

## Teilprojekt I: Zweistufige Druckfermentation

Die fermentative Konversion von Biomasse zu Biogas wird deutschlandweit in knapp 8.000 Anlagen erfolgreich angewandt [1]. Neben der direkten, lokalen Umwandlung des Biogases in elektrische Energie und Wärme wird das Gas zunehmend auch aufbereitet und in Erdgasnetze eingespeist. Dadurch wird die Erzeugung von der Nutzung des Energieträgers entkoppelt und der Gesamtwirkungsgrad kann gesteigert werden. Bisher wird diese Technik jedoch nur bei etwa 1,5 Prozent der installierten Anlagen angewandt, da die Aufbereitung vergleichsweise aufwendig und kostenintensiv ist [2].

Die Biogasproduktion und dessen Aufbereitung auf Erdgasqualität sind bisher zwei getrennte Verfahren, die in Reihe geschaltet werden. In einem vom BMBF geförderten Forschungsprojekt wird derzeit von der Universität Hohenheim und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut ein Verfahren entwickelt, das die Biogaserzeugung und dessen Aufbereitung wesentlich stärker integriert. Basis dieses neuartigen Verfahrens ist die zweistufige Druckfermentation. Diese hat das Potenzial, die biologische Erzeugung und Einspeisung von Biomethan in Verteilnetze effizienter und kostengünstiger zu gestalten.

### Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

Eine schematische Darstellung der zweistufigen Druckfermentation ist in **Abbildung 1** dargestellt. Als Ausgangsmaterial der Biogasproduktion dienen organische Reststoffe oder nachwachsende Rohstoffe. Diese werden zunächst bei Atmosphärendruck hydrolysiert und von Mikroorganismen in organische Säure-

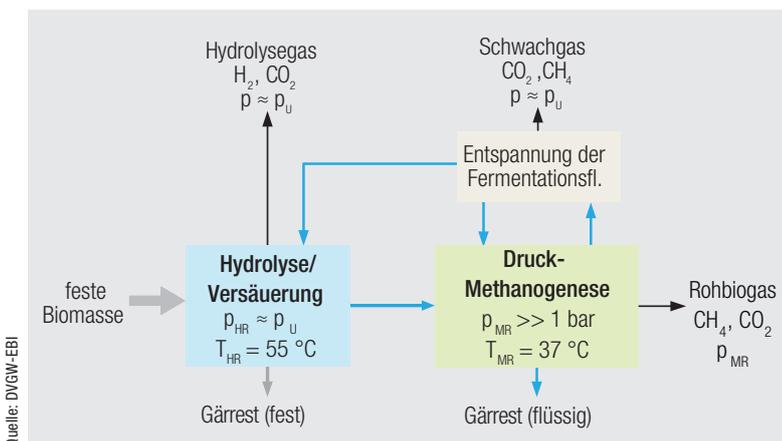
ren und Alkohole umgewandelt. Über ein Perkolationsverfahren in dem Fermenter der ersten Prozessstufe entsteht eine mit Nährstoffen angereicherte Fermentationsflüssigkeit, die anschließend in die zweite Prozessstufe, die Druck-Methanogenese, gepumpt wird. Die Versuchsanlage im Biogaslabor der Universität Hohenheim besteht aus drei druckfreien Hydrolysefermentern und einem druckfesten Methanreaktor, der mit einer Online-Messtechnik ausgestattet ist. Die Hydrolysefermenter wurden bei 55 °C und bei einem pH-Wert von 4,5 bis 5,5 betrieben. Die Prozessstemperatur im Methanreaktor betrug 37 °C. Eine Phasentrennung von festen und flüssigen Bestandteilen in der ersten Stufe ermöglicht in der zweiten Stufe den Einsatz von Festbett-Biofilmreaktoren.

Nach einer etwa viermonatigen Anfahrphase erreichte der Methanreaktor (MR) einen stationären Betrieb. Zur Untersuchung des Druckeinflusses wurde der Prozessdruck sukzessive von 1 bar (abs) auf 3, 6 und 9 bar angehoben. Die CSB-Konzentration der zugeführten Flüssigkeit betrug während des Versuchszeitraumes  $23 \pm 0,9 \text{ g l}^{-1}$ . Die Raumbelastung, bezogen auf CSB, des Methanreaktors wurde konstant bei  $5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  gehalten.

Die mathematische Betrachtung umfasst die Gaslöslichkeit von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , den pH-Wert sowie die Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  und pH-Wert über die Kohlensäurebildung. Es wurde ein Modell des MRs erstellt, mit dem der Druckeinfluss auf den pH-Wert und die Gaszusammensetzung abgebildet werden. In **Abbildung 2** ist der pH-Wert im MR bei steigendem Prozessdruck dargestellt. Der durchschnittliche pH-Wert fiel von 7,2 bei 1 bar auf 6,5 bei 9 bar. Mit dem Prozessdruck stieg auch der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck. Durch die damit verbundene verstärkte Kohlensäurebildung sank der pH-Wert im MR ab. Dieses Verhalten konnte auch in den mathematischen Modellen nachvollzogen werden. Die Abbauleistung des MRs wurde durch den Abfall des pH-Wertes nicht beeinträchtigt.

**Abbildung 3** zeigt die Gaszusammensetzung des Rohbiogases in Abhängigkeit des Prozessdrucks im Methanreaktor. Der  $\text{CH}_4$ -Anteil im Produktgas erhöhte sich mit steigendem Pro-

Abb. 1: Schematische Darstellung der zweistufigen Druckfermentation



Quelle: DVGW-EBI

zessdruck von 65 auf 75 Vol.-%. Gleichzeitig sank der  $\text{CO}_2$ -Gehalt von 35 auf 25 Vol.-% ab. Der erhöhte Methananteil im Gas ist in der vermehrten Lösung von Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Methan in der wässrigen Prozessflüssigkeit begründet. Kohlenstoffdioxid wird zudem über die Kohlensäurereaktion chemisch in der Flüssigphase gespeichert. Sofern der pH-Wert größer 5 ist, liegt ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ ) chemisch gebunden als  $\text{HCO}_3^-$  vor. Das gelöste und chemisch gebundene Kohlenstoffdioxid wird dem Methanreaktor mit der Prozessflüssigkeit entnommen; der Anteil des Kohlenstoffdioxids im Produktgas wird somit reduziert.

### Auswirkung der Druckfermentation auf Gasaufbereitung und -einspeisung

In der zweistufigen Druckfermentation erfolgt der Anstieg des Gasdrucks durch die fermentative Aktivität der Mikroorganismen. Im Vergleich zu konventionellen Verfahren der Gasreinigung und Einspeisung in Erdgasnetze entfällt damit die energieaufwendige Verdichtung des produzierten Biogases zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung und -Einspeisung. Jedoch muss der Methanreaktor gegen einen erhöhten Prozessdruck beschickt werden. Daher wurde im Rahmen des Projektes auch der Energiebedarf der zweistufigen Druckfermentation mit einer konventionellen Biogasproduktion und -aufbereitung anhand von Modellrechnungen verglichen.

Das Verfahren der zweistufigen Druckfermentation wurde rechnerisch für verschiedene Prozess- (1 - 40 bar) und Einspeisedrücke (4, 16, 40 und 80 bar) untersucht. Als nachgeschaltete Gasaufbereitung wurde eine Aminwäsche betrachtet. Zum Vergleich diente ein Referenzfall, der einstufig und drucklos 500  $\text{m}^3$  Methan/h erzeugt, das aufbereitet und anschließend verdichtet in eine Druckgasleitung einspeist wird. Durch die zweistufige Druckfermentation wurde im Vergleich zum Referenzfall eine Reduktion des Energiebedarfs (elektrisch und thermisch) von bis zu 0,6  $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  Methan (für 4 bar Netzdruck) bzw. bis zu 0,9  $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  Methan (für 16 bis 80 bar Netzdruck) berechnet. Der Energiebedarf einer herkömmlichen Biogasaufbereitung (Aminwäsche) liegt bei 1,3  $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  Methan. Die Nachverdichtung des aufbereiteten Biogases auf Netzdruck benötigt zwischen 0,06  $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  (4 bar) und maximal 0,3  $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  (80 bar).

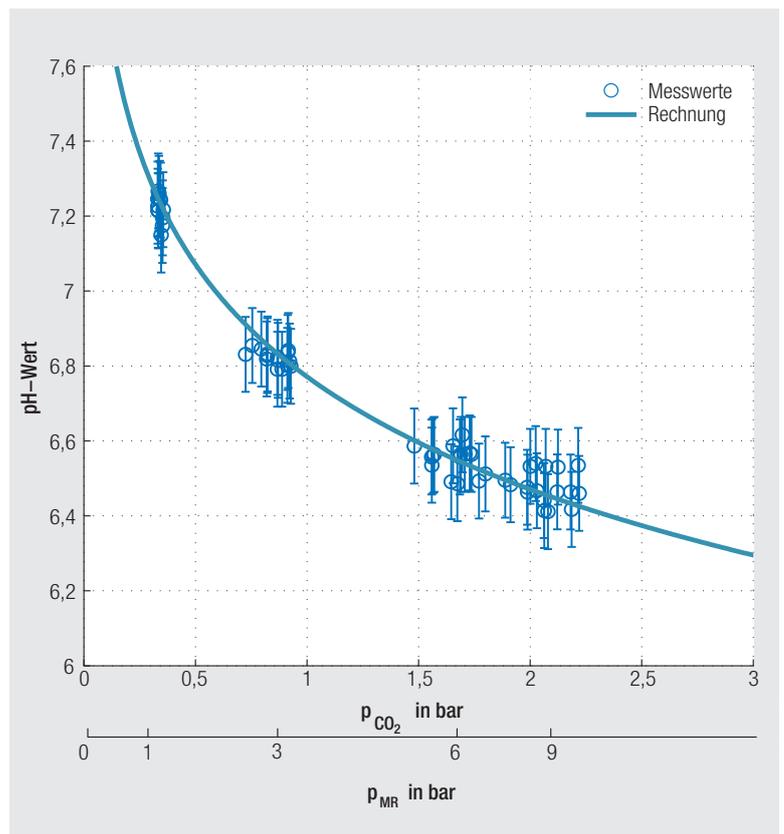


Abb. 2: pH-Wert im Methanreaktor mit steigendem Prozessdruck

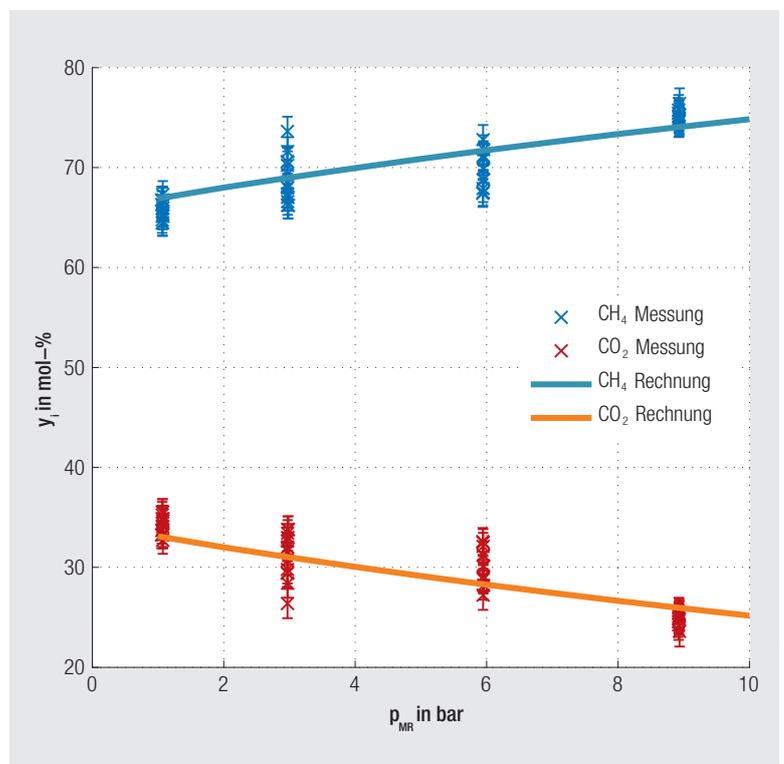


Abb. 3: Gaszusammensetzung des Rohbiogases in Abhängigkeit des Prozessdrucks im Methanreaktor

Bezogen auf den spezifischen Energiebedarf für Aufbereitung und Gaseinspeisung ergibt sich für die betrachteten Fälle eine mögliche Einsparung von etwa 40 bis 60 Prozent.

**Zusammenfassung und Ausblick**

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes zur zweistufigen Druckfermentation zeigen, dass eine Erhöhung des Drucks im Methanreaktor zu einem Abfall des pH-Werts und gleichzeitig zu einer Methananreicherung im Rohbiogas führt. Der Druckmethanreaktor zeigte eine stabile Leistungsfähigkeit trotz des niedrigen pH-Werts von 6,5 bei 9 bar. Die experimentellen ermittelten Ergebnisse konnten rechnerisch nachvollzogen werden.

Für die Prozesskette aus Biogaserzeugung, Gasaufbereitung und Gaseinspeisung in eine Erdgasleitung kann die zweistufige Druckfermentation eine Reduktion des Energiebedarfs von bis zu 0,9 kWh · m<sup>-3</sup> Methan bewirken.

Eine Weiterentwicklung des Prozesses, beispielsweise hin zu höheren Prozessdrücken, ist angestrebt. Eine pH-Wert-Regulierung verspricht noch deutliches Optimierungspotenzial, sowohl für die Prozessstabilität bei sehr hohen Drücken als auch für eine weitere Absenkung des CO<sub>2</sub>-Anteils im Biogas. Sogar die direkte Erzeugung eines einspeisefähigen Gases (L- oder H-Gasnetz) scheint vom momentanen Kenntnisstand aus möglich. ■

Literatur:

- [1] Fachagentur Nachwachsende R. FNR (Hrsg.): BASISDATEN BIOENERGIE DEUTSCHLAND August 2013. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Gülzow, 2013.
- [2] Deutsche Energie-Agentur dena: Branchenbarometer Biomethan. Daten, Fakten und Trends zur Biogaseinspeisung. 1/2013. Version: Juli 2013. www.biogaspartner.de

**Die Autoren**

**Dr. Andreas Lemmer, Yuling Chen, M.Sc.,  
Dr. sc. agr. Simon Zielonka**

Universität Hohenheim, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Stuttgart

**Dipl.-Phys. Anna-Maria Wonneberger**

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT, Karlsruhe

Kontakt:

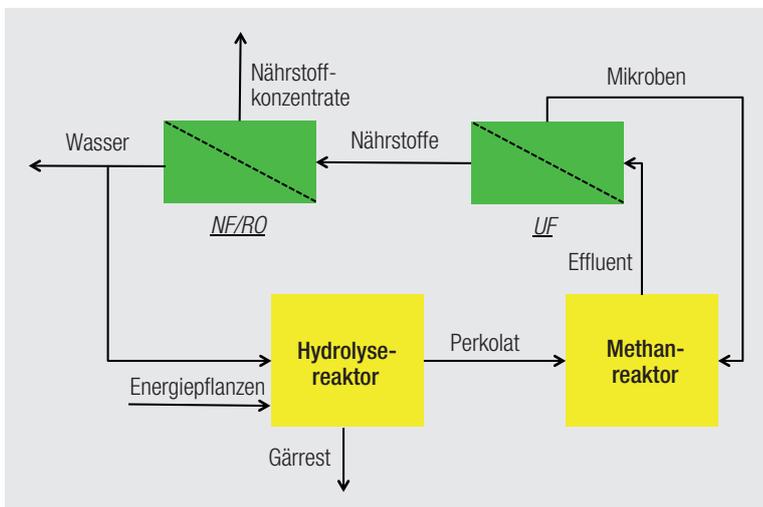
Dr. Andreas Lemmer  
Universität Hohenheim  
Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie  
Garbenstr. 9  
70599 Stuttgart  
Tel.: 0711 45922684  
E-Mail: andreas.lemmer@uni-hohenheim.de  
Internet: www.la-bioenergie.de

**Teilprojekt II: Innovative Gärrestaufbereitung**

Durch die steigende Anzahl der Biogasanlagen wird neben Energie auch immer mehr Gärrest produziert. Dieser wird hauptsächlich auf nahe gelegenen Feldern als organischer Dünger ausgebracht. Besteht ein regionaler Überschuss

an Gärresten, muss dieser in Gebiete mit Nährstoffbedarf transportiert werden. Der hohe Wassergehalt der Gärreste führt jedoch zu hohen Transportkosten, die eine wirtschaftlich sinnvolle Verwertung erschweren [1].

Abb 1: Zweistufiges Filtrationssystem



Alternativ könnte der feste Anteil des Gärrests als Brennstoff thermisch verwertet werden. Die Eignung dazu hängt von dessen Gehalt an Mineralstoffen sowie von dessen Heizwert ab. Bisherige Untersuchungen zu Gärresten aus Biogasanlagen zeigen, dass diese hohe Konzentrationen an Mineralstoffen wie Stickstoff (N), Kalium (K), Phosphor (P) und verschiedene Salze enthalten können. Vor der thermischen Verwertung muss der Gehalt an Mineralstoffen stark reduziert werden, da die Mineralien, insbesondere Phosphor und Kalium, den Ascheschmelzpunkt senken [2]. Dies kann zu erheblichen technischen Problemen in Verbrennungsanlagen führen.

Im Rahmen des Gesamtprojektes wurde das Verfahren der zweistufigen Druckfermentation neu entwickelt. Dieses basiert auf zweistufigen Fermentationsanlagen, bei denen der Aufschluss der zu vergärenden Biomasse in lösliche Verbindungen (Hydrolyse) und deren anschließende anaerobe mikrobielle Konversion zu Biogas (Methanogenese) in getrennten Fermentern stattfinden. Ein kontinuierlicher Betrieb einer zweistufigen Fermentationsanlage mit geschlossenem Prozesswasserkreislauf führt dazu, dass lösliche Mineralstoffe der Biomasse in dem Perkolat verbleiben, das zwischen dem Hydrolysefermenter und dem Methanreaktor ausgetauscht wird. Diese Mineralien könnten bei dem Erreichen entsprechender Konzentrationen zu einer Hemmung des Prozesses führen. Eine Abscheidung der Mineralstoffe aus dem Prozessflüssigkeitskreislauf würde dieses Problem lösen. Durch eine weitergehende Aufkonzentration entsteht ein sehr gut pflanzenbaulich nutzbarer Dünger mit einer sehr hohen Transportwürdigkeit.

Die Aufgabe des Teilprojektes „Innovative Gärrestaufbereitung“ besteht darin, die Mineralstoffe durch ein geeignetes Aufbereitungsverfahren von den Faserbestandteilen derart abzutrennen, dass einerseits ein Nährstoffkonzentrat für die ackerbauliche Nutzung und andererseits mineralstoffreduzierte Fasern für die thermische Verwertung gewonnen werden können. Dazu wurden im Teilprojekt II Untersuchungen zum Mineralstoffgehalt verschiedener Gärreste sowie Filtrationsversuche zur Nährstoffabscheidung aus der Perkolationsflüssigkeit durchgeführt.

### Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung

Um die Auswirkungen unterschiedlicher Verfahrensführungen der Biogasgewinnung auf den Mineralstoffgehalt der festen Gärreste zu untersuchen, wurden die Gärreste der zweistufigen Labor-Biogasanlage und die der Praxis-Forschungsbiogasanlage

**Tabelle 1: Mineralstoffgehalt des Feststoffanteils der untersuchten Gärreste**

	Gärreste Hydrolysereaktor Zweistufige Laborbiogasanlage			Gärreste Praxis Biogasanlage <sup>a)</sup> (Pressschnecken- separator)
	5,5	6	7	
pH	5,5	6	7	
P (Ma.-%) in FM	0,03	0,01	0,02	0,17
K (Ma.-%) in FM	0,27	0,09	0,30	0,46
Mg (Ma.-%) in FM	0,02	0	0,01	0,11
Na (Ma.-%) in FM	0,01	0	0,01	0,02
Ca (Ma.-%) in FM	0,08	0,01	0,04	0,46
S (Ma.-%) in FM	0,02	0,01	0,02	0,06

a) Gärreste von der einphasigen Forschungsbiogasanlage im Praxismaßstab an der Versuchsstation Unterer Lindenhof der Universität Hohenheim, Separation der Gärreste mittels Pressschneckenseparator

Quelle: Messungen der Universität Hohenheim

der Universität Hohenheim auf ihren Mineralstoffgehalt hin untersucht. Bei der zweistufigen Versuchsbiogasanlage handelt es sich um einen in Maissilage-Monofermentation kontinuierlich betriebenen, horizontalen Rührkesselreaktor (100 l) als Hydrolyse in Kombination mit einem Festbett-Methanreaktor. In der Testreihe wurde die Hydrolysestufe bei den pH-Werten 5,5 sowie 6,0 und 7,0 betrieben. Der Feststoff im Gärrest wurde manuell mit einem Sieb separiert. Die als Vergleich dienende Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim besteht aus zwei 826-m<sup>3</sup>-Rührkesselreaktoren, in denen Flüssigmist zusammen mit verschiedenen nachwachsenden Rohstoffen vergoren

wird. Die entstehenden Gärreste werden mittels Pressschneckenseparator separiert.

Die Untersuchungen zur Abtrennung und Aufkonzentration der Gärreste aus der Prozessflüssigkeit wurden mit dem Perkolat aus der zweistufigen Druckfermentationsanlage, die im Labormaßstab an der Universität Hohenheim aufgebaut wurde, durchgeführt. Dazu wurde das Effluent des Druckmethanreaktors für die Filtrationsversuche zuerst durch den 25-µm-Kerzenfilter gepumpt und dann nacheinander mit den fünf Membranen (in der Reihenfolge: 12 µm, 5 µm, 1 µm, 0,45 µm und 0,1 µm) im Dead-End-Modus filtriert (Abb. 1). Um die Steri-

**Tabelle 2: Anzahl der koloniebildenden Einheiten und CSB-Konzentration pro Kilogramm Permeat für die einzelnen Filtrationsstufen sowie Retentatgewicht bezogen auf die Ausgangsmasse**

Porengröße µm	Anzahl der koloniebildenden Einheiten		CSB mg l <sup>-1</sup>	Retentat g kg <sup>-1</sup> Suspension
	Aerob	Anaerob		
Unbehandelt	1,04E+07	7,85E+07	1311	
25	9,76E+06	8,40E+07	1229	
12	4,10E+06	6,10E+06	1203	0,15
5	3,35E+06	6,00E+07	1163	0,12
1	8,85E+05	4,15E+07	822	0,16
0,45	6,40E+06	2,90E+07	749	0,07
0,1	1,49E+05	1,15E+05	770	0,02

Quelle: Messungen der Universität Hohenheim

**Tabelle 3: Mikro- und Makronährstoffgehalt des Filtrates nach der Filtration bei 25 µm und 0,1 µm**

Mikronährstoffe	(mg kg <sup>-1</sup> FM)	
	25 µm	0,1 µm
Cu	0,02	0,06
Ni	0,10	0,10
Zn	0,86	0,22
Fe	2,36	2,09
Bor	0,24	0,29
Co	0,02	0,02
Mn	0,25	0,02
Mo	0	0
Se	<0,05	<0,05
Al	0,2	0,26
W	<0,05	<0,05
Makronährstoffe		
P	56,92	28,68
K	1103,13	1267,87
Mg	29,55	7,04
Na	49,85	58,70
Ca	57,12	37,58
S	9,33	10,23

Quelle: Messungen der Universität Hohenheim

lität der Filtrationseinheit zu gewährleisten, wurden alle Medien berührenden Teile vor jedem Durchlauf in einem Autoklaven behandelt. Als Membran wurden hydrophile Cellulosenitrat-Membranfilter der Firma WHATMAN mit einem Durchmesser von 47 mm verwendet.

## Ergebnisse und Diskussion

In **Tabelle 1** ist der Mineralstoffgehalt der untersuchten Gärreste dargestellt. Verglichen mit dem separierten Gärrest der Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim enthielt der Gärrest aus der zweistufigen Fermentationsanlage durchschnittlich 77 ± 21 Prozent weniger Mineralien. Dieser niedrige Mineralstoffgehalt wirkt sich positiv auf die Brennstoffeigenschaften der Gärreste aus. Im Rahmen der Untersuchung konnte die Ursache für die unterschiedlichen Konzentrationen nicht eindeutig geklärt werden. Sowohl von der Verfahrensführung als auch von den Einsatzstoffen

geht ein erheblicher Einfluss auf die Mineralstoffgehalte der Gärreste aus. So weist beispielsweise Flüssigmist tendenziell deutlich höhere Mineralstoffgehalte auf als pflanzliche Substrate. Im Gegensatz zur praxisnahen Forschungsbiogasanlage wurde die zweistufige Laboranlage ausschließlich mit pflanzlichen Substraten beschickt. In nachfolgenden Untersuchungen sind die Einflussfaktoren auf die Gärrestzusammensetzung daher detaillierter zu erheben.

Zur Abtrennung der Mineralstoffe aus der Prozessflüssigkeit mittels Filtration müssen aus dem Methanreaktorfluente zuerst die organischen Partikel sowie die mikrobielle Biomasse entfernt werden. Als Maß der Verunreinigung der Prozessflüssigkeit mit organischen Bestandteilen kann der CSB-Wert (Chemischer Sauerstoffbedarf) verwendet werden. Eine deutliche Reduktion des CSB trat erst nach der Filtration mit 1 µm Porengröße auf. Dabei verringerte sich der CSB des Filtrats um 37 Prozent im Vergleich zur unbehandelten Flüssigkeit. Die restlichen Behandlungen hatten nur geringen Einfluss auf den CSB. In der Gewichtsbestimmung des Retentates wurde deutlich, dass mit der 1 µm-Membran der größte Massenanteil abgetrennt wurde.

In **Tabelle 2** sind die Ergebnisse dieser Vorfiltration auf die Anzahl der koloniebildenden Einheiten dargestellt. Mit abnehmender Porengröße der Membranen verringert sich deren Konzentration in der Prozessflüssigkeit. Eine Membran mit der Porengröße 0,1 µm reduzierte den Gehalt an aeroben Mikroorganismen um 97,7 Prozent und der Anaeroben um 99,6 Prozent.

Die in **Tabelle 3** dargestellten Werte zeigen den Gehalt von Mikro- und Makronährstoffen nach den Filterstufen 25 µm und 0,1 µm. Durch die Membranfiltration verringerten sich die Konzentrationen an Calcium, Eisen, Mangan, Magnesium, Phosphor und Zink im Perkolat. Keine Verände-

rung trat bei Aluminium, Bor, Cobalt, Kalium, Kupfer, Natrium, Nickel, Schwefel und Wolfram auf.

## Fazit und Ausblick

Sofern in weiteren Untersuchungen der niedrige Mineralstoffgehalt im Gärrest von zweistufigen Fermentationsverfahren bestätigt wird, ist eine relative Vorzüglichkeit dieses Substrates als Brennstoff anzunehmen. Das Abtrennen der Mineralien vor der Verbrennung ist von zusätzlichem Vorteil, da somit die aufwendige Rückgewinnung von Kalium und Phosphor aus der Asche vermieden werden kann.

Der Feststoffgehalt, der CSB- und der Säuregehalt des Druckmethanreaktor-Effluents konnten bei einer Porengröße von 1 µm und die Gesamtkeimzahl bei einer Porengröße von 0,1 µm effektiv verringert werden. Als zukünftiger Lösungsansatz zur Aufbereitung der Prozessflüssigkeit der zweistufigen Druckfermentation zu einem Nährstoffkonzentrat ist eine dreistufige Filtration (1 µm, 0,1 µm, Nanofiltration) denkbar. ■

### Literatur:

- [1] Helmut Döhler, Sebastian Wulf: Aktueller Stand bei der Gärrestaubebereitung, Gülzower Fachgespräche, Band 30: Gärrestaubebereitung für eine pflanzenbauliche Nutzung – Stand und F+E-Bedarf, Gülzow, 2009.  
[2] Prabir Basu: Combustion and Gasification in Fluidized Beds, CRC Press, 2006, S. 129.

## Die Autoren

**Dr. sc. agr. Simon Zielonka,  
Yuling Chen, M. Sc., Lukas Illi, B. Sc.,  
Dr. Andreas Lemmer**

Universität Hohenheim, Landesanstalt  
für Agrartechnik und Bioenergie

### Kontakt:

Dr. Andreas Lemmer  
Universität Hohenheim  
Landesanstalt für Agrartechnik  
und Bioenergie  
Garbenstr. 9  
70599 Stuttgart  
Tel.: 0711 45922684  
E-Mail: andreas.lemmer@uni-hohenheim.de  
Internet: www.la-bioenergie.de

# Teilprojekt III: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen

Die installierte Leistung aller Biogasanlagen in Deutschland stieg von 1999 bis 2013 von ca. 100 MW auf über 3.500 MW [1]. Die dabei anfallenden Gärreste werden aktuell überwiegend als Dünger in der Landwirtschaft genutzt. Eine alternative Nutzungsmöglichkeit, insbesondere wenn die Ausbringung von Gärresten auf Ackerflächen nicht möglich ist, kann die energetische Verwertung über die Verbrennung als Ersatzbrennstoff sein.

Im Rahmen von Teilprojekt III soll das Nutzungspotenzial von Gärresten aus der Biogaserzeugung als Ersatzbrennstoff untersucht werden. Dafür wurden Verbrennungsversuche in einer experimentellen Wirbelschichtanlage durchgeführt. Die elektrisch beheizte Wirbelschichtversuchsanlage besitzt einen Brennkammerdurchmesser von 150 mm, einen Freeboarddurchmesser von 200 mm und eine Reaktorhöhe von 3 m. Als Bettmaterial wurde Quarzsand und Kalkstein eingesetzt. Kontinuierlich wurden nach dem Kerzenfilter die Gaskonzentrationen  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  und  $NO_x$  gemessen und nasschemisch die HCl-Konzentrationen am Brennkammerende bestimmt.

Als Brennstoff wurden zwei verschiedene Gärreste verwendet. Dabei handelt es sich um getrocknete Gärreste der Forschungsanlage Unterer Linderhof (UL) der Universität Hohenheim sowie um gepresste Gärreste einer Vergärungsanlage aus Kupferzell (KU). Die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Brennstoffe ist in **Tabelle 1** dargestellt.

## Ergebnisse

### Einfluss der Temperatur und Luftzahl auf die $NO_x$ -Emissionen

Die Verbrennungsversuche der UL-Gärreste zeigen ein sehr gutes Verbrennungsverhalten. Ab Temperaturen von ca. 750 °C ist eine stabile Verbrennung mit geringen CO-Emissionen möglich. Bei niedrigeren Temperaturen ist kein vollständiger Umsatz mehr gewährleistet. Erkennbar ist dies an steigenden CO-Emissionen und an steigendem Koksgehalt in der Zyklonasche.

Neben CO entstehen bei einer Verbrennung  $NO_x$ -Emissionen, die bei Menschen und Tieren zu Schäden an den Atmungsorganen führen

und Mitverursacher des sauren Regens und der Smogbildung in Ballungsräumen sind. Daher sind Emissionsgrenzwerte in den Verordnungen 13. BImSchV und TA Luft geregelt [2, 3]. Bei einer Feuerungsleistung kleiner 50 MW<sub>th</sub> beträgt der Grenzwert 600 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N., 6% O<sub>2</sub></sub> und bei einer Feuerungsleistung größer 50 MW<sub>th</sub> 250 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N., 6% O<sub>2</sub></sub>.

Im Rahmen der Versuche wurde der Einfluss der Luftzahl  $\lambda$  und der Verbrennungstemperatur auf die  $NO_x$ -Emissionen untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden, ob die Emissionen die gesetzlichen Grenzwerte überschreiten und ob ein Betrieb ohne Rauchgasreinigung möglich ist.

In **Abbildung 1** sind die  $NO_x$ -Emissionen in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Luftzahl dargestellt. In diesem Diagramm ist erkennbar, dass die  $NO_x$ -Emissionen für die UL-Gärreste mit steigender Luftzahl stark zunehmen. Bei einer Verbrennungstemperatur von z. B. 850 °C steigen die Emissionen von 250 mg<sub>i.N., 6% O<sub>2</sub></sub> bei einer Luftzahl von 1,1 auf

**Tabelle 1: Brennstoffzusammensetzung der verwendeten Gärreste**

Gärreste		Unterer Linderhof	Kupferzell
Beschaffenheit		faserige Konsistenz Schlechte Fließeigenschaften Niedrige Schüttdichte	harte Extrudate Gute Fließeigenschaften Hohe Schüttdichte
Feuchte	Ma.-% <sub>roh</sub>	7,56	17,20
Asche	Ma.-% <sub>wf</sub>	14,60	27,80
C	Ma.-% <sub>waf</sub>	50,94	52,91
H	Ma.-% <sub>waf</sub>	6,03	8,84
O	Ma.-% <sub>waf</sub>	41,24	31,72
N	Ma.-% <sub>waf</sub>	1,43	4,25
Cl	Ma.-% <sub>waf</sub>	0,37	1,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ma.-% <sub>Asche</sub>	0,686	2,57
CaO	Ma.-% <sub>Asche</sub>	24,2	10,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ma.-% <sub>Asche</sub>	1,42	1,53
K <sub>2</sub> O	Ma.-% <sub>Asche</sub>	7,94	20,4
MgO	Ma.-% <sub>Asche</sub>	9,22	4,33
Na <sub>2</sub> O	Ma.-% <sub>Asche</sub>	0,76	2,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ma.-% <sub>Asche</sub>	20,7	10,8
SO <sub>3</sub>	Ma.-% <sub>Asche</sub>	3,10	2,88
SiO <sub>2</sub>	Ma.-% <sub>Asche</sub>	19,9	33,5

Quelle: IFK

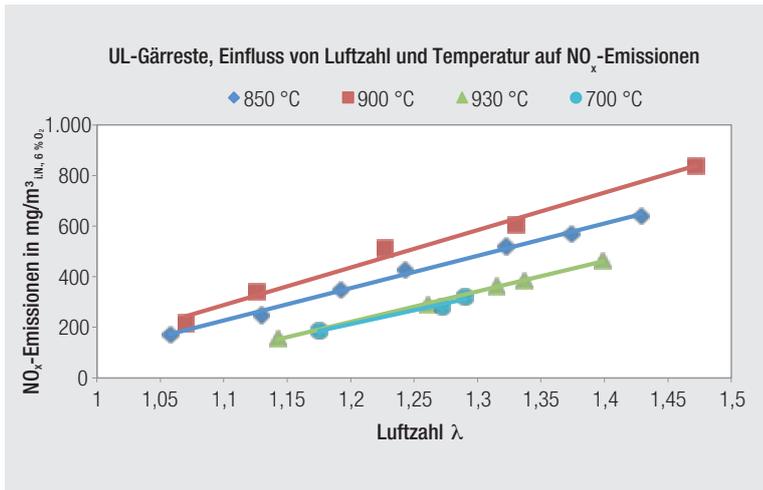


Abb. 1: NO<sub>x</sub>-Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl

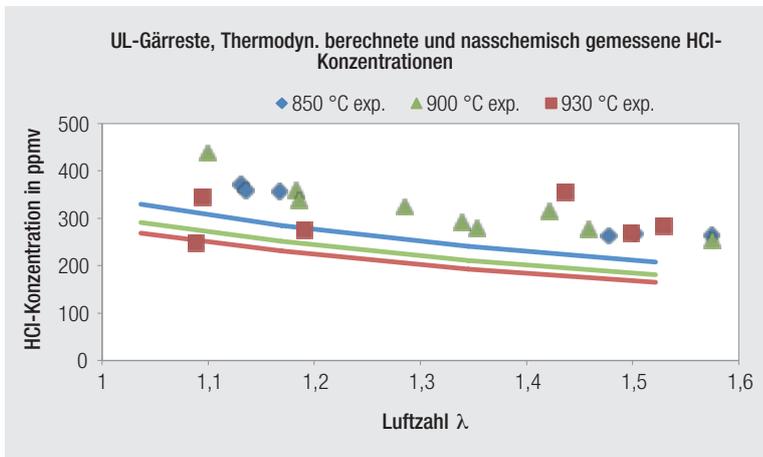


Abb. 2: Thermodynamisch berechnete und nasschemisch gemessene HCl Konzentrationen

600 mg<sub>i.N., 6% O<sub>2</sub></sub> bei einer Luftzahl von 1,4. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die NO<sub>x</sub>-Emissionen mit zunehmender Temperatur nicht immer ansteigen. Bei den durchgeführten Versuchen zeigt sich ab einer Temperatur von ca. 900 °C ein starker Abfall der NO<sub>x</sub>-Emissionen, der folgendermaßen erklärt werden kann: Bei einer Wirbelschichtfeuerung entsteht der überwiegende Teil der Stickoxidemissionen durch die Reaktion des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes mit Sauerstoff. Bei der Verbrennung eines Brennstoffpartikels werden zuerst flüchtige Bestandteile (komplexe organische Komponenten wie Kohlenwasserstoffe, Terpene und Radikale wie NH<sub>3</sub>, HCN) ausgetrieben und verbrannt. Erst danach verbrennt der verbleibende Koks. Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Großteil der NO<sub>x</sub>-Emissionen bei der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile entstehen [4]. Je nach Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile kann die Umwandlung des darin enthaltenen Stickstoffes zu NO mit steigender Temperatur zu- oder abnehmen [4, 5].

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die NO<sub>x</sub>-Grenzwerte für Feuerungsanlagen mit einer Leistung von größer 50 MW<sub>th</sub> bei einer gut eingestellten Feuerung mit geringer Luftzahl und einer Temperatur von 850 °C eingehalten werden konnten. Verbrennungsversuche mit Kupferzell-Gärresten führten zu vergleichbaren NO<sub>x</sub>-Emissionen.

**Untersuchungen zum Versinterungsverhalten**

Durch die in der Biomasse enthaltenen Mineralien können bei der Verbrennung niederschmelzende Verbindungen entstehen, die zu einer Versinterung des Bettmaterials führen. Aus diesem Grund wurde neben den Emissionen auch das Versinterungsverhalten der beiden Brennstoffe untersucht. Dabei zeigten die beiden Brennstoffe ein sehr unterschiedliches Versinterungsverhalten. Bei den UL-Gärresten wurde eine hohe thermische Stabilität der Asche beobachtet. Selbst bei Temperaturen von 950 °C wurden keine Bettagglomerationen beobachtet. Ein anderes Verhalten zeigten die Kupferzell-Gärreste. Bereits bei geringen Verbrennungstemperaturen von 850 °C bildeten sich nach einem Betrieb von wenigen Stunden starke Verklumpungen, die zu einer Defluidisierung führten.

Dieses sehr unterschiedliche Verhalten der beiden Brennstoffe war überraschend, da sich die Ascheschmelztemperaturen bei Analysen nach DIN CEN/TS15370 nicht signifikant unterscheiden haben [6]. Bei der Verwendung einer Wirbelschicht kann das unterschiedliche Versinterungsverhalten der beiden Brennstoffe durch den höheren Kalium- und Natriumgehalt der Kupferzell-Gärreste erklärt werden (Tab. 1). Diese Alkalimineralien können mit dem Bettmaterial zur Bildung von niederschmelzenden eutektischen Silikatverbindungen führen [7].

Zur Verringerung der Agglomerationsbildung bei KU-Pellets wurde der Kalziumanteil im Bettmaterial durch die Zugabe von Kalkstein auf bis zu 50 Ma.-% erhöht. Durch die Zugabe von Kalzium wird für gewöhnlich der Ascheschmelzpunkt erhöht [7]. Durch diese Maßnahme konnten zwar die Ascheagglomerationen reduziert werden, allerdings stiegen dadurch die NO<sub>x</sub>-Emissionen an. Eine Erhöhung des Kalziumgehaltes auf 25 Ma.-% im Bett führt zu einer Verdoppelung der NO<sub>x</sub>-Emissionen und ein Kalziumgehalt von 50 Ma.-% zu einer Vervierfachung der NO<sub>x</sub>-Emis-

sionen. Detaillierte Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten in Wirbelschichten wurden im Teilprojekt IV durchgeführt.

#### Chlorkonzentrationen in der Brennkammer

Das im Brennstoff enthaltene Chlor reagiert bei der Verbrennung zu gasförmigen Verbindungen wie Chlorwasserstoffen. In der Brennkammer sind Chlorwasserstoffe aufgrund der stark korrodierenden Wirkung problematisch. Die Messung erfolgte nasschemisch in Anlehnung an DIN EN 1911 [8]. Dabei konnte kein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die HCl-Konzentrationen beobachtet werden (Abb. 2). Zum Vergleich dazu sind die mit FactSage<sup>®</sup> berechneten HCl-Emissionen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Im Gleichgewicht reagiert ca. 50 Ma.-% des im Brennstoff enthaltenen Chlors zu HCl und der Rest reagiert zu gasförmigen Verbindungen wie KCl und (KCl)<sub>2</sub>. Es ist ersichtlich, dass die HCl-Emissionen oberhalb des Gleichgewichtes liegen. Es reagiert also mehr Chlor zu HCl. Die gemessene HCl-Konzentration in der Brennkammer beträgt ca. 500 mg/m<sup>3</sup>, was einer Konzentration von ca. 280 ppmv entspricht. Die durchschnittlichen HCl-Konzentrationen in Müllverbrennungsanlagen betragen 550 ppmv [9, 10]. Die daraus resultierende, nicht unerhebliche Korrosionsgefahr sollte in späteren Versuchen detailliert untersucht werden.

#### Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Gärreste als Ersatzbrennstoff ein großes Potenzial darstellen. Die Verbrennungsstabilität und das Ausbrandverhalten sind sehr gut, die NO<sub>x</sub>-Emissionen bewegten sich bei den durchgeführten Versuchen auch ohne Sekundärmaßnahmen im Bereich der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte.

Als kritisch stellten sich das Ascheschmelzverhalten sowie die Konzentrationen an Chlorwasserstoffen und bei Verbrennungstemperatur gasförmigen Verbindungen wie KCl und NaCl heraus. Dies könnte in zukünftigen Forschungsprojekten detailliert untersucht werden. Ebenfalls könnte untersucht werden, ob sich die in den Gärresten enthaltenen Düngestoffe wie Kalium und Phosphor aus der Verbrennungssache zurückgewinnen lassen, um den Nährstoffkreislauf zu schließen. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei niedrigen Verbrennungstempera-

turen von kleiner 850 °C ein Großteil des im Brennstoff enthaltenen Kaliums in der Bettasche verbleibt. ■

#### Literatur:

- [1] Fachverband Biogas: Branchenzahlen – Prognose 2013 / 2014. URL: [www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE\\_Branchenzahlen/\\$file/13-11-11\\_Biogas%20Branchenzahlen\\_2013-2014.pdf](http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/13-11-11_Biogas%20Branchenzahlen_2013-2014.pdf) [Stand: 28.11.2013]
- [2] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen – 13. BImSchV)
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)
- [4] F. Winter: NO und N<sub>2</sub>O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. *Bioresource Technology*, 70 (1999). S.39-49
- [5] L. Armesto: N<sub>2</sub>O emissions from fluidized bed combustion. The effect of fuel characteristics and operation conditions. *Fuel* 82 (2003). S.1845-1850
- [6] DIN CEN/TS 15370-1: Feste Biobrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche – Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen. Deutsche Fassung CEN/TS 15370-1:2006
- [7] Prabir Basu: *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Taylor & Francis Group, 2006, S.129
- [8] DIN EN 1911: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl – Standardreferenzverfahren. Deutsche Fassung EN 1911:2010
- [9] Christian Deuring: *Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer*. Logos Verlag Berlin, 2009
- [10] C. Schroer: *Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen – Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche*. Forschungszentrum Karlsruhe, 2002.

#### Die Autoren

**Dipl.-Ing. Daniel Schweitzer, Norman Poboß, Dipl.-Ing. Vladimir Stack-Lara, Dipl.-Ing. Heiko Dieter**  
Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)  
der Universität Stuttgart

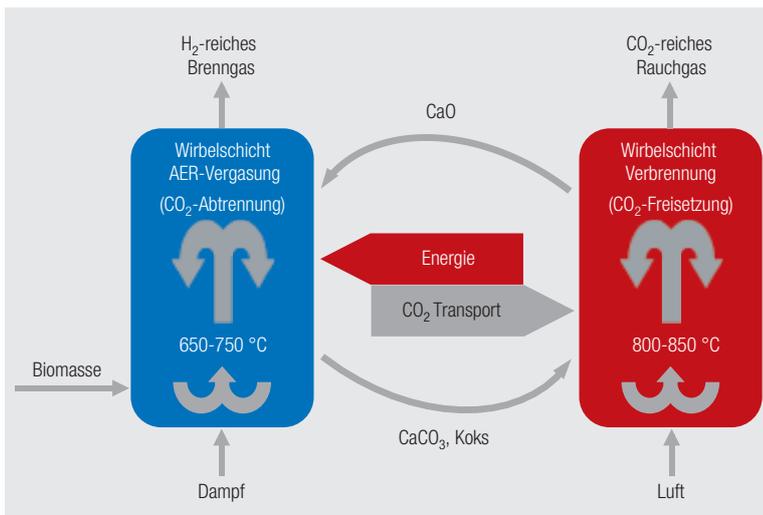
#### Kontakt:

Daniel Schweitzer  
Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)  
der Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 23  
70569 Stuttgart  
Tel.: 0711 685 68922  
E-Mail: [daniel.schweitzer@ifk.uni-stuttgart.de](mailto:daniel.schweitzer@ifk.uni-stuttgart.de)  
Internet: [www.ifk.uni-stuttgart.de](http://www.ifk.uni-stuttgart.de)

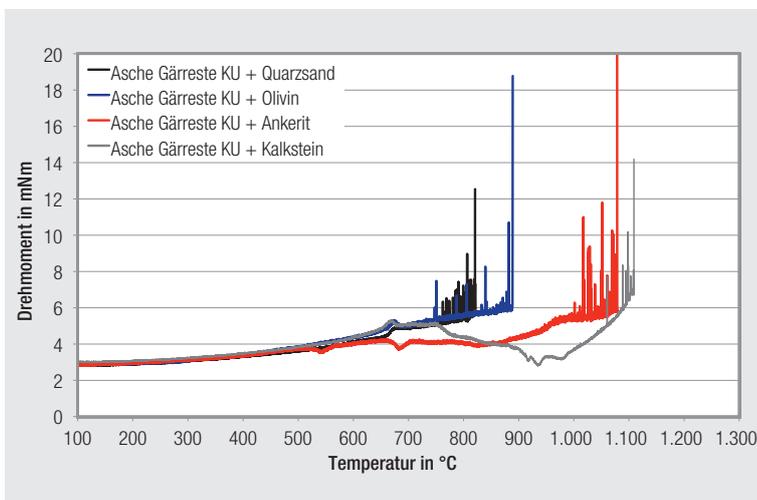
## Teilprojekt IV: Brennstoff-Flexibilisierung AER-Vergasung

Der energetischen Nutzung biogener Reststoffe (z. B. Gärreste) und der Schließung natürlicher Stoffkreisläufe durch Rückführung der mineralischen Biomassebestandteile kommt im Rahmen einer nachhaltigen Energieerzeugung eine besondere Bedeutung zu. Eine Möglichkeit stellt dabei die thermochemische Vergasung von ligninreichen Gärresten in Wirbelschichtreaktoren dar. Der Einsatz von mineralstoffreichen, biogenen Reststoffen (z. B. Gärreste) in Wirbelschichten führt in der Praxis jedoch häufig zu Problemen durch Aufschmelzen der Aschebestandteile, wodurch Agglomerationen entstehen, die zu Prozessunterbrechungen führen können. Durch das Aufschmelzen der Asche ist eine Rückführung der Nährstoffe nicht mehr möglich.

**Abb. 1:** Schema der absorptionsgestützten Wasserdampfvergasung von Biomasse in einer Zwei-Bett-Wirbelschicht (AER, Absorption Enhanced Reforming)



Quelle: ZSW



Quelle: ZSW

**Abb. 2:** Rheologisch ermittelte Ascheerweichungstemperaturen der Gärreste der kommerziellen Reststoffvergärung Kupferzell (KU) in Mischung mit unterschiedlichen Wirbelschicht-Bettmaterialien

Die Wasserdampfvergasung von Biomasse in einer Zwei-Bett-Wirbelschicht nach dem AER-Verfahren (Absorption Enhanced Reforming) ist aus zwei Gründen besonders für den Einsatz von mineralstoffreichen Biomassen geeignet. Zum einen wird als Wirbelschicht-Bettmaterial natürlicher Kalkstein eingesetzt, dessen hoher Kalziumanteil die Ascheschmelztemperatur deutlich erhöht. Zum anderen sind die Reaktortemperaturen aufgrund der integrierten CO<sub>2</sub>-Absorption kleiner 850 °C und somit gegenüber anderen Vergasungsverfahren deutlich reduziert, was einen zusätzlichen Vorteil im Hinblick auf die Ascheerweichung darstellt [1]. **Abbildung 1** zeigt das Schema der AER-Biomassevergasung, bei der Biomasse mit Wasserdampf in einer Wirbelschicht in ein Produktgas umgewandelt wird. Da das eingesetzte Wirbelschicht-Bettmaterial das entstehende CO<sub>2</sub> einbindet, werden die chemischen Reaktionsgleichgewichte auf die Produktseite verschoben und es entsteht ein besonders wasserstoffreiches Gas. Der bei der Vergasung übrig bleibende Koks wird mit dem beladenen Bettmaterial in eine zweite Wirbelschicht transportiert, wo der Koks unter Luftzugabe verbrannt und gleichzeitig das Bettmaterial regeneriert sowie auf Temperaturen größer 800 °C erhitzt wird.

### Vorgehensweise

Ziel des Teilprojekts IV „Brennstoff-Flexibilisierung AER-Vergasung“ war der Nachweis der Einsetzbarkeit von Gärresten bei der AER-Biomassevergasung. Dies erfolgte zunächst durch rheologische Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten von Gärrest-Aschen in Verbindung mit unterschiedlichen Wirbelschicht-Bettmaterialien am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). Im Anschluss wurden am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart Vergasungsexperimente mit Gärresten an einer stationären Laborwirbelschicht durchgeführt. Von der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut wurden zusätzliche Vergasungsversuche in einer Thermowaage durchgeführt, um die Reaktivität der Gärreste im Vergleich zu anderen Brennstoffen zu bestimmen.

## Ergebnisse

Die rheologischen Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten erfolgten mit einem Rotationsviskosimeter, welches kontinuierlich eine Asche-Bettmaterial-Mischung rührt und dabei während des Aufheizens das Drehmoment in Abhängigkeit der Temperatur aufzeichnet. Kommt es innerhalb der Probe aufgrund von Ascheerweichung zur Agglomeration des Wirbelschicht-Bettmaterials, so steigt das Drehmoment sprunghaft an und der Versuch wird beendet. Im Rahmen der rheologischen Untersuchungen wurden Gärreste folgender Biogasanlagen untersucht:

- Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim „Unterer Lindenhof“ (UL)
- kommerzielle Reststoffvergärung Kupferzell (KU)
- Laborbiogasanlage „Druckfermentation“ der Uni Hohenheim im Rahmen des Projekts „b2g“ (UH)

Die Gärreste wurden vor Versuchsbeginn in Anlehnung an DIN CEN/TS 14775 bei 550 °C in einem Muffelofen verascht und in Kombination mit folgenden Wirbelschicht-Bettmaterialien untersucht:

- Quarzsand, als Referenz und inertes Wirbelschicht-Bettmaterial für die Wirbelschichtfeuerung
- Olivin, als Wirbelschicht-Bettmaterial des Biomassevergassungsprozesses nach dem Güssing-Prinzip
- Ankerit, als potenzielles Additiv zur Erhöhung der Ascheerweichungstemperatur
- Kalk, als CaO-basiertes Wirbelschicht-Bettmaterial der AER-Biomassevergasung

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der rheologischen Ermittlung der Ascheerweichungstemperatur der Gärreste der kommerziellen Reststoffvergärung Kupferzell (KU). Es ist deutlich erkennbar, dass die Ascheerweichungstemperatur von der Kombination mit dem Wirbelschicht-Bettmaterial abhängig ist und dass die kalziumhaltigen Wir-

**Tabelle 1: Übersicht über ermittelte Ascheerweichungstemperaturen der untersuchten Gärreste in Kombination mit unterschiedlichen Wirbelschicht-Bettmaterialien**

	Quarzsand	Olivin	Ankerit	Kalk
Gärreste UL	1.075 °C	975 °C	1.000 °C	1.125 °C
Gärreste KU	825 °C	875 °C	1.075 °C	1.100 °C
Gärreste UH	950 °C	850 °C	1.000 °C	1.075 °C

Quelle: ZSW

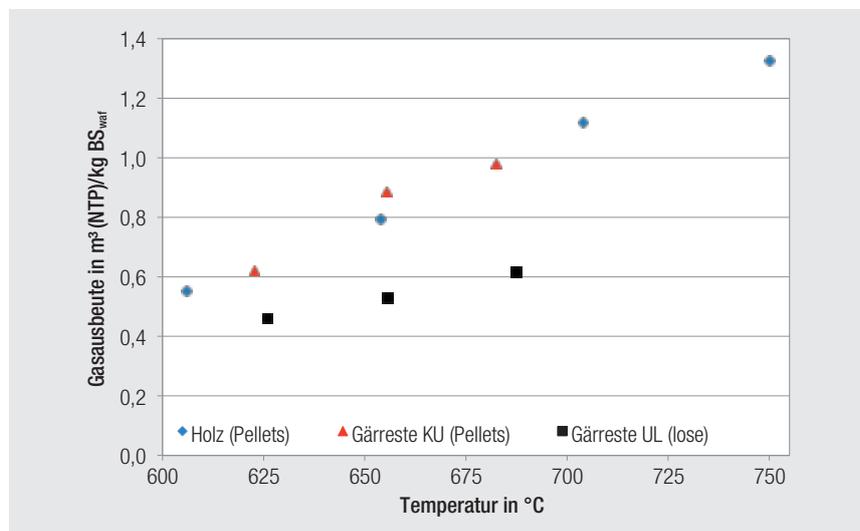
belschicht-Bettmaterialien Ankerit und Kalk die Ascheerweichungstemperatur deutlich erhöhen. **Tabelle 1** zeigt die ermittelten Ascheerweichungstemperaturen der übrigen Gärreste in Verbindung mit den verschiedenen Wirbelschicht-Bettmaterialien.

Die mit dem Rheometer ermittelten Ascheerweichungstemperaturen der untersuchten Gärreste in Verbindung mit Quarzsand lagen zwischen 825 und 1.075 °C. Insbesondere die Ascheerweichungstemperatur der Gärreste KU lag damit in einem kritischen Temperaturbereich für den Einsatz der Gärreste in einer Wirbelschichtverbrennung. Dies konnte bei Wirbelschichtverbrennungsversuchen am IFK im Rahmen des Teilprojekts III nachgewiesen werden, da dort bei Verbrennungsversuchen der Gärreste KU bei 850 °C bereits deutliche Agglomerationen am Versuchsende nachgewiesen werden konnten.

Ebenso wie mit dem Wirbelschicht-Bettmaterial Quarzsand lagen auch die Ascheerweichungstemperaturen der Gärreste in Kombination mit dem Wir-

belschicht-Bettmaterial Olivin in einem kritischen Bereich für den Einsatz von Gärresten bei der Biomassevergasung nach dem Güssing-Prozess (Verbrennungstemperatur ca. 950 °C). Die in Kombination mit dem Wirbelschicht-Bettmaterial Kalk ermittelten Ascheerweichungstemperaturen lagen deutlich oberhalb der Reaktortemperaturen der AER-Biomassevergasung (Verbrennungstemperatur ca. 850 °C). Somit waren auf Basis der rheologischen Untersuchungen keine Agglomerationen beim Einsatz von Gärresten bei der AER-Vergasung zu erwarten.

Die experimentelle Untersuchung der Einsetzbarkeit von Gärresten als Ersatzbrennstoff für die AER-Vergasung erfolgte am IFK an einer 7 kW<sub>th</sub> elektrisch beheizten, stationären Laborwirbelschichtanlage [2]. Dabei wurden die Gärreste UL als loses Material sowie die Gärreste KU in Form von Pellets eingesetzt. Für beide eingesetzten Brennstoffe wurden die Produktgasausbeute und die Produktgaszusammensetzung für Temperaturen zwischen 625 und 700 °C ermittelt.



Quelle: IFK

**Abb. 3:** Gasausbeute von Gärresten bei der AER-Vergasung im Vergleich mit Holz

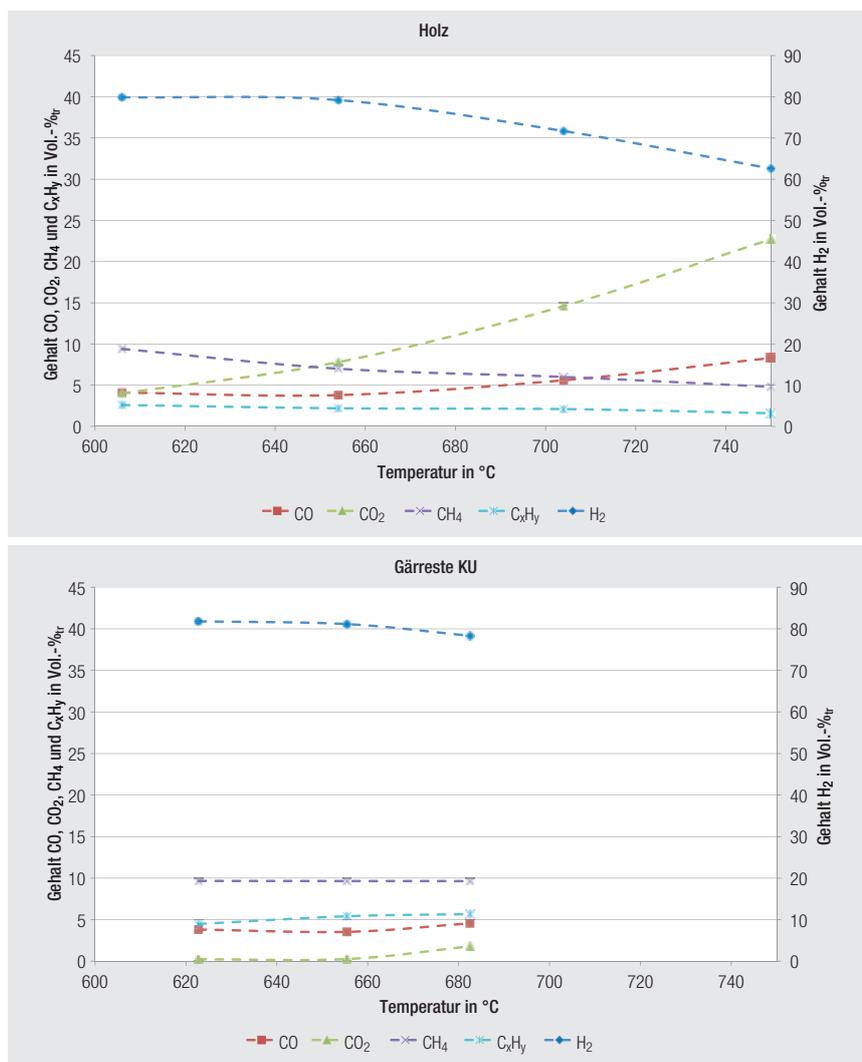


Abb. 4: Produktgaszusammensetzung bei der AER-Vergasung von Holz und Gärresten in Batch-Versuchen

Bei den unpelletierten Gärresten KU wurde im Vergleich zu den pelletierten Gärresten eine deutlich geringere Gasausbeute ermittelt, da das lose Material aus der Wirbelschicht ausgetragen und nicht vollständig umgesetzt wurde (Abb. 3). Erkennbar war dies an einer deutlich höheren Massefraktion im nachgeschalteten Zyklon. Die ermittelten Gasausbeuten bei der AER-Vergasung der Gärreste KU waren vergleichbar mit den Gasausbeuten von Holzpellets. Daraus kann geschlossen werden, dass die Einsetzbarkeit von Gärresten in einer Wirbelschicht durch eine Kompaktierung bzw. Pelletierung deutlich verbessert wird.

Die Gaszusammensetzung des AER-Produktgases beim Einsatz der pelletierten Gärreste KU war mit denen von Holz vergleichbar. Der im Vergleich zu

Holz erhöhte Ligninanteil der Gärreste führte jedoch zu einer leichten Erhöhung der Gehalte von Methan und Kohlenwasserstoffen (Abb. 4).

### Zusammenfassung

Bei den Untersuchungen zur Einsetzbarkeit der Gärreste bei der AER-Vergasung wurden keinerlei Agglomerationen beobachtet und somit konnten die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen bestätigt werden. Im Rahmen dieses Projekts wurde erstmalig die Einsetzbarkeit von Gärresten bei der AER-Vergasung in Batch-Versuchen experimentell erfolgreich nachgewiesen.

Wie die rheologischen Untersuchungen gezeigt haben, nimmt die Wahl des Wirbelschicht-Bettmaterials beim Einsatz mineralstoffreicher Biomassen

eine Schlüsselrolle hinsichtlich der Ascheerweichung ein. Das bei der AER-Biomassevergasung eingesetzte ungiftige, natürliche Wirbelschicht-Bettmaterial ermöglicht sowohl die Einsetzbarkeit von Gärresten als auch die Rückführung der in der Biomasse enthaltenen Mineralstoffe. Detaillierte Untersuchungen zur Rückführbarkeit der Nährstoffe aus den Vergasungsrückständen und zur Düngewirksamkeit stehen noch aus. ■

#### Literatur:

- [1] Brellocks, J.; Steiert, S.; Specht, M.; Poboss, N.; Buchholz, D. Biomass to Gas - Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“. 2013, Bd. 12, S. 32-43, ISSN 2192-1806.
- [2] Poboss, N.; Armbrust, N.; Zieba, M.; Scheffknecht, G.; Staged Biomass Gasification with insitu CO<sub>2</sub> Capture for Hydrogen maximization – an experimental feasibility study –. Proceedings of the International Conference of Polygeneration Strategies. Wien, 2011.

### Die Autoren

**Dipl.-Ing. Stefan Steiert,**

**Dipl.-Ing. Jochen Brellocks,**

**Dr. Michael Specht**

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

**Dipl.-Ing. Daniel Schweitzer,**

**Dipl.-Ing. Nina Armbrust,**

**Dipl.-Ing. Heiko Dieter**

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart

#### Kontakt:

Stefan Steiert

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Industriestr. 6, 70565 Stuttgart

Tel.: 0711 7870-257

E-Mail: stefan.steiert@zsw-bw.de

Internet: www.zsw-bw.de

Daniel Schweitzer

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart Pfaffenwaldring 23 70569 Stuttgart

Tel.: 0711 685 68922

E-Mail: daniel.schweitzer@ifk.uni-stuttgart.de

Internet: www.ifk.uni-stuttgart.de



Jetzt anmelden unter:  
[www.betriebssicherheitstage.de](http://www.betriebssicherheitstage.de)

# 11. DVGW-Betriebssicherheitstage 2014

## 21. & 22. Mai 2014 in Gelsenkirchen

**Themenspezifische Vorträge**  
zu Anlagensicherheit, Arbeitsmedizin  
und betrieblichem Gesundheits-  
management, Betriebssicherheit  
und Arbeitsschutz

**Zielgruppen**

- Technische Führungskräfte
- Betriebsingenieure
- Sicherheitsfachkräfte
- Betriebsärzte

**Kontakt**  
DVGW-Hauptgeschäftsführung  
Ludmilla Asarow  
Josef-Wirmer-Straße 1-3  
53123 Bonn  
T +49 228 9188-601  
F +49 228 9188-92-601  
[best@dvgw.de](mailto:best@dvgw.de)

## Teilprojekt V: Prozess-Simulation AER-Vergasung

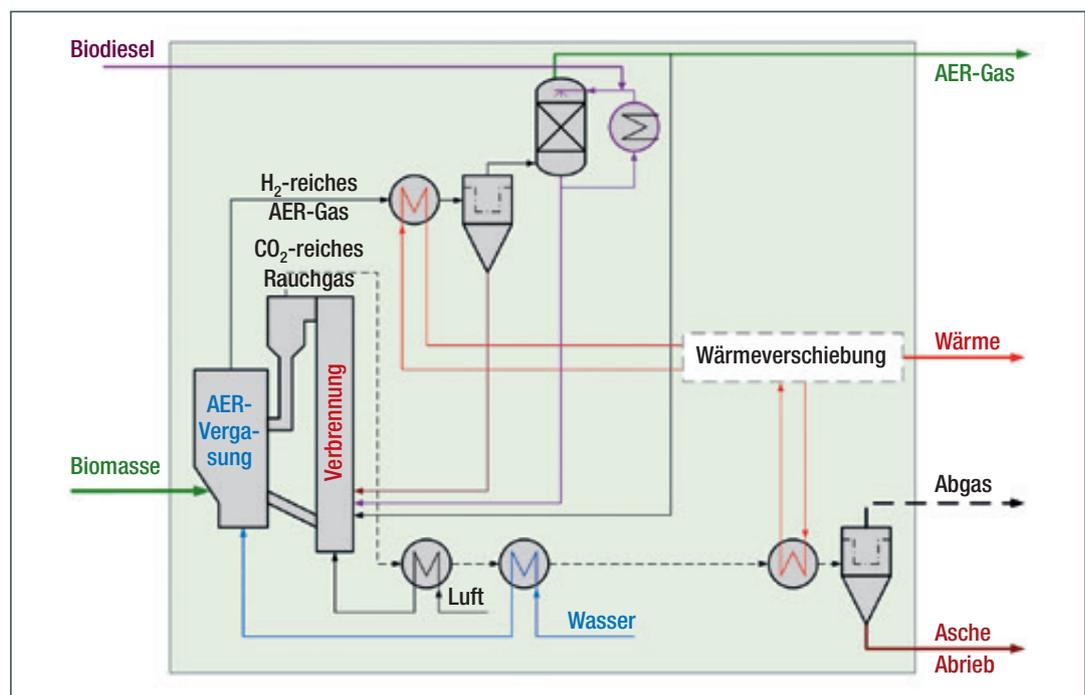
**Ziel der Energiewende** ist die nachhaltige Bereitstellung von Strom, Wärme und Kraftstoffen aus regenerativen Quellen. Insbesondere die Bereitstellung von regenerativen, chemischen Energieträgern stellt dabei eine große Herausforderung dar. Ein vielversprechender Ansatz zur nachhaltigen Erzeugung von chemischen Energieträgern ist die thermochemische Vergasung biogener Reststoffe (wie z. B. Gärreste).

Bei der thermochemischen Konversion mittels absorptionsunterstützter Wasserdampfreformierung (AER, Absorption Enhanced Reforming) wird aus fester Biomasse (z. B. Waldrestholz, biogene Reststoffe, Gärreste etc.) ein hochwertiges AER-Gas erzeugt [1]. Dieses ist aufgrund des hohen Wasserstoffanteils zur Erzeugung von Erdgassubstitut (SNG, Substitute Natural Gas) oder der Abtrennung von Wasserstoff ( $H_2$ ) prädestiniert. SNG und Wasserstoff stellen chemische Sekundärenergieträger dar, die eine Speicherung der in der Biomasse enthaltenen Energie ermöglichen und vielseitig einsetzbar sind (z. B. Stromerzeugung, Verkehr). **Abbildung 1** zeigt ein Schema der AER-Biomassevergasung zur Erzeugung eines vorgereinigten AER-Gases aus Biomasse.

Bei der AER-Vergasung wird Biomasse im Vergasungsteil der Zweibett-Wirbelschicht mit Wasserdampf vergast, wobei durch die  $CO_2$ -Absorption

des Bettmaterials ein  $H_2$ -reiches AER-Gas entsteht. Der bei der Vergasung zurückbleibende Koks wird mit dem  $CO_2$ -beladenen Bettmaterial in den Verbrennungsteil transportiert, wo die für die Vergasung notwendige Wärme durch die Verbrennung des Kokes mit Luft erzeugt wird. Das AER-Gas wird nach dem Vergaser gekühlt und in einem Filter von Staub und Flugkoks gereinigt, die anschließend dem Verbrennungsteil zugeführt werden. Anschließend wird das Gas in einem Biodiesel-Wäscher gekühlt und von Teeren gereinigt. Das Waschmedium wird dabei in einem Kreislauf geführt, wobei kontinuierlich belastetes Waschmedium im Verbrennungsteil entsorgt und durch frisches ersetzt wird. Das im Verbrennungsteil entstehende Rauchgas wird ebenfalls gekühlt und die Wärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft bzw. zur Erzeugung des Vergasungsmediums Wasserdampf verwendet. Nach einer weiteren Kühlung des Rauchgases werden der Bettmaterialabrieb und die Asche in einem Filter entfernt und das Gas in die Umgebung überführt. Die überschüssige Wärme aus AER-Gas und Rauchgas wird an ein anlageninternes Hochtemperatur-Wärmemanagement auf Thermoölbasis übergeben, das Wärme für Teilprozessschritte der Gasaufbereitung oder Fernwärmeauskopplung übergibt. In **Tabelle 1** sind die Energie- und Stoffströme der im Rahmen

**Abb. 1:** Schema der AER-Biomassevergasung zur Erzeugung eines vorgereinigten AER-Gases



Quelle: ZSW

des Projektes betrachteten AER-Gaserzeugung dargestellt. Im Fokus des Teilprojektes V „Prozess-Simulation AER-Vergasung“ stand die theoretische Untersuchung verschiedener Synthesegasaufbereitungspfade der AER-Biomassevergasung mit der Simulationssoftware IPSE pro [2].

## Vorgehensweise

Bei der Untersuchung verschiedener Aufbereitungspfade des Produktgases der AER-Biomassevergasung wurde die kombinierte Strom- und Wärmeerzeugung mit einem Gasmotor (BHKW) als Referenzfall verschiedenen Varianten der Polygeneration von Erdgassubstitut und/oder Wasserstoff gegenübergestellt. Das Erdgassubstitut (H-Gas) sollte für eine Einspeisung in ein Mitteldrucknetz bei 16 bar vorliegen. Für den erzeugten Wasserstoff wurden eine Reinheit von 99,999 Vol.-% und ein Druck von 200 bar gewählt. Für die Erzeugung wurden vier unterschiedliche Gasaufbereitungsvarianten ausgewählt und als Gesamtprozessketten simuliert (Abb. 2).

**Variante I** betrachtete die Erzeugung von Strom und Wärme (KWK) durch Verbrennung des AER-Gases in einem Gasmotor und die Abwärmenutzung in einem ORC-Prozess (Organic-Rankine-Cycle). Durch die Nutzung der Abwärme des Gasmotors in einem ORC-Prozess kann die Stromausbeute aus dem AER-Gas zusätzlich erhöht werden. Aufgrund des hohen H<sub>2</sub>-Anteils des AER-Gases wurde in der Simulation von einem elektrischen Wirkungsgrad des Gasmotors von 38,5 Prozent ausgegangen. Der elektrische Wirkungsgrad des ORC-Prozesses wurde mit 15 Prozent angenommen.

In **Variante II** wurde die Erzeugung von SNG und Wärme simuliert. Hierfür wurde das AER-Gas mit einem Aktivkohlefilter feingereinigt, um Schwefelverbindungen und weitere Schadstoffe zu entfernen, die den bei der Methansynthese verwendeten Katalysator schädigen können. Nach einer Kompression erfolgte die Methanisierung

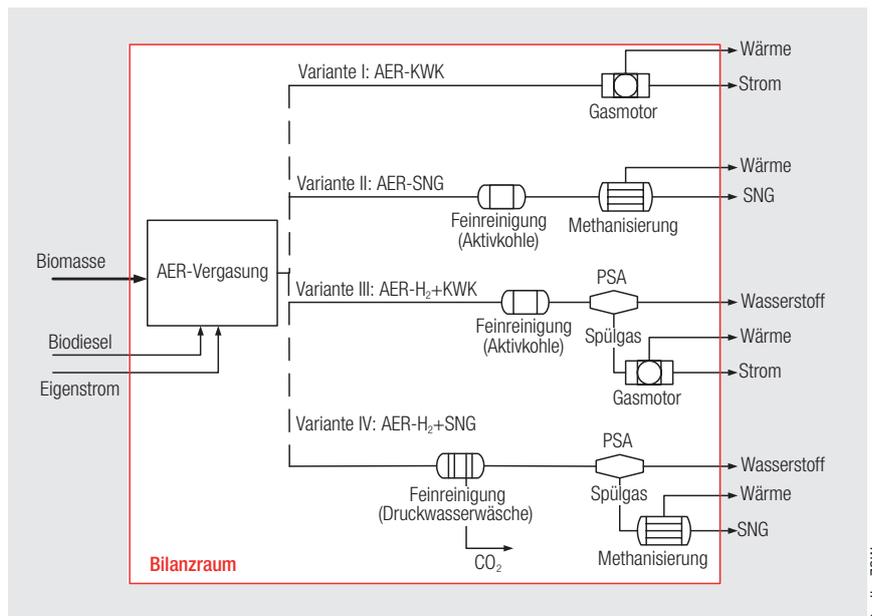


Abb. 2: Übersicht über die untersuchten Varianten der Gasaufbereitung von AER-Gas

zur Erzeugung des Synthesegases bei 7 bar. Bei der Simulation der Methanisierung wurde ein wandgekühlter Festbettreaktor mit Nickel als aktive Komponente des Katalysators betrachtet. Dabei wurde angenommen, dass die ablaufenden Reaktionen bis zum thermodynamischen Gleichgewicht reagieren. Der chemische Wirkungsgrad der Methanisierungseinheit errechnete sich zu 84 Prozent.

Für die Erzeugung von Wasserstoff, Strom und Wärme in **Variante III** wurde das AER-Gas zunächst ebenfalls mittels Aktivkohle feingereinigt. Anschließend erfolgte nach einer Kompression eine Wasserstoffabtrennung mit einer Druckwechseladsorption (PSA, Pressure Swing Adsorption). Die Druckwechseladsorption ist ein physikalisches Verfahren zur Trennung von Gasgemischen unter Druck mit

**Tabelle 1: Energie- und Stoffströme der Synthesegaserzeugung der simulierten AER-Biomassevergasung**

Feuerungswärmeleistung (vor Trocknung)	10 MW
	ca. 2.500 kg/h Holz
AER-Gasleistung	7,68 MW
	ca. 2.200 m <sup>3</sup> /h (NTP)
Zusammensetzung AER-Gas nach Teerwäscher	
H <sub>2</sub>	67 Vol.-% <sub>tr</sub>
CO <sub>2</sub>	11 Vol.-% <sub>tr</sub>
CO	9 Vol.-% <sub>tr</sub>
CH <sub>4</sub>	11 Vol.-% <sub>tr</sub>
H <sub>2</sub> O	10 Vol.-%
Wärmeüberschuss	ca. 1 MW
Verbrauch Biodiesel für Teerwäscher	ca. 20 kg/h
Verbrauch Bettmaterial Kalkstein (CaCO <sub>3</sub> )	ca. 250 kg/h
Bedarf Frischwasser	ca. 500 kg/h
Eigenstrombedarf AER-Gaserzeugung	295 kW
Asche- und Bettmaterialabrieb (CaO)	ca. 200 kg/h

tels Adsorption, bei dem neben dem gewünschten Reingasstrom ein Spülgasstrom mit den abgetrennten Gaskomponenten entsteht. Aus dem heizwertreichen Spülgasstrom wurde analog zu Variante I Strom in einem Gasmotor erzeugt und die Abwärme in einem ORC-Prozess genutzt.

**Variante IV** untersuchte die Erzeugung von Wasserstoff, SNG und Wärme. Bei dieser Variante erfolgte nach einer Kompression die Feinreinigung des AER-Gases durch Druckwasserwäsche mit integrierter CO<sub>2</sub>-Abtrennung. Anschließend erfolgte nach erneuter Kompression die Wasserstoffabtrennung mittels Druckwechseladsorption (PSA), wobei nur genau so viel Wasserstoff abgetrennt wurde, dass noch genug Wasserstoff im Spülgas verblieb, um es vollständig zu methanisieren. Daher wurden bei dieser Variante nur etwa 45 Prozent des Wasserstoffs abgetrennt.

Glg. 1:

$$\eta_{en,ges} = \frac{\sum P_{Produkte}}{\sum P_{Edukte}} = \frac{P_{el,Gasmotor} + P_{el,ORC} + P_{th,Wärme} + P_{chem,SNG} + P_{chem,H_2}}{P_{chem,Biomasse,wet,lhv}}$$

**Tabelle 2: Ermittelte Energetische Wirkungsgrade der untersuchten Gasaufbereitungsvarianten des AER-Gases**

Prozess Produkte	AER-KWK Strom+Wärme	AER-SNG SNG+Wärme	AER-H <sub>2</sub> +KWK H <sub>2</sub> +Strom+Wärme	AER-H <sub>2</sub> +SNG H <sub>2</sub> +SNG+Wärme
$\eta_{en,ges}$	0,803	0,885	0,816	0,857
$\eta_{en,Strom}$	0,328		0,213	
$\eta_{en,Wärme}$	0,475	0,209	0,320	0,162
$\eta_{en,SNG}$		0,676		0,515
$\eta_{en,H_2}$			0,283	0,180

Quelle: ZSW

**Tabelle 3: Wirkungsgrade und Eigenstromverbrauch der simulierten AER-Gasaufbereitungsketten**

Eigenstromverbrauch AER-Synthesegaserzeugung	295 kW
Eigenstromverbrauch Gasaufbereitung Variante I	176 kW
Eigenstromverbrauch Gasaufbereitung Variante II	377 kW
Eigenstromverbrauch Gasaufbereitung Variante III	679 kW
Eigenstromverbrauch Gasaufbereitung Variante IV	657 kW
El. Wirkungsgrad Gasmotor	38,5 %
El. Wirkungsgrad ORC-Prozess	15 %
Chemischer Wirkungsgrad Methanisierung	84 %
Trenneffizienz Druckwechseladsorption Variante III	70 %
Trenneffizienz Druckwechseladsorption Variante IV	45 %

Quelle: ZSW

## Ergebnisse

Für die Simulation der AER-Gasaufbereitungspfade wurden mit Hilfe der Simulation optimale Verschaltungen und Betriebsparameter der unterschiedlichen Gasreinigungs- bzw. Gastrennprozesse ermittelt. Anschließend wurden mit Hilfe der Simulation für jede Variante die Massen- und Energiebilanzen gelöst und somit die Basis für die Ermittlung der energetischen Nutzungsgrade der unterschiedlichen Varianten gelegt.

**Tabelle 2** zeigt die errechneten, energetischen Wirkungsgrade  $\eta_{en,ges}$  der jeweiligen Gesamtkette der Produkte bezogen auf die eingesetzte Biomasse gemäß Glg. 1.

Die in **Tabelle 2** angegebenen energetischen Wirkungsgrade basieren auf den in **Tabelle 3** aufgeführten Randbedin-

gungen. Die in **Tabelle 2** angegebenen energetischen Gesamtwirkungsgrade liegen für alle untersuchten Varianten über 80 Prozent und bedeuten eine effiziente Nutzung der eingesetzten Biomasse. Die Simulationen haben gezeigt, dass das AER-Gas vielseitig einsetzbar ist und sich für die effiziente Erzeugung chemischer Sekundärenergieträger eignet. Diese bieten den Vorteil der räumlich und zeitlich entkoppelten Endenergieerzeugung, was bei immer weiter steigendem Anteil fluktuierender, erneuerbarer Energie einen wesentlichen Vorteil für das Energiesystem der Zukunft darstellt. Sämtliche Simulationsergebnisse wurden den Projektpartnern von TP VIII zur Durchführung einer ökonomischen und ökologischen Analyse der AER-Biomassevergasung zur Verfügung gestellt. ■

### Literaturverzeichnis:

- [1] Brellocks, J.; Steiert, S.; Specht, M.; Poboss, N.; Buchholz, D.: Biomass to Gas – Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“. 2013, Bd. 12, S. 32-43.
- [2] Pröll, T.; Hofbauer, H.: Development and Application of a Simulation Tool for Biomass Gasification Based Processes. International Journal of Chemical Reaction Engineering. 2008, Bd. 6:A89.

## Die Autoren

**Dipl.-Ing. Stefan Steiert,**  
**Dipl.-Ing. Jochen Brellocks,**  
**Dr. Michael Specht**

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

### Kontakt:

Stefan Steiert  
 Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)  
 Industriestr. 6  
 70565 Stuttgart  
 Tel.: 0711 7870-257  
 E-Mail: stefan.steiert@zsw-bw.de  
 Internet: www.zsw-bw.de

# Teilprojekt VI: Gasaufbereitung und Methanisierung mit ionischen Flüssigkeiten

**Ionische Flüssigkeiten** (engl.: „ionic liquids“, Abk.: IL) sind Salze, die im Gegensatz zu klassischen Salzschmelzen bereits bei niedrigen Temperaturen (per Definition:  $T < 100\text{ °C}$ ) in flüssigem Zustand vorliegen. Diese Eigenschaft ist auf den makromolekularen Aufbau der beteiligten Ionen zurückzuführen. U. a. aufgrund der Kombinierbarkeit verschiedener (gezielt auf den Anwendungsfall anpassbarer) Anionen und Kationen werden ionische Flüssigkeiten häufig als „design-solvents“ bezeichnet. Ebenfalls dieser Tatsache ist die Vielzahl von existierenden ionischen Flüssigkeiten geschuldet, was die Auswahl passender Substanzen erschwert [1, 2].

Die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten weist einige interessante Eigenschaften und Vorzüge gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln auf. Neben nahezu vernachlässigbaren Dampfdrücken und hohen thermischen und chemischen Stabilitäten zeichnen sich einige ionische Flüssigkeiten durch vergleichsweise hohe Beladungskapazitäten für  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sowie durch hygroskopische Eigenschaften aus. Vor diesem Hintergrund steht die Frage, ob bzw. welche ionischen Flüssigkeiten sich im Vergleich zum Stand der Technik im Rahmen der beiden nachfolgend vorgestellten Prozesse aus energetischer und ökonomischer Sicht gewinnbringend einsetzen lassen.

## Gasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen von TP VI wurde u. a. der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als physikalische Waschflüssigkeiten untersucht. Als Einsatzfälle wurden die Aufbereitung von SNG aus thermochemischen und Rohbiogas aus biochemischen Erzeugungsprozessen sowie die Umwandlung und Aufbereitung zu Wasserstoff untersucht. Als Anforderung an die ionischen Flüssig-

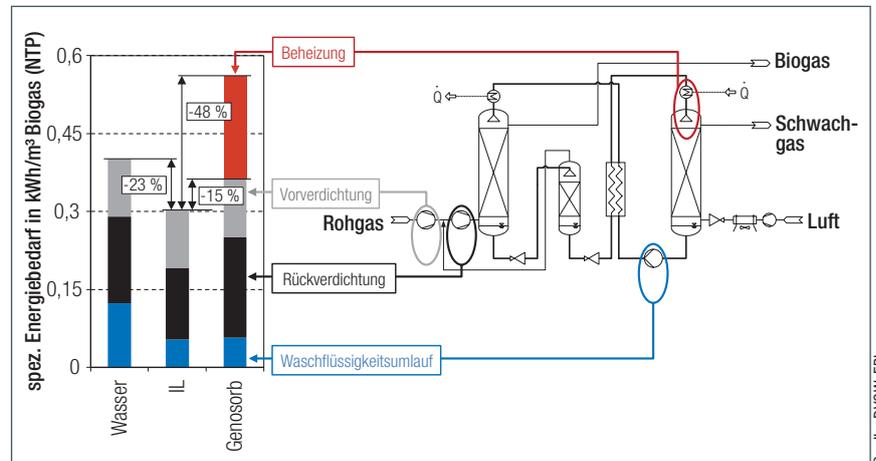


Abb. 1: Vgl. des spez. Energiebedarfs pro Normkubikmeter Biogas (Rohgas: 50 Vol.-%  $\text{CH}_4$ , 50 Vol.-%  $\text{CO}_2$ ) der Biogasaufbereitung mit IL im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik

keiten ergibt sich eine Verbesserung der Abscheidung von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CH}_4$ - bzw.  $\text{H}_2$ -reichen Grundgasen gegenüber dem Stand der Technik.

Dazu wurden zunächst geeignete ionische Flüssigkeiten ausgewählt und mit kommerziell eingesetzten Waschflüssigkeiten (exemplarisch Wasser und Genosorb® 1753 bzw. Selexol, ein Gemisch verschiedener Polyethylenglykoldimethyether) verglichen. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zur Löslichkeit ( $B_{i,1}$ ) der relevanten Gaskomponenten bzw. zu den Selektivitäten ( $S_{i,j}$ ) der vielversprechenden ionischen Flüssigkeiten [EMIM][Tf] sind in Tabelle 1 den Stoffwerten von Wasser bzw. Genosorb® 1753 gegenübergestellt.

Die ausgewählte ionische Flüssigkeit [EMIM][Tf] bietet bezüglich der Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus methanreichen

Gasströmen Vorteile im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik. Sie weist eine vergleichbar hohe Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  wie Genosorb® 1753 auf,  $\text{CO}_2$  wird jedoch deutlich selektiver absorbiert. Wasser liegt bezüglich der Selektivität auf vergleichbarem Niveau, ist jedoch in Bezug auf die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  nicht konkurrenzfähig. Hinsichtlich der Abtrennung von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{H}_2$ -reichen Synthesegasströmen sind bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten keine Verbesserungen gegenüber den konventionellen Waschflüssigkeiten zu erwarten. Auf eine weitere Diskussion dieses Anwendungsfalls wird daher verzichtet.

Mit Hilfe der Prozesssimulationssoftware ASPEN+ wurden anschließend Abschätzungen zu den resultierenden energetischen Aufwänden bei einem Einsatz der drei betrachteten Wasch-

Tabelle 1: Vergleich der Stoffeigenschaften von Wasser, Genosorb® 1753 und [EMIM][Tf]			
Waschflüssigkeiten ( $T = 25\text{ °C}$ , $p = 1\text{ bar}$ )	Wasser [3, 4]	Genosorb® 1753 [5, 6]	[EMIM][Tf] [7]
$B_{\text{CO}_2, \text{L}}$ in $\text{kg/m}^3$	1,49	4,18	4,21
$S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$ ( $B_{\text{CO}_2}/B_{\text{CH}_4}$ )	67,4	38,5	74,3
$S_{\text{CO}_2, \text{H}_2}$ ( $B_{\text{CO}_2}/B_{\text{H}_2}$ )	981	1796	1.100-1.600*

\* resultierender Bereich der Selektivität (auf Basis einer Literaturrecherche) einer Auswahl verschiedener IL

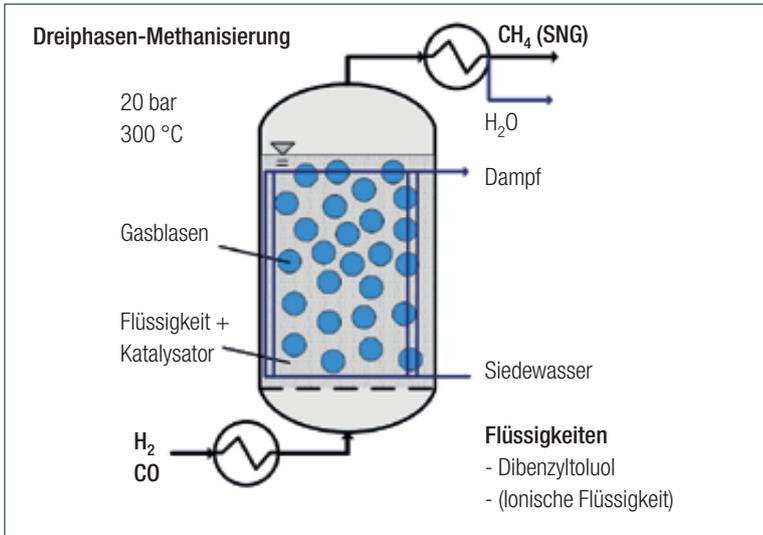


Abb. 2: Schematische Darstellung der Dreiphasen-Methanisierung

flüssigkeiten in einer typischen Verfahrenskonfiguration (Abb. 1) zur Aufbereitung von Biogas durchgeführt. In **Abbildung 1** werden die Beiträge typischer Energieverbraucher von physikalischen Biogaswäschen aufgezeigt und zum spezifischen Gesamtenergiebedarf des Aufbereitungsverfahrens aufsummiert. Die Bedarfe der elektrischen Aggregate spiegeln die Stoffeigenschaften der Waschflüssigkeiten wider: Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Genosorb® 1753 und der ionischen Flüssigkeit sind vergleichbar, der Energiebedarf für den Waschflüssigkeitsumlauf ist nahezu identisch. Der Aufwand für die interne Gas-Rückverdichtung (zur Minimierung des Methanverlusts) resultiert aus der Selektivität der Waschflüssigkeit: Hier weist Genosorb® 1753 aufgrund der geringen Selektivität den höchsten Energiebedarf auf. Die ionische Flüssigkeit [EMIM][Tf] verbindet die Vorteile der beiden anderen Waschflüssigkeiten, weshalb in Summe der geringste energetische Aufwand und somit ein Potenzial für energetische Einsparungen im Bereich zwischen 15 und 48 Prozent resultiert.

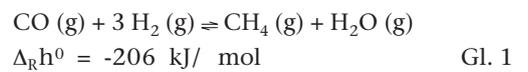
Vielversprechende Ergebnisse liefern ebenfalls erste Untersuchungen zur Integration der H<sub>2</sub>S-Entfernung und der Gastrocknung in den Prozess der CO<sub>2</sub>-Entfernung mit der ausgewählten ionischen Flüssigkeit. Mit der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] könnten somit alle nötigen Aufbereitungsschritte in einem kombinierten Verfahren durchgeführt werden.

Neben der Bestimmung der Stoffeigenschaften der ionischen Flüssigkeiten und den gezeigten Modellrechnungen wurden weiterführende Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang von CO<sub>2</sub> durchgeführt. Diese Ergebnisse fließen ebenfalls in die Modellierung des Aufbereitungs-

prozesses und die abschließende ökonomische Bewertung des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten ein. Die Verifikation des ASPEN-Modells und die Demonstration der technischen Machbarkeit der Aufbereitung von Biogas erfolgten anschließend mit Hilfe einer im Rahmen des Projekts aufgebauten Laboranlage.

### Katalytische Drei-Phasen-Methanisierung

Die Methanisierung ist eine stark exotherme Reaktion (Gl. 1) und wird meist mit Nickel als Aktivkomponente katalysiert. Typische Reaktorkonzepte sind Festbett- und Wirbelschichtreaktoren. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Konzepte wurden bereits in [8] erläutert.



Ein innovatives Verfahrenskonzept stellt die Drei-Phasen-Methanisierung dar (Abb. 2) [9, 10]. Dabei wird ein pulverförmiger Katalysator in einer Flüssigkeit suspendiert. Der Vorteil des Verfahrens ist eine optimierte Abfuhr der Reaktionswärme mit Hilfe der Flüssigkeit. Die hohe Wärmekapazität und eine gute Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit ermöglichen darüber hinaus einen nahezu isothermen Betrieb.

Das Ziel des Arbeitspaketes bestand darin, die Machbarkeit und das Potenzial der Drei-Phasen-Methanisierung experimentell und theoretisch zu untersuchen. Dazu wurde die Anwendbarkeit von ionischen Flüssigkeiten im Reaktionssystem bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C, einem Gesamtdruck von 20 bar und in Anwesenheit von Nickel und H<sub>2</sub> als Wärmeträgermedien geprüft.

Während einige ionische Flüssigkeiten unter Intergasatmosphäre hohe thermische Stabilitäten bei Temperaturen bis ca. 300 °C aufweisen, zeigte sich im Verlauf des Projektes, dass diese in reduzierenden Atmosphären, z. B. unter Beaufschlagung mit Wasserstoff, nicht mehr ausreichend thermisch stabil sind. Aus diesem Grund sind die bisher betrachteten ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Drei-Phasen-Methanisierung ungeeignet. Als Alternative wurden daher im Projekt konventionelle Wärmeträgeröle eingesetzt.

Die Methanisierungsversuche mit konventionellen Wärmeträgerölen haben gezeigt, dass im Drei-Phasen-Reaktor hohe CO-Umsätze er-

reicht werden können. Die in **Abbildung 3** dargestellten experimentellen Ergebnisse zeigen einen starken Temperatureinfluss auf den CO-Umsatz. Die Temperaturstabilität des Wärmeträgermediums ist somit ein wichtiger Parameter, um das Reaktionssystem effizient betreiben zu können. Neben der Temperatur ist der Druck eine entscheidende Betriebsgröße. Durch eine Erhöhung des Drucks kann der Umsatz gesteigert werden, da die Verweilzeit der Edukte erhöht und deren Löslichkeit verbessert wird.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Flüssigkeit auf den Umsatz. Bei den in **Abbildung 3** gezeigten Daten für X-BF, ein Polydimethylsiloxan ( $T_{\max} = 270 \text{ °C}$ ) und Dibenzyltoluol (DBT) ( $T_{\max} = 350 \text{ °C}$ ) wird deutlich, dass der Einsatz des Silikonöls X-BF bei gleicher Temperatur zu einem deutlich erhöhten Umsatzgrad führt. Dies kann im Wesentlichen auf die bessere Löslichkeit von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in X-BF im Vergleich zu DBT zurückgeführt werden [11].

Die in **Abbildung 3** gezeigten Versuche wurden zunächst mit einer relativ geringen Reaktorvolumenausnutzung (GHSV) durchgeführt. Festbettreaktoren zur Methanisierung werden bezüglich der GHSV üblicherweise im vierstelligen Bereich betrieben. Bei einem Gesamtdruck von 20 bar und einer Reaktionstemperatur von  $320 \text{ °C}$  konnte unter Einsatz von DBT als Wärmeträgermedium und bei einem Ziel-CO-Umsatz von über 97 Prozent die GHSV auf fast  $1.000 \text{ h}^{-1}$  erhöht werden. Unter Verwendung einer auf den betrachteten Anwendungsfall optimierten Flüssigkeit, die beispielsweise die thermische Stabilität von DBT und die Löslichkeit für die Eduktgase von X-BF miteinander verbindet, sind weitere deutliche Steigerungen der GHSV denkbar.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Biogasaufbereitung unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten bietet Potenziale für energetische Einsparungen im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik. Darüber hinaus lassen sich alle wesentlichen Prozessschritte (Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ -Abscheidung und Trocknung) in ein kombiniertes Aufbereitungsverfahren integrieren. Hinsichtlich der abschließenden ökonomischen Bewertung des Aufbereitungsverfahrens wurden grundlegende Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang von  $\text{CO}_2$  mit der ausge-

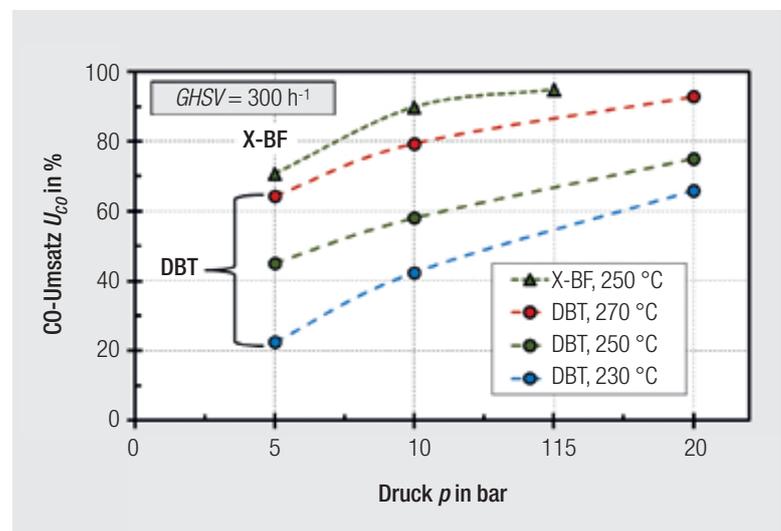
wählten ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] durchgeführt, welche die Grundlage für die Modellierung des Aufbereitungsprozesses bilden.

Neben der weiteren gezielten Optimierung von ionischen Flüssigkeiten auf den Anwendungsfall Physisorption ist das Gebiet der funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten für die Chemisorption von  $\text{CO}_2$  noch weitgehend unerschlossen. Hier bieten sich vielversprechende Potenziale zur weiteren Reduktion des energetischen Aufwands zur Gasaufbereitung. Darüber hinaus müssen die gewonnenen Erkenntnisse zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang auf ihre Übertragbarkeit auf einen technischen Maßstab hin überprüft werden. Eine anschließende Demonstration des Verfahrens unter Einsatz von realem Biogas ist anzustreben, um die Akzeptanz von ionischen Flüssigkeiten zu stärken.

Bei der Methanisierung ist eine effektive Abfuhr der Reaktionswärme eine zentrale Herausforderung. Die Drei-Phasen-Methanisierung ist unter dem Aspekt der vereinfachten Abfuhr der Reaktionswärme und der optimierten Temperaturregelung vorteilhaft, sie erlaubt eine nahezu isotherme Fahrweise. Vorversuche haben gezeigt, dass die thermische Stabilität der Flüssigkeit unter Methanisierungsbedingungen die größte Herausforderung ist. Bei Einsatz hochstabiler Wärmeträgeröle konnte gezeigt werden, dass hohe CO-Umsätze bei akzeptabler Reaktorvolumenausnutzung möglich sind.

Die zukünftigen Arbeiten sollten sich unter anderem auf die Weiterentwicklung der Wärmeträgerflüssigkeiten fokussieren. Dabei sind neben der thermischen Stabilität auch die den Stofftransport beeinflussenden Stoffeigenschaften, wie beispielsweise die  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Löslichkeit, zu verbessern.

**Abb. 3:** Druck-, Temperatur- und Flüssigkeitseinfluss auf den CO-Umsatz bei der Drei-Phasen-Methanisierung ( $y_{\text{H}_2,\text{ein}}/y_{\text{CO},\text{ein}} = 4$ )



Quelle: DVGW-EBI

Des Weiteren wird der Aufbau und Betrieb einer Technikumsanlage angestrebt, da sich speziell hydrodynamische Eigenschaften von Blasen-säulen im Labormaßstab nur bedingt untersuchen lassen. ■

## Literatur:

- [1] Wasserscheid, P.; Stark, A.: Handbook of Green Chemistry, Volume 6: Ionic Liquids. Weinheim: Wiley-VCH (2010)
- [2] Wasserscheid, P.; Welton, T.: Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH (2008)
- [3] Carroll, J. J. et al.: The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. J. Phys. Chem. Ref. Data 20 (1991), 1201-1209
- [4] Lide, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89. Taylor & Francis (2008)
- [5] Rayer, V. et al.: High-Pressure Solubility of Methane (CH<sub>4</sub>) and Ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers (Genosorb 1753) and its Selectivity in Natural Gas Sweetening Operations. J. Chem. Eng. Data 57 (2012), 764–775
- [6] Rayer, V. et al.: High pressure physical solubility of CO<sub>2</sub> in mixed polyethylene glycol dimethyl ethers (Genosorb 1753). Can. J. Chem. Ing. 90 (2012) 576-583
- [7] Rodríguez, H.; Brennecke, J. F.: J. Chem. Eng. Data 2006, 51 (6), 2145–2155
- [8] Götz, M. et al.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation. Proceedings of the International Gas Union Research Conference, Seoul, Republic of Korea (2011)
- [9] Götz, M. et al.: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese. Chemie Ingenieur Technik 85 (2013) 7, 1-7
- [10] Götz, M. et al.: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur. gwf-Gas/Erdgas 152 (2011) 4, 200 - 210
- [11] Götz, M. et al.: Evaluation of Organic and Ionic Liquids for Three-Phase Methanation and Biogas Purification Processes. Energy Fuels 27 (2013) 8, 4705-4716

## Die Autoren

**Dipl.-Ing. Felix Ortloff, Dipl.-Ing. Manuel Götz, Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf**  
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Dr.-Ing. Siegfried Bajohr, Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb**  
 Engler-Bunte-Institut, Bereich Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie (EBI ceb) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

## Kontakt:

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
 KIT Campus Süd  
 Engler-Bunte-Ring 1  
 76131 Karlsruhe

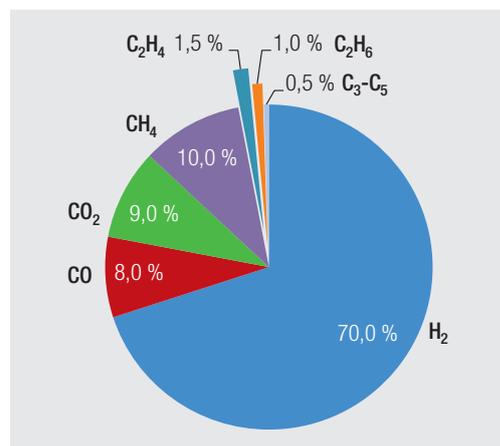
Engler-Bunte-Institut, Bereich Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie (EBI ceb) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
 KIT Campus Süd  
 Engler-Bunte-Ring 1  
 76131 Karlsruhe

## Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung

Bei der Vergasung von Biomassen entstehen je nach Einsatzbiomasse Störstoffe, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Stäube und Teere, die, abhängig von der anschließenden Synthese, teilweise oder vollständig aus dem AER-Produktgas zu entfernen sind [1]. Eine nahezu vollständige Umsetzung der Teere ist insbeson-

dere für nachfolgende Synthesestufen wie z. B. die Methanisierung wichtig. Bei etablierten Gasreinigungsverfahren, z. B. Wäschen, muss das heiße AER-Vergasungsgas erst aufwendig auf unter 60 °C abgekühlt und anschließend für die nachfolgenden Synthesen wieder aufgeheizt werden [2, 3]. Eine energetisch sinnvollere Alternative stellt die Gasreinigung bei Temperaturen ähnlich denen im Vergaser dar, wobei viele der bereits untersuchten Heißgasreinigungsverfahren bisher noch keine Marktreife erreicht haben. Im Teilprojekt VII stand daher die innovative Entfernung von Teerkomponenten aus dem wasserstoffreichen Vergasungsgas der AER-Vergasung (Absorption Enhanced Reforming) im Fokus. Bearbeitet wurde das TP vom DVGW-EBI und dem ZSW.

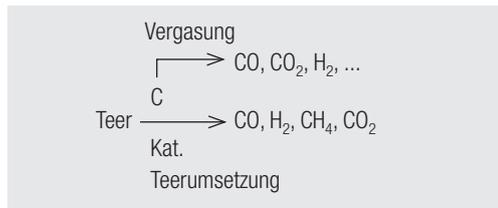
**Abb. 1:** Typische Zusammensetzung des AER-Vergasungsgases



Quelle: [4]

**Abbildung 1** zeigt die trockene Zusammensetzung des AER-Produktgases. Da der Vergaser mit Wasserdampf betrieben wird, ist ein Was-

sergehalt von bis zu 50 Vol.-% zu erwarten. Im AER-Vergasungsgas wurden Teerkonzentrationen von 1 bis 20 g/m<sup>3</sup> (NTP) gemessenen, die beispielsweise an einem kommerziell erhältlichen Edelmetallkatalysator (EMK) umgesetzt werden können. Eine weitere interessante Variante zur Teerumsetzung stellt die Verwendung des Umlaufmaterials der AER-Vergasung dar (siehe Abb. 1 TP IV). Hierbei kann das bereits regenerierte CaO oder das Gemisch aus CaO und Koks verwendet werden. Das direkt nach der Verbrennung entnommene Bettmaterial besteht zum größten Teil aus CaO und enthält keinen Koks mehr. Bei Entnahme unmittelbar nach dem Vergasungsreaktor enthält die Mischung CaO und, je nach Fahrweise des Vergasers, einen entsprechenden Anteil an Koks. Im Falle der Heißgasreinigung mit Koks fungiert dieser nicht als Katalysator im herkömmlichen Sinne, sondern wird gleichzeitig mit Wasser und CO<sub>2</sub> als Reaktionspartner zu Synthesegas ver-



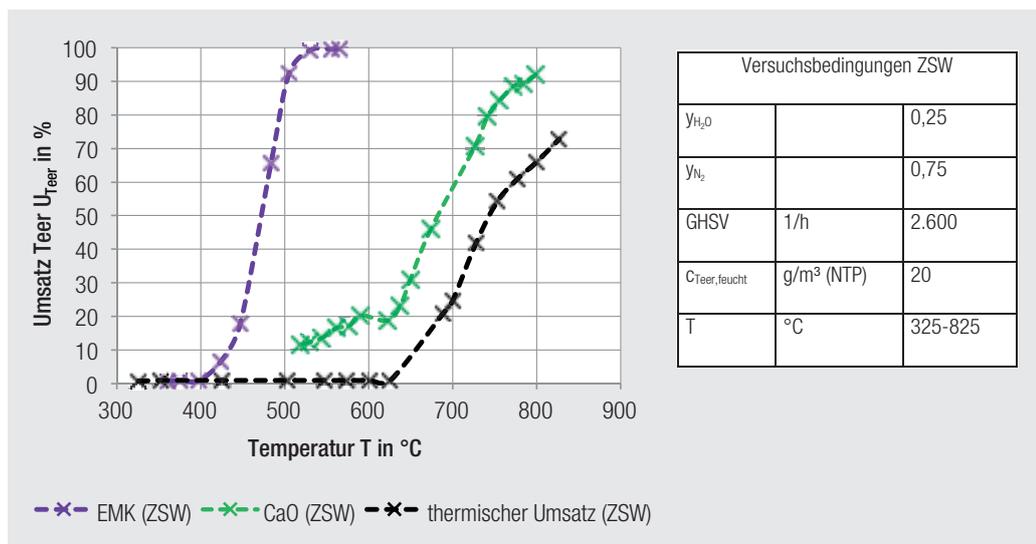
Quelle: DVGW-EBI

**Abb. 2:** Koks (C) als Katalysator und als Partner der Vergasung

gast (Abb. 2). Damit die Teerumsetzung gelingt, sollten die Teere schneller am Koks umgesetzt werden, als der Koks vergast wird.

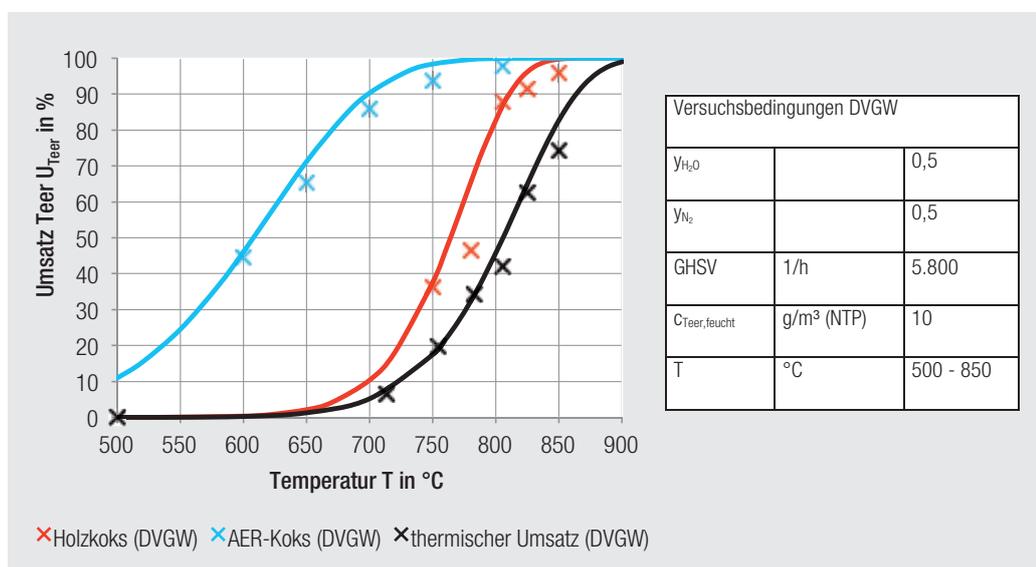
### Vorgehensweise

Zur Ermittlung der katalytischen Aktivität und der Einflussgrößen auf die Teerumsetzung wurden zwei Apparaturen im Labormaßstab aufgebaut. Als Modellteere wurden Phenol, Toluol und Naphthalin eingesetzt, die entsprechend den im AER-Vergasungsgas gemessenen Teerkonzentrationen von 1 bis 20 g/m<sup>3</sup> (NTP) zugemischt wurden [2]. Des Weiteren wurden Vor-



Quelle: DVGW-EBI

**Abb. 3:** Teerumsetzung am Edelmetallkatalysator (EMK) und aktivem Bettmaterial (CaO)



Quelle: DVGW-EBI

**Abb. 4:** Teerumsetzung an Holzkoks und eine Holzkoks-Bettmaterial-Mischung (AER-Koks)

untersuchungen in der Thermowaage durchgeführt und dadurch Koks identifiziert, die hinreichende Kohlenstoffgehalte und ausreichend hohe Ascheschmelztemperaturen aufweisen. Darüber hinaus wurden Stoffdaten verschiedener Teerkomponenten zusammengetragen und eine Teerbibliothek in IPSEpro programmiert. Diese Datenbank wurde zur späteren Modellierung der Teerkonversion verwendet.

Bei Verwendung des AER-Kokses und des Holzkokses musste gewährleistet sein, dass die Teere schneller umgesetzt werden, als der Koks abreagiert, sodass zunächst ein geeignetes Temperaturfenster identifiziert werden musste. Um eine Aussage darüber treffen zu können, wie groß der Bedarf an natürlichem Katalysator ist, wurden die kinetischen Daten der Koksvergasung und der Teerumsetzung ermittelt. Damit kann ein Scale-up durchgeführt sowie die Fahrweise des AER-Vergasers für eine entsprechende Koksüberproduktion angepasst werden. Bei beiden Versuchen wurde ein Katalysatorbett vorgelegt, der Reaktor auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt und dann die Permanentgase, Wasserdampf und Teere zudosiert.

## Ergebnisse

In **Abbildung 3 und 4** ist der Umsatz des Teers über der Temperatur aufgetragen, wobei die Messpunkte mit Kreuzen und die berechneten Umsatzverläufe mit durchgezogenen Linien dargestellt sind. Bei beiden Instituten wurde Wasser als Vergasungsmedium zudosiert und u. a. Phenol als Modellteerkomponente verwendet.

Da nicht nur der Umsatz der Modellteerkomponente, in diesem Fall Phenol, entscheidend ist, sondern auch die entstehenden Produkte, wurde der Stoffmengenstrom an detektiertem Benzol bei  $U_{\text{Teer}}$  berücksichtigt (Gleichung 1). Problematisch ist Benzol insbesondere für viele in Frage kommende anschließende Syntheseschritte, wie z. B. die Methanolsynthese [1]. Aus den Versuchsreihen des ZSW

(**Abb. 3**) ist ersichtlich, dass die Teere am Edelmetallkatalysator (violett) bereits bei 550 °C, vollständig umgesetzt werden können. Das untersuchte CaO (grün) benötigt Temperaturen von über 800 °C, um den Teer vollständig abzubauen. In den Arbeiten des DVGW-EBI (**Abb. 4**) wird deutlich, dass die Teere mit der Mischung aus CaO und Koks (AER-Koks (blau)) sowie dem reinen Holzkoks (rot) zwischen 800 und 850 °C umgesetzt werden. Beide Institute konnten zeigen, dass Phenol auch thermisch im Reaktor umgesetzt werden kann, allerdings ist ein Umsatz von maximal 70 Prozent als problematisch für anschließende Synthesen zu bewerten [1].

$$U_{\text{Teer}} = \frac{\dot{N}_{\text{Teer,ein}} - \dot{N}_{\text{Teer,aus}} - \dot{N}_{\text{Benzol,aus}}}{\dot{N}_{\text{Teer,ein}}}$$

## Zusammenfassung und Ausblick

Wie die Versuche gezeigt haben, können Teere aus dem wasserstoff- und wasserdampfreichen AER-Produktgas am EMK, CaO, AER-Koks oder Holzkoks umgesetzt werden. Die natürlichen Katalysatoren, zu denen das AER-Bettmaterial CaO (grün), der AER-Koks (blau) sowie der reine Holzkoks (rot) gehören, benötigen alle höhere Temperaturen. Zwischen 800 und 850 °C werden jedoch an allen drei natürlichen Katalysatoren die Teere umgesetzt. Ähnliche Umsätze konnte das ZSW bei Versuchen mit Toluol und Naphthalin am EMK sowie an CaO feststellen. Allerdings besteht bei Anwesenheit von Wasserstoff die Gefahr der Benzolbildung. Das aus dem AER-Vergaser austretende wasserstoffreiche Gas enthält nicht nur Wasserdampf und Teerkomponenten, sondern auch eine Vielzahl weiterer Produkte (**Abb. 1**). Bei Zumischung von Komponenten wie z. B. Methan, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zeigte sich kein Einfluss auf die Phenolumsetzung.

Hinsichtlich der benötigten Temperatur scheint der EMK im Vorteil zu sein. Da aber nicht nur Teere als Störstoffe im wasserstoffreichen Gas der AER-Vergasung zu erwarten sind, sollte zu-

künftig der Einfluss von Schwefel auf die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren untersucht werden. Außerdem wäre eine Validierung an einem AER-Vergaser im halbtechnischen Maßstab interessant, um schwankende Teerkonzentrationen unter realen Bedingungen zu untersuchen. Des Weiteren sollte die Bildung von Benzol und seine mögliche Vermeidung detaillierter untersucht werden. ■

### Literatur:

- [1] W. Köppel, S. Bajohr, R. Reimert: Rohgasreinigung bei hohen Temperaturen – Stand der Technik, eine Übersicht, DGMK Tagungsbericht, Velen 2004
- [2] S. Gellert: Thermochemische Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Rohgasreformierung, Dissertation Universität Hamburg-Harburg, 2013
- [3] M. Stemmler: Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen, Dissertation Universität Aachen, 2010
- [4] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Informationsblatt: Das AER-Verfahren, Stand 2009

## Die Autoren

**Dipl.-Ing. Katharina Bär<sup>1</sup>,**  
**Dipl.-Ing. Stefan Steiert<sup>2</sup>,**  
**Dipl.-Ing. Jochen Brellachs<sup>2</sup>,**  
**Dipl.-Ing. Dominic Buchholz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

<sup>2</sup> Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

### Kontakt:

Katharina Bär  
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
 KIT Campus Süd  
 Engler-Bunte-Ring 1  
 76131 Karlsruhe  
 Tel.: 0721 608-44141  
 E-Mail: baer@dvgw-ebi.de  
 Internet: www.dvgw-ebi.de

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)  
 Industriestr. 6  
 70565 Stuttgart

# Teilprojekt VIII: Systemanalyse

Ein Ziel der im Rahmen des B2G-Projektes durchgeführten Systemanalyse ist die Bewertung der verschiedenen Nutzungspfade zweier innovativer Technologien (AER-Vergasung und zweistufige Druckfermentation) unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten. Hierdurch können zum einen die Marktchancen der Technologie abgeschätzt und zum anderen Entscheidungsträger in Politik und Wirtschaft bei der Planung nachhaltiger Biomassenutzungsstrategien unterstützt werden.

Zunächst wurden geeignete Biomasse-Eingangsstoffe definiert und das in Deutschland technisch vorhandene Biomassepotenzial ermittelt. Unter Berücksichtigung der relevanten technischen Aspekte wurden anschließend geeignete Verfahrenskonzepte entwickelt, ihre Herstellungskosten sowie – basierend auf geeigneten ökologischen Indikatoren – ihre Umweltauswirkungen bestimmt und mit anderen Biomassenutzungspfaden verglichen.

## Ergebnisse

Um die zur Verfügung stehende Biomasse zu ermitteln, wurden Bandbreiten des in Deutschland insgesamt vorhandenen Biomassepotenzials ermittelt. Diese wurden um lokale Verfügbarkeitsstudien an konkreten Standorten ergänzt. Die Ermittlung der Bandbreiten stützt sich auf die detaillierte Auswertung aktueller Studien, die anhand der Kriterien räumliche Abgrenzung, Untersuchungsumfang und Aktualität ausgewählt wurden. Die ausgewählten Studien unterscheiden sich hinsichtlich der verwendeten Datenbasis, der zugrunde gelegten Annahmen und der eingesetzten Methodik. Die Ergebnisse wurden verglichen und die wesentlichen Einflussfaktoren identifiziert. Basierend auf den Studien wurden zwei Szenarien entworfen, die aufzeigen, wie viel Biomasse in Zukunft in Deutschland technisch bereitgestellt werden kann. Im ersten Szenario

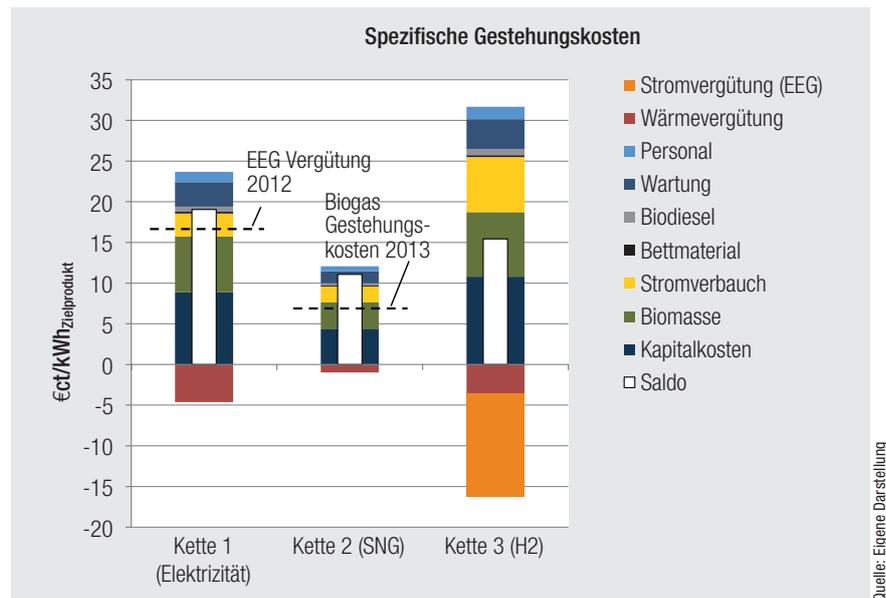


Abb. 1: Spezifische Gesteungskosten der drei Zielprodukte

rio wurde nur die untere Grenze des Potenzials genutzt und natur- und umweltschutzfachliche Richtlinien in hohem Maße berücksichtigt. Dem wurde ein Szenario gegenübergestellt, das auf eine Maximierung der Potenziale zielt. Unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade für die Fermentation und die Vergasung wurde anschließend die generierbare Menge an Biomethan bestimmt. Es zeigt sich, dass aus sogenannten Reststofffraktionen (Waldrest- und Schwachholz, Stroh, Exkremamente, Grünschnitt etc.) ab dem Jahr 2020 etwa 4 bis 14 Mrd. m<sup>3</sup> SNG (Substitute Natural Gas) pro Jahr bereitgestellt werden können. Ergänzend können aus NawaRO (nachwachsende Rohstoffe) im Jahr 2020 weitere 4 bis 18 Mrd. m<sup>3</sup> pro Jahr gewonnen werden. Wesentliche Anteile, insbesondere der holzartigen Reststofffraktionen, lassen sich nur über den thermochemischen, Konversionsweg nutzen. Verglichen mit den Zielen der Bundesregierung hinsichtlich der Einspeisung von 6 Mrd. m<sup>3</sup> Biogas pro Jahr im Jahr 2020 zeigt sich, dass prinzipiell genügend Biomasse zur Verfügung stünde [1]. Allerdings sind diese Potenziale als technische Obergrenzen, ohne Berücksichtigung des vorhandenen Biogaskraftwerkbestandes, zu verstehen.

Die erste zur Hebung der Potenziale betrachtete Technologie ist die AER-Vergasung, die ein wasserstoffreiches Gas erzeugt, das verschiedene Nutzungsmöglichkeiten zulässt. Vier Verfahrensketten, die die Erzeugung von verschiedenen Zielprodukten (Elektrizität, SNG, Wasserstoff) erlauben, wurden als vielversprechend erachtet. An die Vergasung schließt sich entweder ein Blockheizkraftwerk (BHKW) zur direkten Verbrennung des Produktgases (Kette 1), eine Gasreinigung mit anschließender Methanisierung (Kette 2), eine Druckwechseladsorption zur Wasserstoffabtrennung mit zusätzlichem BHKW zur Schwachgasnutzung (Kette 3) oder eine Kombination aus Wasserstoffaufbereitung und Methanisierung an. Für die verschiedenen Verfahrensketten wurde eine detaillierte Schätzung der Investition und der Betriebskosten durchgeführt. In **Abbildung 1** sind die Komponenten der spezifischen Gesteungskosten sowie die Salden unter Einbeziehung der Vergütungen für Co-Produkte dargestellt.

Unter den in [2] detailliert beschriebenen Annahmen kann mittels der AER-Vergasung Elektrizität zu etwa 19 €/kWh<sub>el</sub>, SNG zu etwa 11 €/kWh<sub>SNG</sub> und Wasserstoff zu etwa 15

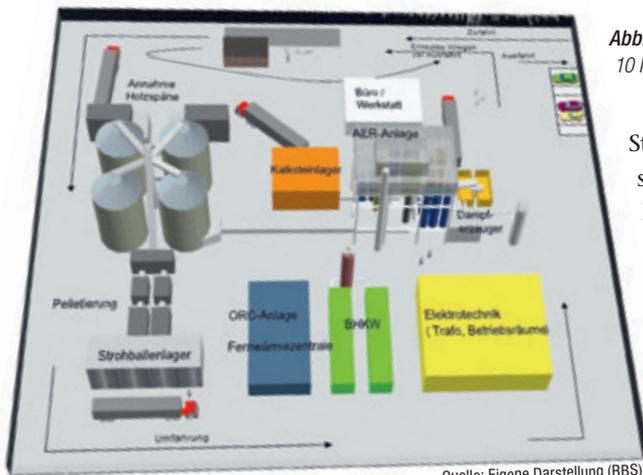


Abb. 2: Anlagenlayout einer 10 MWBWL AER-Anlage

Stromerzeugung genutzt und so der elektrische Gesamtwirkungsgrad verbessert werden. So würden in der Anlage jährlich rund 32.000 MWh Wärme und rund 26.000 MWh Strom erzeugt, was einem Gesamtwirkungsgrad von ca. 80 Prozent entspricht.

€ct/kWh<sub>H<sub>2</sub></sub> erzeugt werden, wobei davon ausgegangen wird, dass ein Großteil der Wärme verkauft werden kann. Neben der Biomasseverfügbarkeit ist daher auch die konkrete Standortwahl für die AER-Vergasung bedeutend. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass aktuell nur unter sehr günstigen Standortbedingungen eine Wirtschaftlichkeit gegeben sein kann. Die ökologische Bewertung der AER-Vergasung wurde mit der Methode der Ökobilanz durchgeführt, wobei als Indikatoren das Treibhausgaspotenzial, die Versauerung, die Eutrophierung und zusätzlich der kumulierte Energieaufwand herangezogen wurden. Es ergaben sich gute bis sehr gute Werte gegenüber herkömmlichen fossilen und Bioenergie-basierten Kraftwerken für das Verfahren hinsichtlich Treibhausgasminderung und erforderlichem fossilen Energieaufwand; hinsichtlich Versauerung und Eutrophierung ergaben sich vergleichbare Werte wie bei ähnlichen, Biomasse einsetzenden Prozessen [2].

Zur Veranschaulichung wurde in einer Fallstudie die großtechnische Umsetzung einer AER-Anlage mit 10 MW Brennstoffwärmeleistung (BWL) betrachtet, in der die Biomassen Holz oder Stroh vergast werden können. Zunächst wurden durch Aufstellen von Energie- und Massenbilanzen Grundlagen für die weiteren Schritte geschaffen. Nachfolgend wird beispielhaft der Fall der AER-Vergasung mit Nutzung des erzeugten Gases in BHKW und nachgeschalteter ORC-Anlage dargestellt. Durch die ORC-Anlage kann die Abwärme zur

Aufgrund der großen Menge an Biomasse wurde weiterhin ein Liefer- und Lagerkonzept entwickelt. Die Anlagenbestandteile wurden in Anlehnung an real existierende Biomasseanlagen dimensioniert. Die Ergebnisse flossen in eine 3D-Aufstellungsplanung für einen potenziellen Anlagenstandort ein (Abb. 2).

Die zweite betrachtete Technologie ist die zweistufige Druckfermentation, ein innovatives Verfahren, um SNG zu erzeugen. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist bei dieser Technologie, aufgrund der Auslegung auf einen Betrieb unter Druck, eine höhere Investition erforderlich. Dem stehen jedoch geringere Betriebskosten gegenüber. Die spezifischen SNG-Gestehungskosten des Verfahrens berechneten sich in den untersuchten Fallbeispielen zu 6,3 €ct/kWh<sub>SNG</sub>, womit sie unter denen einer zum Vergleich gerechneten konventionellen Anlage mit 7,2 €ct/kWh<sub>SNG</sub> liegen.

### Zusammenfassung

Die Potenzialanalyse zeigt, dass für beide betrachteten Technologieoptionen ein erhebliches Potenzial an Biomasse verfügbar ist. Die Erzeugung und Einspeisung des Zielproduktes SNG in das Erdgasnetz erlaubt die zeitliche und räumliche Entkopplung von Erzeugung und Nutzung und bietet damit zusätzliche Flexibilität, die in einem zukünftigem Energiesystem an Bedeutung gewinnen dürfte. Die AER-Vergasung wäre nur an sehr günstigen Standorten unter den aktuellen Rah-

menbedingungen wirtschaftlich. Zukünftig wären Demonstrationsanlagen sinnvoll, um die technische und wirtschaftliche Machbarkeit der Verfahren zu belegen. ■

#### Literatur:

- [1] Heffels, T., McKenna, R., Fichtner, W., 2011, Biomethaneinspeisung in Deutschland: zur Rolle der Vergasung bei der Erreichung nationaler Ziele, BWK, Bd. 63, Nr.10
- [2] Heffels, T., McKenna, R., Fichtner, W., 2014, An ecological and economic assessment of absorption-enhanced-reforming (AER) biomass gasification, Energy Conversion and Management, 77(2014) pp. 535-544, DOI 10.1016/j.enconman.2013.09.007

### Die Autoren

**Dipl. Wirt.-Ing. Tobias Heffels,**  
**Dr. Russell McKenna,**  
**Prof. Dr. rer. pol. Wolf Fichtner**

Lehrstuhl für Energiewirtschaft, Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

**Thomas Döbele,**  
**Nicola J. Seidenspinner**  
RBS wave GmbH

**Dipl.-Ing./MSc. Pascal Schlagermann**  
EnBW Energie Baden-Württemberg AG

#### Kontakt:

Dr. Russell McKenna  
Lehrstuhl für Energiewirtschaft  
Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Hertzstr. 16  
76187 Karlsruhe  
Tel.: 0721 608 44582  
E-Mail: mckenna@kit.edu  
Internet: www.iip.kit.edu

RBS wave GmbH  
Zeppelinstr. 15-19  
76275 Ettlingen  
Tel.: 0721 63-00  
E-Mail: info@rbs-wave.de  
Internet: www.rbs-wave.de

EnBW Energie Baden-Württemberg AG  
Durlacher Allee 93  
76131 Karlsruhe  
Tel.: 0721 63-00  
E-Mail: kontakt@enbw.com  
Internet: www.enbw.com