



Toleranzbetrachtungen an einem Plasmavergasungsprozess zum chemischen Recycling gemischter Kunststoffabfälle

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation von

Maximilian Hungsberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple

Drittgutachter: Prof. Dr. Jörg Sauer

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 28.08.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 10.10.2023

Hungsberg, Maximilian: Toleranzbetrachtungen an einem Plasmavergasungsprozess zum chemischen Recycling gemischter Kunststoffabfälle

Fachbereich Chemie

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-247253

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

Erklärung laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 28.08.23



Maximilian Hungsberg, M. Sc.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht und auf Konferenzen vorgestellt.

Publikationen

M. Hungsberg, C. Dreiser, S. Brand, O. Wachsen, A. Drochner, B. Etzold, “Thermodynamic Equilibrium Investigation to Operational Capabilities and Process Tolerance of Plasma Gasification for Various Feedstock”, *Chemical Engineering Science*, **2022**, (10.1016/j.ces.2021.117401)

Patentanmeldungen

S. Brand, C. Dreiser, A. Drochner, B. Etzold, M. Hungsberg, O. Wachsen, “Process for the Production of Synthesis Gas via Allothermic Gasification with Controlled Carbon Dioxide Reduction”, *EP000003878807A1*

S. Brand, C. Dreiser, A. Drochner, B. Etzold, M. Hungsberg, O. Wachsen, “Method for Determining Optimal Process Conditions for a Process for Synthesis Gas Production by Gasification”, *EP000003878927A1*

M. Hungsberg, A. Drochner, B. Etzold, „Identifying Parameter Modifications to Enable Industrial Processes to become more Tolerant to Changes in the Availability and Composition of Materials“, *EP21217840.4*

Poster

M. Hungsberg, C. Dreiser, S. Brand, O. Wachsen, A. Drochner, B. Etzold, “Equilibrium Modelling Insights to Operational Capabilities and Process Tolerance of Plasma Gasification in Waste-to-Value Concepts”, *Jahrestagung Reaktionstechnik*, **2019**

M. Hungsberg, C. Dreiser, S. Brand, O. Wachsen, A. Drochner, B. Etzold, “Plasma Gasification within Circular Economy: Equilibrium Modelling Assessment of Process Tolerance”, *EuropaCat*, **2019**

Danksagung

An dieser Stelle spreche ich allen Menschen, die mich auf dem Weg zur Fertigstellung dieser Arbeit inspiriert und unterstützt haben, meinen tiefsten Dank aus.

Beginnen möchte ich mit meinem Doktorvater Prof. Bastian Etzold. Ich danke Dir besonders für das Entdecken und Fördern meiner Stärken sowie die Möglichkeit in größter Freiheit arbeiten zu dürfen. Ich danke Dir für Deine Unterstützung, wenn sie erfragt wurde und das Fordern, wenn es angebracht war. Es ist mir stets ein großes Vergnügen an Deiner Sicht auf die Dinge teilzuhaben und bedanke mich für fünf prägende Jahre.

Prof. Alfons Drochner, Dir danke ich für Deine Ratschläge und das Hinterfragen, für Deinen Einsatz und Dein Kümmern, für vergnügte Diskussionen, Dein immer offenes Büro sowie das Interesse an Wissenschaft, Forschung und den Menschen um dich herum. Danke, dass Du Du bist.

Ein großes Dankeschön geht an das Projektteam von Clariant. Ich danke Christian Dreiser, Stefan Brand, Johannes Völkl, Robin Otterstätter sowie Olaf Wachsen für erkenntnisstiftende Diskussionen und konstruktives Zusammenarbeiten. Danke für das Vertrauen in meine Arbeit, den positiven Zuspruch und die geteilte Begeisterung.

Prof. Bernd Epple danke ich für die Ausübung des Korreferats.

Meinem Drittgutachter Prof. Jörg Sauer möchte ich für das Anfertigen des externen Gutachtens danken.

Viele Erkenntnisse und Teile der Arbeit wären ohne die Unterstützung Studierender nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt Adrian Baumunk, Tamara Hanstein und Ville Kärkäs für die gute Zusammenarbeit und ihren Beitrag in Form von Masterarbeiten. Weiterhin möchte ich meinen Praktikantinnen und Praktikanten Julian Kirsch, Nick Lorenz, Jonas Spielmann und Lisa Steuernagel danken. Herauszustellen sind Tamara Hanstein, Julian Kirsch und Ville Kärkäs für ihre exzellente Arbeit. Danke Euch!

Sehr besonders an meiner Promotion war für mich, dass ich jeden Tag zusammen mit meinen Freunden arbeiten durfte. Dieses Dankeschön richtet sich folglich in zweierlei Hinsicht an Euch; als Kolleginnen und Kollegen vorrangig aber als meine Freunde: Felix Herold, Stephan Schultheis, Fabian Schmitt und Konrad Krois, euch danke ich für Mensagänge, abendliches Beisammensein, lachen, philosophieren, fachliche und persönliche Ratschläge, das gute Gefühl, das ihr mir gebt, sowie eure immer offenen Ohren. Ihr seid wertvolle Freunde und habt die Zeit einzigartig werden lassen! Weiterhin danke ich Lucas Hüfner, Jan Gläsel, Katharina Jeschonek, Kai Brunnengräber, Miriam Geißler, Patrick Schmatz, Andreas Widjaja und Sebastian Wöllner für die unvergessene und schöne Zeit auf und abseits des Campus.

In diesem Zusammenhang gilt Timothy Nowak ein gesonderter Dank: Ich danke Dir vielmals für Deine Unterstützung in der Modellierung von Teilen dieser Arbeit sowie unsere vielen fachlichen und absurden Ausführungen.

Daniel Deckenbach, Dir danke für ich die großartige Studienzeit und Deine abfärbende Zielstrebigkeit. Du hast großen Anteil daran, dass ich heute diese Zeilen schreiben kann.

Abschließend richtet sich mein herzlichstes Dankeschön an meine Eltern Christiane und Uwe. Ihr habt mir alles ermöglicht und damit die nötige Freiheit zum Ausprobieren und Gestalten geschenkt. Nur so bin ich an diesem Punkt gelangt. Danke, dass Ihr, und auch mein Bruder Henry, an meiner Seite steht.



Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
€	Euro
<i>a</i>	Jahr
<i>A</i>	Fläche
AV	Anpassung der Vergasungsmittel
AV+MR	Anpassung der Vergasungsmittel und Massenstromregelung
B2B	Business to Business
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilisation
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
COM	Component Object Module
c_p	Wärmekapazität
ΔH_p	Depolymerisationsenthalpie
ΔT_{min}	Minimale Temperaturdifferenz
EPS	Expandiertes Polystyrol
EU _{avg}	mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung
<i>h</i>	Stunde
H:C	molares Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis
HDPE	Polyethylene hoher Dichte
HTW	Hochtemperatur Winklervergaser
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
<i>K</i>	Kelvin
<i>k</i>	Wärmedurchgangskoeffizient
<i>kA</i>	Kiloampere
KA	Keine Adaption
<i>kg</i>	Kilogramm
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
kWh_e	elektrische Kilowattstunde
kWh_{th}	thermische Kilowattstunde
LDPE	Polyethylene niedriger Dichte
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Mechanismus
\dot{m}	Massenstrom
Mio.	Millionen
<i>MJ</i>	Megajoule
Mrd.	Milliarden
<i>Mt</i>	Megatonnen
\dot{n}	Molenstrom
O:C	molares Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis
OLE	Object Linking and Embedding
PA	Polyamide
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmetacrylat

PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
\dot{Q}	Wärmestrom
RDF	Refuse Derived Fuel
<i>t</i>	Tonne
<i>T_c</i>	Ceiling Temperatur
UV	Ultraviolett
<i>V</i>	Volt
VBA	Visual Basic for Applications
VOC	Volatile Organic Compounds
<i>wt.-%</i>	Gewichtsanteil

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	2
2.1. Verwertungspfade für Kunststoffabfälle im Kontext einer Kreislaufwirtschaft	2
2.1.1. Wiederverwendung.....	5
2.1.2. Mechanisches Recycling.....	6
2.1.3. Chemisches Recycling	10
2.1.3.1. Solvolyse	12
2.1.3.2. Pyrolyse.....	12
2.1.4. Vergasung.....	19
2.1.4.1. Allotherme Vergasung	23
2.1.4.2. Konventionelle Vergasungstechnologien	24
2.1.4.3. Plasmavergasung.....	28
2.2. Fließbildsimulationen von Plasmavergasungsverfahren und Bewertung chemischer Prozesse	31
2.2.1. Fließbildsimulationen von Plasmavergasungsverfahren.....	31
2.2.2. Bewertung verfahrenstechnischer Prozesse	35
2.2.2.1. Wärmeintegration nach Linnhoff	35
2.2.2.2. Faktormethoden zur Kostenrechnung	36
2.3. Toleranz in chemischen Produktionsverfahren	39
3. Ziel und Umfang	43
4. Vorbetrachtungen im Kontext einer zirkulären Wertschöpfung	45
4.1. Analyse möglicher C1-Technologien für eine zirkuläre Wertschöpfung	45
4.1.2. Konventionelle Vergasung	47
4.1.3. Plasmavergasung.....	48
4.1.4. Biogasproduktion.....	49
4.2. Thermodynamische Untersuchung der Plasmavergasung: Prozessführung & Toleranz	50
4.2.1. Potenzial zur Rohstofftoleranz der Plasmavergasung	53
4.3. Kernaussagen Kapitel 4	57
5. Modellierung eines Plasmavergasungsprozesses von Kunststoffen zur Methanolproduktion	59
5.1. Systemkomponenten und Fließbildsynthese in ASPEN Plus®	59
5.2. Maßnahmen zur Optimierung des Energieverbrauchs durch Wärmeintegration	62
5.3. Modell zur Kostenschätzung	65
5.4. Kernaussagen Kapitel 5 und Definition des Basisfalls	67
6. Automatisierte Hochdurchsatz-Prozesssimulation und Prozesstoleranzanalyse	69
6.1. Beschreibung der schwankenden Kunststoffabfallzusammensetzung	69
6.2. Entwicklung einer Automatisierungsroutine zur Untersuchung schwankender Rohstoffzusammensetzungen für ASPEN Plus® mittels Microsoft® VBA	72

6.3.	Auswertemethodik der Prozesstoleranzanalyse	75
6.3.1.	Untersuchte Fließbildkonfigurationen	78
6.4.	Ergebnisse aus der Prozesstoleranzanalyse eines Plasmavergasungsprozesses	80
6.4.1.	Analyse der Fließbildkonfiguration: Keine Adaption	80
6.4.1.1.	Betrachtung des Wärmeübertragernetzwerks	80
6.4.1.2.	Synthesegaszusammensetzung und Methanolproduktion	88
6.4.2.	Analyse der Fließbildkonfiguration: Adaption der Vergasungsmittel	90
6.4.2.1.	Synthesegaszusammensetzung und Methanolproduktion	90
6.4.2.2.	Betrachtung des Wärmeübertragernetzwerks	91
6.4.3.	Analyse der Fließbildkonfiguration: Adaption der Vergasungsmittel und des Rohstoffmassenstromes.....	96
6.4.3.1.	Synthesegaszusammensetzung und Methanolproduktion	96
6.4.3.2.	Betrachtung des Wärmeübertragernetzwerks	97
6.5.	Kernaussagen Kapitel 6	101
7.	Literaturverzeichnis	103
8.	Anhang.....	119
8.1.	Stoffstromtabellen und ASPEN Plus Fließbild	119
8.2.	VBA-Routine	132

Für Opa Günther

1. Einleitung

Unsere Weltwirtschaft ist zu 7,2 % zirkulär – Nur ein Bruchteil des Materialbedarfs der Industrieproduktion von 100 Milliarden Tonnen wird in geschlossenen Kreisläufen geführt.^{1,2} Gleichzeitig ist die chemische Industrie, aus der unsere Güter des alltäglichen Bedarfs hervorgehen, zu 87 % abhängig von fossilen Rohstoffen.³ Besonders im Umgang mit Kunststoffen entstehen dadurch drängende globale Herausforderungen: Im Jahr 2015 erreichte die weltweite Kunststoffproduktion 350 Millionen Tonnen von denen 79 % entweder in die Umwelt gelangten oder auf Deponien entsorgt wurden. Weitere 12 % wurden verbrannt und nur 9 % dem Recycling zugeführt.⁴ Durch diese Produktions- und Entsorgungspfade tragen Kunststoffe zu Treibhausgasemissionen und dem Klimawandel, Biodiversitätsverlust sowie Gesundheitsrisiken durch Umweltverschmutzung bei.⁵ Prognosen zufolge wird sich die Kunststoffproduktion bis zum Jahr 2050 auf 12 Milliarden Tonnen vervierfachen. Das macht die Kunststoffproduktion zu einem der am stärksten wachsenden Märkte weltweit und zeigt eindrucksvoll den Wandlungsbedarf in Produktion und Entsorgung.⁴

Die Kreislaufwirtschaft bietet eine vielversprechende Lösung für das Problem im Umgang mit Kunststoffabfall. Der zentrale Grundsatz ist die Nutzung von Abfällen als Basis unserer Güterproduktion, wodurch auf den Einsatz fossiler Rohstoffe verzichtet werden soll.^{6,7} Die Chemieindustrie betrifft dies direkt in zweifacher Hinsicht. Zum einen ist sie maßgeblicher Treiber für den Übergang in eine Kreislaufwirtschaft, zum anderen fundamental von den Auswirkungen derselben betroffen:

Die Produktionsstätten der chemischen Industrie sind als Verbundstandorte organisiert; verschiedene Produktionsanlagen sind zwecks hoher Rohstoff- und Energieeffizienz durch einen gegenseitigen Austausch von Massen- und Energieströmen zu einem hochkomplexen Netzwerk verbunden. Bezahlt wird diese Effizienz mit rigiden Systemen und dem Erfordernis einer konstanten Bereitstellung fossiler Rohstoffe, die sich durch ihre invariablen und vorhersehbaren Eigenschaften auszeichnen. Entsprechend sind Merkmale wie Flexibilität oder Toleranz in der bisherigen linearen Wirtschaft keine relevanten Kriterien im Planen und Betreiben chemischer Anlagen. In Hinblick auf zukünftige, zirkuläre Produktionsprozesse sind die Anforderungen an genau diese Merkmale hingegen enorm. Kunststoffabfallströme werden von vielfältigen Faktoren beeinflusst, die dazu führen, dass ihre Zusammensetzung sowie chemische und physikalische Eigenschaften stark schwanken: Sie können aus über 200 Arten bestehen, entstammen verschiedenen Quellen mit unterschiedlichsten Verunreinigungen der vorangegangenen Nutzungsphase und unterliegen saisonalen sowie regionalen Schwankungen.^{8,9} Für einen Übergang in die Kreislaufwirtschaft sowie eine sichere und zirkuläre Güterproduktion ist der Umgang mit solch variablen Eingangsbedingungen Grundvoraussetzung und macht die Etablierung toleranter Prozesse essenziell.

Das chemische Recycling kann die Schlüsseltechnologie werden, um beide Enden der linearen Wirtschaft zu verknüpfen und der chemischen Industrie Abfallströme als neue Rohstoffe bereitzustellen. Die Plasmavergasung kann in diesem Zusammenhang einen Beitrag leisten. Sie ist eine aussichtsreiche Power-to-X-Technologie, bei der Plasma, ein ionisiertes Gas, verwendet wird, um gemischte Kunststoffabfälle in Synthesegas umzuwandeln.¹⁰ Dieses kann direkt, als *drop-in-solution*, in die etablierten Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie einfließen. Als allothermes Vergasungsverfahren kann die Plasmavergasung nicht nur die Energiezufuhr unabhängig vom eingesetzten Rohstoff steuern, sondern auch auf ein breites Spektrum an Vergasungsmitteln wie Sauerstoff, Wasser oder auch Kohlendioxid zurückgreifen und diese flexibel einsetzen, um auf Schwankungen in der Rohstoffzusammensetzung zu reagieren. Diese Betriebsmöglichkeiten lassen die Plasmavergasung als eine intrinsisch tolerante Technologie und Wegbereiter in eine Kreislaufwirtschaft erscheinen. Die Toleranz dieses Ansatzes ist im dynamischen Umfeld einer Kreislaufwirtschaft zu bewerten.

2. Stand der Technik

2.1. Verwertungspfade für Kunststoffabfälle im Kontext einer Kreislaufwirtschaft

Kunststoffe eroberten aufgrund der zahlreichen wünschenswerten und positiven Eigenschaften innerhalb der letzten 70 Jahre die Welt: Sie sind günstig, einfach in der Herstellung und weisen zusätzlich eine hohe Gestaltungsfreiheit auf. Sie haben ein geringes Gewicht bei gleichzeitiger Stabilität, sind chemisch beständig, hygienisch und in der Lage sensible oder verderbliche Produkte vor Umwelteinflüssen zu schützen.¹¹⁻¹³ Im Zusammenspiel mit der stetig steigenden Konsumkraft der Nachkriegszeit war der Weg in das Zeitalter der Einwegverpackungen geebnet. Einwegverpackungen erlauben Konsumgüterproduzenten die Lieferketten zu vereinfachen, da keine komplizierten Rücknahmesysteme unterhalten werden müssen. Die Entsorgungsverantwortung wurde umgekehrt und an die Kundschaft weitergereicht, wo Verpackungen nach der Nutzung im Haushaltsabfall landen. Seitdem erfährt die Kunststoffproduktion ein vehementes Wachstum: Wurden in den 1950er Jahren noch rund zwei Millionen Tonnen (Mt) produziert, so liegt die globale Kunststoffproduktion derzeit bei rund 350 Mt verteilt auf über 200 Kunststoffarten. Der Großteil, etwa 60 %, entfällt auf Verpackungen, die mit einer Lebenszeit von weniger als einem halben Jahr zu immensen Abfallströmen führen und allein in der EU28 (inklusive Norwegen und der Schweiz) jährlich mit 30 Mt anfallen.^{11,14} Hauptbestandteil des Kunststoffabfalls aus Haushalten sind die thermoplastischen Kunststoffe Polyethylen hoher (HDPE) und niedriger (LDPE) Dichte, Polyethylenterephthalat (PET), sowie Polypropylen (PP).^{15,16} Nur geringe Anteile entfallen auf Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyamide (PA). Die gängigsten Kunststoffe, ihre Jahresproduktionsmengen und Anwendungen sind in Abbildung 1 zusammengefasst.

Das bekannteste Konzept einer Wirtschaft, die den Herausforderungen des Klimawandels, steigender Umweltverschmutzung und Ressourcenknappheit entgegenwirken soll, ist das einer Kreislaufwirtschaft (*Circular Economy*).¹⁷ Zwar ist der Ursprung des Konzeptes nicht genau auszumachen, und wird seit knapp 60 Jahren durch eine Vielzahl an Ideen und Autoren geprägt,^{7,12,17-26} der Grundgedanke aber bleibt seither unverändert:

Der Eintrag nicht-erneuerbarer Rohstoffe aus der Natur in die Kreislaufwirtschaft sowie der Austrag von Emissionen und Abfall aus ihr heraus ist minimal – Die beiden Enden der linearen Wirtschaft sind zu Materialkreisläufen verbunden.^{18-22,26}

Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten der ELLEN MACARTHUR FOUNDATION¹⁷, die nicht nur zahlreiche wissenschaftliche sowie populärwissenschaftliche Publikationen hervorbringt und entscheidend an konkreten Maßnahmen zur Umsetzung arbeitet, sondern auch als Zentrum für eine Zusammenarbeit zwischen politischen Entscheidungsträgern, Vertretern der Wirtschaft und Wissenschaftlern dient. Dies führte nicht zuletzt dazu, dass auch ein legislatives Verständnis der Kreislaufwirtschaft erlangt wurde. So repräsentiert innerhalb der EU die Abfallrahmenrichtlinie^{27,28} den Gesetzesrahmen im Umgang mit Abfällen. Sie ist unter dem Ziel erarbeitet worden, eine „Recycling-Gesellschaft“ zu schaffen und definiert über die Abfallhierarchie die Priorisierungsreihenfolge (fallen von oben nach unten) in welcher (Kunststoff-)Abfälle zu verwerten sind (Siehe Abbildung 2).²⁷

	Polymerstruktur	Monomer	Produktionsmenge	Verwendung
PE		 Ethen	116 Mt/a	Tüten, (Lebensmittel)-Verpackungen, Folien, Spielzeuge, Haushaltswaren, Rohre
PP		 Propen	68 Mt/a	Lebensmittel-Verpackungen, Rohre, Automobil
PS		 Styrol	25 Mt/a	Lebensmittel-Verpackungen, Isolierung (Bau, Kühlschränke), Elektronik,
PVC		 Vinylchlorid	38 Mt/a	Fensterrahmen, Böden, Rohre, Kabelisolierung
PMMA		 Methylmethacrylat	4 Mt/a	Automobil, Medizin Elektronik, Bau
PET	 Esterbindung	 Terephthalsäure Ethylenglycol	33 Mt/a	Getränkeflaschen, Folien
PU	 Urethanbindung	 Diisocyanat Diol	27 Mt/a	Isolierung (Bau, Kühlschränke), Matratzen, Kissen
PA	 Amidbindung	 Aminocarbonsäure (auch Lactame möglich) Dicarbonsäure Diamin	7 Mt/a	Fasern (Teppiche, Bekleidung, Seile), Elektronik, Automobil

Abbildung 1: Gängige Kunststoffe, deren Polymerstrukturen, ihre Monomere sowie Jahresproduktionsmengen und typische Anwendungsfelder. In orange sind Polyadditionspolymere, in blau Polykondensationspolymere dargestellt. Depolymerisationsenthalpien können Abbildung 5 entnommen werden. R = organischer Rest.

Für jede der gezeigten Stufen stehen unterschiedliche Technologien für die Abfallbehandlung zur Verfügung. Um einen geeigneten Verwertungspfad zu ermitteln, werden die Technologien jeder Stufe geprüft und die beste verfügbare Technologie²⁹ ausgewählt. Auf diese Weise soll sichergestellt werden, dass die Option ergriffen wird, die einen bestmöglichen Schutz von Mensch und Umwelt gewährleistet.^{27,30} Die 1. Stufe bezieht sich dabei auf Maßnahmen, die zu ergreifen sind, bevor ein Produkt zu Abfall wird und ist nicht Teil der folgenden Betrachtung. Ebenfalls außerhalb des Umfangs dieser Arbeit liegen die beiden letzten Optionen: Die Beseitigung oder Deponierung von Abfällen sowie Maßnahmen der sonstigen Verwertung, worunter vor allem die energetische Verwertung von Kunststoffabfällen³¹⁻³³ zu verstehen ist.^{27,34} Diese beiden Optionen stellen grundsätzlich keine Verwertung im Sinne einer Kreislaufwirtschaft dar, repräsentieren zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit jedoch den Stand der Technik im Umgang mit vielen Kunststoffabfällen:²⁹ Innerhalb der EU28 landen aktuell knapp 25 % des Kunststoffabfalles auf Deponien. Auf die thermische Verwertung zur Energieerzeugung entfallen rund 43 %. Auf das Recycling entfallen nur etwa 32 % des europäischen Kunststoffabfalls.³⁵ Innerhalb der beiden Optionen Wiederverwendung und Recycling besteht das Potenzial, geschlossene Materialkreisläufe zu etablieren und dem Konzept der Kreislaufwirtschaft gerecht zu werden. Je nach eingesetzter Technologie können diese Kreisläufe unterschiedlich groß ausfallen. Dies ist in Abbildung 3 illustriert. Die Größe eines Materialkreislaufs richtet sich nach dem Grad der Materialumwandlung: Je tiefgreifender diese ist, desto größer wird der Kreislauf. Die in Abbildung 3 dargestellten Materialkreisläufe mit den entsprechenden Technologien werden im Folgenden näher betrachtet. Dazu wird bei dem kleinsten Kreislauf begonnen und sich zu immer größer werdenden und weiter außen liegenden vorgearbeitet. Alle der behandelten Kreisläufe entfallen auf die 3. Stufe der Abfallhierarchie, das Recycling. Einzige Ausnahme stellt die Wiederverwendung dar.



Abbildung 2: Abfallhierarchie der europäischen Abfallrahmenrichtlinie in von oben nach unten abfallender Verwertungsriorisierung. Die Anteile der Verwertungspfade sind gelten für das Jahr 2018 und sind PLASTICEUROPE³⁵ entnommen.

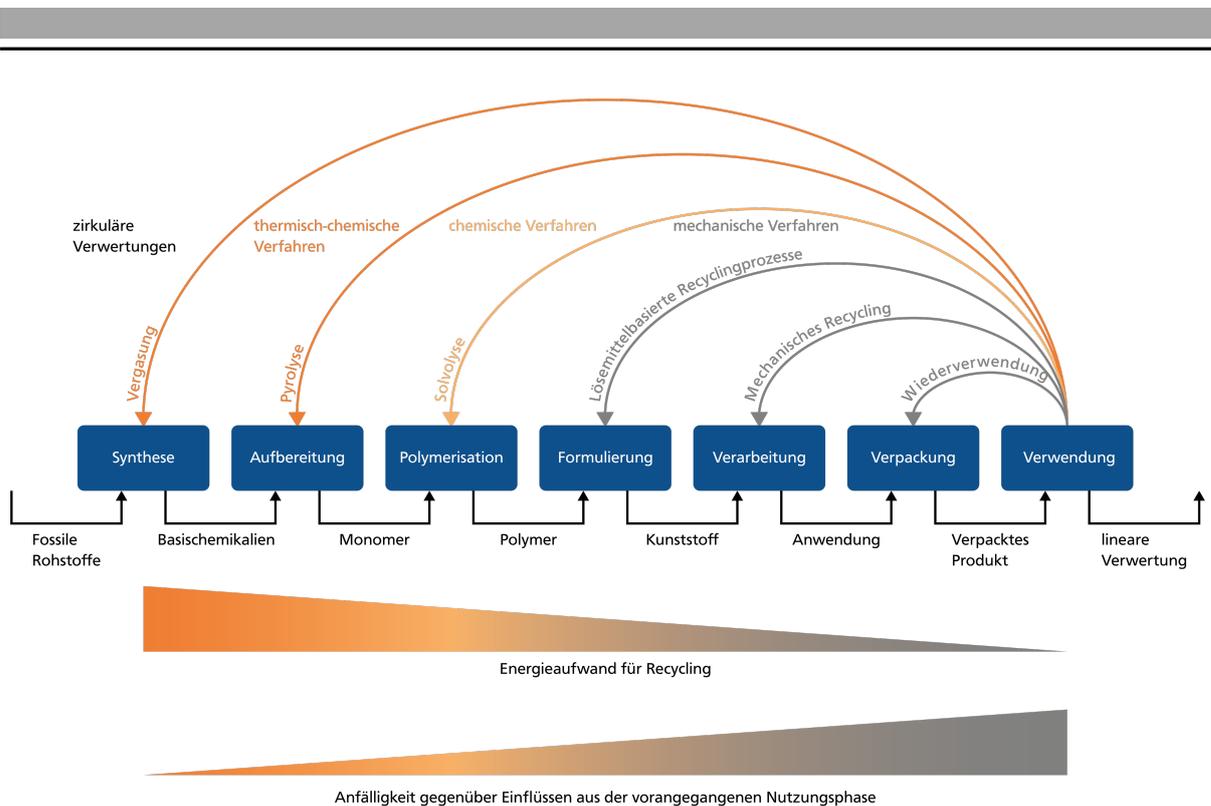


Abbildung 3: Überblick der unterschiedlichen Kreisläufe für Kunststoffe in einer Kreislaufwirtschaft. Abbildung adaptiert nach EU COMMISSION - A CIRCULAR ECONOMY FOR PLASTICS und Informationen von LECHLEITNER ET.AL..¹²¹ Mechanische Recyclingverfahren sind in grau, chemische in orange gehalten.

2.1.1. Wiederverwendung

Der zentrale Gedanke bei der Wiederverwendung ist es, dass Produkt als Dienstleistung zu betrachten und nach der Nutzungsdauer dem Dienstleister zurückzugeben.^{25,36} Im Falle einer Kunststoffverpackung wäre die Dienstleistung beispielsweise der Schutz vor äußeren Einflüssen, das Frischhalten oder die Aufbewahrung des tatsächlich zu konsumierenden Produktes. Die Wiederverwendung von Kunststoffprodukten resultiert im kleinsten der zu betrachteten Kreisläufe (siehe Abbildung 3). Gleichzeitig stellt sie das älteste der vorgestellten Konzepte dar und ist bei Verpackungen in Lieferketten von Firmenkundengeschäften (B2B) bereits ein etabliertes Vorgehen.^{18,37} Bei der Vorbereitung zur Wiederverwendung bleibt nicht nur die chemische Struktur des Polymers unberührt, sondern auch die äußere Form und Funktion bleibt bestehen. Damit wird der Wert des Produktes, den es entlang der Wertschöpfungskette erlangt hat, beibehalten. Das Potenzial den Materialverbrauch und die Umweltauswirkungen zu reduzieren ist demnach sehr hoch.³⁷ Gleichzeitig braucht das Schließen von Stoffkreisläufen, gleich welcher Größe, Energie und ist niemals vollständig. Je größer der zu schließende Stoffkreislauf, desto mehr Abfallstoffe fallen an und Nebenkomponenten werden gebildet.¹⁹ Damit steigt die Entropie und der Energieaufwand,³⁸ um den Kreislauf im Fluss halten. Aus thermodynamischer Sicht ist die Wiederverwertung über Reparatur- und Aufbereitungsmaßnahmen somit die günstigste und zu favorisierende Option. Dennoch verläuft der zu beobachtende Trend im Bereich der Kunststoffverpackungen entgegen steigender Wiederverwertung zu immer mehr Einwegprodukten.³⁵

Die Etablierung einer Wiederverwertung für Kunststoffprodukte, und hier insbesondere für Verpackungen, stellt keine triviale Aufgabe dar. Eine Umstellung auf wiederverwendbare Verpackungen kann bei unsachgemäßer Handhabung auch negative Folgen haben. Zum Beispiel durch verstärkte Transportbewegungen sowie unzureichender Reinigung und Lebensmittelsicherheit. Eine Lieferkette mit Rücknahmelogistik muss aufgebaut werden, neue und vor allem individuelle ökologische und ökonomische Optima entstehen. Dies hat Auswirkungen auf alle Teilnehmer der Lieferkette von Produzenten über Händler bis zu den

Verbrauchern: Für Produzenten entsteht eine komplexe Logistik, die eine Neuorganisation der Lieferkette bedarf. Für Händler ergeben sich neue Anforderungen an Lagerkapazitäten zur Annahme genutzter Produkte sowie der Hygiene. Für den Verbraucher folgen gleich zahlreiche Auswirkungen und Hürden zur Steigerung der Wiederverwendung. Sie reichen von genereller Akzeptanz über die Unannehmlichkeiten der Retouren bis hin zu der Tatsache, dass Designtrends und Innovationen immer neue Produkte auf den Markt bringen und altes zu Abfall wird.³⁷ Neben Hürden in der Umsetzung unterliegt die Wiederverwendung auch Limitierung technischer und materieller Natur. Zusammenfassend sind die folgenden Tatsachen entscheidend dafür, dass Kunststoffe nicht unendlich lange innerhalb eines Wiederverwendungszyklus verbleiben können:²⁰

- Kunststoffe erfahren über die (Nutzungs-)Zeit Qualitätseinbußen, die sie für ihren angedachten Zweck unbrauchbar werden lassen.
- Das Verhalten von Konsumenten, Trends Folge zu leisten.

Diese Punkte führen unweigerlich zu einem Übergang in einen der größeren Zyklen, die unter die 3. Option der Abfallhierarchie fallen, dem Recycling oder der stofflichen Verwertung. Für eine stoffliche Verwertung stehen verschiedene Technologien zur Verfügung, die unterschiedlich große Materialkreisläufe hervorbringen. Ein Ansatz diese Technologien zu gruppieren, ist die Unterscheidung in mechanisches (kleinere Kreisläufe, grau dargestellt) und chemisches Recycling (größere Kreisläufe, in orange gefärbt).^{16,39}

2.1.2. Mechanisches Recycling

Das mechanische Recycling ist die gängigste Methode für das Recycling von Kunststoffabfällen und wird weltweit seit den 1970er Jahren eingesetzt. In der EU wird das mechanische Recycling von über 350 Firmen mit einer mittleren Kapazität von 30 kt·a⁻¹ angeboten.⁴⁰ In Deutschland wurden 2018 rund 2 Mt Kunststoffabfall (das entspricht etwa 39 % des gesamten Kunststoffabfallstrom) dem Recycling zugeführt.³⁵ Anders als bei der Vorbereitung zur Wiederverwendung verliert das Produkt beim mechanischen Recycling seine Form. Die chemische Struktur des Polymers soll aber auch hier unverändert bleiben. Der Stand der Technik beinhaltet Verfahren zur trocken- und nassmechanischen Aufbereitung. Um nach diesem Vorgehen aus den gemischt anfallenden Kunststoffabfällen einen neuen Rohstoff, das Rezyklat, entstehen zu lassen, sind eine Reihe an Schritten notwendig. Die Reihenfolge, und ob einzelne Schritte wiederholt werden, kann stark variieren:^{12,16,41,42}

- i) Sortieren; Geschieht auf Basis von Form, Größe, Dichte, Farbe und chemischer Zusammensetzung (Material).
- ii) Zerkleinern; Reduktion der Produktgröße zu Flakes.
- iii) Waschen; Befreiung von meist organischer Belastung (z.B. Lebensmittelreste).
- iv) Compoundieren & Granulieren; Optionaler Schritt für eine vereinfachte Handhabung in der späteren Verarbeitung zu Kunststoffprodukten.
- v) Extrudieren; Das rezyklierte Granulat wird in die gewünschte Form gebracht.

Der aufwändigste Prozessschritt ist das Sortieren. Eine sortenreine Trennung der Kunststoffe legt den Grundstein für alle darauffolgenden Schritte und entscheidet maßgeblich über die Qualität des Rezyklates.⁴² Das Sortieren erfolgt zum Großteil automatisch und beginnt mit dem aufschneiden der Gelben Säcke, in den die meisten Kunststoffabfälle Deutschlands Sortieranlagen gelangen. Danach kommt der Inhalt in die Siebung, in der zunächst nach Größe aufgetrennt wird, um die daran anschließenden Trennverfahren zu vereinfachen.⁴³ In wie viel Fraktionen die Siebung unterteilt wird ist je nach Sortieranlage verschieden und variiert von zwei Fraktionen, mit Partikelgrößen zwischen 40-120 mm und 120-220 mm, bis zu fünf Fraktionen unterschiedlicher Abstufung.^{41,43} Im anschließenden Windsichter werden leichtere Bestandteile wie Folien oder Säcke sowie lose Etiketten aus dem Stoffstrom gezogen. Metallische Komponenten werden zunächst durch Magnete (eisenhaltig) und danach über

einen Wirbelstromabscheider (für Aluminium) entfernt. Der zurückbleibende Hartplastikstrom wird über Nah-Infrarot-Scanner in die Thermoplaste PP, PET, HDPE und PS aufgetrennt. Anschließend kann direkt eine Sortierung in Farben folgen. In einem letzten Schritt werden die einzelnen Stoffströme zur Qualitätssicherung einer Handsortierung unterzogen, wobei nochmals bis zu einem Drittel aussortiert werden kann.⁴³ Nach der Handsortieren entstehen folglich mindestens drei Kunststofffraktionen (PP, PET, HDPE), oft vier inklusive PS, mit einer Reinheit zwischen 94 und 98 %.⁴³ Die nachfolgenden Schritte finden meist bei den Rezyklatproduzenten selbst statt. Dort werden die angelieferten Polymere zunächst zerkleinert. Danach erfolgen bis zu drei Waschungen. Die erste dient der Abtrennung von Steinchen sowie Metall- und Glasstückchen in einem Trommelwäscher. Bei der zweiten Wäsche werden organische Belastungen entfernt. Nach einer weiteren Zerkleinerung werden die erhaltenen Polymerflakes ein drittes Mal gewaschen. Die anschließende Schwimm-Sink-Sortierung dient zur Auftrennung nach Dichte des Polymers. Dabei schwimmen PP und PE auf, während PET zu Boden sinkt. Gleichzeitig werden die Flakes ein viertes Mal gewaschen. Die erhaltene Sink-Fraktion wird nochmals über Magnete von ferromagnetischen Verunreinigungen befreit, bevor sie getrocknet und als Rohstoff zur Verfügung gestellt wird. Die Schwimm-Fraktion wird ebenfalls getrocknet und erneut einem Windsichter zugeführt, der den Stoffstrom in eine weichere und eine härtere Fraktion aufteilt. Erstere besteht aus LDPE, letztere enthält PP und HDPE. Die Verarbeitung der aufgetrennten Thermoplaste zu neuen Produkten erfolgt nach eventueller Compoundierung durch Aufschmelzung und Extrusion der Flakes.⁴¹⁻⁴³ Je nach Art des Kunststoffes liegt der Energieaufwand des mechanischen Recyclings zwischen 200 und 800 kWh·t⁻¹, wobei annähernd nur elektrische Energie zum Einsatz kommt.⁴⁴

Trotz der erreichten hohen Reinheit in den sortierten Fraktionen, offenbaren sich entlang der geschilderten Prozesskette einige Limitierungen, die zu Ausschuss und Qualitätseinbußen führen. Es lassen sich folgende Hürden für ein effektives mechanisches Recycling identifizieren:

- i) Ungeeignete Material- und Produktgestaltung, die keine sortenreine Trennung erlaubt⁴² oder von vornherein nicht zum mechanischen Recycling geeignet ist wie Duroplasten oder Elastomere,
- ii) die Erzeugung von Ausschuss durch makroskopische Produktheterogenität (Folien, Hartplastik) und Materialheterogenität (Thermoplasten im Verbund mit Duroplasten, Elastomeren oder anorganischen Füllmaterialien)⁴² sowie
- iii) Qualitätsverluste durch den ersten Nutzungszyklus, beispielsweise durch Photooxidation⁴² und
- iv) erneute Verarbeitung durch Extrusion.

Zu i): Das mechanische Recycling ist durch den Einsatz moderner Nah-Infrarot-Scanner sehr gut im Erkennen und Trennen rigider und gemischter Kunststoffströme aus Monomaterialien (bestehen aus nur einer Art Polymer), dennoch treten Limitierungen auf.^{16,45} Probleme entstehen unter anderem bei schwarzen Produkten. Denn die Nah-Infrarot-Technologie ist auf eine Reflexion der ausgestrahlten Strahlung angewiesen, um die verschiedenen Polymerarten zu unterscheiden. Schwarze Oberflächen absorbieren die Strahlung nahezu vollständig, wodurch sie nicht erkannt werden können.¹² Diesem Problem wird bereits technisch seitens der Erkennung als auch chemisch, durch erkennbare Additive im Kunststoff, entgegengewirkt. Ebenfalls problematisch sind Verbundmaterialien (bestehen aus vielen Lagen unterschiedlicher Polymertypen). Beispiele für Verbundmaterialien sind Einzelverpackungen für Wurst oder Käse, die aus einer ganzen Reihe an Kunststofflagen mit verschiedenen Aufgaben (z.B. UV-Schutz, Diffusionsschutz) bestehen. Ebenfalls ungeeignet sind Verpackungen, die aus einer Vielzahl an verschiedenen Polymeren zusammengesetzt sind. Dazu zählen selbst einfache Produkte wie Getränke- oder Waschmittelflaschen, deren Korpus, Deckel und Etikett jeweils aus verschiedenen Kunststoffen gefertigt ist.⁴³ Je nachdem welches Polymer dem Nah-Infrarotsensor ausgesetzt ist, entscheidet darüber welchem Stoffstrom solche Materialien zugewiesen werden. Bleibt dies in der abschließenden Handsortierung unerkannt, sinkt die Qualität und damit der Wert des Rezyklates so weit, dass eine Wiederverwendung auf

dem ursprünglichen Niveau nicht mehr möglich ist. Mit dem beobachteten starken Anstieg komplex zusammengesetzter Kunststoffverpackungen steht das mechanische Recycling vor großen Herausforderungen.¹⁶

Zu ii): Unter diesem Punkt sind Fraktionen zu verstehen, die entlang der Sortierung anfallen und aktuell nicht zu Rezyklat verarbeitet werden. Dazu zählen die Feinfraktionen der Siebung sowie Folien und die Kunststoffarten der Duroplaste und Elastomere, die zwar sortiert, aber nicht aufgeschmolzen und erneut extrudiert werden können. Darunter fallen auch folglich auch viele Monomaterialien.^{12,41–43}

Zu iii): Auch nach dem Sortieren und Waschen bleiben organische Verunreinigungen aus dem ersten Nutzungszyklus an den Kunststoffen haften. Diese stammen nicht nur von Lebensmittelresten sondern auch von Kosmetika und Reinigungsmittel.^{43,46} Vor allem organische Belastungen durch Lebensmittelreste können die Qualität des Rezyklat derartig beeinflussen, dass sie wegen Geruchsbelastung nicht verwendet werden können und zu Ausschuss werden.⁴³ Zudem werden Kunststoffe durch bestimmte Additivierung gezielt auf ihre Anwendung zugeschnitten. So können selbst Kunststoffe einer Art verschiedenste Pigmente, Stabilisatoren, Weichmacher oder Formtrennmittel enthalten um die gewünschten visuellen, physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erreichen. Auch bei sortenreiner Trennung können Kunststoffe folglich stark variierende chemische Zusammensetzungen und unterschiedliche Eigenschaftsprofile aufweisen, die eine gezielte Weiterverarbeitung erschwert.^{12,16} Auch können Additive in den Polymeren vorhanden sein, die während der Produktion für die erste Nutzungsphase noch eingesetzt werden durften, zwischenzeitig durch legislative Änderungen aber verboten sind. Über ein trocken- und nassmechanisches Recycling können diese Polymere nicht mehr in den Kreislauf gegeben werden und werden zu Ausschuss.

Zu iv): Die thermo-mechanische Prozessierung der Rezyklate durch Aufschmelzen und Extrusion übt Stress auf die chemische Struktur des Polymers auf und führt durch Veränderungen auf molekularer Ebene zu abweichenden Materialeigenschaften. Der am meisten beobachtete Effekt ist eine Kettenspaltung im Rückgrat des Polymergerüsts oder an endständigen Gruppen, die zur Bildung freier Radikale führen. Die Radikale terminieren anschließend entweder unter Disproportionierung oder in Rekombination. Ersteres führt zur Reduktion des Molekulargewichtes und Verbreiterung der Polydispersität. Letzteres kann zur Querverknüpfungen zwischen verschiedenen Polymerketten führen, und resultiert in einem gesteigerten Molekulargewicht.^{47–51} Beides hat Auswirkungen auf die Eigenschaften des Rezyklates.

Die beschriebenen Limitierungen aus Punkten i) und ii) ergeben zusammen einen Anteil von 30 bis 45 % Ausschuss aus mechanischen Recyclingverfahren. Aktuell verlassen diese Stoffströme die 3. Option der Abfallhierarchie und werden der energetischen Verwertung zugeführt.⁴³ Die unter iii) beschriebenen Auswirkungen auf makroskopischer Ebene der Polymere schränkt die spätere Verwendung bei anforderungsstarken Anwendungen ein. Selten steigt der Anteil an Rezyklat in *closed-loop*-Anwendungen über 10 %.¹² Bei *closed-loop*-Anwendungen findet sich das Rezyklat im gleichen Produkt (muss nicht molekular identisch sein, sondern qualitativ gleichwertig) wieder, aus dem es ursprünglich hergestellt wurde – der Wert des Polymers ist konserviert. Ein hervorzuhebendes Beispiel ist das Recycling von PET-Flaschen. In der österreichischen PET-to-PET-Recyclinganlage werden 26.000 t·a⁻¹ PET-Flaschen zu Rezyklat verarbeitet, das direkt für Lebensmittelverpackungen verwendet werden kann. Es erlaubt den Anteil an PET-Rezyklat in neuen Flaschen auf mindestens 30-40 % anzuheben.^{52,53} Meistens jedoch finden sich Rezyklate in *open-loop*-Anwendungen, der Kaskadennutzung wieder. Anwendungen dieser Art zeichnen sich durch die Verwendung des Rezyklates in anderen Produkten von meist geringerer Qualität aus – der Wert des Polymers wird nicht konserviert.^{12,16,41,43,54} Es lässt sich an dieser Stelle die Überlegung anstellen, ob eine Kaskadennutzung nicht unweigerlich zu steigenden Rezyklat- und Produktströmen führt, die durch ihre vergangenen Nutzungsszenarien für keinen weiteren Zyklus (im Rahmen des

mechanischen Recyclings) geeignet sind. Der Wert dieser Stoffströme ist minimal und kann lediglich noch über den Heizwert ausgedrückt werden, welcher selbst bei hochmodernen Abfallverbrennungsanlagen nur zu rund 40 % genutzt werden könnte.⁵⁵ Für diese Stoffströme, genau wie für den anfallenden Ausschuss, braucht es einen „molekularen Reset“, der sie zu einem universellen Rohstoff macht und so in unterschiedliche Wertschöpfungsketten einfließen lassen kann. Technologien, die dies ermöglichen fallen unter das chemische Recycling.

Lösemittelbasierte Recyclingprozesse

Lösemittelbasierte Verfahren zielen darauf ab, Kunststoffe gezielt in Lösung zu bringen und am Ende durch Fällung ein hochreines Rezyklat zu erhalten. Die Polymerstruktur bleibt hierbei erhalten, was diese Technologien dem mechanischen Recycling zuordnet und dementsprechend keinen molekularen Reset darstellt.^{39,56} Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen trocken- und nassmechanischen Verfahren erlauben lösemittelbasierte Prozesse den Umgang mit Verbundmaterialien.^{39,57} Der große Mehrwert entsteht durch die Möglichkeit mit Anpassungen des Lösemittels und den Betriebsbedingungen, unterschiedliche Polymere und Verunreinigungen gezielt aus dem Verbundmaterial herauszulösen. In mehrstufigen Trennoperationen werden anschließend unlösliche Bestandteile, aber auch Fremdstoffe wie Additive und Pigmente, vom Zielpolymer abgetrennt. Auf diese Weise wird ein hochreines Polymer erhalten, das mit der Qualität von Neumaterialien zu vergleichen ist.^{39,57-59} Jedoch wird gleichzeitig berichtet, auch bei diesem Verfahren Qualitätseinbußen oder eine eingeschränkte Verwendung des Rezyklates beobachtet zu haben, sollten Additive oder das Lösemittel nicht ausreichend entfernt werden.^{13,60} Das Verfahren ist technisch anspruchsvoll, da das Lösungsvermögen stark von der Zusammensetzung des Kunststoffproduktes, dem Molekulargewicht und der Struktur der Polymerkette sowie der Menge des Lösungsmittels abhängt. Mit dem Anspruch die Einsatzmöglichkeiten des Rezyklates zu steigern, müssen Additive aus der vorangegangenen Nutzungsphase vollständig entfernt werden, was einen zusätzlichen Prozessaufwand durch den Bedarf mehrerer Lösungsmittel in großen Mengen (Gewichtverhältnisse > 1 zwischen Polymer und Lösemittel) bedeutet.⁶¹ Die Optimierung der Prozessparameter und das finden geeigneter Lösemittel zur selektiven Extraktion der ungewollten Bestandteile und selektiver Fällungsmittel sowie das kostenintensive Recycling des Lösemittels selbst zählen damit zu den größten Herausforderungen in lösemittelbasierten Recyclingverfahren.^{56,57,59,60,62,63}

Zum aktuellen Zeitpunkt erscheint das lösemittelbasierte Recycling als eine wichtige Nischenlösung, wie unter anderem der CreaSolv®-Prozess⁶⁴ zum Recycling von expandiertem Polystyrol unter Beweis stellt.⁶⁵ Auch für das Recycling von PET sind bereits vielversprechende techno-ökonomische Szenarien publiziert.⁶⁶ Aussagen über das techno-ökonomische Potenzial sowie ökologische Auswirkungen durch den hohen Bedarf teilweise bedenklicher Lösemittel bleiben für den sehr großen und heterogenen Markt der Kunststoffverpackungen dennoch abzuwarten.

Aktuelle Hürden im mechanischen Recyclinggeschäft

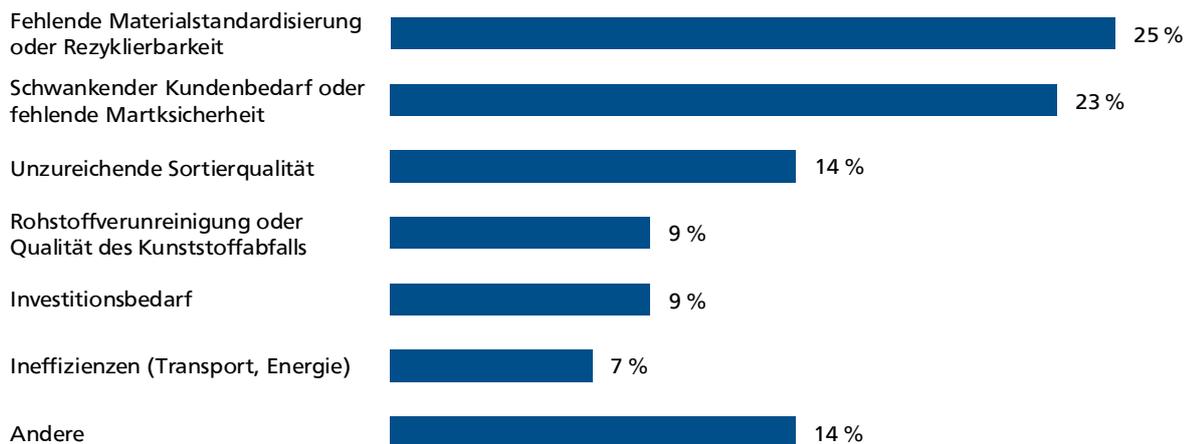


Abbildung 4: Antwortverteilung von Betreibern mechanischer Recyclingverfahren bezüglich der gegenwärtigen Hürden im Recyclinggeschäft. Nach MCKINSEY & COMPANY.⁴⁰

Allen mechanischen Recyclingverfahren ist gemein, dass ihr Prozesslayout zum Großteil durch die Zusammensetzung des Kunststoffverpackungsabfalls bestimmt wird. Ob sich die geschilderten Verfahren den immer vielfältiger und variabler werdenden Kunststoffverpackungen effizient und effektiv anpassen können, ist gegenwertig fraglich. Dies kann auch aus den von MCKINSEY geführten Interviews mit Betreibern mechanischer Recyclingverfahren abgeleitet werden, wo es unter anderem um die Frage nach Hürden im Recyclinggeschäft ging.⁴⁰ Die Antworten sind Abbildung 4 zu entnehmen. Das chemische Recycling bietet das Potenzial, die ersten vier genannten Punkte, und damit mehr als 70 % der identifizierten Hürden, überwinden zu können. Dieses Potenzial erkennt auch die Mehrheit (> 60 %) der Betreiber mechanischer Recyclingprozesse an.⁴⁰ Zentral ist dabei die Fähigkeit chemischer Recyclingverfahren, insbesondere der Vergasung, flexibel auf Änderungen im Rohstoffstrom reagieren zu können und ein universell einsetzbares Produkt hervorzubringen.

2.1.3. Chemisches Recycling

Die größten Kreisläufe werden durch Technologien des chemischen Recyclings geschaffen, in die gegenwertig etwa nur 0,2 % des Kunststoffabfalls fließen.³⁵ Darunter fallen Verfahren wie Solvolyse, Pyrolyse und Vergasung, die in den nachfolgenden Kapiteln (2.1.3.1, 2.1.3.2, Solvolyse bzw. Pyrolyse und Vergasung in 2.1.4) und in steigender Kreislaufgröße detailliert betrachtet werden. Vereint werden diese Verfahren durch den Vorgang der Depolymerisation: Die Polymerstruktur wird in Monomere bzw. noch kleinere Bestandteile wie Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) zerlegt. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind von der chemischen Struktur des Polymers abhängig und eröffnen die Möglichkeit einer rationalen Auswahl, welcher der theoretisch verfügbaren Verwertungspfade (Solvolyse, Pyrolyse oder Vergasung) für ein Polymer geeignet ist. Eine Größe zur Beurteilung der Depolymerisationsvorgänge ist die Depolymerisationsenthalpie (ΔH_p) der Polymere.⁶⁷ Die Depolymerisationsenthalpie bestimmt nicht nur die Energie, die für eine Depolymerisation aufgewendet werden muss, sondern auch die dafür notwendige Reaktionstemperatur: Für eine quantitative Depolymerisation muss die Reaktionstemperatur weit oberhalb der *Ceiling*-Temperatur (T_c) liegen, wobei hohe ΔH_p zu hohen T_c führen.⁶⁸ Eine Darstellung der Depolymerisationsenthalpie gängiger Polymere ist in Abbildung 5a gegeben. Es zeigt sich eine deutliche Trennung zwischen den Polykondensationsprodukten, wie PET oder PA, und den Polyolefinen PE und PP, die durch Polyaddition gebildet werden. Für Polymere aus Kondensationsreaktionen stellt das Erreichen einer geeigneten T_c meist kein Problem dar. Ihre Sollbruchstellen aus Ester- und Amidbindungen entlang der Polymerkette spalten sich selektiv

und Monomere werden mit hohen Ausbeuten erhalten. Bei den Polyolefinen hingegen verlangt die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen hohe Temperaturen. Das Ergebnis ist die Favorisierung von Nebenreaktionen und unselektiven Kettenspaltungen, die nur selten das gewünschte Monomer hervorbringen (siehe Abbildung 5b).⁶⁸ Auf dieser Basis lassen sich Additionspolymere für die Solvolyse ausschließen. Für thermoplastische Polyadditionsprodukte bieten sich zwei Möglichkeiten: Sie unter den bereits dargelegten Einschränkungen mechanisch zu recyceln oder der Pyrolyse und Vergasung zuzuführen. Polymere die aus Kondensationsreaktionen hervorgehen, eignen sich hingegen gut für die Solvolyse und, falls thermoplastisch, ebenfalls für das mechanische Recycling.^{67,68}

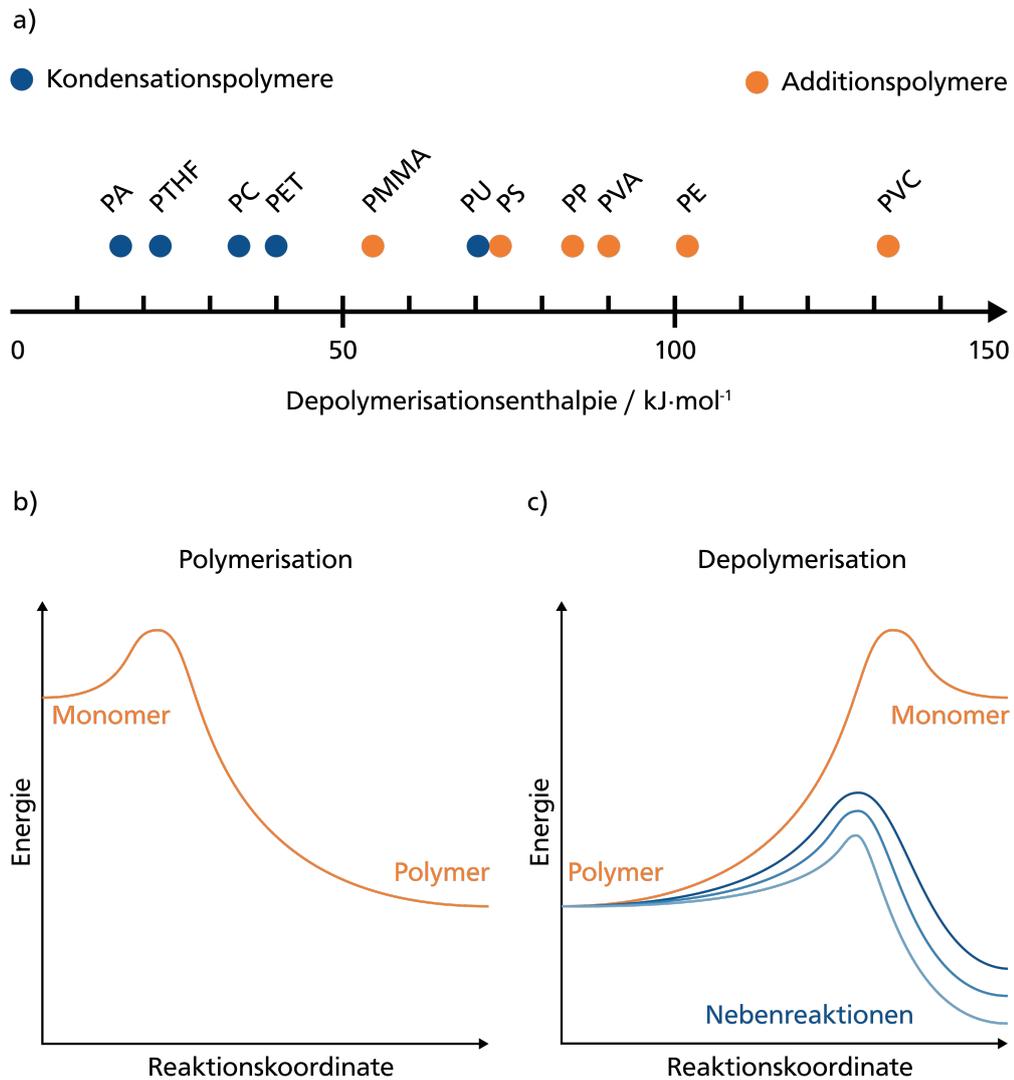


Abbildung 5: a) Depolymerisationsenthalpie verschiedener Polymere. Modifiziert nach LANGE.
 PTHF = Polytetrahydrofuran, PC = Polycarbonat, PMMA = Polymethylmethacrylat, PU = Polyurethan,
 PVA = Polyvinylacetat. b) Energiediagramme modifiziert nach COATES ET. AL..⁷²

2.1.3.1. Solvolyse

Die Solvolyse ist den lösemittelbasierten Verfahren sehr ähnlich, da die Polymere zunächst auch in Lösung gebracht werden. In einem nächsten, meist katalytisch und unter erhöhten Temperaturen ablaufenden Schritt, werden die Polymerketten durch Reaktion mit beispielsweise Wasser oder Methanol in ihre Monomere depolymerisiert. Die Monomere können dabei in sehr hoher Reinheit zurückgewonnen werden, wodurch daraus synthetisierte Polymere in ihrer Qualität nicht von Neumaterialien zu unterscheiden sind.^{13,69} Durch die Ähnlichkeit zu lösemittelbasierten Verfahren teilen sie sich auch die gleichen Limitierungen. Vielmehr noch ist die Solvolyse auf reine Polymerströme angewiesen und wird daher als ungeeignet in der Behandlung gemischter Abfallströme betrachtet.^{41,70} Auch ist die Entwicklung von Depolymerisationskatalysatoren noch im Anfangsstadium, womit aktuelle Raum-Zeit-Ausbeuten gering ausfallen.⁶⁸

2.1.3.2. Pyrolyse

Die im Folgenden dargestellten thermisch-chemischen Verfahren stellen einen Bruch gegenüber den bisher beschriebenen Verfahren dar. In der Pyrolyse und Vergasung werden Kunststoffe bei hohen Temperaturen in kleinere chemische Verbindungen umgesetzt. Bei diesen Temperaturen werden auch Additive und organische Verunreinigungen zersetzt. Somit sind diese Verfahren nicht nur tolerant gegenüber den Rohstoffströmen, sondern Produktströme aus thermisch-chemischen Verfahren sind auch frei von Vorbelastungen aus vorangegangenen Nutzungsphasen. Das hat den großen Vorteil eines „molekularen Resets“, der alle unerwünschten Eigenschaften oder Verbindungen aus dem Kreislauf entfernt, deren Akkumulation verhindert und so einen neuen und unbelasteten Materialfluss hervorbringt. Dies hat allerdings auch seinen Preis: Recyclingprozesse dieser Art gehen mit hohem Entropiezuwachs und Energiebedarf einher, was das thermodynamische Verbrechen für die Aufrechterhaltung solcher Kreisläufe vergrößert (siehe Abbildung 3). Beispielsweise werden etwas mehr als $1000 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ gemischter Kunststoffabfall benötigt, um aus diesem über Pyrolyse und anschließendem Cracken des Pyrolyseöls Ethylen herzustellen.⁷¹ Darin sind die Produktion von Polyethylen und Extrusion noch nicht berücksichtigt.

Während des Pyrolysevorgangs werden langkettige Verbindungen in einer inerten Atmosphäre, und grundsätzlich ohne Erfordernis von Hilfsmitteln, thermisch zu kleineren Molekülen abgebaut. Dieser endotherme Vorgang läuft bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C ab und führt zu einem breiten Spektrum aus gasförmigen, flüssigen und festen Produkten.⁷²⁻⁷⁴ Die Pyrolyse kann rein thermisch oder unter Verwendung von Katalysatoren ablaufen, wobei letztere geringere Reaktionstemperaturen und andere Selektivitätsmuster innerhalb der Phasen sowie höhere Gasausbeuten ermöglichen.^{72,75,76} Die Produktverteilung hängt neben Temperatur und Katalysatoreinsatz auch von weiteren Einflussfaktoren wie Reaktortyp, Verweilzeit, Druck sowie Rohstoffzusammensetzung ab und kann durch diese beeinflusst werden.^{77,78} Im Kontext des thermischen Recyclings ist die Rückgewinnung von Monomeren das Ziel, welche direkt während der Pyrolyse oder erst durch Folgeschritte (z.B. Cracken der Pyrolyseöle) erhalten werden können. Diesbezüglich stellt sowohl die flüssige Phase, das Pyrolyseöl, als auch das Pyrolysegas die gewünschte Produktfraktion dar.⁷⁹ In welchem Umfang die beiden Produktströme zur Monomergewinnung nachbehandelt oder aufgereinigt werden müssen, ist von den eingesetzten Polymeren abhängig: Einerseits können Monomere, die direkt als Pyrolyseprodukte vorliegen, durch Aufreinigung der Gas- und/oder Flüssigphase zurückgewonnen werden. Andererseits kann das Pyrolyseöl als petrochemischer Rohstoff verwendet werden, womit durch Steamcracking oder Hydrocracking, z.B. in einer Raffinerie, an Monomere wie Ethylene oder Propylene gelangt wird.^{80,81} Das Pyrolyseöl besteht aus einer komplexen Mischung organischer Verbindungen ($\text{C}_5\text{-C}_{20}$)⁸², die reich an Aromaten und Oligomeren ist. Im Gas befinden sich kleinere, gesättigte und ungesättigte Verbindungen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen sowie unterschiedliche Anteile an Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid. Je nach Ausgangspolymer weist das Gas einen Heizwert von

25-45 MJ·kg⁻¹ auf und liegt etwas unterhalb von Methan mit rund 50 MJ·kg⁻¹.⁸³ Es eignet sich somit auch für eine energetische Nutzung und wird in vielen Prozessen zur Bereitstellung der benötigten thermischen Energie verwendet.⁷⁸ Der anfallende und als Kohle bezeichnete Feststoff spielt beim Kunststoffrecycling eine untergeordnete Rolle, da er nur in geringen Mengen gebildet wird. Die Verwendung geht über die thermische Nutzung hinaus und schließt die Produktion von Aktivkohle oder den Einsatz als Absorptionsmittel in der Wasseraufbereitung oder Ruß ein.^{72,73} Eine beispielhafte Produktzusammensetzung aus der Pyrolyse eines reinen Polyethylenstromes ist in Abbildung 6 gezeigt.

Im Folgenden wird auf die verschiedenen Einflussfaktoren der Pyrolyse eingegangen. Dazu werden zunächst relevante Kunststoffströme beschrieben, bevor auf die verschiedenen Verfahrensarten und Reaktortypen eingegangen wird. Wo möglich werden auch repräsentative Pilot- oder Demonstrationsanlage erwähnt. Ein umfassender Überblick über solche Anlagen findet sich in QURESHI ET.AL.⁷⁸, RAMESOHL ET.AL.⁶⁹ sowie BUTLER ET.AL.⁷⁴. Die gegenwärtige Forschung zur Kunststoffpyrolyse konzentriert sich auf den Labormaßstab und greift hauptsächlich auf reine Polymerströme zurück.⁶⁹ Dazu zählen vor allem PE⁸⁴⁻⁸⁸, PP^{81,84,88,89}, PS⁹⁰⁻⁹², PVC⁹²⁻⁹⁴, PMMA^{95,96} sowie PET⁹⁷⁻⁹⁹ und PA¹⁰⁰. Letztere spielen als reine Polymerströme eine untergeordnete Rolle, sind für die Pyrolyse gemischter Altkunststoffströme aber von Bedeutung, auf welche am Ende des Abschnittes eingegangen wird.

Die **Polyolefine PE und PP** sind in der Pyrolyse am besten untersucht und gelten als idealer Rohstoff. Sie sind nicht nur in ihrer Struktur simpel und enthalten keine Heteroatome, sondern sind auch in der elementaren Zusammensetzung fossilen Rohstoffen sehr ähnlich. Gleichzeitig stellen PE und PP mengenmäßig die entscheidenden Stoffströme im Kunststoffabfall dar, was die Fokussierung zusätzlich erklärt, obwohl eine direkte Degradation zu Monomeren wegen der hohen Depolymerisationsenthalpie mühsam ist (Siehe Abbildung 5a & b). Leicht hingegen ist es die Polyolefine in ein wertvolles Pyrolyseöl zu überführen, dessen Zusammensetzung über Temperatur und Verweilzeit gezielt für die geplante Anwendung beeinflusst werden kann. Moderate Betriebstemperaturen zwischen 500 und 550 °C führen zu einer verstärkten Bildung von Wachsen, bestehend aus oligomeren Strukturen der Eingangspolymere.¹⁰¹ Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil des Pyrolyseöl sowie der darin enthaltenen Wachse stetig ab.¹⁰² Für Polyethylen können bei über 700 °C signifikante Mengen (>17 wt.-%) an Monomer erhalten werden.^{84,87} Auch die Ausbeute von aromatischen Verbindungen nimmt mit steigender Reaktionstemperatur zu.⁸⁴ Aus den Experimenten von JUNG ET. AL.⁸⁴ wird deutlich, wie sich die Anteile von Pyrolyseöl und -gas in einem Temperaturbereich von rund 70 °C völlig umdrehen können: Werden bei 660 °C noch 61 wt.-% flüssige und 36,6 wt.-% gasförmige Produkte erhalten, sind es bei etwa 730 °C nur noch 38,2 wt.-% Pyrolyseöl und 59,3 wt.-% Gas mit der in Abbildung 6 gezeigten Zusammensetzung. Der Anteil an Ethylen verdoppelt sich während dieser Temperaturerhöhung, was auch in anderen Arbeiten beobachtet wird.^{84,87}

Im Vergleich zu PE liefert PP schon bei tieferen Temperaturen höhere Gasausbeuten. Der Anteil der Monomere im Gas weist gegenüber der Pyrolyse von PE einen gegenläufigen Trend auf und fällt allgemein geringer aus: Werden bei rund 670 °C schon 15,5 wt.-% Propylen erhalten, fällt dieser Anteil auf 5 wt.-% bei einer Temperatur von knapp 750 °C. Der Anteil von Wachsen ist bei der Pyrolyse von PP zu vernachlässigen. Bei der Bildung aromatischer Verbindungen verhält sich PP analog zu PE mit ähnlich Ausbeuten.⁸⁵ Die Bildung von Kohle wird sowohl für PE als auch PP im geringen einstelligen Prozentbereich beobachtet.⁸⁴⁻⁸⁷

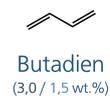
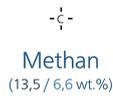
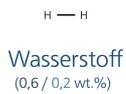
Ein bekanntes Projekt zur Pyrolyse polyolefinreicher Kunststoffströme ist das ReOil-Verfahren der OMV. Der Prozess findet bei Temperaturen zwischen 400 und 450 °C und ohne den Einsatz von Katalysatoren statt, wodurch Pyrolyseöl zum Hauptprodukt wird. Speziell an diesem Verfahren ist, dass der zunächst aufgeschmolzene Rohstoff vor der Pyrolyse durch Schweröl in Lösung gebracht wird.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Dadurch verbessert sich nicht nur der Wärmeübergang im Pyrolysereaktor, sondern auch die Viskosität der Mischung wird verringert. Das erlaubt die

Verwendung von Rohrreaktoren zur Prozessintensivierung und erleichtert die Skalierbarkeit, die auf bis zu $12,5 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ angegeben wird. In der gegenwärtigen Pilotanlage werden $100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ vorsortierter Kunststoffabfall verarbeitet. Das entstandene Öl wird der direkt angeschlossenen Raffinerie Schwechat als Rohölsubstitut zugeführt.¹⁰⁴

Polystyrol weist unter den aufgeführten Polyadditionspolymeren eine der geringsten Depolymerisationsenthalpie auf (Siehe Abbildung 5a). Anders als bei der Pyrolyse von PE und PP, ist es für PS möglich, selektiv Monomere zurückzugewinnen.^{69,106} Die meisten Arbeiten zeigen unabhängig von der Reaktorwahl und bei Temperaturen oberhalb von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Monomerausbeute zwischen 70 und 80 wt.-%. Das Hauptprodukt der PS-Pyrolyse ist zu fast 100 wt.-% Pyrolyseöl und nur zu 0,3 bis 2 wt.-% Gas. Mit steigender Temperatur sinkt die Öl- sowie Styrolausbeute zu Gunsten der Gasproduktion.⁸⁸ In einer Wirbelschicht im Labormaßstab konnten bei etwa $600 \text{ }^\circ\text{C}$ knapp 80 wt.-% Styrol gewonnen werden, welches nach Vakuumdestillation auf eine Reinheit von 99,6 wt.-% gebracht und erfolgreich für eine Repolymerisation eingesetzt wurde.¹⁰⁷ Diesen vielversprechenden Laborergebnissen zur Folge, ist bereits eine Pyrolyseanlage mit einer Kapazität von rund $450 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ Polystyrolabfällen (auch EPS, aber frei von Flammschutzmitteln)¹⁰⁸ in Betrieb. Nach Angaben des Betreibers Agilyx ist sie die erste kommerzielle Pyrolyseanlage dieser Art.⁶⁹ Der Erfolg dieses Verfahrens führt, unter Kooperation mit Ineos Styrolutions, zur Planung neuer Anlagen in Amerika und Europa mit Kapazitäten von bis zu $4,5 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$.¹⁰⁹ Für die geplante Inbetriebnahme sind bislang keine Angaben bekannt.⁶⁹

PVC findet sich am anderen Ende der Polyadditionspolymeren, bei sehr hohen Depolymerisationsenthalpien wieder. So überrascht es nicht, dass bei der Pyrolyse von PVC Nebenreaktionen dominieren und keine Monomere zurückgewonnen werden können. Als zentrale Nebenreaktion findet eine Dehydrochlorierung statt, die zur Bildung des korrosiven Chlorwasserstoffs (HCl) führt. Daher wird PVC meist als die kritische Komponente angesehen, die es in Pyrolyseanlagen zu vermeiden gilt.⁷² Problematisch ist die HCl-Entwicklung hauptsächlich dann, wenn sie mit der Bildung anderer Pyrolyseprodukte (Öl und Gas) zeitlich zusammenfällt. Dies verringert die Qualität beider Produktströme und erhöht den Aufreinigungsaufwand, um die Anforderungen petrochemischer Folgeschritte von 10 ppm Chlor einzuhalten.^{74,110,111} Ein Konzept, das es erlaubt PVC dennoch als Rohstoff einzusetzen, ist die stufenweise Pyrolyse. Bei dieser Verfahrensart wird vor der eigentlichen Pyrolyse die Dehydrochlorierung zwischen 300 und $350 \text{ }^\circ\text{C}$ gezielt durchgeführt. Erst danach, oder bei kontinuierlichen Prozessen auch in einem anderen Reaktor, wird die Temperatur erhöht, um die Polymerdegradation einzuleiten. In Laboranlagen mit einer Kapazität von $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ können auf diese Weise 99,6 wt.-% des eingehendes Chlorgehaltes im PVC selektiv entfernt werden. Durch die im Vergleich zur Pyrolyse geringe Temperatur des Dehydrochlorierungsschrittes, sind die Ausbeuten an Pyrolysegas und -öl weiterhin hoch und weisen einen Cl-Anteil von nur noch 44 ppm auf.⁹² Mit steigender Temperatur des Dehydrochlorierungsschrittes nimmt der Chloranteil in den Pyrolyseprodukten stetig ab. Gleichzeitig führen höhere Temperaturen allerdings zu geringeren Ausbeuten an Pyrolyseprodukten, da bereits während der Dehydrochlorierung Pyrolysegas gebildet wird.⁹³ Aus der Dehydrochlorierung gehen ungesättigte Polymerketten (Diene) hervor, die durch Zyklisierungsreaktionen ein an aromatischen Verbindungen reiches Pyrolyseöl bilden können.⁹⁴ Im Vergleich zu den zuvor genannten Polymeren, die keine Heteroatome beinhalten, sind die Produktmengen der PVC-Pyrolyse im Allgemeinen geringer, da der Gewichtsanteil des Chlors im Polymer knapp 57 wt.-% ausmacht. Die schrittweise Pyrolyse eröffnet dennoch die Möglichkeit gemischte und PVC-haltige Kunststoffströme zu verarbeiten. Sie ist so ein wichtiger Beitrag zur Steigerung der Prozesstoleranz und eröffnen die Möglichkeit gemischte Altkunststoffe zu verarbeiten, führt aber zu komplexeren Anlagen und gesteigerten Kosten.⁷³

Pyrolysegas (59,3 / 36,6 wt.%)



Pyrolyseöl (38,2 / 61 wt.%)

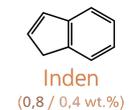
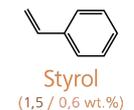
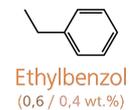
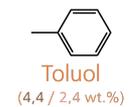
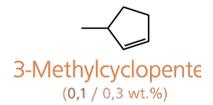
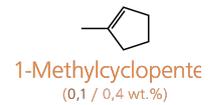
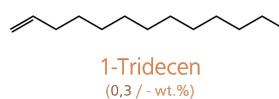
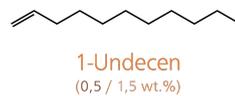
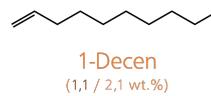
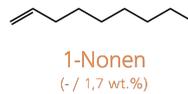
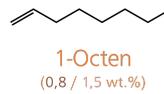
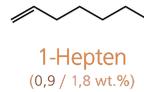
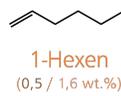
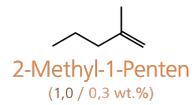


Abbildung 6: Gewichtsanteile von Pyrolyseprodukten in der Gasphase (blau) und Flüssigphase (orange) von PE aus einem Wirbelschichtreaktor bei 728 °C (in dunkel) und 660 °C (in hell). Die Angaben hinter Pyrolysegas und -öl stellen die Summen der einzelnen Verbindungen aus den jeweiligen Phasen dar. Die Anteile beziehen sich auf die Gesamtproduktausbeute. Eigene Illustration nach Analysen von JUNG ET.AL.⁸⁴

Neben der schrittweisen Pyrolyse wird auch die Zugabe von alkalischen Adsorbentien wie CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 oder Na_2CO_3 zur Bindung des entwickelten HCl -Gases untersucht. LOPEZ ET AL. kommen zu dem Schluss, dass der Einsatz von Adsorbentien zwar zu stark reduzierten HCl -Anteilen im Gas führt, gleichzeitig aber die Chlorbelastung der flüssigen Phase erhöht, sodass eine Weiterverarbeitung nicht ohne weiteres möglich ist.⁹³ Eine Demonstrationsanlage für die Behandlung von 200 t Alt-PVC wurde im Jahr von der dänischen Umweltschutzbehörde und der Forschungsabteilung des Kabelproduzenten NKT erfolgreich in Betrieb genommen. Aktuelle Informationen über eine Kommerzialisierung liegen nicht vor.⁷⁹

Die Pyrolyse von **PMMA** ist neben PS einer der wenigen Prozesse, der bereits wirtschaftlich attraktiv sein kann, was in diesem Fall nicht zuletzt an dem hohen Preis für PMMA liegt.⁹⁶ (Alt-PMMA wird mit $300\text{-}400 \text{ €}_{2006}\cdot\text{t}^{-1}$ angegeben, das Monomer MMA mit $1500 \text{ €}_{2006}\cdot\text{t}^{-1}$)¹¹² Unterstützt wird dies durch die selektive Monomerrückgewinnung: Schon bei geringen Temperaturen von unter 500 °C können mehr als 90 wt.-% des Monomers MMA erhalten werden, die erfolgreich repolymerisierbar sind.^{88,113} Als Reaktoren kommen Extruder und Wirbelschichtreaktoren oder Metall- und Salzsäure zum Einsatz.^{79,114} Zwar wird die technische Reife und wirtschaftliche Attraktivität beschrieben,^{69,88,112,113,115} Informationen zu Beispielprozessen aber sind nicht publiziert.

Nicht nur Polyadditionspolymere werden in der Pyrolyse untersucht, sondern auch Polykondensationspolymere wie PET, PA und PU. Alle diese Polymere beinhalten Heteroatome, die in der Pyrolyse generell als störend eingestuft werden, da sie die Qualität des Pyrolyseöls verschlechtern. Zudem erlauben die eingebauten Sollbruchstellen das Recycling in Verfahren wie der Solvolyse und daher in kleineren, zu bevorzugenden Kreisläufen. Polymere dieser Art werden nicht weiter behandelt.

Neben monomateriellen Polymerströmen werden auch **gemischte Kunststoffabfälle** aus Haushalten untersucht. Solche Ströme werden vor der Pyrolyse Vorbehandlungen unterzogen, um einen sicheren Betrieb und konstante Produktqualität gewährleisten zu können. Welche Vorbehandlungsschritte notwendig sind und wie intensiv diese ausfallen, ist von Prozess zu Prozess unterschiedlich. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die gängigen Vorbehandlungsschritte für gemischte Kunststoffabfälle gegeben.

- Je nachdem wie tolerant der Prozess ausgelegt ist, muss der gemischte Rohstoffstrom wie unter Kapitel 2.1.2, Mechanisches Recycling, sortiert werden. Meistens werden Kunststoffe wie PVC, PA, PU und in Teilen PS aussortiert, um einen polyolefinreichen Strom zu erhalten.
- In diesem Schritt werden auch metallische und andere anorganische Verunreinigungen aussortiert.
- Je nach Feuchtigkeitsgehalt muss der Rohstoff vorgetrocknet werden.
- Für eine einheitliche Form und Partikelgrößenverteilung kommt ein Zerkleinerungsschritt zum Einsatz.
- Werden die im ersten Punkt aufgeführten heteroatomhaltigen Kunststoffe nicht aussortiert, kann eine schrittweise Pyrolyse zur Entgasung und Dehydrochlorierung stattfinden. In diesem Fall wird der erste Schritt zur Vorbehandlung gezählt.⁷⁴
- Organische Belastungen spielen in thermochemischen Verfahren der Pyrolyse keine Rolle, da sie bei den Betriebstemperaturen zersetzt werden. Auf Waschungen kann daher verzichtet werden.

An dieser Stelle gilt es zusätzlich zu erwähnen, dass der Begriff „gemischte Kunststoffabfälle“ nicht einheitlich verwendet wird und oft irreführend ist. Selten nämlich handelt es sich tatsächlich um Altkunststoffströme, die so verwendet werden, wie sie gesammelt werden. Vielmehr meint es einen Strom aus mehreren aber definierten Kunststoffen.

Das wohl bekannteste Beispiel für die Behandlung gemischter Kunststoffströme ist bereits genannt worden. Das ReOil-Verfahren verwendet polyolefinreiche Rohstoffströme, mit hoher Toleranz gegenüber Polystyrolanteilen.¹⁰⁴ Ebenfalls mit technisch relevanten Kapazitäten verarbeitet Recenso gemischte Altkunststoffe zu einem flüssigen Produkt für die Petrochemie. Ähnlich wie das ReOil-Verfahren kommt ein flüssiges Trägeröl zum Einsatz, das zusätzlich mit Adsorbentien zur HCl-Fixierung sowie Katalysatoren versetzt wird. In der Literatur wird dieses Verfahren nicht eindeutig der Pyrolyse zugeordnet. Teilweise gilt es als Verölung und „pyrolysefrei“,¹¹⁶ an anderen Stellen zählt es als katalytisch-pyrolytisches Verfahren.⁷⁴ Beachtung hat Recenso auch durch das ChemCycling-Projekt der BASF gewonnen, die als Abnehmer des flüssigen Produktes die Umsetzung im Steamcracker für *closed-loop*-Anwendungen testet.¹¹⁷ Diese Verfahren sind bedeutende Beispiele für chemisches Recycling, die sich derzeit im Betrieb befinden. Projekte auf Basis gemischter Altkunststoffströme hingegen sind stillgelegt und stammen aus den späten 1980er und 1990er Jahren. Zu erwähnen sind diesbezüglich der Polymer Cracking Prozess von BP, der BASF-Prozess (nicht ChemCycling), das Hamburger-Verfahren sowie Veba Oil. Eine ausgezeichnete Erläuterung dieser Prozesse liefern SCHEIRS & KAMINSKY.¹¹⁸ Diese Projekte wurden in relevanten Kapazitäten durchgeführt und zeigen die technische Machbarkeit. Durch die Produkte der Pyrolyse ist der Erfolg und die Entscheidung über eine Kommerzialisierung direkt abhängig vom Ölpreis. Letzterer erlaubte bisher keinem dieser Prozesse wirtschaftlich betrieben zu werden.^{74,118} Anders sieht es mit Vorhaben aus, die auf die Produktion von Energieträgern abzielen. Diese unspezifische Anwendung der Pyrolyseprodukte kann sich gegenwärtig als wirtschaftlich erweisen, was sich in einer Reihe kleiner, kommerziell betriebener Anlagen äußert. Der interessierte Leser wird an BUTLER ET.AL.⁷⁴ verwiesen.

Tabelle 1: Überblick von Pyrolyseverfahren zum chemischen Recycling. Zusammengefasst aus SCHEIRS & KAMINSKI¹¹².

Verfahren	Rohstoff	Produkt	Kapazität
BP (500 °C, Wirbelschicht)	Gemischte Kunststoffverpackungen	ca. 85 wt.-% Flüssigkeit	50 kg·h ⁻¹
BASF (> 400 °C, Rührtank)	Kunststoffverpackungen aus dem Dualen System	20-30 wt.-% Gas 60-70 wt.-% Flüssigkeit	1875 kg·h ⁻¹
Hamburger	Polyolefinmischungen	51 wt.-% Gas 42 wt.-% Flüssigkeit	625 kg·h ⁻¹
Veba Oil (350-450 °C)	Kunststoffverpackungen aus dem Dualen System	ca. 50 wt.-% Gas ca.40 wt.-% Flüssigkeit	10.000 kg·h ⁻¹

Der vorangehende Abschnitt zeigt, wie komplex der Einfluss der Polymere auf die Produktzusammensetzung sein kann und die hohe Rohstoffsensitivität der Pyrolyse. Der neben der Zusammensetzung des Rohstoffes wohl relevanteste Einflussfaktor ist die Temperatur, deren Auswirkung auf Qualität und Quantität der Produkte teilweise schon dargelegt wurde. Wichtige Kernaussagen sind:

- Höhere Temperaturen führen bei allen untersuchten Polymeren zu einer gesteigerten Produktion gasförmiger Verbindungen. Bei geringeren Temperaturen sind es zufällige radikalische Spaltreaktionen, die dominieren und langkettige Verbindungen entstehen lassen. Erst bei erhöhten Temperaturen treten Kettenendspaltungen (β -Spaltung) auf, wodurch die langkettigen Moleküle zu kleineren und gasförmigen Verbindungen gecrackt werden.¹¹⁹
- Die Bildung aromatischer Verbindungen nimmt bei höheren Temperaturen, durch gesteigerte Kondensationsreaktionen der Radikale sowie Zyklisierungsreaktionen, zu.⁹⁴

- Auf die Feststoffbildung zeigt die Temperatur nur einen sehr geringen Einfluss; Ein einheitlicher Trend wird nicht beobachtet. ^{73,75,84,120}

Auch die Wahl des Reaktors kann eine wichtige Rolle für das gebildete Produktspektrum spielen und ist eng mit der Betriebstemperatur verbunden. Pyrolysereaktoren können anhand der Temperatur sowie der daraus resultierenden Verweilzeit wie folgt untergliedert werden: ¹²¹

- Langsame Pyrolyse: unterhalb von 400 °C und mehreren Stunden Verweilzeit
- Moderate Pyrolyse: zwischen 400 und 600 °C
- Schnelle Pyrolyse oberhalb von 600 °C mit Verweilzeiten von wenigen Sekunden

Der effiziente Eintrag der thermischen Energie ist eine der größten Herausforderungen in der Kunststoffpyrolyse, denn die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren ist gering. Aus diesen genannten Gründen ergeben sich verschiedene Reaktortypen und Anlagenkonzepte. ¹²¹ Ein zusammenfassender Überblick der Reaktortypen, deren Vor- und Nachteile sowie Einsatzbereiche ist in Tabelle 2 gegeben.

Eng mit dem Reaktor verbunden ist die **Verweilzeit**. Hier wird beobachtet, dass der Einfluss der Verweilzeit auf die Produktverteilung mit steigender Temperatur abnimmt, bis er zu vernachlässigen ist. ^{75,122,123} Gleiches gilt für den **Druck**. Es lässt sich ableiten, dass mit steigender Temperatur die Produktbildung maßgeblich Temperatur und Rohstoff gesteuert sind.

Tabelle 2: Typische Reaktortypen für die (Kunststoff)Pyrolyse. †Stillgelegt, *nicht ChemCycling-Projekt

Reaktorart Literaturstelle	Vorteile	Nachteile	Kommentare	Beispiel- prozesse
Wirbelschicht ^{72,73,78,112}	Flexible Temperaturkontrolle Guter Massen- und Wärmetransport Hohe Rohstoffflexibilität Gute Katalysator- verfügbarkeit	Hohe Investitionskosten Anforderungsvoller Betrieb	In kommerziellen Kapazitäten Verfügbar und erprobt Bestgeeigneter Reaktor der (katalytischen) Kunststoffpyrolyse	Hamburger Verfahren† BP†
Konisches Sprudelbett ^{72,73,124}	...gegenüber Wirbelschicht: Geringerer Druckverlust Geringere Verweilzeitverteilung Geringe Bettsegregation	...gegenüber Wirbelschicht: Höherer Abrieb Noch komplexerer Betrieb Gesteigerte Investitionskosten	Spezielle Weiterentwicklung der Wirbelschicht für klebrige Partikel und Rohstoffe mit breiter Partikel- und Formverteilung	
Rotationsöfen ^{74,78,112}	Geringe Investitionskosten Einfaches und robustes Design	Schlechter Wärmetransport Schlechte Temperatur- kontrolle	Kann sehr komplexe und heterogene Rohstoffströme verarbeiten	

Vakuum Pyrolyse 78	Schützt Monomere vor Repolymerisation	Kostenintensiv Mäßiger Wärmetransport	Pilotmaßstab mit 50 kg·h ⁻¹	
Schmelztanks / Rührtanks 74,78,112,121	Gute Verweilzeitkontrolle	Schlechter Wärmetransport Hoher Wartungsaufwand	Am meisten Eingesetzter Reaktortyp in der Kunststoffpyrolyse	BASF Prozess*†
Extruder 78,104	Mäßige Temperaturkontrolle Hohe Rohstoffflexibilität	Schlechter Wärmetransport Schlechte Verweilzeitkontrolle		ReOil
Rohr 74,104,121	Gutes Skalierungsverhalten		Tritt als Sekundärreaktor in Verbindung mit vorangestellten Extrudern auf	ReOil
Festbett 72,73	Einfaches und robustes Design Wartungsarm	Geringe Partikelgrößen- und -formverteilung Schlechte Katalysatorverfügbarkeit	Durch erleichterte Zufuhr flüssiger Ströme oft Sekundärreaktor verwendet	

2.1.4. Vergasung

Die Vergasung hat das Ziel, feste oder flüssige organische Materialien zu einem gasförmigen Gemisch, das hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid besteht, umzusetzen. Dieses Gas wird als Synthesegas bezeichnet. Wie die Pyrolyse auch, ist die Vergasung ein endothermer Prozess. Anorganische Reste bleiben je nach Betriebstemperatur als Asche bzw. Schmelze zurück. Der Vergasungsvorgang setzt sich aus Trocknung, Pyrolyse sowie letztlich der Vergasung zusammen und kann in mehrfacher Hinsicht als eine Fortsetzung der Pyrolyse verstanden werden. Ausgehend von einem feuchten Rohstoff, wird jeder dieser Einzelschritte nacheinander durchlaufen:

1. Während der Trocknung wird zunächst an der Oberfläche gebundenes Wasser verdunstet, bevor hygroskopisch und kapillar gebundenes Wasser ausgetrieben wird.¹²⁵ Der Trocknungsvorgang ist bei etwa 150 °C abgeschlossen.¹²⁵
2. Bei Temperaturen von mehr als 200 °C entweichen erste flüchtige Substanzen aus dem Rohmaterial und die Zersetzung beginnt. Bei einer Temperatur von etwa 700 °C endet die Pyrolyse in Fragmentierungsreaktionen, die zu typischen Pyrolyseölen und -gasen führen.¹²⁶
3. Bei etwa 800 °C, und durch die Gegenwart von Vergasungsmitteln, beginnt die Vergasung. Sie ist ein komplexes Netzwerk aus verschiedenen Oxidations- und Reformierungsreaktionen (siehe Tabelle 3), die zu einem Gasgemisch mit H₂ und CO als Hauptkomponenten führt. Typische gasförmige Nebenprodukte sind CO₂, H₂O sowie CH₄, deren Anteile stark von der Betriebsweise abhängen. Zusätzlich lassen sich nicht umgesetzte Pyrolyseprodukte im Rohgas wiederfinden. Diese kondensierbare Fraktion verschiedenster Kohlenwasserstoffe wird als Teer bezeichnet. Auch partikuläre Verunreinigungen aus der Verkohlung des Rohstoffes

sowie anorganische Verbindungen wie HCl und H₂S, oder bei stickstoffhaltigen Rohstoffen auch N₂, NH₃ und HCN, können im Rohgas enthalten sein.

Typische Vergasungsmittel sind Luft, Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid.^{127,128} In der autothermen Vergasung dienen Vergasungsmittel primär dazu, Teile des Rohstoffes für die Energiebereitstellung des Vergasungsvorganges zu oxidieren (Gleichung 3 und 10-13 in Tabelle 3). In der autothermen Vergasung fallen Energie- und Rohstoffeintrag örtlich zusammen und sind daher direkt gekoppelt, weshalb solche Verfahren auch als direkte Vergasung bezeichnet werden. Die Vergasungsmittel fungieren darüber hinaus als Modulatoren, welche die Synthesegaszusammensetzung und damit die Folgeanwendung maßgeblich beeinflussen können.^{127,129} So sind Synthesegase, die mittels autothermer Luft-Vergasung erzeugt werden, durch einen hohen Stickstoffanteil stark verdünnt und eignen sich nicht für eine chemische Nutzung. Trotz des durch die Verdünnung ebenfalls gering ausfallenden Brennwertes von etwa 4-7 MJ·Nm⁻³, werden solche Gase zur Energieerzeugung in *Waste-to-Energy*-Konzepten nach dem Kombi-Prozess mit integrierter Vergasung (engl. *Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC*) verwendet.^{127,130-133} Die Luft-Vergasung ist die am besten untersuchte und entwickelte Verfahrensart und zeigt ihren Vorteil in einem geringen Kostenaufwand.^{127,134} Die Vergasung mit reinem Sauerstoff aus einer Luftzerlegung kann energiereichere Synthesegase von knapp 20 MJ·Nm⁻³ hervorbringen.¹²⁹ Beide Verfahrensarten liefern vergleichsweise CO₂-reiche Rohgase. Der Einsatz von CO₂ als Vergasungsmittel resultiert in CO-reichen Synthesegasen, die Verwendung von Wasser hingegen bringt H₂-reiche Rohgase hervor. Diese sind zwar für eine chemische Nutzung von besonderem Interesse, weisen aber einen hohen Teeranteil und Aufreinigungsbedarf auf. Die Wahl der Vergasungsmittel hat auch einen Einfluss auf die Energiebilanz des Vergasers. Die Zugabe CO₂ und H₂O beispielsweise steigern die Endothermie des Prozesses und lassen diesen energieintensiver und damit auch kostenintensiver werden.^{127,135} Folglich sind im autothermen Betrieb der Zugabe dieser Vergasungsmittel Grenzen gesetzt, um die notwendige Betriebstemperatur aufrecht zu erhalten. Neben der Art des Vergasungsmittel ist auch die eingesetzte Menge im Verhältnis zum Rohstoff entscheidend: Zwischen den Stadien der Pyrolyse für wenig bis kein Sauerstoff, der Vergasung mit mäßiger, aber unterstöchiometrischer Sauerstoffzugabe und der Verbrennung mit einer überstöchiometrischen Menge an Sauerstoff, herrscht ein fließender Übergang.¹²⁵ Die beschreibende Größe für diese Beobachtung ist das Brennstoff-Luft-Gemisch (engl. *equivalence ratio*) und ist nicht nur zur Abgrenzung von Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung geeignet, sondern stellt auch einen sehr wichtigen Betriebsparameter zur Beeinflussung der Rohgaszusammensetzung und -ausbeute sowie des Vergaserbetriebs bei autothermen Prozessen dar.^{134,136,137} Es ist definiert als das Verhältnis aus der tatsächlich eingesetzten Menge an Oxidationsmittel im Vergleich zur Oxidationsmittelmenge, die für eine stöchiometrische Verbrennung mindestens benötigt wird. Das Brennstoff-Luft-Gemisch liegt typischerweise zwischen 0,25 und 0,35.¹³⁴ Der Einfluss der Vergasungsmittel ist somit zentral für den Energieeintrag und kann gezielt genutzt werden, um Rohgaseigenschaften anzupassen.^{133,136}

Tabelle 3: Übersicht ausgewählter Vergasungsreaktionen. Zusammenfassung nach SALAUDEEN ET AL..¹³⁴

Reaktion	Reaktionsgleichung / physikalischer Vorgang	$\Delta_R H /$ kJ·mol ⁻¹
Trocknung	Rohstoff _{Nass} → Rohstoff _{Trocken} + H ₂ O(g)	(1)
Entgasung	Rohstoff _{Trocken} → organischer Rückstand + flüchtige Verbindungen	(2)
Heterogene Reaktionen mit Kohlenstoff		
Oxidation	C(s) + y O ₂ (g) → 2(1-y) CO + (2y-1) CO ₂	(3)
Boudard-Reaktion	C(s) + CO ₂ (g) → 2 CO	+171 (4)

Wassergasreaktion	$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO + H_2$	+136	(5)
Methanisierung	$C(s) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_4$	-74,8	(6)
Homogene Reaktionen			
Wassergas-Shift-Rkt.	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-35	(7)
Dampfreformierung	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	+206	(8)
Partialoxidation	$CH_4 + 1,5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2O$		(9)
Oxidation	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$	-122	(10)
Oxidation	$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$	-283	(11)
Reaktionen mit Teeren			
Oxidation	$Teer + O_2 \rightarrow CO + H_2O$		(12)
Teer-Reformierung	$Teer + H_2O \rightarrow CO + H_2O$		(13)
Teer-Cracking	$Teer \rightarrow CO + CO_2 + CH_4 + H_2$		(14)

Um die beschriebenen Einflüsse auf stofflicher Ebene zu visualisieren und das Potential der Vergasungsmittel als Modulator zu agieren näher zu beleuchten, kann das van-Krevelen-Diagramm¹³⁸ herangezogen werden. Es eignet sich ideal dafür, über die Darstellung einer Rohstoffzusammensetzung hinaus, auch die Einflüsse der Vergasungsmittel und Rohstoffvorbehandlungen (z.B. Trocknung) auf die Rohstoffzusammensetzung darzustellen. Entscheidend in dieser Betrachtungsart ist, dass Rohstoff und Vergasungsmittel nicht als getrennt angesehen werden, sondern zusammengefasst, als ein System, betrachtet werden.¹³⁶ Abbildung 7a zeigt die atomaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O:C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H:C) für verschiedene Kunststoffe und bekannte biogene Materialien. In Abbildung 7b sind die Manipulationsmöglichkeiten durch Vergasungsmittelzugabe sowie Rohstofftrocknung am Beispiel von Lignin gezeigt. Dabei weist eine Zugabe von reinem Sauerstoff eine Zusammensetzungsverschiebung mit der Steigung null, hin zu höheren O:C-Verhältnissen, auf. Die Rohstofftrocknung und die Zugabe von Dampf als Vergasungsmittel resultieren immer in einer Verschiebung der Zusammensetzung entlang einer Geraden mit der Steigung zwei, da dem System pro Mol Wasser zwei Mol H-Atome und ein Mol O-Atome zu- oder abgeführt werden. Die Zugabe von kohlenstoffhaltigen Vergasungsmitteln stellt einen Sonderfall dar. Hier ist die Steigung der Rohstoffverschiebung abhängig vom Startpunkt. Generell aber lässt sich mit der Zugabe von Methan das H:C-Verhältnis erhöhen, während gleichzeitig das O:C-Verhältnis verringert wird. Die Zugabe von CO₂ bewirkt das Gegenteil und erhöht das O:C-Verhältnis unter Reduzierung des H:C-Verhältnisses. Dies eröffnet die Möglichkeit, schwankende Rohstoffzusammensetzungen durch die intelligente Zugabe von Vergasungsmitteln auszugleichen und konstante Synthesegaszusammensetzungen zu erhalten. Es ist genau diese Möglichkeit der Vergasung, unterschiedliche Hilfsmittel einzusetzen, die sie maßgeblich von allen anderen bisher beschriebenen Technologien des chemischen Recyclings abhebt. Besonders von der eng verwandten Pyrolyse. Durch diesen Zugang in das Reaktionsgeschehen bietet die Vergasung die nötigen Regelgrößen, um flexibel auf Rohstoffänderungen reagieren zu können. Diese Rohstofftoleranz (Kapitel 2.3) lässt die Vergasung für das chemische Recycling besonders interessant werden. Sie erlaubt es die beschriebene Variabilität in der Kunststoffabfallzusammensetzung mit geringen Reinheitsanforderungen und ohne tiefgreifende Vorbehandlungen und -sortierung verwenden zu können.¹²¹ Das ist gerade dann wichtig, wenn die Vergasung Teil von Produktionsprozessen

oder -verbunden ist, wo konstante Synthesegaskompositionen zur Produktion von Basischemikalien notwendig sind.¹³⁹ Wie der Einsatz der Vergasung zum chemischen Recycling und zur Etablierung einer Kreislaufwirtschaft beitragen kann, ist in Abbildung 8 beispielhaft für die Polyolefine PE und PP dargestellt. Allein der deutsche Olefinmarkt (Ethen, Propen) umfasste 2013 eine Produktionsmenge von 8,7 Mt und ein Volumen von etwa 10 Mrd. € und zeigt eindrucksvoll das hohe Potenzial der Vergasung, mit Synthesegas als gefragten chemischen Rohstoff bedeutende Wertschöpfungsketten bedienen zu können.^{140–142} Natürlich stehen noch weit mehr Wertschöpfungsketten zur Verfügung, wie die Produktion von Ammoniak, Diesel, Benzin, OME, DME, oder Methan.^{121,143} Diese sind im Rahmen des chemischen Recyclings zwar von untergeordneter Relevanz, zeigen aber das breite Anwendungsspektrum von Synthesegas, welches zukünftig aus alternativen Rohstoffen wie Abfallströmen gewonnen werden könnte.¹³⁹ Trotz des großen Potenzials der Synthesegasnutzung und der sehr hohen technischen Reife klassischer Vergasungstechnologien, ist die Vergasung reiner Kunststoffabfallströme im Kontext des chemischen Recyclings unterrepräsentiert. Hauptsächlich sind Co-Vergasungen von Kunststoffabfällen mit anderen Stoffen wie Biomasse oder Kohle untersucht, publiziert und teilweise in Betrieb. Für einen Überblick über aktuelle Ergebnisse aus der Co-Vergasung von Kunststoffen mit Kohle oder Biomasse wird an LOPEZ ET.AL.¹²⁷ verwiesen. Unternehmen wie Fulcrum und Enerkem, die Kunststoffvergasungsverfahren betreiben, tun dies meistens im Kontext von *Waste-to-Energy*-Konzepten.^{144,145}

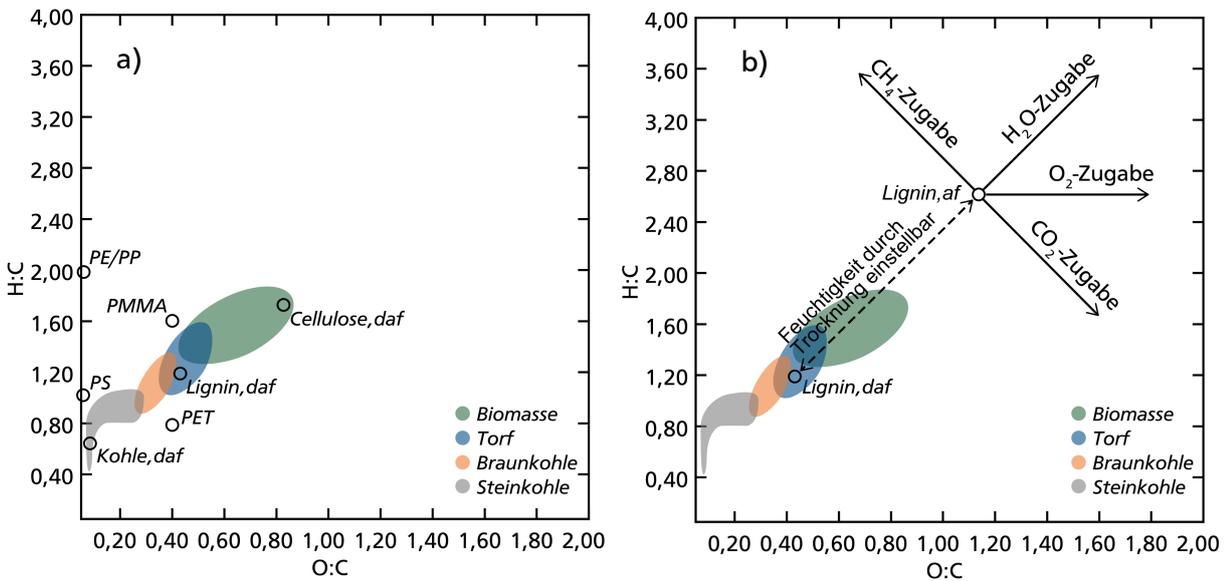


Abbildung 7: Van-Krevelen-Diagramm mit den Zusammensetzungen von Kohle ($\text{CH}_{0,6}\text{O}_{0,02}$), Lignin ($\text{CH}_{1,1}\text{O}_{0,4}$) und Zellulose ($\text{CH}_{1,65}\text{O}_{0,8}$) als trocken- aschefreie (daf) und aschefreie (af) Ausgangsstoffe. Die Pfeile veranschaulichen mögliche Verschiebungen der Zusammensetzung durch Zugabe von Vergasungsmitteln. Die Steigung von CH_4 und CO_2 ist vom Ausgangspunkt abhängig. Die Trocknung als Vorbehandlung des Rohstoffs ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Eigenschaften der Vergasung kommen jedoch auch zu Ihrem Preis: Nicht nur der Energieaufwand für die Vergasung selbst ist hoch, sondern auch das sauerstoffreiche Produkt Synthesegas verlangt einen weiteren Energieeintrag.¹²¹ Denn für die Herstellung neuer Kunststoffe, die zum Größten Teil aus sauerstofffreien Verbindungen bestehen, muss der Kohlenstoff unter Energieaufwand und dem Verbrauch von Reduktionmitteln reduziert werden. Außerdem sind Prozesse zur katalytischen Umsetzung von Synthesegas, wie die in Abbildung 8 aufgeführte Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese, sehr sensibel gegenüber Verunreinigungen und haben hohe Reinheitsanforderungen.^{146,147} Die Rohgasaufbereitung nach der Vergasung ist somit ein wichtiger Faktor für ein erfolgreiches chemisches Recycling.¹²¹ Hier ist die lange Vergangenheit der Vergasungstechnologie von großem Vorteil. Eine effektive Gasaufreinigung ist Stand der

Technik und die verschiedensten Verunreinigungen im Rohgas stellen keinerlei Einschränkung gegenüber späteren katalytischen Verfahren dar, verlangen aber eine Vielzahl an Reinigungsstufen.^{148,149} Aus ökonomischer Sicht bedeutet die Gasaufreinigung steigende Investitions- und Betriebskosten und stellt Herausforderungen an den wirtschaftlichen Erfolg des vergasungsbasierten chemischen Recyclings.¹⁰⁶ Kritische Verunreinigungen und deren Grenzwerte für eine katalytische Anwendung sind in Tabelle 5 für die Fischer-Tropsch- und Methanol-Synthese aufgeführt. Im Kapitel 2.2.1 werden klassische Verfahren zur Rohgasaufbereitung, die zur Erreichung der angegebenen Grenzwerte notwendig sind, kurz beschrieben.

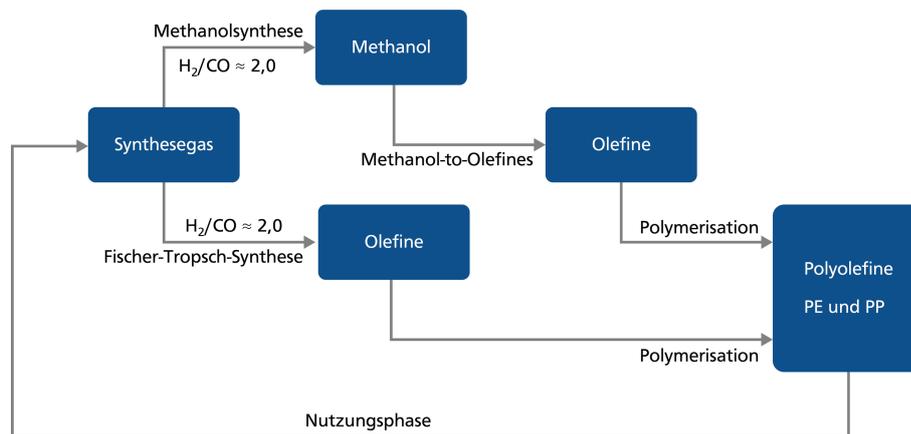


Abbildung 8: Mögliche Wertschöpfungsketten der Vergasung und synthesebasisierten Kunststoffproduktion für geschlossene Materialkreisläufe.

2.1.4.1. Allotherme Vergasung

In der bisher behandelten autothermen Vergasung hat die Zugabe von Vergasungsmitteln wenig modulierende, zur Einstellung der Synthesegaszusammensetzung dienende, Absichten. Vorrangig haben Vergasungsmittel dort die Aufgabe, die notwendige Energie des Prozesses freizusetzen. Dies wirkt sich stark limitierend auf die Komposition der verwendeten Vergasungsmittel aus, da immer ausreichend viel Sauerstoff vorhanden sein muss, um den Vergasungsvorgang aufrechtzuerhalten. Daher zeigen sich autotherme Vergasungsprozessen innerhalb der Vergasungstechnologien eher rohstoffsensibel.¹³⁶ Die allotherme Vergasung hingegen erlaubt es, die modulierenden Eigenschaften der Vergasungsmittel in den Vordergrund zu stellen, indem Energieerzeugung und Vergasungsvorgang entkoppelt werden. Die Energie wird extern erzeugt und indirekt bereitgestellt, weshalb auch von einer indirekten Vergasung die Rede ist. Damit eröffnen sich neue Kompositionsmöglichkeiten in den verwendeten Vergasungsmitteln, die es ermöglichen können, die Rohstoffsensibilität wie in Abbildung 7 dargestellt, zu minimieren. Beispiele dafür sind die Vergasung von Biomasse mit Wasserdampf oder der Einsatz von CO_2 als Vergasungsmittel.^{150,151}

Für die Energieerzeugung gibt es wie für die Form der Energiebereitstellung verschiedene Ansätze: Kommt die Energie beispielsweise aus Verbrennung eines Energieträgers wie z.B. Biomasse, Kunststoff oder Kohle werden oft *Heat Pipes* zur Wärmeübertragung eingesetzt. Bei diesem Konzept wird meistens der gleiche Rohstoff für beides, Energieerzeugung und Vergasung, verwendet, die Vorgänge finden allerdings in getrennten Reaktoren statt.^{152,153} Ein Teil des Rohstoffes wird im Oxidations-Reaktor, meistens unter Verwendung von Luft, verbrannt. Dabei wird zunächst flüssiges Natrium, womit die den Reaktor umgebenden *Heat Pipes* gefüllt sind, verdampft. Der heiße Natriumdampf wird anschließend zum Reformierungs-Reaktor geführt, dort kondensiert und dem Oxidations-Reaktor zurückgeführt. Die freiwerdende Kondensationsenthalpie im Reformierungs-Reaktor stellt die Energie für die Vergasungsreaktionen bereit. Ein großer Vorteil ist, dass auf diese Weise CO_2 -arme Rohgase

erhalten werden können, wodurch der Aufreinigungsaufwand verringert wird. Auf Grund der Verbrennung von zumindest einem Teil der Rohstoffströme, wird gleichzeitig ein CO₂-reiches Rauchgas erhalten. Aktuelle Untersuchungen finden im Labormaßstab statt und konzentrieren sich auf die Nutzung von Biomasse.^{151,152,154-156} Eine CO₂-freie Energiebereitstellung kann durch die Nutzung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen realisiert werden. Ein Verfahrenskonzept basiert auch hier auf Wärmeübertragung durch *Heat Pipes*, die benötigte Energie zur Verdampfung des Natriums wird aber über eine elektrische Heizung bereitgestellt. Ein anderes Verfahren ist die Plasmavergasung. Dort wird elektrische Energie in Form eines Plasmas direkt in den Reaktionsraum eingebracht. Diese Technologie wird in Kapitel 2.1.4.3 detailliert behandelt. Die Einbringung elektrischer Energie erlaubt es zudem die Energiebereitstellung völlig vom Rohstoff zu entkoppeln. Damit kann neben den Freiheitsgraden in der Vergasungsmittelzusammenstellung, und damit in der Synthesegaszusammensetzung, ein weiterer Freiheitsgrad gewonnen werden: Die Vergasungstemperatur ist nicht mehr an einen Rohstoff, seinen Energieinhalt und die Verbrennungstemperatur gebunden, sondern kann frei und unabhängig vom zu vergasenden Rohstoff gewählt werden.

2.1.4.2. Konventionelle Vergasungstechnologien

Unter den Vergasertypen stellen Festbettvergaser (im englischen als *fixed* oder auch *moving bed gasifier* bezeichnet) die simpelste Bauweise dar. Sie zeichnen sich nicht nur durch geringe Investitionskosten, sondern auch einen vergleichsweise simplen Betrieb aus.^{127,157} Namensgebend ist das Rohstoffbett innerhalb des Vergasers, welches in einem kontinuierlichen Betrieb durch stetige Rohstoffzugabe und Vergasung auf gleichbleibendem Niveau gehalten wird.¹⁵⁸ Vergaser dieser Art können unter moderaten Drücken (bis 30 bar) betrieben werden und erreichen Temperaturen von bis zu 1000 °C. Grundsätzlich kann zwischen zwei Verfahrensarten in Festbettvergäsern unterschieden werden: Der Gleichstrom- und der Gegenstromvariante. Letztere kann zu sehr guten thermischen Effizienzen führen da i) das austretende und heiße Rohgas den einfallenden Rohstoff trocknet und ii) die am unteren Ende austretende Asche das einströmende Vergasungsmittel vorwärmt. Dies ist in Abbildung 9 oben rechts dargestellt. Wie in Abbildung 9 außerdem zu erkennen ist, lassen sich Festbettvergaser in Zonen einteilen. Diese stehen jeweils für einen der Grundprozesse des Vergasungsvorganges wie sie Eingang im Kapitel beschrieben wurden.¹⁵⁹ Die Anordnung der Zonen unterscheidet sich zwischen Gleich- und Gegenstromvariante, was einen Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung hat: In der Gleichstromvariante verlässt das Rohgas den Vergaser am Ort der höchsten Temperaturen. Dabei wird ein geringer Anteil an Teeren im Rohgas festgestellt, da diese durch die hohen Temperaturen gecrackt werden. Im Gegenstromverfahren hingegen tritt das Rohgas im oberen und kälteren Teil des Vergasers aus und kommt zuvor mit den Produkten der Pyrolysezone in Kontakt. Dies kann zu einem erhöhten Anteil an Pyrolyseprodukten im Produktgas und gesteigerter Teerbildung führen.^{159,160} Neben des höheren Aufreinigungsaufwands des Rohgases zählen auch die langen Verweilzeiten von wenigen Stunden und die im Vergleich zu Flugstrom oder Wirbelschichtvergäsern begrenzte Kapazität zu Nachteilen.¹⁵⁹

Die Flugstromvergasung zählt zu den Hochtemperaturtechnologien und weist Betriebsbedingungen von bis zu 1400 °C und 70 bar auf.^{160,161} Der feingemahlene Rohstoff (hoher zweistellige Micrometerbereich) wird zusammen mit dem Vergasungsmittel am oberen Ende des Vergasers injiziert und dabei so stark beschleunigt das er durch induzierte Turbulenzen vollständig zerstäubt wird.^{159,162} Das Rohstoffpulver kann auch mit Wasser zu einer Paste vermennt werden, um die Injektion zu erleichtern. Durch die im Vergaser aufzubringende Verdampfungsenthalpie des Wassers schmälert diese Verfahrensart den thermischen Wirkungsgrad und führt zu einem Synthesegas mit höherem Verhältnis von H₂ zu CO.¹⁶² Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal des Flugstromvergases ist die Möglichkeit auch mit flüssigen und gasförmigen Rohstoffen betrieben zu werden.¹⁵⁹ Die großen Vorteile dieser

Technologie sind i) der hohe Umsatzgrad innerhalb einer Verweilzeit von nur wenigen Sekunden, ii) die teerfreie Vergasung und iii) das sehr reine, methanfreie Rohgas.¹⁴⁹ Gleichzeitig verlangt der sehr hohe Kohlenstoffumsatz einen beträchtlichen Vergasungsmittelaufwand. Die Asche schmilzt durch die hohen Temperaturen und kann als Schlacke am unteren Ende des Reaktors abgelassen werden, wodurch das Rohgas zusätzlich von unerwünschten Komponenten entlastet wird. Flugstromvergaser sind hauptsächlich in IGCC-Anwendungen zu finden, für das chemische Recycling von Kunststoffen sind sie aufgrund der Rohstoffanforderungen sowie der Synthesegaszusammensetzung nicht geeignet.^{127,159,162} Einen Überblick über kommerzielle Flugstromvergasungsprozesse liefert das NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY¹⁶² und eine repräsentative Illustration eines Flugstromvergasers ist in Abbildung 9 unten links gezeigt.

Allen Wirbelschichtverfahren gemein ist der Auftrag des Rohstoffes auf ein heißes, fluidisiertes Bett aus anorganischen Partikeln (meistens SiO_2). Zur Fluidisierung strömt das Vergasungsmittel von unten durch das Bett. Um Verklumpungen der Partikel zu vermeiden und die Fluidisierung aufrechtzuerhalten, werden Betriebstemperaturen unterhalb des Ascheschmelzpunktes, zwischen 800 und 1000 °C, gewählt.^{158,163} Unterschieden werden Wirbelschichtvergaser hauptsächlich in zwei Anwendungsvarianten: der blasenbildenden Wirbelschicht und der zirkulierenden Wirbelschicht.¹⁶⁴ Sie unterscheiden sich in der Ausdehnung des fluidisierten Bettes. Bei der blasenbildenden Wirbelschicht wird so viel Vergasungsmittel eingebracht, dass noch eine Trennung zwischen Schüttung und überstehendem Gasraum erkennbar ist.¹⁶⁵ In der zirkulierenden Wirbelschicht wird die Strömungsgeschwindigkeit des zugeführten Gases weiter erhöht, bis das Bett den gesamten Reaktor einnimmt. In diesem Zustand ist es nicht zu vermeiden, dass Teile der Schüttung zusammen mit dem Rohgas ausgetragen werden. Ein nachgeschalteter Zyklon sorgt für die Abscheidung und Rückführung der Partikel, weshalb auch von einer zirkulierenden Wirbelschicht die Rede ist.¹⁶³ Der große Vorteil von Wirbelschichtverfahren sind sehr gute Wärmeübergangswerte zwischen heißer Schüttung und Rohstoff, die aus dem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der fluidisierten Partikel resultieren. Des Weiteren weisen Wirbelschichtvergaser eine sehr gute Durchmischung und eine hohe Wärmeträgheit auf, was sie im Allgemeinen tolerant gegenüber Rohstoffschwankungen macht.^{165,166}

Diese Eigenschaften lassen Wirbelschichtvergaser zu der ersten Wahl für chemisches Kunststoffrecycling werden, da die genannten wesentlichen Hürden der Kunststoffvergasung überwunden werden können. Eindrucksvoll stellen dies im Pilotmaßstab durchgeführte Experimente in einem Hochtemperatur-Winkler-Vergaser (HTW-Vergaser) unter Beweis. Nach Angaben der Autoren, konnte in diesem erstmalig eine alleinige Vergasung von Kunststoffabfällen im Maßstab von 0,5 MW_{th} erfolgreich realisiert werden.¹⁶⁷ Der HTW-Vergaser stellt eine Weiterentwicklung des Winkler-Vergasers dar und wird zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bei höherem Druck von etwa 30 bar betrieben sowie um eine Nachvergasungszone ergänzt. Letztere dient als primäre Maßnahme zur Teerreduktion in dem oberhalb des Bettes, vor dem Reaktorausgang, zusätzlich Sauerstoff eingebracht wird. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung und zum Cracken enthaltener Teere. Nachteile dieses Verfahrens sind erhöhte CO₂-Anteile durch die zusätzliche O₂-Zufuhr sowie eine durch die Druckvergasung gesteigerte Methanbildung.^{128,168,169}

Tabelle 4: Übersicht der konventionellen Vergasungstechnologien.

Verfahrensart	Festbettvergaser		Wirbelschichtvergaser		Flugstromvergaser
	Gleichstrom	Gegenstrom	blasenbildend	zirkulierend	
	fallender Feststoff, abwärts strömendes Gas	fallender Feststoff, aufsteigendes Gas			
Betriebsbedingungen	1000 °C atmosphärisch oder bei erhöhtem Druck, Verweilzeit 15-30 min		800-850 °C atmosphärisch oder bei erhöhtem Druck Verweilzeit 10-100 s		1200-1400 °C 20-70 bar Verweilzeit 1-10 s
Bemerkungen	weniger Teerbildung als im Gegenstrom, geringe Feststoffbelastung im Produktgas bedarf trockene Rohstoffe, feine Rohstoffpartikel nötig	hoher Anteil an Asche und Teeren im Produktgas geringe Rohstofftoleranz, feine Rohstoffpartikel nötig	Teerbildung zwischen Gleich- und Gegenstrom (bei HTW teerfreies Rohgas) Rohstofftoleranz durch Wärmeträgheit, mehr Flexibilität in Partikelgröße als Festbettvergaser		geringe Teerbildung hohe Rohstoffanforderung, feine Rohstoffpartikel nötig
	einfache und robuste Bauart		aufwendigere Verfahrensweise		aufwendige Konstruktion, komplizierte Verfahrensweise
	geeignet für 20-250 kW	bis zu 250 kW geeignet	für hohe Kapazitäten (> 1 MW) geeignet, gutes Scale-up Verhalten	für hohe Kapazitäten (> 1 MW) geeignet, sehr gutes Scale-up Verhalten	für hohe Kapazitäten (> 1 MW) geeignet, sehr gutes Scale-up Verhalten
			Am meisten eingesetzter Vergasertyp für die Kunststoffvergasung		

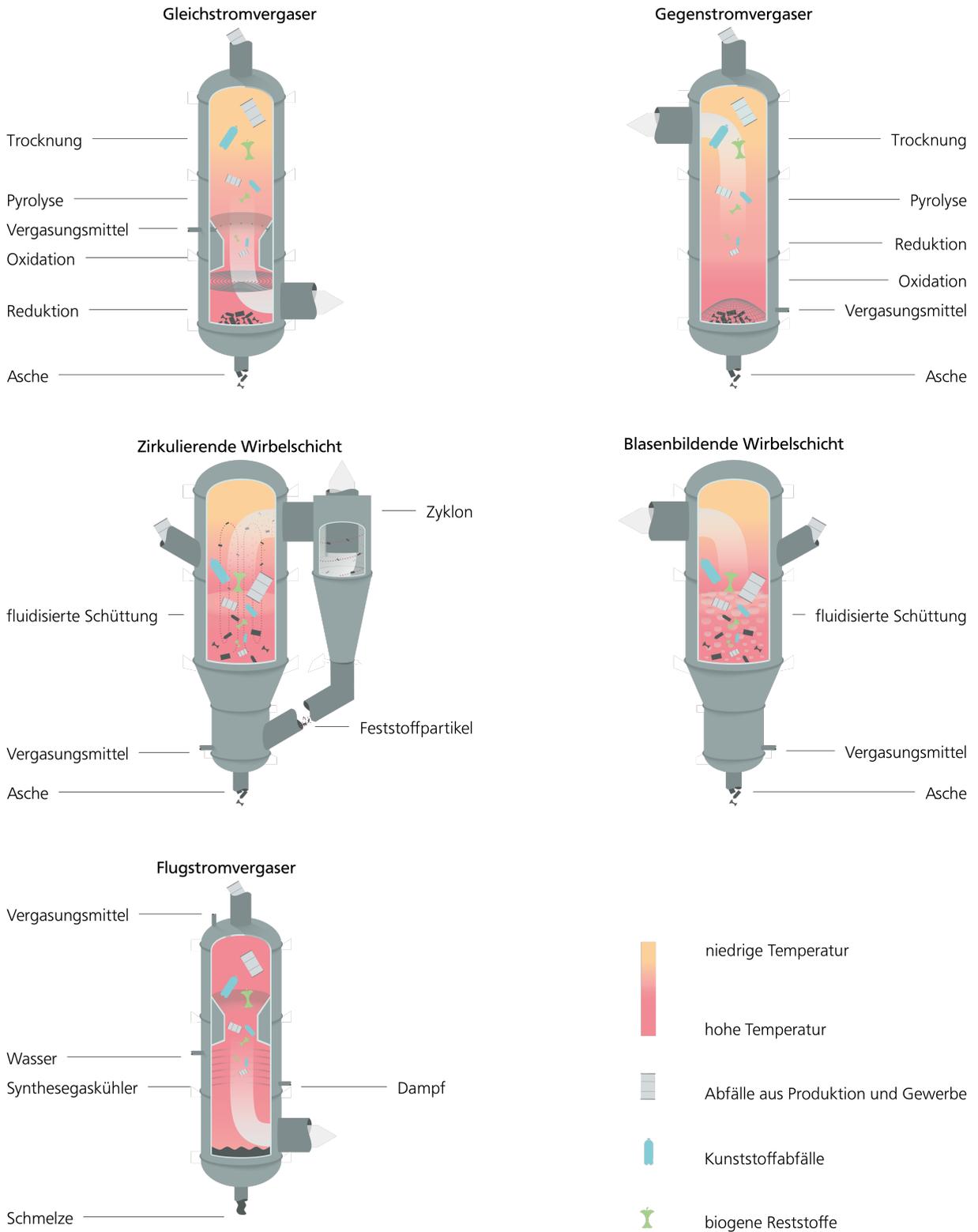


Abbildung 9: Illustration der beschriebenen Vergasertypen mit ihren charakteristischen Eigenschaften. Eigene Darstellung nach BOSMANS ET AL.¹²⁹ und NETL¹⁵⁷.

2.1.4.3. Plasmavergasung

Eine spezielle Unterform der allothermen Vergasung stellt die Plasmavergasung dar. Hier wird die benötigte Energie elektrisch und in Form eines Plasmas in den Reaktionsraum eingebracht. Plasmen entstehen, wenn Gasen ausreichend viel Energie zugeführt wird, um sie in einen ionisierten Zustand zu überführen. Aus diesem Grund wird das Plasma auch als der vierte Aggregatzustand bezeichnet. Es setzt sich aus freien Elektronen, angeregten atomaren, molekularen sowie ionischen und radikalischen Spezies zusammen, ist elektrisch leitend und quasineutral.¹⁷⁰⁻¹⁷² Grundsätzlich wird zwischen Hoch- und Niedertemperaturplasmen unterschieden. Das bekannteste Hochtemperaturplasma stellt unsere Sonne dar, in der durch Kernfusion Temperaturen von mehr als zehn Millionen Kelvin erreicht werden.¹⁷⁰ Technisch relevante Plasmen hingegen sind Niedertemperaturplasmen mit Temperaturen unterhalb von 50.000 K.¹⁷⁰ Diese werden mit Hilfe elektrischer Energie und auf Basis elektrostatischer oder elektromagnetischer Anregung erzeugt. Die daraus entstehenden Niedertemperaturplasmen werden in zwei Arten untergliedert: nicht-thermische und thermische Plasmen.^{170,173}

Nicht-thermische Plasmen oder auch nicht-gleichgewichts Plasmen gehen aus Anregungen elektromagnetischer Art hervor. Charakteristisch für diese Plasmen ist das Ungleichgewicht zwischen sehr hohen Temperaturen freier Elektronen (20000 K) und vergleichsweise geringen Temperaturen atomarer und molekularer Spezies (nahe Raumtemperatur). Ein Beispiel aus dem Alltag stellen Quecksilberdampflampen dar.¹⁷⁰ Dieser Effekt kommt durch die zur Anregung eingesetzten Radio- oder Mikrowellen zustande, die gezielt Translationszustände von Elektronen anregen, wobei schwerere, molekulare Spezies lediglich in ihren Vibrationszuständen angehoben werden. Zudem gelten nicht-thermische Plasmen als sehr energieeffizient in Bezug auf die Bildung reaktiver Plasmaspezies, da das Hintergrundgas nicht aufgeheizt wird.^{170,174} Anwendung finden nicht-thermische Plasmen vor allem in der Gasreinigung und dort im speziellen als Maßnahme zur Teerentfernung¹⁷⁵⁻¹⁷⁸ in Vergasungsprozessen oder der Zersetzung von VOCs¹⁷⁹⁻¹⁸¹ (*volatile organic compounds*) in Abgasen. Gegenwärtig sind nur sehr wenige Arbeiten bekannt, in denen nicht-gleichgewichts Plasmen für den Vergasungsvorgang selbst eingesetzt werden; die technische Relevanz in diesem Kontext ist gering.¹⁸²⁻¹⁸⁴

In thermischen Plasmen, auch Gleichgewichtsplasmen genannt, befinden sich alle Plasma- und Gasspezies im thermischen Gleichgewicht. Sie gehen aus einer elektrostatisch induzierten Anregung hervor und werden durch Anlegen hoher Stromstärken (bis zu 30 kA) und geringen Spannungen (bis zu 100 V) zwischen zwei Elektroden erhalten.¹⁷² Der Leistungsbereich erstreckt sich bis zu mehreren Megawatt pro Fackel.^{185,186} Im Kontext der Vergasung erlangen vor allem Lichtbogenplasmen große Aufmerksamkeit.¹⁸⁷ Apparate zur Erzeugung solcher Lichtbogenplasmen werden durch den flammenartigen Austrag als Plasmafackel bezeichnet. Sie kommen typischerweise in zwei Konfigurationen zum Einsatz und sind schematisch in Abbildung 10 dargestellt. Die nicht-transferierte Ausführung (links in Abbildung 10) besteht aus zwei koaxial angeordneten Elektroden, die innerhalb eines Gehäuses liegen. Der im Ringspalt zwischen den Elektroden entstehende Lichtbogen wird samt reaktiver Plasmaspezies durch einen anliegenden Gasstrom aus dem Gehäuse in den Reaktionsraum getragen.¹⁸⁸ Als Plasmagas können je nach Elektrodenmaterial verschiedene Plasmagase zum Einsatz kommen, typisch sind Argon, Stickstoff aber auch Wasserdampf sowie Wasserdampf/Sauerstoffmischungen, Luft und Synthesegas.¹⁸⁹ Bei der transferierten Konfiguration ist die Funktionsweise analog, nur befindet sich eine Elektrode außerhalb des Gehäuses und kann durch das zu behandelnde Material oder eine Schmelze repräsentiert werden.¹⁸⁸ Das Temperaturprofil von Lichtbogenplasmen ist hoch inhomogen und weist einen starken Temperaturgradienten auf. Im inneren können Temperaturen von mehr als 30.000 K vorliegen, wohingegen das umliegende Gas auf Betriebstemperaturen von etwa 5000 °K gebracht werden kann.^{190,191} Ein Großteil der eingebrachten elektrischen Energie wird somit als

Wärme frei, weshalb thermische Plasmen einen geringen Wirkungsgrad bezogen auf die Bildung reaktiver Plasma Spezies aufweisen als nicht-thermische Plasmen.^{170,174}

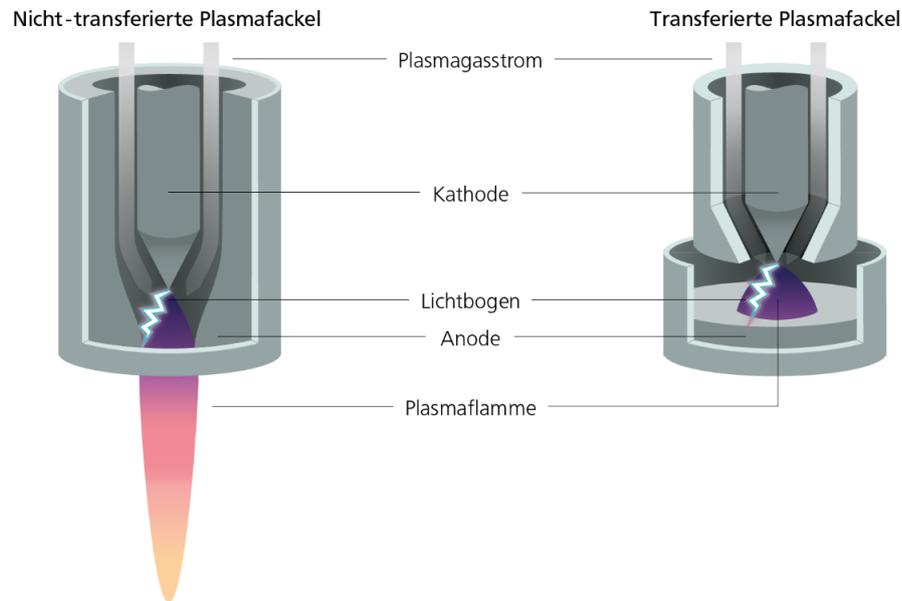


Abbildung 10: Illustration einer nicht-transferierten Plasmafackel (links) und einer transferierten Plasmafackel (rechts). Eigene Darstellung nach BRACHHOLD ET AL.¹⁹¹

Auf Basis der verfügbaren Plasmafackelkonfigurationen ergeben sich zwei Plasmavergasungskonzepte: Transferierte Plasmafackeln kommen in Hybrid- oder zweistufigen Plasmavergasungsprozessen zum Einsatz. Charakteristisch für diese Konzepte ist eine Kombination aus konventioneller Vergasung und Plasmareformierung. Das bekannteste und am besten beschriebene zweistufige Plasmavergasungsverfahren ist der Gas-Plasma-Prozess von Advanced Plasma Power.¹⁹²⁻¹⁹⁸ Aus Haushaltsabfall erzeugter Ersatzbrennstoff wird zunächst in einem Wirbelschichtvergaser vergast. Das Rohgas wird anschließend der Plasmakammer zugeführt, wo Teere aus dem Vergasungsschritt unter einwirken der Plasmaspezies und in reduktiver Atmosphäre zu Synthesegas umgesetzt werden. Schematisch dargestellt ist die zweistufige Plasmavergasung in Abbildung 12 auf der rechten Seite. Mit einem Experiment am Gas-Plasma-Prozess zeigen MATERAZZI ET AL. eindrucksvoll den Vorteil der Plasmavergasung gegenüber der konventionellen Vergasung. Abbildung 11 stellt das zeitaufgelöste Konzentrationsprofil repräsentativer Teerspezies im Synthesegas nach der Plasmakammer dar. Im Normalbetrieb der Plasmakammer werden konstant geringe Teeranteile erhalten. Wird die Plasmafackel für einen Moment ausgeschaltet, verringert sich die Austrittstemperatur des Gases durch die thermische Masse der Plasmakammer nur geringfügig, die Teerkonzentration aber steigt sofort um mehrere Größenordnungen an. Der große Vorteil der Plasmavergasung teerfreie Synthesegase zu erhalten ist also weniger auf die hohe Temperatur, als vielmehr auf die reaktiven Plasmaspezies zurückzuführen.

Nicht-transferierte Plasmafackeln kommen hauptsächlich in einstufigen Verfahrenskonzepten zum Einsatz. Typischerweise sind die Plasmafackeln radial im unteren Teil von Festbettvergäsern angebracht. Sie sind so ausgerichtet, dass die Plasmaflamme direkt auf den zu vergasenden Rohstoff zeigt. Als Beispielprozess sind AlterNRG zu nennen.^{199,200} Illustriert ist der Aufbau eines einstufigen Plasmavergasungsprozesses in Abbildung 12 auf der linken Seite.

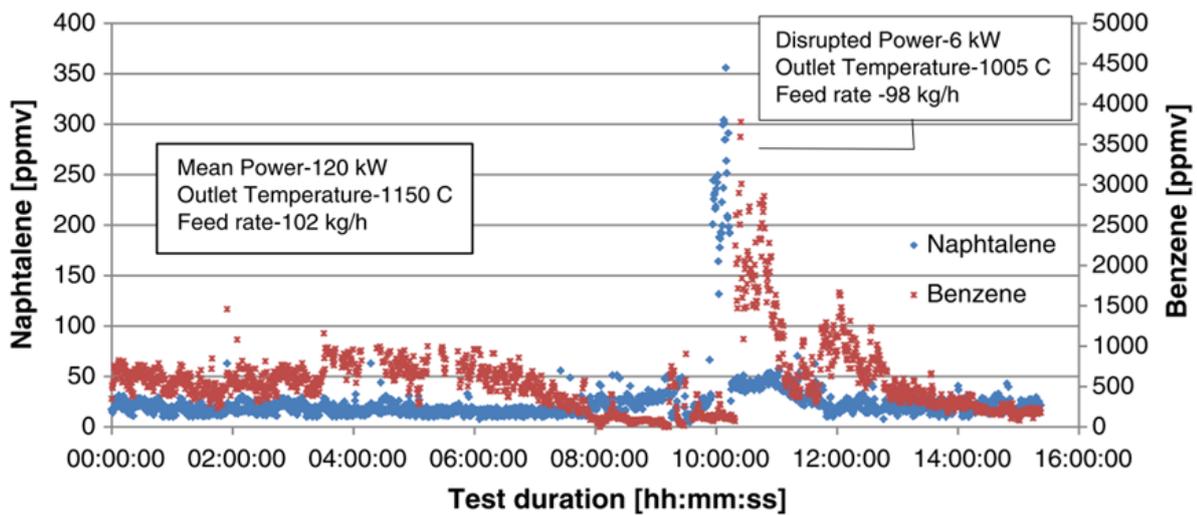


Abbildung 11: Die Bildung der Teerkomponenten Naphtalin und Benzol bei aktiver Plasmaflamme (Stunde 00:00 bis 9:00 und ab 11:00) und inaktiver Plasmaflamme (zwischen Stunde 09:00 und 11:00). Abbildung entnommen aus MATERAZZI ET.AL. Reproduziert aus der Veröffentlichung *Reforming of tars and organic sulphur compounds in a plasma-assisted process for waste gasification*, 137, Seite 267, Kapitel 3.2.2. „The Effect of Plasma“, Copyright (2023), mit Genehmigung von Elsevier.

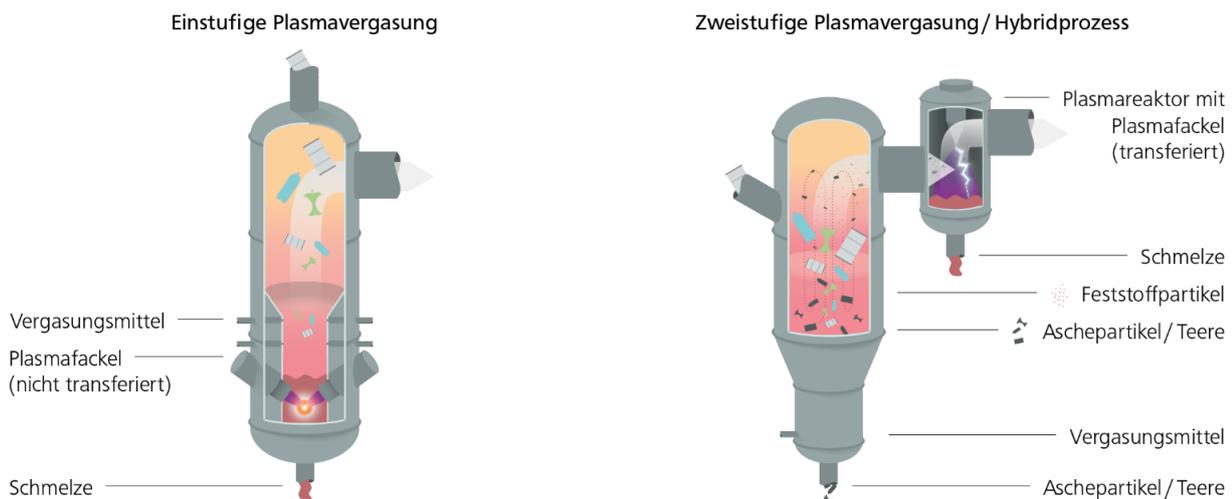


Abbildung 12: Plasmavergaserkonfiguration für zwei unterschiedliche Prozessführungen. Links ein einstufiger Plasmaprozess nach, ALTERNRG rechts ein Hybridprozess nach ADVANCED PLASMA POWER.

2.2. Fließbildsimulationen von Plasmavergasungsverfahren und Bewertung chemischer Prozesse

2.2.1. Fließbildsimulationen von Plasmavergasungsverfahren

Grundsätzlich stehen der theoretischen Beschreibung von thermischen Plasmavergasungsprozessen verschiedene Detailgrade zur Verfügung, die sich in steigender Komplexität von thermodynamischen über kinetische bis hin zu fluiddynamischen Modellierungen erstrecken. Letztere beschäftigten sich mit der Abgasbehandlung²⁰¹ oder anderen reinen Gasphasenreaktionen^{202,203}. Numerische Modellierungen von thermischen Plasmen sind daher fern von der Vergasung fester organischer Ausgangsstoffe und kommen zurzeit eher zur physikalischen Beschreibung von Plasmen zum Einsatz.²⁰¹ Die Mehrheit publizierter Modelle zur Plasmavergasung sind Null-Dimensionale Gleichgewichtsmodelle.^{190,204–215} Modelle dieser Art teilen sich folgende Annahmen:

- i) Der Rohstoff ist im Reaktor ideal mit den Vergasungsmitteln vermischt
- ii) Die Rohgaskomposition befindet sich im chemischen Gleichgewicht (unendliche Verweilzeit)
- iii) Der Ascheanteil nimmt nicht an den Reaktionen teil
- iv) Es werden keine Teere gebildet
- v) Es werden keine reaktiven Plasmaspezies berücksichtigt.

Aus den Annahmen kann abgeleitet werden, dass die Eigenschaften des Plasmas allein durch hohe Simulationstemperaturen und der Voraussetzung eines chemischen Gleichgewichtes repräsentiert werden. Auf eine Beschreibung der Plasmaspezies wie freie Elektronen, sowie radikalische und ionische Spezies wird verzichtet. Ein großer Vorteil dieser Null-Dimensionalen Modelle ist ihre Universalität: Da keine geometrischen Informationen des Reaktionsraumes berücksichtigt werden, beschreiben diese Modelle zunächst nur das thermodynamische Potential des Prozesses und eröffnen die Möglichkeit von Parameterstudien ohne den Einfluss technischer Herausforderungen oder Limitierungen.^{136,216} Für Parameterstudien beispielhaft zu nennen sind Untersuchungen der Rohgaszusammensetzung und des Kohlenstoffumsatz sowie Exergie und Kaltgaseffizienz. Typischerweise werden dafür die folgenden Einflussgrößen gewählt: Temperatur, Rohstoffzusammensetzung, Druck, Art & Menge der Vergasungsmittel sowie davon abgeleitete Größen wie das Dampf-zu-Kohlstoffverhältnis oder das Brennstoff-Luft-Gemisch.^{136,194,206,208,217}

Publizierte Gleichgewichtsmodelle sind üblicherweise in Prozesssimulatoren wie ASPEN Plus® implementiert und folgen in ihrem Aufbau einem immer gleichen Prinzip^{190,194,206}: Da festen und komplexen Rohstoffen wie Kohle, Biomasse oder Kunststoffabfälle meist keine Strukturformel zugeschrieben werden kann und ihre Zusammensetzung nur über Elementarzusammensetzung zugänglich ist, gilt es zunächst diese nicht molekülbasierten Komponenten (*non-conventional components* in ASPEN Plus®) in Verbindungen mit definierter Molekülstruktur umzusetzen. Dazu wird ein umsatzbasierter Reaktor (RYIELD, ASPEN Plus®) verwendet, der auf Basis der Elementarzusammensetzung und unter Erhalt der Massenbilanz den Rohstoffstrom in seine Elemente übersetzt. Dies ist eine notwendige Annahme, da der genaue Abbau der makromolekularen Struktur des Rohstoffes zu immer kleiner werdenden Verbindungen unbekannt ist. In der Literatur wird dieser Schritt oft als Zersetzung (*engl. decomposition*) oder Pyrolyse bezeichnet, obwohl es sich hierbei nur um ein mathematisches Hilfsmittel handelt. Benötigte Energien für die Umsetzung der über die Elementaranalyse beschriebenen *non-conventional components* in ihre Elemente werden mit Hilfe von empirischen Korrelationen berechnet und fließen in die Energiebilanzierung des Vergasungsprozesses ein.¹⁹⁰ Anschließend folgt der gleichgewichtsbasierte Reaktor (RGIBBS, ASPEN Plus®), in dem i) die gebildeten Elemente unter Minimierung der freien Gibbsenthalpie des Systems auf die definierten Produktspezies verteilt werden (nicht-stöchiometrischer Ansatz) oder ii) über definierte Reaktionsgleichungen zu den Produktspezies umgesetzt werden

(stöchiometrischer Ansatz). Bei einem sehr komplexen und unbekanntem Reaktionsnetzwerk wie dem der Vergasung, wird bevorzugt der nicht-stöchiometrische Ansatz gewählt.^{190,218} Die Produktzusammensetzung ist demnach abhängig von den definierten Produktspezies bzw. Reaktionsgleichungen sowie von der gewählten Temperatur und dem Druck. In Abbildung 13 sind die beiden Prozessschritte und ASPEN-Blöcke sowie ihre stoffliche und energetische Verschaltung dargestellt, damit sie als eine Einheit fungieren. Beide Blöcke zusammengenommen repräsentieren einen realen Vergaser. Der extern zugeführte Wärmestrom repräsentiert die Energieeintrag des Plasmas. Auf Basis von technischen Datenblättern und den Wirkungsgrad der Plasmafackeln, kann auf den Bedarf an elektrischer Energie zurückgeschlossen werden.

Das erhaltene Rohgas wird nun über verschiedene Konditionierungs- und Aufreinigungsschritte für die katalytische Umsetzung vorbereitet. Tabelle 5 gibt typische Verunreinigungen und deren Grenzwerte für gängige katalytische Umsetzungsverfahren an.²¹⁹⁻²²¹ Die Abtrennung dieser Verunreinigungen wird im Folgenden behandelt.

Die Bildung von Teeren hat durch die bereits beschriebenen Eigenschaften der Plasmavergasung keine hohe technische Relevanz und wird im Folgenden nicht behandelt. Ähnliches gilt für Stickstoffverbindungen, die in Plasmavergasungsverfahren in zu vernachlässigenden Mengen gebildet werden und als molekularer Stickstoff anfallen.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶

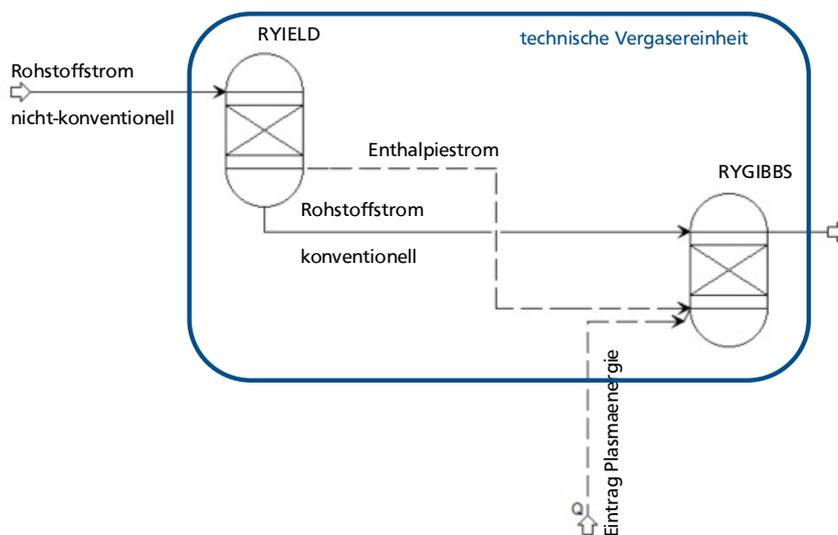


Abbildung 13: Verschaltung der Simulationsblöcke zur Beschreibung einer Vergasung in ASPEN Plus®

Während des Vergasungsvorgangs können feste Partikel aus kohleartigen Verbindungen durch unvollständigen Umsatz oder in Form von Ascheresten vom Rohgas ausgetragen werden. Zum Schutz aller nachfolgenden Apparate und Maschinen werden diese zuerst aus dem Rohgas entfernt. Dazu kommen beispielsweise Zykclone zum Einsatz, die vor allem in Wirbelschicht Prozessen unabdingbar sind. Die Abscheidung der Feststoffe findet durch Impaktion statt kann bis zu 95 % der enthaltenen Partikel entfernen.²²¹ Zusätzlich können verschiedene Filtermaterialien und -konzepte zum Einsatz kommen, die ein zu 99,99 % von Partikeln befreites Rohgas hervorbringen. Nachgeschaltete Nasswaschverfahren erlauben eine vollständige Entfernung von Feinpartikeln.^{148,221,222} Stehen Detailinformationen zu den entstehenden Partikeln wie deren Dichte und Größenverteilung zur Verfügung, können aufwendigere Modelle zur Beschreibung eines Zyclons verwendet werden. Stehen diese Informationen nicht zur Verfügung, können Filter beispielsweise als Komponentensplit (SEP, ASPEN Plus®) implementiert werden. In diesen Blöcken können feste Verbindungen zu einem definierten Anteil (je nach eingesetzter Technologie deren Leistungskennzahlen) dem Prozessstrom entzogen werden. Ein möglicher Energie- und Materialaufwand oder

Druckverlust muss bei diesen Blackbox-Modellen über Literaturwerte indirekt in der Energiebilanz und Wirtschaftlichkeitsrechnung berücksichtigt werden.^{223,224}

Wenn von schwefelhaltigen Verunreinigungen die Rede ist, sind hauptsächlich Schwefelwasserstoff (H₂S) und Carbonylsulfid (COS) gemeint. Weniger von Bedeutung, da durch die reduktiven Bedingungen des Vergasungsprozesses in geringeren Mengen gebildet, sind Organoschwefelverbindungen sowie Schwefeloxide. Alle Schwefelverbindung vereint die Wirkung als Katalysatorgift, auch schon in Kleinstmengen.^{149,221} Der Stand der Technik sieht zur Entfernung von Schwefelkomponenten Gaswäschen vor, die in Chemisorptions- und Physisorptionsvorgänge unterteilt werden können.²²⁵ Bei der Chemisorption kommen beispielsweise wässrige Lösungen alkalischer Amine oder auch Laugen zum Einsatz. Wird das aufzureinigende Rohgas mit diesen Lösungen in Kontakt gebracht, werden saure Gase von dieser absorbiert und gehen chemische Bindungen mit den alkalischen Komponenten ein. Die

Tabelle 5: Synthesegasanforderungen katalytischer Verfahren zur Synthesegasumsetzungen bezüglich typischer Verunreinigungen. WOOLCOCK ET AL., ABDLOUMOUNINE ET AL..^{220,221}

Katalytische Verfahren	Mögliche Verunreinigungen und deren Grenzwerte					
	Teere / mg/Nm ³	Partikel / mg/Nm ³	Schwefel- verbindungen / ppmv	Stickstoff- verbindungen / ppmv	Metall- verbindungen / ppmv	Halogen- verbindungen / ppmv
Fischer-Tropsch-Synthese	<< 1	–	< 0,01	0,02	0,01	0,01
Methanol-synthese	< 1	< 0,02	< 0,01	0,1	–	0,1

Absorption findet meist bei Temperaturen von unter 40 °C statt.²²⁶ Diese Verfahren erlauben auch bei geringen Schwefelpartialdrücken im Rohgas eine effektive Aufreinigung, weshalb sie meist in atmosphärisch betriebenen Prozessen Einsatz finden.^{227,228} Anders als Laugen, erlaubt die Aminwäsche keine quantitative Entfernung von COS, weshalb hier meistens noch von einer vorgelagerten COS-Hydrolyse Gebrauch gemacht wird, die COS zu H₂S und CO₂ umsetzt.^{221,229} In einem kontinuierlichen Prozess, werden die Absorptionsmittel ständig regeneriert. Dazu wird das mit sauren Gasen beladene Absorptionsmittel bei höheren Temperaturen oberhalb von 100 °C entgast, bevor es erneut mit verunreinigtem Rohgas in Kontakt gebracht wird. Die aufzuwendende Energie ist dabei von der Stärke der chemischen Bindungen Abhängig und ist bei Laugen höher im Allgemeinen als bei Aminen.

In Verfahren der Physisorption werden saure Gase lediglich im Absorptionsmittel gelöst.²²⁵ Daher sind höhere Partialdrücke der zu entfernenden Komponenten notwendig, um eine effektive Wäsche zu gewährleisten. Methoden dieser Art erlauben auch die Entfernung von Organoschwefelverbindungen. Die gängigsten Verfahren dieser Art sind das Rectisol[®]-Verfahren²³⁰ (Absorptionsmittel Methanol) von Air Liquide (ehemals Linde) und das Selexol[™]-Verfahren²³¹ (verschiedene Ether als Absorptionsmittel) der UOP LLC. Die Beladung findet nicht nur bei erhöhtem Druck, sondern auch bei sehr tiefen Temperaturen von beispielsweise – 60 °C für das Rectisol[®]-Verfahren statt. Zur Regeneration der beladenen Absorptionsmittel werden diese entspannt und können zusätzlich noch erwärmt werden.

Im beschriebenen Prozess der Aminwäsche sowie im Rectisol[®]- und Selexol[®]-Verfahren kann gleichzeitig CO₂, das ebenfalls zu den sauren Gasen zählt, gezielt und quantitativ entfernt

werden.^{232,233} Kohlenstoffdioxid stellt zwar kein Katalysatorgift dar, ist aber bei CO-basierten Syntheserouten ein unerwünschter Bestandteil. CO₂ kann als inerte Komponente die Apparatedimensionen unnötig vergrößern und oder bei Beteiligung an Reaktionen mit Ausbeuteeinbußen verbunden sein.²³⁴ Zudem kann ein reiner CO₂-Strom für CCS/CCU-Anwendungen erhalten werden.

Grundsätzlich werden alle sauren Gase gleichzeitig absorbiert und desorbiert. Der erhaltene Abgasstrom nach der Desorption enthält demnach alle der entfernten Verunreinigungen. Da es große Anstrengungen gibt, CO₂-Emissionen rohstofflich zu nutzen, sind Verfahrenskonzepte publiziert, die eine selektive CO₂-Absorption²³⁵ (bei Aminwäschen) bzw. Desorption²³⁶ (in Rectisol[®]-Verfahren) erlauben. Um reine und rohstofflich nutzbare CO₂-Ströme zu erhalten, bedienen sich diese Verfahren der mehrstufigen Absorption bzw. Desorption und nutzen die unterschiedlichen Absorptions- und Desorptionskinetiken von H₂S und CO₂ aus.^{235,237,238} In Fließbildsimulationen werden Verfahren zur Entfernung saurer Gase über die Verschaltung zweier Kolonnen (RadFrac, ASPEN Plus[®]) abgebildet, einer Absorptions- und einer Desorptionskolonne.^{236,238} Auch für die Sauergaswäsche finden Blackbox-Modelle auf Basis eines Einzelkomponentensplits (SEP, ASPEN Plus[®]) und unter Einbezug von Literaturdaten zur Massen- und Energiebilanzierung Anwendung.

Bei der Vergasung halogenhaltiger Rohstoffe wird ein mit Halogenwasserstoffen verunreinigtes Rohgas erhalten. Da vor allem Chlor als halogener Bestandteil in den Rohstoffen vorhanden ist, spielt HCl die größte Rolle in der Aufreinigung. Um Schäden an Apparaten und Maschinen durch Korrosion zu vermeiden, wird HCl so früh es geht aus dem Prozess entfernt. Es eignen sich Nasswäschen, entweder mit reinem Wasser oder alkalischen Lösungen. Durch die hohe Löslichkeit von HCl in vielen der Absorptionsmittel für saure Gase, werden in diesem Prozessschritt bereits signifikante Mengen der Halogenverbindungen mit aufgenommen.

Spurenanteile von HCl können durch *Guard Beds* auf Fe₂O₃- oder ZnO-Basis entfernt werden.^{221,229} Gleiches gilt für schwefelhaltige Verbindungen, die in Fe₂O₃- oder ZnO-Betten als Metallsulfid gebunden werden.^{239,240} Diese werden bevorzugt über Blackbox-Modelle beschrieben.¹⁹⁴

Die katalytische Umsetzung des aufgereinigten Synthesegases zu Methanol wird in der Literatur klassischerweise über einen kinetischen Ansatz repräsentiert.²⁴¹ Dazu kommt ein Rohrbündelreaktor (RPLUG, ASPEN Plus[®]) zum Einsatz, der auf Basis eines Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Mechanismus (LHHW) und einer entsprechenden Kinetik ausgelegt wird.²⁴² Bekannte Kinetiken sind den Arbeiten von BUSSCHE & FROMENT²⁴³ sowie GRAAF ET. AL.²⁴⁴⁻²⁴⁶ zu entnehmen. Die industrielle Produktion von Methanol erfolgt aus einer Mischung aus CO, CO₂ und H₂. Eine wichtige Größe ist das stöchiometrische Verhältnis *S* dieser Komponenten. Es sollte im Optimalfall 2,05 betragen und wird über Gleichung 1 ausgedrückt.¹⁴⁷

$$S = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \quad (1)$$

Gegenwärtig ist der exakte Mechanismus der Methanolsynthese noch nicht aufgeklärt. Postuliert und durch Experimente gestützt ist jedoch, dass der Reaktionspfad zu Methanol über eine CO₂-Hydrierung verläuft.^{242,247} In den gängigen Modellen zur Beschreibung der Methanolsynthese werden die drei Gleichgewichtsreaktionen (2 bis 4) berücksichtigt.^{242,245,246} Die Reaktionsbedingungen liegen zwischen 200 und 300 °C sowie bei Drücken von mindestens 35 bis etwa 100 bar.^{147,241}





2.2.2. Bewertung verfahrenstechnischer Prozesse

Selten nur dient die Fließbildsynthese und Prozesssimulation der reinen Lösung von Massen- und Energiebilanzen. Oft gilt es Prozesse hinsichtlich verschiedener Kriterien zu bewerten und optimieren, vom Stand der Technik abzugrenzen oder gegenüber Alternativen zu vergleichen. Übliche Bewertungs- und Optimierungsgrößen sind beispielsweise die Energieeffizienz und Wirtschaftlichkeit eines Prozesses.

2.2.2.1. Wärmeintegration nach Linnhoff

Das primäre Ziel verfahrenstechnischer Prozesse ist die Umwandlung von Ausgangsstoffen zu einem Wunschprodukt. Dieser Prozesspfad ist auch der erste, der in einer Fließbildsynthese berücksichtigt wird und aus dem sich initiale Massenbilanzierungen ableiten lassen. Darüber wird auch der Energiebedarf zugänglich, der für den Prozess notwendig ist, um die gewollte Stoffumwandlung und alle anderen auf dem Prozesspfad befindlichen Schritte zu ermöglichen. Die Bilanzierung und Gestaltung eines solchen Energiestromsystems, auch Wärmeintegration genannt, erfolgt in der Praxis meist nach der 1978 von Linnhoff publizierten Pinch-Analyse.^{248,249} Ziel der Wärmeintegration ist die Synthese eines Wärmeübertragernetzwerkes, welches alle Elemente zusammenfasst die das Energiestromsystem beeinflussen. Mit der Pinch-Analyse ist es möglich, ein solches Wärmeübertragernetzwerk auf das primäre Ziel des Produktionsprozesses optimal auszulegen und beispielsweise mit der kleinstmöglichen Anzahl an Wärmeübertragern die interne Energienutzung zu maximieren.²⁵⁰

Zu Beginn werden dafür alle Prozessströme und ihre thermischen Eigenschaften wie Start- und Zieltemperatur, Massenstrom und Wärmekapazität in einem Temperatur-Enthalpie-Diagramm (T - \dot{H} -Diagramm) aufgetragen. Jeder Prozessstrom stellt eine Gerade innerhalb des jeweiligen Temperaturintervalls dar, die bei ihrer Starttemperatur beginnt und mit der Zieltemperatur endet. Dadurch ergeben sich für kalte, aufzuheizende Ströme und warme, zu kühlende Ströme, zwei entgegengesetzte Leserichtungen: Kalte Ströme starten links unten im Diagramm und werden nach oben rechts hin erwärmt. Warme Ströme werden von oben rechts nach unten links abgekühlt. Auf der y-Achse kann der innerhalb des Temperaturintervalls zu- oder abzuführende Wärmestrom abgelesen werden. Liegen mehrere Prozessströme innerhalb eines Temperaturintervalls, so werden diese zu einer Gesamtstromkurve abstrahiert. Beispielhaft ist dies in Abbildung 14 dargestellt. Durch dieses Vorgehen werden zwei Gesamtstromkurven (*Composite*-Kurven) erhalten, eine für die warmen und eine für die kalten Ströme. Da nie der Absolutwert der Enthalpieströme, sondern nur die Änderung relevant ist, können die Gesamtstromkurven parallel zur y-Achse verschoben werden, sodass die warmen Ströme stets vollständig oberhalb der kalten liegen. (Siehe Abbildung 14, rechts) Gleichzeitig soll ihr Abstand dabei so gewählt werden, dass ein definierter, minimaler Wert in x-Richtung eingenommen wird. Der Punkt, bei dem ΔT minimal wird, ist der Pinch.²⁴⁸ Wie groß ΔT_{\min} gewählt wird, ist von Prozess zu Prozess unterschiedlich, liegt aber in erster Näherung bei 20 K.^{251,252} In der Energiebilanzierung nimmt der Pinch eine zentrale Rolle ein, denn er teilt den Prozess in zwei Bereiche. Wärme kann im System von warmen Strömen oberhalb (rechts) des Pinch-Punktes auf kalte Ströme unterhalb (links) übertragen werden. Nicht aber umgekehrt, von warmen Strömen unterhalb auf kalte Ströme oberhalb. Weiterhin können nur kalte Ströme, die von warmen Strömen überdeckt sind, auch von diesen aufgeheizt werden. Ist dies, so wie in Abbildung 14, rechts, gezeigt, nicht der Fall, werden externe Heiz- oder Kühlleistungen an den beiden Enden der Gesamtstromkurven benötigt.^{248,252,253}

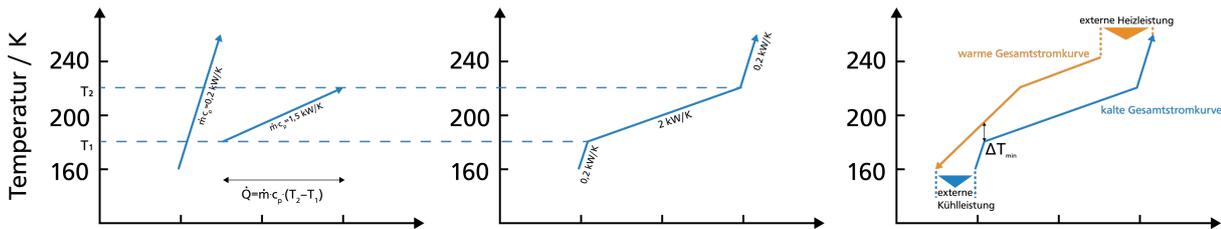


Abbildung 14: Verlauf einer Pinch-Analyse zum Erhalt der Gesamtstromkurven eines Prozesses.

Aufbauend auf den Gesamtstromkurven kann die Summenkurve (*Grand-Composite-Kurve*) erstellt werden. Sie wird gebildet, indem für jedes Temperaturintervall die Enthalpiedifferenz zwischen der kalten und warmen Gesamtstromkurve gebildet werden, nachdem diese jeweils um $\Delta T_{\min}/2$ aufeinander zu bewegt wurden.²⁵² Bei der Pinch-Temperatur ist der Wärmefluss daher genau null und die Kurve liegt an der Temperaturachse an. Der Abstand zwischen dem oberen Kurvenpunkt und der x-Achse zeigt den externen Wärmebedarf an. Der externe Kältebedarf kann über den Abstand des unteren Kurvenpunktes und der y-Achse abgelesen werden. Abschnitte, die mit abnehmender Temperatur auf die x-Achse zulaufen sind Wärmesenken im Prozess. Sich von der vertikalen Achse entfernende Ströme stellen Wärmequellen dar. Die Summenkurve erlaubt es so, quantitative Aussagen zu treffen, welche Temperaturniveaus die zugeführten Heiz- und Kühlmittelströme (Utility-Pinch) aufweisen müssen und zum anderen erste qualitative Aussagen über die Gestaltung des Wärmeübertragernetzwerkes anzustellen. Dazu werden die entstehenden Taschen (grün gekennzeichnet in Abbildung 15) herangezogen. Ströme, die als Wärmequellen agieren liegen oberhalb von Wärmesenken und bieten sich für einen direkten Wärmeübertrag von Prozess zu Prozessstrom an.²⁵⁰ Zusammen mit prozessbedingten Wärmeübertragern, die schon im Vorhinein festgelegt werden können, z.B. durch zwingend notwendige Temperaturen für Reaktionen oder Aufreinigungsschritte kann mit der Hilfe von heuristischen Regeln oder der Verwendung von spezieller Software (z.B. ASPEN Energy Analyzer[®]) das Wärmeübertragernetzwerk synthetisiert werden.²⁵²

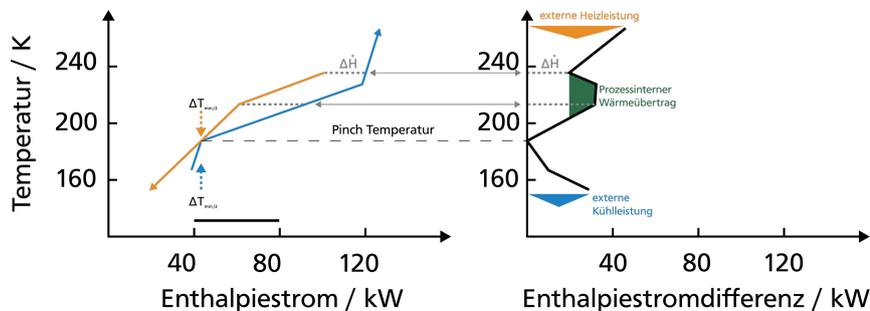


Abbildung 15: Illustriertes Vorgehen zur Entwicklung der Summenkurve (links) ausgehend von den Gesamtstromkurven (rechts). In orange sind zu kühlende Ströme, in blau zu erwärmende Ströme dargestellt.

Mit diesem Vorgehen können früh im Projektierungsstadium verschiedene Prozessdesigns hinsichtlich ihrer Energieeffizienz bewertet, verglichen und optimiert werden. Gleichzeitig hat das entwickelte Wärmeübertragernetzwerk und seine Größe sowie der Flächenbedarf und externe Heiz- oder Kühlleistungen einen direkten Einfluss auf die Ökonomie des Prozesses und bedingen sich gegenseitig. So ist die Wirtschaftlichkeitsanalyse ein weiterer wichtiger Baustein in der Bewertung chemischer Verfahren.

2.2.2.2. Faktormethoden zur Kostenrechnung

Je nach Grad der Verfahrensentwicklung stehen verschiedene Methoden für die Investitions- und Betriebskostenschätzung zur Verfügung, die sich in ihrer Genauigkeit der prognostizierten Kosten unterscheiden. Umso näher die Projektierung der Auftragsvergabe und Projektrealisierung kommt, desto detaillierter sind die Informationen über den Prozess und

genauer werden die Prognosen. Die höchste Genauigkeit für die Investitionskostenschätzung von etwa -10 % und +15 % wird erreicht, wenn diese auf Herstellerpreisen durch Angebotsanfragen basiert. Um diese einzuholen, ist bereits ein *detailed Engineering* notwendig. Am anderen Ende der Genauigkeit finden sich Schätzmethode auf Basis von Anlagentypen und Größenverhältnissen wieder. Diese ersten Schätzungen brauchen kein Fließbild und liefern Genauigkeiten zwischen -50 und +100 %. Sind das Verfahrensfließbild inklusive der wichtigsten Apparate und Maschinen bekannt, können Schätzungen mit Hilfe von Faktormethoden durchgeführt werden. Eine der bekanntesten Faktormethoden ist die Degressions- oder Kapazitätsmethode. Wird diese auf der Apparateebene durchgeführt, sind Genauigkeiten zwischen -30 % und +50 % erreichbar.^{240,254} Eine Grundvoraussetzung für diese Methode ist das Wissen um bereits getätigte Investitionskosten für einen ähnlichen Apparat in einer anderen Kapazität. Mathematisch lässt sich die Investitionskostenschätzung eines individuellen Apparates durch Gleichung (5) beschreiben.²⁴⁰

$$I_2^{Apparat} = I_1 \left(\frac{C_2}{C_1} \right)^\chi \cdot f \cdot \frac{i_{Jahr_2}}{i_{Jahr_1}} \quad (5)$$

Dabei stellen I_2 die gesuchten Investitionskosten in der gewünschten Kapazität C_2 dar. I_1 sind die bekannten Investitionskosten bei Kapazität C_1 . Skaliert werden die Investitionskosten durch den Degressionsfaktor χ , der je nach Apparatyp zwischen 0,32 und 0,87 liegen kann, definitiv aber kleiner als eins ist.²⁵⁵ Damit wird der Tatsache Sorge getragen, dass bei steigender Kapazität die spezifischen Investitionskosten sinken (Skaleneffekt, *economy of scale*).²⁵¹ Mit dem Installationsfaktor f werden Kosten für die Errichtung des Apparates berücksichtigt. Je nach Komplexität des Apparates fällt dieser unterschiedlich hoch aus, liegt aber immer über eins und kann für komplexe Systeme Werte von bis zu drei einnehmen.²⁴⁰ Um Investitionskosten verschiedener Jahre vergleichbar zu machen und die Finanzentwicklung (z.B. Lohnkosten, Inflation) im Zeitintervall zwischen zwei Investition zu berücksichtigen, wird der *Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)* i herangezogen. Für die Gesamtinvestitionskosten des Prozesses $K_{Investition}$ werden die über Gleichung (5) berechneten Kostenpositionen nach Gleichung (6) summiert.²⁵⁴

$$K_{Investition} = \sum_{x=1}^n I_2^{Apparat, x} \quad (6)$$

Auf Basis der Investitionskosten können nun die jährlichen Kapitalkosten berechnet werden. Diese setzen sich aus Zinsen sowie kalkulatorischen Kosten wie der Abschreibung zusammen. Im einfachsten Fall werden die Zinsen zur Kapitalbeschaffung berechnet, indem das Gesamtinvestment mit einem festen Zinssatz i_{Zins} multipliziert wird. Der berechnete Wert fällt anschließend für einen definierten Zeitraum als jährliche Kostenposition an.²⁵⁶ Ergänzend kommt die Abschreibung hinzu, welche die Wertminderung der Anlage im Zuge ständiger Weiterentwicklungen des Standes der Technik und Verlust der Neuheit sowie die Alterung der Anlage selbst enthält.²⁵⁷ In erster Näherung wird angenommen, dass Anlagen linear über einen Zeitraum von 10 Jahren abgeschrieben werden.²⁵¹ Die Kapitalkosten $K_{Kapital}$ ergeben sich demnach wie in Gleichung (9) dargestellt und sind nur für die ersten zehn Betriebsjahre zu berücksichtigen. Für die Zinsen wird ebenfalls ein Zahlungsintervall von zehn Jahren angenommen.

Einen weiteren Kostenpunkt stellen die Betriebsmittel dar. Darunter fallen Rohstoff- und

$$\text{Zinsen} = K_{\text{Investition}} \cdot i \quad (7)$$

$$\text{Abschreibung} = \frac{K_{\text{Investition}}}{10 \text{ Jahre}} \quad (8)$$

$$K_{\text{Kapital}} = \text{Abschreibung} + \text{Zinsen} \quad (9)$$

Energiekosten sowie Hilfsmittel. Die jährlichen Rohstoffkosten sind direkt von der Anlagenkapazität K und ihrer jährlichen Laufzeit abhängig und errechnen sich zusammen mit dem Rohstoffpreis nach Gleichung (10). Die Energiekosten werden für jeden Apparat individuell berechnet und ergeben sich aus dem jeweiligen spezifischen thermischen und elektrischen Energiebedarf, verrechnet mit dem Energiepreis. Die Gesamtenergiekosten K_{Energie} pro Jahr werden durch Gleichung (11) erhalten. Die jährlichen Kosten der Hilfsmittel wie Katalysatoren, Kühlwasser oder Dampf werden analog berechnet.

$$K_{\text{Rohstoff}} = C \cdot \text{Anlagenlaufzeit} \cdot \text{Rohstoffpreis} \quad (10)$$

$$K_{\text{Energie}} = \text{Anlagenlaufzeit} \cdot \left[\sum_{x=1}^n \text{Energiebedarf}^{\text{Apparat}, x} \cdot \text{Energiepreis} \right] \quad (11)$$

$$K_{\text{Hilfsmittel}} = \text{Anlagenlaufzeit} \cdot \left[\sum_{x=1}^n \text{Hilfsmittelbedarf}^{\text{Apparat}, x} \cdot \text{Hilfsmittelpreis} \right] \quad (12)$$

Nicht weiter aufgliedert werden Kosten für Entsorgung, Personal und Wartung. Alle diese Punkte werden unter *Operation & Maintenance* ($K_{O\&M}$) zusammengefasst und können näherungsweise mit einer pauschalen jährlichen Zahlung veranschlagt werden, die sich über Gleichung (13) ergibt.^{240,254}

$$K_{O\&M} = K_{\text{Investition}} \cdot 0,04 \quad (13)$$

Die Betriebskosten K_{Betrieb} innerhalb der ersten zehn Jahre errechnen sich aus den Einzelpositionen der jährlichen Kosten wie in Gleichung (14) gezeigt.

$$K_{\text{Betrieb}} = K_{\text{Kapital}} + K_{\text{Rohstoff}} + K_{\text{Energie}} + K_{\text{Hilfsmittel}} + K_{O\&M} \quad (14)$$

Die produktbezogenen Herstellkosten ergeben sich aus Gleichung (15)

$$K_{\text{Produkt}} = \frac{K_{\text{Betrieb}}}{\text{Produktionsmenge pro Jahr}} \quad (15)$$

2.3. Toleranz in chemischen Produktionsverfahren

Ein weiteres Bewertungskriterium ist die Toleranz eines Produktionsprozesses. Sie wird im Kontext der Energie- und Rohstoffwende, und damit auch für das chemische Recycling, von zentraler Bedeutung in der Chemieindustrie sein.

Der starke Anstieg fossiler Energie- und Rohstoffkosten zum Ende der 1970er Jahre motivierte die chemische Industrie erweiterte Maßnahmen zur Prozessintegration und damit zur Effizienzsteigerung zu ergreifen. Als Folge der Prozessintegration, beispielsweise durch Etablierung von Wärmeübertragernetzwerken und Rückführungen, werden unterschiedliche Prozessbereiche in engen Kontakt gebracht. Auch über Prozessgrenzen hinweg werden verschiedene Produktionsprozesse untereinander zu einem Verbund verschaltet, um die Rohstoffeffizienz weiter zu erhöhen. Dem dadurch gewonnenen Effizienzgewinn solch stark vernetzter Systeme stehen enge Betriebsfenster und ein Verlust an Flexibilität gegenüber.²⁵⁸ Es entstehen komplexe Herausforderungen an den Betrieb chemischer Prozesse, die bis heute nur durch hohe Anforderungen an konstante Rohstoffspezifikationen bewältigt werden können. Allein durch den globalen und vielfältigen Markt fossiler Rohstoffe sowie moderner Vor- und Aufbereitungsschritte können diese Spezifikationen nachgefragt und auch geliefert werden. Im Zuge der Energie- und Rohstoffwende erfahren chemische Produktionsprozesse diesbezüglich tiefgreifende Änderungen: Die Etablierung einer Kreislaufwirtschaft führt zu einer Aufweitung der Rohstoffbasis. Zukünftig dienen nicht wenige fossile Rohstoffe, sondern vielfältige Abfallströme als Basis für Produktionsprozesse. Eine inhärente Eigenschaft dieser neuen Rohstoffströme ist ihre örtliche und zeitliche Variabilität in der Zusammensetzung – europäischer Kunststoffabfall ist anders zusammengesetzt als asiatischer und die Kunststoffabfallzusammensetzung der Wintermonate unterscheidet sich von der der Sommermonate.^{8,9,259} Dadurch motiviert steigt das Interesse an der Entwicklung toleranter Prozesse, die flexibel mit variablen Eingangsbedingungen umgehen können, stark an.^{216,260}

Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Flexibilität in chemischen Produktionsprozessen lassen sich genau auf die Zeit datieren, in der die Prozessintegration Einzug in den Betrieb erhielt und diesen vor schwere Herausforderungen stellte. Diesen Herausforderungen widmeten sich Anfang der 1980er Jahre MORARI und GROSSMANN, die die Notwendigkeit für Flexibilität in chemischen Produktionsverfahren erkannten und Konzepte entwickelten diese zu quantifizieren und schon in der Fließbildsynthese zu berücksichtigen.^{258,261–268} Sie bauen den Begriff der Flexibilität um die Tatsache herum auf, dass Prozessparameter nicht nur ihren einen nominalen Wert aufweisen, sondern Unsicherheiten unterliegen und Prozesse Störfaktoren ausgesetzt sind. Dazu untersuchten sie die Betriebsfähigkeit (*Operability*) eines chemischen Prozesses innerhalb möglicher Unsicherheiten wie Änderungen des Marktgeschehen, der Umgebungs- oder Kühlwassertemperatur sowie Katalysator-desaktivierung.²⁶⁰ Unter Betriebsfähigkeit ist die Fähigkeit einer Anlage zu verstehen, bei Abweichungen von nominalen Bedingungen einen hinreichenden Betrieb aufrecht zu erhalten.^{262,269–271} Grundvoraussetzung für eine gute Betriebsfähigkeit sind nach MORARI und GROSSMANN Elastizität (*Resiliency*) und Flexibilität (*Flexibility*).^{262,263,269} Der Elastizität wird die Eigenschaft eines Prozesses zugeschrieben, auf unerwünschte Parametervariationen tolerant zu reagieren und sich von Störungen schnell und reibungslos zu erholen.^{262,263} Die Flexibilität befähigt Prozesse bei sich ändernden Betriebsparametern durch Anpassung von Regelgrößen einen stationären, aber veränderten, Zustand aufrechtzuerhalten und innerhalb definierter Spezifikationen zu bleiben.^{262,269} Der Unterschied zwischen den beiden Eigenschaften liegt demnach darin, dass sich die Elastizität an die Sicherstellung eines hinreichenden Betriebes trotz Störfaktoren richtet. Flexibilität indessen bedeutet mit alternativen, unter anderem auch gewünschten, Betriebsbedingungen umgehen zu können, während weiterhin ein stationärer Zustand vorliegt. Eine klare Abgrenzung der beiden Begriffe ist nicht immer möglich, was auch daran liegt, dass eine eindeutige Definition von Flexibilität in chemischen Produktionsprozessen fehlt.

Um einen Prozess zu gestalten dem es möglich ist mit Unsicherheiten umzugehen, wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, das optimale Prozessdesign unter dem Einfluss variabler Prozessparameter zu finden. Ein Flexibilitätstest und -index wurden eingeführt, um ein Betriebsfenster zu definieren, innerhalb dessen die Betriebsfähigkeit sichergestellt ist und Anforderungen an definierte Zielgrößen (wie Produktspezifikation, Betriebskosten oder sicherheitsrelevante Prozessbedingungen) eingehalten werden. Bei diesem Versuch, die Flexibilität eines Prozesses zu quantifizieren und vergleichbar zu machen, werden zunächst alle variablen Parameter und die stabilen Betriebsbereiche des Prozesses ermittelt. Über eine Beschreibung von Hyperrechtecken sowie der Extrem- und Schnittpunktbestimmung im multidimensionalen Raum und unter der Annahme, dass alle Eingangsparameter als unabhängig voneinander betrachtet werden können, wird der Flexibilitätsindex ermittelt. Er ist ein Maß dafür, wie gut die gestellten Flexibilitätsbedingungen erfüllt sind.^{269,270} Anwendung kann dieser Index nur dann finden, wenn die Beziehungen aller Eingangsparameter und variabler Parameter bekannt sind, was die Praktikabilität stark einschränkt. Weiterhin wird die *Worst-Case-Optimierung* diskutiert, bei der ein Prozess auf die schlechtesten Eingangsbedingungen ausgelegt wird. Grundgedanke dabei ist, dass so auch für günstigere Bedingungen ein zufriedenstellender Betrieb realisierbar ist, wodurch eine Toleranz entsteht.²⁶² Es lässt sich festhalten, dass sich die Arbeiten von GROSSMANN und MORARI mehr mit Betriebsflexibilität²⁶⁰, also dem Problem des Betriebes und der Auslegung einer Anlage innerhalb kleiner, mit Unsicherheiten behafteten, Parameterräumen befassen. Die Flexibilität gegenüber Rohstoffen wird zwar erwähnt, aber in keiner Ihrer Arbeiten näher beleuchtet. In den Erwähnungen geht es um konkret definierte, alternative Rohstoffe. Als Beispiel wird die Verwendung von Propan anstelle von Ethan aufgeführt, zwischen welchen zur Produktion von Ethylen *willentlich* gewechselt werden kann.²⁷² Ein Kontinuum möglicher Zusammensetzungen für einen Rohstoff, die *willkürlich* auftreten (wie es für Kunststoffabfälle zutreffend ist), wird nicht beschrieben, was den maßgeblichen Unterschied zum heutigen Verständnis einer Rohstoffflexibilität prägt. NORTON und GROSSMANN²⁷² erkennen dennoch die Notwendigkeit, bei einem solchen Fall, jede Variante als eigenständige Verbindungen zu betrachten und jeweils eine separate Massenbilanz aufzustellen, um für jede Rohstoffvariante eine Flexibilitätsuntersuchungen durchzuführen. Hierfür werden allerdings keine Beispiele oder Anwendungsfälle dargelegt. Es lässt sich an dieser Stelle vermuten, dass für dieses Vorgehen die damalige Rechenkapazität nicht gegeben war, und deshalb nicht weiterverfolgt wurde.

Mit den Arbeiten von GRUHN und FICHTNER um 1990, ist der Flexibilitätsbegriff weiterentwickelt und aus verschiedenen Perspektiven betrachtet worden.^{273,274} Es folgte die Einführung von fünf Flexibilitätskategorien, die im Kern bis heute verwendet werden: Produktflexibilität, Kapazitätsflexibilität, Parameterflexibilität, Strukturflexibilität und Ortsflexibilität. Eine Begriffserklärung aller verwendeten Flexibilitätstypen ist in der zusammenfassenden Tabelle 6 gegeben. Anhand der Kategorisierung lässt sich bereits die Motivation zur Flexibilitätssteigerung erkennen: Die immer stärker werdende Konsumkraft der Gesellschaft und voranschreitende Globalisierung fordern neue Produkte in immer kürzeren Zeiträumen. Dies kollidiert mit der aufwändigen Entwicklung neuer Verfahren sowie deren langen Planungs-, Konstruktions- und Betriebsphasen. Nur durch Flexibilität lässt es sich auf solch dynamische Anforderungen reagieren und am Markt behaupten. Aus dieser Situation sind Konzepte wie modulare Anlagen²⁷⁵ und Mehrzweck- oder Mehrproduktanlagen nach RAUCH ET. AL.²⁷⁶ entstanden, die vor allem die Struktur-, Kapazitäts- und Produktflexibilität stärken und so ein schnelleres reagieren auf das Marktgeschehen erlauben sollen.²⁶⁰ Auch die neueren Arbeiten zu Flexibilitätsoptionen von SEIFERT ET. AL.²⁷⁵ konzentrieren sich im Kontext modularer Anlagen weiterhin auf die nachfrageseitigen Einflüsse des Marktes, sind mehr produkt- als eduktorientiert und treten eher am Ende der Wertschöpfungsketten auf. Flexibilität gegenüber der Angebotsseite und folglich der Seite des Rohstoffs, wird weiterhin wenig Beachtung geschenkt. Auch in den folgenden Jahren spielt die Weiterentwicklung der Flexibilität gegenüber willkürlich schwankenden Rohstoffbedingungen eine untergeordnete Rolle.^{260,277,278}

Tabelle 6: Flexibilitätskategorien und Beschreibungen ergänzt nach BRUNS ET. AL.²⁵⁸ Die angegebene Liste von Autoren beinhaltet nur die im Rahmen dieser Arbeit herangezogenen Literaturstellen und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Flexibilitätskategorie	Erklärung	Adressiert von
Produkt	Herstellung wechselnder Produkte oder Produktqualitäten ohne definierte Spezifikationen und Kapazitätsbereiche zu verlassen	RAUCH ET.AL. ²⁷⁶ GRUHN & FICHTNER ²⁷⁴ VAN KRANENBURG ET AL. ²⁸³
Kapazität	Verarbeiten variabler unter Einhaltung definierter Produktspezifikationen	RAUCH ET AL. ²⁷⁶ GRUHN & FICHTNER ²⁷⁴ SEIFERT ET AL. ²⁷⁵ VAN KRANENBURG ET AL. ²⁸³
Betrieb & Parameter	Umgang mit sich ändernden Eingangs- oder Betriebsparametern ohne Rohstoff-, Kapazitäts-, oder Produktspezifikationen zu verletzen.	GRUHN & FICHTNER ²⁷⁴ GROSSMANN & MORARI ²⁶²
Struktur	Änderung Materieller, energetischer oder informatorische Verknüpfungen zur Erreichung anderer Betriebszustände	RAUCH ET AL. ²⁷⁶ GRUHN & FICHTNER ²⁷⁴
Ort	Unabhängigkeit einer Produktion von ihrem Standort	GRUHN & FICHTNER ²⁷⁴ VAN KRANENBURG ET AL. ²⁸³
Rohstoff	Verwendung variabler Rohstoffe ohne Produktspezifikationen zu verletzen	MAUBNER ET AL. ²⁷⁷
Last	Umgang mit transienten Betriebszuständen und wechseln zu stationären Zuständen in kurzer Zeit	MATTHISCHE ET AL. ²⁷⁹

Erst in Hinblick auf die Energie- und Rohstoffwende, daraus folgenden Konzeptionierungen von Bioraffinerien²⁸⁰, Anfang der 2000er Jahre, sowie konkreten Überlegungen alternative, nicht fossile Rohstoffe zu verwenden,^{278,281} erlangt die Rohstoffflexibilität in chemischen Prozessen vermehrt Aufmerksamkeit.^{260,277,282,283} Anders als in den vorangegangenen Arbeiten, wird sich dem Problem schwankender Eingangsbedingungen zum ersten Mal unter der Prämisse genähert, dass diese nicht die Ausnahme, sondern die Regel darstellen. Die Arbeit von MAUBNER ET. AL.²⁷⁷ stellt in diesem Zusammenhang ein eindrucksvolles Beispiel dar, wie Reaktoren zukünftig gezielt rohstoffflexibel gestaltet werden können.

Der systematische Ansatz eines Multi-Level Reaktordesigns mit Mehrzieloptimierung von MAUBNER ET. AL.²⁷⁷ wurde am Beispiel einer Reaktorauslegung zur Maleinsäureanhydridsynthese aus n-Butan, n-Buten und Mischungen der beiden gezeigt. Das Reaktordesign erfolgt dabei über drei Stufen: In der ersten Stufe werden nur die systembedingten Grenzen berücksichtigt und das Reaktionssystem unterliegt ausschließlich thermodynamischen und kinetischen Gesetzen. Der Reaktionsraum ist ein Fluidelement undefinierter Form, dessen Zustand durch externe Massen- und Energieströme so manipuliert werden kann, dass optimale Reaktionsbedingungen für das betrachtete Reaktionssystem erreicht werden. Die Interaktion der externen Ströme mit dem Fluidelement unterliegt in Schritt eins keinerlei Transportlimitierungen. Erst in Schritt zwei sind die externen Massen- und Energieströme nicht mehr unlimitiert, sondern folgen Transportkinetiken. Diese geben dem

Fluidelement nun auch eine Form, wodurch in Schritt zwei verschiedene Reaktorkonzepte miteinander verglichen werden können. Im dritten und letzten Schritt wird sich dem geformten Fluidelement technisch genähert. Dazu wird ein detailliertes Reaktormodell erarbeitet, welches technischen Limitierungen unterliegt. Dieses Vorgehen kann nun für eine Reihe an Szenarien verschiedener Rohstoffe, und damit Reaktionssystemen (1. Schritt), unterschiedlichen Reaktorkonzepten (2. Schritt) und rigoros gestalteten Reaktormodellen (3. Schritt) durchgeführt werden. Die Entscheidung, welches Szenario in die nächste Stufe gelangt, wird über eine Mehrzieloptimierung unterstützt. Um Aussagen über die Toleranz der unterschiedlichen Szenarien mit einfließen zu lassen, widmet sich die Mehrzieloptimierung der Minimierung von Varianz und Maximierung des Mittelwertes festgelegter Leistungsindikatoren. Aus den beschriebenen Schritten des Multi-Level Reaktordesigns lässt sich gut erkennen, dass es zwei grundlegende Maßnahmen gibt Flexibilität und Toleranz zu steigern: Maßnahmen der Regelung (Schritt eins und zwei) und Maßnahmen der Konstruktion oder des Designs (Schritt zwei und drei). Diese beiden Möglichkeiten werden bereits in den frühen Arbeiten von GROSSMANN und MORARI aufgezeigt, um die Flexibilität und Elastizität eines Prozesses zu erhöhen und sind wie folgt definiert: Bei Maßnahmen der Konstruktion oder des Designs werden Entscheidungen getroffen, die in den physischen Aufbau der Anlage eingehen und während des Betriebes nicht geändert werden können. Unter Maßnahmen der Regelung werden Entscheidungen verstanden, die durchgehend während des Anlagenbetriebes getroffen werden können.²⁶² Auch wenn sich die Maßnahmen innerhalb von 35 Jahren nicht änderten, so konnte gezeigt werden, dass sich die Motivation diese anzuwenden stark erweitert hat. Der Begriff der Toleranz wird in dieser Arbeit in Anlehnung an MAUßNER ET AL.²⁷⁷ und geprägt durch die Pionierarbeiten von GROSSMANN und MORARI²⁶² wie folgt verstanden:

Die Toleranz eines Prozesses oder einer Prozesskomponente erlaubt es durch Anpassung von Design- oder Regelparametern einen stabilen und sicheren Betrieb sowie konstante Produktspezifikationen bei willkürlichen Eingangsbedingungen aufrechtzuerhalten.

Nach Wissen des Autors erlaubt zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit die von MAUßNER ET. AL.²⁷⁷ beschriebene Methodik als einzige die Untersuchung vieler und willkürlich schwankender Rohstoffzusammensetzungen für eine systematische Auslegung rohstoffflexibler Reaktoren. Sie wird damit der Tatsache gerecht, dass der Umgang mit variablen Rohstoffbedingungen starke Einflüsse auf die Verfahrens- und Reaktorentwicklung hat und neue Konzepte in der Bewertung und Auslegung chemischer Verfahren fordert. In Ergänzung zu dieser detaillierten Betrachtung einzelner Prozesskomponenten, erscheint eine systemverfahrenstechnische Herangehensweise, in der die Einflüsse schwankender Rohstoffe auf eine gesamte Prozesskette offengelegt und zur Toleranzsteigerung genutzt werden können, als eine vielversprechende Ergänzung zur Entwicklung toleranter Prozesse.

3. Ziel und Umfang

Der Stand der Technik offenbart das Potential des chemischen Recyclings für die Verwertung gemischter Kunststoffabfälle und zeigt, wie es die Limitierungen des mechanischen Recyclings überwinden und eine Schlüsselrolle im Übergang zur Kreislaufwirtschaft einnehmen könnte. Weiterhin wird dargelegt, warum es in einer Kreislaufwirtschaft zu Rohstoffströmen variabler Zusammensetzung kommen kann. Um mit dieser Variabilität umzugehen, bedarf es toleranter chemischer Prozesse, die flexibel auf die sich ändernden Einflüsse reagieren können. Prozesse dieser Art sollten eine hohe intrinsische Anzahl an Regelungsparametern haben, da diese in direktem Zusammenhang mit der möglichen Toleranz eines Prozesses stehen können. Unter den Verfahren des chemischen Recyclings erscheint die allotherme Plasmavergasung daher eine geeignete Technologie darzustellen, deren systemverfahrenstechnische Untersuchung mittels Fließbildsimulationen noch nicht umfassend durchgeführt wurde.

Der Eigenschaft von Prozessen, flexibel auf zufällige Rohstoffänderungen zu reagieren, muss in der linearen Wirtschaft nur bedingt Aufmerksamkeit entgegengebracht werden. Zwar sind Methoden zur Betrachtung einzelner Prozessschritte bekannt, eine systematische und quantitative Erfassung sowie die Steigerung der Toleranz von Gesamtprozessen ist hingegen unzureichend entwickelt. In Hinblick auf die Kreislaufwirtschaft lässt dieser Umstand die Prozesstoleranzanalyse und deren methodische Weiterentwicklung und Anwendung in den Fokus rücken.

Ziel dieser Arbeit ist es, die methodische Grundlage zu entwickeln, einen Gesamtprozess in das dynamische Umfeld einer Kreislaufwirtschaft einzubetten, um diesen dort hinsichtlich der Toleranz gegenüber variablen Rohstoffzusammensetzungen quantifizieren und optimieren zu können. Dazu wird ein Plasmavergasungsprozesses für das chemische Recycling von gemischten Kunststoffabfällen und zur Produktion von Methanol als Fließbildsimulation implementiert. Über diese systemverfahrenstechnische Untersuchung hinaus sollen Bewertungen der energetischen Effizienz sowie der Wirtschaftlichkeit angestellt werden.

Um die Plasmavergasung in den Kontext der Kreislaufwirtschaft einzuordnen und ihr Potential qualitativ zu erfassen, wird im ersten Drittel der Arbeit ein Technologievergleich mit anderen C1-Verfahren (Verbrennung, konventionelle Vergasung und Biogasproduktion) angestellt, die sich zum Schließen von Stoffkreisläufen eignen. Der Technologievergleich fußt auf Blockfließbildern, in welchen jeder Prozessschritt mit Selektivitäten und Ausbeuten zu den C1-Wunschprodukten belegt wird. Zusammen mit dem Energieaufwand der Prozessschritte und den Rohstoffkosten kann der finanzielle Aufwand abgeschätzt werden, um den eingesetzten Kohlenstoff in das Wunschprodukt Methanol zu überführen. Für die Plasmavergasung wird darüber hinaus eine thermodynamische Voruntersuchung angestellt, die das theoretische Potential quantitativ erfasst. Zudem werden die rechtlichen Rahmenbedingungen zum Betreiben einer Plasmavergasungsanlage für das Recycling von Kunststoffabfällen hinsichtlich der Abfallrahmenrichtlinie bzw. des Kreislaufwirtschaftsgesetz beleuchtet.

Zum Erreichen der Ziele in der systemverfahrenstechnischen Untersuchung wird im zweiten Teil das Verfahrensfließbild entwickelt. Dafür wird der Gesamtprozess, ausgehend vom festen Rohstoff über die Plasmavergasung sowie Synthesegaskonditionierung und -aufreinigung bis hin zu der katalytischen Umsetzung zu Methanol, in ASPEN Plus[®] implementiert. Auf Basis der ermittelten Energie- und Massenbilanz wird der Prozess abschließend um eine Wärmeintegration und Wirtschaftlichkeitsanalyse erweitert. Die Wärmeintegration wird nach der Pinch-Methode durchgeführt. Die Wirtschaftlichkeitsanalyse ist auf Ebene der einzelnen Prozessschritte angesetzt, wobei sich einer Faktormethode zur Berechnung der Kostenbeiträge bedient wird.

Im letzten Drittel der Arbeit wird die Voraussetzung geschaffen, um eine Prozesstoleranzanalyse durchführen zu können. Dazu wird zunächst die Variabilität in der Zusammensetzung des europäischen Kunststoffabfalls beschreiben. Der Kunststoffabfall wird über seine Elementarzusammensetzung beschrieben und umfasst sechs chemische Elemente sowie den Asche- und Feuchtigkeitsgehalt. Für jede der insgesamt acht Größen wird auf Basis einer Literaturrecherche der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt. Darauf aufbauend wird für jede Größe eine diskrete Verteilung, die zusammengenommen 5000 verschiedene Kunststoffabfallzusammensetzungen ergeben. Diese Rohstoffverteilung repräsentiert das Eingangssignal und dynamische Umfeld, in das der zuvor beschriebene Plasmavergasungsprozess eingebettet wird. Mittels einer Automatisierung der Prozesssimulationssoftware ASPEN Plus[®] wird für jede der 5000 Zusammensetzungen eine Energie- und Massenbilanz erhalten. Die entwickelte Automatisierung basiert auf einer VBA-Routine und erlaubt es alle gewünschten Eingabe- und Ausgabegrößen des Fließbildes anzusteuern, auszulesen und speichern zu können. Mit dem auf diese Weise erhaltenen Datensatz, der Prozessantwort, kann die Toleranz des Prozesses quantitativ untersucht werden. Dazu wird unter Hinzunahme von an den Prozess gestellten Anforderungen und Randbedingungen intolerantes Verhalten einzelner Prozessschritte sichtbar gemacht. Anschließend können durch die Offenlegung von Ursache-Wirkungsketten Parameter identifiziert werden, die eine toleranzsteigernde Wirkung versprechen. Diese werden zu Toleranzstrategien kombiniert und anhand des Wärmeübertragernetzwerks bzw. der Methanolproduktionsmenge, als Beispiele für Design- und Regelparameter, auf ihre Wirksamkeit überprüft.

4. Vorbetrachtungen im Kontext einer zirkulären Wertschöpfung

4.1. Analyse möglicher C1-Technologien für eine zirkuläre Wertschöpfung

Als Vorbetrachtung wird die Plasmavergasung im Vergleich mit anderen C1-Technologien bewertet, die es ebenfalls ermöglichen Materialkreisläufe zu schließen. Betrachtet wird die Abfallverbrennung, die konventionelle und Plasmavergasung sowie die Biogasproduktion. Als Bewertungskriterium des Technologievergleiches wird der Anteil von Kohlenstoff im Rohstoff, der im Produkt Methanol wiedergefunden wird, herangezogen. Dazu wird der Kohlenstoffanteil des Rohstoffstromes auf 100 % gesetzt und der Prozesskette zugeführt (siehe Abbildung 16). Jeder Prozessschritt wird mit einem Umsatz bzw. einer Ausbeute zu dem jeweilig gewünschten Produkt belegt. Bei der Verbrennung wäre dies beispielsweise Kohlendioxid. Der Umsatz und die Ausbeute werden über die Mittelung von Literaturdaten zu den jeweiligen Prozessschritten erhalten. Bei einer Prozesskette mit 100 % Umsatz und Ausbeute, würde demnach aller im Rohstoff vorhandener Kohlenstoff im Produkt wiedergefunden werden. Neben dieser Materialbilanz wird auch eine Energiebilanz über die Prozesskette geführt. Jeder Prozessschritt wird mit einem Energiebedarf oder -überschuss belegt, der ebenfalls auf die Menge an Kohlenstoff des Rohstoffes im Produkt bezogen ist. Der Energiebedarf der einzelnen Prozessschritte wird der Literatur entnommen. Für den Energieüberschuss wird zunächst der thermodynamische Energiestrom bestimmt, welcher anschließen über recherchierte Wirkungsgrade angepasst wird. Der Prozessintegration der Energieströme wird über den Bilanzgedanke einer Gutschrift Rechnung getragen. Als letzte und vereinende Betrachtungsebene werden sowohl den Massen- als auch Energieströmen Kosten bzw. Erlöse zugeschrieben, wodurch beide miteinander verrechnet werden können. Es resultiert eine Gebühr, die als finanzieller Aufwand für die jeweilige Prozesskette zur Methanolproduktion verstanden werden kann.

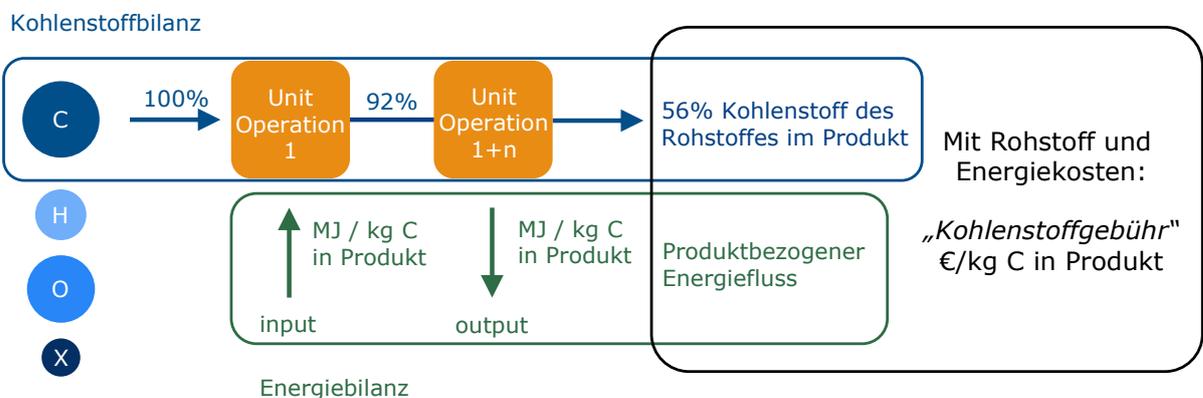


Abbildung 16: Zugrundeliegendes System der Sankey-Diagramme im Technologievergleich.

4.1.1. Abfallverbrennung

Die Verbrennung, oder thermische Verwertung, von gefährlichen Abfällen wird als Referenztechnologie herangezogen.^{32,33,284,285} Die Prozesskette baut sich wie folgt auf: Der Rohstoff wird mit überstöchiometrischen Mengen an Sauerstoff zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) verbrannt. Das heiße Rauchgas wird zur Erzeugung und Überhitzung von Hochdruckwasserdampf genutzt. Dieser wird einer Turbine expandiert und dient der Stromerzeugung. Nachdem die restliche nutzbare Wärme des Rauchgases abgeführt ist, wird über eine Aminwäsche enthaltenes CO₂ entfernt. Der beschriebene Prozess ist demnach der *Post-Combustion*-Technologie zuzuweisen. Das so erhaltene CO₂ stellt die Kohlenstoffquelle für die weiteren Prozessschritte dar und wird zunächst in der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion mit Wasserstoff (H₂) zu Kohlenmonoxid (CO) und H₂O umgesetzt. Es wird so viel H₂ zugegeben, das am Ende des Prozessschrittes ein H₂/CO-Verhältnis von zwei erhalten wird. Der benötigte Wasserstoff wird aus der Elektrolyse von Wasser gewonnen. Im letzten Prozessschritt wird das erhaltene H₂/CO-Gemisch zu Methanol (CH₃OH) umgesetzt. Es wird angenommen, dass die bei der Umsetzung zu Methanol freiwerdende Energie im Prozess der Methanolsynthese zur Energieintegration (Kompression und Aufreinigung) genutzt wird.

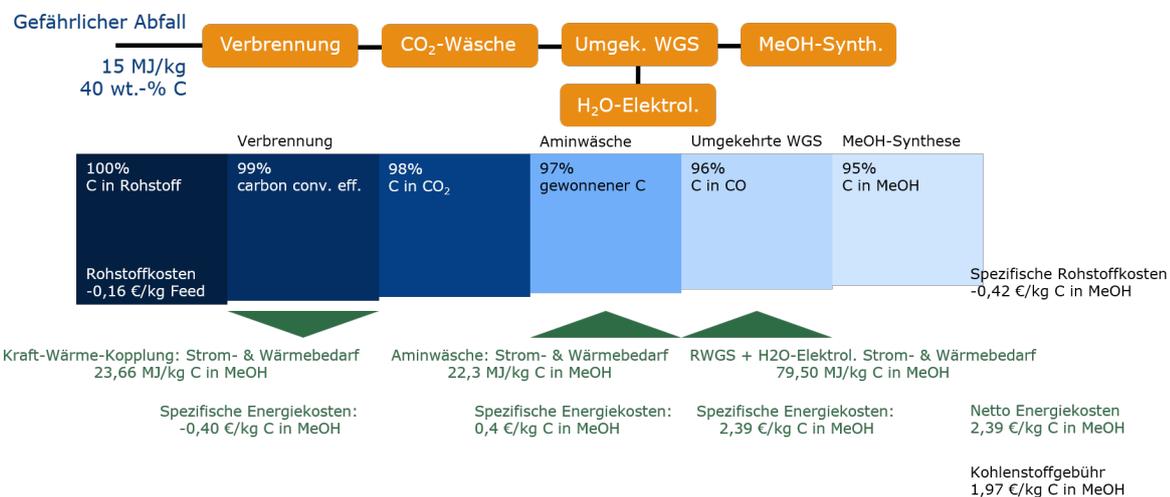


Abbildung 17: Stoff- und Energieströme (blau bzw. grün) bei einer Sonderabfallverbrennung zur Produktion von Methanol. WGS = Wassergas-Shift-Reaktion.

Aus dem Sankey-Diagramm in Abbildung 17 ist ersichtlich, dass die gesamte Prozesskette sehr hohe Umsatzgrade und Ausbeuten von etwa 99 % ermöglicht. So werden 95 % des im Rohstoff vorhandenen Kohlenstoffes am Ende im Produkt Methanol wiedergefunden. Der Rohstoff ist mit einem negativen Preis verbunden, der durch die Abgabegebühr für den Abfall beim Betreiber der Abfallverbrennungsanlage zustande kommt. Trotz dieser Gebühr und der großen Gutschrift durch den Export von Wärme und Strom ergeben sich letztlich hohe Energiekosten. Diese sind dem hohen Bedarf an Wasserstoff zuzuschreiben, da pro Mol umzusetzendes CO₂ drei Mol H₂ benötigt werden, wovon nur zweidrittel für die eigentliche Methanolsynthese verwendet werden. Das verbleibende Drittel dient der Reduktion von CO₂ und CO und fällt als Wasser an. Neben der Elektrolyse schlagen sich auch die vielen Umwandlungs- und Transformationsschritte negativ auf die Energiebilanz nieder: Reduziert vorliegender Kohlenstoff wird zunächst vollständig oxidiert, um Wärme und Strom zu generieren, anschließend wird der Kohlenstoff wieder um sechs Oxidationsstufen reduziert. Der sehr effiziente Weg, den Kohlenstoff vom Rohstoff im Produkt wiederzufinden muss sich bei der Verbrennung teure extern bereitgestellte Energie gekauft werden, was einen wirtschaftlichen Betrieb erschwert. Wie teuer es ist, die hohe Materialeffizienz von 95 % zu erkaufen wird deutlich, wenn nur so viel Methanol gebildet wird, wie es die Energie aus dem

Verbrennungsprozess zulässt: In diesem Fall könnten nur 4 % des Kohlenstoffes im Rohstoff in Methanol gebunden werden.

4.1.2. Konventionelle Vergasung

Zum Zeitpunkt des Technologievergleiches war kein Vergasungsexperiment in technisch relevanter Größe publiziert, welches vollständig auf Kunststoffabfällen basiert, sodass einen gemischten Rohstoffstrom aus Kohle²⁸⁶ und RDF¹⁹⁷ (*Refuse Derived Fuel*, Ersatzbrennstoff) zurückgegriffen wurde. Die Prozesskette unterteilt sich in die Vergasung des Rohstoffes, der Aufreinigung des Rohgases mittels Rectisol®-Verfahren zur Abtrennung saurer Gase, einer Wassergas-Shift-Stufe zum Einstellen des gewünschten Synthesegasverhältnisses ($H_2/CO=2$) sowie der katalytischen Umsetzung des gereinigten Synthesegases zu Methanol. Die Vergasung wird im Rahmen dieser Betrachtung autotherm und mit reinem Sauerstoff (O_2) als Vergasungsmittel betrieben.^{164,169,285,287-289} Es wird so viel Sauerstoff zugeführt, wie zum Erreichen eines Verbrennungsluftverhältnis²⁸⁸ von 0,3 benötigt wird. Für die dazu notwendige Luftzerlegung werden Literaturdaten zur Abschätzung des thermischen und elektrischen Energiebedarfs herangezogen; analoges²⁸⁹ gilt für das Rectisol®-Verfahren.^{240,290,291} Es wird angenommen, dass die bei der exothermen Umwandlung von Synthesegas zu Methanol anfallende Wärme im Methanolprozess wiederverwendet wird und dieser energieautark abläuft.^{147,292} Außerdem ist nur der Rohstoffstrom Kohle mit Rohstoffkosten behaftet und wird angenommen, dass RDF kostenfrei ist.

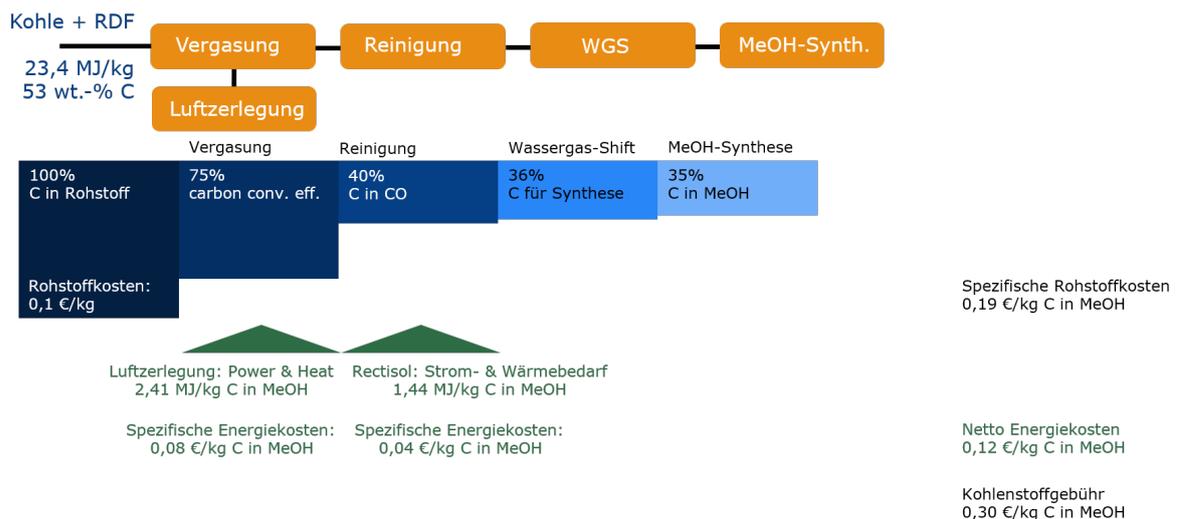


Abbildung 18: Stoff- und Energieströme (blau bzw. grün) bei konventioneller Vergasung. RDF = Ersatzbrennstoff (*Refuse Derived Fuel*), WGS = Wassergas-Shift-Reaktion.

Die Vergasung zeigt im Vergleich zur Verbrennung eine geringe Effizienz im Umsatz zu gasförmigen Kohlenstoffspezies von etwa 75 %. Dies liegt unter anderem an der Bildung von Teeren und Ruß, die Produkte einer unvollständigen Umsetzung des Rohstoffes sind. Weitere Verluste an Kohlenstoff sind durch die Bildung von Methan (CH_4), die vor allem in der Druckvergasung¹⁶⁹ eine große Rolle spielt, und CO_2 zu verbuchen, welches durch den autothermen Betrieb im Rohgas anfällt, sodass nur etwa 40 % des Kohlenstoffes im Zwischenprodukt CO wiederzufinden sind. Für das Rectisol®-Verfahren entstehen Strom- und Energiekosten für die Kühlung des Absorptionsmittels Methanol sowie dessen Regeneration durch Desorption der gelösten Gase (H_2S , COS , CO_2).^{290,291} Für anfallende CO_2 -Emissionen werden keine Kosten veranschlagt. In der Wassergas-Shift-Stufe zum Einstellen des Synthesegasverhältnisses gehen zusätzliche Kohlenstoffanteile, die als CO_2 anfallen, verloren. Über die gesamte Prozesskette werden rund 35 % des im Rohstoff befindlichen Kohlenstoffes im Produkt wiedergefunden, was die Material- bzw. Rohstoffeffizienz geringer ausfallen lässt als

bei der Verbrennung. Grund dafür ist unter anderem die Eigenschaft konventioneller Vergasungsprozesse, gleich ob auto- oder allotherme Betriebsweise, die benötigte Energie für den endothermen Vergasungsprozess aus der Verbrennung des Rohstoffes bereitzustellen und Kohlenstoff in Form von CO₂ zu verlieren, da es nicht mehr für die Methanolsynthese zur Verfügung steht. Für eine bessere Kohlenstoffeffizienz wäre es essenziell, den anfallenden CO₂-Strom zusätzlich zu nutzen, was einen erhöhten Wasserstoffbedarf und Energieaufwand bedeuteten würde, der extern bereitgestellt werden muss. Dieses Szenario wird hier nicht näher untersucht. Trotz der geringeren Kohlenstoffeffizienz betragen die Kosten für die Methanolproduktion nur etwa ein Sechstel im Vergleich zu Methanol aus der Abfallverbrennung, da kein teurer Strom für die Wasserstoffproduktion eingekauft wird.

4.1.3. Plasmavergasung

Die die Plasmavergasung^{197,285,287,293} wird anders als die konventionelle Vergasung nur mit RDF¹⁹⁷ als Rohstoffstrom untersucht. Außer der hier vorliegenden allothermen Betriebsweise ist die Prozesskette analog der konventionellen Vergasung. Für RDF werden wieder keine Rohstoffkosten angenommen.

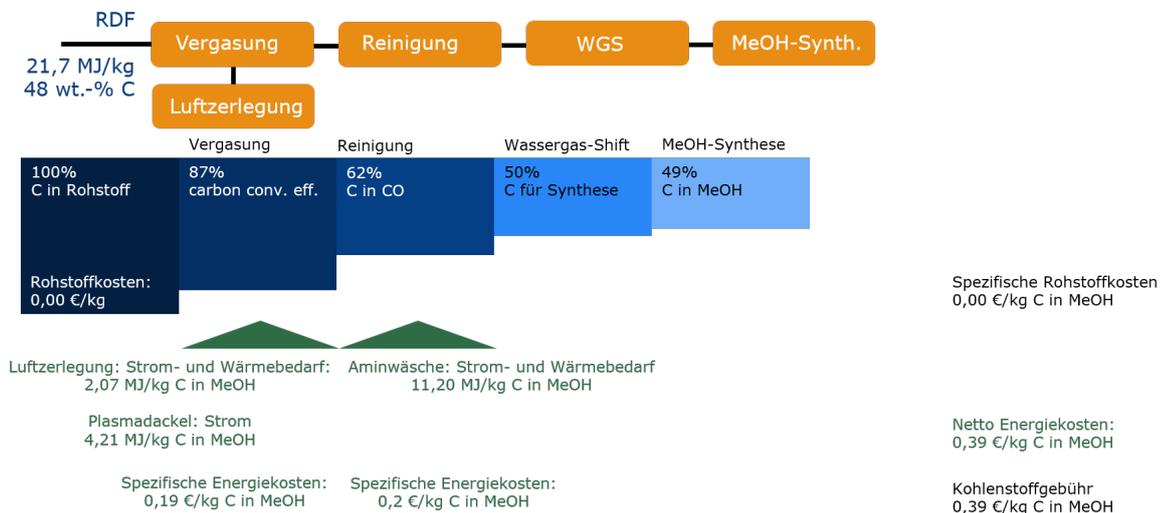


Abbildung 19: Plasmavergasungsprozess von RDF (*Refuse Derived Fuel*) zur Methanolproduktion mit den Energie- und Massenströmen der einzelnen Prozessschritte in grün bzw. blau. WGS = Wassergas-Shift.

Im ersten Prozessschritt fällt eine im Vergleich zur konventionellen Vergasung um 12 % höhere Kohlenstoffumsatzeffizienz auf, was zum einen an den höheren Temperaturen der Plasmavergasung liegt (mind. 1300 K), vor allem aber den reaktiven Plasmaspezies geschuldet ist.¹⁹⁷ Diese unterbinden die Teer- und Rußbildung maximal und erlaube es, eine Synthesegaszusammensetzung nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erhalten. Durch die allotherme Betriebsführung wird auch der Anteil an CO₂ im Rohgas stark gesenkt, was sich im Vergleich zur konventionellen Vergasung in einem 20 % höheren CO-Anteil bemerkbar macht. In Summe kann gegenüber der klassischen Vergasung eine um etwa 15 % gesteigerte Rohstoffeffizienz ermittelt werden. Als strombasierter und energieintensiver Prozess ist die Plasmavergasung allerdings auf große Mengen elektrischer Energie angewiesen, die die Stoffumwandlung, trotz des kostenfreien Rohstoffs, vergleichsweise teuer werden lassen. Über alle bisher untersuchten Prozessketten zeigt sich der Trend, dass die Realisierung einer hohen Kohlenstoffeffizienz mit einem hohen Energiebedarf einherzugehen scheint. Die Möglichkeit Strom aus erneuerbaren Quellen zu verwenden, grenzt die Plasmavergasung von der Verbrennung und der konventionellen Vergasung ab, da sie auch als PtX-Technologie verstanden werden kann. Gleichzeitig ist die Plasmavergasung, anders als gängige PtX-Verfahren, nicht auf die Rohstoffströme H₂O und CO₂ reduziert, sondern in der Lage von festen

organischen Rohstoffen auszugehen und den Strom im Umwandelungsschritt zu Synthesegas zu speichern. Dies kann neben dem bekannten Demand-Side-Management von PtX-Technologien zusätzlich eine rohstoff- und produktseitige Sektorkopplung (Energie- und Abfallwirtschaft bzw. chemische Industrie und Energiewirtschaft) eröffnen. Diese Eigenschaft birgt das Potenzial, effiziente und effektive Materialkreisläufe zu erschaffen, die durch eine direkte Einbringung von Strom aus erneuerbaren Quellen angetrieben werden können.

4.1.4. Biogasproduktion

Die abgebildete Prozesskette enthält eine Biogasanlage der 2. Generation, das heißt der Rohstoff wird nicht eigens für die Umsetzung in der Biogasanlage angebaut, sondern besteht aus (ligninhaltigen) Reststoffen und entgeht somit der Teller-Tank-Diskussion.²⁹⁴⁻²⁹⁶ In dem behandelten Fall wird Weizenstroh²⁸⁶ als Rohstoff eingesetzt. Nach der Fermentation wird ein Rohgas erhalten, das zum Großteil aus CO₂ und CH₄ (etwa im Verhältnis 1:3) besteht. Nach Abtrennung des CO₂ wird das CH₄ mit Wasser zu Synthesegas reformiert und zu Methanol umgesetzt.²⁹⁷

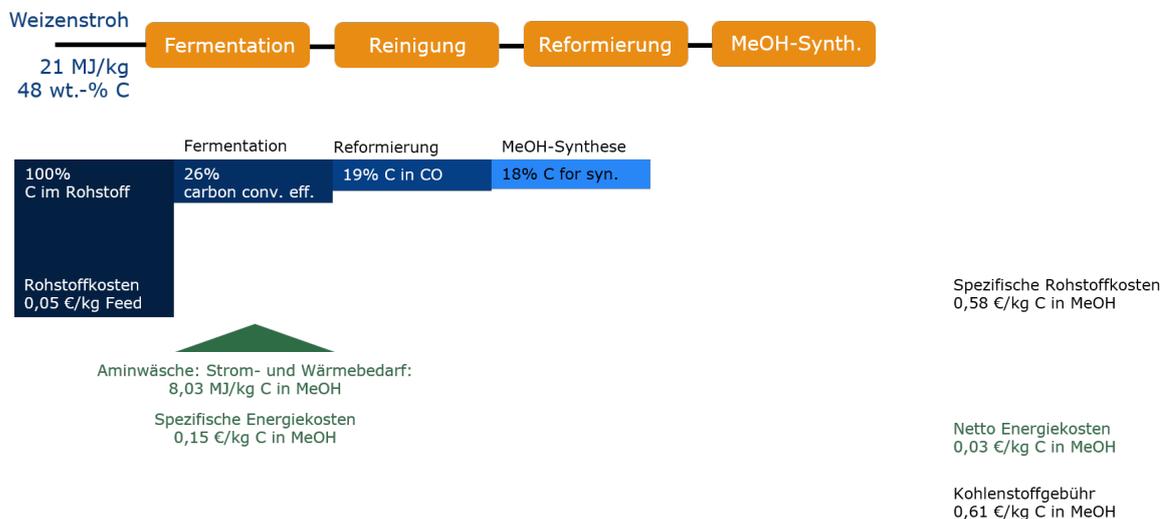


Abbildung 20: Biogasproduktion der 2. Generation auf Basis von ligninhaltiger Abfallbiomasse.

Der ligninhaltige Rohstoff Weizenstroh kann von den Mikroorganismen, welche hauptsächlich auf stärkebasierte Rohstoffe ausgelegt sind, während der Fermentation nur zu etwa 26 % zu gasförmigen Komponenten (CO₂ und CH₄) abbauen.²⁹⁵ Nach der Aufreinigung des Rohgases verbleiben noch 19 % des im Rohstoff enthaltenen Kohlenstoffs im Methan und für die Synthese von Methanol übrig, sodass über die gesamte Prozesskette etwa 18 % des eingetragenen Kohlenstoffs im Produkt gebunden werden können. Durch die geringe Effizienz wird auch eine sehr hohe Kohlenstoffgebühr von etwa 0,6 € erhalten und liegt damit doppelt so hoch wie die der konventionellen Vergasung und etwa 0,2 € über der der Plasmavergasung. Die größte Limitierung dieser Prozesskette ist die geringe Materialakzeptanz, da die Mikroorganismen auf biogene Ströme angewiesen sind. Gegenwärtig sind keine relevanten Verfahren bekannt, die es erlauben gemischten Kunststoffabfall zu fermentieren und Materialkreisläufe zu schließen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Berechnungen für einen stärkehaltigen Rohstoffstrom gänzlich anderes ausfallen würden und ein höherer Anteil an Kohlenstoff im Produkt gebunden werden kann und dafür nur ein Bruchteil der Energie der zuvor untersuchten Prozesse gebraucht wird.^{298,299}

4.2. Thermodynamische Untersuchung der Plasmavergasung: Prozessführung & Toleranz

Als Abschluss der Vorbetrachtung werden die Plasmavergasung und ihre technologieinhärenten Eigenschaften detailliert beleuchtet. Berechnungen rund um die Plasmavergasung werden in dieser Arbeit auf Basis eines chemischen Gleichgewichtes angestellt. Dazu wird der Plasmavergasungsreaktor in der Prozesssimulationssoftware ASPEN Plus® über einen RGIBBS-Block beschrieben. Für eine ausführliche Beschreibung des Plasmavergasungsmodells samt berücksichtigter Produktspezies ist auf Kapitel 2 sowie Kapitel 5 zu verweisen.

Die Plasmavergasung ist die zentrale Komponente der zu entwickelnden Prozesskette. Sie stellt den ersten Prozessschritt dar und eine unzureichende Genauigkeit in ihrer Beschreibung würde sich in allen folgenden Prozessschritten nachteilig bemerkbar machen. Daher gilt es zunächst die Eignung der Gleichgewichtsannahme zur Beschreibung realer Plasmavergasungssysteme zu überprüfen, da diese zudem eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit und Aussagekraft der später gezogenen Schlussfolgerungen der Toleranzanalyse aus Kapitel 4.2.1 ist. Dazu werden experimentelle Bedingungen von einer Reihe an thermischen Plasmavergasungssystemen in eine Simulation übertragen, um anschließend die berechneten Produktgaszusammensetzungen mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Die Produktgaszusammensetzungen werden als Trockenvolumenprozent von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, den Hauptbestandteilen von Synthesegas, angegeben. Der Vergleich ist in Abbildung 21a als Paritätsdiagramm dargestellt, wobei Punkte auf der durchgezogenen Diagonale einer perfekten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation entsprechen. Für eine bessere Einordnung der Ergebnisse wird das gleiche Verfahren auch für konventionelle Vergasungssysteme durchgeführt und ist in Abbildung 21b dargestellt. In Tabelle 7 sind die für den Vergleich herangezogenen Referenzen sowie die Ergebnisse der Simulation und der experimentellen Arbeiten zusammengefasst.

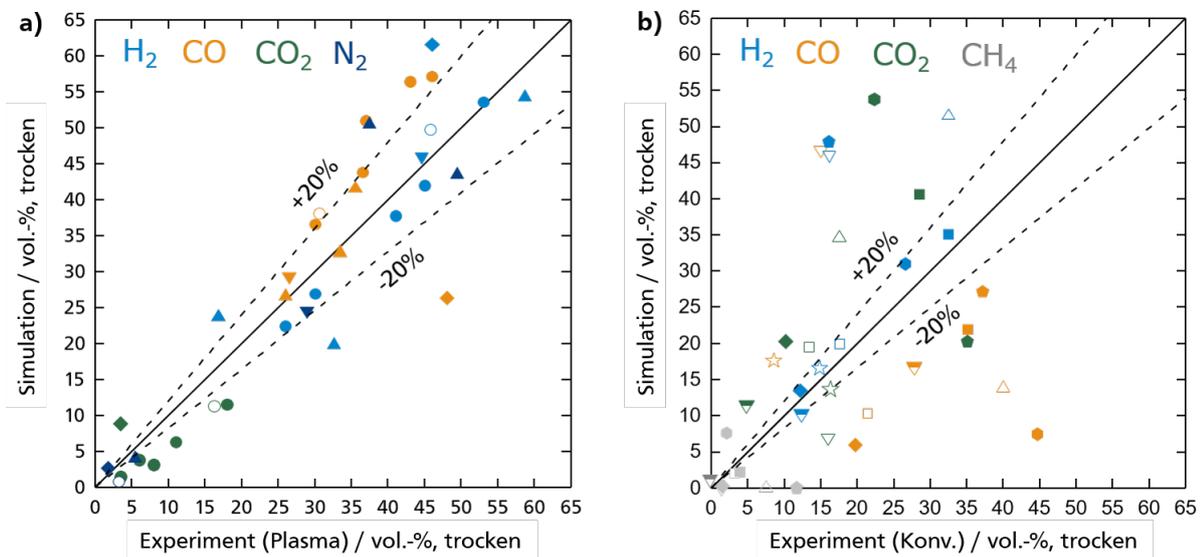


Abbildung 21: Paritätsdiagramme für den Vergleich der trockenen Synthesegaszusammensetzung aus der Gleichgewichtsmodellierung und Experimenten für a) Plasmavergasung und b) konventionelle Vergasung. Die gestrichelte Linie stellt eine Abweichung von 20 % zwischen Experiment und Simulation dar.

Abbildung 21a veranschaulicht die große Übereinstimmung zwischen den aus Experimenten zur Plasmavergasung erhaltenen Produktgaszusammensetzungen und ihrer Gleichgewichtsmodellierung. Die meisten Zusammensetzungen weisen Abweichungen von weniger als 20 % auf, was die Aussage von MATERAZZI ET. AL.¹⁹³, die Plasmavergasung arbeite sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht untermauert. Zudem wird die hohe Idealität

von Plasmavergasungssystemen in einem breiten Kapazitätsbereich (4 bis 40 kg Rohstoff pro Stunde) verdeutlicht. Auch die entscheidende Bedeutung reaktiver Plasmaspezies im Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird offengelegt: Im Vergleich zwischen den Hochtemperatur-Flugstromvergasungsexperimenten von BRIESEMEISTER¹⁶¹ (umgekehrtes, halbausgefülltes Dreieck in 21b) und der Plasmavergasung von MATERAZZI ET AL.¹⁹³ (ungefüllter Kreis) fällt auf, dass trotz des geringen Temperaturunterschieds von 50 K, die Übereinstimmung zwischen Gleichgewichtszusammensetzung und Experiment für die Plasmavergasung größer ist als für die Flugstromvergasung. Dieses Beispiel reiht sich in die allgemeine Aussage von Abbildung 21b ein, welche die Nicht-Idealität der konventionellen Vergasung, mit Abweichungen von meist mehr als 20 %, visualisiert. Auf Grundlage der beschriebenen Erkenntnisse kann festgehalten werden, dass Gleichgewichtsmodelle universell geeignet sind, unterschiedliche Plasmavergasungssysteme in guter Näherung zu beschreiben. Dies stärkt alle im Folgenden entwickelten Hypothesen zur Operabilität und Toleranz in Plasmavergasungssystemen und steigert deren technische Relevanz.

Tabelle 7: Überblick über die verwendeten Literaturstellen zum Vergleich von Simulation und Experiment für konventionelle und Plasma-Vergasungssysteme unter Anwendung eines Gleichgewichtsmodells. konv. = konventionell, exp.= experimentell, sim.=simulation, anger.=angereicherte.

Literatur (Konv. Vergasung)	Symbol	Rohstoffstrom / kg·h ⁻¹	Vergasungsmittel	Gas-temp. / K	H ₂ / CO (exp.)	H ₂ / CO (sim.)	H ₂ +CO tr. (exp.)	H ₂ +CO tr. (sim.)	Vergasertyp
300	☆	1,70	Luft	1094	1,73	0,93	23,33	59,65	Festbett-Gleichstrom
301	□	54,20	Luft	953	0,82	1,93	39,00	30,30	Festbett-Gleichstrom
302	■	12,00	Luft	859	0,92	1,6	32,08	57,08	Festbett-Gleichstrom
303,304	⬡	10,00	Luft	773	0,60	4,14	33,50	38,55	Festbett-Gleichstrom
304	⬠	170,00	Sauerstoff anger. Luft	1073	0,59	0,96	31,30	62,96	Wirbelschicht
305	▽	55,00	Luft	1073	1,07	0,99	31,10	92,87	Wirbelschicht
161	▾	12,90	Sauerstoff anger. Luft	1373	0,64	0,45	27,73	40,46	Flugstrom

Literatur (Plasma- vergasung)									
306, Case 1	●	29,00	Sauerstoff & Kohlendioxid	1554	0,60	0,40	69,00	78,88	Einstufige Vergasung
306, Case 3	●	29,00	Sauerstoff & Kohlendioxid	1538	0,65	0,47	76,00	84,11	Einstufige Vergasung
306, Case 4	●	29,00	Dampf	1429	1,77	1,47	83,00	90,26	Einstufige Vergasung
306, Case 6	●	29,00	Dampf & Kohlendioxid	1446	1,11	0,74	78,00	88,80	Einstufige Vergasung
306, Case 7	●	29,00	Sauerstoff & Dampf	1490	1,23	0,96	81,50	85,88	Einstufige Vergasung
307	◆	5,00	Dampf	1973	0,96	2,33	94,00	88,04	Einstufige Vergasung
193	○	42,50	Dampf & Sauerstoff	1423	1,50	1,30	78,56	87,90	Zweistufige Vergasung
308, Case 1	▲	4,70	Luft & Dampf	3550	1,25	0,63	58,60	47,61	Einstufige Vergasung
308, Case 6	▲	4,00	Luft & Dampf	3850	1,65	1,26	94,20	95,90	Einstufige Vergasung
308, Case 11	▲	4,10	Luft	2730	0,50	0,66	50,20	50,20	Einstufige Vergasung
309	▼	8,00	Luft	1600	1,68	1,57	71,10	75,47	Einstufige Vergasung

4.2.1. Potenzial zur Rohstofftoleranz der Plasmavergasung

Auf Basis des beschriebenen Gleichgewichtmodells und einer Parameterstudie wird die Plasmavergasung hinsichtlich des toleranten Umgangs mit variablen Rohstoffen bewertet. Es wird untersucht, wie die Modellsubstanzen Kohle, Lignin und Cellulose sowie verschiedene Vergasungsmittel und Temperaturen die Rohgaszusammensetzung beeinflussen und wie diesen Beeinflussungen entgegengewirkt werden kann. Am Beispiel der Vergasung von Kohle ($\text{CH}_{0,6}\text{O}_{0,02}$)¹³⁸ als Modellsubstanz sollen an dieser Stelle nur die Kernaussagen erläutert werden. Ein vollständiges Bild der Parameterstudie wurde veröffentlicht in HUNGSBERG ET. AL..¹³⁶

Die berechnete Rohgaszusammensetzung wird in Form der molaren Menge des erhaltenen Synthesegases, der Synthesegasmenge (Gleichung 16), sowie des Synthesegasverhältnisses (Gleichung 17) diskutiert. Die Synthesegasmenge kann als Ausbeute verstanden werden. Das Synthesegasverhältnis ist eine wichtige Größe für spätere katalytische Umsetzungen des Synthesegases. Beide Größen nehmen starken Einfluss auf die Auslegung der nachfolgenden Prozessschritte und eignen sich daher als Zielgröße für eine Toleranzbewertung.

$$\text{Synthesegasmenge} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{total}}} \quad (16)$$

$$\text{Synthesegasverhältnis} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}}} \quad (17)$$

Abbildung 22 zeigt die Synthesegasmenge und das Synthesegasverhältnis in Abhängigkeit unterschiedlicher Zugaben an Sauerstoff als Vergasungsmittel (22a) und für verschiedene Vergasungstemperaturen. Es ist zu beobachten, dass für alle Temperaturen ein ähnlicher Verlauf in der Abhängigkeit der Sauerstoffzugabe erhalten wird. Für alle Temperaturen tritt ein deutliches Maximum bei 0,5 Mol O_2 pro Mol Kohle auf. Bei der verwendeten Modellzusammensetzung von Kohle führt die Zugabe von 0,5 Mol O_2 pro Mol Kohle ($\text{CH}_{0,6}\text{O}_{0,02}$) zusammengenommen zu einem molaren O:C-Verhältnis von etwa eins. Die Kombination aus Elementen Sauerstoff und Kohlenstoff des Rohstoffes zusammen mit den des Vergasungsmittels wird im Folgenden als Betriebszusammensetzung (Siehe Gleichung 18) bezeichnet und ist in Gleichung 19 beispielhaft für den Fall von 0,5 Mol O_2 pro Mol Kohle berechnet.

$$\text{Betriebszusammensetzung } O:C = \frac{n_{\text{Feed}}(n_{O,\text{Feed}}) + n_{\text{Vergasungsmittel}}(n_{O,\text{Vergasungsmittel}})}{n_{\text{Feed}}(n_{C,\text{Feed}}) + n_{\text{Vergasungsmittel}}(n_{C,\text{Vergasungsmittel}})} \quad (18)$$

$$O:C = \frac{1(0,02) + 0,5(2)}{1(1) + 0,5(0)} = 1,02 \quad (19)$$

Das Synthesegasmaximum lässt sich folglich dadurch erklären, dass zunächst geringere Sauerstoffmengen ($< 0,5$ Mol O_2 pro Mol Rohstoff, Betriebszusammensetzungen mit $O:C < 1$) die Vergasung des Rohstoffes und damit die CO-Bildung begrenzen. Bei einem $O:C$ -Verhältnis von eins ist genau so viel Sauerstoff im System, das aller Kohlenstoff in CO umgesetzt werden kann. Ab $0,5$ Mol O_2 pro Mol Rohstoff führt mehr Sauerstoff zu einer abnehmenden Synthesegasmenge, da nun das $O:C$ -Verhältnis größer eins ist und die Oxidation von CO und H_2 zu CO_2 bzw. H_2O begünstigt ist. Der abweichende Trend bei Simulationstemperaturen von 800 K mit einer stetig abnehmenden Synthesegassumme kann auf die bevorzugte Bildung von CO_2 bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden.¹²⁸ Weiterhin lässt sich durch Abbildung 22a zeigen, dass die erreichbare Synthesegasmenge bis 1400 K stark temperaturabhängig ist. Erst ab 1400 K wird ein Plateau erreicht, wo weitere Temperaturerhöhung keinen signifikanten Einfluss auf die produzierte Synthesegasmenge zeigen.

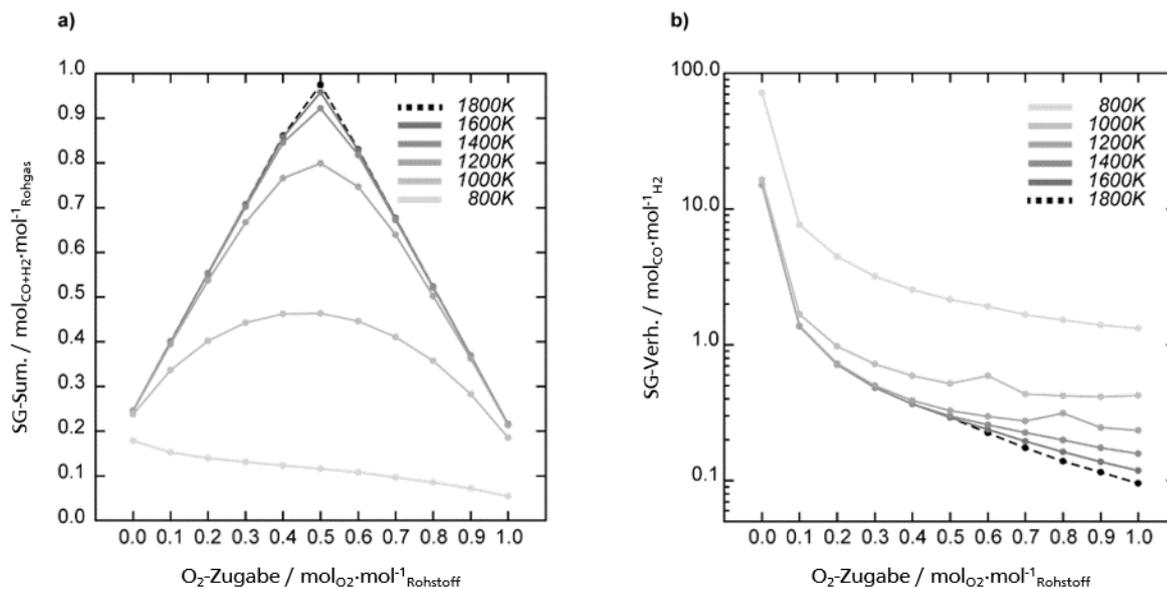


Abbildung 22: Einfluss der Sauerstoffzugabe auf a) die Synthesegassumme und b) das Synthesegasverhältnis bei einer Vergasung von Kohle und verschiedenen Betriebstemperaturen. SG-Sum. = Synthesegassumme, SG-Verh.= Synthesegasverhältnis.

Auch beim Synthesegasverhältnis (Abbildung 22b) zeigt eine Simulationstemperatur von 800 K ein auffälliges Verhalten mit um den Faktor zehn höheren Synthesegasverhältnissen. Grund ist die angesprochene bevorzugte Bildung von CO_2 anstelle von CO. Auch für das Synthesegasverhältnis kann eine temperaturinvariante Zusammensetzung bei > 1400 K festgestellt werden. Bei der Verwendung von Sauerstoff als Vergasungsmittel ist das erreichbare Synthesegasverhältnis durch die Menge an Wasserstoff im Rohstoff begrenzt, da nur Betriebszusammensetzungen von $H:C=0,6$ erhalten werden können. Die Berechnung des $H:C$ -Verhältnisses erfolgt analog dem $O:C$ -Verhältnis auf Basis von Gleichung 19, nur dass O durch H ersetzt wird. Erst die Einführung von wasserstoffhaltigen Vergasungsmitteln liefert den notwendigen Freiheitsgrad, um diese Einschränkung zu überwinden. Daher wird auch der

Einfluss von Wasser als Vergasungsmittel auf die Größen Synthesegasmenge und -verhältnis untersucht. Abbildungen 23a und 23b zeigen die Ergebnisse.

Die molare Synthesegasmenge steigt mit der Wasserzugabe bis zum optimalen stöchiometrischen Verhältnis von 1 Mol H_2O pro Mol Kohle, oder einer Betriebszusammensetzung von $O:C = 1,02$, was mit den vorangegangenen Beobachtungen für die Zugabe von Sauerstoff, übereinstimmt. Anders als bei der Vergasung mit Sauerstoff, kann wie in Abbildung 23b dargestellt, gleichzeitig ein hohes Synthesegasverhältnis erreicht werden. Denn die Zugabe von einem Mol Wasser führt dem System Wasserstoff zu und resultiert in einer Betriebszusammensetzung von $H:C = 2,6$. Die Art des Vergasungsmittel zeigt keinen Einfluss auf die Lage des Temperaturplateau und auch für die Zugabe von Wasser als Vergasungsmittel ist die Zusammensetzung ab 1400 K temperaturinvariant.

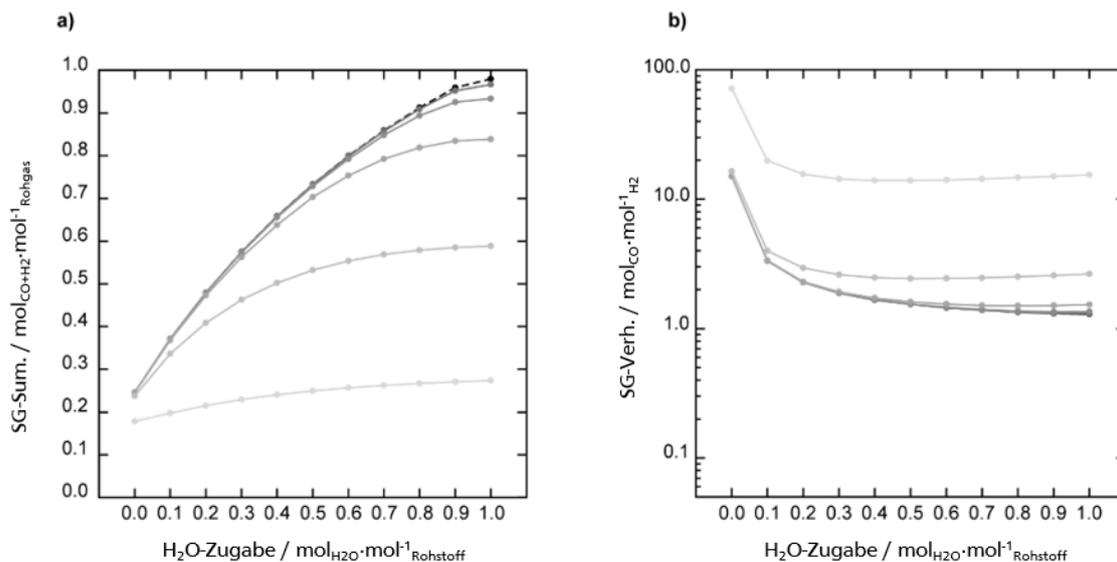


Abbildung 23: Einfluss der Wasserzugabe auf a) die Synthesegassumme und b) das Synthesegasverhältnis bei einer Vergasung von Kohle und verschiedenen Betriebstemperaturen.

Die Beobachtung der temperaturinvarianten Produktzusammensetzung ab 1400 K ist eine erste wichtige Erkenntnis hinsichtlich der Toleranz der Plasmavergasung, da sie, unabhängig vom verwendeten Vergasungsmittel, die untere Grenze zwischen temperaturtolerant und temperatursensibler Steuerung der Rohgaszusammensetzung abbildet. Aus ökonomischer Sicht ist diese Erkenntnis ebenfalls interessant, da eine Temperaturerhöhung oberhalb 1400 K zwar mehr Energiekosten verursachen würde, aber keinen positiven Einfluss auf die Zusammensetzung hervorbringt. Auf Basis dieser Erkenntnisse sind alle folgenden Berechnungen mit einer Betriebstemperatur von 1400 K durchgeführt.

Nach der Erörterung des Einflusses der Temperatur sowie Art und Menge des Vergasungsmittels, wird der Einfluss des Rohstoffes auf die Synthesegasmenge und das Synthesegasverhältnis untersucht. Neben Kohle werden nun auch Lignin und Cellulose als Einsatzstoffe in die Betrachtung miteinbezogen. Ein Mol Lignin wird durch die Modellzusammensetzung $\text{CH}_{1,1}\text{O}_{0,4}$ und ein Mol Zellulose durch $\text{CH}_{1,65}\text{O}_{0,8}$ dargestellt.¹³⁸ Abbildung 24a vergleicht die erzielbare molare Synthesegasmenge der drei Ausgangsstoffe in Abhängigkeit verschiedener Sauerstoffzugaben. Bei der Darstellung der Synthesegaszusammensetzung in Abhängigkeit der zugesetzten Menge eines Vergasungsmittels werden die Unterschiede zwischen den Rohstoffen deutlich hervorgehoben. Für alle Rohstoffe wird ein eigenes Maximum beobachtet, das sich bei stärker funktionalisierten Einsatzstoffen in Richtung einer geringeren Sauerstoffzugabe verschiebt (Cellulose < Lignin < Kohle). Diese Beobachtung ist auf die Sauerstoffmenge zurückzuführen, die zum Erreichen eines O:C-Verhältnisses von eins erforderlich ist und mit steigender Funktionalisierung abnimmt. Ein besserer Vergleich, der die Gemeinsamkeiten der Einsatzstoffe herausarbeitet, wird erreicht, indem die Synthesegasmenge gegen das O:C-Verhältnis der eingeführten Betriebszusammensetzung aufgetragen wird (Abbildung 24b). Hier liegt das Maximum für jeden Rohstoff bei einem O:C-Verhältnis von eins und die Kurven zeigen eine ähnliche Abhängigkeit zum eingestellten O:C-Verhältnis. Die beobachteten leichten Unterschiede bei niedrigeren und höheren O:C-Verhältnissen sind auf das unterschiedliche H:C-Verhältnis der verschiedenen Ausgangsstoffe zurückzuführen. Wie in Abbildung 24c dargestellt, würde es eine weitere (theoretische) Zugabe von Wasserstoff als Vergasungsmittel ermöglichen, den Unterschied zwischen den Einsatzstoffen vollständig zu kompensieren: Entlang der schwarzen Kurve können alle Rohstoffe über das Einstellen der Betriebszusammensetzung ineinander überführt werden. Insgesamt zeigt dies, wie durch den flexiblen Einsatz von Vergasungsmitteln unterschiedliche Rohstoffzusammensetzungen zu einer gleichen Betriebszusammensetzung gebracht werden können. Weiterhin folgt aus der Parameterstudie, dass eine Betriebszusammensetzung immer einer Produktgaszusammensetzung entspricht. Damit lassen sich schwankende Rohstoffzusammensetzungen durch eine Anpassung von Art und Menge der zugegebenen Vergasungsmittel ausgleichen und zu einer definierten Synthesegaszusammensetzung umsetzen.

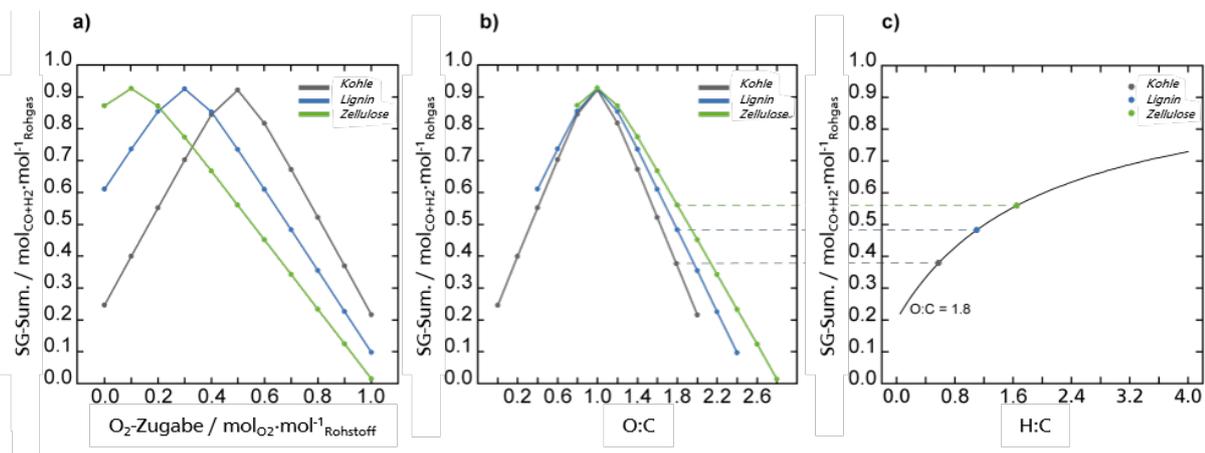


Abbildung 24: Molare Menge an Synthesegas für Kohle ($\text{CH}_{0,6}\text{O}_{0,02}$), Lignin ($\text{CH}_{1,1}\text{O}_{0,4}$) und Zellulose ($\text{CH}_{1,65}\text{O}_{0,8}$) bei 1400 K. a) zeigt die molare Menge an Synthesegas in Abhängigkeit von der zugesetzten Sauerstoffmenge. b) stellt die Synthesegasmenge in Abhängigkeit vom O:C-Verhältnis der Betriebszusammensetzung dar. In c) ist die molare Menge des Synthesegases für verschiedene H:C-Verhältnisse bei einem konstanten O:C-Verhältnis von 1,8 dargestellt.

Nach Kapitel 2.3 ist es für eine Toleranzsteigerung notwendig, eine Reihe an Regelgrößen zur Verfügung zu haben, um Einfluss auf das Reaktionsgeschehen ausüben zu können. Bei der Plasmavergasung ist es der flexible Einsatz unterschiedlicher Vergasungsmitteln, der die hohe und technologie-inhärente Toleranz hervorbringt. Die Plasmavergasung als Spezialfall einer

indirekten Vergasung ist darüber hinaus in der Lage, die Betriebstemperatur von der Vergasungsmittelzugabe und des Rohstoffes zu entkoppeln. Dies liefert den entscheidenden Beitrag zur Unabhängigkeit gegenüber der Rohstoffzusammensetzung und damit zur Toleranz. Mit diesen Eigenschaften hebt sich die Plasmavergasung maßgeblich von verwandten Technologien ab, deren inhärente Zugänge zum Reaktionsgeschehen geringer ausfallen: Die Pyrolyse beispielsweise erlaubt zwar ebenfalls die Entkopplung von Rohstoff und Betriebstemperatur, ist aber im Einsatz von Hilfsmitteln stark eingeschränkt, was zu einer starken Abhängigkeit zwischen Rohstoff und Produktzusammensetzung führt. Die autotherme konventionelle Vergasung ist an eine feste Zugabe von Sauerstoff gebunden, um die notwendige Energie für den Betrieb bereitzustellen.

4.3. Kernaussagen Kapitel 4

Im angestellten Technologievergleich wurden die Abfallverbrennung, die konventionelle und Plasma-Vergasung sowie die Biogasproduktion anhand ihres Potentials bewertet den Kohlenstoff des Rohstoffs in das Produkt Methanol zu überführen. Als Bemessungsgröße ist die Kohlenstoffgebühr (€ pro kg Kohlenstoff im Methanol) herangezogen worden, die den finanziellen Aufwand aus Material- und Energiebedarf kombiniert.

- Die Abfallverbrennung von Sonderabfall mit *Post-Combustion*-Technologie zeigt zwar die beste Materialeffizienz von 95 % im Produkt gebundenem Kohlenstoff, gleichzeitig aber auch die höchste Kohlenstoffgebühr von 1,97 €·kg⁻¹ Kohlenstoff im Methanol. Als Ursache wurden die Transformationsschritte zwischen chemischer, thermischer und elektrischer Energie identifiziert, die mehrfach entlang der Prozesskette auftreten (Verbrennung zur Energiegewinnung, Umwandlung in elektrische Energie, Wasserelektrolyse und Umsetzung des CO₂ mit H₂). Wird nur die aus dem Verbrennungsprozess erhaltene Energie für die Methanolproduktion verwendet, können nur 4 % des Kohlenstoffs im Methanol gebunden werden.
- Bei der autothermen konventionellen Vergasung eines Gemisches aus Kohle und RDF können rund 35 % des im Rohstoff befindlichen Kohlenstoffs in Methanol überführt werden. Hauptursache für Kohlenstoffverluste liegen im Vergasungsschritt bei der Bildung von Ruß und Teeren sowie in der Bildung von CO₂ durch totaloxidation des Rohstoffes zur Energiebereitstellung. In Summe wird eine Kohlenstoffgebühr von 0,30 €·kg⁻¹ Kohlenstoff im Methanol erhalten.
- Im allothermen Plasmavergasungsprozess können 49 % des eingebrachten Kohlenstoffs in das Wunschprodukt Methanol eingebaut werden. Dazu trägt maßgeblich der hohe Umsatzgrad von 87 % zu gasförmigen Produkten bei, der vorrangig durch die reaktiven Plasmaspezies erreicht wird. Gleichzeitig fordert der Einsatz des elektrischen Plasmas einen hohen Energiebeitrag von 0,39 €·kg⁻¹ Kohlenstoff im Methanol. Durch die Annahme kostenfreier Rohstoffe beläuft sich die Kohlenstoffgebühr der Plasmavergasung auf eben diese 0,39 €·kg⁻¹ Kohlenstoff im Methanol.
- Die Biogasproduktion aus Weizenstroh als ligninhaltiger Reststoff zeigt die geringste Materialeffizienz mit nur 18 %. Hauptverantwortlich ist der nicht auf den Rohstoffstrom ausgelegte Mikroorganismus, der auf stärkehaltige Rohstoffe in Biogasanlagen der 1. Generation optimiert ist. Unter allen Prozessen weist die Biogasroute mit nur 0,03 €·kg⁻¹ Kohlenstoff im Methanol den geringsten Energiebedarf auf. Jedoch lässt die geringe Materialeignung der ligninhaltigen Biomasse in Prozessen der 1. Generation diesen Prozess für das Schließen technischer Materialkreisläufe gegenwärtig ausscheiden. Die Kohlenstoffgebühr beläuft sich auch 0,61 €·kg⁻¹.

Im Allgemeinen konnte geschlossen werden, dass je effizienter ein Materialkreislauf geschlossen werden soll, ein umso größerer Energiebedarf zu bestehen scheint.

Abschließend wurde das thermodynamische Potential der Plasmavergasung untersucht, auf variabel zusammengesetzte Rohstoffströme zu reagieren. Dafür wurde ein nicht-stöchiometrisches Gleichgewichtsmodell der Plasmavergasung verwendet, um den Einfluss von Temperatur, Rohstoffzusammensetzung sowie Art und Menge der Vergasungsmittel auf die Zusammensetzung des Synthesegases zu quantifizieren.

- Es konnte gezeigt werden, dass oberhalb von 1400 K die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Synthesegaskomposition ausübt und eine temperaturinvariante Synthesegassumme bzw. -verhältnis erhalten wird. Diese Temperatur wird in der gesamten Arbeit als Simulationstemperatur angenommen.
- Der Begriff der Betriebszusammensetzung wird eingeführt: Die Summierung der Elementströme an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Rohstoffstrom und den Vergasungsmitteln wird als ein gemeinsames O:C- und H:C-Verhältnis angegeben. Die Betriebszusammensetzung wird in den kommenden Kapiteln eine zentrale Rolle einnehmen.
- Im Umgang mit schwankenden Rohstoffzusammensetzungen konnte dargelegt werden, dass der flexible Umgang mit Vergasungsmitteln zum Einstellen einer konstanten Betriebszusammensetzung, konstante Synthesegaszusammensetzung erhalten werden können. Damit hat die Plasmavergasung das theoretische Potential bewiesen, Schwankungen im Rohstoffstrom auszugleichen und einen toleranten Betrieb zu ermöglichen.
- Durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Arbeiten konnten Hinweise auf die technische Relevanz der diskutierten Erkenntnisse abgeleitet werden. Abweichungen zwischen Experiment und Simulation belaufen sich auf nicht mehr als $\pm 20\%$. Zudem konnte durch den Vergleich gezeigt werden, dass Plasmavergasungsprozesse mit Gleichgewichtsmodellierungen gut zu beschreiben sind.

5. Modellierung eines Plasmavergasungsprozesses von Kunststoffen zur Methanolproduktion

5.1. Systemkomponenten und Fließbildsynthese in ASPEN Plus®

Das Fließbild der Kunststoffvergasung und anschließender Methanolproduktion wird im Prozesssimulator ASPEN Plus® V11 implementiert. Für die Vergasung und Synthesegasaufreinigung wird ideales Verhalten der Komponenten angenommen, die Methanolsynthese wird über das Stoffdatenmodell nach Peng-Robinson beschrieben. Reine Wasserströme, wie zum Beispiel etablierte Dampfkreisläufe oder Kühlwasserströme, folgen dem Stoffdatenmodell IAPWS-95. Im Folgenden werden die einzelnen Systemkomponenten des Fließbildes erläutert. Ein detailliertes Fließbild inklusive Stoffstromtabelle wird im Anhang (Kapitel 8.1) gezeigt, hier wird auf eine übersichtliche Illustration des Fließbildes zurückgegriffen (Abbildung 25). Die Herleitung des eingezeichneten Wärmeübertragernetzwerks wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

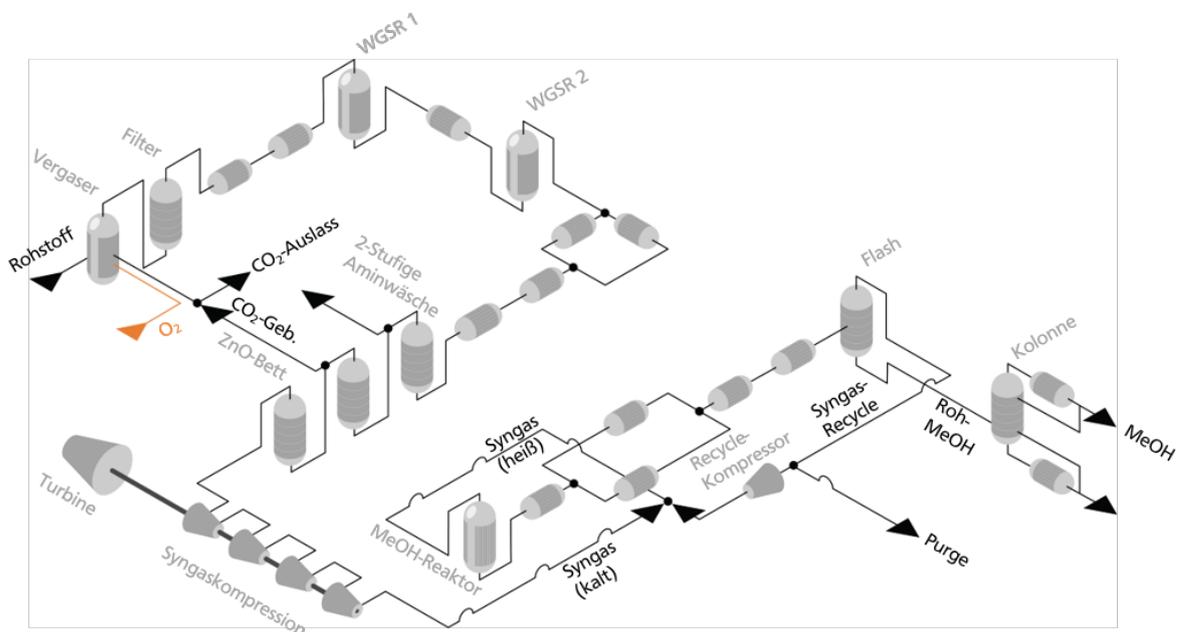


Abbildung 25: Prozessdesign des Kunststoffabfallvergasung (im oberen linken Teil) und Methanolproduktion (unterer rechter Prozessabschnitt) mit allen Apparaten und Prozessströmen. WGSR = Wassergas-Shift-Reaktor

Vergasung

Die Vergasung als erster Prozessschritt dient der Umsetzung des festen Rohstoffes in das Rohgas. Im Prozesssimulator ASPEN Plus® wird der Plasmavergasungsvorgang über zwei Blöcke (RYIELD & RGIBBS) beschrieben. Der zweistufige Aufbau des Reaktors hat keinen technischen Bezug und folgt aus der Notwendigkeit, den als nicht-konventionelle Komponente definierten Rohstoffstrom in einen Strom aus konventionellen Komponenten umzuwandeln. Nicht-konventionelle Komponenten werden in anhand ihrer Elementarzusammensetzung definiert. Die benötigten Informationen zur Beschreibung nicht-konventioneller Rohstoffe sind Tabelle 8 zu entnehmen. Im Block DECOMPO (In Großbuchstaben geschriebene Blöcke und Ströme sind dem Anhang, Kapitel 8.1 zu entnehmen) (RYIELD) wird der Rohstoff, in seine einzelnen chemischen Elemente zersetzt.³¹⁰ Der entstehende Strom ELEMENTS besteht nun aus konventionellen Komponenten (den einzelnen Elementen) und steht allen Rechenoperationen zur Verfügung. Der anorganische Anteil des Rohstoffes, die Asche, wird für eine korrekte Energiebilanz weiterhin als nicht-konventionelle Komponente mitgeführt und im Reaktor

ausgeschleust. Über die empirischen Korrelationen (HCOALGEN, DCOALIGT) kann die Reaktionsenthalpie für die Zersetzung des Rohstoffes in seine Elemente bestimmt werden und als Enthalpiestrom PLSMPWRD in die Energiebilanz des Blocks GASIFIER (RGIBBS) übertragen. Die benötigte Energie der Vergasung wird über den Enthalpiestrom PLSMPWRG bereitgestellt. Die Elemente des Stromes ELEMENTS werden im GASIFIER nun auf die definierten Spezies des Rohgases verteilt. Dies geschieht durch Minimierung der Gibbs-Energie bei einer Temperatur von 1400 K und einem Druck einer Atmosphäre. Alle berücksichtigten Produktspezies im Rohgas des GASIFIER-Blocks sind in Tabelle 8 aufgeführt. Der Block GASIFIER weist neben des ELEMENT-Stroms aus dem DECOMPO drei weitere Materialeingangsströme auf, einen für jedes untersuchte Vergasungsmittel O₂, H₂O und CO₂. Auf letzteres Vergasungsmittel wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen und auf EP000003878807A1 verwiesen. Die zwei Materialausgangsströme sind zum einen die Asche, die den Vergaser am Boden verlässt, sowie den Rohgasstrom (GSFOUT), der der Gasreinigung zugeführt wird.

Tabelle 8: Notwendige Größen zur Beschreibung nicht-konventioneller Rohstoffe in ASPEN Plus® (links) sowie die betrachteten Rohgasspezies (rechts).

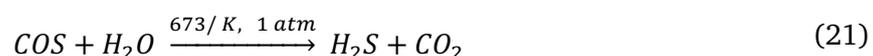
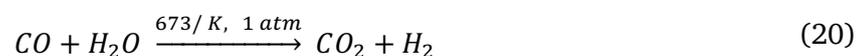
Parameter zur Beschreibung nicht-konventionelle Rohstoffe	Berücksichtigte Produktspezies im Rohgas
C	C (s)
H	CO
O	CO ₂
N	COS
S	CH ₄
Cl	H ₂
Asche	H ₂ O
Feuchtigkeit	HCN
Gebundener Kohlenstoff	HCl
Flüchtiger Kohlenstoff	H ₂ S
	N ₂
	Cl ₂
	S
	O ₂

Partikelentfernung / Filter

Im Block FILTER wird der Rohgasstrom von Feststoffpartikeln befreit. Aus Tabelle 8 geht hervor, dass einzig elementarer Kohlenstoff als Feststoff auftreten kann. Der Block FILTER ist als Einzelkomponentensplit (SEP) implementiert und entfernt 100 % des fest vorliegenden Kohlenstoffs. Das partikelbefreite Rohgas wird anschließend der Wassergas-Shift-Stufe zugeführt.

Wassergas-Shift / Sauergas-Shift

In der Wassergas-Shift-Stufe, repräsentiert durch WGSR1 und WGSR2 (REQUILL), wird durch die Umsetzung von CO mit H₂O und unter Bildung von CO₂ und H₂ (Gleichung 20) ein gewünschtes Synthesegasverhältnis von 2,05 eingestellt, dass sich optimal für die folgende Methanolsynthese eignet. Neben der Wassergas-Shift-Reaktion findet in den beiden Blöcken zudem die COS-Hydrolyse zu H₂S statt (Gleichung 21), weshalb auch von einer Sauergas-Shift-



Stufe die Rede ist. In beiden Blöcken werden nur die Reaktionen 20 und 21 berücksichtigt und bei 637 K für die erste Hochtemperaturstufe bzw. 533 K für den Niedertemperaturshift sowie bei einer Atmosphäre ins chemische Gleichgewicht gebracht.

Rohgaswäsche/Aminwäsche

Zur Entfernung saurer Gase wie H₂S, HCl und CO₂ aus dem Rohgas kommt eine zweistufige Aminwäsche zum Einsatz.²³⁵ Die Blöcke AGRH2S und AGRCO2 sind als Einzelkomponentensplit (SEP) implementiert. Die Aminwäsche wird demnach als Black-Box-Modell repräsentiert, das sich auf Literaturdaten bezüglich der Absorptionseffizienz, des Energiebedarfs der Absorptionsmittelregeneration sowie des Absorptionsmittelverlustes stützt. Durch die unterschiedliche Absorptionskinetik der zwei Hauptkomponenten H₂S und CO₂, können diese in getrennten Absorptionsmittelströmen bzw. -kolonnen gewonnen werden.^{235,311} Die Betriebstemperatur der Aminwäsche liegt bei 313 K, der Druck liegt bei einer Atmosphäre. In der ersten Stufe AGRH2S wird H₂S (sowie HCl) mit hoher Absorptionsgeschwindigkeit und in einer kleineren Kolonne absorbiert. Das von H₂S und HCl befreite Gas wird anschließend in die zweite und größere Kolonne geleitet, um CO₂ zu entfernen. Dabei wird angenommen, dass 99,9 % des H₂S und HCl sowie 99 % des CO₂ aus dem Rohgas abgeschieden werden.^{235,311} Aus der Aminwäsche gehen somit drei Ströme hervor: Ein Strom mit H₂S und HCl, ein Strom mit reinem CO₂ sowie der Strom AGR2OUT, das gereinigte Synthesegas.

Zinkoxid-Bett

Das von sauren Gasen befreite Synthesegas wird im Zinkoxidbett (ZNOBED) von den letzten Spuren an H₂S und HCl befreit. Es ist als Einzelkomponentensplit implementiert und entfernt 99,99 % des verbleibenden H₂S und HCl. Der erhaltene Strom CLEAN GAS erfüllt von der Zusammensetzung nun alle Anforderungen für die Methanolsynthese.

Synthesegaskompression

Nach der Konditionierung und Aufreinigung des Synthesegases wird dieses anschließend auf 70 bar komprimiert. Die dafür notwendige Arbeit wird mittels Hochdruckdampf (823 K, 120 bar) betriebener Kondensationsturbine bereitgestellt. Diese arbeitet bei einem Abgabedruck von 0,045 bar sowie einer isentropischen und mechanischen Effizienz von 92 % bzw. 99 %.³¹² Die Kompression erfolgt über vier Stufen mit Zwischenkühlung. So wird sichergestellt, dass die Austrittstemperaturen der einzelnen Kompressionsstufen 523 K nicht übersteigen. Das Verdichtungsverhältnis der ersten drei Stufen beträgt 2,9, das der letzten Stufe 2,86. Für die Kompression wird eine isentropische Effizienz von 72 % und eine mechanische Effizienz von 95 % angenommen.³¹²

Methanolsynthese

Zur Beschreibung der Methanolsynthese kommt das kinetische Modell nach GRAAF ET AL. zum Einsatz.²⁴⁴⁻²⁴⁶ Für die Implementierung der kinetischen Daten in ASPEN Plus® ist auf Arbeiten von TIMOTHY NOWAK aus dem Arbeitskreis Prof. Etzold zurückgegriffen worden, in welchen sich auch die experimentelle Validierung des Modells wiederfindet.³¹³ Reaktor R100 stellt einen Rohrbündelreaktor mit gegenström Kühlung dar. Alle Details zu Betriebsbedingungen und der Reaktorbeschaffenheit sind CHEN ET AL. entnommen, die die Reaktor- und Katalysatorspezifikationen eines industriellen Lurgi-Reaktors bereitstellen.²⁴¹ Das Synthesegas wird zunächst auf 498 K vorgewärmt und bei einem Druck von 70 in den Reaktor geleitet. Dieser besteht aus 2200 Einzelrohren mit einem Durchmesser von 0,04 m und einer Länge von 7 m. Das Kühlmedium Wasser wird mit 493 K und im Gegenstrom in den Mantel des Reaktors geleitet und verlässt diesen mit einem Dampfanteil von 80,5 %. Nach dem Reaktor wird das Reaktionsgemisch einer Flash-Operation (FLASH) zugeführt, die durch Entspannung auf 60 bar und vorheriger Kühlung auf 313 K, nicht umgesetztes Synthesegas vom Rohmethanol trennt. Nachdem 2 % des Kreislaufstromes über einen Purge ausgeschleust

wurden, wird der gasförmige Strom nach erneuter Kompression mit frischem Synthesegas vermischt und wiederholt dem Reaktor zugeführt. Das Rohmethanol, bestehend aus einem Methanol/Wasser-Gemisch, wird in einem letzten Schritt über die Rektifikationskolonne (RADFRAC) PURIFY getrennt, um reines Methanol (99,6 wt.-%) zu erhalten. Die Kolonne ist mit 37 Stufen ausgestattet und wird bei einer Atmosphäre mit einem molaren Rücklaufverhältnis von 0,304 betrieben. Der Zulauf befindet sich auf Stufe 25.

Das entwickelte Prozessfließbild wurde auf die mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung ausgelegt und optimiert. Die Zusammensetzung des Rohstoffs ist Tabelle 13 zu entnehmen. Alle Rechnungen und Ergebnisse dieses Kapitels beziehen sich auf die mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung und werden als Basisfall bezeichnet. Details zur Massen- und Energiebilanz sowie der Wirtschaftlichkeit werden in den Kernaussagen des Kapitels zusammengefasst. Im Anhang ist eine Stoffstromtabelle des Basisfalls aufgelistet.

5.2. Maßnahmen zur Optimierung des Energieverbrauchs durch Wärmeintegration

Für die Durchführung einer Wärmeintegration nach der Pinch-Methode²⁵⁰, werden alle Wärmequellen und -senken des Prozesses samt ihrer Anfangs- und Endtemperaturen sowie den dafür notwendigen Wärmemengen identifiziert. Die verschiedenen Temperaturen ergeben sich aus den notwendigen Betriebsbedingungen der Systemkomponenten oder folgenden aus diesen. Zusammengefasst sind diese in Abbildung 26 als Blockfließbild. Die Systemkomponenten sind als graue Blöcke dargestellt, in rot und blau sind Wärmequellen bzw. -senken gekennzeichnet. In jedem der Blöcke sind die Start- und Endtemperaturen sowie die Wärmetönung angegeben. Die für die Kompression notwendige mechanische Leistung wird als thermische Energie in Form von Hochdruck ausgedrückt und durch eine Turbine umgewandelt.

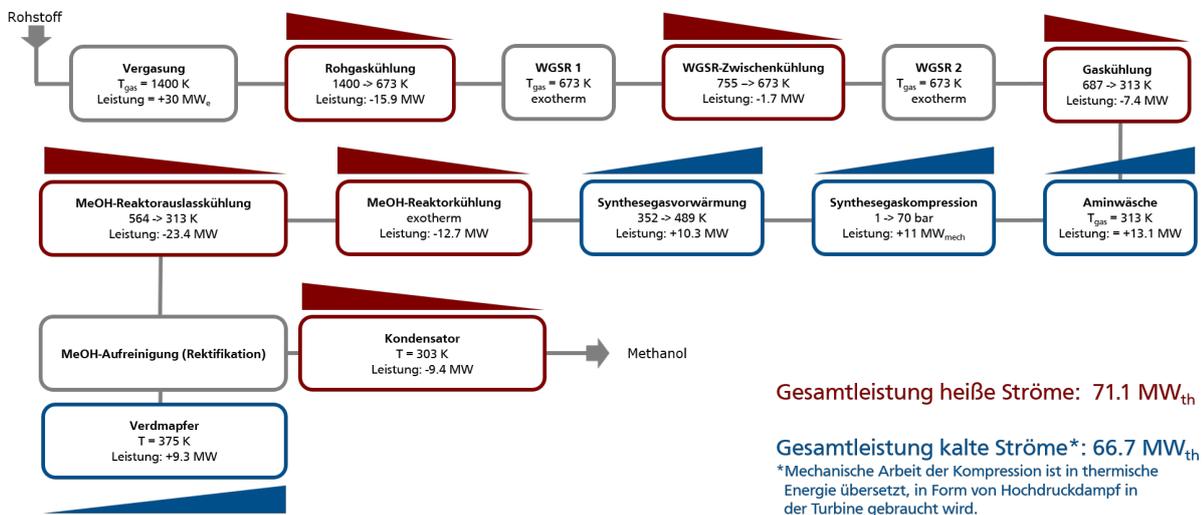


Abbildung 26: Blockfließbild des Prozesses mit den wichtigen Unit-Operations in grau, sowie den erforderlichen Heiz- und Kühlleistungen in blau bzw. rot. Wenn nicht weiter spezifiziert, beziehen sich angegebene Werte auf thermische Leistungen.

Die gesammelten Informationen werden nun weiter abstrahiert und als Gesamtstromkurve dargestellt. Diese ist in Abbildung 27a gezeigt, wobei rot die zu kühlenden Ströme und blau die zu heizenden Ströme markiert. Die Pinch-Temperatur beträgt 315 K bei einer Temperaturdifferenz von 20 K. Aus einer ersten Betrachtung ist erkennbar, dass der Prozess sowohl extern Kühlleistung als auch Heizleistung fordert. Am heißen Ende der zu kühlenden Ströme, im Temperaturintervall bis 1400 K, ist die Kühlung des Rohgases aus der Vergasung zu finden. Dieses Temperaturintervall ist vollständig von zu erwärmenden Strömen abgedeckt

womit der hohe elektrische Energieeintrag der Plasmafackeln uneingeschränkt, im Sinne einer Kaskadennutzung, als Wärme in den Prozess integriert werden kann (auch anhand der großen Tasche in der nebenstehenden Summenkurve erkennbar). Für den Gesamtprozess ergibt sich ein Wärmenutzungspotential von knapp 82 %. Aus den Gesamtstromkurven kann, die in Abbildung 27b dargestellte, Summenkurve abgeleitet werden.

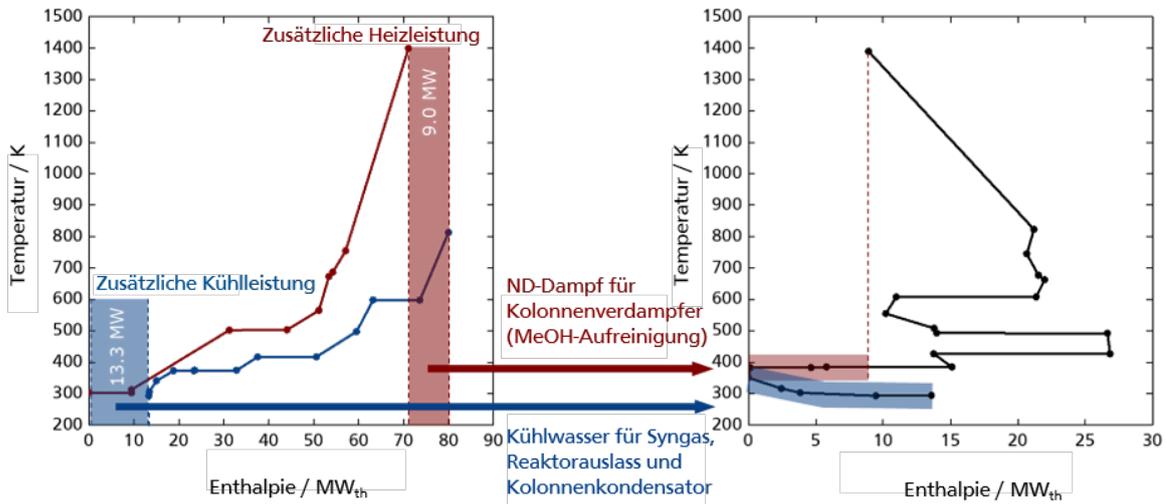


Abbildung 27: Gesamtstromkurven (links) und Summenkurve (rechts). Rote Linien stellen zu kühlende, blaue Linien zu heizende Ströme dar. In rot hinterlegte Flächen geben zusätzliche Heizleistung an, in blau hinterlegte Flächen die zusätzliche Kühlleistung.

Es wird offenbart, dass die zusätzliche Heizleistung auf einem Temperaturniveau von knapp 400 K benötigt wird, was einem Niederdruckdampf entspricht und im Kolonnenverdampfer der MeOH-Aufreinigung zur Kondensation gebracht wird. Weiterhin ist externe Kühlleistung zwischen 350 und 300 K nötig, die in Form von Kühlwasser bereitgestellt wird. Prozesstemperaturen auf diesem niedrigen Niveau kommen an drei Stellen im Prozess vor und können als Bottleneck im Energiemanagement des Prozesses identifiziert werden. Dazu zählt i) die nasse Aufreinigung des Synthesegases durch Aminwäsche, die auf ein Temperaturniveau von etwa 40 °C angewiesen ist. Zudem ist ii) die Flashoperation zur Trennung von Synthesegas und Methanol (Synthesegasrecycling) auf eine Temperatur von 40 °C ausgelegt. Als letztes Bottleneck kann iii) der Kondensator der MeOH-Aufreinigung identifiziert werden, der bei einem Druck von 1 bar und 40 °C betrieben wird. Könnten die aufgezählten Prozessschritte bei höheren Temperaturen betrieben werden, kann die blaue Kurve in Abbildung 27a weiter nach links und mehr unter die rote Kurve verschoben werden. Dies hätte zur Folge, dass der Bedarf an externen Utilities auf beiden Seiten, der heißen und der kalten, sinken würde und hätte somit direkten Einfluss auf die Betriebskosten und Energieeffizienz des Prozesses. Bezüglich der Bottlenecks ii) und iii) kann eine Anpassung des Betriebsdruckes bereits die nötige Verschiebung des Temperaturniveaus bewirken: Für das Synthesegasrecycling kann durch eine Druckreduktion die Flashtemperatur erhöht werden, für den Kolonnenkondensator gilt umgekehrtes. Eine Erhöhung des Betriebsdruckes im Kolonnenkopf würde Methanol bei einer höheren Temperatur zur Kondensation bringen. Beide Anpassungen gehen mit gesteigerter Kompressionsarbeit einher, die mit den Einsparungen des verringerten Utilitybedarf gegengerechnet werden müssen, um das Optimum zu ermitteln. Der Optimierung der identifizierten Bottlenecks wird in dieser Arbeit nicht nachgegangen. Unter Einbezug der Summenkurve können erste Überlegungen zur Entwicklung eines Wärmeübertragernetzwerks angestellt werden, da die gebildeten Taschen Hinweise auf geeignete Prozess-zu-Prozess-Wärmeübertragungen geben. Ausgehend von diesen Verknüpfungen und der Anwendung von heuristischen Regeln zur Synthese von

Wärmeübertragernetzwerken²⁵² ist das in Abbildung 28 als Gitterdarstellung gezeigte Wärmeübertragernetzwerk entwickelt worden. Wie zuvor sind heiße, zu kühlende Ströme in rot dargestellt und sind von links nach rechts zu lesen. Blaue Ströme müssen erhitzt werden und sind von rechts nach links zu lesen. Gestrichelte Linien symbolisieren externe Utilities. Das in den Prozess implementierte Wärmeübertragernetzwerk ist als Fließbild in Abbildung 29 gezeigt. Alle mit Zahlen versehene Wärmeübertrager sind als Zweistoffstromwärmeübertrager im ASPEN Plus®-Fließbild implementiert. Die drei mit Buchstaben versehenen Wärmeübertrager sind zwar Teil der Energiebilanz und Wärmeintegration, sind aber nicht Teil des Fließbildes. Mit dem entwickelten Wärmeübertragernetzwerk kann das theoretische Potenzial zur Wärmenutzung von 82 % mit einem externen Utilitybedarf von insgesamt 22,3 MW zu 86 % erfüllt werden, womit sich ein externer Utilitybedarf von 26 MW ergibt.

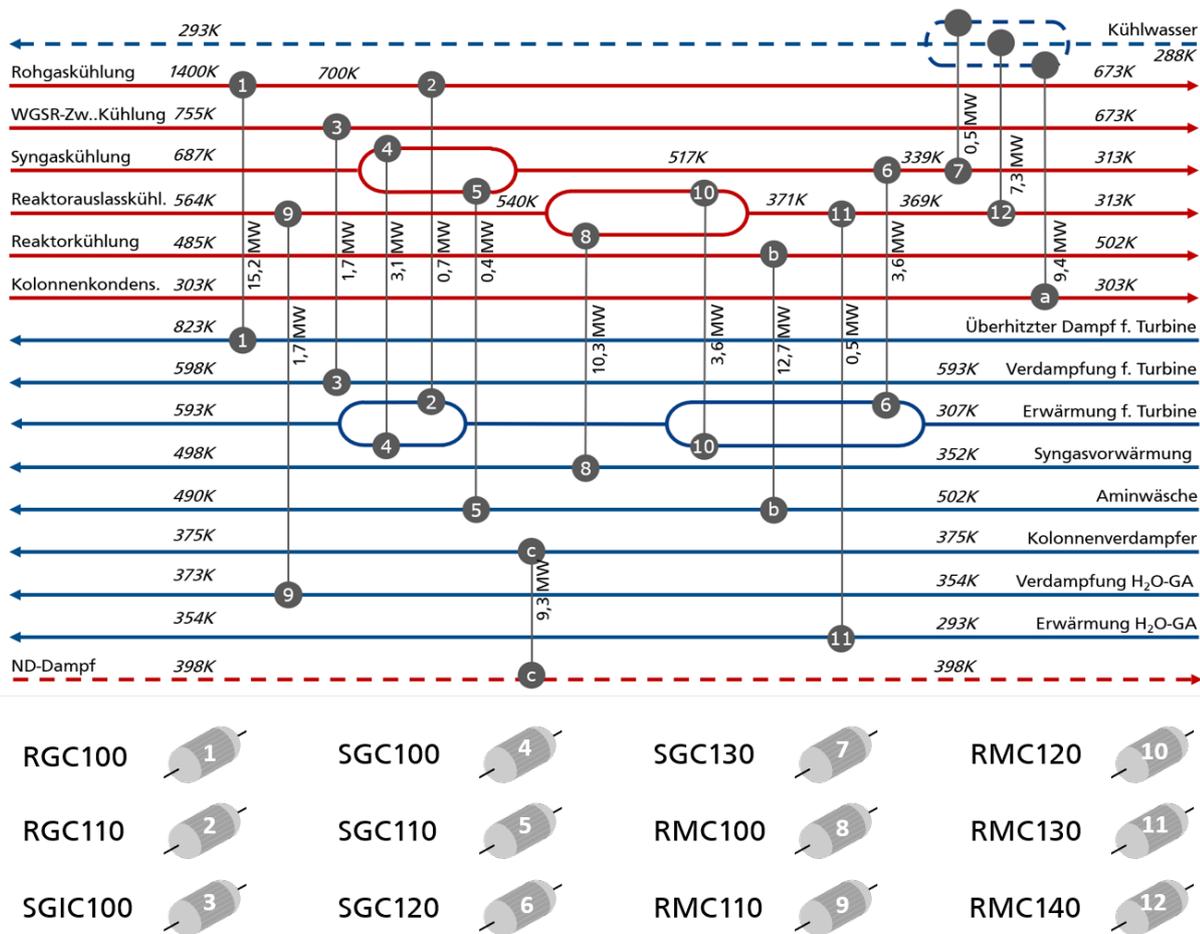


Abbildung 28: Gitterdiagramm des implementierten Wärmeübertragernetzwerks. In rot sind zu kühlende Ströme, in blau zu heizende Ströme gekennzeichnet. Gestrichelte Linien geben externe Utility-Ströme an. Zu heizende Ströme werden von links nach rechts abgekühlt, zu kühlende Ströme von rechts nach links auf die angegebenen Temperaturen erwärmt. Ein Paar aus grauen Kreisen steht für ein Wärmeübertrager. Entlang der vertikalen Verbindungslinien sind die übertragenen Leistungen gezeigt. Die Nummern entsprechen den in Abbildung 29 eingezeichneten Wärmeübertragern.

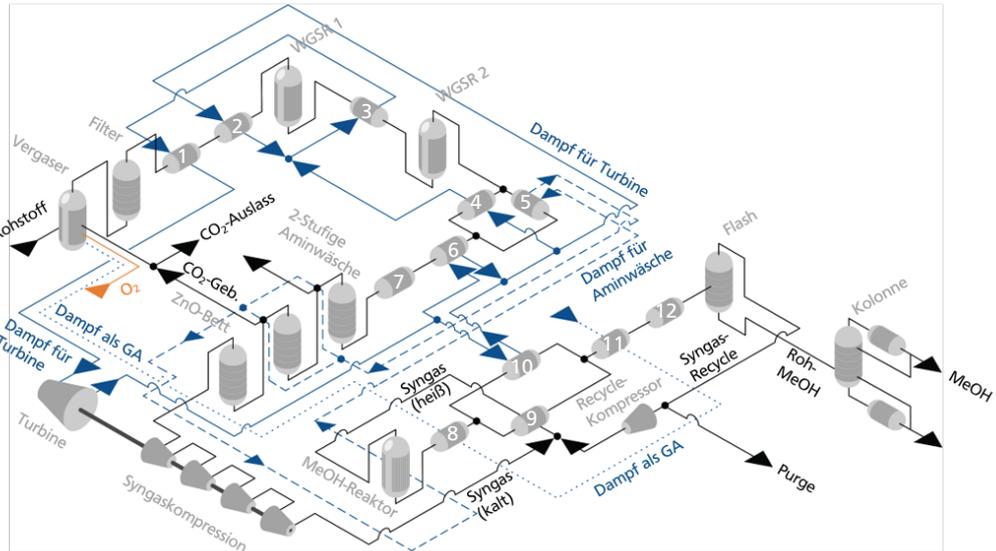


Abbildung 29: Verfahrensflißbild inklusive des Wärmeübertragernetzwerkes. Utilityströme sind in blau, Prozessströme in schwarz dargestellt. Das Vergasungsmittel Sauerstoff in orange.

5.3. Modell zur Kostenschätzung

Auf Basis der Degressionsmethode wird auf Ebene der einzelnen Prozessschritte eine Wirtschaftlichkeitsanalyse erstellt. Das Ergebnis sowie die herangezogenen Literaturstellen sind in Tabelle 9 angegeben. Die verwendeten Literaturstellen wurden mit dem jeweiligen CEPCI auf das Jahr 2019 umgerechnet.

Tabelle 9: Zusammenfassung der herangezogenen Daten und Preise für die Wirtschaftlichkeitsanalyse. Abs. = Absorptionsmittel, Regener. = Regeneration, Kondens. = Kondensator, Wärmeint. = Wärmeintegration.

	bekanntes Investition / Mio. € ₂₀₁₉	bekanntes Kapazität	Degressions- faktor	Installations- faktor	gewünschte Kapazität (Basisfall)	gesuchte Investition (Basisfall)/ Mio. € ₂₀₁₉
Vorbehandlung²⁴⁰						
Förderung	0,6	33,5 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,80	2,0	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,8
Zerkleinerung	0,7	33,5 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,60	2,0	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	1
Lagerung	1,8	33,5 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,65	2,0	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	2,4
Metallentfernung	0,7	33,5 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,70	2,0	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,9
Reaktorzuführung	0,7	33,5 t·h ⁻¹ Rohstoff	1,00	2,0	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	0,8
Vergasungseinheit						
Luftzerlegung ²⁴⁰	42,5	24,0 t·h ⁻¹ O ₂	0,75	1,3	9,9 t·h ⁻¹ O ₂	28,4
Plasmavergasung ¹⁹²	35	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	-	-	18,3 t·h ⁻¹ Rohstoff	35

Partikelfilter ²⁴⁰	3,1	37980,0 Nm ³ ·h ⁻¹	0,65	2,0	53032,7 Nm ³ ·h ⁻¹	7,7
Rohgaskühler ²⁴⁰	12,4	138,1 MW _{th}	0,60	1,8	15,9 MW _{th}	7

Gaskonditionierung²⁴⁰

Wassergas-Shift	44,2	350000 Nm ³ ·h ⁻¹	0,60	–	52938,7 Nm ³ ·h ⁻¹	14,2
Zwischenkühler	12,4	138,1 MW _{th}	0,60	1,8	1,7 MW _{th}	1,6
Synthesegaskühler	12,4	138,1 MW _{th}	0,60	1,8	7,6 MW _{th}	16

Gasreinigung

Aminwäsche ³¹⁴	32,6	66,9 t·h ⁻¹ CO ₂	0,60	–	12,1 t·h ⁻¹	11,7
Zinkoxidbett ²⁴⁰	0,4	55631,0 Nm ³ ·h ⁻¹	1,00	3,0	46764,0 Nm ³ ·h ⁻¹	1

Methanolsynthese³¹⁵

inkl. Kompression, Wärmeübertrager, Synthese, Rektifikation	73,4	22 t·h ⁻¹ MeOH	0,66	2,1 ²⁵⁴	20 t·h ⁻¹ MeOH	91,9
---	------	---------------------------	------	--------------------	---------------------------	------

Gesamtinvestition / Mio. €₂₀₁₉ 220,3

	Hilfsmittel	Spezifischer Bedarf	Absoluter Bedarf	jährliche Kosten (Basisfall) / Mio. €·a ⁻¹
Vorbehandlung				
Kombiniert	Elektrizität	20 kWh _e ·t ⁻¹ Rohstoff	366,0 kW _e	0,2
Vergasungseinheit				
Plasmavergasung (Fackel)	Elektrizität		28315,2 kW _e	18,1
Sauerstoff (GA) ³¹⁶	Elektrizität	385 kWh _e ·t ⁻¹ O ₂	3808,2 kW _e	2,4
Dampf (GA)	Prozesswasser		7,2 t·h ⁻¹	0,1
Gaskonditionierung				
Wassergas-Shift ²⁴⁰	Katalysator	0,16 Mio. €·a ⁻¹	–	0,2

Gasaufreinigung

Aminwäsche (Make-Up) ³¹⁴	Abs.-mittel	1,5 kg Abs.·t ⁻¹ CO ₂	18,1 kg·h ⁻¹ Abs.	0,2
Aminwäsche (Regener.) ³¹⁷	Wärme	193 kWh _e ·t ⁻¹ CO ₂	aus Wärmeint.	-
Aminwäsche (Betrieb) ²³³	Elektrizität	1064 kWh _e ·t ⁻¹ CO ₂	2328,1 kW _e	1,5

Methanolsynthese

Rektifikation (Kondens.)	Kühlwasser		1626,6 t·h ⁻¹	0,8
Rektifikation (Verdampfer)	Dampf		15,6 t·h ⁻¹	1,6
Kompression (Recycle)	Elektrizität		1061,3 kW _e	0,7

Anlagenbetrieb

Anlagenlaufzeit	8000 h·a ⁻¹				
Operation & Management	4% Invest. ²⁴⁰				8,8
Abschreibung & Zinsen	linear, 10 a				29,8
Dampf ³¹⁸	37 €·t ⁻¹	Prozesswasser ³¹⁸	0,25 €·m ⁻³		
Elektrizität	0,08 €·kWh ⁻¹	Wärme ³¹⁸	0,06 €·kWh ⁻¹	Betriebskosten (10 a) / Mio. €·a⁻¹	67,4
Kühlwasser ³¹⁸	0,06 €·m ⁻³			Herstellkosten / €·t⁻¹	419

5.4. Kernaussagen Kapitel 5 und Definition des Basisfalls

Kapitel 5 schafft die verfahrenstechnischen Grundlagen des Plasmavergasungsprozesses für gemischten Kunststoffabfall und erläutert neben der Fließbildsynthese auch die Entwicklung des Wärmeübertragernetzwerks. Das Fließbild setzt sich aus den Bereichen Plasmavergasung, Synthesegaskonditionierung und -aufbereitung mittels Sauergas-Shift sowie Aminwäsche und Zinkoxidbett zusammen. Nach anschließender Kompression wird das Synthesegas in einem Rohrbündelreaktor zu Methanol umgesetzt und über eine Rektifikation aufgereinigt. Die Plasmavergasung und Sauergas-Shift-Stufe werden über ein Gleichgewichtsmodell beschrieben, die Aminwäsche sowie das Zinkoxidbett sind als Black-Box-Modelle implementiert und werden anhand von Literaturwerten bezüglich der Leistungskennzahlen und des Energieverbrauchs beschrieben. Die Methanolsynthese wird über einen Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Mechanismus beschrieben und basiert auf den kinetischen Daten von GRAAF ET.EL.^{245,246}

Im Folgenden werden die Kernaussagen aus den drei Bereichen Fließbild, Wärmeintegration und Kostenschätzung anhand des Basisfalls zusammengefasst. Der Basisfall repräsentiert die zugrundeliegende Auslegung des Fließbildes und stellt den zentralen Ausgangspunkt für alle weiteren Simulationen dar, gegen den alle folgenden Untersuchungen hinsichtlich der Toleranz verglichen werden. Im Basisfall ist der Prozess auf die mittlere

europäische Kunststoffabfallzusammensetzung (EU_{avg}) ausgelegt. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 13, Kapitel 6 angegeben.

Der Vergasungsprozess verwendet im Rahmen dieser Arbeit immer die Vergasungsmittel Sauerstoff und Wasser, um die Betriebszusammensetzung $O:C = 1,35$ und $H:C = 3,00$ einzustellen. Die Betriebstemperatur jeder Simulation beträgt 1400 K. Im Basisfall wird eine Methanolproduktionsrate von $20 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht, indem $18,3 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ Kunststoffabfall sowie $9,9$ und $7,2 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ Sauerstoff bzw. Wasser als Vergasungsmittel eingesetzt werden. Das eingestellte Synthesegasverhältnis in der Sauregas-Shift-Stufe beträgt $2,05$. Eine durchgeführte Pinchanalyse offenbart ein theoretisches Wärmenutzungspotenzial von 82% mit einem externen Bedarf an Heiz- und Kühlmitteln von $22,3 \text{ MW}_{th}$. Das entwickelte Wärmeübertragernetzwerk resultiert in einem externen Utilitybedarf von 26 MW_{th} und erreicht 85% des theoretischen Potenzials. Die dem Prozess zugeführte elektrische Energie des Plasmas kann als Wärme und in Form einer Kaskadennutzung vollständig in den Prozess integriert werden. Als Bottlenecks im Wärmenutzungspotenzial können die tiefen Temperaturen der Aminwäsche, des Synthesegasrecyclings der Methanolsynthese sowie des Kondensators des Kolonnenkopfes der Methanolrektifikation identifiziert werden. Tabelle 9 zeigt die zugrundeliegenden Annahmen und Kostenpositionen aufgeschlüsselt nach Verfahrenseinheit. Für den Basisfall sind Investitionen in Höhe von 220 Mio. € notwendig. Unter der Annahme, dass der Rohstoff kostenfrei bereitgestellt wird, belaufen sich die jährlichen Kosten inklusive Abschreibung (innerhalb der ersten 10 Jahre) auf $67 \text{ Mio. €}\cdot\text{a}^{-1}$ mit Herstellkosten von $419 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$. Eine Zusammenfassung der Leistungskennzahlen des Basisfalls ist in Abbildung 30 visualisiert. Ergänzend sind das Einzugsgebiet des Rohstoffes sowie der Flächenbedarf für die Energiebereitstellung der Plasmavergasung gezeigt.

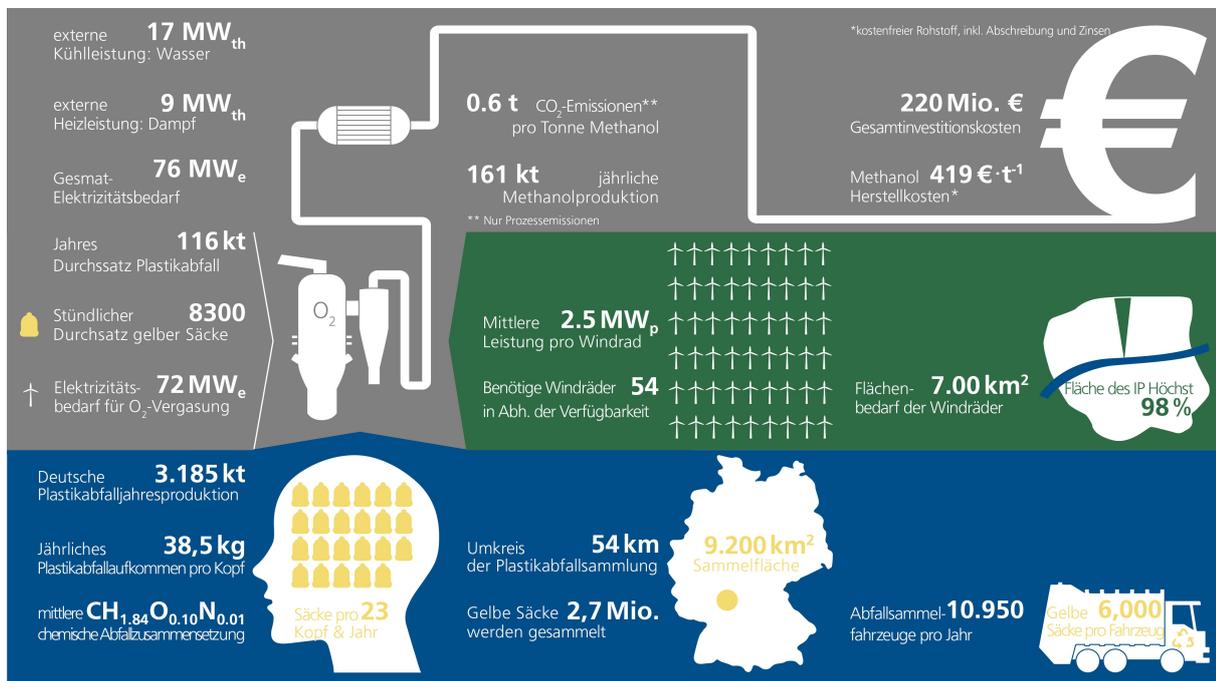


Abbildung 30: Grafische Zusammenfassung des Basisfalls. Im blauen Feld sind Informationen zur Rohstoffbeschaffung von $18,3 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ gemischten Kunststoffabfällen dargestellt. Grün hinterlegt sind Zahlen zur Energiebereitstellung und dafür benötigten Flächenbedarfs. Der graue Bereich beinhaltet Prozesskennzahlen des Basisfalls.

6. Automatisierte Hochdurchsatz-Prozesssimulation und Prozesstoleranzanalyse

Im vorangehenden Kapitel sind die Grundlagen geschaffen worden, um eine klassische Prozesssimulation in das dynamische Umfeld einer Kreislaufwirtschaft einzubetten und ausgehend von der etablierten Basisfallkonfiguration mit der methodischen Weiterentwicklung der Toleranzanalyse und ihrer systemverfahrenstechnischen Anwendung zu beginnen.

6.1. Beschreibung der schwankenden Kunststoffabfallzusammensetzung

Für die Darstellung der schwankenden Rohstoffzusammensetzung werden auf Basis einer Literaturrecherche zunächst die Kunststoffabfallzusammensetzung aus verschiedenen europäischen Ländern zusammengetragen. Anschließend wird die mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung (EU_{avg}) und ihre Standardabweichung ermittelt. Ziel ist es, eine über die Elemente beschriebene Kunststoffabfallzusammensetzung zu erstellen, wie sie für die Definition eines Rohstoffes im Prozesssimulator ASPEN Plus[®] verlangt wird. Dazu werden die Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor, Asche und Feuchtigkeit benötigt.

Um diese acht Größen zu ermitteln, stehen zwei Typen an publizierten Daten zur Verfügung: i) Die Abfallzusammensetzung ist direkt über die gewünschte Elementarzusammensetzung definiert und kann ohne Weiteres verwendet werden. Daten dieses Typs sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Gemischte Kunststoffabfallzusammensetzung auf Basis von Elementarzusammensetzungen.

Literaturstelle:	319	320	321
	wt.-%		
Kohlenstoff	61,13	73,40	67,00
Wasserstoff	9,40	10,35	9,40
Sauerstoff	8,31	8,00	9,00
Stickstoff	0,73	0,12	0,90
Schwefel	0,09	0,01	0,12
Chlor	0,80	6,18	3,00
Asche	5,30	1,85	0,00
Feuchtigkeit	14,24	0,10	9,90

ii) Die Abfallzusammensetzung wird über die Massenanteile der verschiedenen Kunststoffarten beschrieben, wie in Tabelle 11 gezeigt. Um Daten dieses Typs in Elementarzusammensetzungen des geforderten Typs i) zu übersetzen, werden zunächst die elementaren Zusammensetzungen der reinen Kunststoffarten benötigt. Diese sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Sie müssen nicht den stöchiometrischen Materialzusammensetzungen entsprechen, da, wo möglich, auf Analysedaten von Altkunststoffen zurückgegriffen wird. Die Abweichungen stammen aus der vorangegangenen Nutzungsphase und können beispielsweise durch anhaftende organische Reste hervorgerufen werden. Sind alle Abfallzusammensetzungen in der Struktur von Typ i), wird für jede Definitionsgröße der Mittelwert gebildet. Zusammengenommen stellen sie die mittlere Elementarzusammensetzung des gemischten europäischen Kunststoffabfalls (EU_{avg}) dar. Da die errechnete mittlere Zusammensetzung der im LCA-Tool GaBi³¹⁹ hinterlegten Kunststoffabfallzusammensetzung sehr ähnlich ist, wird letztere als Mittelwert verwendet. Zusätzlich wird für jede der acht Definitionsgrößen die Standardabweichung bestimmt. Sie ist zusammen mit der mittleren europäischen Kunststoffabfallzusammensetzung in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 11: Gemischte Kunststoffabfallzusammensetzung auf Basis von Anteilen der Kunststoffarten.

Literaturstelle	15	322	323	324	325
	wt.-%				
PE & PP	62,7	72,7	20,0	85,1	69,9
PET	34,7	17,3	30,7	3,1	12,1
PS	1,3	11,1	11,0	7,2	11,1
PVC			28,6	4,6	7,4
PC			3,6		
PA			6,2		
Anorganik			9,0		

Tabelle 12: Elementare Zusammensetzung der einzelnen Kunststoffarten.

Literaturstelle	326,327	326	326,327	326	327	327
	wt.-%					
Kohlenstoff	78,5	62,2	86,0	39,4	69,6	55,4
Wasserstoff	12,6	4,2	8,1	4,9	5,3	8,7
Sauerstoff	6,7	32,9	4,4	0,6	24,9	26,0
Stickstoff	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	10,0
Schwefel	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Chlor	0,0	0,0	0,0	52,4	0,0	0,0
Asche	2,0	0,7	1,4	2,1	0,2	0,0
Feuchtigkeit	0,1	0	0,2	0,2	0,0	0,0

Tabelle 13: Elementarzusammensetzung der mittleren europäischen Abfallzusammensetzung mit der Standardabweichung der einzelnen Elemente.

	Mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung (aus GABI) / wt.-%	Standardabweichung aus Literaturrecherche / %
Kohlenstoff	61,13	6,48
Wasserstoff	9,40	1,44
Sauerstoff	8,31	3,16
Stickstoff	0,73	0,34
Schwefel	0,09	0,05
Chlor	0,80	4,94
Asche	5,30	1,37
Feuchtigkeit	14,24	5,67

Ausgehend von der mittleren europäischen Kunststoffabfallzusammensetzung und den Standardabweichungen der einzelnen Definitionsgrößen, lässt sich die Variabilität in der Zusammensetzung des europäischen Kunststoffabfalls beschreiben. Dazu wird zunächst für jede Definitionsgröße eine Vielzahl zufälliger, normalverteilter Werte generiert. In einem zweiten Schritt werden die generierten Zufallswerte aller Definitionsgrößen zu einer Kunststoffabfallzusammensetzung kombiniert, um, in Form einer diskreten Verteilung, ein Set aus 5000 verschiedenen Abfallzusammensetzungen zu erhalten. Dieses Vorgehen unterliegt einigen Annahmen und Randbedingungen:

-
- Die Schwankung der acht Definitionsgrößen wird als normalverteilt angenommen.
 - Alle Definitionsgrößen werden als linear unabhängig voneinander betrachtet, sodass sie zur Erzeugung der Zufallswerte individuell variiert werden können.
 - Die Kombination der Zufallswerte der acht Definitionsgrößen zu einer Kunststoffabfallzusammensetzung muss in Summe 100 wt.-% ($\pm 0,02$) ergeben.
 - In der Kombination der Zufallswerte sind keine negativen Werte erlaubt, denn diese haben keine physikalische Bedeutung. Sie können während des Generierens der Zufallszahlen auftauchen, da für die Elemente Stickstoff, Schwefel und Chlor die Standardabweichung in Relation zum Mittelwert groß ist. Wenn keine negativen Werte zugelassen sind, hat dies eine Anhäufung des Wertes 0,00 wt.-% zur Folge, sodass die genannten Elemente bei einem Großteil der Kunststoffabfallzusammensetzung nicht vorkämen. Um dies zu vermeiden, werden alle Zufallszahlen kleiner oder gleich 0,00 wt.-% durch den Mittelwert ersetzt. Folglich wird für diese drei Größen keine Normalverteilung erhalten.
 - Der Anteil an Kohlenstoff in einer Kunststoffabfallzusammensetzung darf 85 wt.-% nicht übersteigen. Dieser Kohlenstoffanteil entspricht reinem PE/PP, welches den höchsten Kohlenstoffanteil aller Kunststoffe aufweist und so die obere Grenze des darstellt.

Mit der mittleren europäischen Kunststoffabfallzusammensetzung ergeben sich nach diesem Vorgehen ein Set aus 5001 einzelnen Zusammensetzungen. Dieses Set wird als Rohstoffverteilung bezeichnet und spiegelt das dynamische Eingangssignal der Toleranzanalyse dar. Gespeichert wird die Rohstoffverteilung als Excel-Tabelle mit 5001 Zeilen, eine für jede Zusammensetzung. Jede Zeile hat einen individuellen Identifikator, damit alle späteren Vorgänge und Ergebnisse eindeutig einer Rohstoffzusammensetzung zugeordnet werden können. Die Schwankungsbreiten der acht Definitionsgrößen der Rohstoffverteilung sind in Abbildung 31a-h als Histogramm dargestellt. In orange ist EU_{avg} gekennzeichnet. Abweichungen zur Normalverteilung entstehen durch die getroffenen Annahmen. Abbildung 31i zeigt ein van Krevelen-Diagramm der Rohstoffverteilung als Punktwolke, wobei jeder Punkt eine Rohstoffzusammensetzung darstellt. Der orangene Stern zeigt das O:C- und H:C-Verhältnis von EU_{avg} an.

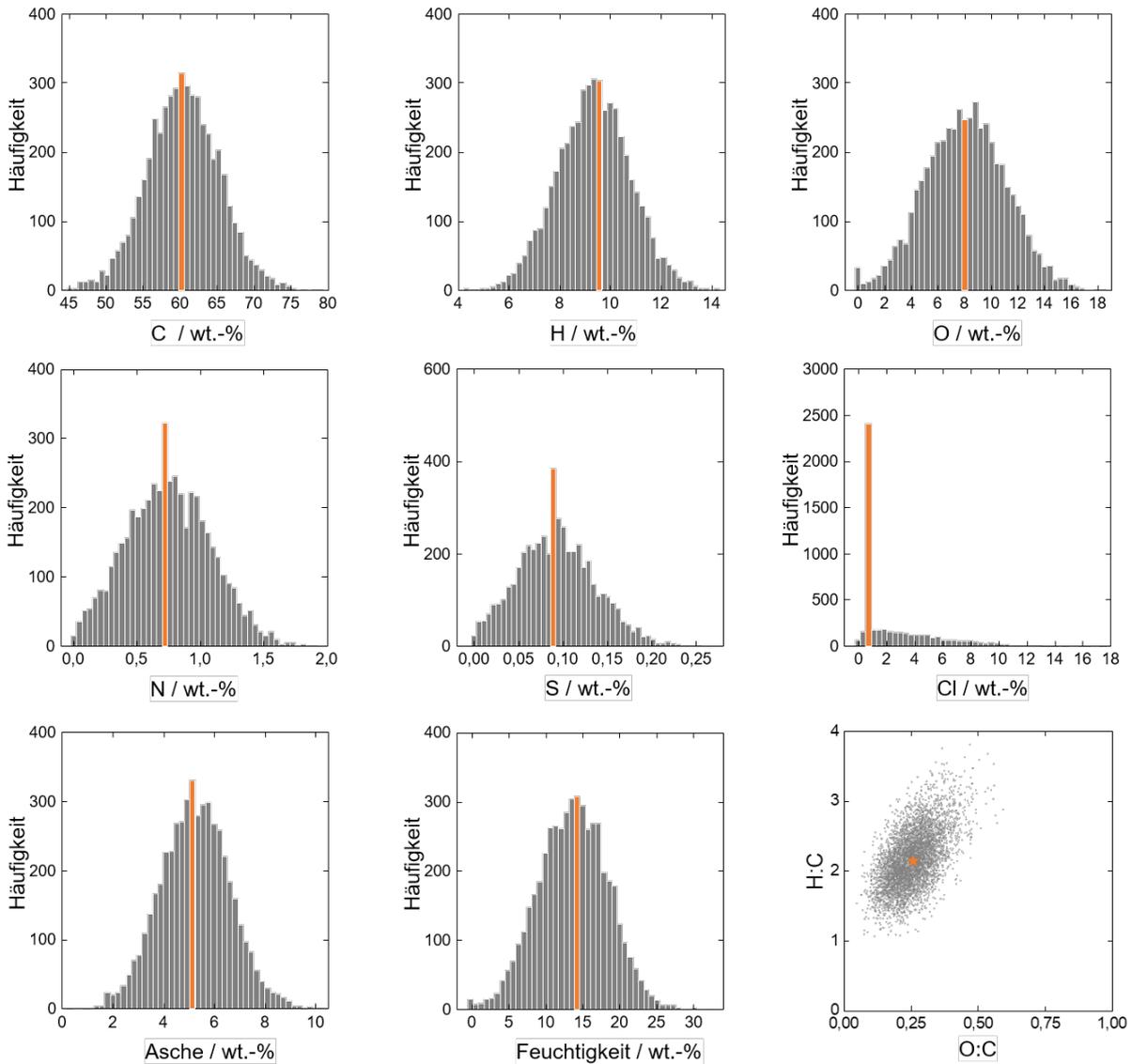


Abbildung 31: Histogramme der acht Definitionsgrößen und Punktwolke der Rohstoffzusammensetzung. In orange ist die mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung gekennzeichnet.

6.2. Entwicklung einer Automatisierungsroutine zur Untersuchung schwankender Rohstoffzusammensetzungen für ASPEN Plus® mittels Microsoft® VBA

Um den Einfluss der schwankenden Rohstoffzusammensetzung auf den Prozess zu untersuchen, soll für jede dieser 5001 Rohstoffzusammensetzungen eine individuelle ASPEN Plus® Prozesssimulation mit dem unter Kapitel 5 vorgestellten Fließbild durchgeführt werden. Hierfür wird eine Automatisierungsroutine³²⁸ erstellt, welche i) die Rohstoffzusammensetzung an ASPEN Plus® übergibt, ii) die Simulation startet und iii) die Ergebnisse der Prozesssimulation abspeichert. Dafür wird die in Microsoft Excel® implementierte COM-Technologie (*component object module*) verwendet. Excel® wird so zum OLE-Automatisierungsserver (*object linking and embedding*) und bietet das Interface, um via VBA mit der Prozesssimulationssoftware zu kommunizieren.^{329,330} Mittels einer VBA-Automatisierungsroutine können auf diese Weise alle wesentlichen Schritte durchgeführt werden, um jegliche Eingangsvariablen, wie beispielsweise Druck, Temperatur oder Stoffstromzusammensetzungen, gezielt an einzelne Objekte eines

ASPEN Plus® Fließbildes zu übertragen. Auch alle zur Steuerung der Prozesssimulation notwendigen Befehle, wie das Öffnen der Simulationsdatei, das Starten der Simulation sowie das Abspeichern und Schließen der Prozesssimulationsdatei, sind über die VBA-Routine ausführbar. Analog zu den Eingangsvariablen kann auch jedes Ergebnis eines jeden Objektes des Fließbildes als Ausgabevariable von der VBA-Routine ausgelesen und in einer Excel-Tabelle abgespeichert werden. Eine Übersicht der verwendeten ASPEN-Ausgabevariablen ist in Tabelle 14 gegeben. Das Ablaufschema der Automatisierungsroutine ist in Abbildung 32 dargestellt und wird im Folgenden exemplarisch für einen Durchlauf beschrieben.

- 1) Eine als Zeile gespeicherte Rohstoffzusammensetzung der Rohstoffverteilung wird in den Stoffeingangstrom (FEED) des Fließbildes übertragen.
- 2) Die Fließbildsimulation wird gestartet und die Massen- und Energiebilanz in Abhängigkeit der individuellen Rohstoffzusammensetzung gelöst.
- 3) Nach Abschluss der Simulation wird diese unter dem Namen der untersuchten Rohstoffzusammensetzung als ASPEN-Backupfile gespeichert. Im Backupfile sind alle notwendigen Informationen und Ergebnisse enthalten, um die Simulation erneut durchzuführen. So wird sichergestellt, dass auch im Nachhinein auf abgeschlossene Simulationsläufe zugegriffen werden kann.
- 4) Die gewünschten Ausgabevariablen (siehe Tabelle 14) werden als Prozessantwort in einer Excel-Datei gesichert. Dabei wird die gesamte Prozessantwort einer Rohstoffzusammensetzung in einer Zeile gespeichert und beginnt immer mit dem jeweiligen Identifikator.
- 5) Auf Basis der ASPEN-Ausgabevariablen werden andere, nicht direkt aus ASPEN erhaltene, Ausgabevariablen berechnet. Beispielsweise wird für jede Zusammensetzung automatisiert eine Kostenrechnung, wie in Kapitel 5 beschrieben, erstellt.
- 6) Die Routine beginnt erneut mit dem Übertragen der nächsten Rohstoffzusammensetzung aus der nächsten Zeile.

Auf diese Art werden am Ende 5001 einzelne ASPEN-Backupfiles sowie eine Prozessantwort mit 5001 Zeilen erhalten. Insgesamt werden 4191 Ausgabevariablen (direkte und abgeleitete) gespeichert, die jeweils eine Spalte einnehmen. Somit sind in der Prozessantwort etwa 21 Mio. Datenpunkte enthalten.

Tabelle 14: Übersicht der direkt aus ASPEN Plus exportieren Ausgabevariablen aufgeschlüsselt nach Fließbildobjekt.

Objekt im Fließbild (ASPEN Block)	ASPEN-Ausgabevariable
Stoffströme	Temperatur, Druck, Volumenstrom, Massenstrom, Stoffmengenstrom, Massen- und Stoffmengenanteil aller Komponenten.
Wärmeströme	Wärmemenge
2-Stoffstromwärmeübertrager (HeatX)	Ein- und Austrittstemperaturen, Austauschfläche, thermische Leistung, Phasenanteile
Heizer / Kühler (Heater)	Austrittstemperatur, thermische Leistung
Kompressoren / Turbinen	Benötigte / verrichtete Arbeit, Austrittstemperatur, Austrittsdruck
Einstufige Trennoperationen (Flash)	Austrittstemperatur, Austrittsdruck, Anteil und Zusammensetzung der Flüssig- und Gasphase, Wärmemenge

Rektifikationskolonnen (RadFrac, DSTWU)

Kondensator- und Verdampfertemperatur, thermische Leistung von Kondensator und Verdampfer, Zulaufverhältnis, Rücklaufverhältnis, Destillationsrate, Rücklaufverhältnis, Kopf- und Sumpfstromstrom, Stufenanzahl

Reaktor (RPlug)

Verweilzeit, minimale und maximale Reaktortemperatur, thermische Leistung, Kühlmittel Eintritts und Austrittstemperatur

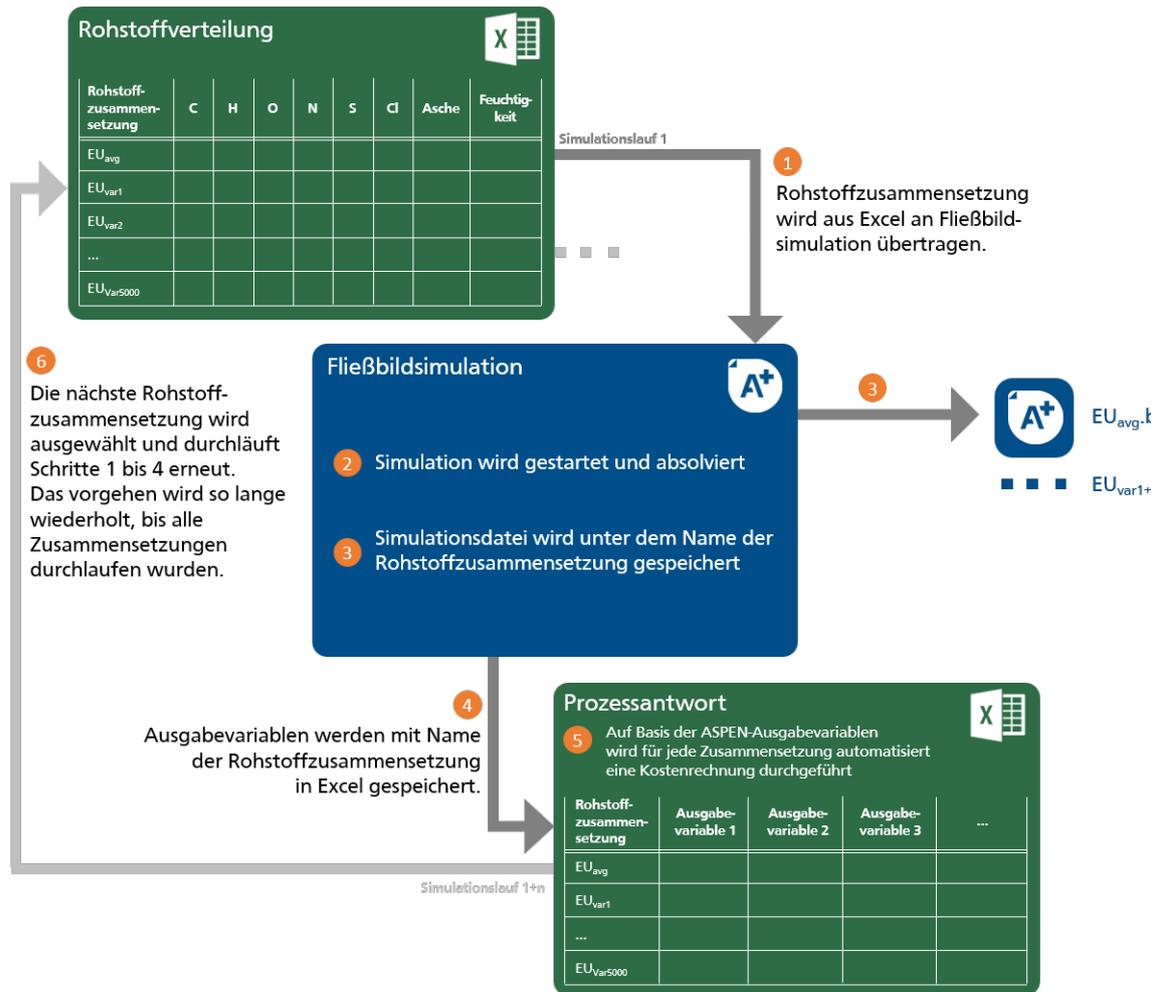


Abbildung 32: Automatisierungsroutine für die Hochdurchsatz-Prozesssimulation. Grüne Felder finden in Excel, blaue Felder in ASPEN statt. Die VBA-Routine ist im Anhang zu finden.

6.3. Auswertemethodik der Prozesstoleranzanalyse

Da das Eingangssignal in die Prozesssimulation eine diskrete Verteilung darstellt, werden bei der automatisierten Simulation nach 6.3 und für die in Tabelle 14 aufgeführten Ausgabevariablen ebenfalls diskrete Verteilungen erhalten. Für die Auswertung wird immer die Gesamtheit der 5001 Einzelergebnisse, also immer die Verteilung einer Ausgabevariable herangezogen. Zur visuellen Auswertung wird die Big-Data-Software *GlueViz* verwendet, die es erlaubt, multidimensional-verknüpfte Datensätze auf Zusammenhänge zu untersuchen. Die in dieser Arbeit entwickelte Prozesstoleranzanalyse ist in Abbildung 33 gezeigt und lässt sich in fünf Schritte gliedern:

1. Die automatisierte Prozesssimulation generiert eine Prozessantwort (dies wurde in Kapitel 6.2 beschrieben).
2. Die Prozessantwort wird auf Intoleranzen überprüft.
3. Interessante Effekte bei intoleranten Variablen werden identifiziert.
4. Die Ursache-Wirkungs-Kette des ausgewählten Effekts wird offengelegt.
5. Strategien zur Steigerung der Toleranz werden entwickelt und implementiert.



Abbildung 33: Ablaufdarstellung der in dieser Arbeit entwickelten Prozesstoleranzanalyse mit Datengenerierung (Schritt 1) und Datenanalyse (Schritte 2 bis 4).

Diese Schritte werden nun exemplarisch durchlaufen und die Art und Weise der Dateninterpretation erklärt. Details, z.B. welche Maßnahmen zur Toleranzsteigerung geführt haben werden später in Kapitel 6.4 erläutert. Schritt 1 wurde bereits in Kapitel 6.2 beschrieben. Es folgt Schritt 2 und das Sichten der Prozessantwort. Hierbei wird besondere Aufmerksamkeit auf prozesskritische Variablen gelegt, wie eine funktionierende Wärmeintegration, Reaktionsbedingungen oder Produktspezifikationen. In diesem 2. Schritt gilt es, Ausgabevariablen zu identifizieren, die eine sensible oder intolerante Verhaltensweisen gegenüber den sich ändernden Eingangsbedingungen zeigen. Eine Ausgabevariable wird dann als intolerant bezeichnet, wenn sie eine breite Verteilung aufweist. Ein geeignetes Beispiel stellt der in Abbildung 34a gezeigte Wasserstoffmassenanteil im Rohgas dar. Im gezeigten Histogramm sind nicht die absoluten Werte des Wasserstoffmassenanteils auf der x-Achse aufgetragen, sondern die relative Abweichung gegenüber dem Ergebnis, das für den Basisfall erhalten wird (Abw. z. BF, relative Abweichung zum Basisfall in Prozent). Das Ergebnis für die Ausgabevariable in 34a liest sich wie folgt: Die Rohstoffverteilung führt dazu, dass der Wasserstoffmassenanteil des Rohgases um $\pm 40\%$ relativ zum Basisfall schwankt; die Schwankung ist normalverteilt. Die Form der Verteilungen der Prozessantwort muss, trotz des normalverteilten Eingangssignals, nicht immer einer Normalverteilung entsprechen und kann durch verschiedene Einflüsse im Durchschreiten der Prozessschritte beeinflusst werden. Die in 34a dargestellte Verteilung wird als breit bezeichnet und die Ausgabevariable demnach als intolerant gegenüber Rohstoffschwankungen. Diese intolerante Variable wird nun im 3. Schritt detaillierter untersucht. Dazu wird zunächst ein auffälliger Effekt innerhalb der Verteilung ausgewählt. In diesem Fall soll herausgefunden werden, welche Ursache erhöhten Wasserstoffmassenanteilen im Rohgas zugrunde liegt, weshalb im Histogramm der Bereich mit Abweichungen zum Basisfall von größer $+10\%$ ausgewählt wird. Der markierte Bereich von

Interesse wird als *Subset* bezeichnet und in orange hervorgehoben (Abbildung 34b). Das ausgewählte Subset wird nun auf alle Variablen (Eingangssignal sowie Prozessantwort) übertagen. Damit wird im gesamten Datensatz genau der Bereich identifiziert, der Wasserstoffmassenanteile im Rohgas mit Abweichungen zum Basisfall von größer als +10 % aufweist. Die Verknüpfung über verschiedene Variablen hinweg basiert auf den zuvor eingeführten Identifikatoren innerhalb der Rohstoffverteilung. Nachdem der zu analysierende Effekt durch das Subset markiert ist, kann über die Zuhilfenahme anderer Variablen aus anderen Prozessschritten und Fließbildlokalisationen eine Ursache-Wirkungs-Kette offengelegt werden. Die Entwicklung der Ursache-Wirkungs-Kette kann sowohl vorwärts, ausgehend vom Eingangsstrom des Fließbildes, als auch rückwärts, beginnend mit dem Ausgangsstrom des aufgereinigten Methanols, erfolgen. Im 4. Schritt wird zunächst das van-Krevelen-Diagramm der Rohstoffverteilung herangezogen. Abbildung 34c zeigt dieses zusammen mit dem farblich markierten Subset. Das Subset der Punktwolke ist nicht direkt intuitiv, da auch Zusammensetzungen mit geringen H:C-Verhältnissen zu hohen Wasserstoffanteilen im Rohgas führen können. Es liegt demnach keine alleinige und direkte Abhängigkeit zum Wasserstoffgehalt des Rohstoffes vor. Folglich muss die Ursache-Wirkungs-Kette für eine eindeutige Klärung um weitere Variablen ergänzt werden. Dafür werden die Massenteile der drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Rohstoff ausgewählt (Abbildung 34d, e & f). Mit Hilfe dieser drei Histogramme kann nun geschlussfolgert werden, dass hohe Wasserstoffanteile im Rohgas dann auftreten, wenn: d) Rohstoffe mit leicht erhöhtem Kohlenstoffanteilen eingesetzt werden, die e) einen hohen Wasserstoffanteil und f) geringen Sauerstoffanteil aufweisen. Damit gilt die Ursache des beobachteten Effekts als erklärt. Im 5. Schritt werden letztlich Toleranzstrategien entwickelt, um das Verhalten der Ausgabevariablen toleranter gegenüber Rohstoffschwankungen werden zu lassen. Das heißt, die Verteilung zu verschmälern. Zur Steigerung der Prozesstoleranz eignen sich, wie unter Kapitel 2.3 beschrieben, Regelungs- oder Designstrategien.

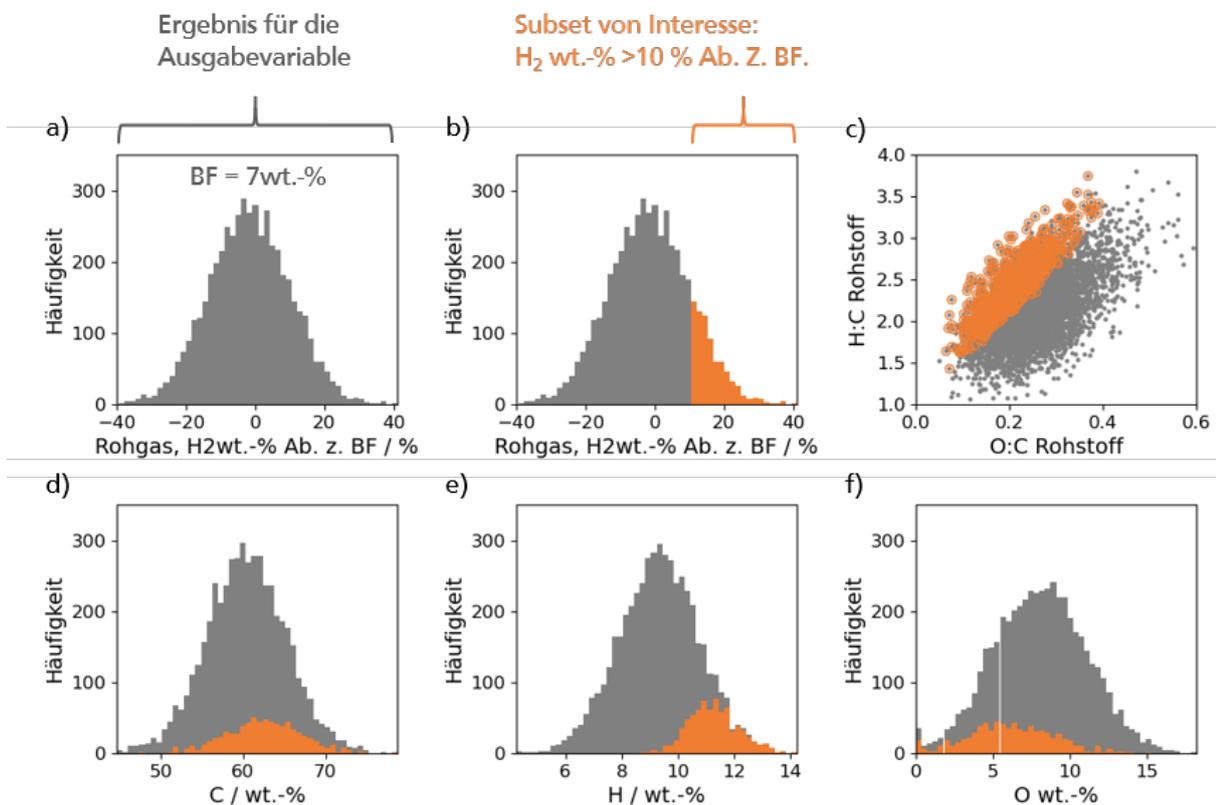


Abbildung 34: Eingangs- und Ausgangsgrößen der Prozesstoleranzanalyse dargestellt als Histogramm. c) zeigt die Rohstoffverteilung als van Krevelen Diagramm. In orange hervorgehoben ist das Subset mit Wasserstoffanteilen höher 10% im Vergleich zum Basisfall. Ab. z. BF. = relative Abweichung zum Basisfall.

Um geeignete Variablen dieser Art zu identifizieren, wird die Ursache-Wirkungs-Kette verwendet. Geeignet sind Variablen dann, wenn diese so angepasst werden können, dass sie zu einer gesteigerten Toleranz bei der untersuchten Ausgabevariable führen. Für die Strategieentwicklung wird sich physikalisch-chemischer Zusammenhänge aber auch verfahrenstechnischer Zusammenhänge bedient. Um die Wirksamkeit entwickelter Strategien zu untersuchen, werden diese in das ASPEN-Fließbild implementiert und die modifizierte Prozessantwort erneut ausgewertet. Dadurch entsteht eine um die Toleranzstrategien geänderte Fließbildkonfiguration, mit neuen Regelungen oder Prozessdesigns. Für jede Fließbildkonfiguration gilt es eine neue Prozessantwort zu generieren. Auf diese Art werden unterschiedliche Prozessantworten für die gleiche Ausgabevariable erhalten. Die Fließbildkonfiguration mit den wirksamsten Regelungs- oder Designstrategien bringt den tolerantesten Prozess hervor. Abbildung 35 zeigt den Wasserstoffmassenanteil im Rohgas für zwei Fließbildkonfigurationen: 35a zeigt die bekannte Verteilung aus Abbildung 34a. In 35b ist die Verteilung für eine andere, um Toleranzstrategien ergänzte, Fließbildkonfiguration abgebildet. Es zeigt sich eine stark verschmälerte Verteilung, durch welche auf die Wirksamkeit der entwickelten Toleranzstrategien geschlossen werden kann.

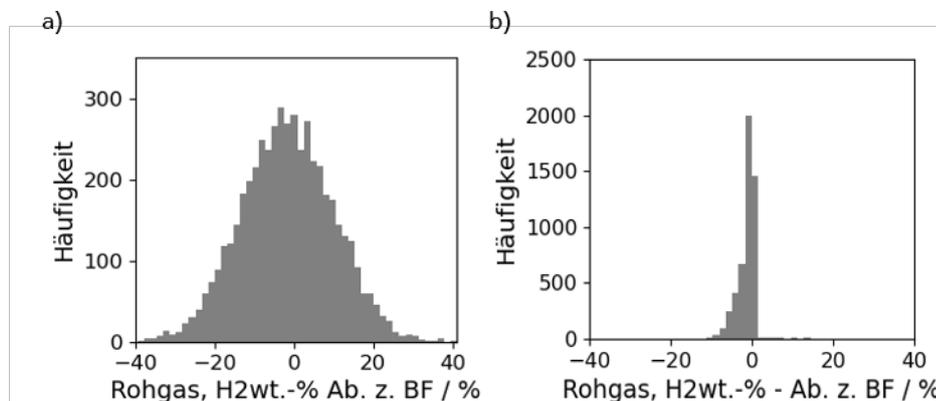


Abbildung 35: Anteil von Wasserstoff im Rohgass ohne (links) und mit (rechts) implementierten Toleranzstrategien.

6.3.1. Untersuchte Fließbildkonfigurationen

Die vorher beschriebene automatisierte Simulation und Prozesstoleranzanalyse wird mit drei aufeinander aufbauenden Fließbildkonfigurationen durchgeführt. Diese werden im Folgenden erläutert, bevor auf die Ergebnisse eingegangen wird.

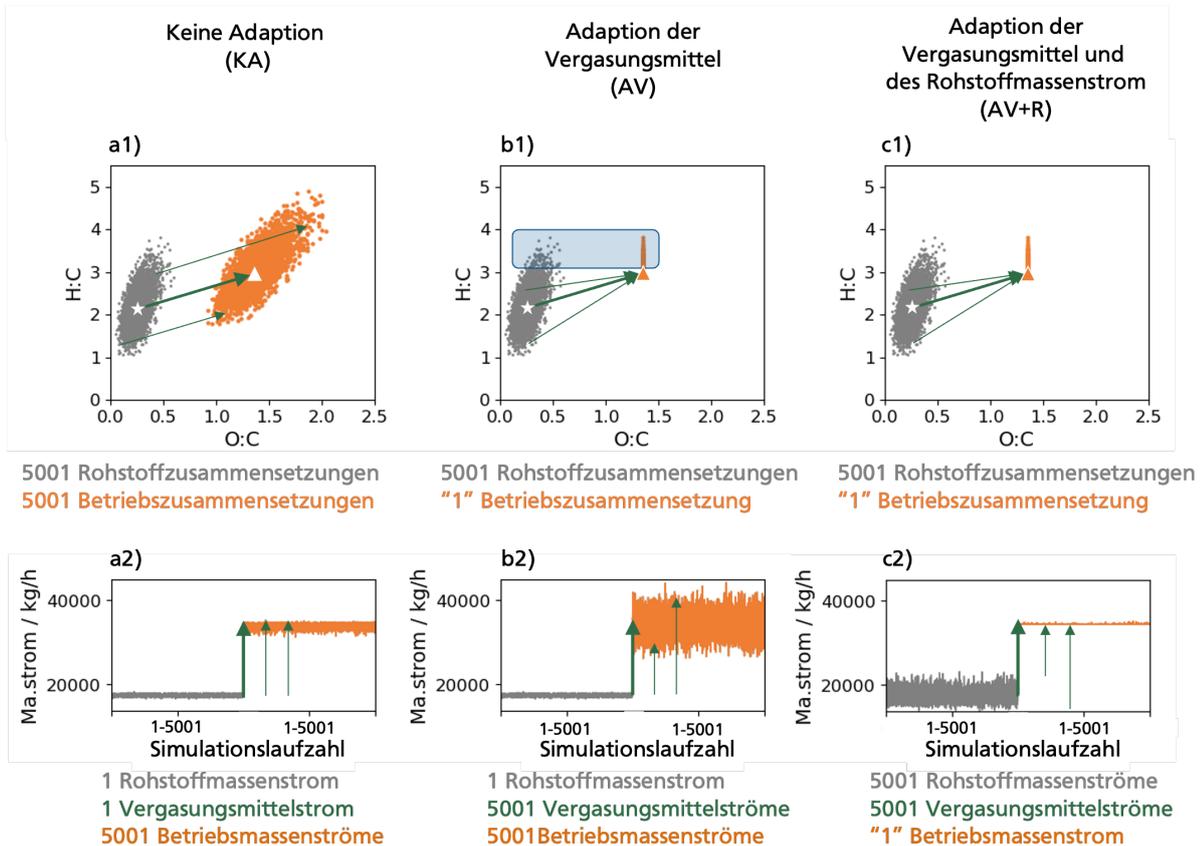


Abbildung 36: Die drei untersuchten Fließbildkonfigurationen und ihre Charakteristika in den Betriebszusammensetzungen (obere Reihe) sowie den Massenströmen (untere Reihe). In grau ist Rohstoffverteilung dargestellt, in orange die Betriebszusammensetzungen. Die grünen Pfeile stellen die Zugabe der Vergasungsmittel dar. Als Stern ist die mittlere europäische Kunststoffabfallzusammensetzung gekennzeichnet, mit einem Dreieck ist die gewünschte Betriebszusammensetzung (1,35|3,00) markiert. Der blau hinterlegte Bereich hebt Rohstoff- und Betriebszusammensetzungen mit einem H:C-Verhältnis > 3 hervor.

- 1) Keine Adaption (KA): Es werden keine Anpassungen in Abhängigkeit der sich ändernden Rohstoffzusammensetzung vorgenommen. Das Fließbild weist die Merkmale des Basisfalls (Kapitel 5) auf. Die Prozessantwort dieser Fließbildkonfigurationen stellt den Ist-Zustand des Systems dar und wird als Referenz-Prozessantwort betrachtet, gegen die sich weitere Fließbildkonfigurationen samt implementierter Toleranzstrategien verbessern müssen. Abbildung 36a1 zeigt die Rohstoffverteilung in grau und die Rohstoffzusammensetzung des Basisfalls als weißen Stern. Der grüne dicke Pfeil stellt die Vergasungsmittelzugabe des Basisfalls dar, um die gewünschte Betriebszusammensetzung (1,35|3,00); als weißes Dreieck gekennzeichnet) zu erreichen. Da die Vergasungsmittelzugabe unverändert bleibt (dünne grüne Pfeile) und auf jede der Rohstoffzusammensetzungen angewendet wird, werden 5001 verschiedene Betriebszusammensetzungen (orangene Punktelcke) erhalten. Die Betriebszusammensetzungen stellen folglich eine

parallelverschobene Rohstoffverteilung dar. In Abbildung 36a2 sind die Profile der Rohstoffmassenströme (grau) und der Betriebszusammensetzung (orange) gezeigt. Starke Ausschläge bedeuten eine große Schwankung im Massenstrom, flache Profile entstehen bei konstanten Strömen. Die Anhebung zwischen dem grauen und orangenen Profil entsteht durch die Zugabe der Vergasungsmittel (grün). Es ist zu erkennen, dass das Profil beider Massenströme über die Gesamtheit der Simulationen sehr gleichmäßig ist, da keine Regelung für eine der Größen implementiert ist. Die geringe Aufweitung des Rohstoffmassenstroms kommt durch die getroffene Annahme zustande, dass die Zusammensetzung eines Rohstoffes nur zu 100 wt.-% \pm 0,02 geschlossen sein muss. Die beobachtete Aufweitung der Betriebszusammensetzung entsteht durch den variablen Aschegehalt, der bei dem für die Betrachtung herangezogenen Rohgasstrom nicht mehr berücksichtigt wird.

- 2) Adaption der Vergasungsmittel (AV): In diese Fließbildkonfiguration wird eine rohstoffzusammensetzungsabhängige Regelung der Vergasungsmittel eingeführt. Ziel ist, dass für alle Rohstoffzusammensetzungen die Betriebszusammensetzung des Basisfalls erreicht wird. Die Regelung ist Teil der VBA-Routine und ist auf TUDatalib einzusehen und wird im Anhang unter Kapitel 8.2 verlinkt. Eine detaillierte Beschreibung ist EP 3 878 927 zu entnehmen. Abbildung 36b1 zeigt das van-Krevelen-Diagramm mit Rohstoffverteilung und Betriebszusammensetzungen für diese Fließbildkonfiguration. Die grünen Pfeile stellen erneut die Vergasungsmittelzugabe dar. Es wird deutlich, dass die Punktelcke im Vergleich zu a1 zwar verdichtet wurde, dennoch nicht nur die gewünschte Betriebszusammensetzung erhalten wird. Es fallen Zusammensetzungen mit H:C-Verhältnissen $>$ 3,0 auf, welche blau hinterlegt sind. Sie stammen aus sehr wasserstoffreichen, kohlenstoffarmen oder feuchten Rohstoffen. Die Zugabe von Wasser und Sauerstoff als Vergasungsmittel erlaubt es nicht dem entgegenzuwirken. Um Betriebszusammensetzungen mit H:C $>$ 3,0 zu vermeiden muss i) der Rohstoff getrocknet werden (H_2O -Reduktion) oder ii) ein kohlenstoffhaltiges Vergasungsmittel (z.B. CO_2) zur Reduktion des H:C-Verhältnisses eingesetzt werden. Beide Maßnahmen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgestellt, sind aber detailliert in EP 3 878 927 und EP 3 878 807 nachzulesen. Aus den Massenstromprofilen (Abbildung 36b2) geht hervor, dass die Zugabe der Vergasungsmittel zu einer starken Aufweitung der Massenströme der Betriebszusammensetzung führt. Diese ist von der Zusammensetzung des Rohstoffs abhängig, da bei konstantem Rohstoffmassenstrom verschiedene Mengen an Vergasungsmittel für die Einstellung der Betriebszusammensetzung benötigt werden. Beispielsweise braucht eine Rohstoffzusammensetzung mit wenig Feuchtigkeit und einem geringen Sauerstoffgehalt (unten links in der grauen Punktelcke) eine hohe Vergasungsmittelzugabe, eine Zusammensetzung mit hohem Feuchtigkeitsanteil und hohem Sauerstoffanteil nur eine geringe Zugabe. Dies ist durch die verschieden langen grünen Pfeile in Abbildung 36b illustriert.
- 3) Adaption der Vergasungsmittel und des Eingangsmassenstrom (AV+R): In der dritten Fließbildkonfiguration wird die Anpassung der Vergasungsmittel um eine Massenstromregelung des eingehenden Rohstoffs ergänzt. Ziel der Massenstromregelung ist es, einen konstanten Massenstrom am Ausgang des Vergasers zu erhalten, um den Massenstromschwankungen der Betriebszusammensetzung durch die Anpassung der Vergasungsmittel entgegenzuwirken. Auch diese Regelung ist Teil der VBA-Routine und im Anhang aufgeführt. Abbildung 36c1 zeigt das van-Krevelen-Diagramm dieser Fließbildkonfiguration. Es ist die erwartete gleiche Verhaltensweise für die Betriebszusammensetzung wie im Fall „AV“ zu erkennen. Der Unterschied zu den zwei zuvor beschriebenen Fällen wird erst unter Betrachtung von Abbildung 36c2

deutlich: Hier ist zwar das Rohstoffmassenstromsignal durch die Regelung stark aufgeweitet, die Massenströme der Betriebszusammensetzungen hingegen zeugen, durch eine durchgehend flache Linie mit nur minimalen Ausschlägen, vom Erfolg der Regelung. Die Beobachtete Ausschläge sind dem numerischen Lösungsverfahren der Regelung sowie den Betriebszusammensetzung mit H:C > 3,00 zuzuschreiben.

6.4. Ergebnisse aus der Prozesstoleranzanalyse eines Plasma-vergasungsprozesses

In diesem Kapitel werden die Prozessantworten der drei vorgestellten Fließbildkonfigurationen nach der beschriebenen Methode (Abbildung 32 und 33) ausgewertet. Dabei wird sich auf zwei wesentliche Aspekte des Prozesses fokussiert, die repräsentativ für eine Toleranzsteigerung durch Anpassung von Design- bzw. Regelungsvariablen sind:

- 1) **Wärmeintegration:** Sie stellt energetische Erwartungen an den Prozess und macht in dadurch starr. Fließbildbereiche, die durch den Prozessstrom selbst nicht miteinander in Kontakt kommen, werden durch die Wärmeintegration verknüpft. Solche Verknüpfungen schnüren den Prozess in seiner Variabilität ein und machen ihn anfälliger gegenüber Schwankungen. Zudem kann die Wärmeintegration nicht nur über den wirtschaftlichen Erfolg eines Produktionsprozesses entscheiden, sondern trägt auch zu seinem ökologischen Fußabdruck bei. Eine funktionierende Wärmeintegration trotz schwankender Prozessbedingungen stellt folglich eine interessante und relevante verfahrenstechnische Problemstellung dar. Als Designvariable erlangen die Austauschflächen besondere Wichtigkeit, da sie im späteren Betrieb der Anlage starr sind und für die gesamte, zu erwartende Rohstoffverteilung ausgelegt werden müssen.
- 2) **Methanolproduktion:** Für einen erfolgreichen Betrieb gleichbleibende Produktionsmengen und Produktspezifikationen entscheidend. Um diese Größen konstant zu halten, kommen vor allem Toleranzstrategien mit Verwendung von Regelungsgrößen zum Einsatz

6.4.1. Analyse der Fließbildkonfiguration: Keine Adaption

6.4.1.1. Betrachtung des Wärmeübertragernetzwerks

Um die Auswirkungen der Rohstoffverteilung auf das Wärmeübertragernetzwerk auszuwerten, werden die zugrundeliegenden thermodynamischen Gesetze zur Beschreibung (Gleichung 21) von Gegenstromwärmeübertrager und ihrer Auslegung (Gleichung 22) herangezogen. Dabei stellt \dot{Q} den Wärmestrom zwischen warmer und kalter Seite dar, \dot{m} den Prozessmassenstrom und c_p seine Wärmekapazität. Die Temperaturdifferenz ΔT für Gegenstromwärmeübertrager ergibt sich aus der Differenz zwischen der Temperatur des Eingangsstromes der heißen Seite und der Austrittstemperatur des kalten Stromes (Gleichung 23). Der Wärmedurchgangskoeffizient wird mit k angegeben, die Wärmeaustauschfläche mit A .

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (21)$$

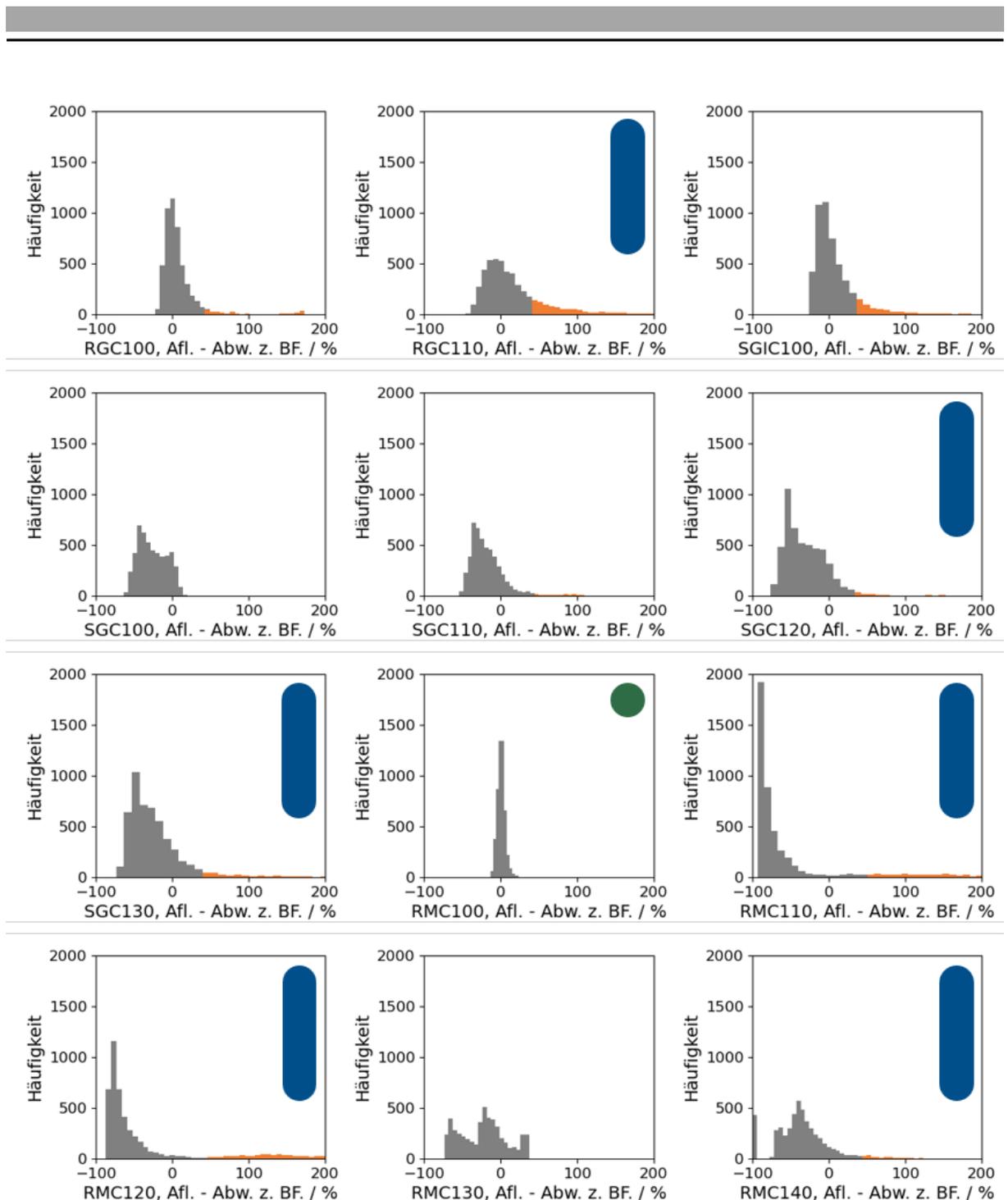
$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad (22)$$

$$\Delta T = (T_{Warm, Einlass} - T_{Kalt, Auslass}) \quad (23)$$

Die Wärmeintegration des Basisfalls und geforderte Prozesstemperaturen einzelner Units geben Zieltemperaturen für die Austrittsströme der kalten bzw. warmen Seite der Wärmeübertrager vor, die es für einen funktionierenden Prozess einzuhalten gilt. Die Rohstoffverteilung führt dazu, dass die Größen \dot{m} und c_p der Prozessströme schwanken und für jede Simulation verschieden sein können. Daraus resultieren unterschiedliche Werte für \dot{Q} , A und ΔT (k wird in allen Fällen als konstant angenommen). Um die formulierten Zieltemperaturen für alle Zusammensetzungen der Rohstoffverteilung zu erreichen, wird in der Fließbildkonfiguration KA die Wärmeaustauschfläche A als Freiheitsgrad gewählt. Die Wärmeaustauschflächen werden in diesem Fall von ASPEN Plus® so angepasst, dass die Zieltemperaturen des Basisfalls erreicht werden. Damit können sich für jeden Wärmeübertrager bis zu 5001 verschiedene Austauschflächen ergeben. Wie stark die Austauschflächen im Vergleich zum Basisfall angepasst werden müssen, lässt auf die Toleranz eines Wärmeübertragers schließen. Dabei werden Abweichungen des Flächenbedarfs von mehr als +50 % zum Basisfall als intolerant bewertet. Die Verteilungen der Austauschflächen aller Wärmeübertrager sind in Abbildung 37 und 38 (kumulative Häufigkeit) zusammengefasst. Es wird nur der Bereich zwischen -100 und +200 % Abweichung zum Basisfall dargestellt. Von oben links nach unten rechts gelesen entspricht die dargestellte Reihenfolge der Fließrichtung des Prozessstroms durch die Wärmeübertrager. Die Wärmeübertrager RGC100 bis SGC130 befinden sich im linearen Prozessabschnitt der Vergasung und Aufreinigung. Die Wärmeübertrager RMC100 bis RMC140 liegen im hinteren Prozessabschnitt der Methanolproduktion und damit innerhalb eines Kreislaufstromes. Zunächst fällt auf, dass die Antwortverteilung der Wärmeübertrager im Allgemeinen nicht der Normalverteilung des Eingangssignals folgt und sich eine starke Verbreiterung (Tailing) zu höheren Austauschflächen einstellt. Durch einen hohen Flächenbedarf (+50 % Abweichung zum Basisfall) fallen im speziellen die Wärmeübertrager RGC110, SGC120, SGC130 des Vergasungsabschnittes sowie RMC110, RMC120 und RMC140 der Methanolsynthese auf. Folglich sind diese Wärmeübertrager als besonders intolerant zu bewerten. Sie werden in den folgenden Abbildungen mit einem blauen Balken gekennzeichnet. Innerhalb des Balkens werden im Laufe der Prozesstoleranzanalyse die identifizierten Ursachen für das beobachtete Verhalten aufgeführt. Als toleranter Wärmeübertrager tritt RMC100 auf, der die engste Verteilung aufweist und nur zwischen -13 und +23 % Abweichung zum Basisfall schwankt. Er ist im Folgenden mit einem grünen Kreis gekennzeichnet. Um die Ursache der großen Wärmeaustauschflächen zu identifizieren, wird für jeden Wärmeübertrager ein individuelles Subset erzeugt, das Flächen mit einer Abweichung zum Basisfall >50 % enthält. Nach Gleichung 21 ergeben sich drei Einflussfaktoren auf die Wärmeaustauschfläche: Der Prozessmassenstrom, die Temperaturdifferenz und die Wärmekapazität, wobei sich letztere als insignifikanter Einflussfaktor herausgestellt hat und nicht weiter behandelt wird. Bevor die Prozessantworten des Massenstromes und der Temperaturdifferenz zur Untersuchung herangezogen werden, ist es hilfreich, die Basisfallspezifikation der Wärmeübertrager bezüglich dieser beiden Größen zu betrachten. Sie sind als Massenstromverhältnis zwischen heißer und kalter Seite sowie der Temperaturdifferenz (nach Gleichung 23) in Abbildung 39 dargestellt. Treten schon im Basisfall geringe Massenstromverhältnisse und Temperaturdifferenzen auf, ist der Einfluss der Rohstoffverteilung auf den Wärmeübertrager als umso größer zu erwarten. Diese Vermutung wird durch Abbildung 39 gestärkt, da die als intolerant markierten Wärmeübertrager in mindestens einem der beiden Einflussfaktoren geringe Werte (Massenstromverhältnisse kleiner eins und Temperaturdifferenzen kleiner 20 K) in der Basisfallspezifikation aufzeigen. Folglich können die sensiblen Basisfallspezifikationen der Wärmeübertrager SGC120, SGC130, RMC110, RMC120 und RMC140 als eine mögliche Ursache für das intolerante Verhalten identifiziert werden. Dies wird durch eine Markierung mit BC (für Base Case) im blauen Balken gekennzeichnet. Abbildung 40 zeigt die Prozessmassenströme inklusive des orange markierten Subsets. Das Subset beinhaltet Simulationen, die den zu untersuchende Effekt „Flächenbedarf > +50 % im Vergleich zum Basisfall“ aufweisen. Für die Identifikation der Ursache dieser Beobachtung und auf Grundlage von Gleichung 21 (Massenstrom als Einflussgröße) wird das Subset nun auf die Prozessantwort

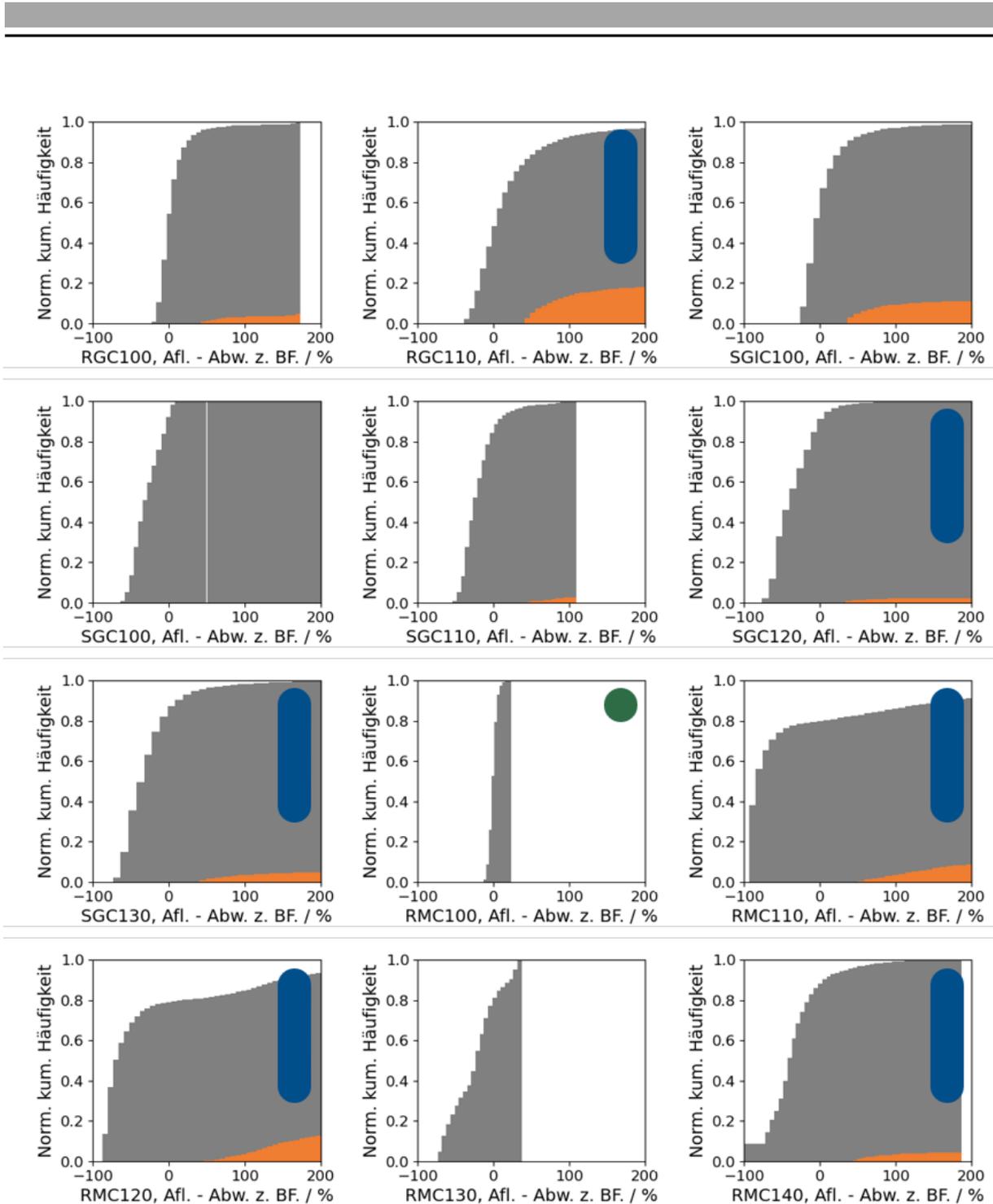
der Prozessmassenströme innerhalb der Wärmeübertrager übertragen. Das heißt alle in Abbildung 40 als orange gekennzeichneten Simulationen weisen neben des hohen Flächenbedarfs auch die in orangen hervorgehobenen Abweichungen in den Prozessmassenströmen auf. Auf diese Weise kann eine Verknüpfung in der Ursache-Wirkungskette geschaffen werden. Im Allgemeinen fällt das unterschiedliche Verhalten der zwei Fließbildabschnitte auf: Die geringen Massenstromschwankungen des Vergasungsabschnittes sind zum einen auf den variierenden Aschegehalt zurückzuführen. Die Asche verlässt den Vergaser am unteren Ende und getrennt vom Rohgasstrom, was dessen Masse schwanken lässt. Zum anderen trägt die Dampfzugabe in der Wassergas-Shift-Stufe in geringem Maße zur Aufweitung des Prozessmassenstromes bei. Erkennbar ist dieser Beitrag zwischen den Verteilungen der Wärmeübertrager SGIC100 (lokalisiert zwischen 1. und 2. Wassergas-Shift-Stufe) und SGC100. Es ergeben sich Schwankungen von maximal -9 und $+26$ %. Im Abschnitt der Methanolproduktion werden die Abweichungen der Massenströme durch den Kreislaufstrom potenziert und zu -41 und $+119$ % aufgeweitet (Die Ursache hierfür wird in Kapitel 6.4.1.2 ausgeführt.). Betrachtet man das Subset, fällt auf, dass diese Fälle für alle als intolerant markierten Wärmeübertrager geringere Prozessmassenströme als der Basisfall zeigen. Die kalte Seite der Wärmeübertrager, das heißt die Dampfkreisläufe (siehe Kapitel 5.2.1), bleiben von der Rohstoffmassenstromschwankung unbeeinflusst und verlangen daher die aus der Wärmeintegration festgelegte Wärmemenge. Oder über Gleichung 21 ausgedrückt: \dot{Q} bleibt konstant. Um den geringen Prozessmassenströmen \dot{m} entgegenzuwirken, erhöht ASPEN Plus[®] die Wärmeaustauschflächen A . Auf Basis dieser Feststellungen kann für die Wärmeübertrager SGC120, RMC110, RMC120 und RMC140, sowie unter Berücksichtigung der Basisfallspezifikationen, der im Wärmetauscher stark abfallende Prozessmassenstrom als weitere mögliche Ursache identifiziert werden. Diese Wärmetauscher werden zusätzlich mit einem \dot{m} im blauen Balken gekennzeichnet. Als verbleibende Einflussgröße ist die Temperaturdifferenz zu beleuchten. Als kritisch sind geringe Differenzen <20 K anzusehen, welche als Daumenregel nicht zu unterschreiten sind, um eine ausreichende Triebkraft für den Wärmedurchgang zu bieten und großen Wärmeaustauschflächen entgegenzuwirken. Die Prozessantwort für Temperaturdifferenzen <20 K samt Subset sind in Abbildung 41 gezeigt. Die Subsets zeigen an, dass hohe Flächen dann gebraucht werden, wenn geringe Temperaturdifferenzen entstehen. Auch dieser Zusammenhang lässt sich anhand Gleichung 22 und analog den zuvor dargelegten Zusammenhängen der Massenstromschwankung erklären. Aus Abbildung 41 geht hervor, dass die Intoleranz der Wärmeübertrager RGC110, SGC120, RMC110 und RMC120 zusätzlich durch eine geringe Temperaturdifferenz verursacht werden kann. Diese Wärmeübertrager werden im blauen Balken mit einem ΔT markiert.

Zusammenfassend zeigt sich, dass für die besonders intoleranten Wärmeübertrager RMC110 und RMC120 auch die meisten Ursachen identifiziert werden können. Für alle Wärmeübertrager kann mindestens eine Ursache für ihr intolerantes Verhalten identifiziert werden. Dabei dominiert vor allem der schwankende Massenstrom in der Methanolproduktion im Zusammenspiel mit sensiblen Basisfallspezifikationen als Ursache. Die Gründe für die Verstärkung der Massenstromschwankung sowie deren Auswirkungen auf die Methanolproduktion werden im Folgenden untersucht.



Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 37: Prozessantwort des Wärmeübertragernetzwerkes im Fall KA (keine Adaption), dargestellt als Histogramm. Der orangene Teil der Verteilungen fällt unter das definierte Subset mit einem Austauschflächenbedarf (Afl.) von mehr als +50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.). Wärmeübertrager mit blauen Balken sind als intolerant bewertet, mit grün sind tolerante Wärmeübertrager markiert. Innerhalb des blauen Balkens werden die identifizierten Ursachen der Intoleranz aufgeführt. Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.



Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 38: Prozessantwort der Wärmeübertrageraustauschflächen (Afl.) im Fall KA, dargestellt als kumulative Verteilung. Der orangene Teil der Verteilungen fällt unter das definierte Subset mit einem Austauschflächenbedarf von mehr als +50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.). Wärmeübertrager mit blauen Balken sind als intolerant bewertet, mit grün sind tolerante Wärmeübertrager markiert. Innerhalb des blauen Balkens werden die identifizierten Ursachen der Intoleranz aufgeführt. Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

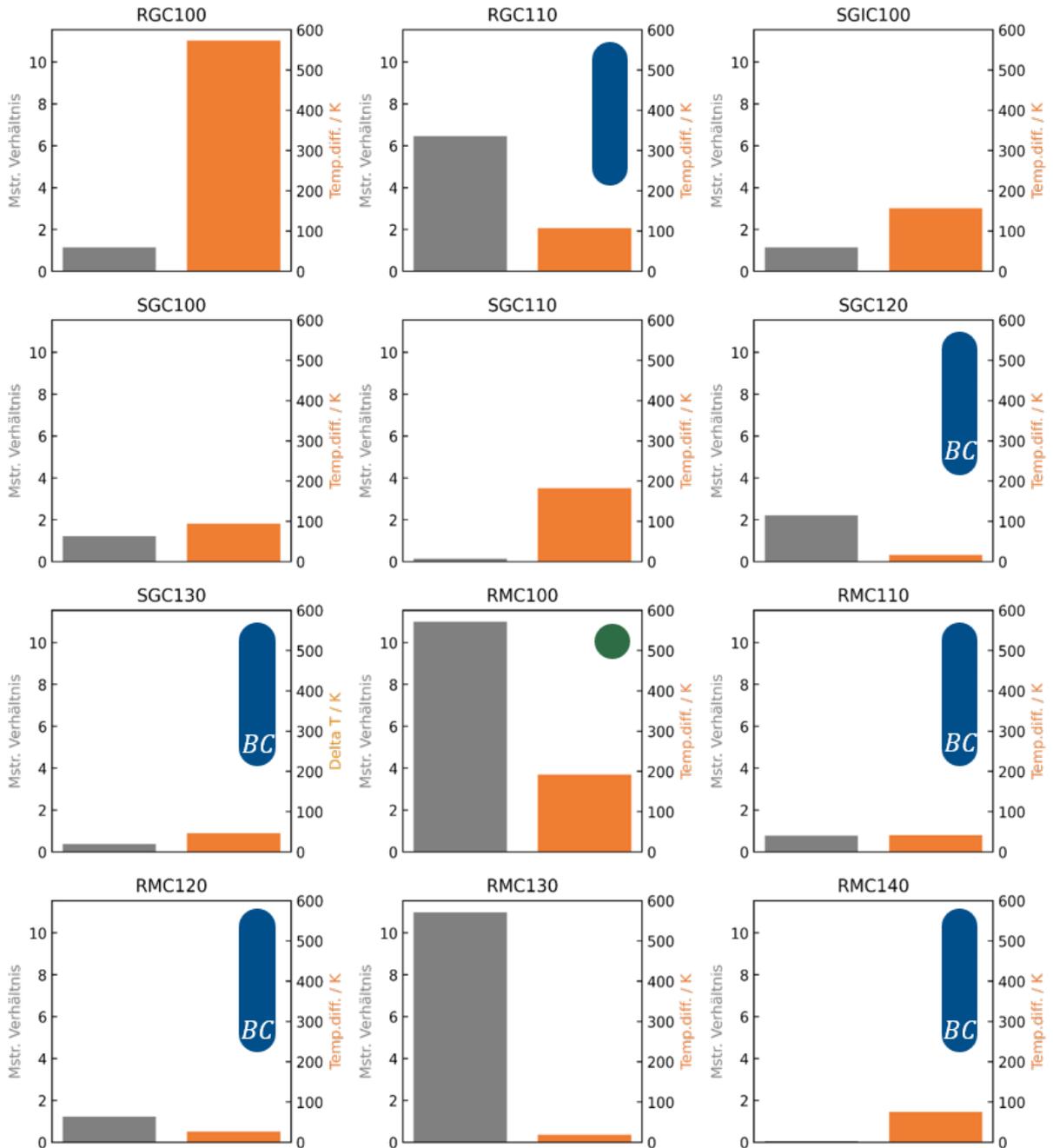
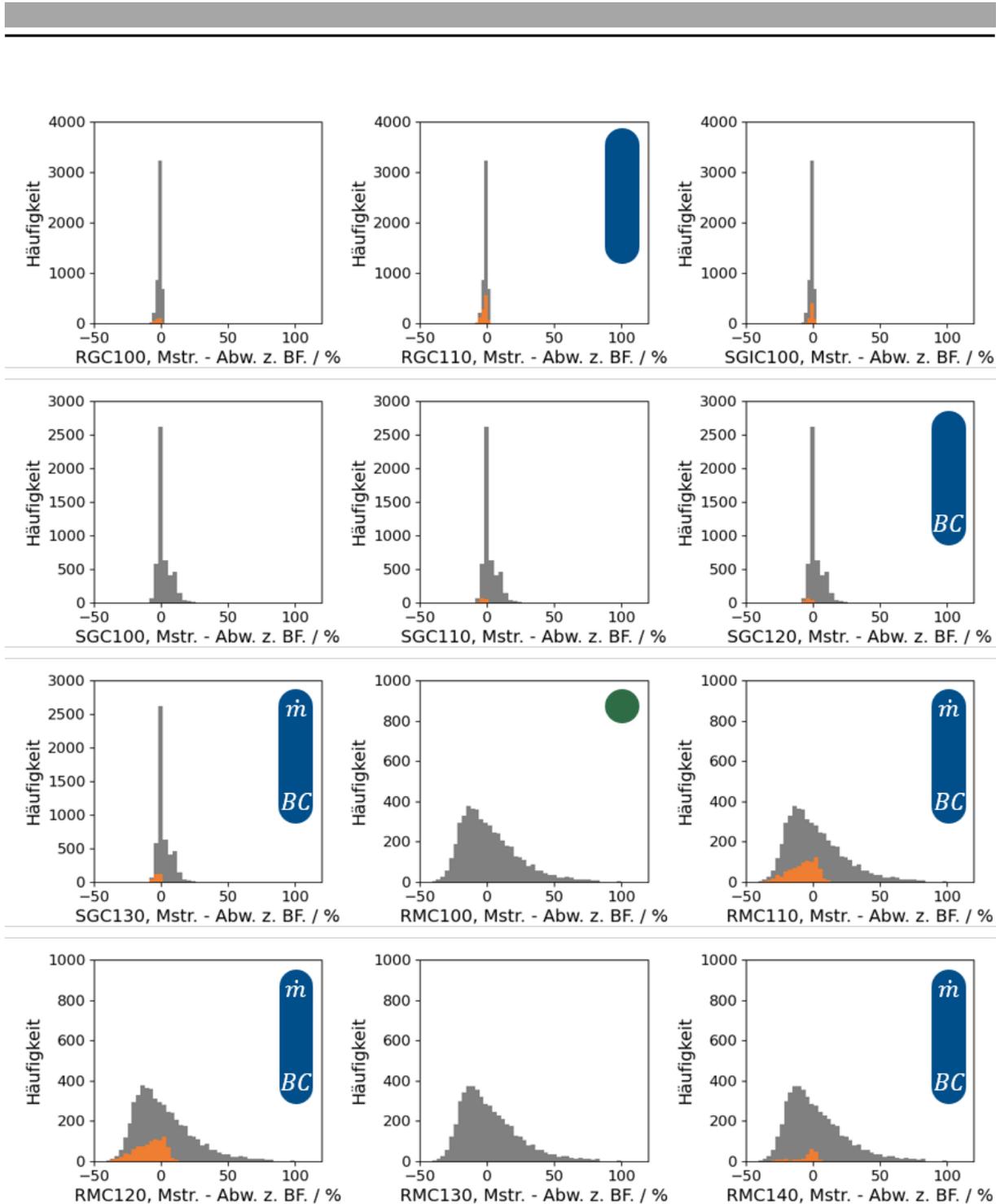
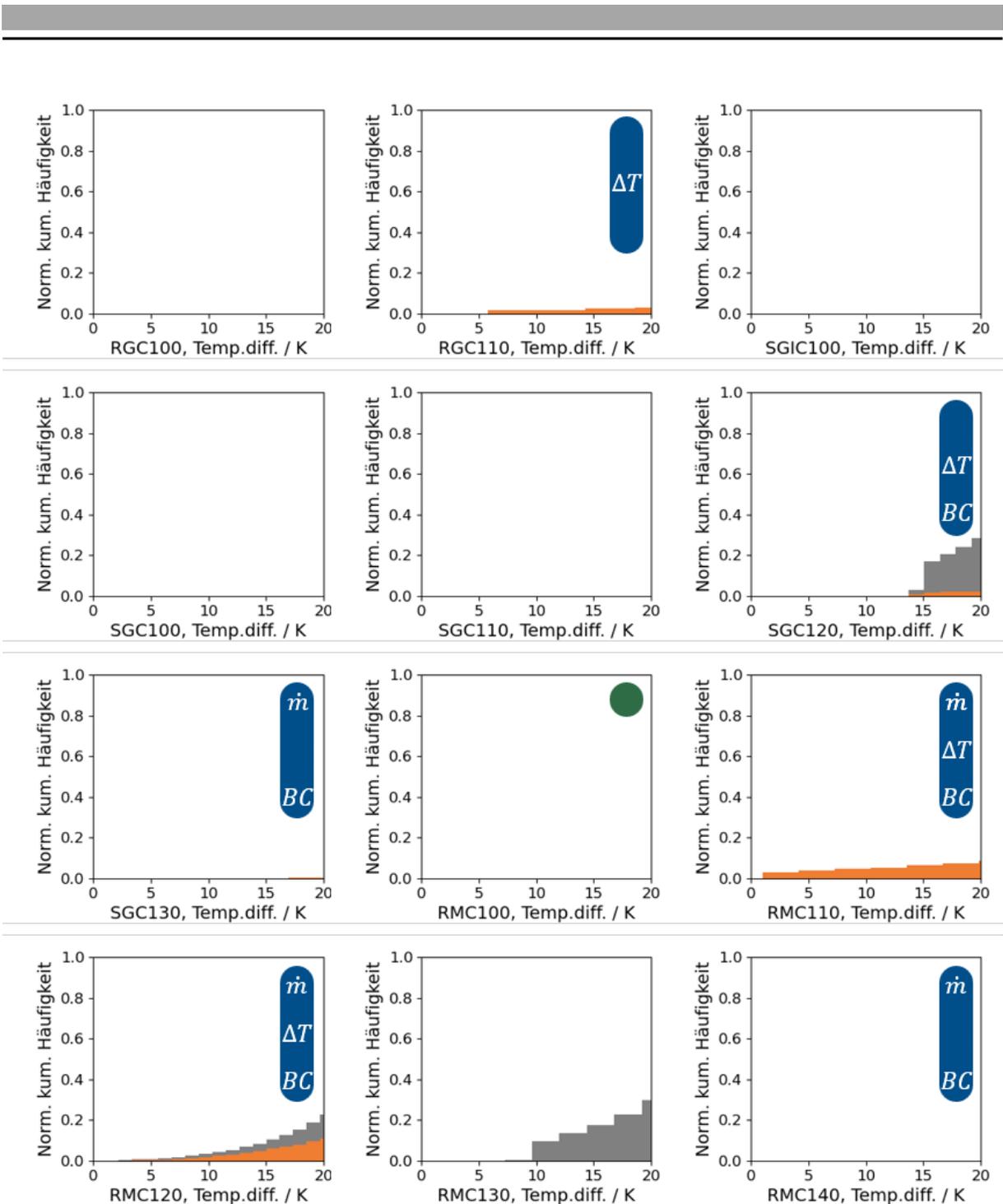


Abbildung 39: Charakteristiken der Wärmeübertrager im Basisfall. Das Massenstromverhältnis (Prozessstrom zu Kühlmittelstrom) ergibt sich aus dem Quotienten zwischen den Massenstrom der heißen und kalten Seite, die Temperaturdifferenz ist nach Gleichung (23) berechnet. Wärmeübertrager mit blauen Balken sind als intolerant bewertet, mit grün sind tolerante Wärmeübertrager markiert. Innerhalb des blauen Balkens werden die identifizierten Ursachen der Intoleranz aufgeführt. BC = Base Case; Die Basisfallspezifikation (geringes Massenstromverhältnis (<1) oder Temperaturdifferenz (<20 K)) ist für die Intoleranz verantwortlich. Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.



Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 40: Die Prozessantwort der Wärmeübertrager im Fall KA, zeigt die Prozessmassenstromschwankung (Mstr.) dargestellt als Histogramm. Orangene Bereiche der Verteilung fallen unter das definierte Subset (Austauschfläche >50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.)). Wärmeübertrager mit blauen Balken sind als intolerant bewertet, mit grün sind tolerante Wärmeübertrager markiert. Innerhalb des blauen Balkens werden die identifizierten Ursachen der Intoleranz aufgeführt. *BC* = Base Case; Die Basisfallspezifikation (geringe Massenstromverhältnisse oder Temperaturdifferenzen) ist für die Intoleranz verantwortlich. \dot{m} = Massenstromschwankungen des Prozessstromes. Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

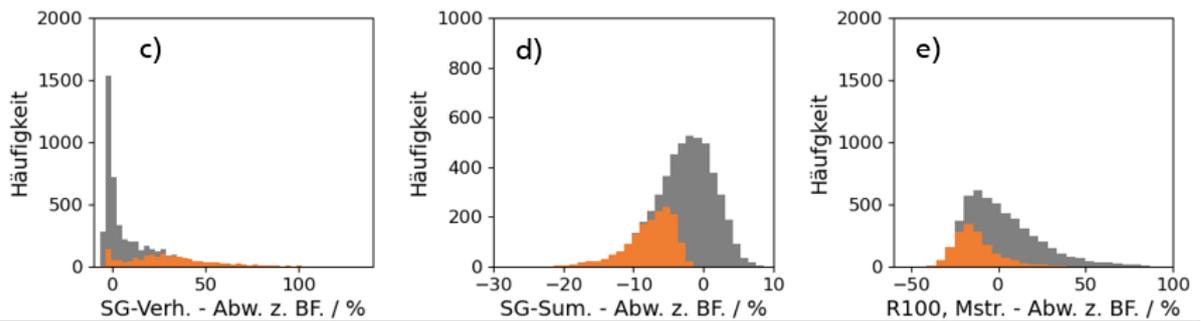
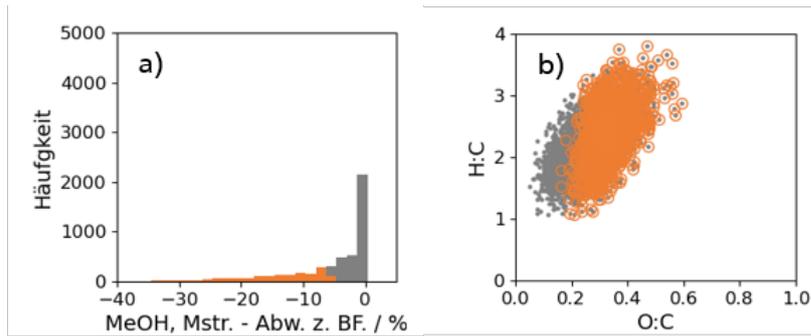


Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 41: Prozessantwort der Temperaturdifferenzen (Temp.diff.) des Wärmeübertragernetzwerkes im Fall KA und dargestellt als Histogramm. Der orangene Bereich innerhalb einer Verteilung fällt unter das definierte Subset (Austauschfläche >50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.)). In blau sind als intolerant identifizierte Wärmeübertrager gekennzeichnet, tolerante Wärmeübertrager sind mit einem grünen Punkt versehen. Innerhalb des blauen Balkes sind die identifizierten Ursachen der Intoleranz angegeben: \dot{m} = große Prozessmassenstromschwankung, ΔT = Simulationen mit Temperaturdifferenz kleiner 20 K, BC = auffällige Basisfallspezifikationen (geringes Massenstromverhältnis (<1) und/oder geringe Temperaturdifferenz (<20 K)). Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

6.4.1.2. Synthesegaszusammensetzung und Methanolproduktion

Abbildung 42a zeigt die Methanolproduktionsrate in relativer Abweichung zum Basisfall. Es ist eine auffällige Asymmetrie der Verteilung in Richtung geringerer Produktionsraten zu erkennen (Fronting). Für die Ursachenidentifikationen ist ein Subset definiert, welches Methanolproduktionsraten mit einer Abweichung von $<-5\%$ zum Basisfall umfasst. Das Subset enthält 1749 Simulationen und damit 35 % der Rohstoffverteilung. Abbildung 42b zeigt die Rohstoffverteilung in ihren O:C- und H:C-Verhältnissen. Das Subset gibt an, dass besonders Zusammensetzungen mit einem O:C-Verhältnis $>0,2$ zu geringen Methanolproduktionsraten führen. Das H:C-Verhältnis übt offenbar keinen signifikanten Einfluss aus, da im Subset sowohl hohe als auch niedrige H:C-Verhältnisse enthalten sind. Durch die regelungsfreie Fließbildkonfiguration wirkt sich die Schwankung der Rohstoffzusammensetzung direkt auf die Zusammensetzung des Rohgases aus. Dabei führen hohe O:C-Verhältnisse im Rohstoff, hervorgerufen durch geringe Kohlenstoffanteile, zu einem Rohgas mit reduzierten Kohlenmonoxidgehalt, woraus wiederum eine geringere Synthesegassumme resultiert. Dieser Zusammenhang ist anhand Abbildung 42d und einer geringen Synthesegassumme zu erkennen. Das Synthesegasverhältnis in Abbildung 42c zeigt starkes Tailing, das Subset jedoch umfasst die gesamte Verteilungsbreite und nicht nur die erwarteten hohen Synthesegasverhältnisse auf Grund geringer Kohlenmonoxidanteile. Warum das Subset auch den Bereich um den Basisfall umfasst, lässt sich anhand von Abbildung 42b erklären: Kombinationen aus geringen O:C- und H:C-Verhältnissen führen durch die verminderte CO- und H₂-Bildung zwar unweigerlich zu geringeren Synthesegassummen, müssen aber, wenn beide Verhältnisse in ähnlichem Maße verringert werden, nicht zu erhöhten Synthesegasverhältnissen führen. Diese Gruppe an Zusammensetzungen wird durch die untere Hälfte des Subsets in Abbildung 42b repräsentiert. Zusammensetzungen der oberen Hälfte des Subsets hingegen sind Verursacher hoher Synthesegasverhältnisse. Das ausgeprägte Tailing in Abbildung 42c ist überdies auf die konstante Dampfzugabe in der Wassergas-Shift-Stufe zurückzuführen. In der Fließbildkonfiguration „KA“ ist die Dampfmenge konstant und auf den Wert des Basisfalles eingestellt. Damit wird der Verbrauch von CO und die Bildung von H₂ begünstigt und das Synthesegasverhältnis zusätzlich gesteigert. Gelangen Gaszusammensetzungen mit geringer Synthesegassumme und hohem Synthesegasverhältnis in den Prozessabschnitt der Methanolsynthese, führen sie dort zu stark verringerten Massenströmen und den beobachteten Aufweitungen (siehe Abbildung 42e und Abbildung 40 RMC100-RMC140). Im Detail wird die Aufweitung durch den CO-Mangel bzw. den H₂-Überschuss verursacht: i) Das stöchiometrische Verhältnis der Methanolsynthese ist nicht gegeben, da Kohlenmonoxid im Methanolreaktor unterstöchiometrisch vorliegt. Dadurch wird ii) weniger Methanol gebildet und iii) entsprechend weniger Wasserstoff umgesetzt, welcher sich iv) im Kreislaufstrom anreichert. Da es sich bei Wasserstoff um die leichteste Komponente des Gasgemisches handelt, führt die Anreicherung zu v) geringeren Massenströmen bei gesunkener Methanolproduktionsrate.



Subset: MeOH-Produktionsrate < -5 %

Abbildung 42 a) Methanolproduktionsrate ((MeOH, Mstr.) Massenstrom an aufgereinigtem Methanol), c) Synthesegasverhältnis (SG-Verh.), d) Synthesegasmenge (SG-Sum.) und für den Fall mit Keine Adaption (KA) und dargestellt als Histogramm. Das Subset (orange) gilt für Methanolproduktionsraten mit < -5 % Abweichungen zum Basisfall (Abw. z. BF.). Abbildung b) zeigt das van Krevlen Diagramm der Rohstoffverteilung und e) den Prozessmassenstrom durch den Methanolreaktor.

6.4.2. Analyse der Fließbildkonfiguration: Adaption der Vergasungsmittel

6.4.2.1. Synthesegaszusammensetzung und Methanolproduktion

Um der starken Abweichung in der Synthesegaszusammensetzung und ihrer negativen Einflussnahme auf die Methanolproduktionsrate in der vorherigen Fließbildkonfiguration KA entgegenzuwirken, werden in der Fließbildkonfiguration „AV“ die Vergasungsmittel und die Dampfzugabe in der Wassergas-Shift-Stufe so angepasst, dass konstante Synthesegassummen und -verhältnisse erreicht werden. Die Folgen dieser Regelungsstrategien auf die Methanolproduktion sind in Abbildung 43 dargestellt. Das orangene Subset definiert auch hier Produktionsraten mit einer Abweichung $< -5\%$ zum Basisfall. Aus Abbildung 43a ist erkennbar, dass die Einführung der Maßnahmen zu einer Reduktion des Frontings führt und nur noch rund 14 % der Rohstoffverteilung im Subset enthalten sind. Dieser Effekt lässt sich mit Blick auf Abbildung 43c & d auf die sehr schmalen Verteilungen für Synthesegassumme und -verhältnis zurückführen, die auch die Wirksamkeit der implementierten Regelungsstrategien veranschaulichen. Im Vergleich von Abbildung 42b und 43b fällt auf, dass in der Fließbildkonfiguration „AV“ Rohstoffzusammensetzungen mit geringen H:C-Verhältnissen vom Subset ausgespart bleiben. Genau dieser Bereich wurde zuvor identifiziert geringe Synthesegassummen hervorzubringen. Mit der Anpassung der Vergasungsmittel, in diesem speziellen Fall des Wassers, kann das H:C-Verhältnis angehoben, und die Synthesegassumme durch verstärkte Wasserstoffbildung gesteigert werden. Die obere Hälfte des Subsets im Bereich hoher H:C- und geringer O:C-Verhältnisse ist weiterhin verantwortlich für geringe Methanolproduktionsraten: Auch nach der Adaption der Vergasungsmittel ergeben sich bis zu 20 % verringerte Methanolproduktionsraten und noch 723 Rohstoffzusammensetzungen führen zu Produktionsraten $< -5\%$. Aus Abbildung 43e ist zu erkennen, dass Rohstoffzusammensetzungen aus diesem Bereich noch immer zu stark verringerten

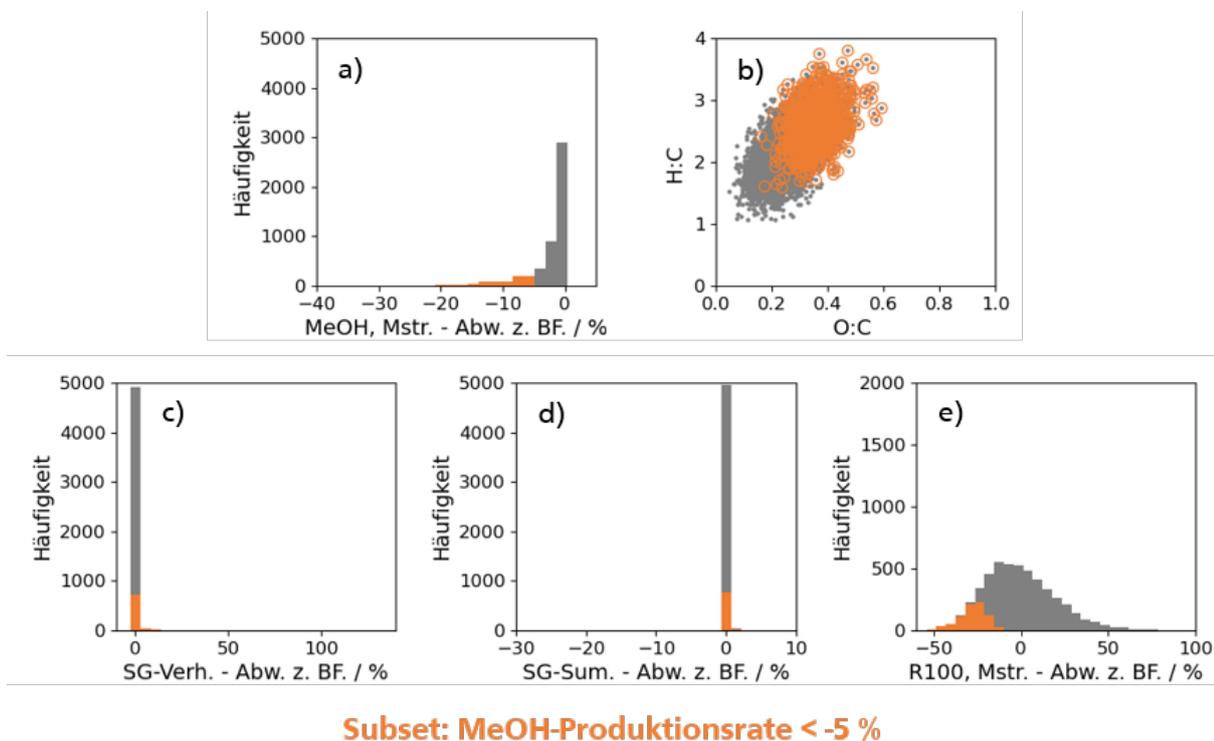


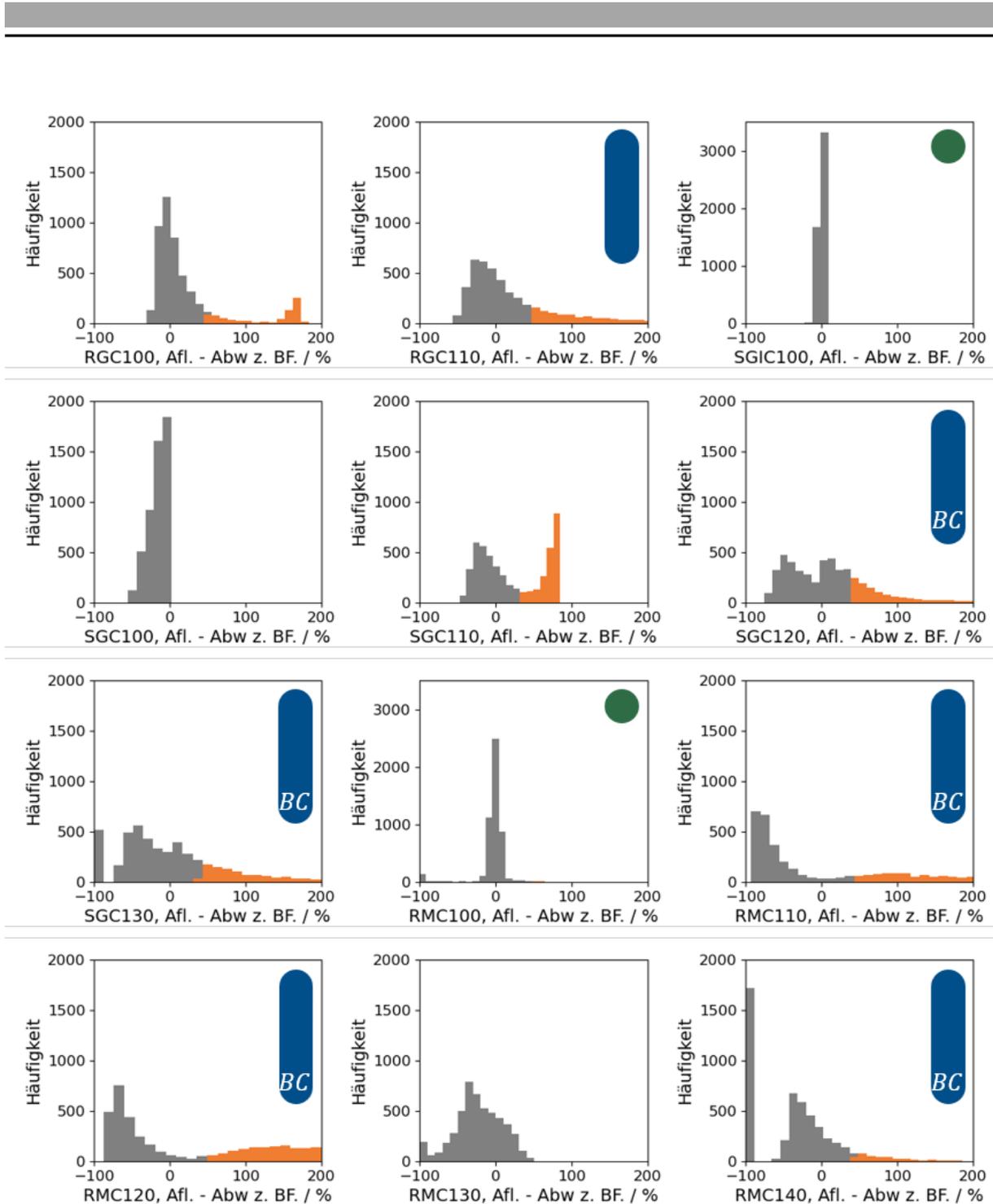
Abbildung 43: a) Methanolproduktionsrate ((MeOH, Mstr.) Massenstrom an aufgereinigtem Methanol), c) Synthesegasverhältnis (SG-Verh.), d) Synthesegasmenge (SG-Sum.) und für den Fall mit Adaption der Vergasungsmittel (AV) und dargestellt als Histogramm. Das Subset (orange) gilt für Methanolproduktionsraten mit $< -5\%$ Abweichungen zum Basisfall (Abw. z. BF.). Abbildung b) zeigt das van Krevelen Diagramm der Rohstoffverteilung und e) den Prozessmassenstrom durch den Methanolreaktor.

Massenströmen im Methanolreaktor führen und durch die Regelungsstrategien nicht positiv beeinflusst werden. Der Grund hierfür kann im geringen Kohlenstoffanteil des Rohstoffes liegen. Dieser kann die Beobachtung hoher O:C und H:C-Verhältnissen erklären und zu einer reduzierten Menge an Kohlenmonoxid für die Methanolsynthese führen.

6.4.2.2. Betrachtung des Wärmeübertragernetzwerks

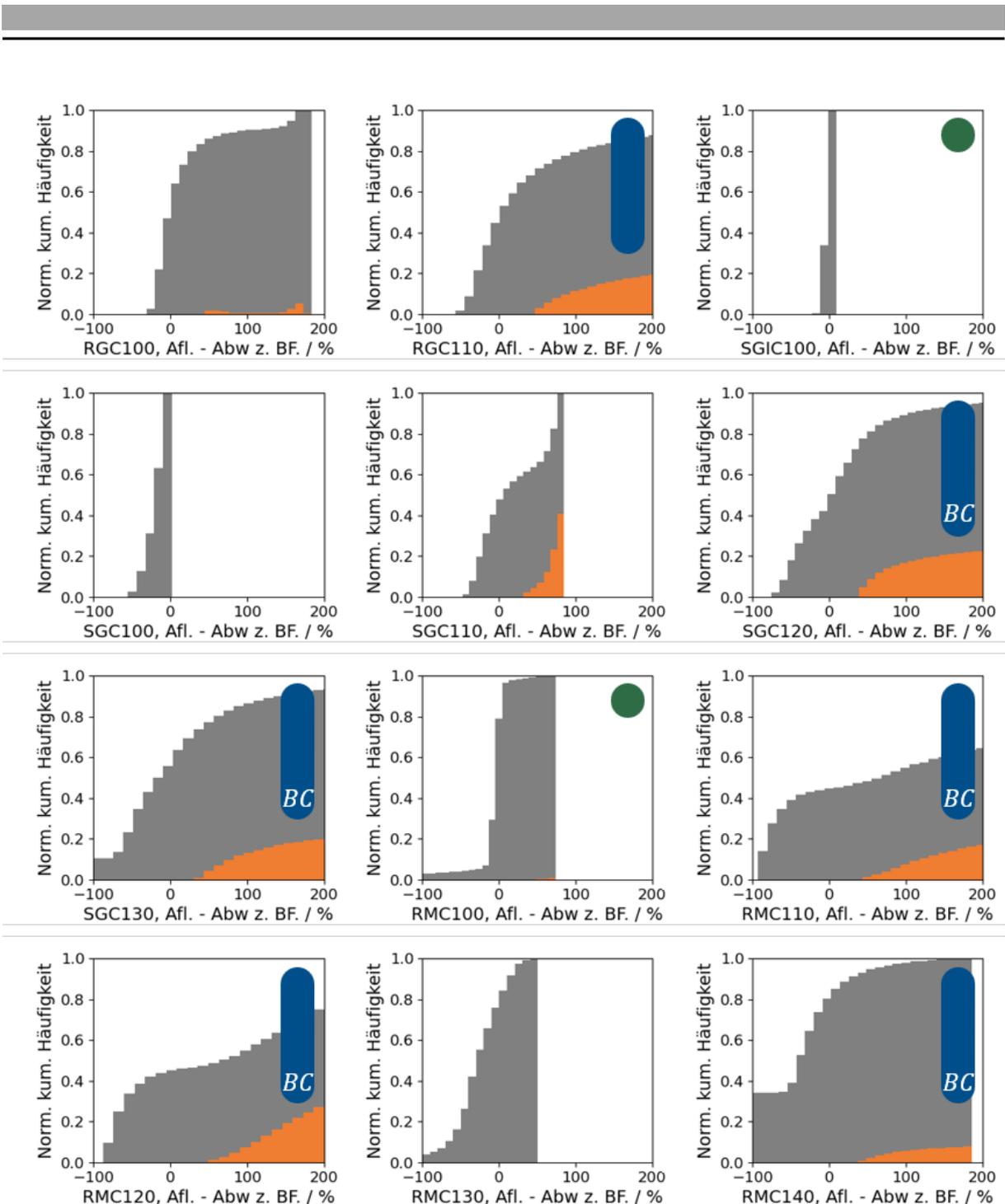
Abbildung 44 zeigt die Prozessantwort des Flächenbedarfs der einzelnen Wärmeübertrager. Für alle unter der Fließbildkonfiguration „KA“ als intolerant bewerteten Wärmeübertrager zeigt sich bei Anpassung der Vergasungsmittel eine Verbreiterung des Flächenbedarfs. Besonders betroffen sind die sehr sensiblen Wärmeübertrager RMC110 und RMC120. Sie benötigen für 40 % bzw. 25 % der Rohstoffverteilung ein Flächenzuwachs von mehr als 200 %. Der bereits als tolerant bewertete Wärmeübertrager RMC100 bleibt dies weiterhin. Zusätzlich kann SGIC100 als tolerant bewertet und mit einem grünen Punkt markiert werden. Abbildung 46 zeigt die Prozessmassenströme mit hervorgehobenem Subset. Die Adaption der Vergasungsmittel sorgt zwar für konstante Synthesegaszusammensetzungen (siehe Abbildung 43c & d), beeinflusst jedoch stark den Prozessmassenstrom, da die Zugabe der Vergasungsmittel in der gleichen Größenordnung liegt wie der Rohstoffmassenstrom (siehe Abbildung 36b2). Aus diesem Grund kommt es bereits im vorderen linearen Prozessabschnitt zu aufgeweiteten Massenströmen zwischen $\pm 25\%$. Im Abschnitt der Methanolproduktion zeigen sich leicht positive Auswirkungen der Regelungsstrategie, die sich in einem geringeren Tailing äußern. Das reduzierte Tailing kann auf die konstante Synthesegaszusammensetzung zurückgeführt werden, da nun zu jeder Zeit das für die Methanolsynthese optimale stöchiometrische Verhältnis von 2,05 erreicht wird. Generell ist festzustellen, dass sich alle Verteilungen annähernd normalverteilt verhalten. Dennoch zeigt das Subset eindrucksvoll, dass der Einfluss des Prozessmassenstromes auf die Wärmeübertrager durch die Zugabe der Vergasungsmittel verstärkt wird, insbesondere bei RMC110 und RMC120. In Abbildung 46 ist die Temperaturdifferenz der einzelnen Wärmeübertrager mit dem darauf angewendeten Subset dargestellt. Der Einfluss der Temperaturdifferenz wird zwar verstärkt, (das Subset umfasst mehr Simulationen im Bereich $< 20\text{ K}$), weitet sich, im Vergleich zu „KA“, aber nicht auf andere Wärmeübertrager aus. Im Fall „AV“ kann folglich der Massenstrom als die dominierende Ursache für intolerantes Verhalten identifiziert werden.

In Anbetracht der verbesserten Methanolproduktion wird die Regelung der Vergasungsmittel als vielversprechend und toleranzsteigernd gewertet. Voraussetzung für einen vollständig erfolgreichen Einsatz der Regelstrategie ist, dass der negative Nebeneffekt auf die Prozessmassenströme minimiert wird. In diesem Zusammenhang wird die Fließbildkonfiguration „AV+MR“ eingeführt.



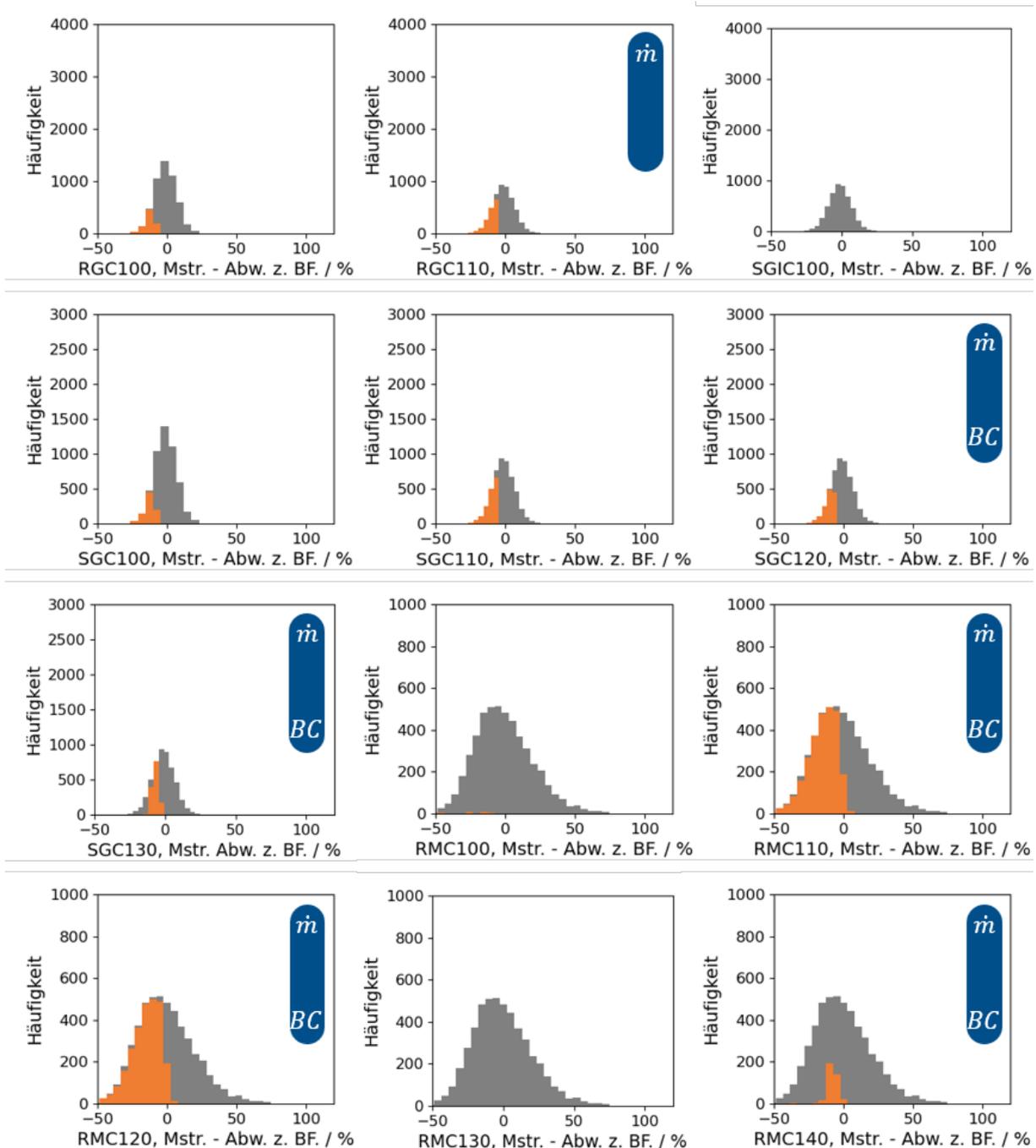
Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 44: Prozessantwort der Austauschflächen (Afl.) des Wärmeübertragernetzwerkes im Fall AV (Anpassung der Vergasungsmittel) und dargestellt als Histogramm. Der orangene Bereich innerhalb einer Verteilung fällt unter das definierte Subset (Austauschfläche >50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.)). In blau sind als intolerant identifizierte Wärmeübertrager gekennzeichnet, tolerante Wärmeübertrager sind mit einem grünen Punkt versehen. Innerhalb des blauen Balkes sind die identifizierten Ursachen der Intoleranz angegeben: m = große Prozessmassenstromschwankung, ΔT = Simulationen mit Temperaturdifferenz kleiner 20 K, BC = auffällige Basisfallspezifikationen (geringes Massenstromverhältnis (<1) und/oder geringe Temperaturdifferenz (<20 K)). Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.



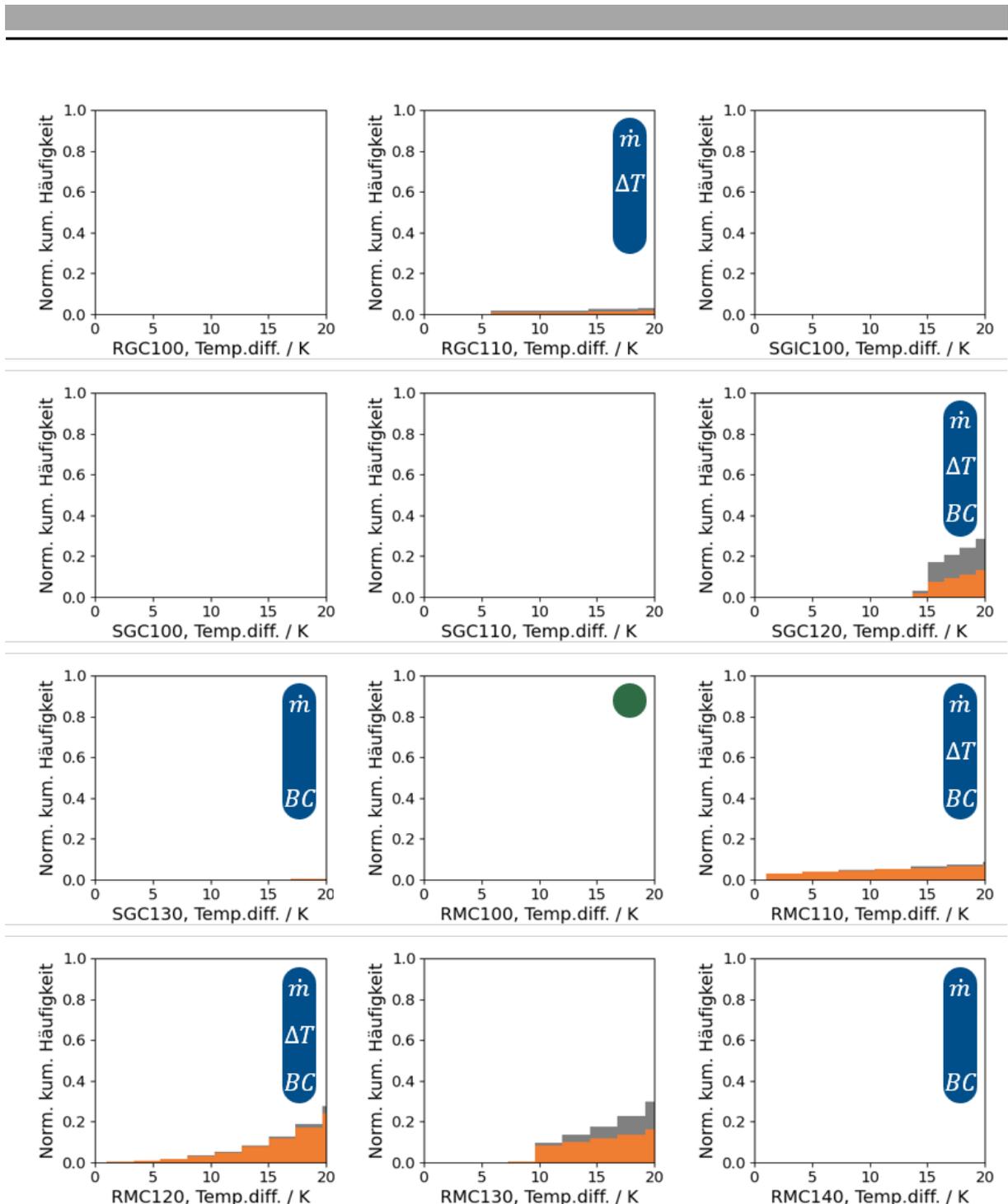
Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 45: Kumulative Verteilung der Wärmeübertragerflächen (Afl.) für die Fließbildkonfiguration AV. Die Darstellung zeigt die prozentuale Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.) In blau sind als intolerant identifizierte Wärmeübertrager gekennzeichnet, tolerante Wärmeübertrager sind mit einem grünen Punkt versehen. Innerhalb des blauen Balkes sind die identifizierten Ursachen der Intoleranz angegeben: m = große Prozessmessenstromschwankung, ΔT = Simulationen mit Temperaturdifferenz kleiner 20 K, BC = auffällige Basisfallspezifikationen (geringes Massenstromverhältnis (<1) und/oder geringe Temperaturdifferenz (<20 K)). Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.



Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

Abbildung 46: Prozessantwort der Prozessmassenströme (Mstr.) des Wärmeübertragernetzwerkes im Fall AV (Anpassung der Vergasungsmittel) und dargestellt als Histogramm. Der orangene Bereich innerhalb einer Verteilung fällt unter das definierte Subset (Austauschfläche > 50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.)). In blau sind als intolerant identifizierte Wärmeübertrager gekennzeichnet, tolerante Wärmeübertrager sind mit einem grünen Punkt versehen. Innerhalb des blauen Balkes sind die identifizierten Ursachen der Intoleranz angegeben: \dot{m} = große Prozessmassenströmschwankung, ΔT = Simulationen mit Temperaturdifferenz kleiner 20 K, BC = auffällige Basisfallspezifikationen (geringes Massenstromverhältnis (<1) und/oder geringe Temperaturdifferenz (<20 K)). Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.



Subset: Austauschfläche > 50 % Abw. z. BF.

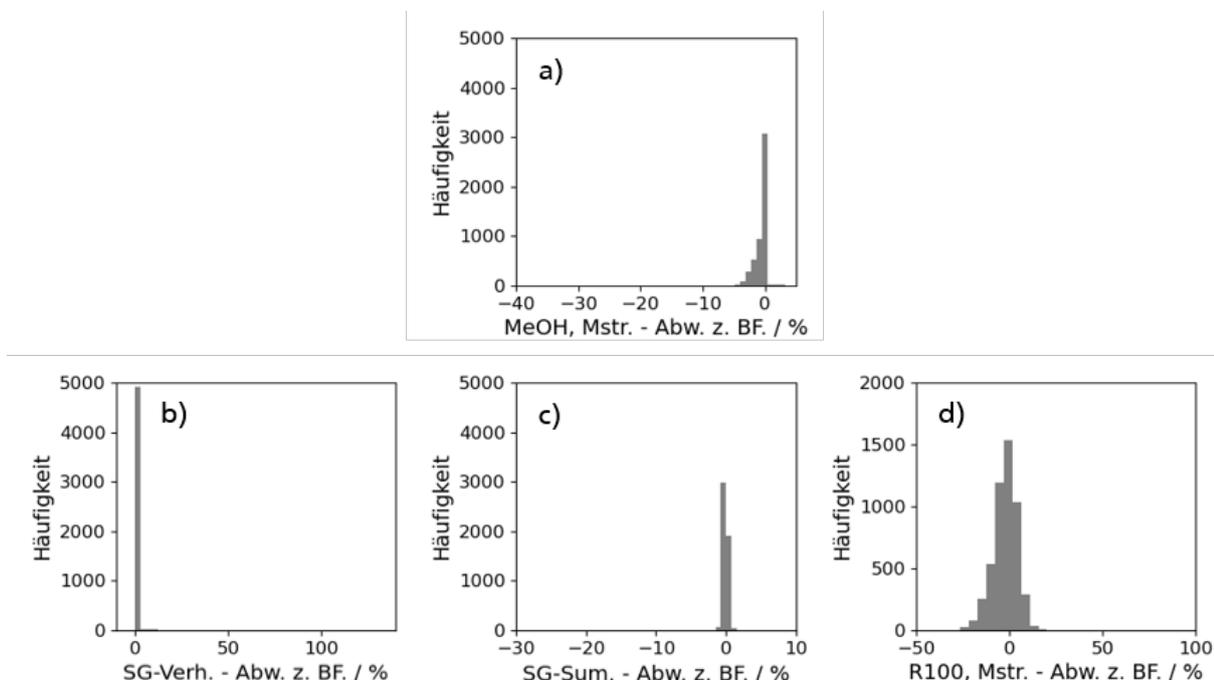
Abbildung 47: Prozessantwort der Temperaturdifferenzen (Temp.diff.) des Wärmeübertragernetzwerkes für den Fall AV und dargestellt als Histogramm. Der orangene Bereich innerhalb einer Verteilung fällt unter das definierte Subset (Austauschfläche >50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.)). In blau sind als intolerant identifizierte Wärmeübertrager gekennzeichnet, tolerante Wärmeübertrager mit einem grünen Punkt. \dot{m} = große Massenstromschwankungen, ΔT = Simulationen mit Temperaturdifferenzen kleiner 20 K, BC = auffällige Basisfallspezifikationen (geringes Massenstromverhältnis (<1) oder geringe Temperaturdifferenz (<20 K)). Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

6.4.3. Analyse der Fließbildkonfiguration: Adaption der Vergasungsmittel und des Rohstoffmassenstromes

In dieser Fließbildkonfiguration wird neben einer konstanten Betriebszusammensetzung auch ein konstanter Massenstrom am Austritt des Vergasers eingestellt. Dazu werden Rohstoffstrom und Vergasungsmittel so angepasst, dass der Austrittstroms des Vergasers für alle Zusammensetzung dem des Basisfalls entspricht. Außerdem werden die Wärmeaustauschflächen nicht mehr als Regel- (das heißt variabel) sondern als Designparameter auf den in diesem Kapitel zu ermittelnden Worst-Case Bedarf festgesetzt. Diese Überdimensionierung der Wärmeübertrager zum Abdecken des Worst-Case-Falles stellt zum einen eine Toleranzstrategie dar, zum anderen werden die Simulation mit einem konstanten Flächenbedarf der Realität eines Wärmeübertragers gerecht und die Toleranzstrategie kann auf ihre Wirkung überprüft werden.

6.4.3.1. Synthesegaszusammensetzung und Methanolproduktion

Der Rohstoffmassenstrom wird in dieser Fließbildkonfiguration so angepasst, dass die Molenströme von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff am Vergaserausgang über alle Zusammensetzung konstant gehalten werden und gleichzeitig die gewünschte Betriebszusammensetzung ergeben. Umgesetzt wird die Regelung über das Solver Add-In von Excel und einer Elementbilanz über den Vergaser: Der gesamte Rohstoffmassenstrom (FEED) und die Massenströme der Vergasungsmittel (Wasser und Sauerstoff) werden so variiert, dass die gewünschte Betriebszusammensetzung ($O:C=1,35$; $H:C=3,00$) unter der Randbedingungen konstanter Molenströme von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Rohgas (GASIFOUT) erreicht wird. Die Auswirkungen dieser Regelungsstrategie auf die Synthesegaszusammensetzung und die Methanolproduktion sind in Abbildung 48 gezeigt. Für das Synthesegasverhältnis und die Synthesegassumme sind erneut die erwarteten konstanten Werte erhalten worden. Für die Synthesegassumme (48c) wird eine minimale Aufweitung um



weniger als 1°% beobachtet, die sich aber innerhalb der definierten Genauigkeit befindet und nicht weiter untersucht wird. Die Breite der Massenstromschwankung am Reaktion R100 (48d) konnte, im Vergleich zum Fall „AV“, auf etwa die Hälfte reduziert werden. Als Grund für die noch immer beobachteten Schwankungen sind unter anderem die unterschiedlichen Anteile des gebildeten Inertgas Stickstoff zu nennen, das in keiner der Trennoperationen entfernt werden kann. Für den Methanolmassenstrom (48a) ist erneut eine deutliche Steigerung der Toleranz zu erkennen. Es liegen nur noch 14 Simulationen im definierten Subset von <-5 % Methanolmassenstrom. Nach der Implementierung von „AV+MR“ für 99,7 % der 5001 Zusammensetzung der gewünschte Methanolstrom erhalten werden. Das ist eine Verbesserung von über 30 Prozentpunkten im Vergleich zum Fall „KA“ und wird als erfolgreiche Toleranzsteigerung gewertet.

6.4.3.2. Betrachtung des Wärmeübertragernetzwerks

Für die tolerante Auslegung der Wärmeaustauschflächen ist es Ziel, den größten Flächenbedarf der einzelnen Wärmeübertrager zu bestimmen und die Flächen entsprechend zu dimensionieren. Diese Maßnahme folgt der Überlegung, dass Zusammensetzungen mit geringerem Flächenbedarf bei einer Überdimensionierung den Vorgaben der Wärmeintegration gerecht werden können. Der Betrieb für Zusammensetzungen mit kleinerem Flächenbedarf als im Basisfall sollten von der Überdimensionierung nicht negativ beeinflusst werden. Abbildung 49 zeigt die für die einzelnen Wärmeübertrager maximal benötigte Fläche der Konfiguration „AV“ und mit dem Ziel 90 % der Rohstoffverteilung abzudecken (blaue Balken). Für die Bestimmung der notwendigen Überdimensionierung im Fall „AV+MR“ werden zunächst die Rohstoffzusammensetzungen identifiziert, die den höchsten Flächenbedarf in „AV“ hervorrufen. Diese Worst-Case Rohstoffzusammensetzungen (eine pro Wärmeübertrager) werden anschließend in der verbesserten Fließbildkonfiguration „AV+MR“ simuliert und die jeweiligen festzusetzenden Worst-Case-Flächenbedarfe ermittelt. So wird sichergestellt, dass durch die hinzugekommene Toleranzstrategie der Massenstromregelung nur die tatsächlich Notwendige Überdimensionierung implementiert wird. Auf diese Weise muss die Fließbildkonfiguration „AV+MR“ nicht zweimal mit allen 5001 Simulationen durchlaufen werden: einmal mit flexiblen Flächen zur Bestimmung des Flächenbedarfs und einmal mit festgesetzten Flächen zur Überprüfung der Toleranzstrategie, sondern der Einfluss der konstanten Austauschflächen kann direkt in einem Durchlauf überprüft werden. Anhand der orangenen Balken in Abbildung 49 kann der tatsächliche Bedarf an Überdimensionierung für AV+MR abgelesen werden. Dieser liegt durch die eingeführte Massenstromregelung weit unterhalb des Wertes der Fließbildkonfiguration AV (blaue Balken). Kein Wärmeübertrager muss mehr als 25 % überdimensioniert werden, um in der Fließbildkonfiguration AV+MR und für mindestens 90 % der Rohstoffzusammensetzungen die Wärmeintegration zu erfüllen. Da die Austauschfläche nun kein Regelparameter mehr ist und für jeden Wärmeübertrager einen festen, überdimensionierten Wert (orangener Balken Abbildung 49) auf Basis der Worst-Case-Zusammensetzung einnimmt, kann sie nicht mehr als Histogramm dargestellt werden. Um die Wirksamkeit der Maßnahme zu überprüfen, wird die Temperaturdifferenz (Abbildung 51) verwendet. Ziel ist es, dass nur maximal 10 % der Rohstoffzusammensetzung zu Temperaturdifferenzen kleiner 20 K führen, oberhalb wird die Wärmeintegration als erfolgreich angenommen. Nur drei der neun Wärmeübertrager (SGC120, RMC120 und RMC130) weisen Simulationen außerhalb der gewünschten Temperaturdifferenz auf, was bereits eine Reduktion um drei Wärmeübertrager im Vergleich zu den vorangegangenen Fließbildkonfigurationen darstellt. Weiterhin zeigt der Wärmeübertrager RMC120 nur bei etwa 5 % ein intolerantes Verhalten und erfüllt damit die Anforderungen. Eine Ausnahme stellt der Wärmeübertrager SGC120 dar. Hier liegt in der Basisfallspezifikation (Abbildung 39) bereits eine Temperaturdifferenz von kleiner 20 K vor, weshalb auch dieser Wärmeübertrager als tolerant angesehen wird. Einzig RMC130 zeigt noch intolerantes Verhalten für fast 80 % der Simulationen. Ursache hierfür liegt in dem variablen Strom auf der kalten Seite: Die Aufgabe von RMC130 ist bei Abkühlung des Roh-Methanols, den Vergasungsmittelstrom Wasser

vorzuwärmen. Dieser variiert durch die Anpassung der Vergasungsmittel stark, von bis zu -100 % (kein Wasser für die Zusammensetzungen mit $H:C \geq 3,0$) und +126 %. Die Vorwärmung des Wassers ist allerdings nicht prozesskritisch und sorgt nur für höhere Betriebskosten, da das Vergasungsmittel kälter in den Vergaser geleitet wird und dort mehr elektrische Energie benötigt wird, um die Betriebszusammensetzung auf 1400 K zu erhitzen.

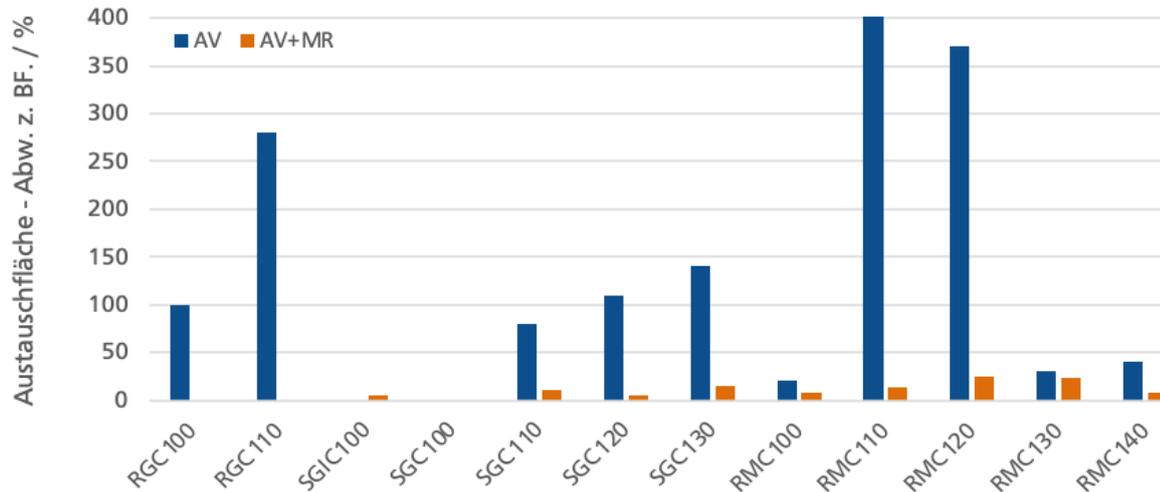


Abbildung 49: Größter Flächenbedarf der einzelnen Wärmeübertrager für die Fließbildkonfiguration AV (blau) in Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.) und der implementierten Überdimensionierung (Worst-Case-Fall) in der Fließbildkonfiguration AV+MR (orange), um bei 90% der Rohstoffverteilung die Wärmeintegrationsziele zu erreichen. Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

Generell kann festgehalten werden, dass alle kritischen internen Abhängigkeiten der Wärmeintegration, das heißt die Kompression des Synthesegases und die Regeneration des Absorptionsmittel in der Aminwäsche, für mindestens 90 % der Zusammensetzungen bedient werden können. Auch für das Wärmeübertragernetzwerk und die Wärmeintegration kann mit dem Durchlaufen der Fließbildkonfigurationen eine signifikante Verbesserung in der Prozesstoleranz erzielt werden. Das Vorgehen zeigt, wie mittels der Prozesstoleranzanalyse ein chemischer Prozess erfolgreich auf variable Eingangsbedingungen ausgelegt werden kann.

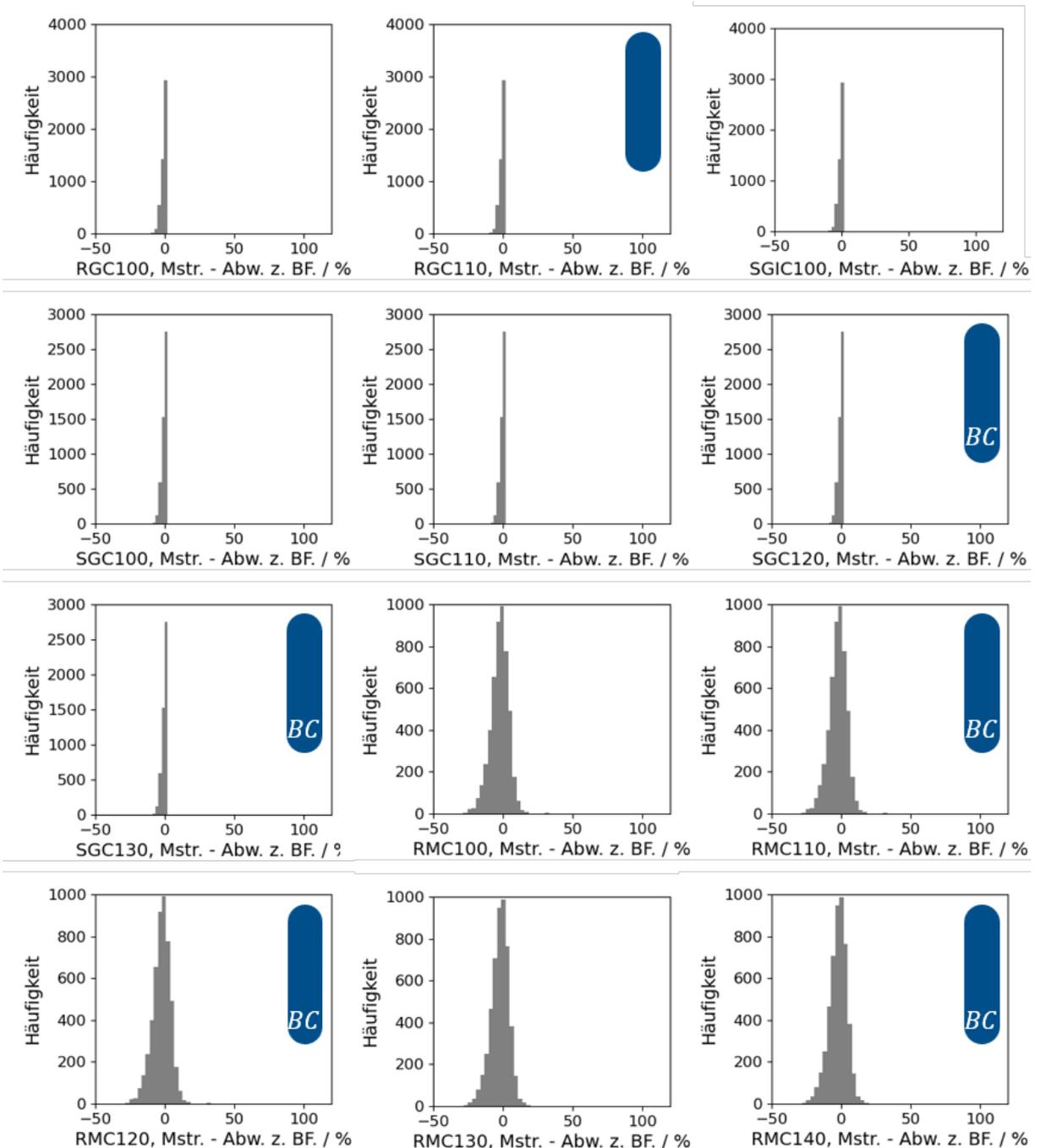


Abbildung 50: Prozessantwort der Prozessmassenströme (Mstr.) des Wärmeübertragernetzwerkes im Fall AV+MR (Anpassung der Vergasungsmittel und Massenstromregelung) und dargestellt als Histogramm. Der orangene Bereich innerhalb einer Verteilung fällt unter das definierte Subset (Austauschfläche >50 % Abweichung zum Basisfall (Abw. z. BF.)). In blau sind als intolerant identifizierte Wärmeübertrager gekennzeichnet, tolerante Wärmeübertrager sind mit einem grünen Punkt versehen. Innerhalb des blauen Balkes sind die identifizierten Ursachen der Intoleranz angegeben: \dot{m} = große Prozessmassenstromschwankung, ΔT = Simulationen mit Temperaturdifferenz kleiner 20 K, BC = auffällige Basisfallspezifikationen (geringes Massenstromverhältnis (<1) und/oder geringe Temperaturdifferenz (<20 K)). Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

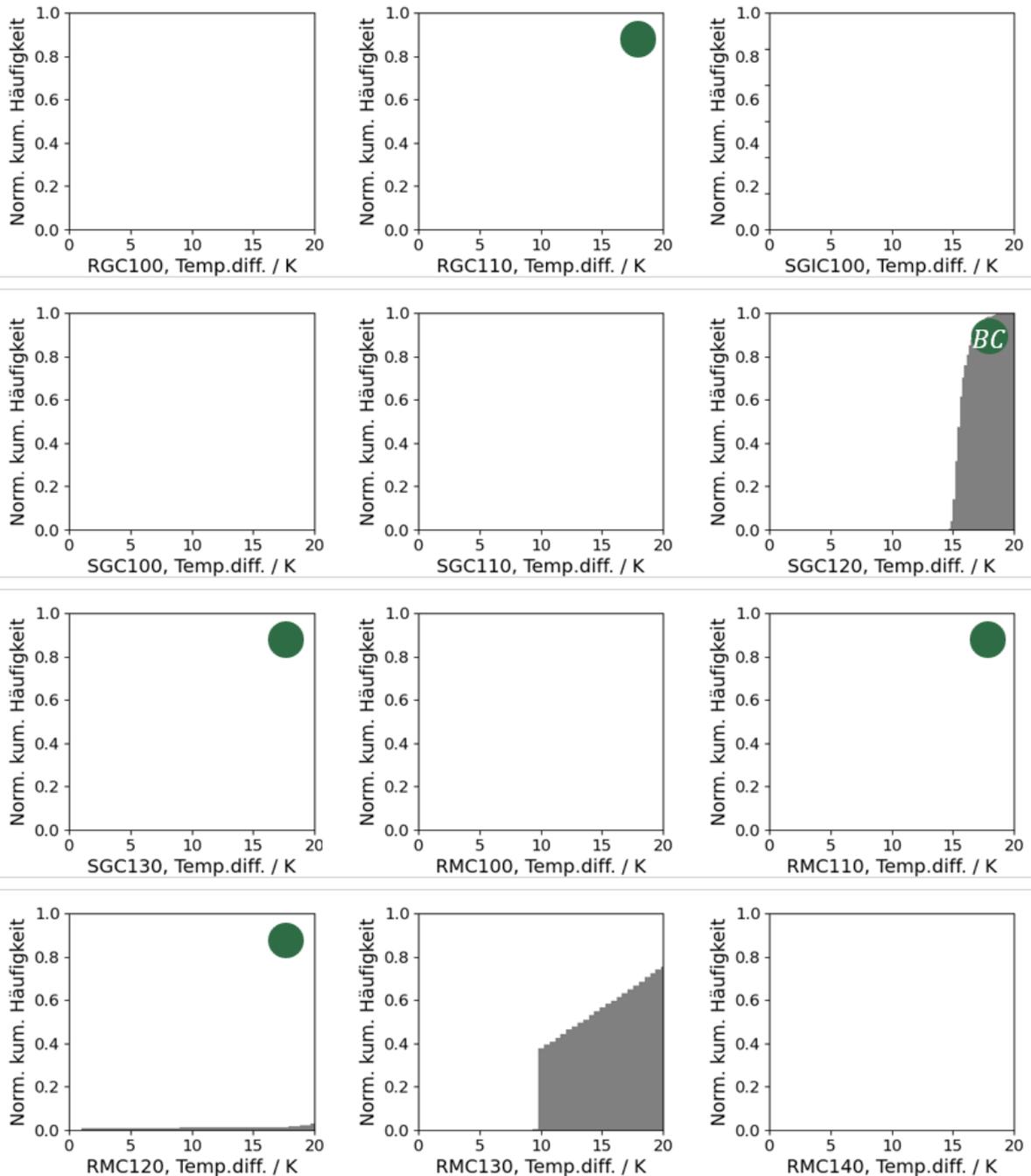


Abbildung 51: Prozessantwort der Temperaturdifferenzen (Temp.diff.) des Wärmeübertragernetzwerkes im Fall AV+MR (Anpassung der Vergasungsmittel und Massenstromregelung) und mit festgesetzten, überdimensioniert dargestellt als kumulative Verteilung. Tolerante Wärmeübertrager sind mit einem grünen Punkt versehen. Die Lokalisation der Wärmeübertrager kann Abbildung 28 und 29 entnommen werden.

6.5. Kernaussagen Kapitel 6

Erstellung der Rohstoffverteilung

Auf Basis einer Literaturrecherche wurde der Mittelwert und die Standardabweichung der Zusammensetzung des gemischten, europäischen Kunststoffabfalls ermittelt (Zusammensetzung in Tabelle 9). Repräsentiert wird die Zusammensetzung durch die Elemente C, H, O, N, S und Cl sowie durch den Asche- und Feuchtigkeitsgehalt. Mit Hilfe des Mittelwerts und der Standardabweichung wird anschließend für jede dieser acht Größen eine diskrete Verteilung mit 5000 Werten generiert, die zusammengenommen die Rohstoffverteilung (Abbildung 31) und das schwankende Eingangssignal für die Fließbildsimulation und Toleranzanalyse darstellen. Die Rohstoffverteilung geht aus den Annahmen einer linear unabhängigen sowie normal Verteilten Elementarzusammensetzung hervor.

Etablierung der Hochdurchsatz-Prozesssimulation

Um die 5000 Rohstoffzusammensetzungen der Rohstoffverteilungen automatisiert an ASPEN Plus® zu übergeben, wurde eine VBA-Routine etabliert. Weiterhin ist die Routine fähig, die Simulationen zu starten und nach erfolgreichem Lösen der Energie- und Massenbilanz die Ergebnisse jedes Stromes und jeder Prozesseinheit in einer Excel-Datei zu speichern. Das Speichern erfolgt so, dass jede Energie- und Massenbilanz eindeutig einer Rohstoffzusammensetzung zugeordnet werden kann. Gleichzeitig wurde auf diese Weise auch eine Wirtschaftlichkeitsrechnung für jede Zusammensetzung durchgeführt und die jeweiligen Fließbildsimulationen als individuelle ASPEN-Backupdatei gesichert. Der erhaltene Datensatz enthält für jede Rohstoffzusammensetzung, zusammen aus Wirtschaftlichkeitsrechnung sowie der Energie- und Massenbilanz, etwa 4500 Ausgabevariablen, die als Prozessantwort bezeichnet wird. Für die Generierung der rund 21 Mio. Datenpunkte wurde eine Rechenzeit von etwa sieben Tagen benötigt. Da das Eingangssignal über diskrete Verteilungen beschrieben wird, werden auch die Ausgabevariablen in dieser Form erhalten und als Histogramm visualisiert. Sie dienen als Basis für die Prozesstoleranzanalyse und die Entwicklung von Strategien zur Toleranzsteigerung.

Durchführen einer Prozesstoleranzanalyse

Mit der durch die Hochdurchsatz-Prozesssimulation erhaltene Prozessantwort, können mit Hilfe von Softwaretools (*GlueViz*) zur Analyse multidimensional-verknüpfter Daten Ursache-Wirkungsketten offengelegt werden. Diese erlauben die Identifikation von Prozessparametern, durch deren Anpassung die Toleranz des Prozesses gesteigert und ein definierter Betrieb trotz schwankender Rohstoffzusammensetzung ermöglicht wird. Die Identifikation toleranzsteigernder Design- und Regelparameter verläuft nach den folgenden Schritten:

1. Die Prozessantwort wird untersucht, um Effekte herauszufiltern, die außerhalb der definierten Anforderungen und Randbedingungen an den Prozess liegen. Dazu können im Histogramm einer Ausgabevariable die Bereiche, die den Anforderungen nicht gerecht werden markiert und einem Subset zugeordnet werden. Dieses Subset enthält nun alle Simulationen der gesamten Prozessantwort, die zu dem beobachteten Effekt führen. Beispielhaft wurde dies anhand Wärmeintegration und der Methanolproduktionsrate erläutert. Die Anforderungen waren wie Folgt: Bei der Wärmeintegration soll die Temperaturdifferenz der Wärmeübertrager zwischen heißer und kalter Seite größer als 20 K sein und für 90 % der Simulationen die Ziele der Wärmeintegration erfüllen. Außerdem soll sich die Methanolproduktionsrate um nicht mehr als 5 % gegenüber des Basisfalls verringern. Es wurde festgestellt, dass die Methanolproduktionsrate initial bei rund 30 % der Simulationen außerhalb des definierten Bereiches liegt. Im Wärmeübertragernetzwerk konnten sechs der insgesamt zwölf Wärmeübertrager als intolerant identifiziert werden, da bis zu 20 %

-
- der Simulationen Temperaturdifferenzen aufweisen, die unterhalb von 20 K liegen, womit die Wärmeintegration als nicht erfüllt gilt.
2. Das definierte Subset für eine Beobachtung bei einer Ausgabevariable dient als Startpunkt für die Offenlegung der Ursache-Wirkungskette. Ausgehend vom Ort der Ausgabevariable im Prozess wird die Prozessantwort rückwärts bis zur Eingangsvariable (Rohstoffzusammensetzung) durchlaufen. Dabei werden mögliche Parameter der einzelnen Prozessschritte, die zwischen Eingangs- und Ausgangsgröße liegen, auf ihren Einfluss zur Minimierung des beobachteten Effekts untersucht. Für die untersuchten Beispiele konnten der Rohstoffmassenstrom, die Betriebszusammensetzung sowie die Wärmeaustauschfläche als toleranzsteigernde Parameter identifiziert.
 3. Sind die geeigneten Parameter identifiziert, wird eine Strategie entwickelt, wie diese in Abhängigkeit des variablen Eingangssignal und zur Erfüllung der Anforderungen angepasst werden müssen. Für die untersuchten Beispiele wurden folgende Toleranzstrategien (in Form von Fließbildkonfigurationen) entwickelt und etabliert:
 - i) Über die Anpassung der Vergasungsmittel Wasser und Sauerstoff wurde sichergestellt, dass die Betriebszusammensetzung für alle Simulationen der Basisfallzusammensetzung (O:C=1,35, H:C=3,00 entspricht). Die Fließbildkonfiguration wird als „Adaption der Vergasungsmittel“ (AV) bezeichnet.
 - ii) In der Fließbildkonfiguration „Adaption der Vergasung und Massenstromregelung“ (AV+MR) wurde mit Hilfe einer Regelung der Rohstoffmassenstrom so angepasst, dass im Rohgasstrom konstante und dem Basisfall entsprechende Molenströme der Elemente C, H und O erhalten werden. Zudem sind die Wärmeaustauschflächen der Wärmeübertrager im Sinne einer Worst-Case-Optimierung individuell überdimensioniert worden, um den variablen Anforderungen gerecht zu werden.

Durch die entwickelten Strategien konnte die Anzahl an Simulationen, die außerhalb der vorgegebenen Anforderungen an die Methanolproduktion liegen auf 0,2 % reduziert werden. Die Zielvorgabe 90 % Wärmeintegrationsbedingungen zu erfüllen, wurde durch die Worst-Case-Optimierung erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die entwickelten Methoden der Hochdurchsatz-Prozesssimulation und Prozess-toleranzanalyse die Datengrundlage geschaffen werden kann, um mit der Offenlegung von Ursache-Wirkungs-Ketten toleranzsteigernde Parameter zu identifizieren und Toleranzstrategien zu etablieren, die einen gesamten Prozess inklusive Wärmeintegration erfolgreich auf variable Eingangsbedingungen auslegen und betreiben lassen.

7. Literaturverzeichnis

1. Circle Economy. *The circularity gap report 2023*; 2023.
2. Wiedenhofer D, Fishman T, Lauk C, Haas W, Krausmann F. Integrating Material Stock Dynamics Into Economy-Wide Material Flow Accounting: Concepts, Modelling, and Global Application for 1900–2050. *Ecological Economics* 2019;**156**:121–33.
3. VCI. *Daten und Fakten: Rohstoffbasis der Chemieindustrie*; 2020.
4. Stegmann P, Daioglou V, Londo M, van Vuuren DP, Junginger M. Plastic futures and their CO₂ emissions. *Nature* 2022;**612**(7939):272–6.
5. International Resource Panel, Stefan Brinzeu, Anu Ramaswami, Heinz Schandl, Meghan O'Brien, Rylie Pelton, et al. *Global Resources Outlook 2019: Natural Resources for the Future We Want*. New York: United Nations; 2020.
6. VCI. *Arguments and Positions Circular Economy*; 2020.
7. Stahel WR. Circular Economy. *Nature* 2016;**531**.
8. Edjabou ME, Boldrin A, Astrup TF. Compositional analysis of seasonal variation in Danish residual household waste. *Resources, Conservation and Recycling* 2018;**130**:70–9.
9. Denafas G, Ruzgas T, Martuzevičius D, Shmarin S, Hoffmann M, Mykhaylenko V, et al. Seasonal variation of municipal solid waste generation and composition in four East European cities. *Resources, Conservation and Recycling* 2014;**89**:22–30.
10. Treatment of Plastic Wastes Using Plasma Gasification Technology.
11. BUND. *Plastikatlas*; 2019.
12. Bucknall DG. Plastics as a materials system in a circular economy. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 2020;**378**(2176):20190268.
13. Vollmer I, Jenks MJF, Roelands MCP, White RJ, van Harmelen T, Wild P de, et al. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;**59**(36):15402–23.
14. PlasticsEurope. *The Circular Economy for Plastics: A European Overview*.
15. Eriksen MK, Damgaard A, Boldrin A, Astrup TF. Quality Assessment and Circularity Potential of Recovery Systems for Household Plastic Waste. *Journal of Industrial Ecology* 2019;**23**(1):156–68.
16. Commission E. A circular economy for plastics 2019.
17. Ellen MacArthur Foundation. *Towards the Circular Economy*; 2013.
18. Lieder M, Rashid A. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean Prod.* 2016;**115**:36–51.
19. Korhonen J, Honkasalo A, Seppälä J. Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics* 2018;**143**:37–46.
20. Winans K, Kendall A, Deng H. The history and current applications of the circular economy concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017;**68**:825–33.
21. Geissdoerfer M, Savaget P, Bocken NM, Hultink EJ. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *J. Clean Prod.* 2017;**143**:757–68.
22. Kalmykova Y, Sadagopan M, Rosado L. Circular economy – From review of theories and practices to development of implementation tools. *Resources, Conservation and Recycling* 2018;**135**:190–201.
23. Sikdar S. Circular economy: Is there anything new in this concept? *Clean Techn Environ Policy* 2019;**21**(6):1173–5.
24. Braungart M, McDonough W, Clinton B. *Intelligente Verschwendung: The Upcycle: auf dem Weg in eine neue Überflusgesellschaft*. München: oekom Verlag; 2013.

25. Braungart M, McDonough W. *Cradle to Cradle: Einfach intelligent produzieren*. 6th ed. München, Berlin, Zürich: Piper; 2020.
26. Kranert M. *Einführung in die Kreislaufwirtschaft*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2017.
27. RICHTLINIE 2008/98/EG über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien: *Abfallrahmenrichtlinie*; 2008.
28. European Commission. Den Kreislauf schließen – Ein Aktionsplan der EU für die Kreislaufwirtschaft: COM(2015) 614 2015.
29. Antoine Pinasseau, Benoit Zerger, Joze Roth, Michele Canova, Serge Roudier. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment.
30. *Leitfaden zur Anwendung der Abfallhierarchie nach § 6 Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) – Hierarchiestufen Recycling und sonstige Verwertung*; 2017.
31. Thomé-Kozmiensky E. *Abfallverbrennungsanlagen - Deutschland - 2014/2015*. Neuruppin: TK Verlag.
32. Thermische Verfahren zur rohstofflichen Verwertung kunststoffhaltiger Abfälle.
33. U. Richers. *Thermische Behandlung von Abfällen in Drehrohröfen: eine Darstellung anhand der Literatur*; 1995.
34. *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen: Kreislaufwirtschaftsgesetz*.
35. PlasticsEurope, EPRO. *Plastics - The Facts 2020*; 2020.
36. Braungart M, editor. *Die nächste industrielle Revolution: Die Cradle-to-Cradle-Community*. 3rd ed. Hamburg: Europäische Verl.-Anst; 2010.
37. Coelho PM, Corona B, Klooster R ten, Worrell E. Sustainability of reusable packaging—Current situation and trends. *Resources, Conservation & Recycling: X* 2020;**6**:100037.
38. Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion. *Thermodynamisches Verbrechen*.
39. Umweltbundesamt. *Chemisches Recycling*; 2020.
40. McKinsey & Company. The European recycling landscape—the quiet before the storm? 2020.
41. Ragaert K, Delva L, van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag* 2017;**69**:24–58.
42. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Manag* 2009;**29**(10):2625–43.
43. MEILO GmbH. Expertengespräch - Mechanisches Kunststoffrecycling. Gernsheim; 2020.
44. Larrain M, van Passel S, Thomassen G, van Gorp B, Nhu TT, Huysveld S, et al. Techno-economic assessment of mechanical recycling of challenging post-consumer plastic packaging waste. *Resources, Conservation and Recycling* 2021;**170**:105607.
45. Costas Velis, Maria Coronado, David Lerpiniere. *Circular economy: Closing the loops. ISWA Resource Management Task Force Report No.3*: University of Leeds; 2015.
46. Dvorak R, Kosior E, Moody L. *Development of NIR Detectable Black Plastic Packaging*; 2011.
47. González-González VA, Neira-Velázquez G, Angulo-Sánchez JL. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. *Polymer Degradation and Stability* 1998;**60**(1):33–42.
48. Pinheiro LA, Chinelatto MA, Canevarolo SV. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability* 2004;**86**(3):445–53.
49. Qian S, Igarashi T, Nitta K. Thermal degradation behavior of polypropylene in the melt state: molecular weight distribution changes and chain scission mechanism. *Polym. Bull.* 2011;**67**(8):1661–70.

50. La Mantia FP, Vinci M. Recycling poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 1994;**45**(1):121–5.
51. Su K-H, Lin J-H, Lin C-C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. *Journal of Materials Processing Technology* 2007;**192-193**:532–8.
52. Starlinger. *recoSTAR Produktlinie: recoSTAR PET: Lebensmittelkontakt*. Available at: <https://www.starlinger.com/de/recycling/recoSTAR-produktlinie/recoSTAR-pet-lebensmittelkontakt/> [accessed 01.2022].
53. Boll W, Hochgesand G, Higman C, Supp E, Kalteier P, Müller W-D, et al. Gas Production, 3. Gas Treating. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
54. Woidasky J, Moesslein J, Wendler P, Kirchenbauer D, Wacker D, Gao G, et al. Kunststoffidentifikation und -sortierung in der Circular Economy durch Fluoreszenzmarker. *Chemie Ingenieur Technik* 2020;**92**(4):441–51.
55. Grosso M, Motta A, Rigamonti L. Efficiency of energy recovery from waste incineration, in the light of the new Waste Framework Directive. *Waste Manag* 2010;**30**(7):1238–43.
56. Sherwood J. Closed-Loop Recycling of Polymers Using Solvents Remaking plastics for a circular economy. *Johnson Matthey Technology Review* 2020;**64**(1):4–15.
57. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation.
58. Ügdüler S, van Geem KM, Roosen M, Delbeke EIP, Meester S de. Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling. *Waste Manag* 2020;**104**:148–82.
59. Zhao Y-B, Lv X-D, Ni H-G. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere* 2018;**209**:707–20.
60. Vogt BD, Stokes KK, Kumar SK. Why is Recycling of Postconsumer Plastics so Challenging? *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021;**3**(9):4325–46.
61. Sherwood J. Closed-Loop Recycling of Polymers Using Solvents Remaking plastics for a circular economy. *Johnson Matthey Technology Review* 2020;**64**(1):4–15.
62. Zhao Y-B, Lv X-D, Ni H-G. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere* 2018;**209**:707–20.
63. Ügdüler S, van Geem KM, Roosen M, Delbeke EIP, Meester S de. Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling. *Waste Manag* 2020;**104**:148–82.
64. Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV. *Kunststoff-Recycling - CreaSolv® Prozess*.
65. European Commission. *Closing the loop: Grand opening of PolyStyreneLoop's recycling plant*.
66. Walker TW, Frelka N, Shen Z, Chew AK, Banick J, Grey S, et al. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. *Sci Adv* 2020;**6**(47).
67. Lange J-P. Sustainable development: efficiency and recycling in chemicals manufacturing. *Green Chem.* 2002;**4**(6):546–50.
68. Coates GW, Getzler YDYL. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. *Nat Rev Mater* 2020;**5**(7):501–16.
69. Ramesohl S. *Chemisches Kunststoffrecycling: Potenziale und Entwicklungsperspektiven* 2020.
70. Kumar S, Panda AK, Singh RK. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling* 2011;**55**(11):893–910.

-
71. Jeswani H, Krüger C, Russ M, Horlacher M, Antony F, Hann S, et al. Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery. *Sci Total Environ* 2021;**769**:144483.
 72. Al-Salem SM, Antelava A, Constantinou A, Manos G, Dutta A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J Environ Manage* 2017;**197**:177–98.
 73. Anuar Sharuddin SD, Abnisa F, Wan Daud WMA, Aroua MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 2016;**115**:308–26.
 74. Butler E, Devlin G, McDonnell K. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste Biomass Valor* 2011;**2**(3):227–55.
 75. Miandad R, Barakat MA, Aburiazaiza AS, Rehan M, Nizami AS. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection* 2016;**102**:822–38.
 76. KUMAGAI S, YOSHIOKA T. Feedstock Recycling via Waste Plastic Pyrolysis. *J. Jpn. Petrol. Inst.* 2016;**59**(6):243–53.
 77. Larrain M, van Passel S, Thomassen G, Kresovic U, Alderweireldt N, Moerman E, et al. Economic performance of pyrolysis of mixed plastic waste: Open-loop versus closed-loop recycling. *Journal of Cleaner Production* 2020;**270**:122442.
 78. Qureshi MS, Oasmaa A, Pihkola H, Deviatkin I, Tenhunen A, Mannila J, et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2020;**152**:104804.
 79. TNO Institute of Strategy, Technology and Policy. Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins).
 80. TNO Institute of Strategy, Technology and Policy. Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins).
 81. BASF. *Evaluation of pyrolysis with LCA: 3 case studies.*
 82. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010;**36**(1):103–29.
 83. Miandad R, Barakat MA, Rehan M, Aburiazaiza AS, Ismail IMI, Nizami AS. Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Manag* 2017;**69**:66–78.
 84. Jung S-H, Cho M-H, Kang B-S, Kim J-S. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology* 2010;**91**(3):277–84.
 85. Çit İ, Sınağ A, Yumak T, Uçar S, Mısırlıoğlu Z, Canel M. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polym. Bull.* 2010;**64**(8):817–34.
 86. Donaj PJ, Kaminsky W, Buzeto F, Yang W. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Manag* 2012;**32**(5):840–6.
 87. Influence of Gas-Phase Reactions on the Product Yields Obtained in the Pyrolysis of Polyethylene.
 88. Kaminsky W. Chemical recycling of plastics by fluidized bed pyrolysis. *Fuel Communications* 2021;**8**:100023.
 89. Kaminsky W, Zorriquetta I-JN. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007;**79**(1-2):368–74.
 90. Kim S-S, Kim S. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal* 2004;**98**(1-2):53–60.
 91. Bagri R, Williams PT. Fluidised-bed catalytic pyrolysis of polystyrene. *J. Inst. Energy* 2002;**75**(505):117–23.

92. Bockhorn H, Hornung A, Hornung U. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste.
93. López A, Marco I de, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology* 2011;**92**(2):253–60.
94. Marongiu A, Faravelli T, Bozzano G, Dente M, Ranzi E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003;**70**(2):519–53.
95. Kikuchi Y, Hirao M, Ookubo T, Sasaki A. Design of recycling system for poly(methyl methacrylate) (PMMA). Part 1: recycling scenario analysis. *Int J Life Cycle Assess* 2014;**19**(1):120–9.
96. Moens EKC, Smit K de, Marien YW, Trigilio AD, van Steenberge PHM, van Geem KM, et al. Progress in Reaction Mechanisms and Reactor Technologies for Thermochemical Recycling of Poly(methyl methacrylate). *Polymers (Basel)* 2020;**12**(8).
97. Çepeliogullar Ö, Pütün AE. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. *Energy Conversion and Management* 2013;**75**:263–70.
98. Hartulistiyoso E, Sigiro FA, Yulianto M. Temperature Distribution of the Plastics Pyrolysis Process to Produce Fuel at 450oC. *Procedia Environmental Sciences* 2015;**28**:234–41.
99. FakhrHoseini SM, Dastanian M. Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model. *Journal of Chemistry* 2013;**2013**:1–5.
100. Bockhorn H, Hornung A, Hornung U, Weichmann J. Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods. *Thermochimica Acta* 1999;**337**(1-2):97–110.
101. Kumar S, Singh RK. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Braz. J. Chem. Eng.* 2011;**28**(4):659–67.
102. Mastral F, Esperanza E, Garcı a P, Juste M. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2002;**63**(1):1–15.
103. VERFAHREN ZUR ENERGIEEFFIZIENTEN AUFBEREITUNG SEKUNDÄRER LAGERSTÄTTEN - European Patent Office - EP 2705117 B1.
104. Hofer W, Pirker S. *ReOil – the Completion in the Recycling of Post-Consumer Plastics*; 2020.
105. Woppowa L. Ressourcenschonende Kreislaufwirtschaft. *CITplus* 2020;**23**(1-2):18–9.
106. Pohjakallio M, Vuorinen T, Oasmaa A. Chemical routes for recycling—dissolving, catalytic, and thermochemical technologies. In: *Plastic Waste and Recycling*; Elsevier; 2020, p. 359–384.
107. Liu Y, Qian J, Wang J. Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Processing Technology* 2000.
108. Agilyx. *Recycle Polystyrene in Tigard*.
109. Tullo AH. *Plastic has a problem; is chemical recycling the solution?*; 2019.
110. Park K-B, Choi M-J, Chae D-Y, Jung J, Kim J-S. Separate two-step and continuous two-stage pyrolysis of a waste plastic mixture to produce a chlorine-depleted oil. *SSRN* 2021.
111. van der Drift A, Boerrigter H. *SYNTHESIS GAS FROM BIOMASS for fuels and chemicals*.
112. Scheirs J, Kaminsky W. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels*. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons; 2006.
113. Korobeinichev OP, Paletsky A, Gonchikzhapov MB, Glaznev RK, Gerasimov IE, Naganovsky YK, et al. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range. *Thermochimica Acta* 2019;**671**:17–25.

-
114. Smolders K, Baeyens J. Thermal degradation of PMMA in fluidised beds. *Waste Manag* 2004;**24**(8):849–57.
 115. Smolders K, Baeyens J. Thermal degradation of PMMA in fluidised beds. *Waste Manag* 2004;**24**(8):849–57.
 116. Martin Pohl PQ. Evaluation neuer Entwicklungen bei alternativen thermischen Abfallbehandlungsanlagen mit dem Schwerpunkt Verölungsverfahren.
 117. Haupts C. *Chemical Recycling for a sustainable future: RECENSO is BASF's partner in making new high-quality products on the basis of plastic waste.*
 118. Scheirs J, Kaminsky W. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels.* Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons; 2006.
 119. Murata K, Sato K, Sakata Y. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004;**71**(2):569–89.
 120. Miandad R, Rehan M, Barakat MA, Aburiazza AS, Khan H, Ismail IMI, et al. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries. *Front. Energy Res.* 2019;**7**.
 121. Lechleitner A, Schwabl D, Schubert T, Bauer M, Lehner M. Chemisches Recycling von gemischten Kunststoffabfällen als ergänzender Recyclingpfad zur Erhöhung der Recyclingquote. *Österr Wasser- und Abfallw* 2020;**72**(1-2):47–60.
 122. Westerhout RWJ, Waanders J, Kuipers JAM, van Swaaij WPM. Development of a Continuous Rotating Cone Reactor Pilot Plant for the Pyrolysis of Polyethene and Polypropene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;**37**(6):2316–22.
 123. López A, Marco I de, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Aranzabal A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011;**104**(3-4):211–9.
 124. Schlüter OF-K. *Die Synthese und Charakterisierung von geträgerten Palladiumkatalysatoren durch die chemische Gasphasenabscheidung von metallorganischen Verbindungen im Wirbelschichtreaktor.* Dissertation. Bochum.
 125. *2010_Book_EinführungInDieAbfallwirtschaft.*
 126. Collard F-X, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014;**38**:594–608.
 127. Lopez G, Artetxe M, Amutio M, Alvarez J, Bilbao J, Olazar M. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;**82**:576–96.
 128. Higman C, van der Burgt M. *Gasification.* 2nd ed. Burlington: Elsevier; 2008.
 129. Bosmans A, Vanderreydt I, Geysen D, Helsen L. The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review. *J. Clean Prod.* 2013;**55**:10–23.
 130. JOSHI MM, LEE S. Integrated Gasification Combined Cycle— A Review of IGCC Technology. *Energy Sources* 1996;**18**(5):537–68.
 131. Ryzhkov A, Bogatova T, Gordeev S. Technological solutions for an advanced IGCC plant. *Fuel* 2018;**214**:63–72.
 132. Giuffrida A, Romano MC, Lozza G. Efficiency enhancement in IGCC power plants with air-blown gasification and hot gas clean-up. *Energy* 2013;**53**:221–9.
 133. Antelava A, Jablonska N, Constantinou A, Manos G, Salaudeen SA, Dutta A, et al. Energy Potential of Plastic Waste Valorization: A Short Comparative Assessment of Pyrolysis versus Gasification. *Energy Fuels* 2021;**35**(5):3558–71.

-
134. Salaudeen SA, Arku P, Dutta A. Gasification of Plastic Solid Waste and Competitive Technologies. In: *Plastics to Energy*; Elsevier; 2019, p. 269–293.
 135. Abdelmalek FT. Process for Coal or Biomass Fuel Gasification by Carbon Dioxide Extracted from a Boiler Flue Gas Stream;(5.937.652); 1999.
 136. Hungsberg M, Dreiser C, Brand S, Wachsen O, Drochner A, Etzold BJ. Thermodynamic equilibrium investigation to operational capabilities and process tolerance of plasma gasification for various feedstock. *Chemical Engineering Science* 2022;**250**:117401.
 137. Han SW, Lee JJ, Tokmurzin D, Lee SH, Nam JY, Park SJ, et al. Gasification characteristics of waste plastics (SRF) in a bubbling fluidized bed: Effects of temperature and equivalence ratio. *Energy* 2022;**238**:121944.
 138. van Krevelen DW. *Coal science aspects of coal constitution*. Amsterdam u.a.: Elsevier Publishing Company; 1957.
 139. Quicker P. *Evaluation of Recent Developments Regarding Alternative Thermal Waste Treatment with a Focus on Depolymerisation Processes*.
 140. Levi PG, Cullen JM. Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products. *Environ Sci Technol* 2018;**52**(4):1725–34.
 141. VCI. *Chemiewirtschaft In Zahlen*; 2021.
 142. Platts McGRAW HILL FINANCIAL. *Global Petrochemical Prices September 2013 from Platts Petrochemical*; 2013.
 143. Arpe H-J, Weissermel K*-1. *Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH; 2007.
 144. Fulcrum Bioenergy. Available at: <https://www.fulcrum-bioenergy.com/plants-overview> [accessed April 2023].
 145. Enerkem. Available at: <https://enerkem.com/company/facilities-projects/> [accessed April 2023].
 146. Lotfi S. Technologies for Tar Removal from Biomass-Derived Syngas. *PPEJ* 2021;**5**(3):1–35.
 147. Ott J, Gronemann V, Pontzen F, Fiedler E, Grossmann G, Kersebohm DB, et al. *Methanol*; **16**:197.
 148. Löschau M, Karpf R. *Flue Gas Treatment – State of the Art*. Wien; 2015.
 149. Hiller H, Reimert R, Stöner H-M. Gas Production, 1. Introduction. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Chichester: Wiley; 2010, p. 598.
 150. Chaiwatanodom P, Vivanpatarakij S, Assabumrungrat S. Thermodynamic analysis of biomass gasification with CO₂ recycle for synthesis gas production. *Applied Energy* 2014;**114**:10–7.
 151. Sreejith CC, Haridasan N, Muraleedharan C, Arun P. Allothermal air–steam gasification of biomass with CO₂ (carbon dioxide) sorption: Performance prediction based on a chemical kinetic model. *Energy* 2014;**69**:399–408.
 152. Rasmussen NB, Aryal N. Syngas production using straw pellet gasification in fluidized bed allothermal reactor under different temperature conditions. *Fuel* 2020;**263**:116706.
 153. *Coal Gasification and Its Applications*; Elsevier; 2011.
 154. Barco-Burgos J, Carles-Bruno J, Eicker U, Saldana-Robles AL, Alcántar-Camarena V. Hydrogen-rich syngas production from palm kernel shells (PKS) biomass on a downdraft allothermal gasifier using steam as a gasifying agent. *Energy Conversion and Management* 2021;**245**:114592.
 155. Cheng G, Li Q, Qi F, Xiao B, Liu S, Hu Z, et al. Allothermal gasification of biomass using micron size biomass as external heat source. *Bioresour Technol* 2012;**107**:471–5.

-
156. Panopoulos KD, Fryda L, Karl J, Poulou S, Kakaras E. High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification. *Journal of Power Sources* 2006;**159**(1):586–94.
157. NETL. *Fixed (Moving) Bed Gasifiers*. Available at: <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/fmb> [accessed 01.2022].
158. Mondal P, Dang GS, Garg MO. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments. *Fuel Process. Technol.* 2011;**92**(8):1395–410.
159. Reimert R, Marschner F, Renner H-J, Boll W, Supp E, Brejc M, et al. Gas Production, 2. Processes. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Chichester: Wiley; 2010, p. 38.
160. Ruiz JA, Juárez MC, Morales MP, Muñoz P, Mendivil MA. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013;**18**:174–83.
161. Briesemeister LT. *Flugstromvergasung hydrothermal karbonisierter Biomasse mit Luft*; 2017.
162. NETL. *Entrained Flow Gasifiers*. Available at: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/entrainedflow> [accessed 01.2022].
163. Werther J. Fluidized-Bed Reactors. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
164. Molino A, Chianese S, Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry* 2016;**25**(1):10–25.
165. Pena PJ. *Bubbling fluidized beds: When to use this technology*. Johannesburg; 2011.
166. NETL. *Fluidized Bed Gasifiers*. Available at: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/fluidizedbed> [accessed 01.2022].
167. Langner E, Kaltenmorgen J, Heinze C, Ströhle J, Epple B. *Thermische Verwertung von Reststoffen in einem 0,5 MWth Hochtemperatur Winkler-Vergaser*; 2021.
168. Heinze C. *Konzeption einer Pilotanlage auf Grundlage einer technoökonomischen Bewertung von flexiblen Polygenerationsprozessketten*.
169. Toporov D, Abraham R. Gasification of low-rank coal in the High-Temperature Winkler (HTW) process. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 2015;**115**(7):589–97.
170. Fridman A. *Plasma Chemistry*: Cambridge University Press; 2008.
171. Hessel V, Cravotto G, Fitzpatrick P, Patil BS, Lang J, Bonrath W. Industrial applications of plasma, microwave and ultrasound techniques: Nitrogen-fixation and hydrogenation reactions. *Chem. Eng. Process.* 2013;**71**:19–30.
172. Boulos MI. Thermal plasma processing. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1991;**19**(6):1078–89.
173. Ruj B, Ghosh S. Technological aspects for thermal plasma treatment of municipal solid waste—A review. *Fuel Process. Technol.* 2014;**126**:298–308.
174. Smirnov BM. *Plasma processes and plasma kinetics: 586 worked out problems for science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
175. Meng F, Li X, Liang H, Wang G, Lu L, Liu J. Non-thermal plasma degradation of tar in gasification syngas. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2019;**145**:107656.
176. Saleem F, Harris J, Zhang K, Harvey A. Non-thermal plasma as a promising route for the removal of tar from the product gas of biomass gasification – A critical review. *Chemical Engineering Journal* 2020;**382**:122761.

177. Sasujit K, Homdoun N, Tippayawong N. Non-thermal plasma removal of naphthalene as tar model compound from biomass gasification. *Energy Reports* 2022;**8**:97–103.
178. Saleem F, Khoja AH, Umer J, Ahmad F, Abbas SZ, Zhang K, et al. Removal of benzene as a tar model compound from a gas mixture using non-thermal plasma dielectric barrier discharge reactor. *Journal of the Energy Institute* 2021;**96**:97–105.
179. Karatum O, Deshusses MA. A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor. *Chem. Eng. J.* 2016;**294**:308–15.
180. Mustafa MF, Fu X, Liu Y, Abbas Y, Wang H, Lu W. Volatile organic compounds (VOCs) removal in non-thermal plasma double dielectric barrier discharge reactor. *J Hazard Mater* 2018;**347**:317–24.
181. Oda T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air. *J. Electrostat.* 2003;**57**(3-4):293–311.
182. Kwon S, Im S. Feasibility of non-thermal plasma gasification for a waste-to-energy power plant. *Energy Conversion and Management* 2022;**251**:114978.
183. Du C, Wu J, Ma D, Liu Y, Qiu P, Qiu R, et al. Gasification of corn cob using non-thermal arc plasma. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;**40**(37):12634–49.
184. Pang Y, Hammer T, Müller D, Karl J. Investigation on the influence of non-thermal plasma on reaction degree of wood gasification in a drop tube reactor. *Fuel* 2019;**253**:95–105.
185. Pyrogenesis. Available at: <https://www.pyrogenesis.com/products-services/plasma-torches/apt/> [accessed April 2023].
186. Jema Power. Available at: <https://www.jema-power.com/technology/plasma/> [accessed April 2023].
187. Patil BS, Wang Q, Hessel V, Lang J. Plasma N₂-fixation: 1900–2014. *Catal. Today* 2015;**256**:49–66.
188. Murphy AB. Thermal plasmas in gas mixtures.
189. PlasmaAir. Technisches-Blatt-Plasma.
190. Minutillo M, Perna A, Di Bona D. Modelling and performance analysis of an integrated plasma gasification combined cycle (IPGCC) power plant. *Energy Conversion and Management* 2009;**50**(11):2837–42.
191. Lang J, Kling R, Brachhold H, Müller R, Pross G. Plasma Reactions. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000, p. 1–22.
192. Materazzi M, Taylor R. The GoGreenGas case in the UK. In: Materazzi M, Foscolo PU, editors. *Substitute natural gas from waste: Technical assessment and industrial applications of biochemical and thermochemical processes*. London, San Diego, Calif., Cambridge, Mass., Oxford: Academic Press an imprint of Elsevier; 2019, p. 475–495.
193. Materazzi M, Lettieri P, Mazzei L, Taylor R, Chapman C. Reforming of tars and organic sulphur compounds in a plasma-assisted process for waste gasification. *Fuel Processing Technology* 2015;**137**:259–68.
194. Materazzi M, Lettieri P, Mazzei L, Taylor R, Chapman C. Thermodynamic modelling and evaluation of a two-stage thermal process for waste gasification. *Fuel* 2013;**108**:356–69.
195. Materazzi M, Lettieri P, Mazzei L, Taylor R, Chapman C. Tar evolution in a two stage fluid bed–plasma gasification process for waste valorization. *Fuel Processing Technology* 2014;**128**:146–57.
196. Materazzi M, Lettieri P, Taylor R, Chapman C. Performance analysis of RDF gasification in a two stage fluidized bed-plasma process. *Waste Manag* 2016;**47**(Pt B):256–66.

-
197. Materazzi M, Taylor R, Cozens P, Manson-Whitton C. Production of BioSNG from waste derived syngas: Pilot plant operation and preliminary assessment. *Waste Management* 2018;**79**:752–62.
 198. Materazzi M, Lettieri P, Mazzei L, Taylor R, Chapman C. Fate and behavior of inorganic constituents of RDF in a two stage fluid bed-plasma gasification plant. *Fuel* 2015;**150**:473–85.
 199. Caroline Ducharme NT. Analysis of Thermal Plasma-Assisted Waste-to-Energy Processes.
 200. Singh P, Singh RP, Srivastava V, editors. *Contemporary Environmental Issues and Challenges in Era of Climate Change*: Springer; 2020.
 201. Murphy AB, McAllister T. Modeling of the physics and chemistry of thermal plasma waste destruction. *Physics of Plasmas* 2001;**8**(5):2565–71.
 202. Gleizes A, Gonzalez JJ, Freton P. Thermal plasma modelling. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005;**38**(9):R153-R183.
 203. Heberlein J, Murphy AB. Thermal plasma waste treatment. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008;**41**(5):53001.
 204. Cao Y, Li B, Wang Q, Zhang Z, Han X. Simulation of Arc Plasma Gasification Based on Experimental Conditions. *E3S Web Conf.* 2020;**194**:5029.
 205. Mazzoni L, Ahmed R, Janajreh I. Plasma Gasification of Two Waste Streams: Municipal Solid Waste and Hazardous Waste from the Oil and Gas Industry. *Energy Procedia* 2017;**105**:4159–66.
 206. Mountouris A, Voutsas E, Tassios D. Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis. *Energy Conversion and Management* 2006;**47**(13-14):1723–37.
 207. Favas J, Monteiro E, Rouboa A. Hydrogen production using plasma gasification with steam injection. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;**42**(16):10997–1005.
 208. Janajreh I, Raza SS, Valmundsson AS. Plasma gasification process: Modeling, simulation and comparison with conventional air gasification. *Energy Conv. Manag.* 2013;**65**:801–9.
 209. Khuriati A, Purwanto P, Setiyo Huboyo H, Suryono S, Bawono Putro A. Application of aspen plus for municipal solid waste plasma gasification simulation: case study of Jatibarang Landfill in Semarang Indonesia. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018;**1025**:12006.
 210. Lombardi L, Carnevale E, Corti A. Analysis of energy recovery potential using innovative technologies of waste gasification. *Waste Manag* 2012;**32**(4):640–52.
 211. Montiel-Bohórquez ND, Saldarriaga-Loaiza JD, Pérez JF. A Techno-Economic Assessment of Syngas Production by Plasma Gasification of Municipal Solid Waste as a Substitute Gaseous Fuel. *Journal of Energy Resources Technology* 2021;**143**(9).
 212. Peng W, Chen H, Liu J, Zhao X, Xu G. Techno-economic assessment of a conceptual waste-to-energy CHP system combining plasma gasification, SOFC, gas turbine and supercritical CO₂ cycle. *Energy Conversion and Management* 2021;**245**:114622.
 213. Qi H, Cui P, Liu Z, Xu Z, Yao D, Wang Y, et al. Conceptual design and comprehensive analysis for novel municipal sludge gasification-based hydrogen production via plasma gasifier. *Energy Conversion and Management* 2021;**245**:114635.
 214. Tavares R, Ramos A, Rouboa A. A theoretical study on municipal solid waste plasma gasification. *Waste Manag* 2019;**90**:37–45.
 215. Valmundsson AS, Janajreh I. Plasma Gasification Process Modeling and Energy Recovery From Solid Waste. In: *ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability, Parts A, B, and C*: ASMEDC; 2011, p. 361–368.
 216. Freund H, Maußner J, Kaiser M, Xie M. Process intensification by model-based design of tailor-made reactors. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2019;**26**:46–57.

-
217. Ozdinc Carpinlioglu M, Sanlisoy A. Performance assessment of plasma gasification for waste to energy conversion: A methodology for thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;**43**(25):11493–504.
 218. Perna A, Minutillo M, Lubrano Lavadera A, Jannelli E. Combining plasma gasification and solid oxide cell technologies in advanced power plants for waste to energy and electric energy storage applications. *Waste Manag* 2018;**73**:424–38.
 219. Blum C, Bunke D, Hungsberg M, Roelofs E, Joas A, Joas R, et al. The concept of sustainable chemistry: Key drivers for the transition towards sustainable development. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2017;**5**:94–104.
 220. Abdoulmoumine N, Adhikari S, Kulkarni A, Chattanathan S. A review on biomass gasification syngas cleanup. *Appl. Energy* 2015;**155**:294–307.
 221. Woolcock PJ, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* 2013;**52**:54–84.
 222. Prabhansu, Karmakar MK, Chandra P, Chatterjee PK. A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015;**3**(2):689–702.
 223. Field RP, Brasington R. Baseline Flowsheet Model for IGCC with Carbon Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;**50**(19):11306–12.
 224. *PRES 2010: 13th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction ; [joint event ; 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2010 ; 7th European Congress of Chemical Engineering, ECCE-7] ; 28 Aug. - 1 Sept. 2010, Prague, Czech Republic.* Milano: AIDIC Servizi S.r.l; 2010.
 225. Schoen H. Handbook of Purified Gases 2015.
 226. Li K, Leigh W, Feron P, Yu H, Tade M. Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. *Applied Energy* 2016;**165**:648–59.
 227. Mohammed IY, Samah M, Sabina G, Mohamed A. Comparison of SelexolTM and Rectisol[®] Technologies in an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Plant for Clean Energy Production. *IJER* 2014;**3**(12):742–4.
 228. Husebye J, Brunsvold AL, Roussanaly S, Zhang X. Techno Economic Evaluation of Amine based CO₂ Capture: Impact of CO₂ Concentration and Steam Supply. *Energy Procedia* 2012;**23**:381–90.
 229. Tijmensen M. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 2002;**23**(2):129–52.
 230. Linde Engineering. *RECTISOL[®] wash*. Available at: https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_processing/rectisol_wash/index.html; 2022.
 231. UOP. *UOP SelexolTM Technology for Acid Gas Removal*. Available at: <https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Selexol-Technology-for-Acid-Gas-Removal-tech-presentation.pdf>; 2009.
 232. Yang S, Qian Y, Yang S. Development of a Full CO₂ Capture Process Based on the Rectisol Wash Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016;**55**(21):6186–93.
 233. Roussanaly S, Fu C, Voldsund M, Anantharaman R, Spinelli M, Romano M. Techno-economic Analysis of MEA CO₂ Capture from a Cement Kiln – Impact of Steam Supply Scenario. *Energy Procedia* 2017;**114**:6229–39.
 234. Kiss AA, Pragt JJ, Vos HJ, Bargeman G, Groot MT de. Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal* 2016;**284**:260–9.

235. Bolhàr-Nordenkamp M, Friedl A, Koss U, Tork T. Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2004;**43**(6):701–15.
236. Gatti M., Marechal F., Martelli E., Consonni S. Thermodynamic analysis, energy integration and flowsheet improvement of a methanol absorption acid gas removal process. *Chemical Engineering Transactions* 2013;**35**:211–6.
237. Pacheco J, Valdivia-Barrientos R, Pacheco M, Montoya Ponce de Leon JJ, Salazar-Torres JA. Warm Plasma Torch for Hydrocarbon Reforming. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2018;**46**(7):2413–9.
238. Gatti M, Martelli E, Maréchal F, Consonni S. Multi-objective Optimization of a Rectisol® Process. In: *24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*; Elsevier; 2014, p. 1249–1254.
239. Chiche D, Diverchy C, Lucquin A-C, Porcheron F, Defoort F. Synthesis Gas Purification. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 2013;**68**(4):707–23.
240. HAMELINCK C, FAAIJ A, DENUIL H, Boerrigter H. Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy* 2004;**29**(11):1743–71.
241. Chen L, Jiang Q, Song Z, Posarac D. Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor. *Chem. Eng. Technol.* 2011;**34**(5):817–22.
242. Mäyrä O, Leiviskä K. Modeling in Methanol Synthesis. In: *Methanol*; Elsevier; 2018, p. 475–492.
243. Bussche, K. M. V., et al. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst.
244. Graaf GH, Scholtens H, Stamhuis EJ, Beenackers AA. Intra-Particle Diffusion Limitations in Low-Pressure Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Science* 1990;**45**(4):773–83.
245. Graaf GH, Stamhuis EJ, Beenackers AA. Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Science* 1988;**43**(12):3185–95.
246. Graaf GH, Sijtsema PJ, Stamhuis EJ, Joosten GE. Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Science* 1986;**41**(11):2883–90.
247. Bozzano G, Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science* 2016;**56**:71–105.
248. Linnhoff B, Hindmarsh E. The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks. *Chemical Engineering Science* 1983;**38**(5):745–63.
249. Linnhoff B, Flower JR. Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks. *AIChE J* 1978;**24**(4):633–42.
250. Heck L, Poth N, Soni V. Pinch Technology. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
251. Vogel H. *Verfahrensentwicklung: Von der ersten Idee zur chemischen Produktionsanlage*. Weinheim: Wiley-VCH; 2007.
252. Blass E. *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse*. 2nd ed.: Springer; 1997.
253. Shah RK, Mueller AC. Heat Exchange. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
254. Hamelinck CN, Faaij AP. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *Journal of Power Sources* 2002;**111**(1):1–22.
255. Helmus FP. *Anlagenplanung: Von der Anfrage bis zur Abnahme*. Hoboken: Wiley-VCH; 2009.
256. Peters MS, Timmerhaus KD, West RE. *Plant design and economics for chemical engineers*. 5th ed. Boston: McGraw-Hill; 2004.

257. Towler GP, Sinnott RK. *Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design*. 2nd ed. Amsterdam, London: Butterworth-Heinemann; 2013.
258. Saboo AK, Morari M. Design of resilient processing plants - I: Process Design under Consideration of Dynamic Aspects. *Chemical Engineering Science* 1982;**37**(2):245–58.
259. Areeprasert C, Asingsamanunt J, Srisawat S, Kaharn J, Inseemeeasak B, Phasee P, et al. Municipal Plastic Waste Composition Study at Transfer Station of Bangkok and Possibility of its Energy Recovery by Pyrolysis. *Energy Procedia* 2017;**107**:222–6.
260. Bruns B, Herrmann F, Polyakova M, Grünewald M, Riese J. A systematic approach to define flexibility in chemical engineering. *Jnl Adv Manuf & Process* 2020;**2**(4).
261. Marselle DF, Morari M, Rudd DF. Design of Resilient Processing Plants - II: Design and Control of Energy Management Systems. *Chemical Engineering Science* 1982;**37**(2):259–70.
262. Grossmann IE, Morari M. Operability, resiliency and Flexibility - Process Design Objectives for a Changing World. *Proceedings of the second International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design* 1984:931-1024.
263. Morari M. FLEXIBILITY AND RESILIENCY OF PROCESS SYSTEMS. *Computers & Chemical Engineering* 1983.
264. Morari M, Grimm W, Oglesby MJ, Prosser ID. Design of Resilient Processing Plants - VII: Design of Energy Management System for Unstable Reactors - New Insights. *Chemical Engineering Science* 1985;**40**(2):187–98.
265. Holt BR, Morari M. Design of Resilient Processing Plants - V: The Effect of Deadtime on Dynamic Resilience. *Chemical Engineering Science* 1985;**40**(7):1229–37.
266. Holt BR, Morari M. Design of Resilient Processing Plants - VI: The Effect of Right-Half-Plane Zeros on Dynamic Resilience. *Chemical Engineering Science* 1985;**40**(1):59–74.
267. Skogestad S, Morari M. Design of Resilient Processing Plants - IX: Effect of Model Uncertainty on Dynamic Resilience. *Chemical Engineering Science* 1987;**42**(7):1765–80.
268. Saboo AK, Morari M. Design of Resilient Processing Plants - IV: Some New Results on Heat Exchanger Network Synthesis. *Chemical Engineering Science* 1984;**39**(3):579–92.
269. Swaney RE, Grossmann IE. An index for operational flexibility in chemical process design. Part I: Formulation and theory. *AICHE J.* 1985;**31**(4):621-360.
270. Swaney RE, Grossmann IE. An Index for Operational Flexibility in Chemical Process Design: Part II: Computational algorithms. *AICHE J* 1985;**31**(4):631–41.
271. Saboo AK, Morari M, Woodcock DC. Design of Resilient Processing Plants - VIII: A Resilience Index for Heat Exchanger Networks. *Chemical Engineering Science* 1985;**40**(8):1553–65.
272. Norton LC, Grossmann IE. Strategic planning model for complete process flexibility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994;**33**(1):69–76.
273. Fichtner G, Reinhart H-J, Rippin D. The design of flexible chemical plants by the application of interval mathematics. *Computers & Chemical Engineering* 1990;**14**(11):1311–6.
274. Gruhn G, Fichtner G. Untersuchungen der Flexibilität verfahrenstechnischer Systeme. *Chemische Technik (Berlin, DDR, 1949)* 1988;**40**(12):505–12.
275. Seifert T, Lesniak A-K, Sievers S, Schembecker G, Bramsiepe C. Capacity Flexibility of Chemical Plants. *Chem. Eng. Technol.* 2014;**37**(2):332–42.
276. Rauch J. *Mehrproduktanlagen*. Weinheim: Wiley-VCH; 1998.
277. Maußner J, Dreiser C, Wachsen O, Freund H. Systematic model - based design of tolerant chemical reactors. *Jnl Adv Manuf & Process* 2019;**1**(3).

278. Riese J, Grünewald M. Challenges and Opportunities to Enhance Flexibility in Design and Operation of Chemical Processes. *Chemie Ingenieur Technik* 2020;**92**(12):1887–97.
279. Matthischke S, Roensch S, Güttel R. Start-up Time and Load Range for the Methanation of Carbon Dioxide in a Fixed-Bed Recycle Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018;**57**(18):6391–400.
280. Kamm B, Gruber PR, Kamm M. Biorefineries-Industrial Processes and Products. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Chichester: Wiley; 2010, p. 1–38.
281. Mitsos A, Aspiron N, Floudas CA, Bortz M, Baldea M, Bonvin D, et al. Challenges in process optimization for new feedstocks and energy sources. *Computers & Chemical Engineering* 2018;**113**:209–21.
282. Alexandri M, Venus J. Feedstock flexibility in sustainable chemistry: Bridging sectors still not sufficiently familiar with each other – Showcases of ongoing and emerging initiatives. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2017;**8**:24–9.
283. Karin van Kranenburg, Chrysa Sofra, Dirk Verdoes, Martijn de Graaff. Small-Scale Flexible Plants - Towards a More Agile and Competitive EU Chemical Industry.
284. Sabine Flamme, Jörg Hanewinkel, Peter Quicker, Dr. Kathrin Weber. *Energieerzeugung aus Abfällen Stand und Potenziale in Deutschland bis 2030*; 2018.
285. Watkins P, McKendry P. Assessment of waste derived gases as a renewable energy source – Part 1. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2015;**10**:102–13.
286. TNO Biobased and Circular Technologies. *Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar*. Available at: <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis> [accessed April 2023].
287. Watkins P, McKendry P. Assessment of waste derived gases as a renewable energy source – Part 2. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2015;**10**:114–24.
288. Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manag* 2012;**32**(4):625–39.
289. Mastellone ML, Zaccariello L, Arena U. Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor. *Fuel* 2010;**89**(10):2991–3000.
290. Wuppertal Institut. *Technologien fuer die Energiewende Technologiebericht Band 1*; 2018.
291. Wuppertal Institut. *Technologien fuer die Energiewende Technologiebericht Band 2*; 2018.
292. *Methanol*: Elsevier; 2018.
293. Fabry F, Rehmet C, Rohani V, Fulcheri L. Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review. *Waste Biomass Valorization* 2013;**4**(3):421–39.
294. Angelidaki I, Treu L, Tsapekos P, Luo G, Campanaro S, Wenzel H, et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnol Adv* 2018;**36**(2):452–66.
295. Scano EA, Asquer C, Pistis A, Ortu L, Demontis V, Cocco D. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Conversion and Management* 2014;**77**:22–30.
296. Raboni M, Urbini G. Production and use of biogas in Europe: a survey of current status and perspectives. *Rev. ambiente água* 2014;**9**(2).
297. Daza YA, Kuhn JN. CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *RSC Adv.* 2016;**6**(55):49675–91.
298. Szabo G, Fazekas I, Szabo S, Szabo G, Buday T, Paladi M, et al. THE CARBON FOOTPRINT OF A BIOGAS POWER PLANT. *Environ. Eng. Manag. J.* 2014;**13**(11):2867–74.

299. Asam Z-Z, Poulsen TG, Nizami A-S, Rafique R, Kiely G, Murphy JD. How can we improve biomethane production per unit of feedstock in biogas plants? *Applied Energy* 2011;**88**(6):2013–8.
300. Dogru M, Howarth CR, Akay G, Keskinler B, Malik AA. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. *Energy* 2002;**27**:415–27.
301. Simone M, Barontini F, Nicoletta C, Tognotti L. Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier. *Bioresour Technol* 2012;**116**:403–12.
302. Galindo AL, Lora ES, Andrade RV, Giraldo SY, Jaén RL, Cobas VM. Biomass gasification in a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality. *Biomass and Bioenergy* 2014;**61**:236–44.
303. Olgun H, Ozdogan S, Yinesor G. Results with a bench scale downdraft biomass gasifier for agricultural and forestry residues. *Biomass and Bioenergy* 2011;**35**(1):572–80.
304. van Huynh C, Kong S-C. Performance characteristics of a pilot-scale biomass gasifier using oxygen-enriched air and steam. *Fuel* 2013;**103**:987–96.
305. Kim YD, Yang CW, Kim BJ, Kim KS, Lee JW, Moon JH, et al. Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier. *Applied Energy* 2013;**112**:414–20.
306. Agon N, Hrabovský M, Chumak O, Hlína M, Kopecký V, Masláni A, et al. Plasma gasification of refuse derived fuel in a single-stage system using different gasifying agents. *Waste Manag* 2016;**47**(Pt B):246–55.
307. Balgaranova J. Plasma chemical gasification of sewage sludge. *Waste Manage. Res.* 2003;**21**:38–41.
308. Messerle VE, Ustimenko AB, Lavrichshev OA. Comparative study of coal plasma gasification: Simulation and experiment. *Fuel* 2016;**164**:172–9.
309. Messerle VE, Mosse AL, Ustimenko AB. Plasma gasification of carbonaceous wastes: thermodynamic analysis and experiment. *Thermophys. Aeromechanics* 2016;**23**(4):613–20.
310. Haydary J. *Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys applications*. Hoboken, NJ: AICHE Wiley; 2019.
311. Manuel A. Pacheco and Gary T. Rochelle*. Rate-Based Modeling of Reactive Absorption of CO₂ and H₂S into Aqueous Methyldiethanolamine.
312. Anantharaman R, Bolland O, Booth N, van Dorst E, Ekstrom C, Sanchez Fernandes E, et al. *Carbon-free Electricity by SEWGS: European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies*.
313. Nowak T. *TU Darmstadt, Fachbereich Chemie. Dissertationsschrift in Arbeit*.
314. Mores P, Rodríguez N, Scenna N, Mussati S. CO₂ capture in power plants: Minimization of the investment and operating cost of the post-combustion process using MEA aqueous solution. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012;**10**:148–63.
315. Ryan E. Katofsky. *The production of Fluid Fuels from Biomass*. Princeton; 1993.
316. Faaij A. *Gasification of Biomass Wastes and Residues for Electricity* 1997.
317. Abu-Zahra MR, Niederer JP, Feron PH, Versteeg GF. CO₂ capture from power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007;**1**(2):135–42.
318. G.D. Ulrich & P.T. Vasudevan. *How to Estimate Utility Costs*.
319. GaBi. *LCA Datenbankeintrag "european plastic waste"*.
320. Aguado J. *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. 1st ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 1999.
321. Yang N, Damgaard A, Scheutz C, Shao L-M, He P-J. A comparison of chemical MSW compositional data between China and Denmark. *J Environ Sci (China)* 2018;**74**:1–10.
322. Dahlbo H, Poliakova V, Mylläri V, Sahimaa O, Anderson R. Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Manag* 2018;**71**:52–61.

-
323. Bonifazi G, Di Maio F, Potenza F, Serranti S. FT-IR Analysis and Hyperspectral Imaging Applied to Postconsumer Plastics Packaging Characterization and Sorting. *IEEE Sensors J.* 2016;**16**(10):3428–34.
 324. López A, Marco I de, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Torres A. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Manag* 2011;**31**(9-10):1973–83.
 325. Biron M. *Thermosets and composites: Technical information for plastics users*. Oxford, New York: Elsevier; 2004.
 326. Zhou H, Meng A, Long Y, Li Q, Zhang Y. An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China: Physical, chemical composition and heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;**36**:107–22.
 327. Othman N. Determination of Physical and Chemical Characteristics of Electronic Plastic Waste (Ep-Waste) Resin Using Proximate and Ultimate Analysis Method. *ICCBT2008* 2008.
 328. Hungsberg M. VBA-Routine for the Automation of High-Troughput Process Simulation: Technical University of Darmstadt; 2023. Available at: <https://tudatalib.ulb.tu-darmstadt.de/handle/tudatalib/3823>.
 329. Ponce-Ortega JM, Hernández-Pérez LG. *Optimization of process flowsheets through metaheuristic techniques*. Cham: Springer; 2019.
 330. Aspen Technology, Inc. *Aspen Plus: Aspen Plus User Guide*. Version 10.2; 2000.

8. Anhang

8.1. Stoffstromtabellen und ASPEN Plus Fließbild

Tabelle 15: Stoffströme des Fließbildes im Basisfall. Die Ströme sind in alphabetischer Reihenfolge geordnet und erstrecken sich über die nächsten zehn Seiten.

Stream Name	Units	AGR1OUT	AGR2OUT	ASOUT	CLEANGAS	CO2CAPT	CO2IN	CO2OFF	CONV
From		AGRHS	AGRCO2	AMINESCR	ZNOBED	AGRCO2	CARBCYCL	CARBCYCL	SPLIT
To		AGRCO2	ZNOBED		SPLIT	CARBCYCL	M100		
Temperature	K	313,00	313,00	490,37	313,00	313,00		313,00	313,00
Pressure	bar	1,00	1,00	29,00	1,00	1,00		1,00	1,00
Mass Flows	kg/hr	34223,57	22260,07	30000,00	22260,04	11963,50		11963,50	22260,04
H2	kg/hr	2712,90	2712,90	0,00	2712,90	0,00		0,00	2712,90
CO	kg/hr	18317,77	18317,77	0,00	18317,77	0,00		0,00	18317,77
CO2	kg/hr	12084,14	120,84	0,00	120,84	11963,30		11963,30	120,84
H2O	kg/hr	974,31	974,31	30000,00	974,31	0,00		0,00	974,31
CH4	kg/hr	0,25	0,25	0,00	0,25	0,00		0,00	0,25
C	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
CL2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
S	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
N2	kg/hr	133,94	133,94	0,00	133,94	0,00		0,00	133,94
WASTE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
H2S	kg/hr	0,17	0,00	0,00	0,00	0,17		0,17	0,00
COS	kg/hr	0,08	0,05	0,00	0,02	0,03		0,03	0,02
ASH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Mass Fractions									
H2		0,08	0,12	0,00	0,12	0,00		0,00	0,12
CO		0,54	0,82	0,00	0,82	0,00		0,00	0,82
CO2		0,35	0,01	0,00	0,01	1,00		1,00	0,01
H2O		0,03	0,04	1,00	0,04	0,00		0,00	0,04
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
C		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
O2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
N2		0,00	0,01	0,00	0,01	0,00		0,00	0,01
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
ASH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	60718,63	53644,35	35,53	53644,34	7074,28	0,00	7074,28	53644,34
Phase		Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase		Vapor Phase	Vapor Phase

Mole Flows	kmol/hr	2333,19	2061,35	1665,25	2061,35	271,84	0,00	271,84	2061,35
H2	kmol/hr	1345,76	1345,76	0,00	1345,76	0,00	0,00	0,00	1345,76
CO	kmol/hr	653,96	653,96	0,00	653,96	0,00	0,00	0,00	653,96
CO2	kmol/hr	274,58	2,75	0,00	2,75	271,83	0,00	271,83	2,75
H2O	kmol/hr	54,08	54,08	1665,25	54,08	0,00	0,00	0,00	54,08
CH4	kmol/hr	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
C	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kmol/hr	4,78	4,78	0,00	4,78	0,00	0,00	0,00	4,78
H2S	kmol/hr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
COS	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Mole Fractions

H2	0,58	0,65	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,65
CO	0,28	0,32	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,32
CO2	0,12	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
H2O	0,02	0,03	1,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Stream Name	Units	ELEMENTS	FEED	FRSGC100	FRSGC110	GACO2	GAH2O	GAH2OHOT	GAO2
From		DECOMPO		SGC100	SGC110				
To		M100	DECOMPO	SGCCOMB	SGCCOMB	M100		M100	M100
Temperature	K	1400,00	293,15	607,83	520,56	293,15	293,15	372,76	293,15
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mass Flows	kg/hr	18300,00	18300,00	30141,62	4221,12	0,00	7194,21	7194,21	9891,54
H2	kg/hr	1719,50	0,00	2379,65	333,25	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	kg/hr	0,00	0,00	16067,62	2250,16	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	0,00	0,00	10706,79	1499,41	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/hr	2606,50	0,00	854,63	119,68	0,00	7194,21	7194,21	0,00
CH4	kg/hr	0,00	0,00	0,22	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
C	kg/hr	11186,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	1520,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9891,54
CL2	kg/hr	146,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kg/hr	16,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

N2	kg/hr	133,94	0,00	117,49	16,45	0,00	0,00	0,00	0,00
WASTE	kg/hr	0,00	18300,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kg/hr	0,00	0,00	15,13	2,12	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	kg/hr	0,00	0,00	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
ASH	kg/hr	970,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions									
H2		0,09	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
CO		0,00	0,00	0,53	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2		0,00	0,00	0,36	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O		0,14	0,00	0,03	0,03	0,00	1,00	1,00	0,00
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
CL2		0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,01	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASH		0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	122520,71	21,70	103605,05	12422,14	0,00	7,20	4031,49	7534,38
Phase			Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase		Vapor Phase
Mole Flows	kmol/hr	1983,87	0,00	2049,45	287,01	0,00	399,34	399,34	309,12
H2	kmol/hr	852,98	0,00	1180,45	165,31	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	kmol/hr	0,00	0,00	573,63	80,33	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kmol/hr	0,00	0,00	243,28	34,07	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kmol/hr	144,68	0,00	47,44	6,64	0,00	399,34	399,34	0,00
CH4	kmol/hr	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	kmol/hr	931,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kmol/hr	47,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	309,12
CL2	kmol/hr	2,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kmol/hr	4,78	0,00	4,19	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kmol/hr	0,00	0,00	0,44	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mole Fractions									
H2		0,43	0,00	0,58	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00
CO		0,00	0,00	0,28	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2		0,00	0,00	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O		0,07	0,00	0,02	0,02	0,00	1,00	1,00	0,00
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

C	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
CL2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Stream Name	Units	GASIFOUT	GSFIN	H2OSHIFT	H2SAGR	H2SZNO	MEOH	MOISTURE	RAWGASC
From		GASIFIER	M100		AGRH2S	ZNOBED	MEOHSYN		RGC110
To		FILTER	GASIFIER	WGSR2					SAFE2
Temperature	K	1399,92	1012,59	373,15	313,00	313,00	303,00	293,15	667,71
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mass Flows	kg/hr	34415,29	35385,75	98,23	139,16	0,03	20074,27	0,14	34264,51
H2	kg/hr	2321,71	1719,50	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	2321,71
CO	kg/hr	23753,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	23753,30
CO2	kg/hr	3665,36	0,00	0,00	122,06	0,00	123,66	0,00	3665,36
H2O	kg/hr	4372,25	9800,71	98,23	0,00	0,00	125,68	0,00	4372,25
CH4	kg/hr	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25
C	kg/hr	0,00	11186,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	11412,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00
CL2	kg/hr	0,00	146,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kg/hr	0,00	16,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	133,94	133,94	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	133,94
WASTE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kg/hr	16,81	0,00	0,00	17,08	0,00	0,00	0,00	16,81
COS	kg/hr	0,88	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,88
ASH	kg/hr	0,00	970,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kg/hr	150,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	19824,60	0,00	0,00
Mass Fractions									
H2		0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
CO		0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69
CO2		0,11	0,00	0,00	0,88	0,00	0,01	0,00	0,11
H2O		0,13	0,28	1,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,13
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,12	0,07	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	0,00
ASH		0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	271797,07	148262,83	169,17	85,23	0,01	25,45	0,11	129408,19
Phase		Vapor Phase		Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase
Mole Flows	kmol/hr	2335,15	2692,33	5,45	3,28	0,00	628,50	0,00	2331,01
H2	kmol/hr	1151,71	852,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1151,71
CO	kmol/hr	848,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	848,02
CO2	kmol/hr	83,29	0,00	0,00	2,77	0,00	2,81	0,00	83,29
H2O	kmol/hr	242,70	544,02	5,45	0,00	0,00	6,98	0,00	242,70
CH4	kmol/hr	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
C	kmol/hr	0,00	931,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kmol/hr	0,00	356,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kmol/hr	0,00	2,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kmol/hr	4,78	4,78	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	4,78
H2S	kmol/hr	0,49	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00	0,00	0,49
COS	kmol/hr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
HCL	kmol/hr	4,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	618,70	0,00	0,00
Mole Fractions									
H2		0,49	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49
CO		0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36
CO2		0,04	0,00	0,00	0,85	0,00	0,00	0,00	0,04
H2O		0,10	0,20	1,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,10
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,15	0,11	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00

Stream Name	Units	RAWGASH	RSTEAM	SAFE2OUT	SAFE3OUT	SFTEVAP1	SFTH5+6	SFTSUPHE	SFTWATC2
From		FILTER		SAFE2	SAFE3	SGIC100	SFTCOMB2	RGC100	
To		RGC100	SGC110	WGSR1	AGRHS	RGC100	SGIC100		SGC120
Temperature	K	1399,92	505,13	673,00	313,00	597,83	597,83	941,96	597,83
Pressure	bar	1,00	29,00	1,00	1,00	120,00	120,00	120,00	120,00
Mass Flows	kg/hr	34264,51	30000,00	34264,51	34362,74	30000,00	30000,00	30000,00	15454,80
H2	kg/hr	2321,71	0,00	2321,71	2712,90	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	kg/hr	23753,30	0,00	23753,30	18317,77	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	3665,36	0,00	3665,36	12206,20	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/hr	4372,25	30000,00	4372,25	974,31	30000,00	30000,00	30000,00	15454,80
CH4	kg/hr	0,25	0,00	0,25	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00

C	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	133,94	0,00	133,94	133,94	0,00	0,00	0,00	0,00
WASTE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kg/hr	16,81	0,00	16,81	17,25	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	kg/hr	0,88	0,00	0,88	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
ASH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions									
H2		0,07	0,00	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
CO		0,69	0,00	0,69	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2		0,11	0,00	0,11	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O		0,13	1,00	0,13	0,03	1,00	1,00	1,00	1,00
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	271315,72	1672,66	130432,91	60803,86	194,36	128,49	1042,34	23,59
Phase		Vapor Phase		Vapor Phase	Vapor Phase		Vapor Phase	Liquid Phase	
Mole Flows	kmol/hr	2331,01	1665,25	2331,01	2336,47	1665,25	1665,25	1665,25	857,87
H2	kmol/hr	1151,71	0,00	1151,71	1345,76	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	kmol/hr	848,02	0,00	848,02	653,96	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kmol/hr	83,29	0,00	83,29	277,35	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kmol/hr	242,70	1665,25	242,70	54,08	1665,25	1665,25	1665,25	857,87
CH4	kmol/hr	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
C	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kmol/hr	4,78	0,00	4,78	4,78	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kmol/hr	0,49	0,00	0,49	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	kmol/hr	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mole Fractions									
H2		0,49	0,00	0,49	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00

CO	0,36	0,00	0,36	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	0,04	0,00	0,04	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	0,10	1,00	0,10	0,02	1,00	1,00	1,00	1,00
CH4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Stream Name	Units	SFTWATH1	SFTWATH2	SFTWATH3	SFTWATH4	SFTWATH5	SFTWATH6	SHIFTGC	SHIFTGH
From			SGC120	SFTSPL2	SFTSPL2	SGC100	RGC110	SGC130	WGSR2
To		SFTCOMB1	SFTCOMB1	SGC100	RGC110	SFTCOMB2	SFTCOMB2	SAFE3	SGCIN
Temperature	K	597,83	597,83	597,83	597,83	597,83	597,83	572,02	689,37
Pressure	bar	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	1,00	1,00
Mass Flows	kg/hr	14545,20	15454,80	24690,00	5310,00	24690,00	5310,00	34362,74	34362,74
H2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2712,90	2712,90
CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18317,77	18317,77
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12206,20	12206,20
H2O	kg/hr	14545,20	15454,80	24690,00	5310,00	24690,00	5310,00	974,31	974,31
CH4	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25
C	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	133,94	133,94
WASTE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,25	17,25
COS	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10
ASH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions									
H2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08
CO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53	0,53
CO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,36
H2O		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,03	0,03
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00



N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	22,20	23,59	37,68	8,10	95,04	33,45	111122,12	133918,99

Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase			Vapor Phase	Vapor Phase
Mole Flows	kmol/hr	807,38	857,87	1370,50	294,75	1370,50	294,75	2336,47	2336,47
H2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1345,76	1345,76
CO	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	653,96	653,96
CO2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	277,35	277,35
H2O	kmol/hr	807,38	857,87	1370,50	294,75	1370,50	294,75	54,08	54,08
CH4	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
C	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,78	4,78
H2S	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,51
COS	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Mole Fractions

H2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,58
CO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,28
CO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,12
H2O		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,02	0,02
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Stream Name	Units	SLAG	STFH1+2	TOAS	TORG110	TOSGC100	TOSGC110	TOSGC120	TOSGC130
From		GASIFIER	SFTCOMB1	SGC110	RGC100	SGCIN	SGCIN	SGCCOMB	SGC120
To			SFTSPL2	AMINESCR	RGC110	SGC100	SGC110	SGC120	SGC130
Temperature	K	1399,92	597,83	505,13	700,05	689,37	689,37	597,19	597,19
Pressure	bar	1,00	120,00	29,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mass Flows	kg/hr	970,46	30000,00	30000,00	34264,51	30141,62	4221,12	34362,74	34362,74
H2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	2321,71	2379,65	333,25	2712,90	2712,90

CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00	23753,30	16067,62	2250,16	18317,77	18317,77
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	3665,36	10706,79	1499,41	12206,20	12206,20
H2O	kg/hr	0,00	30000,00	30000,00	4372,25	854,63	119,68	974,31	974,31
CH4	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,25	0,22	0,03	0,25	0,25
C	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	133,94	117,49	16,45	133,94	133,94
WASTE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S	kg/hr	0,00	0,00	0,00	16,81	15,13	2,12	17,25	17,25
COS	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,88	0,09	0,01	0,10	0,10
ASH	kg/hr	970,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions									
H2		0,00	0,00	0,00	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
CO		0,00	0,00	0,00	0,69	0,53	0,53	0,53	0,53
CO2		0,00	0,00	0,00	0,11	0,36	0,36	0,36	0,36
H2O		0,00	1,00	1,00	0,13	0,03	0,03	0,03	0,03
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASH		1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	0,28	45,79	1730,82	135675,84	117468,38	16450,61	116010,07	116010,07
Phase			Liquid Phase		Vapor Phase				
Mole Flows	kmol/hr	0,00	1665,25	1665,25	2331,01	2049,45	287,01	2336,47	2336,47
H2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	1151,71	1180,45	165,31	1345,76	1345,76
CO	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	848,02	573,63	80,33	653,96	653,96
CO2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	83,29	243,28	34,07	277,35	277,35
H2O	kmol/hr	0,00	1665,25	1665,25	242,70	47,44	6,64	54,08	54,08
CH4	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02
C	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	4,78	4,19	0,59	4,78	4,78
H2S	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,49	0,44	0,06	0,51	0,51
COS	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00

HCL	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mole Fractions									
H2		0,00	0,00	0,00	0,49	0,58	0,58	0,58	0,58
CO		0,00	0,00	0,00	0,36	0,28	0,28	0,28	0,28
CO2		0,00	0,00	0,00	0,04	0,12	0,12	0,12	0,12
H2O		0,00	1,00	1,00	0,10	0,02	0,02	0,02	0,02
CH4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CL2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2S		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COS		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Stream Name	Units	TOWGSR2	WGSR1OUT
From		SGIC100	WGSR1
To		WGSR2	SGIC100
Temperature	K	673,12	754,92
Pressure	bar	1,00	1,00
Mass Flows	kg/hr	34264,51	34264,51
H2	kg/hr	2650,94	2650,94
CO	kg/hr	19178,65	19178,65
CO2	kg/hr	10853,56	10853,56
H2O	kg/hr	1429,78	1429,78
CH4	kg/hr	0,25	0,25
C	kg/hr	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	0,00
CL2	kg/hr	0,00	0,00
S	kg/hr	0,00	0,00
N2	kg/hr	133,94	133,94
WASTE	kg/hr	0,00	0,00
H2S	kg/hr	17,23	17,23
COS	kg/hr	0,15	0,15
ASH	kg/hr	0,00	0,00
HCL	kg/hr	0,00	0,00
MEOH	kg/hr	0,00	0,00
Mass Fractions			
H2		0,08	0,08
CO		0,56	0,56
CO2		0,32	0,32
H2O		0,04	0,04
CH4		0,00	0,00



C		0,00	0,00
O2		0,00	0,00
CL2		0,00	0,00
S		0,00	0,00
N2		0,00	0,00
H2S		0,00	0,00
COS		0,00	0,00
ASH		0,00	0,00
HCL		0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00
Volume Flow	cum/hr	130456,24	146308,93
Phase		Vapor Phase	Vapor Phase
Mole Flows	kmol/hr	2331,01	2331,01
H2	kmol/hr	1315,03	1315,03
CO	kmol/hr	684,70	684,70
CO2	kmol/hr	246,62	246,62
H2O	kmol/hr	79,37	79,37
CH4	kmol/hr	0,02	0,02
C	kmol/hr	0,00	0,00
O2	kmol/hr	0,00	0,00
CL2	kmol/hr	0,00	0,00
S	kmol/hr	0,00	0,00
N2	kmol/hr	4,78	4,78
H2S	kmol/hr	0,51	0,51
COS	kmol/hr	0,00	0,00
HCL	kmol/hr	0,00	0,00
MEOH	kmol/hr	0,00	0,00
Mole Fractions			
H2		0,56	0,56
CO		0,29	0,29
CO2		0,11	0,11
H2O		0,03	0,03
CH4		0,00	0,00
C		0,00	0,00
O2		0,00	0,00
CL2		0,00	0,00
S		0,00	0,00
N2		0,00	0,00
H2S		0,00	0,00
COS		0,00	0,00
HCL		0,00	0,00
MEOH		0,00	0,00

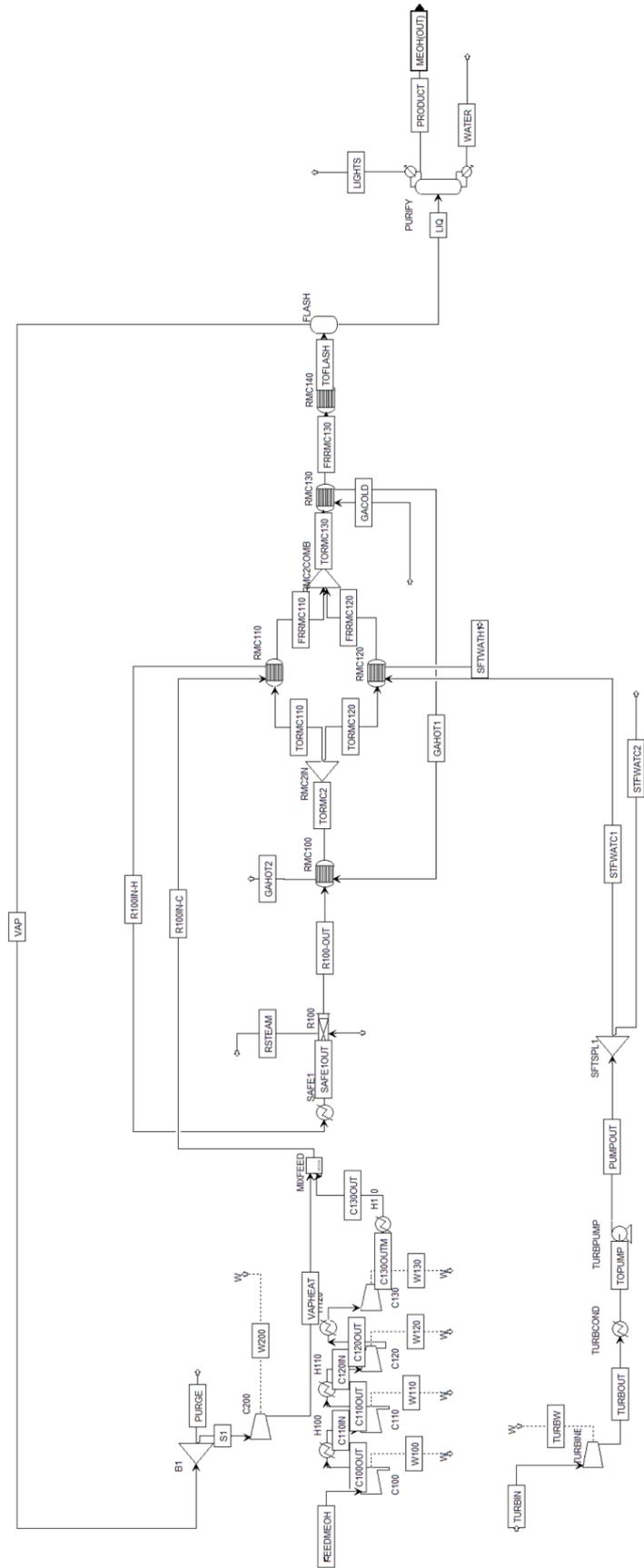


Abbildung 53: Fließbildbereich Kompression und Methanolsynthese. Die Stoffströme sind Tabelle 15 zu entnehmen.

8.2. VBA-Routine

<https://tudatalib.ulb.tu-darmstadt.de/handle/tudatalib/3823>