgas) ermittelt. Dabei werden zuerst die Kosten der Hauptapparate (Reaktoren, Verdichter, Wärmeübertrager, Behälter etc.) bestimmt, z. B. aus konkreten Angeboten oder aus statistischen Zusammenhängen zwischen Kosten und charakteristischen Kenngrößen, um ausgehend davon durch Zuschlagsfaktoren weitere Kosten (Engineering, Verrohrung, Tiefbau, EMSR, Medienversorgung, Gebäude etc.) abzuleiten. Im Ergebnis wurden Investitionskosten von ca. 1,8 Mio. Euro ermittelt. Unter Annahme einer Nutzungsdauer von 10 Jahren und einer jährlichen Betriebsdauer von 8.000 Stunden ergeben sich somit spezifische Investitionskosten von 2,3 ct/m³ Biomethan.

Im Betrieb der Anlage sind vor allem die Bezugskosten für den notwendigen Sauerstoff zu beachten. Zusätzlich nimmt allerdings die im Stoffstrom enthaltene chemisch gebundene Energie ab, es wird weniger eingespeist und vergütet. Die Ursachen dafür liegen einerseits in der Exothermie der OCM-Reaktionen, andererseits aber auch in der unerwünschten Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Letztere ist besonders nachteilig, da neben dem Verlust an chemisch gebundener Energie auch Sauerstoff gebunden wird, der zusätzlich zugeführt werden muss oder den Zielreaktionen nicht zur Verfügung steht. Aus wirtschaftlicher Sicht besteht an dieser Stelle somit Optimierungsbedarf der technischen Parameter. Unter den gegebenen Randbedingungen belaufen sich die Kosten für Sauerstoff und reduzierter Einspeisung auf 2,7 ct/m³ Biomethan. Werden zusätzlich pauschale Wartungskosten angesetzt, ergeben sich die Gesamtkosten der OCM zu 6,1 ct/m³ Biomethan.

Im Vergleich dazu entstehen durch Beimischung von Flüssiggas Bezugskosten in Höhe von 2,8 ct/m³ Biomethan, die den dominierenden Kostenfaktor der konventionellen Konditionierung darstellen. Die Investitionskosten der Konditionierungsanlage werden im Vergleich nicht berücksichtigt, da die Anlagen häufig bereits vorhanden sind und ohnehin als Back-up-Lösung benötigt werden, um bei Störungen oder Wartung weiterhin eine Einspeisung zu ermöglichen.

Die OCM verursacht gegenüber der LPG-Konditionierung somit Zusatzkosten in Höhe von 3,3 ct/m³ Biomethan, eine wirtschaftliche Nutzung ist unter den gegebenen Randbedingungen schwierig. Durch die Nutzung von Synergieeffekten können die Kosten jedoch gesenkt werden. Wird an der Anlage, wie im Gesamtvorhaben InTeBi angedacht, ebenfalls eine biologische Methanisierung betrieben (vgl. Teilprojekt 1 BioRePow), steht Sauerstoff als Nebenprodukt der Elektrolyse kostenlos zur Verfügung. Die spezifischen OCM-Kosten sinken dadurch bereits auf 5,0 ct/m³ Biomethan. Diese Kosten überschreiten weiterhin die Kosten der Flüssiggasbeimischung, beziehen sich allerdings auf die Konditionierung auf das Brennwertniveau von russischem Erdgas. Bei Konditionierung auf Gase mit höherem Brennwert steigen die Kosten der Flüssiggaszumischung proportional an, die OCM-Kosten hingegen nicht, da die Investitionskosten nur in geringem Maße beeinflusst werden. Bereits bei der Konditionierung auf Nordseegas (11,6 kWh/m³), die technisch möglich ist, kann so ein ausgewogenes Kostenverhältnis von klassischer Flüssiggasbeimischung und OCM erreicht

werden. Bei höherwertigen Gasen, z. B. aus Dänemark, resultieren Kostenvorteile für die Brennwertanhebung nach dem OCM-Verfahren.

Eine wirtschaftliche Anwendung der OCM zur Biogaskonditionierung ist somit bereits möglich. Zusätzlich können künftig weitere Effekte erwartet werden, die sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit auswirken. Einerseits ist davon auszugehen, dass die Preise für Flüssiggas weiter ansteigen, z. B. wegen der zu erwartenden Bepreisung von CO₂-Emissionen, andererseits kann durch die Methanisierung von Biogas-CO₂ mit Elektrolysewasserstoff (power-to-gas) die Methaneinspeisung der einzelnen Anlagen erhöht werden. Während die Flüssiggaskosten proportional ansteigen, wird für die OCM-Kosten dabei nur ein geringerer Anstieg erwartet, da die Investitionskosten nicht proportional zur Kapazität steigen (economy of scale). Weitere Potentiale bestehen in der Optimierung der Katalysatoren.

Bereits heute ist von Vorteil, dass die Biomethaneinspeisung unabhängig von fossilen Energieträgern möglich wird und Straßentransporte von Flüssiggas vermieden werden können.

3. Verwendung der Zuwendung

Fst.1: DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
A.1 Wiss.-techn. Personal HPA A: 5,50 Personenmonate
A.1 Wiss.-techn. Personal HPA B: 7,22 Personenmonate
- Ausgaben für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
235.620,00 EUR für 1 Stück Versuchsstand HT-Reaktoren gemäß Antrag.
- Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
keine

Fst.2: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

- Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
A.1 Wiss.-techn. Personal HPA A: 14,675 Personenmonate
- Ausgaben für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
keine
- Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
keine

Fst.3: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.

- Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
A.1 Wiss.-techn. Personal HPA A: 14,45 Personenmonate
A.1 Wiss.-techn. Personal HPA C: 5,89 Personenmonate
A.1 Wiss.-techn. Personal HPA F: 5,93 Personenmonate
- Ausgaben für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
Die Ausgaben für Gerätebeschaffungen (1 Stück „Bau eines Hochtemperaturreaktors inkl. Kühllanzen, 2 Gaskühlern, Hochtemperaturrekuperator und Engineering-Leistung“ zu einem Nettogesamtpreis von 55.800 € - Komplettangebot der Fa. Multi-Industrieanlagen GmbH, Aue) wurden, im Rahmen der Projektlaufzeit, getätigt.
- Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
keine

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten in den unter Punkt 2 dargestellten Arbeitspaketen wurden durchgeführt. Die Arbeiten erfolgten entsprechend dem Arbeitsplan (Punkt 3 des Antrags zum Vorhaben). Die für diesen Abschnitt geplanten Kapazitäten (Material, Geräte) wurden ausgeschöpft. Mit den Mitteln wurde sorgfältig, sparsam und zweckgebunden umgegangen.

In intensiven Diskussionen mit Vertretern des PBA wurde die Praxisrelevanz des Vorhabens und seiner potentiellen Ergebnisse bestätigt und punktuell geschärft. Der Arbeitsstand ist eine sehr gute Basis für die Weiterentwicklung des OCM-Verfahrens.

5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die Leittechnologie adressiert mit dem Bedarfsfeld „Nachhaltiges Wirtschaften und Energie“ eines der sechs prioritären Zukunftsaufgaben der Hightech-Strategie der Bundesregierung. Die Hightech-Strategie ist darauf fokussiert, Deutschland in einer führenden Position an der Lösung globaler Herausforderungen zu beteiligen. Eine dieser Herausforderungen lautet: „Der Weg zur Energie der Zukunft – sicher, bezahlbar und umweltfreundlich“ (Eckpunktepapier der Bundesregierung zur Energiewende). Mit der gesellschaftlichen Grundentscheidung Deutschlands, seine Energieversorgung in Zukunft aus erneuerbaren Quellen zu decken, ist dieser Weg klar aufgezeigt. Der inhaltliche Ansatz des Gesamtvorhabens sowie der Leittechnologie inTeBi ist ein Schritt auf diesem Weg. Im Ergebnis wird aus einer bestimmten Menge an Einsatzstoffen mehr Biogas zu geringeren Kosten, in besserer Qualität und nutzungspfadoptimiert bereitgestellt. Damit wird die Wettbewerbsfähigkeit aller Akteure der involvierten Wirtschaftszweige erhöht.

Im Teilprojekt 4 „BioEiKon“ wird ein neues Verfahren zur Biogaseigenkonditionierung sowie der dazugehörige Katalysator im technisch relevanten Maßstab entwickelt. Der innovative Ansatz der Biogaseigenkonditionierung ermöglicht es, durch die Neuausrichtung der Prozessziele und durch entsprechende Prozessanpassungen, das über mehrere Jahrzehnte von verschiedenen Forschergruppen erarbeitete Grundlagenwissen zur oxidativen Methankopplung erstmals in eine technisch nutzbare Anwendung zu überführen. Der zielführende Arbeitsablauf wurde über die gesamte Projektlaufzeit durch fundierte Vorkenntnisse, moderne Analysentechnik und moderne Simulationssoftware unterstützt, sodass eine Optimierung von Katalysator und Verfahren ermöglicht wurde. Die technische Anwendbarkeit konnte schließlich im Demonstrator prinzipiell nachgewiesen werden.

Besonders die innovationsbereiten kleinen und mittelständischen Unternehmen, welche das Rückgrat der deutschen Wirtschaft darstellen, ermöglichen den Transfer der erlangten Innovation in die technische Anwendung. Für KMUs, denen ein Großteil der Einspeiseanlagenbetreiber, Anlagenbauer und weiteren potentiellen Profiteure zugeordnet werden, bieten die erlangten Innovationen durch ihre technischen, ökonomischen und ökologischen Vorteile eine Möglichkeit zur Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit, wovon der gesamte Wirtschaftsstandort Deutschland profitiert. Darüber hinaus konnte durch das neuartige und effiziente Reaktorkonzept in Verbindung mit einem hochspezialisierten Katalysator die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen derart gesteigert werden, dass eine industrielle Anwendung der oxidativen Methankopplung (z. B. Herstellung von Ethen) denkbar wird.

Der o. g. branchen- und technologieübergreifende inhaltliche Ansatz impliziert, dass sehr viele Akteure von den erzielten und noch zu erwarteten Ergebnissen des Forschungsvorhabens profitieren werden. Vor allem zielt das Projekt auf die Branchen Landwirtschaft, Energiewirtschaft, Anlagenbau und technischer Service. In all diesen Branchen sind KMU stark vertreten (Betreiber von Biogasanlagen, Hersteller dieser Anlagen, Zulieferer, Entwickler und Anbieter innovativer Energieanlagen, Consulting- und Ingenieurbüros, Chemieanlagenbau). Der Projektansatz ist

bottom-up aus dem Bedarf dieser Zielgruppen entstanden und mit diesen gemeinsam präzisiert worden. Damit sollte auch (unterstützt durch kontinuierliche Erfolgskontrolle während der Bearbeitung) die Praxisrelevanz der entstehenden Ergebnisse gesichert sein. Mit den Ergebnissen werden den KMU Schlüsseltechnologien im Hightech-Bereich in die Hand gegeben, die ganz wesentlich für die Erhöhung ihrer (internationalen) Wettbewerbsfähigkeit sind. Als weitere Akteure werden die beteiligten industriellen Forschungseinrichtungen sowie Branchenorganisationen, Netzwerke, Behörden, Projektträger, Administration als Schlüsselakteure in das Projekt einbezogen, die den Prozess der Stärkung von KMU nachhaltig fördern und begleiten werden.

6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Tabelle 4: Bisher durchgeführte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel / Erläuterung	Zeitraum
Pressemitteilung (FSt. 1)	Bekanntmachung des Forschungsprojekts	fortlaufend
Projekt begl. Ausschuss (PBA)	Vorstellung des Projektes, Diskussion mit KMU	12.10.2017
Projekt begl. Ausschuss (PBA)	Vorstellung des Projektes, Diskussion mit KMU	23.05.2018
Projekt begl. Ausschuss (PBA)	Vorstellung des Projektes, Diskussion mit KMU	01.11.2018
Projekthomepage (DBI)	Bereitstellung von Informationen, Veröffentlichungen und Berichten inkl. internen Bereich für die FSt. und den PBA	fortlaufend
Messebesuch	Hannovermesse, Bereitstellung Informationsmaterial zum Projekt / Diskussion mit verschiedenen Unternehmen (Biogasanlagenbetreiber, Anlagenbauer etc.)	2017,2018,2019
Messebesuch / Postervorstellung	AiF-Innovationstag, Berlin	09.05.2019
Vortrag / Messebesuch	GAT 2018	
Veröffentlichung der erzielten Ergebnisse auf der Homepage des GWI	Bericht über den Fortschritt öffentlich geförderter Projekte am Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.	Jährlich
Newsletter des Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.	Regelmäßiges Update der Ergebnisse	Quartalsweise
Artikel in Fachzeitschrift (LIKAT,DBI)	Zeitschrift: Applied Catalysis A, Titel der Publikation: An approach using oxidative coupling of methane for converting biogas and acid natural gas into high-calorific fuels	Oktober,2018

Tabelle 5: Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel / Erläuterung	Zeitraum
Schlussbericht	TIB Hannover	2019
Homepage	Bereitstellung von Informationen, Veröffentlichungen und Berichten	fortlaufend

7. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts (im Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft)

Die Umsetzung des OCM-Verfahrens führt zu einem deutlich reduzierten Bedarf an fossilem Flüssiggas, womit mehrere wirtschaftliche Vorteile verbunden sein können. Die Einsparung von LPG-Beschaffungskosten insbesondere bei hohen Brennwerten des vorliegenden Erdgases führt zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Biogaseinspeiseanlagen und bietet somit letztlich die Möglichkeit regeneratives Bioerdgas kostengünstiger am Markt anzubieten, wovon Wirtschaft und Bevölkerung profitieren. Die Kostenvorteile können auch dazu beitragen, die Investitionsbereitschaft in Einspeiseanlagen zu erhöhen und somit den Ausbau der Einspeisekapazitäten zu beschleunigen. Insgesamt können dadurch die Treibhausgasemissionen und die Abhängigkeit von Energieimporten gesenkt werden, womit Vorteile für den gesamten Wirtschaftsstandort Deutschland einhergehen.

Während und nach Abschluss des Forschungsprojektes wurden verschiedene Maßnahmen für einen Transfer der Forschungsergebnisse in die Wirtschaft geplant bzw. bereits umgesetzt.

Während der Laufzeit

Bereits während der Projektlaufzeit wurden durch alle Projektpartner Ansprechpartner in den verschiedenen Zielgruppen, die vom Anlagenbetreiber über Unternehmen des Anlagenbaus bis hin zu Energieversorgern (Stadtwerke, ...) reichen, identifiziert, wobei der Schwerpunkt auf kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) liegt. Diese bilden wegen ihrer hohen Innovationsbereitschaft die Grundlage für die technische Umsetzung des Verfahrens.

Die bereits vorhandenen zielgruppenübergreifenden Kontakte der Projektpartner unterstützen die Verbreitung der Erkenntnisse und bieten die Möglichkeit der Nutzbarmachung.

Durch die Einbindung von Stadtwerken, Biogasanlagenbetreibern, industriellen und gewerblichen Gasverbrauchern sowie Komponenten- und Anlagenbauern in den projektbegleitenden Ausschuss wurde ein direkter Ergebnistransfer in die relevanten Industriezweige sowie eine Umsetzung der Ergebnisse realisiert. Bereits während der Projektlaufzeit konnte so Wissen mit anwendungsorientierten Unternehmen ausgetauscht werden, sodass sowohl die beteiligten Unternehmen Kenntnisse erlangen, als auch Erfahrungen der Unternehmen an die Forschungspartner weitergegeben werden können. Zusätzlich sitzen Mitarbeiter des GWI in den Ausschüssen der DGG, des DVGW, der DVV, der HVG, des VDMA und des VDEh.

Darüber hinaus wurden die Projektergebnisse auch der breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht, wobei der Schwerpunkt hierbei auf den Websites der Projektpartner lag. Newsletter, Fachtagungen und Messen sowie Publikationen in Fachzeitschriften und Tätigkeitsberichte ermöglichten den Informationstransfer an Fachpublikum und Fachfirmen des Mittelstands.

Auch die Zusammenarbeit mit Universitäten bietet umfangreiche Möglichkeiten, die gewonnenen Erkenntnisse direkt in die akademische Ausbildung einfließen zu lassen. Als An-Institut der TU Bergakademie Freiberg arbeitet die DBI-GTI beispielsweise mit dem Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik in Vorlesungen und Praktika zusammen. Auch das GWI ist durch langjährige Kooperation mit Universitäten und Hochschulen in Vorlesungen, Praktika und Seminare integriert.

Durch projektbegleitende Ausschüsse sowie der Erstellung von Zwischen- und Abschlussberichten ist eine ständige Kontrolle des Erfüllungsstandes des Planes zur Umsetzung der Ergebnistransfers gegeben.

Nach der Laufzeit

Die zuvor benannten und geplanten dargestellten Maßnahmen gewährleiten insgesamt einen schnellen, umfassenden und direkten Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft und insbesondere an KMU. Nach Beendigung des Projektes wurden die Ergebnisse u.a. beispielweise im Rahmen des AiF-Innovationstags Mittelstand des BMWi mittelständigen und innovativen Unternehmen aus verschiedenen Technologiebereichen vorgestellt und intensiv diskutiert.