Karlsruhe, 08. Mai 2014



Verbundvorhaben:

B2G – Innovative Erzeugung von gasförmigen

Brennstoffen aus Biomasse

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger:

DVGW-Forschungsstelle

Engler-Bunte-Ring 1

76131 Karlsruhe

03SF0357A

Förderkennzeichen

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2010 – 31.12.2013

Gefördert vom:

Bundesministerium für Bildung und Forschung



Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren



Management Summary

Gemäß den aktuellen Zahlen der Arbeitsgemeinschaft "Energiebilanzen" wurden 2013 ca. 73 % der erneuerbaren Energien in Deutschland in Form von Strom, Wärme und Kraftstoff aus Biomasse bereitgestellt. Dieser hohe Anteil wird sich zwar aufgrund von Bereitstellungsrestriktionen und im Zuge des weiteren Ausbaus der Wind- und PV-Energie verringern, aber Biomasse wird weiterhin ein wichtiger Energieträger in Deutschland bleiben. Neben der Nutzung von Biomasse als heimische Rohstoffressource, die die Abhängigkeit von EU-externen Quellen reduzieren kann, weist Biomasse in Zusammenspiel mit anderen erneuerbaren Energiequellen weitere Vorteile auf. Zu nennen sind hier beispielsweise die vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten, die Regelfähigkeit bei der Stromerzeugung sowie ihre einfache Speicherfähigkeit.

Dennoch steht die energetische Biomassenutzung derzeit sehr stark in der Kritik, weshalb grundlegende Änderungen der Förderung beispielsweise über die EEG-Novellierung vorgesehen sind. Die in der öffentlichen und politischen Diskussion aufgeworfenen Fragen zur ökologischen und ökonomischen Sinnhaftigkeit der energetischen Biomassenutzung müssen von der Wissenschaft aufgegriffen und innovative Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Hierzu können die Erkenntnisse dieses Verbundvorhabens beitragen, indem insbesondere die Punkte Brennstoff- und Nutzungsflexibilisierung, Energieeffizienz, Kostenminimierung sowie Speicherung und Verteilung bei der energetischen Biomassenutzung adressiert werden.

Gegenstand des im Zeitraum von Mai 2010 bis Oktober 2013 (DVGW-EBI bis 12/2013, LAB bis 03/2014) durchgeführten BMBF-Verbundvorhabens "Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse (B2G)" war es, unter optimierter energetischer und stofflicher Ausnutzung gasförmige Brennstoffe wie synthetisches Erdgas (SNG) oder Wasserstoff (H₂) aus Biomasse zu erzeugen.

Die Erzeugung und Einspeisung von synthetischem Erdgas oder SNG (Synthetic Natural Gas) in das Erdgasnetz der öffentlichen Gasversorgung stellt eine zukunftsfähige Option der energetischen Nutzung von Biomasse dar. Während bei

П



der vor-Ort-Erzeugung von Strom aus Biogas oft keine ausreichende Wärmenutzung möglich ist, bietet die Einspeisung von aufbereitetem Biogas bzw. von thermochemisch erzeugtem Methan in das bundesweit flächendeckend verfügbare Erdgasnetz eine zeitliche und räumliche Entkopplung von Erzeugung und Nutzung, die zu einer erhöhten Energieeffizienz führt. Außerdem kann das eingespeiste SNG durch Nutzung als Compressed Natural Gas (CNG) bei weiterhin wachsendem Erdgastankstellennetz auch direkt als Kraftstoff im Verkehr verwendet werden. Sowohl über die fermentative als auch über die thermochemische Erzeugung stehen attraktive Verfahren zur Kraftstoffgewinnung aus Biomasse zur Verfügung, die den bisher verfolgten Flüssigkraftstoffrouten (z.B. FT-Synthese, Bioethanol, RME) energetisch weit überlegen sind.

Für den Einsatz von thermochemisch erzeugtem Wasserstoff sind ebenfalls zahlreiche Nutzungsmöglichkeiten vorhanden. Neben der stationären Anwendung in Brennstoffzellensystemen kann Wasserstoff aus regenerativen Quellen auch als Kraftstoff für Fahrzeuge und als Einsatzstoff in der chemischen Industrie und in der Petrochemie eingesetzt werden.

Als Konversionsverfahren wurden im Verbundprojekt sowohl die fermentative Umwandlung zu Biogas, als auch die thermochemische Umwandlung durch Vergasung betrachtet. Um hohe energetische und stoffliche Gesamtnutzungsgrade der eingesetzten Biomasse zu erreichen, wurde ein Poly-Generation-Konzept mit den Hauptprodukten SNG und H₂ sowie ökologisch wie ökonomisch attraktiven Nebenprodukten wie Wärme, elektrische Energie, Ersatzbrennstoffe und Dünger verfolgt.

Als Einsatzstoffe kamen neben anaerob vergärbarer Biomasse auch lignocellulosehaltige Biomasse wie beispielsweise Holz, Stroh oder Gärreste zum Einsatz. Neben der Maximierung des energetischen Gesamtwirkungsgrades durch Kaskadennutzung stand eine möglichst flexible Einsetzbarkeit verschiedener Biomassen, insbesondere biogener Reststoffe im Vordergrund des Projektes.

Im Rahmen von 8 Teilprojekten (Abbildung I) konnten mehrere innovative Verfahrenskonzepte im Labormaßstab umgesetzt und zahlreiche Erkenntnisse generiert werden, die für die weitere Umsetzung im Bereich der Erzeugung und Einspeisung

Ш



von gasförmigen Brennstoffen in das Erdgasnetz von Interesse sind. Durch intensive Modellier- und Simulationsarbeiten wurde die Verfahrensentwicklung, insbesondere in Hinblick auf die Upscaling-Möglichkeiten und die Prozessintegration, unterstützt. Die begleitenden systemanalytischen Betrachtungen lieferten wichtige Erkenntnisse für die Prozessoptimierung und eine erste Bewertung des Marktpotenzials. Es kann festgehalten werden, dass die von den Fördermittelgebern und den Projektpartnern definierten Ziele in vollem Umfang erreicht wurden.



Abbildung I: Projektstruktur

In **Teilprojekt I** wurde ein neuartiges, für die Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz optimiertes Fermentationsverfahren entwickelt und im Labormaßstab erfolgreich getestet. Bei diesem Verfahren wird bereits bei der Fermentation ein Produktgas mit im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren deutlich erhöhtem Methangehalt von 75 bis 85 Vol.-% erzeugt, welches zusätzlich bei erhöhtem Druck bereitgestellt wird. Die Modellierung konnte durch eine Regelung des pH-Wertes oder durch eine weitere Druckerhöhung noch deutlichere Steigerungspotentiale aufzeigen. Durch die hohe Rohbiogasqualität kann der Aufwand für die Gasaufbereitung und -einspeisung in das Erdgasnetz deutlich verringert werden. Insbesondere auf die energieintensive Biogasverdichtung kann verzichtet, bzw. der dafür erforderliche Aufwand deutlich verringert werden. Die resultierenden energetischen und ökonomischen Vorteile wurden in den Teilprojekten V und VIII evaluiert.

Die bei der Fermentation anfallenden Gärreste verfügen üblicherweise noch über einen beträchtlichen Anteil des Brennwertes der eingesetzten Substrate und enthalten außerdem wichtige Nährstoffe, die als Dünger eingesetzt werden können. Da das Ausbringen von Gärresten, insbesondere aus biogenen Reststoffen, auf landwirtschaftliche Flächen sowohl ökologisch (Eutrophierung, Schadstoffeintrag, als auch ökonomisch (Transportkosten) bedenklich ist, wurde in **Teilprojekt II** die Aufbereitung von Gärresten wissenschaftlich untersucht. Ziel war es, die Nährstoffe in Form von Flüssigdünger und die ligninreichen Reststoffe in Form eines kostengünstigen Brennstoffes für Verbrennungs- und Vergasungsprozesse (TP III + IV) zur Verfügung zu stellen. Im Labormaßstab wurde hierzu ein Membranfiltrationssystem zur Partikelabtrennung und zur Mikrobenrückgewinnung getestet. Durch die Aufbereitungsmethode gelang es, ein für die nachfolgende Verbrennung oder Vergasung geeigneten Ersatzbrennstoff herzustellen. Weiterhin wurde erfolgreich ein Nährstoffkonzentrat erzeugt, welches zur Düngung der Anbauflächen und zum Schließen des Nährstoffkreislaufes genutzt werden kann.

In **Teilprojekt III** wurden Untersuchungen zum verbrennungstechnischen Verhalten von biogenen Ersatzbrennstoffen (z. B. aufbereitete Gärreste) angestellt, um daraus die Nutzungspotenziale und Anforderungen an technische Verbrennungssysteme abzuleiten. Verbrennungsversuche mit getrockneten Gärresten in einer Laborwirbelschichtanlage zeigten ein gutes Verbrennungsverhalten. Die Verbrennungsstabilität und das Ausbrandverhalten waren sehr gut und die NO_x-Emissionen bewegten sich bei den durchgeführten Versuchen auch ohne Sekundärmaßnahmen im Bereich der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für Feuerungsanlagen mit einer thermischen Leistung von < 50 MW. Als Verbrennungstemperatur sind niedrige Temperaturen (< 850°C) zu bevorzugen, um die NO₂ Emissionen zu minimieren, das Agglomerationsrisiko zu senken sowie um die Erzeugung flüchtiger Kaliumverbindungen zu reduzieren.

Für die Erzeugung eines für unterschiedliche Anwendungsfälle geeigneten Synthesegases durch thermochemische Vergasung bietet sich das allotherme AER-

V

Vergasungsverfahren (Adsorption Enhanced Reforming) an, bei dem ein flexibles CO_x/H₂-Verhältnis durch in situ Abtrennung von CO₂ an beispielsweise Kalkstein realisiert werden kann. In Teilprojekt IV wurde die Einsetzbarkeit von aufbereiteten Gärresten aus der Biogaserzeugung sowie weiteren biogenen Reststoffen (z. B. Landschaftspflegeholz) bei der AER-Vergasung untersucht. Hierfür wurden zunächst rheologische Untersuchungen durchgeführt, die die prinzipielle Einsetzbarkeit von mineralstoffreichen Gärresten bei der AER-Vergasung zeigten. Bei nachfolgenden Vergasungsversuchen wurden die rheologischen Ergebnisse bestätigt und ein hohes Potential der Gärreste als Einsatzstoff für die AER-Vergasung festgestellt. Die Gasausbeute und Zusammensetzung war vergleichbar mit der Gasausbeute von Holz. Lediglich die Teerausbeute lag um den Faktor 2,5 höher als bei der AER-Vergasung von Holz, was auf den erhöhten Ligninanteil der Gärreste zurückzuführen ist. Insbesondere bei der Auslegung der Produktgasreinigung muss dies beachtet werden. Ein entscheidendes Kriterium für die Einsetzbarkeit von Gärresten in Vergasungen ist die Brennstoffaufbereitung. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist eine Kompaktierung (z. B. Pelletierung) notwendig.

Für die Aufbereitung der bei den genannten Prozessen erzeugten Gase (Biorohgas, Synthesegas und SNG) stehen zahlreiche etablierte und neuartige Verfahren zur Verfügung. Um in Abhängigkeit von den qualitativen und quantitativen Anforderungen optimale Verschaltungskonzepte (stofflich, energetisch) identifizieren zu können, wurden diese in **Teilprojekt V** im Rahmen von Prozesssimulationen abgebildet und die für eine aussagekräftige Systemanalyse in TP VIII notwendigen Daten generiert. Für die Druckfermentation (TP I) wurden optimierte Prozessketten für die Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung auf verschiedenen Druckniveaus definiert. Die durchgeführten Simulationen und Berechnungen zum Energiebedarf und zu den Kosten der zweistufigen Druckfermentation zeigen deutliche Einsparpotentiale im Vergleich zur herkömmlichen Biogaserzeugung. Der Energiebedarf kann um bis zu 50 %, die Erzeugungskosten um bis zu 20 % verringert werden. Im Rahmen der untersuchten Parameter ergaben sich optimale Ergebnisse bei einem Betriebsdruck von 6 bis 10 bar. Die Simulationen zum AER-Verfahren haben gezeigt, dass das AER-Gas vielseitig einsetzbar ist und sich für die effiziente Erzeugung chemischer Sekundärenergieträger eignet. Durch eine geeignete Prozessverschaltung lassen sich energetische Gesamtwirkungsgrade von über 80 % erreichen, wobei die Erzeugung und Einspeisung von SNG die energetisch sinnvollste Variante darstellt.

Ionische Flüssigkeiten werden in der Wissenschaft als vielversprechende Substanzklasse mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten angesehen. Insbesondere der vernachlässigbare Dampfdruck sowie die hohe Löslichkeit für CO₂ waren und sind weiterhin Anlass für Forschungsarbeiten im Zusammenhang mit Gasaufbereitungsprozessen, vor allem im CCS-Bereich. In **Teilprojekt VI** wurde daher der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten bei der Aufbereitung von Bio- und Synthesegas sowie bei der katalytischen Methanisierung von Synthesegas untersucht. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen zu diesen innovativen Verfahrenskonzepten konnte ihr Potenzial zur weiteren Prozessintensivierung evaluiert werden. Darüber hinaus wurden wichtige verfahrenstechnische Auslegungsdaten für die Umsetzung zu großtechnischen Prozessen gewonnen.

Bei der Biogasaufbereitung lassen sich aus den erzielten Ergebnissen deutliche Verbesserungen im Vergleich zum Stand der Technik ableiten. Mit ionischen Flüssigkeiten können CO₂, H₂O und H₂S in einem Trennschritt entfernt werden. Energetisch konnten Einsparpotenziale zwischen 15 und 48 % aufgezeigt werden. Werden realistische Bereitstellungskosten für ionische Flüssigkeiten zu Grunde gelegt, könnten auch die spezifischen Biogasaufbereitungskosten gesenkt werden.

Für die Abtrennung von CO₂ aus H₂-reichen Gasströmen bietet der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten nur geringe Potenziale, da Löslichkeit und Selektivität sich auf ähnlichem Niveau wie z. B. bei herkömmlichen Verfahren bei deutlich höheren Kosten bewegen.

Die Untersuchungen zur Dreiphasen-Methanisierung bestätigten das erwartete hohe Potenzial dieses Verfahrens. Allerdings konnten im Rahmen der Projektlaufzeit keine geeigneten ionischen Flüssigkeiten identifiziert werden, die eine ausreichend hohe Temperatur- und Prozessstabilität besitzen. Mit alternativen Thermo-

VII



ölen wurden jedoch positive Ergebnisse erzielt, die für die weitere Betrachtung dieses innovativen Prozesses wertvolle Impulse setzten.

Bei der Biomassevergasung stellt die Beseitigung von Teeren aus dem Produktgas einen wichtigen Teilaspekt dar, insbesondere bei einer anschließenden Nutzung Synthesegas in katalytischen Syntheseverfahren. Für die Teerentfernung existieren im kommerziellen Maßstab bisher Verfahren auf der Basis von Wäschen. Die in Teilprojekt VII untersuchte Heißgasreinigung wurde bisher noch nicht großtechnisch umgesetzt. Der Fokus der wissenschaftlichen Arbeiten lag auf der Untersuchung verschiedener Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Teeren durch Reformierung. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass Teere aus dem wasserstoff- und wasserdampfreichen AER-Produktgas katalytisch an Edelmetallkatalysatoren, am AER-Bettmaterial oder an AER- bzw. Holzkoksen umgesetzt werden können. Hinsichtlich der notwendigen Reaktionstemperatur weisen Edelmetallkatalysatoren deutliche Vorteile auf. Das AER-Bettmaterial und die untersuchten Kokse haben dagegen wenig bis keine Probleme mit Verunreinigungen im Rohsynthesegas.

Fragen zur ökonomischen, ökologischen und nachhaltigen Umsetzung des vorgestellten Raffineriekonzeptes wurden in einer Systemanalyse in **Teilprojekt VIII** bearbeitet. Hierzu flossen die Erkenntnisse aus den anderen Teilprojekten ein. In einer Potenzialabschätzung wurde ermittelt, dass in der EU bis 2020 ein technisches Potenzial für die Erzeugung von SNG aus Biomasse von ca. 200 Mrd. m³/a vorliegt. Auch die in § 31 der Gasnetzzugangsverordnung definierten Ziele der Biomethanbereitstellung von 6 (10) Mrd. m³/a bis 2020 (2030) ließen sich mit den vorhandenen Potenzialen bereitstellen. Allerdings zeigten die ausgewählten Biomassepotentialstudien eine große Bandbreite des zu erwartenden technischen Biomassepotenzials und es wird sehr stark von den politischen Vorgaben abhängen, ob die Ziele realisiert werden können. Aktuell werden an 142 Einspeiseanlagen ca. 0,75 Mrd. m³/a eingespeist.

Weiterhin wurden die in TP V aufgestellten Prozessvarianten einer ökologischen und ökonomischen Bewertung unterzogen. Die ökonomische Bewertung hat gezeigt, dass die AER-Vergasung bei den derzeit geltenden Förderrahmenbedin-

VIII



gungen nur an sehr günstigen Standorten wirtschaftlich konkurrenzfähig wäre. Die ökologische Bewertung der Verfahrensketten zeichnet ein überwiegend positives Bild. Weiterhin wurde ein Basisfall für die Erzeugung von Wasserstoff durch thermische Vergasung mittels AER-Verfahren definiert und das Layout einer großtechnischen Anlage mit 50 MW bzw. 10 MW Brennstoffleistung entwickelt. Auch die Wirtschaftlichkeitsanalyse der Druckfermentation zeigt, dass diese Technik geringere spezifische Gestehungskosten als eine herkömmliche Fermentationsanlage aufweisen könnte.

Im dritten Teil der Systemanalyse wurde der Einfluss der Biomethanproduktion auf die Energiemärkte modelltechnisch abgebildet. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass Biomethan vorteilhaft hinsichtlich der Diversifizierung der Bezugsstruktur und der Erreichung der notwendigen CO₂-Einsparungen ist. Allerdings weist Biomethan gegenüber Erdgas auch bei hohen CO₂-Zertifikatspreisen keine wirtschaftlichen Vorteile auf. Da fossile Brennstoffe auch mittel- und langfristig deutlich günstiger als regenerative Energieträger und in ausreichender Menge verfügbar sein werden, ist es zwingend erforderlich, dass sich die politischen Entscheidungsträger auf internationaler Ebene auf weltweite CO2-Einsparziele einigen.

Die umfangreichen Ergebnisse des B2G-Projektes können vielfältig verwendet werden. Die grundlegenden experimentellen und theoretischen Erkenntnisse können für die weitere wissenschaftliche Arbeit genutzt werden und mündeten bereits in verschiedene Folgevorhaben. Die untersuchten neuartigen Verfahrenskonzepte besitzen großes Potenzial hinsichtlich Brennstoffflexibilisierung, Energie- und Kosteneinsparungen im Vergleich zum Stand der Technik. Damit die im Labor- und Technikumsmaßstab erfolgreich getesteten Verfahren Eingang in die Praxis finden können, müssen im nächsten Schritt Pilot- und Demonstrationsanlagen als Vorstufen zu einer Kommerzialisierung aufgebaut und betrieben werden. Weiterhin können die Erkenntnisse für die gesellschaftliche und politische Diskussion genutzt werden, um nachhaltige Wege für die energetische Biomassenutzung aufzuzeigen.



Inhaltsverzeichnis

Management Summary II			
1	Aufgabenstellung des Verbundvorhabens1		
Auto	renübersi	cht 3	
2	Teilproje	ekt I: Zweistufige Druckfermentation5	
2.1	Aufgaber mit ande	nstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit ren Stellen	
2.2	Wissenso	chaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	
	2.2.1	Biogaserzeugung unter Druck 12	
2.3	Vorgehei	nsweise und verwendete Methoden 14	
	2.3.1	AP I: Fermentation	
	2.3.2	AP II: Aufbereitung	
2.4	Ergebnis	se	
	2.4.1	Arbeitspaket I: Fermentation 41	
	2.4.2	Arbeitspaket II: Aufbereitung	
	2.4.3	Arbeitspaket III Schwachgasverwertung	
2.5	Erkenntn	isse anderer Stellen während des Projektes	
2.6	Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse		
2.7	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen 100		
2.8	Literaturverzeichnis		
2.9	Symbolverzeichnis		
3	Teilprojekt II: Innovative Gärrestaufbereitung		
3.1	Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen		
3.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn		
3.3	Vorgehei	nsweise und verwendete Methoden 117	
	3.3.1	Faserabtrennung 117	
	3.3.2	Untersuchung zur Filtration von Methanreaktoreffluent 117	
	3.3.3	Wasserentzug 125	
3.4	Ergebnisse		

	3.4.1	Faserabtrennung	126	
	3.4.2	Effluentfiltration	126	
	3.4.3	Wasserentzug	136	
3.5	Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes14			
3.6	Erfolgsko	ontrolle und Verwertung der Ergebnisse	141	
3.7	Erfolgte	und geplante Veröffentlichungen	142	
3.8	Literatury	verzeichnis	143	
3.9	Symbolv	erzeichnis	145	
4	Teilproje	ekt III: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen	146	
4.1	Aufgaber	nstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit		
	mit ande	ren Stellen	147	
	4.1.1	Planung und Ablauf des Teilprojekts III	148	
4.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn			
4.3	.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden		149	
	4.3.1	Beschreibung der 20 kW _{th.} Wirbelschicht Versuchsanlage	149	
	4.3.2	Brennstoffe	150	
4.4 Ergebnisse		se	152	
	4.4.1	Verbrennungsverhalten der Gärreste	153	
	4.4.2	Stickoxidemissionen bei der Verbrennung von Gärresten	154	
	4.4.3	Versinterungsverhalten	159	
	4.4.4	HCI Konzentrationen in der Brennkammer	162	
	4.4.5	Gasförmige Kaliumphasen	165	
	4.4.6	Zusammenfassung	169	
4.5	Erkenntn	isse anderer Stellen während des Projektes	170	
4.6	Erfolgsko	ontrolle und Verwertung der Ergebnisse	170	
4.7	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen 170		170	
4.8	Literaturverzeichnis		171	
4.9	Symbolverzeichnis 17		174	
5	Teilproje	ekt IV: Brennstoffflexibilisierung AER Vergasung	175	
5.1	Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit			
	mit anderen Stellen 175			

	5.1.1	Planung und Ablauf AP I des Teilprojekts IV (DVGW-EBI)	177
	5.1.2	Planung und Ablauf AP II des Teilprojekts IV (ZSW)	177
	5.1.3	Planung und Ablauf AP III des Teilprojekts IV (IFK)	177
5.2	Wissenso	chaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	177
	5.2.1	Der AER-Biomassvergasungsprozess	179
	5.2.2	Thermogravimetrische Untersuchung	181
	5.2.3	Dynamische Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens	181
	5.2.4	Wasserdampfvergasung in Wirbelschichten	182
5.3	Vorgeher	nsweise und verwendete Methoden	184
	5.3.1	Methodik der thermogravimetrischen Analyse (AP I)	184
	5.3.2	Methodik der dynamischen Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens (AP II)	188
	5.3.3	Methodik Vergasungsverhalten von Gärreststoffen (AP III)	193
5.4	Ergebnis	se	196
	5.4.1	Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (AP I)	196
	5.4.2	Ergebnisse der dynamischen Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens (AP II)	200
	5.4.3	Ergebnisse Vergasungsverhalten von Gärreststoffen (AP III)	208
5.5	Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes 224		
5.6	Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse 224		
5.7	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen 225		
5.8	Literaturverzeichnis		226
5.9	Symbolve	erzeichnis	230
6	Teilproje und zwe	ekt V: Prozess-Simulation AER-Vergasung istufige Druckfermentation	232
6.1	Aufgaber mit ander	nstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit ren Stellen	232
	6.1.1	Planung und Ablauf des Teilprojekts V (DVGW-EBI)	233
	6.1.2	Planung und Ablauf des Teilprojekts V (ZSW)	234
6.2	Wissenso	chaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	234
6.3	5.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden		237
	6.3.1	Methodik Simulation Druckfermentation	237

	6.3.2	Methodik Simulation Gasaufbereitung AER-Vergasung	. 253
6.4	Ergebnis	se der Prozesssimulationen	. 265
	6.4.1	Prozesssimulation zweistufige Druckfermentation	. 265
	6.4.2	Ergebnisse Simulation Gasaufbereitung AER-Vergasung	. 295
6.5	Erkenntn	isse anderer Stellen während des Projektes	. 316
6.6	Erfolgsko	ontrolle und Verwertung der Ergebnisse	. 316
6.7	Erfolgte	und geplante Veröffentlichungen	. 317
6.8	Literatury	verzeichnis	. 317
7	Teilproje Flüssigk	ekt VI: Gasaufbereitung und Methanisierung mit ionischen weiten	. 325
71	Aufaabei	nstellung und Zusammenarbeit mit anderen Stellen	325
72	Wissens	chaftlicher und technischer Stand zu Proiektbeginn	. 020
1.2	7.2.1	Gasaufbereitung	. 326
	7.2.2	Katalytische Methanisierung	. 334
	7.2.3	Ionische Flüssigkeiten	. 344
7.3	Vorgehe	nsweise und verwendete Methoden und Apparaturen	. 346
	7.3.1	Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten	. 346
	7.3.2	Thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten	. 348
	7.3.3	Gaswäsche mit ionischen Flüssigkeiten	. 349
	7.3.4	Methanisierung im Blasensäulenreaktor	. 356
7.4	Ergebnis	se zur Gasaufbereitung	. 362
	7.4.4	Experimente zur Biogasaufbereitung im Labormaßstab	. 398
	7.4.5	Modellierung des Aufbereitungsprozesses	. 406
	7.4.6	Techno-ökonomische Bewertung der Gasaufbereitung mit IL	. 409
	7.4.7	Fazit Gasaufbereitung mit IL	. 420
7.5	Ergebnis	se zur Dreiphasen-Methanisierung	. 422
	7.5.1	Thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten	. 422
	7.5.2	Hydrodynamik von Ölen und IL in Blasensäulen	. 426
	7.5.3	Methanisierung im Blasensäulen-Reaktor	. 436
7.6	Fazit Dreiphasen-Methanisierung 44		. 445
7.7	Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes 445		

7.8	Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse		6
7.9	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen		
7.10	Literaturverzeichnis		
7.11	Symbolv	erzeichnis und Indizes 46	50
8	Teilproje	ekt VII: Katalytische Teerentfernung 46	54
8.1	Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen4		34
	8.1.1	Planung, Aufgaben DVGW-EBI 46	6
	8.1.2	Planung, Aufgaben ZSW 46	6
8.2	Wissenso	chaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	5 7
	8.2.1	Rohgaskonditionierung und Teerumsetzung 47	'1
	8.2.2	Katalytische Teerreformierung mit kombinierter Koksvergasung 47	'9
8.3	Vorgehei	nsweise und verwendete Methoden 48	31
	8.3.1	Vorgehensweise und verwendete Methode DVGW-EBI 48	31
	8.3.2	Vorgehensweise und verwendete Methode ZSW 49	94
8.4	4 Ergebnisse)6
	8.4.1	Ergebnisse DVGW-EBI)6
	8.4.2	Ergebnisse ZSW	28
	8.4.3	Eingliederung in den Gesamtprozess (DVGW-EBI, ZSW) 56	5
8.5	Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes 573		
8.6	Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse 573		'3
8.7	Erfolgte u	und geplante Veröffentlichungen 57	'4
	8.7.1	Konferenzbeiträge 57	'4
	8.7.2	Veröffentlichungen	'4
8.8	Literatur	verzeichnis	'4
8.9	Symbolverzeichnis		31
9	Teilprojekt VIII: Systemanalyse 588		8
9.1	Aufgaber	nstellung des Teilprojekts 58	38
	9.1.1	Aufgaben des Instituts für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP)58	39
	9.1.2	Aufgaben der Energie Baden-Württemberg (EnBW) GmbH 59)2

	9.1.3	Abgrenzung und Synergien der durchgeführten Arbeiten	593
9.2	Wissense	chaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	594
9.3	Biomass	eaufkommen, -bereitstellung und -logistik	598
	9.3.1	Biomethanpotentiale in der EU	599
	9.3.2	Biomethanpotentiale in Deutschland	610
	9.3.3	Abschätzung lokaler Biomassepotentiale	624
9.4	Ökonomi Gesamtk	ische und ökologische Bewertung der Teilprozesse und des conzeptes	. 628
	9.4.1	AER-Vergasung	628
	9.4.2	Entwicklung eines Pilotstandorts	650
	9.4.3	Druckfermentation	669
	9.4.4	Fermentation-Referenzfall	675
9.5	Energies	ystemanalyse und Integration in das Energiesystem	687
	9.5.1	Gesetzlicher Rahmen	687
	9.5.2	Modellgestützte Analysen	705
9.6	Zusammenfassung des Teilprojekts		726
9.7	Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse		729
9.8	Erfolgte u	und geplante Veröffentlichungen	731
9.9	Literatur	verzeichnis	731
9.10	Symbolv	erzeichnis	. 741
9.11	Anhang -	TP VIII Systemanalyse	742
	9.11.1	Anhang 1	742
	9.11.2	Anhang 2	742
	9.11.3	Anhang 3	747
	9.11.4	Anhang 4	754

1 Aufgabenstellung des Verbundvorhabens

Die Erzeugung und Einspeisung von synthetischem Erdgas oder SNG (Synthetic Natural Gas) in das Erdgasnetz der öffentlichen Gasversorgung stellt eine zukunftsfähige Alternative der energetischen Nutzung von Biomasse dar. Während bei der dezentralen Erzeugung von Strom aus Biogas oft keine ausreichende Abwärmenutzung möglich ist, bietet die Einspeisung von aufbereitetem Biogas bzw. von thermochemisch erzeugtem Methan in das Erdgasnetz eine zeitliche und räumliche Entkopplung von Erzeugung und Nutzung, die zu einer erhöhten Energieeffizienz führt. Außerdem kann das eingespeiste SNG durch Nutzung der etablierten CNG-Technologie und des weiterhin wachsenden Erdgastankstellennetzes auch direkt als Kraftstoff verwendet werden, wodurch sich ein attraktives Verfahren zur Kraftstoffgewinnung aus Biomasse ergibt, das allen bisher verfolgten Kraftstoffrouten (FT-Synthese, Bioethanol, RME) energetisch weit überlegen ist.

Für den Einsatz von Wasserstoff sind ebenfalls zahlreiche Nutzungsmöglichkeiten vorhanden. Neben der stationären Anwendung in Brennstoffzellensystemen kann Wasserstoff aus regenerativen Quellen auch als Kraftstoff für Fahrzeuge und als Einsatzstoff in der chemischen Industrie und in der Petrochemie eingesetzt werden.

Ziel des Verbundvorhabens war es, unter optimierter energetischer und stofflicher Ausnutzung gasförmige Brennstoffe wie synthetisches Erdgas (SNG) oder Wasserstoff aus Biomasse zu erzeugen. Als Konversionsverfahren wurden sowohl die fermentative Umwandlung zu Biogas als auch die thermochemische Umwandlung durch Vergasung betrachtet. Um hohe energetische und stoffliche Gesamtnutzungsgrade der eingesetzten Biomasse zu erreichen, wurde ein "Poly-Generation" Konzept mit den Hauptprodukten SNG und H₂ sowie ökologisch wie ökonomisch attraktiven Nebenprodukten wie Wärme, elektrische Energie, Ersatzbrennstoffe und Dünger verfolgt. Als Einsatzstoffe sollten neben anaerob vergärbarer "feuchter" Biomasse lignocellulosehaltige "trockene" Biomassen wie beispielsweise Holz und Stroh zum Einsatz kommen. Neben der Maximierung des energetischen Gesamtwirkungsgrades stand eine möglichst flexible Einsetzbarkeit verschiedener Biomassen (insbesondere biogener Reststoffe) im Vordergrund des Projektes. Im Rahmen von **8 Teilprojekten** wurden innovative Konversions- und Aufbereitungsverfahren untersucht und sinnvolle Verschaltungsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Verfahrensstufen identifiziert und systemanalytisch bewertet.

Die Projektstruktur in Abbildung 1-1 zeigt die umfangreiche Vernetzung zwischen den einzelnen Teilprojekten und den für die Bearbeitung vorgesehenen Projektpartnern. Die Projektpartner waren:

- Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Universität Hohenheim (LAB)
- Zentrum f
 ür Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-W
 ürttemberg (ZSW)
- DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Institut f
 ür Technologie KIT (DVGW-EBI)
- Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik ,Universität Stuttgart (IFK)
- Institut f
 ür Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion, Karlsruher Institut f
 ür Technologie KIT (IIP)
- Technologieplattform Bioenergie und Methan GmbH & Co. KG (TBM)
- Energie Baden-Württemberg AG (EnBW)
- Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG (MiRO)



Abbildung 1-1: Struktur des Verbundprojekts B2G



Autorenübersicht

Gesamtprojektkoordination: Dr. Frank Graf, DVGW-EBI

Teilprojekt I: Druckfermentation

Teilprojektkoordination:	Dr. Andreas Lemmer, LAB
Projektbearbeitung:	Dr. Simon Zielonka, LAB
	Yuling Chen, LAB
	Anna-Maria Wonneberger, DVGW-EBI
	Dr. Hans Oechsner, LAB

Teilprojekt II: Innovative Gärrestaufbereitung

Teilprojektkoordination:	Dr. Andreas Lemmer, LAB
Projektbearbeitung:	Dr. Simon Zielonka, LAB
	Yuling Chen, LAB

Teilprojekt III: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen

Teilprojektkoordination:	Daniel Schweitzer, IFK
Projektbearbeitung:	Daniel Schweitzer, IFK
	Norman Poboss, IFK
	Vladimir Stack, IFK

Teilprojekt IV: Brennstoffflexibilisierung AER Vergasung

Teilprojektkoordination:	Stefan Steiert, ZSW
Projektbearbeitung:	Stefan Steiert, ZSW
	Jochen Brellochs, ZSW
	Daniel Schweitzer, IFK
	Norman Poboss, IFK
	Anna-Maria Wonneberger, DVGW-EBI



Teilprojekt V: Prozess-Simulation AER-Vergasung und zweistufige Druckfermentation

Teilprojektkoordination:	Stefan Steiert, ZSW
Projektbearbeitung:	Stefan Steiert, ZSW
	Jochen Brellochs, ZSW
	Volkmar Frick, ZSW
	Dr. Michael Specht, ZSW
	Anna-Maria Wonneberger, DVGW-EBI
	Dr. Frank Graf, DVGW-EBI

Teilprojekt VI: Gasaufbereitung und Methanisierung mit ionischen Flüssigkeiten

Teilprojektkoordination:	Dr. Frank Graf, DVGW-EBI
Projektbearbeitung:	Felix Ortloff, DVGW-EBI
	Manuel Götz, DVGW-EBI

Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung

Teilprojektkoordination:	Dr. Dominic Buchholz, DVGW-EBI
Projektbearbeitung:	Katharina Bär, DVGW-EBI
	Stefan Steiert, ZSW
	Jochen Brellochs, ZSW
	Michael Dürrbeck, ZSW
	Bernd Stürmer, ZSW
	Florian Schlau, ZSW

Teilprojekt VIII: Systemanalyse

Teilprojektkoordination:	Russel McKenna, IIP-KIT
Projektbearbeitung:	Tobias Heffels, IIP-KIT
	Prof. Dr. Wolf Fichtner, IIP-KIT
	Pascal Schlagermann, EnBW
	Nicola Julian Seidenspinner, RBS Wave
	T. Döbele, RBS Wave:

2 Teilprojekt I: Zweistufige Druckfermentation

Dr. Andreas Lemmer, M.Sc. Yuling Chen, Dr. Simon Zielonka, Dr. Hans Oechsner, Anna-Maria Wonneberger,

2.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Teilprojektes I "Zweistufige Druckfermentation" sollte ein von der Biogaserzeugung bis zur Einspeisung des synthetischen Erdgases (SNG) ins Erdgasnetz integriertes Verfahren entwickelt werden, das die bei den bisherigen Einspeiseprojekten verwendeten Verfahren bezüglich der Energieeffizienz deutlich übertrifft. Das Verfahren der zweistufigen Druckfermentation integriert die bisher räumlich und zeitlich getrennt ablaufenden Prozessschritte der Biogaserzeugung, der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) und die Druckerhöhung des Produktgases in einem Verfahren. Dieses grundlegend neue Verfahren wurde von der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie gemeinsam mit der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT entwickelt und im Teilprojekt I: Zweistufige Druckfermentation erstmalig experimentell im Labormaßstab erprobt.

Im Rahmen des Teilprojektes sollten grundlegende Erkenntnisse zur zweistufigen Fermentation und zur Druckmethanisierung in Hochleistungsreaktoren erarbeitet werden, die für die Auslegung eines für die Einspeisung von aufbereitetem Biogas optimierten Reinigungsverfahrens verwendet werden können. Die Druckmethanisierung führt zu einem deutlich reduzierten Energieverbrauch bei der Gasreinigung, so dass auch die Wirtschaftlichkeit der Erzeugung von SNG aus Biomasse voraussichtlich deutlich gesteigert werden kann. Das Teilprojekt wurde in Zusammenarbeit von LAB und DVGW-EBI durchgeführt.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde zunächst von der LAB ein druckfester Hochleistungs-Methanreaktor entwickelt, aufgebaut und mit einer Hydrolysestufe gekoppelt. Hierzu gehörte auch der Aufbau der notwendigen Mess-, Regelund Steuerungstechnik zur Erfassung aller betriebsrelevanten Daten. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden wichtige Betriebsparameter mit dem Ziel einer maximierten Methanausbeute und -selektivität variiert. Daneben sollten Untersuchungen zur in situ Entschwefelung durchgeführt werden. Im zweiten Teil der Untersuchungen sollten anhand der experimentellen Ergebnisse eine prozessanalytische Bewertung und die Einbettung des Verfahrens in einen Einspeiseprozess vorgenommen werden, um ein Gesamtkonzept für die gesamte Prozesskette von der Gaserzeugung bis hin zur Einspeisung zu generieren. Hierbei sollten insbesondere die Ergebnisse in Teilprojekt V des Gesamtvorhabens einfließen.

Die Arbeitspakete gliederten sich in:

AP1: Fermentation AP2: Aufbereitung AP3: Schwachgase AP4: Verfahrenskonzept

Ziel der LAB in **Arbeitspaketes I** war die Konzeption und der erstmalige Aufbau einer Laboranlage zur kontinuierlichen zweistufigen Druckfermentation von Biomasse sowie die Versuchsdurchführungen in dieser Anlage. Im Einzelnen waren folgende Aufgaben zu erfüllen: 1) Aufbau einer Hydrolyse-Versuchsanlage und Untersuchungen zum Optimieren der Hydrolysephase; 2) Entwicklung und Aufbau eines Hochleistungs-Methanreaktors für eine Druckmethanisierung bei 5 bis 20 bar; 3) Testen geeigneter Füllkörper zur Immobilisierung der methanogenen Mikroorganismen; 4) Aufbau einer angepassten Perkolatzufuhr, Gasentnahme und Perkolatentnahme; 5) Kombination mehrerer Hydrolysefermenter mit einem Methanreaktor, so dass eine gleichmäßige Beladung der Druckmethanisierung erfolgt; und 6) Aufbau der notwendigen Mess-, Regel- und Steuerungstechnik und Erfassung aller betriebsrelevanten und umweltrelevanten Verfahrensdaten. Im Rahmen des Projektes waren im Wesentlichen die Einflüsse folgender Parameter zu betrachten:

- Einfluss der Verweilzeit und Raumbelastung im Hochleistungs-Methanreaktor,
- Einfluss des Gasdrucks im Hochleistungs-Methanreaktor und
- Überprüfung verschiedener Verfahrensführungen zur Steuerung der gewünschten Gasproduktion.

Ziel von DVGW-EBI in API war die messtechnische (gasseitige) Unterstützung der experimentellen Untersuchungen. Durch die DVGW-EBI wurden der LAB ergänzend geeignete Messgeräte zur Verfügung gestellt, mit denen die Hauptkomponenten der erzeugten Biogase gemessen werden konnten. Zur Erfassung der Spurenkomponenten wurden von der DVGW-EBI an der Laboranlage der LAB Stichprobenanalysen gezogen und im Labor der DVGW-Forschungsstelle analysiert.

In **Arbeitspaket II** "Aufbereitung" wurden für die Aufbereitung des methanreichen Gases aus der Methanisierungsstufe optimierte Aufbereitungsschritte für die Erzeugung eines einspeisefähigen SNG erarbeitet. Dabei wurden Messungen zur in situ Entschwefelung durchgeführt. Hierbei sollte geprüft werden, inwieweit eine chemische Entschwefelung bereits in der Hydrolysestufe erfolgen kann. Falls sich die Grobentschwefelung in der Hydrolysestufe nicht im gewünschten Maße realisieren lässt, muss die Entschwefelung in der Methanisierungsstufe oder separat in einer nachfolgenden Gasreinigungsstufe durchgeführt werden. Deshalb sollten in einer zweiten Versuchskampagne auch hierzu Messungen durchgeführt werden. Bei der Auswahl geeigneter Zusatzstoffe sollte auch untersucht werden, ob die Reaktionsprodukte den gebundenen Schwefel wieder als Dünger freisetzen können. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen war zu klären, ob und gegebenenfalls in welchen Konzentrationen Spurenstoffe wie beispielsweise Siloxane, NH₃ und H₂ gebildet werden.

Von DVGW-EBI wurde die Aufbereitung der bei der Druckmethanisierung gebildeten Biogase untersucht. Hierzu wurden zunächst die für herkömmliche Prozesse verfügbaren Reinigungsverfahren auf Ihre Tauglichkeit bzw. auf mögliche Einsparpotenziale geprüft. Beispielsweise war zu klären, wie sich der angestrebte höhere Methangehalt im Biorohgas auf die Selektivität und den Reinigungsauf-



wand (z. B. Energieverbrauch) bei verschiedenen Aufbereitungsverfahren auswirkt. Weiterhin war zu untersuchen, inwieweit der Entschwefelungsaufwand bei erfolgreicher Entschwefelung in der Hydrolysestufe minimiert werden kann. Mit Hilfe der gewonnen Erkenntnisse waren verschiedene Prozessketten für eine Einspeiseanlage typischer Größe (etwa 1.000 m³/h (NTP) Biorohgas) zu definieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel Teilprojekt V dargestellt.

In Arbeitspaket III sollte die energetische Verwertung der in der Hydrolysestufe, bei der Entspannung des Perkolats und bei der Gasaufbereitung entstehenden Schwachgase untersucht werden. Dabei sollen Lösungsmöglichkeiten zur energetischen Nutzung dieser Schwachgase erarbeitet werden. Denkbar sind hier beispielsweise BHKW, katalytische Verbrennung, Brennstoffzelle oder Mikrogasturbine. Zunächst sollte ein Überblick über technisch mögliche Lösungen für die genannte Problemstellung gegeben werden. Hierzu mussten die Quantitäten und die Qualitäten der produzierten Gase experimentell oder kalkulatorisch ermittelt werden. Das Hydrolysegas wurde anhand der experimentellen Untersuchungen zur Hydrolyse genauer spezifiziert. Um die bei der Entgasung des Effluentes der Methanisierungsstufe freiwerdenden Gase spezifizieren zu können, sollten experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit der relevanten Gase in verschiedenen Perkolaten durchgeführt werden, die um thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen ergänzt wurden. Die notwendigen Daten zu Schwachgasen aus der Aufbereitung wurden im Zuge von Arbeitspaket II bereitgestellt. Nach Festlegung aller Rahmendaten erfolgte eine Prozessanalyse zur Verwertung der Schwachgase. Die Ergebnisse münden in einer Konzeptfindung für die großtechnische Anwendung und sind auch in die Prozesssimulation (TP V) eingeflossen.

In **Arbeitspaket IV** sollte ein Verfahrenskonzept für den Gesamtprozess entwickelt werden. Hierbei sollten insbesondere technische und wirtschaftliche Fragestellungen geklärt werden, die bei einer möglichen großtechnischen Anwendung beachtet werden müssen. Hierzu gehörte zunächst die Gestaltung eines geeigneten Methanisierungsreaktors (Geometrie, Material, Mischungseinrichtungen) und dessen Verschaltung mit der vorangehenden Hydrolysestufe. Neben technischen Fragestellungen sollten auch wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt werden. Zu-



sammen mit den in AP II und AP III ausgearbeiteten Konzepten zur Gasaufbereitung und zur Schwachgasverwertung sollte das Gesamtverfahren in einem Fließschema abgebildet werden, in dem alle relevanten Energie- und Stoffströme und deren Verschaltung berücksichtigt werden. Das Fließschema bildete die Basis für eine abschließende Prozessanalyse. Wegen der engen Verzahnung und zur Vermeidung von Dopplungen sind diese Untersuchungen in TP V dargestellt.

2.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Die druckfrei betriebene einstufige Fermentation in Nassfermentern ist ein etabliertes Verfahren zur Erzeugung von Biogas. Die einzelnen Schritte des Biogasprozesses laufen in einphasigen Systemen zeitgleich und unter denselben Bedingungen ab. Die am Abbau der organischen Substrate beteiligten Bakterien haben vor allem in Bezug auf Temperatur und pH-Wert unterschiedliche Wirkungsoptima. Für die Hydrolyse liegt der optimale pH-Wert zwischen 4,5 und 6,3 [TPI-1]. Die Methanogenese hat ein Optimum der Prozessstabilität und der Aktivität der methanogenen Bakterien im mesophilen Bereich bei ca. 38 °C und einem pH-Wert von 6,5 bis 8 [TPI-1]. Damit findet die Hydrolyse in einem einstufigen Biogasfermenter unter suboptimalen Bedingungen statt. Durch eine zweistufige Verfahrensführung soll den Lebensbedingungen der Mikroorganismen besser entsprochen werden. Der Prozess wird dabei in eine Hydrolysephase und eine Methanogenesephase unterteilt, die in getrennten Reaktoren ablaufen.

In den Hydrolysefermentern wird durch Perkolation oder Einstau ("Flutung") das Substrat durchfeuchtet. Dabei wandeln die Mikroorganismen der primären und sekundären Gärung die zugeführte Biomasse in organische Säuren und Alkohole um. Durch ein sog. Bioleaching kann die gelöste Organik dann gezielt aus dem Feststoff extrahiert werden. Die extrahierte, angereicherte Flüssigphase kann anschließend in einer getrennten Stufe vergoren werden [TPI-2].

Neben der Extraktion der gelösten organischen Säuren und Alkohole bietet das Verfahren des Bioleachings weitere Vorteile, die u.a. in den Untersuchungen von Oechsner und Struschka belegt werden konnten [TPI-3]. In Untersuchungen zu den verfahrenstechnischen Anforderungen bei der Verbrennung von Halmgütern



ermittelten sie, dass die Chlor- und Kaligehalte (in Massen-%) des Brennstoffes aus verregnetem Heu mit 0,06 % wesentlich geringer waren als aus nicht verregnetem Heu (0,24 %), woraus geschlossen werden kann, dass es zu einer Auswaschung der anorganischen Nährstoffe kommt. Da sich insbesondere hohe Kali- und Chlorgehalte negativ auf die Brennstoffeigenschaften von Biomasse auswirken, sollten die Gärreste aus der zweiphasigen Druckfermentation mit Bioleaching gegenüber unbehandelter Biomasse oder konventionellen Gärresten wesentlich besser für eine thermische Verwertung geeignet sein.

In den Methanreaktoren werden die organischen Fraktionen des Perkolats zu Biogas umgesetzt [TPI-4]. In zweistufigen Anaerobprozessen mit Phasentrennung werden vorrangig Festbett-Reaktoren für die Methanstufe verwendet. In diesen Reaktoren wachsen die methanogenen Mikroorganismen vorrangig als Biofilm auf Füllkörpern auf und werden dadurch im Reaktorraum immobilisiert, so dass sie kaum noch aus dem Reaktor ausgewaschen werden. Dadurch kann die hydraulische Verweilzeit der Substrate im Reaktor stark verkürzt werden. In Untersuchungen von Busch und Sieber [TPI-5] wurde experimentell eine minimale Verweilzeit von ca. 18 Stunden gemessen, bei der der Umsatz noch etwa 95 % betrug. In Untersuchungen von Zielonka et al. [TPI-6] entsprachen die gebildeten Gas- und Methanmengen dem Abbaugrad und den Methanerträgen einer einstufigen, diskontinuierlichen Feststofffermentation, wobei die Gaserträge der zweistufigen Vergärung immer in weniger als 25 Tagen erreicht wurden. Bei der zweistufigen Fermentation wird darüber hinaus der größte Teil des in der Hydrolyse gebildeten CO₂ abgeschieden. Im Methanreaktor wird dadurch ein Biogas produziert, dass auch bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen über 70 % Methan enthalten kann [TPI-6]. Durch die Trennung von Hydrolyse und Methanisierung lassen sich somit die Effizienz der Biogasproduktion steigern, der CO₂-Gehalt durch Methananreicherung im Rohbiogas senken und mithilfe des Bioleachings eine Grobentschwefelung in den Gärbehältern erzielen, was die spätere Aufbereitung zu Bioerdgas erleichtert. Dadurch lassen sich Kosten bei der Aufbereitung auf Erdgasqualität einsparen.



Die Einspeisung des Rohbiogases in das Erdgasnetz kann durch die Dezentralisierung in der Nutzung zu einem besseren Gesamtwirkungsgrad und somit zu einer verbesserten Primärenergieausnutzung beitragen, da die Verstromung des Gases dort stattfindet, wo die entstehende Wärme benötigt wird. Vor der Einspeisung muss das Rohbiogas aufbereitet werden. Die notwendige Aufbereitung des Biogases umfasst dabei unter anderem die Trocknung, Entschwefelung und CO₂-Abscheidung [TPI-13].

Vor der Einspeisung muss das Gas auf das Druckniveau gebracht werden, das in der Erdgasleitung vorherrscht. Bei dem Verfahren der zweistufigen Druckfermentation erfolgt diese Druckerhöhung durch die Biogasproduktion der Mikroorganismen. Dabei stellt sich die Frage, bis zu welchem Reaktorinnendruck die Mikroorganismen ihren Stoffwechsel aufrechterhalten können. Abhängig von ihrer Druckanpassungsfähigkeit können Mikroorganismen in drei Kategorien unterteilt werden: piezosensitive, piezotolerante und piezophile Mikroorganismen. Piezosensitive Mikroben weisen optimale Wachstumsbedingungen unter atmosphärischem Luftdruck auf und stellen ihre Reproduktion bei ca. 500 bar ein [TPI-7]. Piezotolerante und piezophile Mikroben sind in der Lage, sich bis zu einem Druck von 1000 bar zu vermehren [TPI-8]. Die optimale Wachstumsrate von piezotoleranten Mikroorganismen liegt jedoch bei atmosphärischem Druck [TPI-9]. Da die meisten Mikroben über Klärschlämme, Exkremente oder Schlämme aus der Abwasserreinigung in die anaeroben Fermenter Umgebungsdruck gelangen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich normalerweise nicht um piezophile Mikroorganismen handelt. Da nach den Untersuchungen von Abe und Horikoshi [TPI-9] selbst bei piezosensitiven Mikroorganismen die Wachstumsraten bis zu einem Druck von 10 bar kaum gehemmt werden, bedeutet dies für die zweistufige Druckfermentation, dass in diesem Druckbereich die Methanogenese ungestört ablaufen kann. Da das Biogas ohne zusätzliche Verdichtung bereits bei erhöhtem Druck bereitgestellt wird, kann auf eine Nachverdichtung für die Einspeisung und Aufbereitung verzichtet werden.

2.2.1 Biogaserzeugung unter Druck

Der Einfluss eines erhöhten Drucks auf die anaerobe Methangärung wurde bisher nur wenig untersucht. Literaturdaten sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

Hayes et al. fanden in ihren Untersuchungen zur in-situ Methananreicherung keine Beeinträchtigung durch einen erhöhten Druck bis 2 bar [TPI-24]. Jewell konstatierte ebenfalls sehr geringe bis keine Beeinträchtigung durch den leicht erhöhten Druck [TPI-40]. Schnelle Druckänderungen hätten dagegen eine starke negative Auswirkung. Laut Jewell et al. wirkt ein erhöhter Gasdruck direkt nicht hemmend für die Fermenterbiologie. Es kann allerdings zu einer indirekten Hemmwirkung kommen. Das Zielprodukt Methan bewirke keine direkte oder sekundäre Hemmwirkung. Kohlenstoffdioxid senkt jedoch durch die Bildung von Kohlensäure den pH-Wert. Der pH-Wert ist seinerseits eine wichtige Prozessgröße und kann durch ein Absinken eine Hemmung der Biogasbildung bewirken.

Druck	System	Ergebnis	Referenz
Bis 2 bar	Methanogenese Laboruntersuchung	Bei konstantem Druck keine Hemmung	[TPI-39][TPI-40]
Bis 3 bar	Methanogenese Labor- und Pilotanlage	Bei konstantem pH- Wert keine Hemmung	[TPI-41]
Bis 25 bar	Tiefsee Methanogenese	keine Hemmung	[TPI-42]
Bis 90 bar	Methanogenese Laboruntersuchung	keine signifikante Hemmung	[TPI-43][TPI-44]
Bis 400 bar	Methanisierung von H ₂ und CO ₂	Bei konstantem pH- Wert keine Hemmung	[TPI-45]

 Tabelle 2-1:
 Untersuchungen zum Druckeinfluss auf die anaerobe Methanbildung

Friedmann untersuchte die anaerobe Methanbildung bei erhöhtem Druck bis 4 bar (abs). Dabei wurde keine Prozesshemmung festgestellt, sofern eine indirekte Hemmung über den pH-Wert oder eine erhöhte H₂S Konzentration ausgeschlossen werden konnte. Der H₂S-Gehalt ist stark substratabhängig und eine Hemmung tritt beispielsweise bei stark schwefelhaltigen Abwässern auf [TPI-41].

Lindeboom et al. zeigten experimentell, dass die Methanproduktion bis 90 bar abläuft. In einer ersten Veröffentlichung wurde eine Verlangsamung der Gasproduktion um 30 % festgestellt. Die Ursache dafür war ungeklärt [TPI-43]. In einer zweiten Veröffentlichung wurde keine Prozesshemmung bei Drücken bis 20 bar festgestellt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Puffermedien konstant gehalten [TPI-44].

Bernhardt et. al. [TPI-45] untersuchten den Einfluss eines erhöhten hydrostatischen Drucks sowie eines erhöhten CO_2 -Partialdrucks auf thermophile, methanbildende Mikroorgansimen (*Methanococcus thermolithotrophicus*). Ein Gesamtdruck bis 400 bar (H₂S und CO₂ im Verhältnis 4:1) bei konstantem pH-Wert hatte keine negative Wirkung auf die Mikroorganismenpopulation. Ohne eine pH-Wert Regulierung sank der pH-Wert durch das gelöste Kohlenstoffdioxid allerdings stark ab, wodurch es ab etwa 20 bar Gesamtdruck (p_{CO2} = 4 bar) zu einem Absterben der Mikroorganismen kam.

In den Untersuchungen wird deutlich, dass zwischen dem Einfluss des hydrostatischen Drucks und dem des CO₂-Partialdrucks unterschieden werden muss.

Der hydrostatische Druck oder Gesamtdruck beeinflusst die Gasbildung in einer (näherungsweise) inkompressiblen Flüssigkeit bis zu einem sehr hohen Niveau (400 bar) kaum. Der erhöhte CO₂-Partialdruck hat hingegen eine signifikante Auswirkung, da der pH-Wert wegen der zunehmenden Kohlensäurebildung absinkt. Durch geeignete Pufferung des pH-Werts kann der Absenkung entgegengewirkt werden.

Neben einer erhöhten Lösung von CO₂ treten durch erhöhten Druck auch die Spurengase H₂S und NH₃ in erhöhten Konzentrationen in der Flüssigphase auf. Vavilin et. al. [TPI-46] untersuchten die Auswirkungen eines erhöhten Druckes im Gasraum auf die Hemmwirkung von Ammoniak (NH₃) und Schwefelwasserstoff (H₂S). Sie stellten fest, dass eine hemmende Wirkung wiederum nicht direkt mit dem Druck selbst, wohl aber mit den damit einhergehenden pH-Änderungen auftritt. Ammoniak wirkt in nicht-dissoziierter Form (NH₃) stärker toxisch als Ammonium (NH₄⁺). Bei erhöhtem Gasdruck verringert sich der pH-Wert durch gelöstes CO₂ was das Dissoziationsgleichgewicht des basisch wirkenden Ammoniaks in Richtung NH₄⁺ verschiebt. Das bewirkt, dass sich die Hemmwirkung von Ammoniak durch erhöhten Druck (und gleichzeitig sinkenden pH-Wert) verringert.



Beim sauer reagierenden Schwefelwasserstoff tritt der gegenteilige Effekt auf. Sinkt bei erhöhtem Druck der pH-Wert durch gelöstes CO₂ wird das Dissoziationsgleichgewicht von Schwefelwasserstoff in Richtung nicht-dissoziiertes H₂S verschoben. H₂S wirkt bereits in geringeren Konzentrationen hemmend als H₂S⁻. Dadurch wird die hemmende Wirkung von H₂S mit steigendem Druck (und sinkendem pH-Wert) verstärkt.

Diese Effekte treten nur in nicht oder unzureichend gepufferten Medien auf. Bei ausreichender Pufferkapazität sinkt der pH-Wert nicht oder nur leicht mit dem steigenden Partialdruck von CO₂ und die negativen Auswirkungen bleiben aus.

Ab welchem Partialdruck p_{CO2} eine Hemmung auftritt, lässt sich nicht allgemein bestimmen, sondern hängt von der Pufferkapazität der Fermentationsflüssigkeit ab. Der pH-Wert sollte für die Mikroorganismen der Hydrolyse/Versäuerung etwa innerhalb des Bereiches 5,0 - 6,5 bleiben. Für die Methanogenese etwa bei 6,5 - 7,8.

2.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden

2.3.1 AP I: Fermentation

2.3.1.1 Versuchsanlage zur experimentellen Untersuchung

Die Versuchsanlage zur zweistufigen Druckfermentation besteht aus sechs parallel betriebenen, druckfreien Hydrolysefermentern und zwei identischen druck-festen Methanreaktoren, die mit Online-Messtechnik (Druck-, Füllstands-, pH-Wertund Temperatursensoren) ausgestattet sind (Abb.1). Der Gärprozess (Säuregewinnung) wurde verfahrenstechnisch von der Methanbildung getrennt. In den Hydrolysefermentern finden die Hydrolyse und die Acidogenese statt und in den Methanreaktoren, die Acetogenese und die Methanogenese. Die Hydrolysefermenter werden thermophil bei 55 °C und einem pH-Wert von 4,5 - 5,5 betrieben. Der Methanreaktor ist im mesophilen Temperaturbereich (37 °C) eingestellt.

Diese sechs Hydrolysefermenter werden zeitversetzt mit Maissilage (ca. 3 kg oTS) bestückt, so dass einmal wöchentlich zwei Fermenter wieder befüllt werden. Die Maissilage wird in den Hydrolysefermentern zu organischen Säuren und Alkoholen abgebaut. Das säurereiche Perkolat wird über einen Siebboden im Hydrolysefer-

menter von der Silage abgetrennt, in einem Tank (B2G1 T-1 in Abb.1) zwischengespeichert und dann in beide Methanreaktoren überführt. Auf diese Weise wird eine nahezu gleichbleibende chemische Zusammensetzung des Zulaufs in die Methanreaktoren gewährleistet, so dass dort die organische Raumbelastung konstant gehalten werden kann.

Die beiden Behälter der Methanreaktoren sind identisch aufgebaut, bis auf geringe Unterschiede in der Prozesswasserführung. So verfügt der MR-1 über eine separate Umwälzpumpe, während der MR-2 über die Substratpumpe umgewälzt wird. Der Volumenstrom war während der Umwälzung in beiden Reaktoren identisch. Die Methanreaktoren sind als Aufstrom-Festbett-Reaktor ausgeführt. Das Festbett besteht aus Sinterglasfüllkörpern (Sera Siporax), die über eine effektiven Besiedlungsfläche von 270 m²·l⁻¹ verfügen und eine Porosität von 70% aufweisen. Damit wird die aktive Biomasse im Reaktor als Biofilm auf der Oberfläche der Füllkörper angereichert.

Vor Versuchsbeginn wurden die beiden Methanreaktoren mit der Prozessflüssigkeit eines anderen anaeroben Festbettreaktors der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie angeimpft, welcher mit einem Perkolat aus Grassilage beschickt wurde [TPI-6]. Die Inbetriebnahme des Reaktors und die Vorversuche dauerten ungefähr vier Monate. Danach erreichten die Reaktoren einen stabilen Zustand und der Versuch zum Einfluss des Druckes bei der zweiphasigen anaeroben Fermentation konnte beginnen.

Bei der anaeroben Vergärung wird das erzeugte Biogas im Gasraum gesammelt. Aufgrund des steigenden Partialdruckes neigt das CO₂ dazu, sich in der Flüssigkeit zu lösen. Dies führt zu einer Versäuerung des Reaktors und damit zur Hemmung der Methanogenese. Um dies zu vermeiden ist jeder Methanreaktor an einen druckfreien Puffertank (B2G1-T2 und B2G2-T2; Abb.1) angeschlossen, in dem das CO₂ mithilfe der Druckdifferenz direkt aus der Prozessflüssigkeit freigesetzt werden kann.

Der Versuch zur Ermittlung des Einflusses der Flashmenge auf die Druckfermentation wurde in der Anlage 1 durchgeführt. Dazu wurde ein kleiner Flashtank (B2G1-T3; Abb.1) eingesetzt, der dem Puffertank (B2G1-T2) vorgeschaltet war.



Der Flashtank (B2G1-T3) ist gasdicht und dessen Füllstand kann konstant gehalten werden. Damit war es möglich, das Gas dieses Flashtanks zu sammeln und zu analysieren. Zum Ausgleich des Arbeitsvolumens der Methanreaktoren wurde eine entsprechende Menge an Flüssigkeit aus den zugehörigen Puffertanks zurückgeführt. Außerdem verfügte jeder Methanreaktor oder Hydrolysefermenter über eine eigene interne Rezirkulationschleife zur Durchmischung.



Abbildung 2-1: Schema der Versuchsanlage zur zweistufigen Druckfermentation, (Hydrolysefermenter nicht dargestellt)

2.3.1.2 Online erfasste gemessene Parameter

In den durchgeführten Untersuchungen wurden pH-Wert, Druck und Temperatur der Methanreaktoren in Echtzeit überwacht (pH-Sensor: Endress+Hauser CPS11D; Drucksensor: Endress+Hauser Ceraphant T PTC 31; Temperatursensor: Greisinger GTF 103 Pt100) und die Daten in Labview 11.0.1 (National Instruments, USA) protokolliert. Das Effluent der Methanreaktoren wurde alle zwei Tage auf CSB-, Zucker-, Alkohol-, Ammoniumstickstoff-Gehalt sowie auf den Gehalt an flüchtigen organischen Säuren- und an anorganischen Kohlenstoffen (alkalische Puffer-kapazität) hin analysiert. Das gesammelte Perkolat der Hydrolysefermenter wurde einmal pro Woche den gleichen Analysen unterzogen. Der Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS), flüchtigen organischen Säuren, Zucker und Alkohol in der Maissilage wurde wöchentlich bestimmt. Alle erfassten Daten wurden statistisch mit der Prozedur ANOVA in SAS (v8.0) analysiert.

2.3.1.3 Gasanalysen

Hauptgase

Die Hauptgase (CH₄, CO₂ und H₂) wurden täglich unter Atmosphärendruck spektroskopisch analysiert (AO2020 der Firma ABB, bzw. Biogasanalysator von Sick-Maihak). Das Gasvolumen wurde jeden Tag mit einem Gaszähler (Ritter TG20/4) gemessen, und auf Normbedingungen umgerechnet (trockenes Gas bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1,01 bar).

Für zeitlich höher aufgelöste Messungen (stündlich) wurden Gasproben genommen und gaschromatografisch analysiert. Diese Analyse war spektroskopisch nicht möglich, da das Probenvolumen für die spektroskopische Messung mindestens 5 -10 I umfassen muss. Die Gasproduktion war dafür nicht ausreichend. Die Probenahme für die Analyse der Hauptkomponenten (Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) in Hydrolysestufe und Methanogenesestufe erfolgte über inerte Gasbeutel aus Aluminium mit einer Innenbeschichtung aus Polyethylentherephtalat und Polyethylen (Tecobag mit 1/4 " Gashahn, Firma: Tesseraux, V = 5 I). Vor der Probeentnahme wurden die Gasbeutel über eine Vaku-



umpumpe entleert. Eine vollständige Vakuumierung war jedoch nicht möglich. Luft geriet während der Probenahme z.B. durch Totvolumen im Ventil und im Verbindungsstück zwischen Mehrwegeventil und Gasbeutel in die Probe. Die Gasphase im Zwischenbehälter und in den Gärrestbehältern wurde direkt aus den Behältern analysiert.

Der Gehalt an Hauptkomponenten in hoher zeitlicher Auflösung wurden mit einem am DVGW-EBI vorhandenen Gaschromatograph (Micro GC 490) der Firma Agilent quantitativ bestimmt. Dieser enthält drei unterschiedliche Trennsäulen und einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Methan werden auf einer gepackten Molekularsiebsäule (CP Molsieve) getrennt. Die Säule Pora-PLOT Q trennt Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und Wasser auf und ermöglicht somit eine nachfolgende Detektion. Sie besteht aus einer Kapillarsäure, die mit porösen organischen Polymeren ausgekleidet ist. Die dritte Säule, CP Sil-5 CB, besteht aus Dimethylpolysiloxan und kann zu Trennung höherer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Ein Filter vor dem Probeneingang schützt den GC vor eingetragenen Tröpfchen, die den Säulen schaden könnten. Die Auswertung erfolgte an einem angeschlossenen Laptop mit Hilfe der Software EZ CHROME SI. Der Gaschromatograph wurde in der Vorbereitung der Biogas-Analysen kalibriert und die Kalibration wurde regelmäßig überprüft. Alle Gaszusammensetzungen sind trocken und bei Normbedingungen angegeben.

Spurengase

Die Probenahme zur Ermittlung der Spurenkomponenten im Hydrolysegas und im Methanogenesegas erfolgte ebenfalls über inerte Gasbeutel aus Aluminium mit einer Innenbeschichtung aus Polyethylentherephtalat und Polyethylen (Tecobag mit 1/4 " Gashahn, Firma: Tesseraux, V = 5 I). Die Gase in Zwischenbehälter und Gärrestbehältern entstehen in zu geringen Mengen für die Entnahme von Gasbeuteln. Deswegen konnten sie nicht auf den Gehalt an Spurengasen untersucht werden. Für die Bestimmung der unterschiedlichen Schwefelkomponenten und sonstiger Spurenkomponenten musste das Gas in geeignete Probenahmebehälter überführt werden. Für die Schwefelkomponenten wurden Gasmäuse aus Glas (V



= 0,6 l) verwendet. Diese wurden zuvor evakuiert und zweimal mit dem zu untersuchenden Gas gespült. Durch das Material der Gasmäuse (Glas) wird eine Adsorption des Schwefels an der Wand des Probengefäßes weitgehend verhindert. Die Gasmäuse besitzen außerdem ein Septum, über das die Probenahme am Gaschromatographen erfolgte. Für die Bestimmung sonstiger Spurenkomponenten wurden die Gase mittels einer Headspace-Apparatur in verschließbare Glasampullen (V = 0,02 l) umgefüllt. Die Überführung wurde unmittelbar nach der Probennahme durchgeführt

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes konnte direkt aus den Beuteln erfolgen. Der Gesamtschwefelgehalt der Gasproben wurde im Aufschlussverfahren nach Wickbold (DIN EN 24260) in der "Aufschlussapparatur V5" der Firma Heraeus ermittelt. Die Apparatur ist mit einem "Saugbrenner SB5" ausgerüstet, um neben festen Proben auch gasförmige und flüssige Proben zu analysieren. Als Vorlagelösung wird 3 - 5 prozentiges, stablilisiertes Wasserstoffperoxid verwendet. Die entstandene Sulfatmenge wird per Ionenchromatographie mit einem Dionex IC S90 analysiert.

Schwefelwasserstoff konnte auch mit dem für die Hauptgase eingesetzten Micro GC 490 analysiert werden. Die einzelnen Schwefelverbindungen wurden mit einem speziell für Schwefelkomponenten ausgelegten Gaschromatographen (Varian CP 3800) analysiert. Er enthält eine CP Sil-5 CB Säule (L = 50 m, d = 0,23 mm, Filmdicke = 5 μ m). Als Detektor ist ein gepulster flammenfotometrischer Detektor (PFPD) eingebaut. Schwefelwasserstoff ist auf dem vorhandenen Gerät nur für Konzentrationen < 30 ppm kalibriert.

Sonstige Spurenkomponenten wie Alkohole und Kohlenwasserstoffe können mit einem GC/MS untersucht werden (GC 6890; MS 5973, beide von Agilent). Allerdings ist das Gerät nur für BETX-Verbindungen (Benzol Ethylbenzol Toluol Xylol) kalibriert, so dass die meisten Verbindungen nur qualitativ bestimmt werden können.
2.3.1.4 Versuchsdurchführung der experimentellen Untersuchungen

Zur Entwicklung und Erprobung des Verfahrens der zweistufigen Druckfermentation wurden an den Anlagen B2G1 und B2G2 insgesamt drei Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde der

- der Einfluss des Fermentationsdrucks,
- der Einfluss der Raumbelastung und
- der Einfluss der Flashmenge

auf die Prozessstabilität sowie die Qualität und Quantität der gebildeten Gase in der zweistufigen Druckfermentation untersucht.

Der Einfluss des Fermentationsdrucks

In der ersten Versuchsreihe zum Einfluss des Fermentationsdrucks wurden insgesamt vier verschiedene Druckstufen an dem anaeroben Filter getestet (Tabelle 2-2). Während der gesamten Versuchsreiche wurden keine zusätzlichen Chemikalien zur pH-Wert Regulierung hinzugefügt, sodass der Einfluss des Drucks auf die Fermentation eindeutig geprüft werden konnte. Der Versuch wurde in vier Durchgänge unterteilt. Alle Betriebsparameter wurden konstant gehalten, mit Ausnahme des Betriebsdruckes des anaeroben Filters. Die zufließende CSB–Konzentration betrug 23 ± 0.9 g·l⁻¹. Die organische Raumbelastung des anaeroben Filters lag bei 5.1 ± 0.1 kg CSB·m⁻³·d⁻¹.

Druckstufe	Dauer	Absoluter Druck des Methanreaktors (bar)				
(Variante)	(Tage)	Soll-Wert	Ist-Wert	Min.	Max.	
D1	21	1	1,07 ± 0,01	1,06	1,10	
D2	27	3	2,97 ± 0,003	2,93	3,00	
D3	18	6	5,95 ± 0,004	5,86	6,00	
D4	55	9	8,91 ± 0,04	8,79	9,00	

Tabelle 2-2:Versuchsreihe zur Bestimmung des Einflusses des Betriebsdrucks
auf die zweistufige Druckfermentation

Der Einfluss der Raumbelastung auf den Druckfermentationsprozess

Um den Einfluss der Raumbelastung auf die Leistung des unter Druck stehenden Methanreaktors zu ermitteln, wurde der Versuch in 12 Varianten (R1 bis R12) unterteilt. Bei den Varianten R1 bis R6 wurde der absolute Betriebsdruck des Methanreaktors bei 9 bar gehalten. Die Raumbelastungen wurden schrittweise von 5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹ auf 17,5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹ erhöht, indem das Zulaufvolumen zum Methanreaktor gesteigert wurde. Die CSB-Konzentration schwankte zwischen 19,1 und 23,6 g l⁻¹. Mit der steigenden Raumbelastung verkürzte sich die Verweilzeit von 3,9 Tagen auf 1,2 Tage. Nach der sechsten Variante wurde eine "Erholungsphase" des Festbettreaktors eingeschoben, in welcher die Versuche bei einem Druck von 1,5 bar und einer Raumbelastung von 5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹ durchgeführt wurden. Auf diese Weise wurden die akkumulierten Säuren der vorhergegangenen Versuchsdurchgänge entfernt und der Methanreaktor wieder in den Normalzustand zurückversetzt, so dass er für die nachfolgenden Varianten wieder bereit stand. Während der Varianten R7 bis R12 wurde der Betriebsdruck des anaeroben Methanreaktors bei 1.5 bar gehalten, wobei die gleichen Raumbelastungen (5; 7,5; 10; 12,5; 15 und 17,5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹) untersucht wurden. Jede Versuchsreihe dauerte mindestens 18 Tage, um zu gewährleisten, dass mindestens zwölf Tage lang ein stabiler Zustand unter bestimmten Versuchsbedingungen erreicht wurde. Der Versuchsaufbau ist in Tabelle 2-3 zusammengefasst. Während des gesamten Versuches wurden keine zusätzlichen Chemikalien zur pH-Wert Regulierung hinzugefügt.

Raumbelastungs- stufe (Variante)	Arbeitsdruck (bar)	B _{R(CSB)} (kg⋅m ⁻³ ⋅d ⁻¹)	Dauer (Tage)	Verweilzeit (Tage)
R1	9	$5,0 \pm 0,1$	28	$3,9 \pm 0,2$
R2	9	7,5 ± 0,1	18	$3,2 \pm 0,2$
R3	9	10,0 ± 0,1	27	2,3 ± 0,1
R4	9	12,5 ± 0,1	23	1,8 ± 0,03
R5	9	15,0 ± 0,2	42	$1,4 \pm 0,1$
R6	9	17,5 ± 0,3	51	1,2 ± 0,1
Regeneration	1,5	5 - 10	23	-
R7	1,5	$5,0 \pm 0,1$	19	$3,9 \pm 0,2$
R8	1,5	7,5 ± 0,1	19	2,6 ± 0,1
R9	1,5	10,0 ± 0,1	25	2,3 ± 0,1
R10	1,5	12,5 ± 0,2	18	$1,6 \pm 0,04$
R11	1,5	15,0 ± 0,3	29	1,5 ± 0,1
R12	1,5	17,5 ± 0,2	31	1,3 ± 0,1

Tabelle 2-3: Versuchsreihen zum Bestimmung des Einflusses der Raumbelastung

Der Einfluss der Flashmenge auf den Druckfermentationsprozess

Im Rahmen dieser Versuchsreihe sollte geprüft werden, ob durch eine zyklische Entspannung und Rezirkulation eines Teils des Fermenterinhaltes vermehrt Kohlenstoffdioxid aus dem Methanreaktor ausgetragen werden kann.

Während des gesamten Versuchs wurden die Betriebsparameter Temperatur, Druck und organische Raumbelastung konstant gehalten, nur der Durchfluss der wiederverwendeten dekomprimierten Flüssigkeit (Recyclingstrom ${}^{v}\Phi_{rec,MR}$) wurde variiert. Wie in Tabelle 2-4 dargestellt wird, wurden drei verschiedene Durchflussraten der wiederverwendeten Flüssigkeit (0 I·d⁻¹, 20 I·d⁻¹ und 40 I·d⁻¹) in drei Wiederholungen in einer zufälligen Abfolge untersucht. Die Fermentationsflüssigkeit des Reaktors wurde jede Stunde durch den Flash-Tank zirkuliert, mit Ausnahme der ersten Stunde nach der Fütterungszeit. Jede Testreihe dauerte mindestens drei Wochen, um sicherzustellen, dass für mindestens 14 Tage ein Gleichgewichtszustand unter spezifischen Versuchsbedingungen erreicht wurde. Während



des gesamten Versuchs wurden keine zusätzlichen Chemikalien zur pH-Wert-Regulierung hinzugefügt.

	,	5		
Flash-Stufe (Variante)	Dauer (Tage)	Recyclingstrom ${}^{v}\Phi_{{}_{rec,MR}}$ (I·d ⁻¹)	p _{MR} (bar)	B _{R(CSB)} (kg⋅m ⁻³ ⋅d ⁻¹)
F1	60	20	9	5
F2	21	0	9	5
F3	46	40	9	5
F4	39	20	9	5
F5	30	40	9	5
F6	22	0	9	5
F7	28	40	9	5
F8	21	0	9	5
F9	29	20	9	5

Tabelle 2-4:Versuchsreiche zur Bestimmung des Einflusses der zyklischen
Dekomprimierung

In diesem Bericht werden die Bezeichnungen "Flashrate" und "Flüssigkeitsumtauschverhältnis" verwendet. Sie sind wie folgt definiert:

$$Flashrate = \frac{V \Phi_{rec,MR}}{V_{MR}}$$
 I-1

 $V\Phi_{_{rec,MR}}$ — Tägliche Flashmenge (I)

 V_{MR} — Methanreaktorarbeitsvolumen (I)

Flüssigkeitsumtauschverhältnis =
$$\frac{V \Phi_{rec,MR} + V \Phi_{MR,liq,in}}{V_{MR}}$$
 I-2

 $V\Phi_{_{MR,liq,in}}$ — Tägliche Fütterungmenge (I)

In-Situ Entschwefelung

Um die Möglichkeit der in-situ-Entschwefelung bei der Druckfermentation zu untersuchen, wurde ein Eisenhydroxidpräparat (Bayoxide® E 16) direkt in die Hydrolysestufe zudosiert. Das Präparat enthält mehr als >95 % FeOOH in der TS.



Einmal wöchentlich wurde zu zwei der sechs Hydrolysefermenter abwechselnd 1,5 g Bayoxide® E16 pro Kilogramm oTS (Maissilage) hinzugefügt. Die Zugabemenge wurde entsprechend des H₂S-Volumens in der Gasphase des Methanreaktors stöchiometrisch berechnet. Das Perkolat, das in den Hydrolysefermentern produziert wurde, wurde den zwei identischen Methanreaktoren zugeführt, die jeweils bei 9 bar und 1,5 bar betrieben wurden. Der H₂S-Gehalt des Gases aus Hydrolysefermentern und Methanreaktor wurde mit einem MikroGC (INFICON 3000) gemessen. Daher konnte der H₂S-Gehalt vor und nach Eisenzugabe verglichen und der Effekt der Entschwefelung beurteilt werden. Der Versuchsplan ist in Tabelle 2-5 gezeigt.

Tabelle 2-5: Versuchsplan zur Untersuchung der in-situ-Entschwefelung

	9 bar	1,5 bar
Vor der Eisenzugabe	23 day	30 day
Nach der Eisenzugabe	24 day	24 day

2.3.1.5 pH-Wert Berechnung

Der pH-Wert ist ein wichtiger Prozessparameter, sowohl für die Gärbiologie als auch für die Absorption von CO₂, wie im nächsten Kapitel noch ausführlich gezeigt wird.

Er ist definiert als

$$pH = -\log_{10}(a_{H+})$$
 I-3

Die Aktivität a_{H+} wird in Kapitel 2.3.2.2 noch ausführlicher erläutert.

Liegen in einer wässriger Lösung sauer bzw. basisch wirkende Komponenten vor, so verändern diese die Konzentration der Wasserstoffionen. In Fermentationsflüssigkeit treten Protonen (H⁺), Hydrogencarbonat (HCO₃⁻), Carbonsäuren (volatile fatty acids vfa), Hydroxid (OH⁻) und Ammonia (NH₄⁺) auf. Außerdem weitere, basisch wirkende Substanzen (bas).

Der pH-Wert kann über eine Ionenbilanz berechnet werden (z.B. nach [TPI-54])

$$\sum_{a} \tilde{m}_{a} z_{a} = \sum_{c} \tilde{m}_{c} z_{c}$$
 [-4]

Mit den oben genannten Ionen wird diese zu

$$\widetilde{m}_{HCO_{3}^{-}} + \widetilde{m}_{vfa^{-}} + \widetilde{m}_{OH^{-}} + \widetilde{m}_{HCO_{3}^{-}} = \widetilde{m}_{NH_{4}^{+}} + \widetilde{m}_{bas^{+}} + \widetilde{m}_{H^{+}}$$
 | -5

Diese Gleichung kann nach \tilde{m}_{H+} aufgelöst werden. Mit einem Aktivitätskoeffizienten wird \tilde{m}_{H+} in a_{H+} umgerechnet.

2.3.1.6 Modellierung Methanogenesereaktor

In der Modellabbildung wird der Methanogenesereaktor MR als kontinuierlicher Reaktor im stationären Betrieb beschrieben. Es werden folgende Annahmen getroffen:

- Flüssigphase im MR: CSTR
- Gasphase im MR: CSTR
- Vollständiger Umsatz der Edukte
- Phasengleichgewicht im MR
- Phasengleichgewicht in Entspannungsstufen

Das erstellte Modell umfasst den MR sowie 1 - 2 Entspannungsstufen (Flash), in denen die ausgegorene Fermentationsflüssigkeit entspannt wird. Die Hydrolyse wird nicht abgebildet. Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 2-2 gezeigt.

Die im vorigen Kapitel durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Gasproduktion vornehmlich durch die Gasbildung (scheinbare Reaktion) bestimmt ist. In einem kontinuierlichen Prozess mit konstantem Umsatz (bei ausreichender Verweildauer vollständiger Umsatz) ist der gebildete Gasstrom $\Phi_{MR,gas}$ lediglich eine Funktion des Substratstroms $\Phi_{MR,fl,in}$. Das ist hier der Fermentationsflüssigkeitsstrom aus dem HR $\Phi_{HR,fl,aus.}$



Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Modellierung der Druckfermentation

Als Einheiten werden im Folgenden für Gase Stoffmengenströme ⁿ Φ und für Flüssigströme Massenströme verwendet ^m Φ . Die Flüssigkeit wird als wässrige Lösung mit der Dichte $\rho_{fl} = \rho_{H2O}(T)$ und der Molmasse $\tilde{M}_{H2O}=18$ kg/kmol beschrieben.

Die Bilanz des Gases *i* im MR kann wie folgt aufgestellt werden:

$$\frac{\mathrm{dn}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{dt}} = (\widetilde{m}_{\mathrm{i,in}} + r \ \widetilde{m}_{\mathrm{i,rec}})^{\mathrm{m}} \Phi_{\mathrm{MR,fl,in}} - \widetilde{m}_{\mathrm{i,aus}} (1+r)^{\mathrm{m}} \Phi_{\mathrm{MR,fl,aus}} + k_{\mathrm{i}}^{\mathrm{m}} \Phi_{\mathrm{MR,fl,in}} - y_{\mathrm{i}}^{\mathrm{n}} \Phi_{\mathrm{MR,gas,aus}}$$

$$I-6$$

Hier beschreibt der Parameter r die Flüssigkeitsrückführung aus der Entspannung in den MR:

$$\mathbf{r} = \frac{{}^{\mathrm{m}} \Phi_{\mathrm{MR,fl,rec}}}{{}^{\mathrm{m}} \Phi_{\mathrm{MR,fl,in}}}$$

Die Gasbildung wird über den Parameter ki beschrieben:

$$k_{i} = \frac{{}^{n} \Phi_{i, prod}}{{}^{m} \Phi_{MR, fl, in}}$$
 I-8

Die Gasbildung ist über die Eduktezusammensetzung bestimmt (Säuren, Alkohole, etc.). Da die genaue Eduktzusammensetzung nicht bekannt ist, wird die Gasbildung über das austretende Gas sowie den gelösten Anteil der Gase berechnet:

$${}^{n}\Phi_{i,prod} = y_{i,MR,gas} {}^{n}\Phi_{MR,gas,aus} + \widetilde{m}_{i,MR,aus} {}^{m}\Phi_{MR,fl,aus}$$

Im stationären Prozess ist $dn_i/dt=0$. Der in den Reaktor eingebrachte Stoffmengenstrom des Gases *i* ($\hat{m}_{i,ein} {}^{m} \Phi_{MR,fl,in}$) ist durch die Bedingungen in Hydrolysereaktor HR vorgegeben.

Die Gasbildung wird einerseits durch die spezifische Gasbildung k_i charakterisiert und andererseits durch das Produktionsverhältnis von Methan und Kohlenstoffdioxid. Dies wird über einen Paramter $\psi_{i,prod}$ beschrieben:

$$\psi_{i,\text{prod}} = \frac{k_i}{k_{CH_4} + k_{CO_2}}$$
 I-9

2.3.2 AP II: Aufbereitung

2.3.2.1 Untersuchungen der LAB zur Gaslöslichkeit

Im Versuch zur Evaluierung des Einflusses der Flashmenge auf den Druckfermentationsprozess wurde ein hoher Methanschlupf beobachtet, der mit Erhöhung der Flashmenge weiter anstieg. Um die Kohlenstoffdioxidfreisetzung aus der Fermentationsflüssigkeit zu verbessern, wurde untersucht, welchen Einfluss eine Temperatur- und pH-Wert-Variation auf die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in der Fermentationsflüssigkeit hat. In einem ersten Schritt wurden die zu erwartenden Kohlenstoffdioxid- und Methan-Volumina mittels des Henry-Gesetzes und der Henry-Konstanten in Wasser errechnet. Diese theoretischen Werte wurden dann mit den in verschiedenen Versuchsreihen gemessenen Werten verglichen und anhand bisheriger Erkenntnisse diskutiert. Die Versuchsdurchführung ist in Tabelle 2-6 dargestellt. Bei dem Temperaturversuch wurden vier Flaschen mit der Versuchsflüssigkeit jeweils bei 50, 60, 70, 75 und 80 °C zwei Stunden lang in ein bereits auf die Versuchstemperatur aufgewärmtes Wasserbad gestellt. Die pH-Versuche wurden bei jeweils 50, 60 und 75 °C sowie den pH-Werten 5 und 6 durchgeführt und ebenfalls viermal wiederholt. Als Versuchsflüssigkeit wurde das Flashtankeffluent verwendet. Das freigesetzte CO₂- und CH₄-Volumen wurde in Liter pro Kilogramm Versuchsflüssigkeit (I kg⁻¹) angegeben.



Tabelle 2-6:	Versuchsplan zur Untersuchung der Gaslöslichkeit in
	Druckmethanreaktoreffluent

pH-Wert T (°C)	Versuchsflüssigkeit ohne pH-Einstellung	5	6
50	Х	Х	Х
60	Х	Х	Х
70	Х		
75	Х	Х	Х
80	Х		

2.3.2.2 Untersuchungen von DVGW-EBI zur Gaslöslichkeit

Beschreibung der Gas- und Flüssigphase

Das hier beschriebene Verfahren, die zweistufige Druckfermentation, findet bei erhöhtem Druck statt. Zur Beschreibung der Vorgänge in der **Gasphase** wird daher eine Zustandsgleichung benötigt, die an die gegebenen Bedingungen angepasst ist. Bei erhöhtem Druck bewirken die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eines Gases Abweichungen vom idealen Verhalten, das von punktförmigen Teilchen ohne zwischenmolekulare Wechselwirkung ausgeht.

Die Beschreibung von diesen Realgaseffekten, d.h. von Abweichungen zum idealen Gasgesetz

erfolgt über einen Kompressions- oder Realgasfaktor Z.

$$Z = \frac{pv}{RT}$$
 I-11

Der Kompressionsfaktor ist eine gasspezifische und druckabhängige Größe und kann über eine (Realgas-) Zustandsgleichung berechnet werden. Im Folgenden wird die zweiparametrige Zustandsgleichung nach D.Y. Peng und D.B. Robinson verwendet [TPI-51]. Sie ist besonders für die Beschreibung von CO₂ geeignet



Für die Abbildung von Wechselwirkungen in der **Flüssigphase** wird die (rationelle) Aktivität a_i verwendet. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf wässrige Lösungen. Daher ist die Molalität (massenbezogene Stoffmengenbeladung) \tilde{m} das verwendete Konzentrationsmaß, die in der Einheit mol/(kg Wasser) ausgedrückt wird [TPI-52]. Durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen des gelösten Stoffes mit sich selbst, mit anderen gelösten Komponenten oder mit dem Lösungsmittel wird das chemische Potential leicht verändert. Diese Abweichung von der Stoffmengenbeladung \tilde{m}_i wird durch einen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{+/-}$ ausgedrückt.

$$a_i = \gamma_{+/-} \frac{\widetilde{m}_I}{\widetilde{m}_0}$$
 I-12

In der rationellen Aktivität wird die Bezugsmolalität $\tilde{m}_0 = 1$ mol/kg verwendet um einheitenlose Argumente im Logarithmus zu erhalten [TPI-52].

Eine deutliche Abweichung vom idealen Verhalten (ohne Wechselwirkungen) tritt insbesondere bei Elektrolytlösungen, verursacht durch die elektrostatische Anziehung der Ionen, auf. In wässrigen Lösungen ohne Elektrolyte wird der Aktivitätskoeffizient oft gleich 1 gesetzt.

Der Aktivitätskoeffizient für Ionen wird im Folgenden nach dem Ansatz von Debye-Hückel-Pitzer berechnet [TPI-56]. In der Flüssigphase liegen verschiedene Ionen vor (NH₄+, HS⁻ HCO₂⁻,K⁺,Na⁺, etc.), die die Aktivität jeweils beeinflussen. Da die einzelnen Ionenkonzentrationen im Prozess nicht kontinuierlich messtechnisch erfasst werden, wird über eine Näherung die Gesamtionenstärke bestimmt. Dafür wird die elektrische Leitfähigkeit κ verwendet. Die Leitfähigkeit ist nach der Deby-Hückel-Onsager Theorie abhängig von der Ionenkonzentration \tilde{m}_{l} .

$$\kappa = \Lambda_0 \tilde{m}_I + \Lambda \left(\rho_{lm} \tilde{m}_I \right)^{\frac{3}{2}}$$
 I-13

Wobei die spezifische Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 = Fa \ u_l \ \rho_{lm}$ und $\Lambda = 35,7 + 0,159 \ \Lambda_0$ [TPI-53] [TPI-55].

Worin *Fa* die Faradaykonstante *Fa* = 96 485,3 C mol⁻¹ ist, ρ_{H20} die Dichte von Wasser (993 g·l⁻¹ bei 37°C) und u_l die Ionenbeweglichkeit (in C(sVm) ⁻¹), die über folgende Gleichung berechnet werden kann [TPI-53]:



$$u_I = \frac{z_I e}{6\pi r_I \eta_{sol}}$$
 I-14

Die Ladungszahl z_i des lons *i* wird in erster Näherung gleich eins gesetzt und die dynamische Viskosität des Lösungsmittels zu $\eta_{lm} = 0,891$ mPa/s (für H₂O bei 25 °C nach [TPI-53]) gesetzt. Der mittlere, effektive Radius eines lons r_i ist speziesabhängig und liegt zwischen 150 und 450 pm [TPI-54].

Die meisten in Fermentationsflüssigkeit auftretenden Ionen (NH₄⁺, HCO₃⁻, PO₄⁻, C₂H₃O₂⁻) sind klein mit r_i zwischen 150 und 200 pm. Daher wird im Folgenden ein mittleres r_i = 170 pm für alle Ionen angenommen. Dies führt zu einer mittleren Ionenbeweglichkeit von u₁ = 5,4 10⁻⁸ m²/Vs.

Die aus der Leitfähigkeit berechnete mittlere Ionenkonzentration wird im Folgenden für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten für alle Ionen verwendet (mit \tilde{M}_{lm} = 18 kg/kmol und ρ_{lm} = 1000 kg/m³).

In Elektrolytlösungen wird die Löslichkeit von Gasen im Vergleich zum reinen Lösungsmittel oft herabgesetzt [TPI-50]. Dieses Phänomen wird als "Entsalzungseffekt" bezeichnet und ist auf die Wechselwirkung des unpolaren Gasmoleküls mit den Coulombfeldern der Ionen zurückzuführen.

Um den Entsalzungseffekt zu beschreiben, wird, ähnlich zu den Aktivitätskoeffizienten der Ionen, ein Aktivitätskoeffizienten γ_0 für nicht-ionische Spezies verwendet [TPI-54][TPI-57] Dieser ist wie folgt definiert:

$$\gamma_0 = \frac{H_{i,H2O}}{H_{i,ely}}$$
 I-15

Dieser Aktivitätskoeffizient wird in der Literatur auch als Sechenov-Konstante bezeichnet [TPI-50]. Für eine Elektrolytlösung, in der Ionen in der Konzentration \tilde{m}_l vorliegen, kann γ_0 nach Schumpe et al. [TPI-50] folgendermaßen berechnet werden:

$$\gamma_0 = \exp\left(b\frac{\tilde{m}_1\rho_{\rm lm}}{10^3}\right)$$
 I-16



Die Konstante b ist nach Schumpe et al. sowohl vom Gas als auch von den vorhandenen Salzen abhängig [TPI-50]. Für CO₂ liegt b zwischen 0,13 m³/kmol (NaCl) und 0,14 m³/kmol (KOH) und für CH₄ zwischen 0,15 m³/kmol (NaCl) und 0,14 m³/kmol (KOH).

Da die genaue Zusammensetzung und Konzentration der Salze meist unbekannt ist (K⁺ und Na⁺ sind jedoch die häufigsten Kationen in Fermentationsflüssigkeit), wurde in der vorliegenden Arbeit auch der geringe Unterschied zwischen CO₂ und CH₄ vernachlässigt und für CO₂ und CH₄ b = 0,14 m³/kmol gesetzt (bei 37 °C b = 0,139 \approx 0,14 kg/mol).

Der Henrykoeffizient ändert sich in einer Salzlösung mit $\tilde{m}_l = 0,11 \text{ kmol/m}^3$ ($\kappa = 10 \text{ mS/cm}$, typischer Wert für Flüssigkeit aus MR) und b = 0,14 m³/kmol um 2,9 %.

Gaslöslichkeit in wässrigen Medien

Für verdünnte Stoffe *i* in einem Lösungsmittel fand William Henry bereits um 1803 eine Proportionalität zwischen dem Partialdruck p_i der Komponente *i* über der Flüssigkeit und dem Stoffmengenanteil x_i im Lösungsmittel [TPI-47]. Die Proportionalitätskonstante wird nach ihm Henrykoeffizient $H_{i;lm}$ genannt:

$$H_{i,lm} = \lim_{x_i \to 0} \frac{p_i}{x_i}$$
 I-17

In dieser Form hat der Henrykoeffzient die Einheit eines Drucks (MPa).

Ein großer Henrykoeffizient ist gleichbedeutend mit einem schlecht löslichen Gas und ein kleiner Henrykoeffizient bedeutet entsprechend ein gut lösliches Gas. Die Konzentrationen der hier betrachteten, gelösten Gase (CO₂ und CH₄ in H₂O) sind gering ($x_{CO2} = 8 \ 10^{-5}$ bei T = 37 °C und $p_{CO2} = 10$ bar). Es kann also in guter Näherung die Annahme kleiner Konzentrationen $\lim_{x_i \to 0}$ als gegeben angesehen werden. Zudem kann $n_{ges} = n_{H2O}$ gesetzt werden. Damit kann der Henrykoeffizient mit der Stoffmengenbeladung \tilde{m} formuliert werden:

$$\mathbf{H}_{i,\text{lm}} = \frac{\mathbf{p}_i}{\widetilde{\mathbf{m}}_i \widetilde{\mathbf{M}}_{\text{H2O}} \mathbf{10}^{-3}}$$
 I-18



Der Henrykoeffizient zeigt eine gasspezifische Temperaturabhängigkeit, die empirisch für jedes Gas bestimmt werden muss.

Hier wird für Methan die Henrykoeffizient Berechnung nach dem "Handbook of Chemistry and Physics" (CRC) verwendet [TPI-60] . Für 38 °C ist $H_{CH4;H20} = 4899,3$ MPa. Für Kohlenstoffdioxid wird eine Korrelation nach Crovetto et al. verwendet, die ebenfalls im CRC geführt wird [TPI-59] [TPI-60]. Für 38 °C ist $H_{CO2;H20} = 226,0$ MPa.

Das ideale Henrygesetz gilt in der in Gleichung I-18 gegebenen Form nur für niedrige Drücke. Bei höherem Druck wird der Henrykoeffizient über die Poynting-Korrektur oder Krichevsky-Kasarnovsky-Gleichung (KK-Gleichung) modifiziert [TPI-49]

$$H_{i,lm}(T,p) = H_{i,lm}(T,p_{DS,lm}) \cdot exp\left(\int_{p_{DS,lm}}^{p} \frac{V_{i}^{\infty}}{RT} dp\right)$$
I-19

Hier bezeichnet $p_{DS;lm}$ den Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels und v_i° das Molvolumen des gelösten Gases *i* im Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung. Oft ist v_i° druckunabhängig und das Integral kann leicht gelöst werden. Für viele Gase *i* liegen Daten für v_i° vor, wodurch die Druckabhängigkeit von $H_{i;lm}$ gut abzubilden ist. Die Druckabhängigkeit des Henrykoeffzienten ist deutlich schwächer als die die Temperaturabhängigkeit auf die Gaslöslichkeit in wässrigen Flüssigkeiten. Für Methan ist der Druckeinfluss vernachlässigbar. Bis 20 bar bewirkt er nur eine Erhöhung des Henrykoeffzienten um 0,3 % [TPI-61]. Für Kohlenstoffdioxid sind es knapp 3 % bis 20 bar [TPI-62] .

In Elektrolytlösungen absorbiert weniger Gas als in reinem Wasser [TPI-50]. Um diesen Effekt abzubilden, wird der ideale Henrykoeffzient (in Wasser) mit dem Aktivitätskoezienten γ_0 für Elektrolytlösungen (ely) erweitert, der nach Gleichung I-16 berechnet wird:



$$H_{i,ely} = \frac{p_i}{x_{i,ely}}$$

$$= \frac{p_i \gamma_0}{x_{i,H20}} H_{i,H20}$$
I-20

Löslichkeit von CO₂ in gepufferter Flüssigkeit

Kohlenstoffdioxid reagiert in wässriger Lösung zu Hydrogencarbonat, welches sofort dissoziiert

$$CO_{2,fl} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$
 I-21

Mit dem Gleichgewichtskoeffizienten

$$\mathbf{K}_{S,CO2,I} = \frac{a_{HCO_3^-} a_{H^+}}{a_{CO_2} a_{H_2O}}$$
 I-22

Der Wert von $K_{S,CO2,I}$ bei 38 °C und 10 bar Druck ist 4.26×10^{-7} (berechnet nach [TPI-58]). Das Verhältnis von physikalisch gelöstem $CO_{2,fI}$ und HCO_3^{-1} ist nach Gleichung I-22 von der Aktivität der Wasserstoffionen a_{H+} anhängig. Das ist nichts anderes als der pH-Wert

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+})$$
 I-23

Dieser Zusammenhang ist Abbildung 2-3 in verdeutlicht. In der Abbildung ist auch die zweite Dissoziationsstufe zu $CO_3^{2^-}$ eingezeichnet. Diese läuft erst bei pH-Wert > 8 ab. Sie wird daher im Folgenden nicht betrachtet.



Abbildung 2-3: Verteilung von CO₂ und HCO₃⁻ mit dem pH-Wert

Das Gesetz von Henry, d. h. die Proportionalität der Konzentration zum Partialdruck, gilt jedoch nur für das physikalisch gelöste CO_2 . Reagiert ein Teil des CO_2 zu HCO_3^- , so wird mehr Kohlenstoffdioxid aus der Gasphase in der Flüssigphase absorbiert. Dieses Verhalten kann über einen scheinbaren Henrykoeffizienten $H^*_{CO2,Im}$ beschrieben werden.

$$H_{CO2,Im}^{*} = \frac{p_{CO2}}{\tilde{m}_{TAC}\tilde{M}_{H2O}10^{-3}}$$
 I-24

Die Gesamtstoffkonzentration von CO_2 und HCO_3^- wird als anorganischer Kohlenstoff (total anorganic carbon - TAC) bezeichnet.

Die Konzentration von HCO₃⁻ kann über Gleichung I-22 und den pH-Wert nach Gleichung I-23 berechnet werden. Die TAC Konzentration setzt sich dann folgendermaßen zusammen

$$\begin{split} \widetilde{m}_{TAC} &= \widetilde{m}_{CO2,fl} + \widetilde{m}_{HCO_3^-} \\ &= \frac{10^3}{\widetilde{M}_{H2O}} \frac{p_{CO2,fl}}{H_{CO2,lm}} + \frac{K_{S,CO2,I}}{10^{-pH} \gamma_{\pm}} \frac{10^3}{\widetilde{M}_{H2O}} \frac{p_{CO2,fl}}{H_{CO2,lm}} \\ &= \left(1 + \frac{K_{S,CO2,I}}{10^{-pH} \gamma_{\pm}}\right) \frac{10^3}{\widetilde{M}_{H2O}} \frac{p_{CO2,fl}}{H_{CO2,lm}} \end{split}$$
 I-25

Wird noch die Verringerung der Löslichkeit durch vorhandene Salze mit einem γ_0 nach Gl. I-20 berücksichtigt, kann umgestellt werden zu

$$\frac{p_{CO2,fl}}{\tilde{m}_{TAC}} \frac{10^{3}}{\tilde{M}_{H2O}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{K_{s,CO2,I}}{10^{-pH}\gamma_{\pm}}}\right) \gamma_{0} H_{CO2,H2O}$$
 I-26

Dies ist nach Gl. I-24 der scheinbare Henrykoeffizient im gepufferten Lösungsmittel Im:

$$\mathbf{H}_{\text{CO2,lm}}^{*} = \left(\frac{1}{1 + \frac{\mathbf{K}_{\text{S,CO2,I}}}{10^{-pH}\gamma_{\pm}}}\right) \gamma_{0} \mathbf{H}_{\text{CO2,H2O}}$$
 I-27

Experimentelle Untersuchung der Löslichkeit

Versuchsaufbau

Die Bestimmung der Gaslöslichkeit, d.h. der Henrykoeffizienten von Kohlenstoffdioxid und Methan beruht auf einer Messung des (Partial-)Drucks vor und nach der Absorption in einem Lösemittel. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Vorbehälter für das Gas und einem Druckbehälter, in dem das Lösemittel vorliegt. Das Gas wird in den Druckbehälter expandiert und bis zur Einstellung eines Phasengleichgewichts wird der Druck aufgezeichnet. Durch eine anschließende Gasanalyse wird der Partialdruck des Gases bestimmt. Zusätzlich wird der pH-Wert in der Flüssigkeit gemessen.

Für die Untersuchung der Gaslöslichkeit und des pH-Werts wurden Messungen mit Kohlenstoffdioxid und Methan in Modellmedien (Wasser, Essigsäurelösung, Ammoniaklösung) und Fermentationsflüssigkeit durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2-4 gezeigt.



Abbildung 2-4: Fließbild des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Gaslöslichkeit von Methan und Kohlenstoffdioxid in Fermentationsflüssigkeit

Der Vorbehälter VB hat ein Volumen von 0,94 10⁻³ m³, der Druckbehälter DB von 2,53 10⁻³ m³. Beide haben einen Innendurchmesser von 156 mm und bestehen aus 1.4301 (X5CrNi18-10) Edelstahl. Der Druckbehälter ist aus einem Stück gefertigt, um Korrosion an Schweißnähten zu vermeiden.

Die zu untersuchende wässrige Flüssigkeit wird mit einer Waage vom Typ MP16 der Firma Mettler Toledo (Genauigkeit \pm 0,1 g) gewogen und in den DB gefüllt. Darin kann sie mit einem Blattrührer aus PTFE mit einem Durchmesser von 125 mm durchmischt werden. Der pH-Wert wird mit einer bis 16 bar druckfesten Sonde aufgenommen (AH-300-K-2-7-PG, Dr. A. Kuntze GmbH). Die Temperierung erfolgt über ein vollständiges Absenken des Behälters in einen wasserbetriebenen Thermostaten (Proline RP, Lauda GmbH). Die Genauigkeit des Thermostaten liegt bei \pm 0,02 °C. Die Druckaufnahme erfolgt über einen CPT2500-Sensor der Firma WIKA mit einem Messbereich von 0 bar bis 60 bar und einer Messgenauigkeit von \pm 0,025 % FS, d.h. \pm 15 mbar. Wird der pH-Wert aufgenommen, ist der Druck im Behälter auf 16 bar begrenzt. Ansonsten können bis zu 60 bar aufgedrückt werden. Es stehen Kohlenstoffdioxid (Gasreinheit 4.5) und Methan (Gasreinheit 3.5) als Flaschengase zur Verfügung.

Nach einer Messung kann ein Teil der Gasphase aus dem Druckbehälter ausgeströmt und analysiert werden. Die Volumenbestimmung des ausgeströmten Gases erfolgt indirekt. Das Gasvolumen strömt in einen Aluminiumbeutel. Dieser ist in einem gasdicht abgeschlossenen Standzylinder aus Plexyglas angebracht, in dem durch das einströmende Gas Luft verdrängt wird. Das verdrängte Luftvolumen wird in einem Trommelgaszähler TG1/2 der Firma Ritter bestimmt (Genauigkeit ± 0,1 %). Dieses Vorgehen soll eine Verfälschung der Messung durch eine Lösung des Gases (vor allem CO₂) in der Sperrflüssigkeit im Trommelgaszähler verhindern. Die Zusammensetzung des Gases (CO₂, CH₄, O₂) wird anschließend mit einem AO2020 der Firma ABB spektroskopisch bestimmt. Möglicherweise vorhandene Restluft kann so berücksichtigt werden.

Die verwendete pH-Sonde ist eine Einstabmesskette mit Teflondiaphragma (Bezugssystem Ag/ AgCl/ Tepox-Gel) und verfügt über eine automatische Temperaturkompensation über einen PT100 Temperaturfühler (Firma Dr. Kuntze). Für den Einsatz der Sonde muss der Druck im Behälter p \leq 16 bar sein und die Leitfähigkeit des Mediums $\kappa \geq 0,15$ mS/cm betragen [TPI-63]. Die Sonde wird mit Standardpufferlösungen (AVS Titrinorm, Firma VWR) kalibriert. Verfügbar sind Lösungen mit pH-Werten 2, 4, 7 und 10. Die Genauigkeit der Messung ist von der Güte der Kalibrierflüssigkeiten abhängig und liegt, nach der in der DIN Norm 19268 angegebenen Berechnungsmethode, bei $\leq 0,1$ pH-Einheiten [TPI-64].

Versuchsdurchführung und Auswertung

Zu Beginn eines Versuches wird der Vorbehälter bis auf einen Druck von 0,06 bar evakuiert (Drehschieberpumpe Typ N der Firma Franklin Electric, V3, V6, V7 geschlossen, V4, V5 offen). Die zu untersuchende Flüssigkeit wird auf der Waage eingewogen und in den Druckbehälter gefüllt. Dieser wird gasdicht verschlossen und im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur temperiert. Der Druckbehälter wird bis auf etwa 0,1 bar evakuiert ($p_{H2O}(35^{\circ}C) = 0,056$ bar, V4 schließen, anschließend V6 öffnen. Nach erreichtem Enddruck V5 und V6 schließen). Das zu untersuchende Gas (CO₂ oder CH₄) wird aus der Gasflasche in den Vorbehälter



geströmt (V3 öffnen, sowie V1 oder V2, nach erreichen des Zieldrucks V3 und V1 oder V2 schließen, Druckmessung: V4 öffnen). Nach etwa 30 min zeigt der Druckaufnehmer einen konstanten Druck im Vorbehälter an, was darauf hinweist, dass sich die Gastemperatur der Raumtemperatur T_U angepasst hat.

Die im Vorbehälter vorliegende Stoffmenge wird aus dem gemessenen Druck p über

$$n = \frac{pV_{VB}}{ZRT_{U}}$$
 I-28

berechnet. Ein exemplarischer Druck- und Temperaturverlauf einer Versuchsdurchführung ist in Abbildung 2-5 gezeigt. Der Druck im Vorbehälter sind die Werte der ersten 10 min. Danach wird der Duck im Druckbehälter aufgenommen. Anschließend wird durch Öffnen von V6 Gas in den Druckbehälter expandiert (in Abbildung 2-5 nach 10 min, Druck fällt ab). Anschließend wird V6 geschlossen und die eingeströmte Stoffmenge n_{i,ein} aus dem Druckabfall in VB berechnet:

$$n_{i,ein} = \frac{(p_{i,VB,vor} - p_{i,VB,nach})V_{VB}}{Z_i RT}$$
I-29

Durch Rühren im DB wird die Einstellung eines Phasengleichgewichts beschleunigt (Dauer ca. 30 min). Der Druckaufnehmer wird nun durch Schließen von V4 und Öffnen von V6 auf den Druckbehälter umgeschaltet (in Abbildung 2-5 bei ca. 55 min). Der sich einstellende Gleichgewichtsdruck $p_{i,ggw}$ im DB gibt Aufschluss über die im Gasraum verbleibende Stoffmenge $n_{i,gas}$.

Für die Berechnung der Stoffmenge n_i der Komponente i wird der Dampfdruck der Flüssigkeit p_{lm} und vorhandene Restluft durch die Gasanalyse bestimmt.

$$p_i = y_i (p - p_{DS,lm})$$
 [-30]

Der Sättigungsdampfdruck des Mediums wird näherungsweise als der von Wasser angenommen $p_{DS,Im} = p_{H20}$ (T). Die Berechnung erfolgt nach [TPI-65]



Abbildung 2-5. Exemplarischer Verlauf von aufgenommenem Druck und Temperatur während einer Versuchsdurchführung mit mehreren Gleichgewichtszuständen

Da der Druck im Druckbehälter bei allen Messungen mindestens 7 bar (CO_2) bzw. 35 bar (CH_4) beträgt, ist der Anteil von Wasserdampf maximal bei 0,8 % bzw. 0,16 % ($p_{H20}(35 \text{ °C})= 56 \text{ mbar}$) und der Anteil der Restluft (durch unvollständiges Abpumpen) liegt maximal bei 0,6 % bzw. 0,13 %. \\

Über eine Stoffbilanz innerhalb des geschlossenen Druckbehälters wird die absorbierte Stoffmenge n_{i,fl} berechnet:

$$\mathbf{n}_{i,\text{fl}} = \mathbf{n}_{i,\text{ein}} - \mathbf{n}_{i,\text{gas}}$$
 I-31

Die untersuchten Flüssigkeiten sind verdünnte wässrige Lösungen, so dass in guter Näherung $m_{Im} \approx m_{H2O}$ gesetzt wird. Die Beladung des Gases in der wässrigen Flüssigkeit wird berechnet als

$$\widetilde{\mathbf{m}}_{\mathrm{i,lm}} = \frac{\mathbf{n}_{\mathrm{i,fl}}}{\mathbf{m}_{\mathrm{lm}}}$$
I-32

Nun kann der Henrykoeffizient $H_{i,lm}$ des Gases *i* im (wässrigen) Lösungsmittel *Im* bestimmt werden:

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$H_{i,lm} = \frac{p_{i,ggw}}{\widetilde{m}_{i,lm}\widetilde{M}_{H_2O}10^{-3}}$$
I-33

Mehrere Gleichgewichtsdrücke können eingestellt werden, indem Gas ausgeströmt wird (V7 öffnen). Das ausgeströmte Gasvolumen wird mit einem Trommelgaszähler erfasst. Während und nach dem Ausströmen desorbiert Gas aus der Flüssigphase, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt hat (Abb. Abbildung 2-5 z.B. 1:20 h - 2:20 h).

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Arbeitspaket I: Fermentation

2.4.1.1 Experimentelle Untersuchungen

Untersuchungen zum Fermentationsdruck

In der ersten Versuchsreihe mit der an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie aufgebauten Anlage zur kontinuierlichen Druckfermentation sollte der Einfluss des Fermentationsdrucks im Reaktor auf die Stabilität des mikrobiologischen Konversionsprozesses sowie auf die Quantität und Qualität der gebildeten Gase untersucht werden. Dazu wurde, nach Abschluss der Einfahrphase, in vier Schritten der Fermentationsdruck im Reaktor von atmosphärischen Bedingungen auf einen Soll-Druck von 9 bar (absolut) gesteigert. Bereits in der Einfahrphase zeigte sich, dass die Fermentation im Hochdruck-Festbettreaktor eine außerordentlich hohe Prozessstabilität aufweist. Selbst Druckschwankungen von mehr als 8 bar führten zu keinen Prozessstörungen.

Abbildung 2-6 zeigt, dass der pH-Wert des Methanreaktors stark durch den Druck beeinflusst wurde. Der tagesdurchschnittliche pH-Wert fiel von ungefähr $7,2 \pm 0,04$ bei einem Druck von $1,07 \pm 0,01$ bar auf $6,5 \pm 0,05$ bei $8,91 \pm 0,04$ bar. Mit zunehmendem Fermentationsdruck verlangsamte sich der pH-Wert Abfall in der Fermentationsflüssigkeit [TPI-10]. Bei einem Druck von 8,9 bar lag der pH-Wert mit 6,5 deutlich unter dem Grenzwert von 6,8, der in atmosphärisch betriebenen



Fermentern überschritten werden muss, um eine Methanproduktion überhaupt zu ermöglichen.



Abbildung 2-6: pH-Wert des Methanreaktors bei verschiedenen Druckstufen [TPI-10]

Die Konzentration an flüchtigen organischen Fettsäuren wurde im Effluent des Druckmethanreaktors gemessen. Hohe Säurekonzentrationen, insbesondere Propionsäure-Konzentrationen von über 0,25 g•kg⁻¹, deuten auf einen unzureichenden Abbau der zugeführten Organik und eine beginnende Prozessstörung hin. In der folgenden Tabelle sind die Messwerte dieser Versuchsreihe zusammen gefasst. Im Laufe des Experiments hatten sich nur wenige flüchtige Fettsäuren in den anaeroben Filtern angereichert. Bei einem erhöhten Betriebsdruck ließen sich etwas höhere Essig- und Buttersäure-Konzentrationen feststellen. Die Untersuchungen zeigten, dass bei jedem Betriebsdruck dieser Versuchsreihe die kritischen Konzentrationen an organischen Säuren weit unterschritten wurden. Zudem wurden weder Ethanol noch Propylen-Glykol im Abfluss des anaeroben Filters entdeckt.



Die Säurekonzentrationen im Effluent des Druckmethanreaktors belegen damit die sehr hohe biologische Stabilität des neuartigen Fermentationssystems auch bei Fermentationsdrücken von bis zu 9 bar (absolut).

Druck (bar)	1,07±0,01	2,97±0,003	5,95±0,004	8,91±0,04
Essigsäure (g⋅kg⁻¹)	0	0	$0,02 \pm 0,008$	$0,06 \pm 0,03$
Propionsäure (g⋅kg⁻¹)	0	$0,003 \pm 0,003$	0,01 ± 0,007	0,02 ± 0,01
<i>n</i> -Buttersäure (g⋅kg⁻¹)	0	0	0	0
<i>n</i> -Valeriansäure (g⋅kg⁻¹)	0	0	0	0
Capronsäure (g⋅kg⁻¹)	0	0	0	0
NH4⁺-N (g⋅kg⁻¹)	0,66 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,73 ± 0,01	0,74 ± 0,02

Table 2-1:Säure- und Ammoniumskoneznetration im Abfluss des
Methanreaktors unter verschiedenen Druckstufen [TPI-10]

Die CSB–Konzentration des Effluentes lag in dieser Versuchsreihe immer unter 1,5 g·l⁻¹. Der CSB–Abbaugrad des anaeroben Filters verblieb bei über 94 % bis zum Erreichen eines Betriebsdrucks von 5,95 \pm 0,004 bar (Abbildung 2-7). Obwohl der Unterschied im CSB–Abbaugrad zwischen 8,91 \pm 0,04 bar und den schon zuvor getesteten Druckstufen statistische Signifikanz aufwies, lag der CSB–Abbaugrad bei 8,91 \pm 0,04 bar noch immer bei über 93 %.

Abbildung 2-8 veranschaulicht die Gasqualität des anaeroben Filters bei verschiedenen Betriebsdrücken. In dieser Studie stellen der spezifische Methanertrag und die spezifische Biogasproduktion die standardisierte Methan- beziehungsweise Biogasmenge dar, welche je eingesetztem Gramm CSB entsteht.



Abbildung 2-7: CSB-Abbaugrad des Methanreaktors bei verschiedenen Druckstufen [TPI-10]

Im Vergleich zum spezifischen Methanertrag reagierte die spezifische Biogasproduktion empfindlicher auf die verschiedenen Druckstufen. Der steigende Druck verringerte die spezifische Biogasproduktion erheblich. Verglichen mit der Biogasproduktion unter atmosphärischem Druck wurde die spezifische Biogasproduktion bei 2,97 ± 0,003 bar um 6 %, bei 5,95 ± 0,004 bar um 12 % und bei 8,91 ± 0,04 bar um 24 % verringert. Dagegen lag der spezifische Methanertrag, bei einem Druck von 1,07 ± 0,01 bis 5,95 ± 0,004 bar, im gleichen Bereich (der durchschnittliche spezifische Methanertrag lag bei 0,33 ± 0.01 $I_N \cdot g^{-1} \cdot CSB$). Die Zunahme des Betriebsdrucks von 5,95 ± 0,004 bar auf 8,91 ± 0,04 bar führte zu einem geringfügigen Rückgang des spezifischen Methanertrags auf 0,31 ± 0,02 $I_N \cdot g^{-1} \cdot CSB$ [TPI-10].

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 2-8: Spezifischer Biogas- und Methanertrag des Methanreaktors bei verschiedenen Druckstufen [TPI-10]

Die Biogaszusammensetzung wurde ebenfalls durch die Druckveränderungen beeinflusst (Abbildung 2-9). Der Methangehalt stieg von 65 % auf 75 % an, während der Kohlenstoffdioxidgehalt, bei einem Druckanstieg von 1,07 \pm 0,01 bar auf 8,91 \pm 0,04 bar, von 35 % auf 25 % absank. Das CH₄:CO₂ Verhältnis des gesammelten Biogases stieg sich von 1,9 auf 2,9. Hierbei kam es zu einer Methananreicherung unter Druck [TPI-10].

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 2-9: Gasqualität des im Druckmethanreaktor gebildeten Biogases bei verschiedenen Druckstufen

Diskussion

Bei einer Erhöhung des Drucks im Methanreaktor war eine erheblich Absenkung des pH-Wertes der flüssigen Phase zu beobachten. Da das Henry-Gesetz für die Modellierung der CO₂–Löslichkeit in Wasser bis zu einem Druck von 100 bar [TPI-11] genutzt werden kann, kann es folgendermaßen erklärt werden: Wenn der Betriebsdruck des anaeroben Filters ansteigt, steigt auch der CO₂–Partialdruck. Basierend auf dem Henry–Gesetz steht die CO₂–Löslichkeit in einem direkten Verhältnis zum Partialdruck, dementsprechend stieg auch dieser an. Beispielsweise wurde berichtet, dass die Löslichkeit von CO₂ in Wasser bei einer Temperatur von 30 °C bei 13,5 g CO₂·kg⁻¹ H₂O bei 10 bar CO₂–Partialdruck lag. Dieser Wert ist zehnmal so hoch wie bei einem Druck von 1 bar bei gleicher Temperatur [TPI-12].

Je mehr CO₂ gelöst wird, desto mehr Kohlensäure (H_2CO_3) wird gebildet. Kohlensäure kann sich in Hydrogencarbonat (HCO_3^{-}) und Bicarbonat ($CO_3^{2^{-}}$) spalten. Wenn diese Protonen in dem Wasser freigesetzt werden, wird als Folge dessen der pH-Wert absinken. Da der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität definiert wird, ändert er sich nicht linear mit dem Druck.

Während des gesamten Versuchszeitraums wurde nur eine geringfügige Menge an Säuren im Reaktor detektiert. Bei 8,91 bar befanden sich nur 0,06 g·kg⁻¹ Essigsäure und 0,02 g·kg⁻¹ Propionsäure im anaeroben Filter. Diese Werte liegen deutlich unter dem kritischen Schwellenwert (Essigsäure: 1 g·kg⁻¹ und Propionsäure: 0,25 g·kg⁻¹) [TPI-13]. Der FOS/TAC-Wert lag auch deutlich unterhalb der für die Prozessstabilität kritischen Schwellenwerte [TPI-14]. Dies belegt die hohe Prozesstabilität des Methanreaktors auch bei erhöhten Fermentationsdrücken. Auch der CSB-Abbaugrad von mehr als 93 % bestätigte, dass die anaerobe Vergärung im unter Druck stehenden anaeroben Filter sehr effizient ablief.

Für Biogasanlagen und anaerobe Abwasserbehandlungsanlagen, die bei Umgebungsdruck betrieben werden, ist belegt, dass der optimale pH-Wert für die Methanogenese zwischen 6,8 und 7,2 liegen sollte [TPI-15]. Bei einem niedrigeren pH-Wert sind organische Säuren dazu geneigt, sich in einem undissoziierten Zustand zu befinden. Da ungeladene Säuren die mikrobielle Zellwand leichter durchdringen können, würden zu viele undissoziierte Säuren eine stark toxische Wirkung ausüben [TPI-16]. Hohe Säurekonzentrationen gehen im anaeroben Fermenter üblicherweise mit einem niedrigen pH-Wert einher. Trotzdem scheinen sich die Ergebnisse dieser Studie den üblichen Phänomen zu widersprechen. Obwohl die zugeführten organischen Säuren nahezu vollständig abgebaut wurden, lag der pH-Wert des Reaktors bei erhöhtem Druck deutlich unter den bisherigen Richtwerten. Der niedrige pH-Wert des unter Druck stehenden anaeroben Filters kann ausschließlich auf das das gelöste CO₂ zurückgeführt werden. Sogar bei einem pH-Wert von 6,5 blieb der CSB-Abbaugrad bei 93 %. Dies könnte bedeuten, dass der pH-Wert eine geringere Wirkung auf die Methanogenese hat, als eine hohe Konzentration an organischen Säuren [TPI-10].



Während des Versuchs lag der durchschnittliche spezifische Methanertrag des Druck stehenden anaeroben unter Filters im Bereich von 0,31 bis 0,33 I_N·g⁻¹CSB_{zugefügt}, was mit den Daten anderer Studien übereinstimmt [TPI-20] [TPI-21]. Obwohl der spezifische Methanertrag bei einem Druck von 8,91 bar nur unwesentlich niedriger war als bei anderen Drücken, konnte diese Differenz statistisch signifikant nachgewiesen werden. Dies kann darin begründet liegen, dass sich die Methanlöslichkeit mit steigendem Druck verändert hat. Da die Druckabhängigkeit des Henry-Koeffizienten von Methan, laut Henrys-Gesetz, im niedrigen Bereich (1 - 10 bar) vernachlässigbar ist [TPI-22], nimmt die Methankonzentration in Wasser bei einer Druckerhöhung von 1,07 auf 8,91 bar entsprechend um das Neunfache zu (von 0,016 g CH₄·kg⁻¹ H₂O auf 0,15 g CH₄·kg⁻¹ H₂O). Die Berechnung erfolgte mit Hilfe des Henry-Koeffizienten, der in Wilhelm et al. beschrieben wird [TPI-22]. Obwohl die CH₄-Konzentration in Bezug auf den absoluten Wert ziemlich niedrig ist, kann immer noch geschlussfolgert werden, dass das produzierte CH₄ dazu neigt, bei erhöhtem Druck in der Lösung zu verbleiben. Da mit steigendem Fermentationsdruck somit vermehrt gelöstes Methan über das Effluent aus dem Reaktor ausgetragen wird, kann dies eine Erklärung für den geringfügig reduzierten substratspezifischen Methanertrag sein [TPI-10].

Wie schon erwähnt, ist die Gaslöslichkeit von CO₂ höher als die von CH₄. Aufgrund dieses signifikanten Unterschieds der Löslichkeit dieser beiden Gase unter Druck wird auch die Biogasqualität davon betroffen. Während des anaeroben Fermentationsprozesses werden diese beiden Gase in der Flüssigkeit produziert. Sobald die Sättigungsgrenze erreicht ist, verlassen die Gase die Flüssigkeit als Gasblasen und gehen in den gasförmigen Zustand über. Bei erhöhtem Druck verbleibt mehr CO₂ in der Lösung. Infolge dessen tritt weniger CO₂ in den gasförmigen Zustand über. Folglich wird die spezifische Biogasproduktion bei steigendem Druck verringert und das Biogas besteht überwiegend aus CH₄. Wie diese Studie zeigt, konnte der CH₄-Gehalt erheblich gesteigert werden. Ähnliche Beobachtungen können auch in anderen Studien gefunden werden [TPI-23] [TPI-24]. Nichtdestotrotz war der CH₄-Gehalt in dieser Studie niedriger, als jener in den Forschungen von Hayes et al., welche einen CH₄-Gehalt von 93 % erreichte [TPI-24]. Als Hauptgrund hierfür wird der unterschiedliche pH-Wert gesehen. Bei dem Versuch von Hayes et al. wurde ein pH-Wert im Methanreaktor von 7,5 beibehalten, während der Methanreaktor in dieser Studie bei einem pH-Wert von bis zu 6,5 betrieben wurde. Genau wie der Druck beeinflusst der pH-Wert somit auch die Menge des gelösten CO₂. Bei ansteigendem pH-Wert wird tendenziell mehr CO₂ in Wasser gelöst. Wonneberger et al. fasste den Zusammenhang zwischen dem Henry-Koeffizienten von CO₂ und dem pH-Wert in einer Formel zusammen [TPI-25]. Mit der passenden Dissoziations-Konstante von CO₂ [TPI-26] und dem pH-Wert, kann sowohl der Henry-Koeffizient als auch die CO₂-Löslichkeit errechnet werden. Es wurde festgestellt, dass die CO₂-Löslichkeit bei gleichbleibendem Druck und bei einem pH-Wert von 7,5 etwa sieben Mal so hoch ist wie bei einem pH von 6,5. Der niedrige pH-Wert im Methanreaktor limitierte damit die Methananreicherung im Vergleich zu der Untersuchung von Hayes et al [TPI-24]. Im Gegensatz zu diesen Studien wurde in der vorgestellten Versuchsreihe jedoch der pH-Wert im Methanreaktor nicht durch die Zugabe von puffernden Substanzen reguliert, da eine solche pH-Wert Regulation im Praxismaßstab zu sehr hohen Betriebskosten führt.

Untersuchungen zur Raumbelastung

In den Hydrolysefermentern wurde die Maissilage mittels mikrobieller Aktivitäten zu organischen Säuren und Alkoholen abgebaut. Die Menge der gebildeten Säuren und der Anteil der einzelnen Säuren hingen von den Eigenschaften der Ausgangssubstrate ab. Da die gesamten Versuchsreihen dieser Studie ungefähr ein Jahr dauerten, war es nicht möglich, die Qualität der Silage konstant zu halten. Der Gehalt an Säuren und Zuckern variierte je nach Zusammensetzung der Maissilage. Demzufolge änderte sich sowohl die Säurezusammensetzung als auch die CSB-Konzentration der Prozessflüssigkeit der Hydrolysefermenter, die als Substrat für den unter Druck stehenden Methanreaktor verwendet wurde (Tabelle 2-7). Hierbei waren vor allem die Abweichungen der Essigsäure-, n-Buttersäure-und Milchsäure-Konzentration von Bedeutung. Bei einem Betriebsdruck von 9 beziehungsweise 1,5 bar, variierte die CSB-Konzentration von 19,1 bis 23,6 g·l⁻¹ und von 19,5 bis 23,4 g·l⁻¹ [TPI-27].

In Abbildung 2-11 werden die spezifische Biogasproduktivität und die spezifische Methanproduktivität bei verschiedenen organischen Raumbelastungen und bei



verschiedenen Drücken dargestellt. Bei einer Raumbelastung von 5 bis 12,5 kg $CSB \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ erhöhte sich die spezifische Biogasproduktivität sowohl bei 1,5 bar als auch bei 9 bar, wobei sie schrittweise von 2,4 ± 0,05 bis 6,0 ± 0,2 l·l⁻¹·d⁻¹ beziehungsweise von 2,1 ± 0,05 bis 5,3 ± 0,2 l·l⁻¹·d⁻¹ anstieg.

Stufe	CSB (kg⋅m ⁻³)	Essig- säure (g⋅kg ^{−1})	Propion- säure (g⋅kg ^{−1})	<i>n</i> -Butter- säure (g⋅kg ⁻¹)	Capron- säure (g⋅kg ⁻¹)	Milch- säure (g⋅kg ⁻¹)	Ethanol (g⋅kg ⁻¹)
R1	19,1 ± 0,2	2,4 ± 0,1	$0,6 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,3$	0,6 ± 0,1	$0,4 \pm 0,3$	0,5 ± 0,07
R2	23,6 ± 0,2	3,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	$4,4 \pm 0,2$	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1
R3	22,6 ± 0,2	3,5 ± 0,1	$0,4 \pm 0,02$	$4,9 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,05$	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1
R4	22,2 ± 0,1	4,4 ± 0,1	$0,6 \pm 0,04$	$4,4 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,04$	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,02
R5	21,0 ± 0,2	3,6 ± 0,2	$0,6 \pm 0,05$	$5,0 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,03$	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1
R6	19,3 ± 0,3	2,4 ± 0,1	0,4 ± 0,01	$4,3 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,02$	0,6 ± 0,1	$0,5 \pm 0,04$
R7	20,1 ± 0,2	$2,3 \pm 0,3$	0,5 ± 0,1	$4,0 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,3$	1,8 ± 0,3	0,6 ± 0,1
R8	19,5 ± 0,4	2,5 ± 0,1	$0,2 \pm 0,02$	2,8 ± 0,1	0,1 ± 0,02	$3,2 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,06$
R9	22,9 ± 0,6	2,7 ± 0,1	$0,3 \pm 0,06$	$3,7 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,03$	$2,9 \pm 0,4$	1,0 ± 0,1
R10	20,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	$0,4 \pm 0,02$	$3,2 \pm 0,3$	0,1 ± 0,01	$4,3 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,05$
R11	23,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	$0,4 \pm 0,04$	5,3 ± 0,1	$0,3 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,3$	0,8 ± 0,06
R12	23,4 ± 0,2	2,5 ± 0,1	$0,4 \pm 0,06$	$4,7 \pm 0,3$	0,2 ± 0,04	$2,5 \pm 0,3$	1,0 ± 0,04

Tabelle 2-7:Organische Zusammensetzung der Prozessflüssigkeit als Substrat
für den Druckmethanreaktor [TPI-27]

Bei einer Raumbelastung von 15 und 17,5 kg $CSB \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ und einem Betriebsdruck von 9 bar betrug die spezifische Biogasproduktivität 6,0 ± 0,2 $I \cdot I^{-1} \cdot d^{-1}$ beziehungsweise 6,1 ± 0,3 $I \cdot I^{-1} \cdot d^{-1}$ (1,5 bar). Im Gegensatz dazu stieg die spezifische Biogasproduktivität bei 1,5 bar auf bis zu 8,2 ± 0,2 $I \cdot I^{-1} \cdot d^{-1}$ weiterhin an. Verglichen mit den Ergebnissen bei 9 bar, zeichnete sich der Methanreaktor bei 1,5 bar durch eine höhere Biogasproduktivität bei allen Raumbelastungen aus.



Während sich in der reaktorspezifischen Biogaserträgen bereits bei einer Raumbelastung bis zu 12,5 kg CSB m⁻³·d⁻¹ erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Druckstufen ergaben, ließen sich bis zu einer Raumbelastung von 15 kg CSB m⁻³·d⁻¹ bei beiden Drücken keine signifikante Unterschiede in der spezifischen <u>Methan</u>produktivität feststellen. Die Differenzen in den spezifischen Biogaserträgen ergaben sich somit ausschließlich durch den höheren CO₂ Gehalt in der 1,5 bar-Variante. Ab einer Raumbelastung von 15 kg CSB m⁻³·d⁻¹ sank jedoch die spezifische Methanproduktivität bei 9 bar ab (Abbildung 2-10) [TPI-27].



Abbildung 2-10: Spezifische Biogasproduktivität. Boxplot-Diagramm mit unterem Quartil, Mittelwerte und oberem Quartil. Signifikanz (LSD Test): `***´: p<0,001; `**´: p<0,05 [TPI-27]



Abbildung 2-11: Spezifische Methanproduktivität des Druckfermenters bei verschiedenen Raumbelastungen und Druckstufen. Boxplot-Diagramm mit unterem Quartil, Mittelwerte und oberem Quartil. Signifikanz (LSD Test): `***´: p<0,001; `**´: p<0,01; `*´: p<0,05 [TPI-27]

In Abbildung 2-11 wird deutlich, dass der spezifische Methanertrag bei 9 bar und 1,5 bar bei einer Raumbelastung von 5 bis 12,5 kg CSB m⁻³·d⁻¹ bei $0,32 \pm 0,01 \text{ I}_{\text{N}}\cdot\text{g}^{-1}$ CSB konstant blieb. Bei einer Raumbelastung von 17,5 kg CSB m⁻³·d⁻¹, fiel der spezifische Methanertrag bei 9 bar bis auf 0,25 ± 0,01 I_N·g⁻¹ CSB. Im Gegensatz dazu blieb der spezifische Methanertrag bei 1,5 bar etwa konstant bei 0,31 ± 0,01 I_N·g⁻¹ CSB. Statistisch gesehen wies der spezifische Methanertrag bei beiden Drücken erst ab einer Raumbelastung von 15 kg CSB



m⁻³·d⁻¹ signifikante Unterschiede auf (Abbildung 2-12). Bei noch höheren Raumbelastungen sank der spezifische Methanbetrag bei einem Betriebsdruck von 9 bar weiter ab [TPI-27].



Abbildung 2-12: Spezifischer Methanertrag bei verschiedenen Raumbelastungen und Druckstufen. Boxplot-Diagramm mit unterem Quartil, Mittelwerten und oberem Quartil, Signifikanztest (LSD):`***´: p<0,001; `**´: p<0,01; `*´: p<0,05 [TPI-27]

Wie in Abbildung 2-13 dargestellt, blieb die Biogasqualität, bei einem gegebenen Betriebsdruck auch bei erhöhten Raumbelastungen, relativ beständig. Im Vergleich zu der Raumbelastung haben Druckveränderungen einen größeren Einfluss auf die Biogaszusammensetzung. Während der gesamten Versuchsreihe enthielt

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

das gesammelte Biogas bei 9 bar $74,5 \pm 1,3\%$ CH₄ und $24,6 \pm 1,3\%$ CO₂, wohingegen es bei 1,5 bar aus $66,2 \pm 1,1\%$ CH₄ und $33,3 \pm 1,1\%$ CO₂ bestand [TPI-27].



Abbildung 2-13: Biogaszusammensetzung bei verschiedenen Raumbelastungen und Druckstufen. Boxplot-Diagramm mit unterem Quartil, Mittelwerten und oberem Quartil, Signifikante Unterschiede sind durch unterschiedliche Buchstaben gekennzeichnet (p<0,05, LSD Test), [TPI-27]

Abbildung 2-14 zeigt den durchschnittlichen pH-Wert (ermittelt aus drei Stunden Mittelwerten) in dem Methanreaktor. Es konnte festgestellt werden, dass der pH-Wert bei 9 bar deutlich geringer war, als bei 1,5 bar. Der pH-Wert des Methanreaktors bei 9 bar nahm mit steigender Raumbelastung langsam ab (von 6,6 auf

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

6,4 bei einer Steigerung der Raumbelastung von 5 kg CSB m⁻³·d⁻¹ auf 17,5 kg CSB m⁻³·d⁻¹). Im Gegensatz dazu blieb der pH-Wert bei einem Druck von 1,5 bar während des gesamten Versuchs relativ konstant bei ungefähr 7,0 [TPI-27].



Abbildung 2-14: pH-Wert des unter Druck stehenden Methanreaktors bei verschiedenen Raumbelastungen und Druckstufen. Boxplot-Diagramm mit unterem Quartil, Mittelwerten und oberem Quartil, Signifikante Unterschiede sind durch unterschiedliche Buchstaben gekennzeichnet (p<0,05, LSD Test), [TPI-27]

Bei einem Druck von 9 bar wurde während des Versuchsverlaufs bei niedrigen Raumbelastungen keine ausgeprägte Akkumulation von flüchtigen organischen Säuren im Perkolat festgestellt. Diese bildeten sich erst ab einer Raumbelastung von 15 kg CSB m⁻³·d⁻¹. Danach nahm die Akkumulation von flüchtigen organischen



Säuren zu, wobei vor allem die Essigsäure-, Propionsäure- und die n-Buttersäurekonzentrationen stark anstiegen (Tabelle 2-8). Der CSB-Abbaugrad fiel währenddessen auf 76 % und der FOS/TAC-Wert stieg auf 0,52. Diese Ergebnisse heben sich von den Untersuchungen des Perkolats bei 1,5 ab. Hier wurden bei allen getesteten Raumbelastungen nur geringe Mengen an flüchtigen organischen Säuren nachgewiesen und der CSB-Abbaugrad lag jederzeit über 90 %. Der FOS/TAC-Wert lag bei allen Versuchen stets unter 0,2 [TPI-27].

Denementen	Druck	OLR _(COD) (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)					
Parameter	(bar)	5	7,5	10	12,5	15	17.5
Essigsäure	1,5	0	0	0	0,12±0,01	0,14±0,03	0,11±0,03
(g·kg ^{−1})	9	0,09±0,03	0,09±0,03	0,05±0,04	0,11±0,02	0,56±0,03	0,69±0,03
Propion-säure	1,5	0	0	0	0,05±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01
(g·kg ^{−1})	9	0,02±0,01	0,04±0,01	0,02±0,01	0,05±0,01	0,24±0,02	0,47±0,03
<i>n</i> -Buttersäure	1,5	0	0	0	0	0	0
(g·kg ^{−1})	9	0	0	0	0	0,08±0,01	0,31±0,04
Valeriansäure	1,5	0	0	0	0	0	0
(g·kg ^{−1})	9	0	0	0	0	0,03±0,01	0,10±0,01
Capronsäu-re	1,5	0	0	0	0	0	0
(g·kg ^{−1})	9	0	0	0	0	0,02±0,01	0,06±0,01
ГОСТАС	1,5	0,14±0,02	0,13±0,01	0,13±0,02	0,17±0,01	0,18±0,01	0,14±0,01
FOS/TAC	9	0,22±0,01	0,23±0,01	0,19±0,02	0,19±0,02	0,33±0,01	0,52±0,05
CSB Abbau- grad (%)	1,5	90,9±0,2	90,4±0,2	90,7±0,2	90,9±1,0	90,2±1,1	90,4±2,4
	9	91,9±0,6	91,0±1,3	90,5±1,7	90,6±0,8	83,5±1,8	75,9±3,4

Tabelle 2-8:Säurekonzentration im Perkolat des Methanreaktors, CSB-
Abbaugrad und alkalische Pufferkapazität bei verschiedenen
Raumbelastungen und Druckstu-fen [TPI-27]
Diskussion

In dieser Versuchsreihe wurde die organische Raumbelastung der unter Hochdruck betriebenen Festbett-Methanreaktoren durch eine gesteigerte Zulaufrate schrittweise erhöht, woraufhin sich die hydraulische Verweilzeit im Fermenter verringerte. Wie im Ergebnisteil dargestellt, war die tägliche Biogas- und Methanproduktion, bei einem Druck von 9 bar, einer Raumbelastung von 17,5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹ und mit einer Verweilzeit von 1,2 Tagen, am höchsten. Allerdings sanken sowohl der spezifische Methanertrag als auch der CSB-Abbaugrad bei höheren Raumbelastungen als 15 kg CSB·m⁻³·d⁻¹ deutlich ab und flüchtige organische Säuren reicherten sich in dem Methanreaktor an. Somit konnten die Substrate in der gegebenen Zeit nicht vollständig abgebaut werden und die Leistung des Fermenters wurde eingeschränkt. Unter dieser Voraussetzung können 12,5 kg CSB m⁻³.d⁻¹ und 1,8 Tage als kritische Raumbelastung und Verweilzeit für den Methanreaktor bei 9 bar betrachtet werden. Hierbei zeichnete sich die Leistung des Fermenters durch eine hohe spezifische Methanproduktivität und einen hohen spezifischen Methanertrag aus sowie durch eine hohe Reduktion des CSB und eine hohe alkalische Pufferkapazität. Bei dem Versuch mit 1,5 bar wurde die maximale tägliche Biogas- und Methanproduktion bei einer Raumbelastung von 17,5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹ mit einer Verweilzeit von 1,3 Tagen gemessen. Der spezifische Methanertrag, der CSB-Abbaugrad und die alkalische Pufferkapazität blieben auf dem gleichen Level wie in den vorhergehenden Versuchsreihen und es wurde keine nachweisbare Ansammlung von Säuren festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass der anaerobe Methanreaktor bei 1,5 bar seine kritische Raumbelastung und Verweilzeit noch nicht erreicht hatte und noch Potenzial bestand, bei noch höheren Raumbelastungen mit kürzeren Verweilzeiten zu arbeiten [TPI-27].

Bei den niedrigeren getesteten Raumbelastungen (bis zu 12,5 kg CSB·m⁻³·d⁻¹) und längeren Verweilzeiten (mehr als 1,8 Tage) arbeitete der Methanreaktor bei beiden Betriebsdrücken effizient und problemlos. Die spezifischen Methanerträge bei 9 bar und 1,5 bar lagen fast gleich bei ungefähr 0,32 I_N ·g⁻¹CSB. Der Druck scheint nur einen geringen Einfluss auf den spezifischen Methanertrag zu haben;

diese Erkenntnisse stimmen mit Beobachtungen einer vorherigen Studie überein [TPI-10]. Ein hoher CO₂-Partialdruck bei 9 bar ließ den pH-Wert im Methanreaktor auf 6,5 absinken. Generell begünstigt ein solch niedriger pH-Werte das Durchdringen der Zellwände von nicht-ionisierten flüchtigen organischen Säuren, was zu einer Hemmung der Wachstumsrate methanogener Mikroorganismen führt. [TPI-16]. In dieser Studie war diese Hemmung augenscheinlich nicht stark genug um zu verhindern, dass die Methanogenen flüchtige organische Säuren zu Gasprodukten umwandelten. Bei Raumbelastungen von bis zu 12,5 kg CSB m⁻³·d⁻¹ blieb der CSB-Abbaugrad über 90 % und es wurden so gut wie keine flüchtigen organischen Säuren im Methanreaktor angereichert. Dies ist eventuell dem dicken Biofilm geschuldet, der mit Hilfe der Sinterglasfüllkörper als Trägermaterial gebildet wurde. Verschiedene wissenschaftliche Arbeiten schildern, dass ein höherer pH-Wert-Gradient in den Biofilm-Systemen auftrat und dass der pH-Wert innerhalb des Biofilms höher war als in der Prozessflüssigkeit [TPI-28], [TPI-29]. Dadurch konnten negative Auswirkungen ausgeglichen werden [TPI-27].

Bei allen untersuchten Raumbelastungen enthielt das bei 9 bar aufgefangene Biogas signifikant mehr Methan als das bei 1,5 bar aufgefangene. Dies beruht unter anderem auf den sehr unterschiedlichen Gaslöslichkeiten von CH₄ und CO₂ unter Druck. Unter einem hohen Druck wird mehr CO₂ in Wasser gelöst und CH₄ dominiert in der Gasphase [TPI-27].

Bei beiden Drücken blieb die gesamte Biogaszusammensetzung, trotz einer geringfügigen Fluktuation, während der kompletten Versuchsreihe auf einem Level. Dies kann durch die Wechselwirkung von Raumbelastung, zufließender CSB-Konzentration und pH-Wert erklärt werden. Laut Henry-Gesetz ist die Menge an gelöstem CO₂ und CH₄ direkt proportional zu den entsprechenden Partialdrücken im Methanreaktor. Das bedeutet, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem gelösten CO₂ und CH₄ besteht. Nur die neu in den Methanreaktor zugeführte Flüssigkeit aus dem druckfreien Tankbesitzt die Fähigkeit, CO₂ und CH₄ zu absorbieren. Bei konstanten Betriebsparametern (Temperatur, Druck und pH-Wert) ist die Menge an gelöstem CO₂



zugegeben wird. Da die CSB-Konzentration über den Versuchszeitraum nahezu konstant gehalten werden konnte, änderte sich die Relation zwischen Prozessflüssigkeit und gebildeter Gasmenge nicht, so dass die Gasqualität durch die Steigerung der Raumbelastung nicht beeinflusst wurde [TPI-27].

Untersuchungen zur Kreislaufführung

Ziel der Versuchsreihe zur Kreislaufführung des Perkolates war zu klären, ob durch ein zyklisches Entspannen und Rezirkulieren eines Teils des Fermenterinhaltes aus dem Hochdruckmethanreaktor vermehrt Kohlenstoffdioxid aus dem Reaktor ausgeschleust werden kann, so dass der Methangehalt des produzierten Biogases weiter gesteigert werden kann. Während der gesamten Versuchsreihe lag die Raumbelastung_(CSB) bei 5 kg·m⁻³·d⁻¹.

Der zyklische Austausch der Prozessflüssigkeit hatte keinen Einfluss auf die Stabilität des Hochdruck-Methanreaktors, selbst wenn die gesamte flüssige Phase des Methanreaktors nahezu zweimal täglich im Flash-Tank entspannt und von dort in den Methanreaktor rezirkuliert wurde. Während des gesamten Versuchs wurden nur wenige Säuren in dem Perkolat des unter Druck stehenden anaeroben Filters gefunden (Tabelle 2-9). Die Essigsäure- und Propionsäurekonzentrationen lagen bei 0,4 g·kg⁻¹ und 0,2 g·kg⁻¹. Der CSB-Abbaugrad des Methanreaktors betrug ca. 92 %, unabhängig von der Variation der Zirkulationsmenge der Fermentationsflüssigkeit für die Dekompression φMR,_{lig,rec}.

Der Einfluss des Flüssigkeitsaustauschverhältnisses auf den pH-Wertes des unter Druck stehenden Methanreakors ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Als das Flüssigkeitsaustauschverhältnis von 0,2 auf 1,8 angehoben wurde, stieg der gemessene pH-Wert von 6,47 \pm 0,06 auf 6,67 \pm 0,06.

In Abbildung 2-16 ist die gemessene Biogaszusammensetzung des unter Druck stehenden Methanreaktors bei verschiedenen Flüssigkeitsaustauschverhältnissen dargestellt. Der CH₄-Gehalt im trockenen Biogas stieg von 75 mol-% auf 87 mol-%, wobei der CO₂-Gehalt von 25 mol-% auf 13 mol-% absank als das Flüssigkeitsumtauschverhältnis von 0,2 auf 1,8 anstieg.

Tabelle 2-9:Säurekonzentration in der Flüssigkeit des Methanreaktors, CSB-
Abbaugrad und alkalische Pufferkapazität bei verschiedenen
Recyclingströmen

	Recyclingstrom ${}^{V}\Phi_{rec,MR}$ (I·d ⁻¹)				
	0	20	40		
Essigsäure (g⋅kg ⁻¹)	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01		
Propionsäure (g⋅kg ⁻¹)	0	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01		
Buttersäure (g⋅kg ⁻¹)	0	0	0		
Valeriansäure (g⋅kg ⁻¹)	0	0	0		
Capronsäure (g·kg ⁻¹)	0	0	0		
CSB-Abbaugrad (%)	92.7 ± 0.3	91.8 ± 0.2	92.0 ± 0.2		
FOS/TAC	0.15 ± 0.03	0.16 ± 0.04	0.15 ± 0.02		



Abbildung 2-15: pH-Wert bei verschiedenen Flüssigkeitsaustauschverhältnissen, schwarz: Messwerte, rot: Ergebnisse der Simulationsrechnung



Abbildung 2-16: Biogasqualität bei verschiedenen Flüssigkeitsaustauschverhältnissen, schwarz: Messwerte, rot und blau: Ergebnisse der Simulationsrechnung

Die Verteilung des Methans im Biogas und dem durch Dekompression freigesetzten Gas in dem Flash-Tank ist in Abbildung Abbildung 2-17 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer höheren Flashrate mehr Methan im Flashtank freigesetzt wurde.

Sogar ohne Flashprozess wurde Methan in dem Flash-Tank detektiert: bei den experimentellen Ergebnissen waren es ungefähr 5 % des gesamten erfassten Methans. Bei einem Anstieg des Flüssigkeitsaustauschverhältnisses von 0,2 auf 1,8 stieg die im Flash-Behälter (Dekompressions-Behälter) freigesetzte Methanmenge auf 22 % der Gesamtmethanmenge an.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 2-17: Gasverteilung zwischen Druckmethanreaktor und Flash-Tank bei verschiedenen Flüssigkeitsaustauschverhältnissen

Diskussion

Die zyklische Entspannung der Prozessflüssigkeit und deren Rezirkulation in den Methanreaktor hatten in den durchgeführten Untersuchungen keinen Einfluss auf die Prozessstabilität im Druckmethanreaktor. In allen getesteten Varianten lagen die Essigsäure- und Propionsäurekonzentrationen deutlich unter den Schwellenwerten der Prozessinstabilität [TPI-30][TPI-31]. In allen Testreihen war der FOS/TAC-Wert kleiner al 0,15 und belegt damit ebenfalls die hohe biologische Stabilität des Verfahrens [TPI-14]. Dies impliziert, dass die Zirkulation der Fermentationsflüssigkeit durch den Dekompressions-Tank keinen signifikanten Einfluss auf die Prozessstabilität des anaeroben Filters ausübte.

Die dekomprimierte Flüssigkeit, mit niedriger CO₂-Konzentration kann Kohlenstoffdioxid und Kohlensäure absorbieren. Daher wird das Kohlenstoffdioxid mit dem wiederverwendeten Effluent aus dem Reaktor gespült und dementsprechend steigt der pH-Wert an.

Der prozentuale Anteil von Methan in dem produzierten Gas lag durchschnittlich bei 53 mol-%. Verglichen mit der Zusammensetzung des produzierten Gases wurde der Methangehalt in der Gasphase also erhöht. Sogar ohne die Flüssigkeitszirkulation ergibt sich ein Methangehalt von 75 mol-% in der Gasphase. Dieser Anstieg beruht zum größten Teil auf der Gaslöslichkeit. Vor allem Kohlenstoffdioxid wird unter Druck in der flüssigen Phase gespeichert.

Als das Flüssigkeitsumtauschverhältnis erhöht wurde, stieg der Methangehalt weiter an. Dieser Vorgang beruht auf den unterschiedlichen CO₂-Partialdrücken zwischen dem Methanreaktor und dem Flash Tank. Bei einem niedrigeren (Partial-) Druck in dem Flash Tank wird CO₂ teilweise aus der flüssigen Phase freigesetzt. Da jetzt weniger Carbonsäure vorhanden ist, steigt gleichzeitig der pH-Wert an, welcher die Gaslöslichkeit von CO₂ fördert. Diese zwei Faktoren (Druckverminderung und ansteigender pH-Wert) wirkten einander entgegen.

Je höher die Flashrate wird, desto mehr Kohlenstoffdioxid, welches entweder in der Flüssigkeit gelöst war oder chemisch als Kohlensäure vorlag, wurde aus dem Reaktor ausgeschleust. Auch ein Teil des gelösten Methans wurde so ausgespült. Obwohl dies, durch den hohen Henry-Koeffizienten von Methan im geringeren Maß geschah, war die Gesamtsumme doch signifikant.

Methan wurde in dem Flash-Tank sogar ohne Flashprozess nachgewiesen. Dieser Teil der Methanverlagerung wurde hauptsächlich durch gelöstes Methan im Methanreaktoreffluent bei der Fütterung verursacht, welches in den Flash-Tank freigesetzt wurde. Bei einem Anstieg der Flashmenge wurde mehr Methan in dem Flash-Tank vorgefunden.

In-situ Entschwefelung

Damit das Biogas den Anforderungen zur Einspeisung in das Erdgasnetz genügt, ist neben der Anreicherung des Methans die nahezu vollständige Entfernung der Begleitgase wie Schwefelwasserstoff (H₂S) notwendig. Die gängigen Aufbereitungsverfahren von Biogas umfassen dabei eine Grobentschwefelung während der Biogasproduktion und eine Feinreinigung vor dessen Einspeisung [TPI-13]. Im Rahmen des Projektes wurde untersucht, ob das häufig eingesetzte Verfahren der Eisenhydroxid-Zugabe in den Fermentationsprozess auch in der zweistufigen Druckfermentationsanlage eingesetzt werden kann. Dazu wurde eine Methode der in-situ-Entschwefelung getestet, bei der Eisen-II-hydroxid in die Hydrolysestufe zu dosiert wurde. Die entschwefelnde Wirkung von Eisen-II-hydroxid beruht auf einer Reaktion zwischen Eisen und Sulfid, bei der schwerlösliches Eisensulfid und Wasser gebildet wird. Das gebildete Eisensulfid ist unter anaeroben Bedingungen nicht auftrennbar und wird mit dem Effluent dem Fermenter entzogen.

 $Fe(OH)_2+H_2S \rightarrow FeS \downarrow +2H_2O$

I-33

Im Rahmen der Untersuchungen Eisenhydroxid wurde das Produkt (Bayoxide® E 16) eingesetzt, das auch in der Biogaspraxis häufig verwendet wird. In der Literatur wird berichtet, dass bei einem 3.000 m³ Fermenter mit einer Substratzufuhr von 60 t pro Tag und einer Rohbiogasproduktion von 550 Nm³ pro Stunde Dosierungen von 40 kg FeOOH pro Tag zu einer nahezu vollständigen Entfernung des Schwefelwasserstoffs führten (von 200 ppm auf 20 ppm) [TPI-37].

Während der gesamten Untersuchung wurden nur sehr geringe H₂S-Konzentrationen im Gas der Hydrolysefermenter nachgewiesen. Daraus kann geschlossen werden, dass die H₂S-Bildung vornehmlich im Methanreaktor abläuft. Die Konzentrationen an H₂S im Biogas aus den beiden Methanreaktoren sind in Abbildung 2-18 gezeigt. Vor der Entschwefelung enthielten das Biogas aus den Methanreaktoren bei 9 und 1,5 bar jeweils 560 und 640 ppm H₂S. Bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Produkten, sind H₂S-Konzentrationen zwischen 500 - 3.000 ppm typisch [TPI-35]. Damit hatte die Fermentation unter erhöhtem Druck ebenfalls einen positiven Effekt auf die Schwefelwasserstoff-Konzentration. Dies beruht auf der guten Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser gemäß den folgenden Formeln, die das Gleichgewicht zwischen der Gasphase des Methanreaktors und dem dissozierten H₂S in der Flüssigphase beschreiben.

 $H_2S{\leftrightarrow}HS^{-}+H^{+}$

I-34

$HS^{-}\leftrightarrow S^{2^{-}}+H^{+}$

I-35

Dieses Gleichgewicht stellt sich in Abhängigkeit des pH-Wertes ein [TPI-36]. Wie zuvor erwähnt, sank der pH-Wert der Druckmethanreaktoren mit der Druckerhöhung. Je saurer das Milieu ist, umso mehr verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Schwefelwasserstoff, der dann gasförmig aus der flüssigen Phase entweicht. Dies wirkte dem Einfluss des Drucks entgegen.



Abbildung 2-18: H₂S-Konzentration im gebildeten Biogas des Druckmethanreaktors ohne und mit Zugabe von Eisen(II)oxid bei verschiedenen Druckstufen

Ohne weitere Maßnahmen wies das Biogas des Methanreaktors Schwefelwasserstoff-Konzentrationen von über 500 ppm auf. Als ergänzendes Verfahren der Grobentschwefelung wurde experimentell die stöchiometrische Zugabe von Eisen-II-Hydroxid untersucht. Die Eisenhydroxidpräparate wurden in die Hydrolysefermenter eindosiert und mit Perkolat weiter in die beiden Methanreaktoren verteilt. Die Zugabe der Eisensalze führte zu einer starken Reduktion der H₂S-Konzentrationen im gebildeten Biogas und betrug durchschnittlich ca. 165 ppm bei 9 bar und 180 ppm bei 1,5 bar. Darüber hinaus hatte die Zugabe der Eisenhydroxidpräparate keinen Einfluss auf die Prozessstabilität. Während des gesamten Versuchs waren die Konzentrationen an flüchtigen Fettsäuren in den beiden Methanraktoren sehr niedrig. Die CSB-Konzentration lag immer unter 1 g·l⁻¹. Der FOS/TAC-Wert lag bei ca. 0,1.

Zusammenfassend zeigt die Untersuchung, dass das verwendete Eisenhydroxidpräparat auch zur Grobentschwefelung in der zweistufigen Druckfermentation verwendet werden kann. Verglichen mit Eisenchlorid oder biologischen Entschwefelung entstanden keine unerwünschten Nebenprodukte, wie z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure. Dadurch kann das Problem der Korrosivität vermieden werden und der biologische Fermentationsprozess wird nicht negativ beeinflusst.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Entschwefelung mit Eisenhydroxid funktioniert. Jedoch wurden in den experimentellen Untersuchungen nicht die für eine Einspeisung notwendigen niedrigen Schwefelkonzentrationen von < 3,3 ppm H_2S erreicht. Eine Entschwefelung des Gases vor einer Einspeisung in eine Erdgasleitung ist somit, wenn auch in geringerem Umfang, nach wie vor notwendig.

Kombination des Druckmethanreaktors mit einem kontinuierlich betriebenen Hydrolysefermenter

Um das Verfahren der zweistufigen Druckfermentation in einer praxisnahen Konstellation untersuchen zu können, wurden abschließend die diskontinuierlichen Hydrolysen durch einen kontinuierlichen Hydrolysefermenter ersetzt. Die Versuchsanlage besteht aus einem kontinuierlichen Hydrolysefermenter, einem Druckmethanreaktor und zwei Vorlagetanks (Abbildung 2-19). Der Hydrolysefermenter war als horizontaler Rührkesselreaktor ausgeführt und aus Edelstahl gefertigt (Durchmesser DN 400, Gesamtvolumen 124 I). Dieser Reaktor wurde durch zwei Lochsiebplatten mit einem Lochdurchmesser von fünf Millimetern in ein Feststoffsegment mit einem Volumen von 100 I und in ein Flüssigkeitssegment mit 24 I aufgeteilt. Um eine sichere Faserabtrennung zwischen den Segmenten zu gewährleisten, wurde zwischen die beiden Siebplatten ein Edelstahlgewebe mit 100 µm Maschenweite gespannt.

Zur Durchmischung war ein horizontales Haspelrührwerk mit drei Rührstäben im Flüssigkeitssegment und neun Rührstäben im Feststoffsegment eingebaut. Die



Welle des Rührwerks war auf der Seite des Flüssigkeitssegments in einem Gleitlager gelagert und wurde auf der Seite des Feststoffsegments durch eine Stopfbuchse nach außen geführt. Der Antrieb der Welle erfolgte durch einen 24 V Gleichstrommotor mit einer Leistung von 500 W und einer Nenndrehzahl von 450 r·min⁻¹ (Unitemotor) über einen Zahnriemenantrieb. An der Rührwerkswelle wurden auf der Seite des Feststoffsegments zwei Bürsten an den Lochsiebplatten eingebaut, um das Gewebe zu reinigen.



Abbildung 2-19: Versuchsanlage mit kontinuierlich betriebenem, volldurchmischten Hydrolysefermenter mit integrierter Phasentrennung und Druckmethanreaktor

Der Hydrolysefermenter wurde durch acht elektrische Heizfolien (Thermo Flächenheizungs GmbH) mit je einer Leistung von 200 W auf eine Temperatur von 60 °C beheizt. Um einen Gasaustritt bei der Fütterung zu vermeiden, ragte ein cm langes DN 100 Tauchrohr in den Hydrolysefermenter, welches durch einen Kunststoffstopfen verschlossen wurde. Als Feststoffaustrag diente eine Taktschleuse aus zwei pneumatisch gesteuerten Plattenschiebern mit einem Volumen von circa 1,2 I. Der Flüssigkeitsaustrag erfolgte zwischen den Plattenschiebern. Im Flüssigkeitssegment wurde der pH-Wert (Endress+Hauser, Typ Orbipac CPF81D)



und die Temperatur (Jumo, Typ Widerstandsthermometer PT 100 mit Anschlusskopf) erfasst. Im Feststoffsegment war ein Füllstandsensor (Endress+Hauser, Typ Liquiphant T FTL20) eingebaut, um ein Überlaufen des Fermenters bei Verstopfung des Siebes zu verhindern.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in einem Ergänzungsbericht gesondert dargestellt.

2.4.1.2 Gasphasenanalyse

Alle Gasströme der Laboranlage (Hydrolysegas (HR-Gas), Produktgas (MR-Gas), Gase aus Zwischen- und Gärrestbehältern) wurden auf die Komponenten CH₄, CO₂, H₂, N₂ und O₂ analysiert. In den Hauptgasen, aus HR und MR, wurden zusätzlich H₂S, weitere Schwefelkomponenten, höhere Kohlenwasserstoffe und Ethanol untersucht. In Abbildung 2-20 sind die Messstellen in der Laboranlage gekennzeichnet.



Abbildung 2-20: Messstellen zur Gasanalyse in der Laboranlage

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Hydrolysegas (HR-Gas)

In der Hydrolysestufe entsteht durch den Abbau der Maissilage zu organischen Säuren und Alkoholen ein CO₂- und H₂-haltiges Gasgemisch. Die gemittelte Zusammensetzung mit Standardabweichung (21 Messungen) ist in Abbildung 2-21 gezeigt.



Abbildung 2-21: Zusammensetzung des in der Hydrolyse entstehenden Gases

Die starke Streuung der Werte ist auf den Batchbetrieb zurückzuführen. Bei der Analyse des aus allen (Batch-) Hydrolysereaktoren gemeinsam gesammelten Gases wurde zudem Methan gefunden. Dies deutet darauf hin, dass eine Trennung der beiden Verfahrensschritte Hydrolyse und Methanogenese nicht zu allem Messzeiten vollständig gelungen ist und die Methanbildung teilweise bereits im Hydrolysereaktor ablief. Zudem wurden bei der Gasanalyse auch Sauerstoff und Stickstoff gefunden. Diese Gase gelangen beim Austausch der Maissilage in die Fermenter.

Die Analyse der Spurenkomponenten (über einen PFPD GC) ergab neben H2S verschiedene Schwefel-Kohlenwasserstoffe. Den Gehalt der Substanzen Mercaptane (Methylmercaptan (4,06 - 5 ppm), Ethylmercaptan (5,6 - 4,9 ppm)), Sulfide (Dimethylsulfid (5,43 - 3,80 ppm), Dimethyldisulfid (0,42 - 0,62 ppm), Kohlenstoffdisulfid (0,61 - 1,19 ppm), Carbonylsulfid (0,11 - 0,15 ppm) und sonstigen (nicht identifizierten) Schwefelverbindungen zeigt Abbildung 2-22. Zusätzlich wurde über

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

eine Wickbold- Analyse der Gesamtschwefelgehalt bestimmt. Die detektierten sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen deuten auf aerobe Abbauprozesse hin. Die Vermutung, dass durch beim Substratwechsel eingetragene Luft aerobe Prozesse in der Hydrolysestufe ermöglicht, hat sich jedoch nicht bestätigt. Dazu wurde ein Hydrolysereaktor sauerstoffrei befüllt (d. h. nach dem Einfüllen des Substrats mit Stickstoff gespült). Noch bevor eine Gasbildung einsetzt, wird das im rückgeführten flüssigen Gärrest gelöste Gas in der Hydrolyse frei. Das liegt an der höheren Temperatur 55°C und dem niedrigen pH-Wert von ca. 5. Es wurden Schwefelverbindungen im oben gezeigten Konzentrationsbereich gefunden. Eine Entstehung der Schwefelverbindungen in der Hydrolyse ist durch den schnellen Gasaustritt (ca. 10 min nach Befüllen) nahezu auszuschließen.

Daraus ergibt sich die Vermutung, dass die Schwefel-Kohlenwasserstoffe schon mit der Maissilage in den Reaktor eingetragen werden und hier durch die erhöhte Temperatur verdampfen.



Abbildung 2-22: Schwefelhaltige Spurenkomponenten im Hydrolysegas (ganz rechts: sonstige Schwefelkomponenten in mg/m³)

Methanogenesegas (MR-Gas)

Das Methanogenesegas enthält erwartungsgemäß hauptsächlich CO_2 und CH_4 . Es wurde ein geringer Anteil an Luft (ca. 3 Vol.-%) gemessen, der auf die Art der Probenahme zurückzuführen ist. Nicht vollständig evakuierte Gasbeutel und das Luftvolumen zwischen Absperrventil des Reaktors und Gasbeutel verfälschen die Messergebnisse. Die Gaszusammensetzungen werden im Folgenden luftfrei gerechnet. Der hohe Methangehalt von ca. 75 Vol.-% im Produktgas im Vergleich zur produzierten Stöchiometrie (bei Biogas aus Maissilage üblich: 50 - 55 Vol.-% CH₄) ist darauf zurückzuführen, dass sich CO_2 in der Fermentationsflüssigkeit löst. Im Vergleich zum Hydrolysegas ist das Methanogenesegas nur geringen Qualitätsschwankungen unterworfen (± 2 %).

Die Gasqualität wurde auf unterschiedlichen Zeitskalen erfasst: Während zwischen zwei Fütterungen (6 h, ca. stündliche Analysen), über eine Woche (täglich) sowie im Abstand von mehreren Wochen an unterschiedlichen Betriebspunkten des Reaktors. Der Methangehalt in B2G1 zwischen zwei Fütterungen ist in Abbildung 2-23 gezeigt. Eine Änderung des Methangehalts im Laufe eines Zykluses ist anscheinend nicht vorhanden, bzw. so klein dass sie durch den Messfehler nicht registrierbar ist. Schwankungen beim Vergleich unterschiedlicher Zyklen (siehe Abbildung 2-24) sind zwar vorhanden, aber relativ gering. Die steigenden Raumbeladungen scheinen keinen Einfluss auf das entstehende Gas zu haben (Abbildung 2-25). Dies kann durch die relativ gleichbleibenden Säurekonzentrationen aus der Hydrolysestufe erklärt werden. Dadurch wird, bezogen auf die produzierte Gasmenge immer gleich viel Flüssigkeit als Absorbens für CO₂ zur Verfügung gestellt (d.h. relativ konstante spezifische Gasproduktion, vgl. Kapitel 2.3.1.6).

Der Gesamtschwefelgehalt im Gas aus der Methanogenese liegt mit (100 - 317) mg/m³ deutlich über dem Wert der Hydrolyse ((30 - 83) mg/m³). Der-Gesamtschwefelgehalt besteht fast ausschließlich aus H₂S. Andere-Schwefelverbindungen wurden zwar teilweise nachgewiesen, allerdings in sehr geringen Konzentrationen (in Summe unter 1 ppm). Die H₂S-Gehalte während einer Woche sind in Abbildung 2-26 gezeigt.



Abbildung 2-23: Verlauf der Methankonzentration zwischen zwei Fütterungen (aufgenommen am 23.10.2012, 10:30-16:30)



Abbildung 2-24: Verlauf der Methankonzentration im MR-Gas während einer Woche





Abbildung 2-25: Methangehalt des MR-Gases bei 9 bar und verschiedenen Beladungsraten



Abbildung 2-26: H₂S Gehalte im MR-Gas des B2G1



Die großen Schwankungen des Schwefelgehalts rühren vermutlich von Schwankungen im Prozess und von Änderungen der Maissilage (unterschiedliche Chargen) her. Die Schwefelkonzentration war zum Moment der Messung (ohne In-situ Entschwefelung) trotz des erhöhten Drucks (9 bar) in der Methanogenese so hoch, dass eine nachgeschaltete Entschwefelung erforderlich ist. Laut DVGW Arbeitsblatt G 260 dürfen im aufbereiteten Biogas nur 5 mg/m³ H₂S enthalten sein. Siehe auch TPV (Kapitel 6).

Gasphase im Zwischenbehälter (T 1)

Der Zwischenbehälter dient zur Lagerung und Homogenisierung des gesammelten, säurehaltigen Perkolats aus den Hydrolysereaktoren. Die Ergebnisse der Gasmessungen sind in Abbildung 2-27 zu sehen. Die Gasanalysen zeigen neben CO₂ (55,2 Vol.-%) auch Sauerstoff (1,6 Vol.-%) und Stickstoff (39,5 Vol.-%). Diese Gase gelangen in die Gasphase des Behälters, da dieser nicht gegenüber der Umgebung gasdicht ist. Bei einem Absinken des Flüssigkeitsspiegels im Behälter (Flüssigkeitsentnahme zur Reaktorbefüllung) entsteht Unterdruck.





Dadurch wird Luft durch undichte Stellen in den Behälter gezogen. Das gefundene N₂/O₂-Verhältnis entspricht mit durchschnittlich 16,34 nicht dem von Luft (3,73). Der geringe Sauerstoffanteil deutet darauf hin, dass im Behälter aerobe Prozesse den Sauerstoff aufzehren. Im Zwischenbehälter wurde kein Methan gefunden.



Dies deutet darauf hin, dass hier keine vorzeitige Methanogenese abläuft. Es konnte keine Spurengasanalyse durchgeführt werden, da die verfügbaren Gasstöme zu gering waren.

Gasphase im Gärrestbehälter (T 2)

Im Gärrestbehälter wird das im Gärrest gelöste Gas durch den Druckwechsel teilweise frei. Auch dieser Behälter ist vermutlich nicht gasdicht, da auch hier deutliche Sauerstoff- und Stickstoffkonzentrationen (5,2 bzw. 32,64 Vol.-%) nachgewiesen wurden. Das sich daraus ergebende N₂/O₂-Verhältnis von 6,17 deutet, wie im Zwischenbehälter, auf einen Sauerstoffabbau durch aerobe Prozesse hin. Allerdings ist das Verhältnis noch deutlich niedriger als im Zwischentank. In der Gasphase über der Flüssigkeit wurde ein recht hoher Methangehalt gemessen (16 Vol.-%). Methan wird gelöst in der Flüssigkeit eingetragen und gast durch die Druckabsenkung von 9 auf 1 bar aus. Sind in der Flüssigkeit nicht abgebaute Nährstoffe (z.B. Carbonsäuren) vorhanden, so könnten diese auch im Gärrestbehälter abgebaut werden und dort Methan erzeugen. Die Gaszusammensetzung ist in Abbildung 2-28 gezeigt. Es konnte ebenfalls keine Spurengasanalyse durchgeführt werden, da die verfügbaren Gasströme zu gering waren.



Abbildung 2-28: Zusammensetzung der Gasphase im Gärrestbehälter

2.4.1.3 Modellierung

Die in Kapitel 2.3.1.6 gezeigte Bilanzierung sowie die pH-Wert Berechnung (Kapitel 2.3.1.5) konnten zusammen mit den Gaslöslichkeiten (Kapitel 2.3.2.2) auf die experimentellen Untersuchungen der LAB (Kapitel 2.3.1.4) angewandt werden.

Untersuchung der Gasbildung

Die spezifische Gasbildung (CO₂ and CH₄) bezogen auf den zugeführten Flüssigkeitsstrom (GI. I-8) wurde über die Stoffbilanz (GI. I-6) berechnet. Dabei wurden ${}^{m}\Phi_{MR,liq,in}, {}^{m}\Phi_{MR,fl,aus}, {}^{m}\Phi_{MR,liq,rec}, pH_{MR}, y_i$ und ${}^{n}\Phi_{MR,gas,out}$ als Messdaten genommen und $dn_i/dt = 0$ angenommen, d. h. stationäre Prozessbedingungen. Die spezifische Methanproduktion nach Gleichung I-8 zeigt eine lineare Korrelation mit der gemessenen COD Konzentration im Füttervolumenstrom. In Abbildung 2-29 a) ist dies für die Messdaten der in Kapitel 2.4.1.1 gezeigten Experimente gezeigt. Der stöchiometrisch bedingte Methananteil ψ_{CH4} (GI. I-9) variiert ebenfalls, was in Abbildung 2-29 b) deutlich wird. Um diese Variation abzubilden wurden, basierend auf den Messdaten, Szenarien gewählt, die hier als Kreise eingezeichnet sind.

Die Veränderung der CSB-Konzentration liegt einerseits an der variierenden Leistung der leach-bed-Hydrolyse-Reaktoren. Andererseits ist eine sich verändernde Güte der Maissilage nicht auszuschließen.

Um diese Variation abzubilden, werden basierend auf den Messdaten verschiedene Szenarien der Gasbildung betrachtet. Ein Mittelwert, eine maximale Gasproduktion und eine minimale Gasproduktion



Abbildung 2-29: Gasbildungscharakteristik während der Versuche zur Kreislaufführung a) Methanbildung und CSB-Konzentration im Fütterungsvolumenstrom. b)Methanbildung und Methananteil im gebildeten Gas

Untersuchungen zum Druckeinfluss auf den pH-Wert

An der in Kap. 2.3.1.1 beschriebenen Versuchsanlage wurden Untersuchungen zum Druckeinfluss durchgeführt. Die experimentellen Werte sind in Kapitel 2.4.1 gezeigt. Die in Kap. 2.3.1.5 entwickelte Berechnungsmethode wurde an die gemessenen pH-Werte angefittet. So konnte eine Konzentration der basisch wirkenden Komponenten \tilde{m}_{bas} bestimmt werden.

In Abbildung 2-30 sind die gemessenen pH-Werte über Partialdruck von CO₂ ($p_{CO2} = y_{CO2,MR-Gas} p_{MR}$) gezeigt. Die Säurenkonzentration in der Flüssigphase im MR verändert sich durch den Abbauprozess. Da der pH-Wert stark vom Hydrogenkarbonat beeinflusst ist, zeigt sich der Abbau jedoch nur leicht im pH-Wert (dies wurde überprüft, ist hier aber nicht dargestellt). Als erste Näherung wird daher $\tilde{m}_{vfa} = 0$ gesetzt. Die Leitfähigkeit liegt im Mittel bei 10 ± 0,7 mS/cm. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 2-31 gezeigt. Der beobachtete pH-Wert Abfall im Druckreaktor kann somit durch die Berechnungsmethode abgebildet werden.



Abbildung 2-30: Gemessene pH-Werte für verschiedene Partialdrücke von CO₂



Abbildung 2-31: Gemessene pH-Werte für verschiedene Partialdrücke von CO₂ und angepasster pH-Verlauf für 142 mmol/kg Basen

Untersuchungen zum Druckeinflusses auf die Gaszusammensetzung

Bei der Druckvariation wurde neben dem pH-Wert auch der Einfluss auf die Gaszusammensetzung des entstehenden Biogases untersucht. Die mittlere gemessene Gaszusammensetzung des Biogases mit steigendem Fermentationsdruck wurde bereits in Kapitel 2.4.1.1 gezeigt. In Abbildung 2-32 sind dieselben Werte ohne Mittelung gezeigt.

Mit den im vorigen Abschnitt vorgestellten Modellansätzen, einer Gasproduktion von Gasproduktion $k_{CH4} = 0.33 \pm 0.04$ mol/kg und $\psi_{CH4} = 55 \pm 3$ % sowie der im letzten Abschnitt ermittelten Basenkonzentration ($m_{bas} = 142$ mmol/kg), lässt sich das Verhalten der Gaszusammensetzung mit dem Druck abbilden. Dafür wurden die in Tabelle 2-10 dargestellten Parameter verwendet. Der berechnete Verlauf ist in Abbildung 2-33 gezeigt.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

рН _{нк}	Т _{нк}	T _{MR}	K	ñ _{vfa,MR} in	m̃ _{bas,MR} in	У _{СО2,НR}
	in °C	in °C	in mS/cm	mmol∕kg	mmol/kg	in mol-%
4,8	55	37	10	0	142	50

 Tabelle 2-10:
 Parameter zur Berechnung der Gaszusammensetzung



Abbildung 2-32: Gemessene Gaszusammensetzung des Biogases in der Versuchsanlage.

Der gemessene Methananteil steigt mit steigendem Druck von etwa 65 mol-% ($p_{MR} = 1$ bar) auf etwa 75 mol-% ($p_{MR} = 9$ bar). Die berechnete Gaszusammensetzung aus der spezifischen Gasbildung *k* ist $\psi_{CH4} = 55 \pm 3$ %.Hier zeigt sich, dass bereits bei Umgebungsdruck ein deutlicher Wascheffekt in der Flüssigkeit auftritt.



Abbildung 2-33: Gemessene und berechnete Gaszusammensetzung des Biogases in der Versuchsanlage: berechnet: $k_{CH4} = 0,33$ mol/kg und $k_{CO2} = 0,27$ mol/kg, berechnet max: $k_{CH4} = 0,35$ mol/kg und $k_{CO2} = 0,25$ mol/kg, berechnet min: $k_{CH4} = 0,31$ mol/kg und $k_{CO2} = 0,29$ mol/kg

Um die Einflussfaktoren auf die Gaszusammensetzung besser einschätzen zu können, ist in Abbildung 2-34 eine Sensitivitätsanalyse gezeigt. Die dort variierten Parameter sind in der folgenden Tabelle dargestell:

Realtiv in %	рН _{нк}	рН _{мк}	T _{HR} in °C	T _{MR} in °C	k _{cн₄} in mol/kg	<i></i> <i>ΨСН</i> 4	pMR
-10	5,0	5,76	50	34	0,30	50	8
0	5,5	6,4	55	37	0,33	55	9
+10	6,0	7,05	60	41	0,37	60	10

Tabelle 2-11: Parameter zur Berechnung der Gaszusammensetzung



Abbildung 2-34: Sensitivität des Methananteils im Gas in Abhängigkeit verschiedener Parameter.

In Abbildung 2-34 wird deutlich, dass der pH-Wert im MR den stärksten Einfluss auf den Methangehalt im Gas hat. Durch die bei hohem pH-Wert stark erhöhte scheinbare Löslichkeit von Kohlendioxid verbleibt dieses hauptsächlich in der Flüssigphase. Daneben hat die Stöchiometrie der Bildungsreaktion einen starken Einfluss (ausgedrückt durch ψ_{CH4}). Als dritter Einflussparameter ist der Druck im reaktor zu nennen. Bei 10 % Variation ist der Effekt zwar nicht sehr groß. Die Varabilität über 100 % (20 bar) eröffnet hier jedoch neuen Spielraum.

2.4.2 Arbeitspaket II: Aufbereitung

2.4.2.1 Untersuchungen zur Gaslöslichkeit von LAB

Ergebnisse des Temperierungsversuchs

Zur Optimierung des Verfahrens der zweistufigen Druckfermentation müssen detailliertere Informationen zu den physikalischen Wechselwirkungen zwischen der



flüssigen und der gasförmigen Phase vorliegen. Insbesondere die Löslichkeit der Gase bzw. deren Übertreten in die Gasphase aus der flüssigen Phase ist von großem Interesse. Daher wurden sowohl von der Landesanstalt als auch von der DVGW-Forschungsstelle Untersuchungen zur Gaslöslichkeit im Perkolat der Versuchsanlage durchgeführt.

Eine Optimierung des Anlagenbetriebes erfordert eine scharfe Trennung der Produktgase Kohlenstoffdioxid und Methan. Dazu ist es vorteilhaft, wenn möglichst große CO₂-Anteile im Flash-Tank (T2 in der

> Abbildung 2-1) freigesetzt werden. Dabei stellt sich die Frage, wie die CO₂ Freisetzung im Perkolat gesteigert werden kann. In einer ersten Versuchsreihe wurde dazu der Temperatureinfluss auf die CO₂-Freistzung aus dem

> In Abbildung 2-35 ist das freigesetzte Ist-Volumen von CH_4 - und CO_2 in Abhängigkeit der Perkolattemperatur dargestellt. In den Temperaturstufen 50 - 70 °C konnte eine steigende Freisetzung des CO_2 -Volumens ermittelt werden (0,035 -0,072 l·kg⁻¹), wohingegen die CH_4 -Freisetzung bei Werten um null lag. Ab einer Temperatur von 75 °C wurde ein starker Anstieg des freigesetzten CO_2 -Volumens auf 0,156 l·kg⁻¹ und eine leichter Anstieg des CH_4 -Volumens auf 0,024 l·kg⁻¹ gemessen. Bei 80 °C verdoppelte sich das Ist-Volumen von CO_2 auf 0,386 l·kg⁻¹. Das Ist-Volumen von CH_4 stieg dabei auf 0,034 ml·kg⁻¹ an. Dies entspricht einem Methanschlupf von 8 % des gesamten Gasvolumens. Die theoretisch ermittelten Soll-Volumina zur Gasfreisetzung lagen in allen Varianten um das 2 bis 20-fache über dem Ist-Volumen.

0.9 •



Abbildung 2-35: Freigesetzte CO₂- und CH₄-Volumen aus dem Effluent des Methanreaktors bei unterschiedlichen Temperaturen. Vergleich der experimentell ermittelten Gasmengen (Ist Volumen (I•kg⁻¹)) mit den theoretisch aus Wasser freisetzbaren Mengen basierend auf Henry Koeffizienten

Ergebnisse des pH-Wert-Versuchs

In einer zweiten Versuchsreihe zur Gaslöslichkeit wurde geprüft, ob eine Absenkung des pH-Wertes des Perkolates die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid positiv beeinflusst. Eine solche Absenkung kann in einer Praxisanlage beispielsweise durch eine Rezirkulation des Perkolates über die Hydrolyse erreicht werden.

Abbildung 2-36 stellt das freigesetzte CO_2 und CH_4 -Volumen bei einer pH-Senkung auf 6 in den Temperaturstufen 50, 60 und 75 °C dar. Hierbei zeigt sich eine sehr geringe Methanfreisetzung im Verhältnis zur erhöhten Kohlenstoffdioxidfreisetzung. Das freigesetzte Methanvolumen beträgt in den Temperaturstufen von 50 - 75 °C 0,0028-0,0125 I·kg⁻¹. Die Kohlenstoffdioxidfreisetzung steigt bei 50 – 75 °C von 1,506 auf 1,754 I·kg⁻¹ an.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 2-36: Freigesetzte CO₂- und CH₄-Volumen bei unterschiedlichen Temperaturen. Absenkung des pH Wertes auf 6; Vergleich der experimentell ermittelten Gasmengen (Ist Volumen (I•kg-1)) mit den theoretisch aus Wasser freisetzbaren Mengen basierend auf Henry Koeffizienten

Abbildung 2-37 zeigt die CO₂- und CH₄-Freisetzung bei einer pH-Senkung auf einen pH-Wert von 5 in den Temperaturstufen 50, 60 und 75 °C. Die Methanfreisetzung bleibt bei geringen Volumen in den Temperaturstufen von 0,0118 - 0,0157 l·kg⁻¹, wohingegen die Kohlenstoffdioxidfreisetzung von 1,5058 auf 1,8182 l·kg⁻¹ ansteigt und bei 75 °C leicht zurückgeht auf 1,7541 l·kg⁻¹. Die Ist-Volumina des Methans entsprechen dabei den Soll-Volumina. Bei CO₂ liegen die Soll-Volumina stets höher als die Ist-Volumina. Bei der höchsten CO₂-Freisetzung bei pH-Wert 5 und 60 °C liegt die CH₄-Freisetzung bei 0,002 l·kg⁻¹. Dies entspricht einem Methanschlupf 0,1 %.





Abbildung 2-37: Freigesetzte CO2- und CH4-Volumen bei unterschiedlichen Temperaturen. Absenkung des pH Wertes auf 5; Vergleich der experimentell ermittelten Gasmengen (Ist Volumen (I•kg-1)) mit den theoretisch aus Wasser freisetzbaren Mengen basierend auf Henry Koeffizienten

Diskussion der Untersuchungen zur Gaslöslichkeit an der LAB

Die Untersuchungen zum Temperatureinfluss auf die freigesetzten Gasmengen wurden jeweils über einen Zeitraum von zwei Stunden durchgeführt. Selbst nach dieser Versuchszeit konnte eine CO₂-Freisetzung beobachtet werden. Daraus lässt sich folgern, dass die Temperierung der Versuchsflüssigkeit und die damit verbundene Freisetzung des Kohlenstoffdioxids zeitabhängig sind und innerhalb der Versuchszeit von 2 Stunden kein Phasengleichgewicht erreicht wurde. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist eine Freisetzungszeit von mehr als 2 Stunden kaum zu realisieren.

Zwischen dem Sollvolumen und Ist-Volumen von CO₂ in der Versuchsflüssigkeit wurde ein deutlicher Unterschied ermittelt. Das Sollvolumen wird durch das Henry-



Gesetz beschrieben, das wiederum das Verhältnis von Partialdruck und Gaskonzentration in einer Lösung unter Einbezug des Henry-Koeffizienten angibt. Der Henry-Koeffizient ist dabei temperaturabhängig und lag dabei über dem Ist-Volumen. In den Temperaturstufen 50 und 60 °C konnte kein Zusammenhang zwischen Soll-Volumen und Ist-Volumen von CO₂ hergestellt werden, da der Unterschied das 20-fache betrug. Bei den Temperaturstufen 70 bis 80 °C konnte eine Annäherung der CO₂-Freisetzung an den Henry-Koeffizienten festgestellt werden, wobei die Werte weiterhin stark voneinander abwichen. Diese Diskrepanz kann sich auf folgende Ursachen zurückführen lassen:

Bei der Temperierung der Versuchsflüssigkeit wurde eine geringe Methanfreisetzung festgestellt. Die Differenzen zwischen den theoretisch und experimentell ermittelten Werten waren für Methan jedoch deutlich geringer, als dies bei Kohlenstoffdioxid beobachtet wurde. In den Temperaturbereichen 50 - 70 °C entspricht das Ist-Volumen dem Soll-Volumen. Die anderen Temperaturbereiche weisen eine geringfügige Abweichung vom Soll-Volumen auf.

Mit einer pH-Wert Absenkung wurde eine drei bis vierfach erhöhte Freisetzung der Gasvolumen im Vergleich zu den Temperaturversuchen festgestellt. Die Abweichung vom errechneten, aus Wasser freisetzbaren Volumen ist geringer als bei den Temperaturversuchen. Eine pH-Wert-Absenkung der Versuchsflüssigkeit auf pH 5 hat in allen drei Temperaturstufen eine höhere CO₂-Freisetzung als eine Absenkung auf pH 6 zur Folge. Generell ist der Unterschied in den freigesetzten CO₂-Volumina zwischen pH-Wert 5 und 6 allerdings gering. Dieser beträgt in den Temperaturstufen von 50 - 75 °C lediglich 0,09 - 0,172 Litern pro Kilogramm.

Aufgrund organischer Bestandteile und Elektrolyte in der Versuchsflüssigkeit kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in der Versuchsflüssigkeit geringer ist als in Wasser [TPI-34]. Folglich ist weniger Gas in der Versuchsflüssigkeit gebunden und dadurch kann auch weniger freigesetzt werden. Dies kann möglicherweise die Diskrepanz zwischen Soll- und Ist-Volumen erklären.

Bei den pH-Wert Senkungen kommt es zu einer sehr geringen CH₄-Freisetzung. Sie ist halb so hoch, wie die CH₄-Freisetzung bei reinem Temperatureinfluss. Dabei hat die Methanfreisetzung bei 75 °C mit einem Wert von 0,016 l·kg⁻¹ ihr höchstes Volumen. Die Soll-Volumina für Methan liegen bei durchschnittlich 0,001 l·kg⁻¹, was eine geringe Freisetzung darstellt. Durch die gemessenen Werte, die durchgehend gering waren, konnte dies bestätigt werden.

Die optimale Kohlenstoffdioxid-Freisetzung von zwei Litern pro Kilogramm wurde bei einem pH-Wert von 5 und einer Temperatur von 60 °C bestimmt. Insbesondere konnte bei diesem Optimum ein sehr geringer Methanschlupf von 0,1 % ermittelt werden. Da diese Parameter den Bedingungen in einem Hydrolysereaktor der Versuchsanlage entsprechen, ist es denkbar, den Flashprozess in die Hydrolysestufe zu integrieren. Hierdurch wird die Kohlenstoffdioxid-Entfernung im Vergleich zum Flash-Verfahren durch den geringeren apparativen Aufwand vereinfacht. Zudem werden die Milieubedingungen im Methanreaktor durch die erhöhte Kohlenstoffdioxid-Freisetzung und den dadurch höheren pH-Wert verbessert, was wiederum eine Erhöhung der Methanproduktion der Methanogenese zur Folge hat. Durch die gezielte Kohlenstoffdioxid-Freisetzung in der Hydrolyse kann der Methangehalt im Biogas des Methanreaktors erhöht werden, was zu einer Vereinfachung der Biogasaufbereitung und letztlich zu reduzierten Kosten der Biogasaufbereitung führt.

2.4.2.2 Untersuchungen zur Gaslöslichkeit von DVGW-EBI

Validierung der Messmethode

Um die Bestimmungsmethode des Henrykoeffizienten zu validieren, wurde die Löslichkeit von CO₂ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In Abbildung 2-38 sind Messungen des Henrykoeffizienten von CO₂ in desionisiertem Wasser aufgetragen. Der Vergleich mit der Berechnung nach [TPI-59] zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Güte der Berechnungsformel ist mit 1 % angegeben [TPI-59]. Die Abweichung der eigenen Messwerte vom Literaturwert liegt im Mittel unter 3 %.

Um den Einfluss der Komponenten der Fermentationsflüssigkeit auf die Löslichkeit zu untersuchen, wurden die Modellmedien Wasser, verdünnte Salzlösung, verdünnte Essigsäurelösung und verdünnte Ammoniaklösung untersucht. Außerdem



wurden Stichproben von Fermentationsflüssigkeit aus dem Hydrolysereaktor und dem Methanogenesereaktor untersucht, die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen wurden.



Abbildung 2-38: Gemessene Werte des Henrykoeffizienten für CO₂ in desionisiertem Wasser und Literaturkorrelation nach [TPI-59]

Alle untersuchten Reaktoren sind Laboranlagen an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie in Hohenheim. Die Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeiten ist in Tabelle 2-12 gezeigt.

Die Hydrolysereaktoren aus denen die Flüssigkeiten stammen, sind, bis auf einen, Batch-Perkolationsreaktoren. Die HR-Flüssigkeit vom 30.01.12 stammt aus der kontinuierlich betriebenen Hydrolyse mit Perkolation. Die MR-Flüssigkeiten sind aus den Festbett-Biofilmreaktoren der LAB (MR 1und 2).

Flüssigkeit	Salze in mmol/kg	Essigsäure- äquivalent In mmol/kg	Ammoniak in mmol/kg	Weitere Basen in mmol/kg	Carbonat in mmol/kg
Salzlösung NaCl	1,5 κ = 0,08 mS/cm	-	-	-	-
Salzlösung KCl	50 κ = 2,6 mS/cm	-	-	-	-
Salzlösung K ₂ HPO ₄	11 κ = 0,6 mS/cm	-	-	-	-
Essigsäure- lösung	-	230 (pH = 2,5) κ = 0,3 mS/cm	-	-	-
Ammoniak- lösung	-	-	290	-	-
HR 26.09.11	<i>κ</i> = 6,8 mS/cm	0,4	19	50	-
HR 30.01.12	<i>κ</i> = 1,7 mS/cm	176	8	31	-
HR 01.02.12	$\kappa = 4,4$ mS/cm	12	0,2	33	-
HR 25.07.12	-	119	8	36	-
HR 05.09.12	-	93	21	62	-
MR 25.07.12	-	0	27	62	78
MR 05.09.12	<i>κ</i> = 9 mS/cm	0	27	57	81
MR 25.10.12	$\kappa = 11 \text{ mS/cm}$	0	58	59	107

Tabelle 2-12: Untersuchte Flüssigkeiten

Kohlenstoffdioxid

Untersucht wurde einerseits der Einfluss der Ionen (Salze) auf die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid und andererseits der Einfluss des pH-Wert die scheinbare Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid. Dieser wirkt indirekt über die Karbonatbildung und bewirkt ab etwa pH = 5 eine Verringerung des scheinbaren Henrykoeffizienten (siehe Kapitel 2.3.2.2). Da pH-aktive Substanzen auch teilweise ionisch vorliegen und andererseits Salze oft pH-aktiv sind, sind beide Effekte nicht getrennt zu betrachten. In Abbildung 2-39 sind daher die experimentell bestimmten Henrykoeffizienten in allen untersuchten Medien aufgetragen. Zusätzlich ist der scheinbare Henrykoeffizient nach Gl. I-27 in Wasser, in einer Elektrolytlösung mit 5 mS/cm (entspricht etwa der HR-Flüssigkeit) und in einer Elektrolytlösung mit 10 mS/cm (entspricht der MR-Flüssigkeit) eingezeichnet.



Abbildung 2-39: Experimentell bestimmte und nach GI. I-27 berechnete scheinbare Henrykoeffizienten für CO₂ in verschiedenen wässrigen Medien.

Die pH-Wert Abhängigkeit der scheinbaren Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid zeigt sich deutlich. Bei dem pH-Wert im MR (bei 9 bar etwa 6,5) ist die Löslichkeit von CO₂ im Vergleich zu Wasser dadurch deutlich erhöht.

Methan

Im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid reagiert Methan nicht mit Wasser und zeigt daher keine Abhängkeit vom pH-Wert. Der Henrykoeffizient könnte jedoch durch vorhandenene Ionen angehoben werden, wie in Kap. 2.3.2.2 gezeigt wurde

Dies wurde in Salzlösungen, Essigsäurelösung und Fermentationsflüssigkeiten untersucht. Die Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen sind im vorigen Abschnitt in Tabelle 2-12 gezeigt. Die experimentell bestimmten Henrykoeffizienten sind in Abbildung 2-40 über der Leitfähigkeit κ der jeweiligen Flüssigkeit ge-



zeigt. Der Henrykoeffizient für Methan in der Flüssigkeit ist nach Gl. I-20 berechnet und ebenfalls aufgetragen.



Abbildung 2-40: Experimentell bestimmte und berechnete Henrykoeffizienten von Methan in verschiedenen wässrigen Medien

Für die HR-Flüssigkeit vom 25.10.2012 liegen keine Messwerte der Leitfähigkeit vor, sie ist daher über dem Mittelwert (5,4 mS/cm) der Hydrolyseflüssigkeiten aufgetragen.

Der Henrykoeffizient erhöht sich durch eine von 0 auf 10 mS/cm steigende Leitfähigkeit um 2,9 %.Die anlagenbedingte Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode beträgt 3 %. Der Anstieg kann experimentell nicht eindeutig nachgewiesen werden. Deutlich wird jedoch, dass die Gaslöslichkeit von Methan in Fermentationsflüssigkeiten nicht stark von der in Wasser abweicht.
2.4.3 Arbeitspaket III Schwachgasverwertung

In einem Verfahrenskonzept im technischen Maßstab auf Basis der zweistufigen Druckfermentation ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen auch eine Nutzung der außerhalb des Methanreaktors freigesetzten Schwachgase notwendig. Die Gasströme sind in Abbildung 2-41verdeutlicht und im Folgenden werden Verwertungsmöglichkeiten für die einzelnen Gasströme diskutiert.



Abbildung 2-41: Grundfließbild der zweistufigen Durckfermentation mit den entstehenden Haupt- und Schwachgasströmen

2.4.3.1 Hydrolysegas

Das Hydrolysegas (aus einer kontinuierlichen Hydrolyse) enthält einen deutlichen Anteil von Wasserstoff, daneben vor allem Kohlenstoffdioxid. Grundsätzlich bieten sich für ein solches Gasgemisch stoffliche sowie energetische Verwertungspfade an. Für die energetische Nutzung des Hydrolysegases mit anschließender Stromeinspeisung kommen zwei bereits verfügbare Verfahren in Frage:

Die Nutzung in Brennstoffzellen (Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle, Festoxidbrennstoffzelle, Phosphorsäurebrennstoffzelle) bietet die Möglichkeit, bei hohem elektrischem Wirkungsgrad (40 - 60 %) Strom zu produzieren, der sich anschließend in das Stromnetz einspeisen lässt [TPI-66].Ein Nachteil ist der hohe Preis von Brennstoffzellen (1.500 \$ pro kW_{el} bei Phosphorsäurebrennstoffzellen) [TPI-67]. Der erwartete Wärmebedarf des Fermentationsverfahrens liegt bei 200 - 300 kW. Der thermische Wirkungsgrad einer PAFC liegt zwischen 35 und 45 %.

Im schlechtesten Fall ergibt sich daraus eine thermische Leistung von ca. 600 kW. Dies genügt, um den Wärmebedarf des Prozesses auch im Winter zu decken (ca. 270 kW) [TPI-68].

Die zweite Möglichkeit das Hydrolysegas energetisch zu nutzen, ist die Verbrennung in Blockheizkraftwerken. Blockheizkraftwerke sind vergleichsweise günstige und technisch einfache Systeme mit niedriger Störanfälligkeit, die in den meisten der bisher gebauten Biogasanlagen zur Verstromung des Biogases eingesetzt werden. Ein Nachteil ist der im Vergleich zu Brennstoffzelle niedrige elektrische Wirkungsgrad (28 – 47 %) [TPI-69]. Dank des thermischen Wirkungsgrades von 34 – 55 % deckt die Verstromung im BHKW den Wärmebedarf vollständig (erzeugte Wärme ca. 800 kW, siehe TP V, Kapitel 6). BHKWs werden im Normalfall mit Zündstrahl- oder Otto-Gas-Motoren betrieben.

Noch im Probestadium befinden sich Mikrogasturbinen. Sie werden mit hoher Drehzahl (ca. 96.000 1/min) und bei niedrigen Brennkammertemperaturen und -Drücken (bis zu 6 bar) betrieben [TPI-69]. Ihre Leistungsfähigkeit ist allerdings auf eher kleinere Anlagengrößen zugeschnitten (bis 200 kW_{el}). Der Wirkungsgrad ist mit ca. 30 % vergleichsweise niedrig. Dennoch lassen sich bis zu 450 kW an elektrischer Leistung durch die Verbrennung des Hydrolysegases auf diese Weise erzeugen. Der Vorteil der Gasturbinen ist ihr im Vergleich zu BHWKs stabiler Wirkungsgrad im Teillastbetrieb. Während BHKWs unter Teillast Einbußen beim Wirkungsgrad hinnehmen müssen, verlieren Mikrogasturbinen in diesem Bereich kaum an Effizienz. Da biologische Prozesse natürlichen Schwankungen unterliegen, variiert der Hydrolysegasstrom und somit die Last [TPI-69].

Eine Möglichkeit zur stofflichen Nutzung des Gasgemisches wäre die Methanisierung. Mögliche Prozesse hierfür sind die katalytische und die biologische Methanisierung. Durch eine Methanisierung des Hydrolysegases ließe sich die Methanausbeute des Gesamtprozesses steigern. Hauptproblem für eine Methanisierung ist die unterstöchiometrische Zusammensetzung des Gasgemisches (CO₂:H₂ < 1:1). Gemäß der Reaktionsgleichung

 $CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$

werden für die vollständige Methanisierung 4 mol Wasserstoff pro mol Kohlenstoffdioxid benötigt [TPI-70].

Lösen ließe sich dieses Problem durch Abtrennen des Kohlendioxids bzw. durch Zugabe von reinem Wasserstoff in Zuge von Power-to-Gas-Konzepten. Das führt jedoch zu deutlichen Mehrkosten und Mehraufwand (Betriebskosten und Investitionen). Wird das Gas bei gegebener Stöchiometrie genutzt, wird ein großer Teil des Kohlenstoffdioxids verschleppt und das Rohbiogas somit verdünnt, was die Gasaufbereitung des Rohbiogases aufwändiger gestaltet. Ein weiterer Punkt bei der katalytischen Methanisierung ist das hohe Temperaturniveau. Typisch sind Temperaturen von über 300 °C [TPI-70]. Die biologische Methanisierung arbeitet dagegen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (35 - 65 °C) [TPI-71]. Allerdings wurde dieses Verfahren bisher nur im Labormaßstab umgesetzt.

Eine weitere Möglichkeit der stofflichen Nutzung des Hydrolysegases wäre die Gewinnung und der Verkauf von Reinwasserstoff. Hierfür bedarf es einer nahezu vollständigen Abtrennung des Kohlenstoffdioxids aus dem Gasgemisch. Der Bau einer weiteren Gasaufbereitung wäre mit zusätzlichen Kosten verbunden.

Letztlich erscheint die Verstromung des Gasgemisches in einem BHKW die sinnvollste Lösung. Ausschlaggebend hierfür sind die niedrigeren Investitionen sowie die einfache Steuerung und niedrige Störanfälligkeit des Prozesses. Zusätzlich wird die Einspeisung von Strom aus Biogasanlagen vergütet. Mikrogasturbinen und Brennstoffzellen stellen eine mögliche zukünftige Alternative dar. Ihre Marktreife, Verfügbarkeit und ihr Preis werden über eine positive Bewertung in Zukunft entscheiden. Die stoffliche Nutzung lässt sich nur mit zusätzlichen Investitionen und Betriebskosten realisieren.Offen ist dabei die Frage, ob die Zusatzinvestitionen gepaart mit dem Wegfallen der EEG-Vergütung rentabel sind.

2.4.3.2 Entspannungsgas Umgebungsdruck

Das in der zweiten Entspannungsstufe aus der Fermentationsflüssigkeit entweichende Schwachgas besteht zum größten Teil aus Kohlenstoffdioxid und nur zu einem geringeren Anteil aus Methan. Aufgrund des niedrigen Methangehalts ist eine Verbrennung des Gases mit Luft unter Umständen nicht möglich. Der relativ



kleine Volumenstrom macht eine alleinige Verstromung dieses Gases unattraktiv. Eine naheliegende Lösung stellt die Verstromung des Schwachgases zusammen mit dem Hydrolysegas in einem Blockheizkraftwerk dar. Die Verdünnung durch das zusätzlich eingebrachte CO₂ spielt aufgrund des hohen Wasserstoffanteils im Hydrolysegas und dem im Verhältnis deutlich größeren Volumenstrom des Hydrolysegases (aus TP V: ca. 15-facher Volumenstrom) keine Rolle.

2.4.3.3 Entspannungsgas Zwischenentspannung

Wird eine zweistufige Entspannung angesetzt, gibt es einen weiteren Gasstrom aus der Zwischenentspannung. Das dort austretende Gasgemisch besteht aus Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf. Abhängig vom Druck in der Zwischenentspannung und im Methanogenesereaktor variieren die Zusammensetzung (laut Ergebnisse TP V bis zu 50 % Methan) und der Volumenstrom.

Diskutabel ist die Frage, ob eine Zwischenentspannung zur Rückführung in den Methanogenesereaktor nach erneutem Verdichten sinnvoll ist. Dieses Vorgehen wäre analog zu Aufbereitungsverfahren (Wäschen). Eine Rückführung verursacht Kosten beim Bau der Anlage (Flashkolonne und Verdichter) und erhöht durch den Verdichter auch den spezifischen Energiebedarf des hergestellten Biogases. Außerdem würde ein Verstromen des ohne Zwischenentspannung methanreicheren Schwachgases ebenfalls Erträge erwirtschaften. Der Methanverlust würde allerdings steigen und im Rohbiogas würde zusätzlich Methan fehlen (laut Berechnungen aus TP V: 2,5 - 4,7 % des produzierten Methans). Höhere Prozessdrücke erhöhen den Methanverlust zusätzlich. Daher wird aufgrund des momentanen Kenntnisstands eine Rückverdichtung und Zuführung in den Methanogenesereaktor favorisiert. In Tabelle 2-13 sind die vorgestellten Verwertungspfade nochmals zusammengestellt.



Verwertungspfad	Problematisch	Notwendiger Auf- wand	Vorteile	
HR-Gas stofflich				
Methanisierung biologisch	Unterstöchiometrische Zusammensetzung des HR-Gases, Entwick- lungsstand: Labor	H ₂ -Zugabe bzw. CO ₂ Abtrennung	Zusätzliche Methanprodukti- on	
Methanisierung katalytisch	Unterstöchiometrische Zusammensetzung des HR-Gases, Hochtempe- raturverfahren	H ₂ -Zugabe bzw. CO ₂ Abtrennung	Zusätzliche Methanprodukti- on	
Wasserstoff	CO ₂ Gehalt des HR- Gases	CO ₂ Abtrennung	Zusätzliches Produkt	
HR-Gas energetisch				
Verstromung in BHKW	η _{el} = 39 % Wärmeüberschuss im Sommer	-	Technisch einfach, ver- gleichsweise günstig	
Brennstoffzellen (PEM, SOFC, PAFC)	Teuer Entwicklungsstand: Pilot (SOFC, PAFC)	-	η _{el} = 40 - 60 %	
Entspannungsgas energetisch				
Verstromung in BHKW	Methangehalt 7 – 10 % Verbrennung nur mit zusätzlichem Aufwand	-	Verstromung mit HR-Gas möglich, zusätzliche Stromproduktion	

Tabelle 2-13:Mögliche Verwertungspfade für Hydrolyse- und Entspannungsgas
(Umgebungsdruck)

2.5 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Während des Projekts wurden Ergebnisse ähnlicher Forschung (Druckfermentation) an der Universität Wageningen in den Niederlanden bekannt. Deren Konzeption unterscheidet sich allerdings in einigen wesentlichen Punkten: Ihre Versuche wurden in einphasigen Batch-Reaktoren mit Essigsäure als Substrat durchgeführt. Während in diesem Projekt ein kontinuierlicher, zweiphasiger Ansatz mit praxistauglichen Substraten gewählt wurde. Zudem wurden im Rahmen des hier vorgestellten Projektes Hochlast-Druckmethanreaktoren entwickelt. Diese ermöglichen im Gegensatz zur Forschergruppe in den Niederlanden wesentlich höhere reaktorspezifische Methanerträge, was die Investitionskosten je Einheit produzierten Biomethans positiv beeinflusst.

Es wurde Kontakt zu den Forschern dieser Gruppe aufgenommen, um weitere Tätigkeiten zu koordinieren. Bisher ergänzen sich die Ansätze sehr gut, so dass nicht von einer Doppelung ausgegangen werden muss.

2.6 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Erfolgskontrolle

In diesem Projekt wurden folgende Fortschritte erzielt:

- die Entwicklung eines hochleistungs- Druckmethanreaktors inklusive der notwendigen Regel-, Steuerungs- und Automatisierungstechnik,
- die technische Durchführbarkeit der Druckfermentation wurde erfolgreich gezeigt
- Durch Erhöhung des Drucks auf 9 bar konnte der Methangehalt im Biogas auf etwa 75 Mol.-% gesteigert werden
- Durch Flüssigkeitszirkulation über einen Flashtank konnte der Methangehalt des Biogases dauerhaft über 85 Mol.-% gesteigert werden, wobei jedoch gleichzeitig etwa 20 % des Methans im Schwachgas emittiert werden
- Es wurde eine mathematische Modellbeschreibung, basierend auf Gaslöslichkeit, Phasengleichgewichten und Stoffbilanzen erstellt
- Die experimentellen Ergebnisse konnten durch die Modellierung wiedergegeben werden
- durch den Versuch zur Gaslöslichkeit und die Modellierung wurden Möglichkeiten zur weiteren Optimierung des gesamten Prozess der Druckfermentation aufgezeigt,
- durch die In-Situ-Zudosierung eines Eisenhydroxidpräparates konnte eine Grobentschwefelung im Biogasproduktionsprozess auch unter Druck erreicht werden

 es wurden die bei der Druckfermetation entstehenden Schwachgase in Bezug auf Art und Menge bestimmt sowie mögliche Verwertungspfade evaluiert

Es wurde am 29.03.2011 gemeinsam von LAB und DVGW-EBI eine Patentanmeldung beim DPMA eingereicht. Die Patentanmeldung umfasst dabei bisher lediglich die Grundidee des Verfahrens, wie sie bereits vor Projektbeginn vorlag. Spezifische Erkenntnisse, die im Rahmen des Projektes gewonnen werden, sollten dazu genutzt werden, durch weitere Anmeldungen, den Patenschutz zu erweitern.

Im Teilprojekt I wurde ein innovativer Hochleistungsmethanreaktor entwickelt. Das zweiphasige Fermentationsverfahren bietet eine Reihe von verfahrenstechnischen Vorteilen, die die Wirtschaftlichkeit der Biogaserzeugung und Einspeisung positiv beeinflussen. Einerseits könnte die Aufbereitungsanlage deutlich kleiner gebaut werden, andererseits führen die erhöhten Methangehalte im Rohgas zu einer Minimierung des Reinigungsaufwands und damit zur Verringerung der Betriebskosten. Weiterhin entfällt die Verdichtung des Rohgases bzw. des aufbereiteten Gases, was sowohl den Investitionsaufwand als auch die Betriebskosten deutlich senkt. Dies wird in TP V noch eingehender betrachtet.

Die hier gewonnen Daten und Erkenntnisse wurden zur wissenschaftlichen Weiterverwertung dem Gesamt-Projekt des B2G zur Verfügung gestellt. Speziell in TP V und TP VIII wurden die Daten des Projekts von Projektpartnern weiter verwendet. Darüber hinaus zeigt diese Studie die Möglichkeit einer Weiterentwicklung des Prozess, beispielsweise hin zu höheren Prozessdrücken. Direkte Erzeugung eines einspeisefähigen Gases (L- oder H-Gasnetz) scheint vom momentanen Kenntnistand aus möglich. Die Daten in dieser Arbeit könnten als Referenz für die entsprechende Untersuchung verwendet werden.

Ergebnisse dieses Projektes wurden in referierten wissenschaftlichen Zeitschriften und in Vorträgen auf Tagungen publiziert. Siehe dazu Kapitel 7. Auch in die Lehre an der Universität Hohenheim fanden die Ergebnisse Eingang. Die Entwicklung der zweistufigen Druckfermentation wird derzeit in einem BMBF geförderten Folgeprojekt (AG-HiPreFer 03EK3526B) weiter vorangetrieben.

2.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

Wonneberger, A.-M.; Graf, F.; Bajohr, S.; Lemmer, A.; Reimert, R.: Process development of two-phase pressure fermentation - Influence of gas solubilities. In: FnBB e.V. (Hrsg.): Proceedings of the International Congress Progress in Biogas 2011, Stuttgart, 2011, S. 176 - 183, ISBN:978-3-940706-02-7

Wonneberger, A.-M.; Chen, Y.; Zielonka, S.; Lemmer, A.; Graf, F.; Kolb, T.; Reimert, R.: Two-stage pressure fermentation – optimising biogas production for injection into a natural gas grid. European Biomass Conference and Exhibition 2011, Berlin, 2011

Lemmer, A.; Zielonka, S.; Chen,Y.; Wonneberger, A.-M.; Graf, F.; Oechsner, H.: Zweiphasige Druckfermentation – Neue Verfahren der Biogasproduktion zur Einspeisung in Erdgasnetze. KTBL Schrift 488, Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven, FNR/KTBL-Kongress, Göttingen, September 2011, S. 145 - 155

Chen, Y.; Wonneberger, A.-M.; Zielonka, S.; Lemmer, A.; Graf, F.: Poster "Zweiphasige Druckfermentation", 2.Öffentliches Symposium des "BCN", Potsdam, 29.Oktober 2012

Chen, Y.; Wonneberger, A.-M.; Zielonka, S.; Lemmer, A.; Graf, F.: Poster und Posterpräsentation "Zweiphasige Druckfermentation", 7. Fachtagung Biogas 2013 Energieträger der Zukunft, Nürtingen, 12-13 Juni 2013

Wonneberger, A.-M.; Graf, F.; Lemmer, A.; Reimert, R.: Two-stage pressurized anaerobic digestion – an invention to foster biogas injection into a natural gas grid. International Gas Union Research Conference 2011, Seoul, 2011

Geplant:

A.-M. Wonneberger, F. Graf, A. Lemmer, Y.Chen, R. Reimert: Modelling and perspectives of two-stage pressurized fermentation, European Biomass Conference and Exhibition 2014

Veröffentlichungen

- Chen Y, Rößler B, Zielonka S, Lemmer A, Wonneberger A-M, Jungbluth T. The pressure effects on two-phase anaerobic digestion. *Applied Energy*. 2014;116: 409-15.
- Chen Y, Rößler B, Zielonka S, Wonneberger A-M, Lemmer A. Effects of Organic Loading Rate on the Performance of a Pressurized Anaerobic Filter in Two-Phase Anaerobic Digestion. *Energies.* 2014;7: 736-50.
- Lemmer A, Chen Y, Zielonka S, Wonneberger A-M, Zweistufige Druckfermentation, *DVGW, Energie/Wasser-Praxis* 2014; 1: 52-54
- Wonneberger, A.-M.; Graf, F.; Lemmer, A.; Reimert, R.: Zweistufige
 Druckfermentation Ein innovatives, optimiertes Verfahren für die
 Erzeugung von Biogas zur Netzeinspeisung, GWF Gas/Erdgas 152 (2011) 6,
 S. 370 377
- Wonneberger, A.-M.; Graf, F.; Lemmer, A.; Reimert, R.: Zweistufige Druckfermentation – Entwicklung eines neuen Verfahrens für die Erzeugung von Biogas zur Netzeinspeisung, Energiewirtschaftliche Tagesfragen 62 (2012) 1/2, S. 73-75
- Wonneberger, A.-M.; Ortloff, F.; Götz, M.; Bajohr, S.; Graf, F.; Kolb T.: Neue Entwicklungen bei der Biogaserzeugung, -aufbereitung und –einspeisung, Kapitel 14 in: Biogas - Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung, DIV Deutscher Industrieverlag, München, 2013

Artikel in Vorbereitung:

Yuling Chen, Anna-Maria, Wonneberger, Simon Zielonka^a, Frank Graf, Rainer Reimert, Andreas Lemmer: The effect of liquid circulation on two-phase pressurized anaerobic digestion

2.8 Literaturverzeichnis

- [TPI-1] Weiland, P., Stand der Technik bei der Trockenfermentation Aktuelle Entwicklungen und weiterer F+E-Bedarf. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. FNR: 2006.
- [TPI-2] Wellinger, A., Biogas-Handbuch: Grundlagen Planung Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. Wirz: 1991.
- [TPI-3] Oechsner, H & M. Struschka: Getreide- und Heuverbrennung in kleinen Anlagen – Verfahrenstechnische Anforderungen bei der Verbrennung von Halmgütern. Vortrag auf der Tagung "Wärme von Acker und Grünland – mit Stroh, Heu & Co heiz" der Akademie Ländlicher Raum Baden-Württemberg in Sonnenbühl am 07.12.2007

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPI-4] Kusch, S.; Oechsner, H.; Jungbluth, T., Ausgewählte Ergebnisse zur Vergärung von Feststoffen in berieselten Boxenfermentern mit Batch-Betrieb. Gülzower Fachgespräche 2006, 24, 59-79.
- [TPI-5] Busch, G. und M. Sieber: Zweistufiges Fest-Flüssig-Biogasverfahren mit offener Hydrolyse – ein neues technologisches Konzept für die Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen und bioverfügbaren Abfällen. Forum der Forschung 19, Jahrgang 2007, 10, 63-68.
- [TPI-6] Zielonka, S., Lemmer, A., Oechsner, H. und T. Jungbluth: Zweiphasige Vergärung nachwachsender Rohstoffe – Einsatz des Bioleaching-Verfahrens zur Verwertung von Grassilage. Landtechnik 63, 2008, 4, H12772, Darmstadt.
- [TPI-7] Fang, J.; Zhang, L.; Bazylinski, D. A., Deep-sea piezosphere and piezophiles: geomicrobiology and biogeochemistry. Trends in Microbiology 2010, 18, (9), 413-422.
- [TPI-8] Aertsen, A.; Meersman, F.; Hendrickx, M. E. G.; Vogel, R. F.; Michiels, C. W., Biotechnology under high pressure: applications and implications. Trends in Biotechnology 2009, 27, (7), 434-441.
- [TPI-9] Abe, F.; Horikoshi, K., The biotechnological potential of piezophiles. Trends in Biotechnology 2001, 19, (3), 102-108.
- [TPI-10] Chen, Y.; Rößler, B.; Zielonka, S.; Lemmer, A.; Wonneberger, A.-M.; Jungbluth, T. The pressure effects on two-phase anaerobic digestion. Appl. Energy 2014, 116, 409–415.
- [TPI-11] Carroll, J. J.; Mather, A. E., The system carbon dioxide-water and the Krichevsky-Kasarnovsky equation. Journal of Solution Chemistry 1992, 21, (7), 607-62.
- [TPI-12] Carroll, J. J.; Slupsky, J. D.; Mather, A. E., The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1991, 20, (6), 1201-1209.
- [TPI-13] Graf, F.; Bajohr, S., Biogas Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung. Oldenbourg Industrieverlag: München, 2011.
- [TPI-14] Lebuhn, M.; Liu, F.; Heuwinkel, H.; Gronauer, A., Biogas production from mono-digestion of maize silage-long-term process stability and requirements. Water Science and Technology 2008, 58, (5), 1645-1651.
- [TPI-15] C.P.Leslie Grady, J.; Daigger, G. T.; Lim, H. C., Biological Wastewater Treatment: Principles and Practice. 2 ed.; Marcel Dekker New York, 1999; p 1076.
- [TPI-16] Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, J.; Meng, L., Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. Biomass and Bioenergy 2009, 33, (5), 848-853.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPI-17] Vavilin, V. A.; Vasiliev, V. B.; Rytov, S. V., Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. Bioresource Technology 1995, 52, (1), 25-32.
- [TPI-18] Chen, Y.; Cheng, J. J.; Creamer, K. S., Inhibition of anaerobic digetion process: A review. Bioresource Technology 2008, 99, (10), 4044-4064.
- [TPI-19] Rittmann, B. E.; McCarty, P. L., Environmental biotechnology: principles and applications. McGraw-Hill: 2001.
- [TPI-20] Gunaseelan, V. N., Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. Biomass and Bioenergy 1997, 13, (1-2), 83-114.
- [TPI-21] Amon, T.; Amon, B.; Kryvoruchko, V.; Zollitsch, W.; Mayer, K.; Gruber, L., Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. Agriculture, Ecosystems & amp; Environment 2007, 118, (1–4), 173-182.
- [TPI-22] Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R. J., Low-pressure solubility of gases in liquid water. Chemical Reviews 1977, 77, (2), 219-262.
- [TPI-23] Friedmann, H.; Märkl, H., Der Einfluß von erhöhtem hydrostatischen Druck auf die Biogasproduktion. Wasser Abwasser 1993, 134, (12), 689-698.
- [TPI-24] Hayes, T. D.; Isaacson, H. R.; Pfeffer, J. T.; Liu, Y. M., In situ methane enrichment in anaerobic digestion. Biotechnology and Bioengineering 1990, 35, (1), 73-86.
- [TPI-25] Wonneberger, A.-M; Graf. F.; Bajohr, S.; Lemmer, A.; Reimert, R., Process development of two-phase pressure fermentation - Influence of gas solubilities. International Congress on Progress in Biogas, March 30, 2011-April 01, 2011, Stuttgart, Germany, Part 1 2011, 176-182.
- [TPI-26] Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M., Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. AIChE Journal 1978, 24, (6), 966-976.
- [TPI-27] Chen, Y.; Rößler, B.; Zielonka, S.; Wonneberger, A.-M., Lemmer, A.: Effects of Organic Loading Rate on the Performance of a Pressurized Anaerobic Filter in Two-Phase Anaerobic Digestion. Energies. 2014;7:736-50.
- [TPI-28] De Beer, D.; Huisman, J.W.; van den Heuvel, J.C.; Ottengraf, S.P.P. The effect of pH profiles in methanogenic aggregates on the kinetics of acetate conversion. Water Res. 1992, 26, 1329–1336.
- [TPI-29] Vroom, J.M.; de Grauw, K.J.; Gerritsen, H.C.; Bradshaw, D.J.; Marsh, P.D.; Watson, G.K.; Birmingham, J.J.; Allison, C. Depth penetration and detection of pH gradients in biofilms by



two- photon excitation microscopy. Appl. Environ. Microbiol. 1999, 65, 3502–3511.

- [TPI-30] Deublein, D.; Steinhauser, A. 2008. Biogas from Waste and Renewable Resources. Wiley.
- [TPI-31] Razo-Flores, E.; Iniestra-González, M.; Field, J.A.; Olguin-Lora, P.; Puig-Grajales, L-: 2003. Biodegradation of mixtures of phenolic compounds in an upward-flow anaerobic sludge blanket reactor. Journal of Environmental Engineering, 129(11), 999-1006.
- [TPI-32] Kariznovi, M.; Nourozieh, H.; Abedi, J.: Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in 1-butanol and saturated liquid densities and viscosities. In: The Journal of Chemical Thermodynamics, (2013), Nr. 67, S. 0, 227-233.
- [TPI-33] Lim, J.S.; Yoon, C.H.; Yoo, K.: High-pressure vapor-liquid equilibrium measurement for the binary mixtures of carbon dioxide+n-butanol. In: Korean Journal of Chemical Engineering, (2009), Nr. 26, S. 6, 1754-1758.
- [TPI-34] Schumpfe, A.; Quicker, G.; Deckwer, W.: Gas Solubilities in Microbial Culture Media. In: Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, (1982), Nr. 24.
- [TPI-35] Jäkel, D.: Der Schwefel muss raus. DLZ-Agrarmagazin. 2007, 90-96
- [TPI-36] Polster; Brummak: Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in Landwirtschaftlichen Biogasanlagen. 2006, Dresden: Sächsiches Staatsministrerium für Umwelt und Landwirtschaft.
- [TPI-37] n.n: Biogas energized by LANXESS, innovative iron oxide for desulfurizing biogas

Bayoxde® E 16: http://bayferrox.com/uploads/tx_lxsmatrix/Brochure_Biogas_en_2 012_02.pdf, abgerufen am 08.März 2014.

- [TPI-38] Preißler, D.; Lemmer, A.: Monovergärung von Grüngut-Teilprojekt Einfluss von Schwefel auf den Gärprozess und Eignung verschiedener Eisensalze zur Schwefelwasserstoffreduktion im Biogas, 2011, Universität Hohenheim
- [TPI-39] Hayes, T. D.; Isaacson, H. R.: In Situ Methane Enrichment in Anaerobic Digestion. In: Biotechnology and Bioengineering 35 (1990), S. 73{86
- [TPI-40] Jewell, W.J.: Patent, US 2007/0224669 A1. 2007
- [TPI-41] Friedmann, H.: Die mikrobielle Methang arung unter erhöhtem Druck, Fortschrittsbericht VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr.336. VDI Verlag, 1993
- [TPI-42] Sivan, O. ; Schag, D. P. ; Murray, R. W.: Rates of methanogenesis and methanotrophy in deep-sea sediments. Geobiology (2007) 5, S. 141 – 151

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPI-43] Lindeboom, R.E.F.; Fermoso, F.G.; Weijma, J.; Zagt, K.; Lier, J.B. van: Autogenerative high pressure digestion: anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system. Water Science and Technology 64(3) (2011), S. 647-653
- [TPI-44] Lindeboom, R.E.F.; Weijma, J.; Lier, J. B.: High-Calori_c Biogas Production by Selective CO₂ Retention at Autogenerated Biogas Pressures up to 20 Bar. Environ. Sci. Technol. 46 (2012), S. 1895-1902
- [TPI-45] Bernhardt, G. ; Disteche, A. ; Jaenicke, R. ; Koch, B. ; Liidemann, H. D. ; Stetter, K. O.: E_ect of carbon dioxide and hydrostatic pressure on the pH of culture media and the growth of methanogens at elevated temperature. Applied Microbiology and Biotechnology 28 (1988), S. 176 181
- [TPI-46] Vavilin, V. A. ; Vasiliev, V. B. ; Rytov, S. V.: Modelling of gas pressure rffects on anaerobic digestion. Bioresource Technology 52 (1995), S. 25-32
- [TPI-47] Henry, W.: Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 93 (1803), S. 29-42+274-276
- [TPI-48] Rettich, T. R. ; Hands, P. ; Battino, R. ; Wilhelm, E.: Solubility of Gases in Liquids. 13. High-Precision Determination of Henry's Constants for Methane and Ethane in Liquid Water at 275 to 328 K. Journal of Physical Chemistry 85 (1981), S. 3220-3237
- [TPI-49] Carroll, J.J.; Mather, A. E.: The System Carbon Dioxide-Water and the Krichevsky-Kasarnovsky Equation. Journal of Solution Chemistry 21(7) (1992), S. 607-621
- [TPI-50] Weisenberger, S. ; Schumpe, A.: Estimation of Gas Solubilities in Salt Solutions at Temperatures from 273 K to 363 K. AIChE Journal 42(1) (1996), S. 298-300
- [TPI-51] Peng, Ding-Yu ; Robinson, Donald B.: A New Two-Constant Equation of State. In: Industrial Engineering Chemistry Fundamentals 15(1) (1976), S. 59-64
- [TPI-52] Schaber, K.: Skriptum 7- Chemische Thermodynamik. Institut f
 ür Technische Thermodynamik und K
 ältetechnik (KIT), WS 2009/2010, S. S. 28-57
- [TPI-53] Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. VCH, Weinheim, 1996
- [TPI-54] Butler, J. N.: Ionic Equilibrium Solubility and pH Calculations. John Wiley & Sons, New York, 1998
- [TPI-55] Onsager, L.: Report on a revision of the conductivity theory. In: Trans. Faraday Soc. 23 (1927), S. 341-349

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPI-56] Pitzer, K.S.: Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. Journal of Physical Chemistry 77 (2) (1973), S. 268-277
- [TPI-57] Schumpe, A.; Quicker, G.; Deckwer, W.-D.: Gas solubilities in microbial culture media. In: Advances in Biochemical Engineering 24 (1982), S. 1-38
- [TPI-58] Edwards, T.J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M.: Vapor- Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of VolatileWeak Electrolytes. AIChE Journal 24 (1978), S. 966-976
- [TPI-59] Crovetto, R.: Evaluation of Solubility Data of the System CO₂-H₂0 from 273 K to the Critical Point of Water. In: J. Phys. Chem. Ref. Data 20(3) (1991), S. 575-589
- [TPI-60] Lide, D. R. (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89. Auage. Taylor & Francis, 2008
- [TPI-61] Rettich, T. R. ; Hands, P. ; Battino, R. ; Wilhelm, E.: Solubility of Gases in Liquids. 13. High-Precision Determination of Henry's Constants for Methane and Ethane in Liquid Water at 275 to 328 K. Journal of Physical Chemistry 85 (1981), S. 3220-3237
- [TPI-62] Carroll, J.J.; Mather, A. E.: The System Carbon Dioxide-Water and the Krichevsky-Kasarnovsky Equation. Journal of Solution Chemistry 21(7) (1992), S. 607-621
- [TPI-63] Herstellerinformation pH-Sensor AH-Sensor 300-K-2-7(PG), Dr. A. Kuntze, 2009. : Herstellerinformation pH-Sensor AH-Sensor 300-K-2-7(PG), Dr. A. Kuntze, 2009
- [TPI-64] DIN, NORM: DIN 19268: pH-Messung { pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit. Deutsches Institut für Normung, 2007
- [TPI-65] Alduchov, O. A.; Eskridge, R. E.: Improved Magnus form approximation of saturation vapor pressure. J. Appl. Meteor. 35 (1996), S. 601-609
- [TPI-66] Bockhorn, H.: Grundlagen der Hochtemperatur-Energieumwandlung Vorlesungsskript - KIT. Karlsruhe, 2012
- [TPI-67] Srinivasan, S.: Fuel cells: from fundamentals to applications. Springer, 2006
- [TPI-68] Eder, B. ; Schulz, H.: Biogas Praxis. Staufen bei Freiburg : Ökobuch Verlag, 2007
- [TPI-69] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Faustzahlen Biogas. http://biogas.fnr.de/daten-und-fakten/faustzahlen/, abgerufen April 2014
- [TPI-70] Bailey, J.E. u. a.: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, 2001

[TPI-71] Krassowski, J.: Power-to-Gas-Technologien als Baustein in einem regenerativen Energiesystem - Ansätze zur Systemintegration in der Altmark. Oberhausen, 2012

2.9 Symbolverzeichnis

Symbol oder	Bezeichnung	Einheit	
Abkürkung			
a _i	Aktivität	-	
CH ₄	Methan		
CO ₂	Kohlendioxid		
CO32-	Carbonat		
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	gO ₂ ·I ⁻¹	
CSTR	Volldurchmischter Reaktor	-	
FOS	Flüchtige organische Säure		
FI	In Flüssigphase		
Gas	In Gasphase		
H [*] _{CO2,Im}	Scheinbarer Henrykoeffizient	MPa	
H ₂	Wasserstoff		
H ₂ S	Schwefelwasserstoff		
HCO ₃ -	Bicarbonat		
H _{i,Im}	Henrykoeffizient	MPa	
HR	Hydrolysereaktor		
1	Gasspezies		
Lm	Lösungsmittel		
<i>m</i> _i	Massenbezogene Stoffmengenbeladung	mol/kg	

[**?**[]

Symbol oder Abkürkung	Bezeichnung	Einheit	
ГМ _i	Molmasse	kg/kmol	
<i>k</i> _i	Spezifische Gasproduktion	mol/kg	
Ks	Dissoziationskonstante	-	
М	Masse	kg	
MR	Methanogenesereaktor	-	
^m Φ	Massenstrom	kg/s	
N	Stoffmenge	mol	
NH ₃	Ammoniak		
$^{n}\boldsymbol{\phi}$	Stoffmengenstrom	mol/s	
Р	Druck	Ра	
рН	pH-Wert	-	
R	Kreislaufparameter	-	
R	Ideale Gaskonstante	J/(mol K)	
Т	Temperatur	К	
TAC	Carbonat-Pufferkapaität (total anorganic cabon)		
V	Volumen	m ³	
$V\Phi_{rec,MR}$	Tägliche rezirkulierte Flashmenge	Id ⁻¹	
$V\Phi_{_{MR,liq,in}}$	Tägliche Fütterungmenge	Id ⁻¹	
Vfa	Essigsäureäquivalente	mol/kg	
VΦ	Volumenstrom	m ³ /s	

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Symbol oder Abkürkung	Bezeichnung	Einheit
y i	Stoffmengenanteil	-
Ζ	Realgasfaktor	-
Zi	Ladungszahl	C/mol
γ+/-	Aktivitätskoeffizient für Ionen	-
Yo	Aktivitätskoeffizient für Nicht- Ionen	-
Р	Dichte	kg/m ³
Ψi	Stöchiometrisches Produktionsverhältnis	%

3 Teilprojekt II: Innovative Gärrestaufbereitung

Dr. Andreas Lemmer, Yuling Chen, Dr. Simon Zielonka,

3.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die bei der Fermentation übrig bleibenden Gärreste besitzen üblicherweise noch einen beträchtlichen Anteil des Brennwertes der eingesetzten Substrate und enthalten außerdem wichtige Nährstoffe, die als Dünger eingesetzt werden können. Da bei weiterer Intensivierung des Energiepflanzenanbaus (z. B. durch Mehrfruchtfolgen) und wachsenden Erzeugungsanlagengrößen das Ausbringen der unbehandelten Gärreste auf landwirtschaftliche Flächen sowohl ökologisch (Wasserschutz, Euthrophierung) als auch ökonomisch (ungenutzter Energiegehalt, Transportkosten) bedenklich ist, wurde in Teilprojekt II die Aufbereitung von Gärresten wissenschaftlich untersucht.

Die Aufgabe des Teilprojektes II "Innovative Gärrestaufbereitung" bestand 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 in diesem Teilprojekt Untersuchungen zum Mineralstoffgehalt verschiedener Gärreste sowie Filtrationsversuche zur Nährstoffabscheidung aus dem Druckmethanreaktor-Effluent durchgeführt. Das Teilprojekt II gliedert sich daher in die zwei Arbeitspakete "Faserabtrennung" und "Perkolatanreicherung".

Ziel bei der Faserabtrennung war es, das in TP I untersuchte Verfahren des Bioleachings derart zu optimieren, dass die Alkali-, Chlor- und Schwefelgehalte der Faserfraktion minimiert werden. Diese mineralstoffreduzierten Faserstoffe sind im Vergleich zu den mit Feststoffseparatoren abgetrennten Fraktionen der Gärreste wesentlich besser für eine nachfolgende thermische Nutzung geeignet. Zudem ist der Energiebedarf im Vergleich zu den mechanischen Trennverfahren deutlich geringer. Durch die nachfolgende thermische Nutzung der Faserfraktionen wird



die Energieausbeute aus der Biomasse im Vergleich zur ausschließlichen fermentativen Verwertung um mehr als 30 % gesteigert. Gleichzeitig wird der Zielsetzung des "zero-waste" Gedankens Rechnung getragen.

Im Anschluss an die Untersuchungen zur Faserabtrennungen wurden die mineralstoffreduzierten Fasern durch die Projektpartner vom Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart im TP III auf die physikalischen Eigenschaften der Fasern hin untersucht und deren Eignung für eine nachfolgende Verbrennung oder Vergasung weiter optimiert werden. Dazu wurden Untersuchungen zum verbrennungstechnischen Verhalten von biogenen Ersatzbrennstoffen (z. B. aufbereitete Gärreste) angestellt und daraus die Nutzungspotenziale und Anforderungen an technische Verbrennungssysteme abgeleitet. Dies wurde in Teilprojekt III untersucht und ist in Kapitel 4 beschrieben.

Die löslichen Mineralstoffe der Biomasse verbleiben in dem Perkolat, das zwischen der Bioleaching-Stufe und dem Methanreaktor ausgetauscht wird. Um eine Aufkonzentration der Mineralstoffe zu verhindern, muss das Überschussperkolat aus dem Prozess ausgeschleust werden. Dazu wurden in dem Arbeitspaket Perkolatanreicherung Versuche zur Filtration und zur Trocknung von Methanreaktoreffluent durchgeführt.

Mit den Filtrationsversuchen wurden die Möglichkeiten der Abscheidung von Mikroorganismen und Ionen aus dem Methanreaktoreffluent untersucht. Denn bevor die eigentliche Filtration von Nährstoffen stattfinden kann müssen Störstoffe und Mikroorganismen entfernt werden um auf der ionenselektiven Membran Fouling und eine Verstopfung der Poren zu vermeiden.

Anhand der Trocknung wurde die Möglichkeit der Aufkonzentration der Nährstoffe betrachtet, um die Möglichkeit der Verbesserung der Transportwürdigkeit des Düngers zu untersuchen.

3.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Die Entwicklung des Neubaus von Biogasanlagen, vor allem seit dem Jahr 2004, fand über das Bundesgebiet nicht gleichmäßig verteilt statt. Viele Landwirte



erkannten die Synergien zwischen Tierhaltung und Biogasproduktion, so dass besonders in den Regionen im Süden und Nordwesten Deutschlands, in denen intensive Viehhaltung betrieben wird, eine deutliche Zunahme an Biogasanlagen zu erkennen war. Diese Entwicklung führt auf der einen Seite zu hohem Konkurrenzdruck auf den landwirtschaftlichen Flächen, was vielerorts eine Steigerung der Pachtpreise zufolge hatte. Auf der anderen Seite entstehen Nährstoffüberschüsse, welche Standortnah nicht mehr verwertet werden können. Dabei kann es neben dem gewünschten Düngeeffekt auch zu einer ungewollten Beeinträchtigung der Grundwasserqualität kommen, die von der deutschen Wasserwirtschaft mit Sorge gesehen wird. Ein erster Maßnahmenkatalog wurde 2008 erstellt [TPII-1]. Besteht ein regionaler Überschuss an Gärresten, muss dieser in Gebiete mit Nährstoffbedarf transportiert werden. In den Gärresten, die als Nebenprodukt aus dem Fermentationsprozess hervorgehen, bleiben weitestgehend alle Nährstoffe erhalten, wodurch sie einen wertvollen Wirtschaftsdünger für den Pflanzenbau darstellen. Allerdings liegen die Nährstoffkonzentrationen bei einem Wasseranteil von 90 - 98 % nur sehr verdünnt vor, was einen Transport über weitere Strecken schnell unwirtschaftlich werden lässt [TPII-2].

Ebenso führen Ausbringverbote für organische Wirtschaftsdünger dazu, dass Anlagenbetreiber vergleichsweise große Lagerkapazitäten geringe für Nährstofffrachten zu Verfügung stellen müssen. Um die Nährstoffzufuhr gezielt an den Bedarf der Pflanze anzupassen, sind je nach Kultur oft nur kurze Zeiträume zur Ausbringung das Gärrückstandes geeignet, welche vor allem in das Frühjahr fallen. Es sind eine Lagerkapazität von mindestens sechs Monaten sowie die Reduzierung der Emission von Klimagasen, insbesondere Methan und Lachgas, vorgeschrieben. Um in diesen kurzen Zeiträumen einen effiziente Ausbringung der großen Mengen an Gärrest zu erreichen, werden oft große Maschinen zum Einsatz gebracht. Diese hinterlassen vor allem bei nicht idealer Witterung und schweren Böden Spuren in Form von Bodenverdichtungen auf dem Acker, was sich negativ auf Bestandsentwicklung und Ertrag der jeweiligen Kultur auswirken kann. Das mit der Ausbringung verbundene hohe Verkehrsaufkommen stellt nicht nur eine Belastung für Mensch und Umwelt dar, sondern verschlechtert auch die Klimabilanz für die jeweilige Biogasanlage.

Durch die Gärrestaufbereitung lässt sich die Verteilung der Nährstoffe flexibler und kostengünstiger gestalten und die noch im Feststoffanteil gebundene Energie nutzen. Die derzeitige Aufbereitung der Gärreste orientiert sich an der Gülleaufbereitung und besteht in der Regel aus der Feststoffabtrennung in Dekantern, in denen mithilfe von Zentrifugalkräften feste Bestandteile aus dem Gärrest abgetrennt werden, oder Pressschneckenseparatoren, in denen jedoch nur grobe Bestandteile separiert werden [TPII-3] [TPII-4] [TPII-5]. Diese Verfahren der Feststoffabtrennung erfordern einen hohen Energieaufwand. Bei solargestützten Trocknungsverfahren kommt es dagegen zu einem hohen Stickstoffverlust und die verbleibenden K- und CI-Gehalte machen die thermische Nutzung der Feststoffe problematisch. Meist werden die verbleibenden Feststoffe daher als Kompost auf die landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht. Sollen sie einer Verbrennungs-anlage zugeführt werden, kommen für die weitere Trocknung thermische Verfahren wie Bandtrockner, Trommeltrockner oder Schubwendetrockner (evtl. Wirbelschichttrockner, Heißdampftrockner) zum Einsatz [TPII-6].

Das Verfahren des Bioleachings stellt eine effiziente und kostengünstige Alternative dar, einen mineralstoffreduzierten Feststoffanteil zu separieren, wobei auch Alkali-, Chlor- und Schwefelverbindungen ausgewaschen werden. Dies erlaubt die thermische Nutzung, was vor dem Hintergrund der zunehmenden Verknappung geeigneter biogener Brennstoffe sowie aufgrund der Konkurrenz zwischen stofflicher und energetischer Nutzung immer mehr an Bedeutung gewinnt. Das Verfahren des Bioleachings stützt sich auf Ergebnisse von Oechsner und Struschka [TPII-7], in denen die Chlor- und Kaligehalte des Brennstoffes aus verregnetem Heu mit 0,06 % wesentlich geringer waren als aus nicht verregnetem Heu (0,24 %), da diese durch den Regen ausgewaschen wurden.

Die separierte Flüssigkeit kann dann einer weiteren Separation unterzogen werden, z. B. einer Membranfiltration. Während der Membranfiltration werden Suspensionen durch diffusionsaktive und mikroporöse Membranen getrennt. Generell wird bei der Membranfiltration unterschieden, mit welcher Porengröße filtriert wer-



den wird: Es wird zwischen Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration differenziert. Bei der Nanofiltration und Umkehrosmose entsteht die Trennwirkung durch einen Konzentrationsgradienten, während bei Ultra- und Mikrofiltration die Größe der Partikel die Ursache der Trennwirkung darstellt (Abbildung 3-1). Des Weiteren kann bei der Membranfiltration zwischen statischer (Dead-end-) und dynamischer (Crossflow-) Filtration als Strömungsführung unterschieden werden [TPII-8].



Abbildung 3-1: Übersicht über die ungefähre Arbeitsbreite verschiedener Trennverfahren in Bezug auf die Teilchengröße [TPII-9]

Bei der statischen Membranfiltration wird durch Druckdifferenz eine Suspension filtriert. Die Suspension strömt an die Oberseite (unreine oder Retentat Seite) und die Feststoffteilchen bleiben entweder auf der Oberfläche oder lagern sich im Filtermedium ab. Das Filtrat kann an der Unterseite (reinen oder Permeat Seite) abfließen. Die zu filtrierende Flüssigkeit fließt somit direkt auf die Membran zu ohne den Filterkuchen abzutragen oder tangential zur Membran zu strömen. Ein Feststoffgewinn wird meistens mit dieser Technik nicht angestrebt, da meist eine Fest-



stoffkonzentration von weniger als zehn Milligramm pro Liter, aber immer eine < 100 mg/l, anliegt. Wenn eine Suspension zu stark mit Feststoffen beladen ist, kann eine Vorbehandlung mit Anschwemmfiltern, Filterschichten, Tiefenfilterkerzen oder Zentrifugen sinnvoll sein. Eingesetzt wird die statische Membranfiltration üblicherweise zur Abscheidung von Feststoffpartikeln (Sicherheitsfiltration) oder zur Reduktion der Mikroorganismenanzahl (Sterilfiltration) in der Pharma-, Kosmetik- und Getränkeindustrie. Durch geeignete Materialien als Filtermedium kann eine gute Filtration sichergestellt werden. Materialien wie zum Beispiel Polyamide (Nylon), Polyethersulphon (PS), Polyethylen (PE), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Cellulosederivate werden dabei eingesetzt. 0,02 µm, 0,04 µm, 0,1 µm, 0,2 µm, 0,45 µm, 0,65 µm und 8 µm sind mögliche Grenzen für die Trennung bei Membranen [TPII-8]. Zur Entkeimung oder Sterilfiltration wird ein 0,2 µm-Filter, bei verformbaren Mikroorganismen ein 0,1 µm-Filter empfohlen [TPII-10].

Mit Hilfe der dynamischen Mikrofiltration mit Membranen (Crossflow) werden durch eine Art von Siebverfahren Partikel von einer Flüssigkeit getrennt, was auch mittels Ultrafiltration stattfinden kann. Dabei behindern die Poren der Membran zu große Teilchen am Durchfließen. Kleinere Teilchen durchqueren den Filter und werden mit der gereinigten Flüssigkeit abtransportiert. Am Filtermedium muss ein Druck anliegen, der größer als der Druck der Osmose ist, da auf der ungeklärten Seite des Filters eine gesättigtere Konzentration als auf der geklärten Seite vorliegt und somit ein Konzentrationsgradient entsteht. Durch den erhöhten Druck wird verhindert, dass gefilterte Flüssigkeit in die Suspension zurückfließt. Durch einen tangential zur Membran anliegenden Flüssigkeitsstrom wird die Möglichkeit verringert, dass sich eine blockierende Deckschicht durch aufgehaltene Makromoleküle oder Fällungen gebildet wird. Zusätzlich wird verhindert dass durch angelagerte Partikel die Trenngröße gesenkt wird. Techniken für die Querstromerzeugung sind Durchströmungsfilter (Membranfilter in einem Pumpkreislauf), Rotationsscherspaltfilter (Verwendung von Statoren und Rotoren) und Vibrationsscherspaltfilter. In Letzterem wird durch ein in Drehschwingungen versetztes Gehäuse mit Membran zur Filtration von Hefen und Bakterien benutzt [TPII-8]. Die Membranen zur Mikrofiltration können aus Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Nylon, Polyethylen und weiteren Stoffen bestehen. Diese Materialien können hydrophob



oder hydrophil sein. Eine hydrophile Eigenschaft eines Membranfilters verringert die Verstopfung der Poren durch Fouling bei Suspensionen. Im Gegensatz dazu sind hydrophobe Membranen anfälliger für Fouling, aber beständiger gegen Chemikalien und thermische Beeinflussung [TPII-11].

Nach der Separation der Feststoffe können die flüssigen Gärreste einer Filtration zugeführt werden, wobei kleine Partikel abgetrennt und angereichert werden [TPII-3] [TPII-4] [TPII-5]. Die verbleibende Flüssigkeit enthält dann nur noch gelöste Stoffe, v. a. Stickstoff und Kalium. Bei der anschließenden Umkehrosmose, in der eine wasserdurchlässige Membran alle anderen Inhaltsstoffe zurückhält und anreichert, entstehen Wasser in Trinkwasserqualität sowie ein Stickstoff-Kali-Konzentrat, das als Düngemittel eingesetzt werden kann [TPII-3] [TPII-4] [TPII-5]. Aus dem Inputmaterial Gärrest entstehen so neben einem festen Gärrest etwa 60 % Prozesswasser und 20 % Konzentrat [TPII-6]. Vor der Umkehrosmose kann eine Filtrat-Konditionierung durchgeführt werden, bei der Salze durch Säurezugabe in eine besser lösliche Form überführt werden. Dies vermindert die Gefahr, dass die Salze in der Umkehrosmose-Anlage ausfallen und diese verstopfen. Außerdem wird Ammonium-Stickstoff in eine besser abscheidbare Form überführt.

Der mineralstoffreiche flüssige Gärrest soll anschließend durch optimierte Filtrationsverfahren aufkonzentriert werden, wobei das separierte Wasser in die Biogasanlage zurückgeführt werden kann. Für die komplette Gärrestbehandlung, d. h. Lagerung, Aufbereitung und Ausbringung, werden je nach Verfahren spezifische Kosten von 7 - 14 €/m³ Gärrest veranschlagt. Diese Kosten halbieren sich in etwa, wenn die Erlöse aus dem KWK-Bonus (für die Wärmenutzung bei der Gärrestaufbereitung) und der Düngerwert mit einbezogen werden [TPII-12]. Der Mehrwert eines hochwertigen Mineraldüngers sowie der Energiegewinn durch die Verbrennung des Feststoffanteils verbessern zudem die ökonomische Bilanz der Reststoffentsorgung.

3.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden

3.3.1 Faserabtrennung

Zum Vergleich wurden zwei Gärreste dem TP III zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt. Diese Gärreste wurden bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Gärrest 1 war die per Pressschneckenseparator abgetrennte feste Gärrestfraktion einer konventionellen, einphasigen Biogasanlage (Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim). Diese wurde mit Schweine- und Rindergülle, sowie Mais-Gras- und Getreideganzpflanzensilage und Getreidekorn beschickt.

Der Gärrest 2 wurde der Versäuerungsstufe einer Labor-Forschungsbiogasanlage bestehend aus einem mit Grassilage gefütterten, absätzig betriebenen (batch) Leach-bed-Versäuerungsfermenter (Bioleaching, 55 °C, Verweilzeit >20 d) und einem Festbettmethanreaktor (37 °C) entnommen. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in Zielonka 2013 [TPII-14].

3.3.2 Untersuchung zur Filtration von Methanreaktoreffluent

3.3.2.1 Versuchsaufbau der Filtrationsversuche

Die Untersuchungen wurden in einer Filtrationsanlage durchgeführt. Die Filtrationsanlage bestand aus drei Polycarbonat Filtereinheiten der Firma SARTORIUS STEDIM BIOTECH GmbH (Abbildung 3-2). Ein Filterbehälter, ein Filtertisch und eine Filterunterstützung aus Polyproylen gehörten zu einer Filtereinheit. Das Fassungsvermögen pro Behälter betrug maximal 250 ml. Auf jeder Filtereinheit wurden zwei Spritzenvorsätze der Firma WHATMAN (Spartan 30, 0,2 µm Porengröße, regenerierte Cellulose), als Luftfilter, angebracht. Die drei Filtereinheiten waren auf ein Edelstahlgestell mit einem 3-Wege-Kugelventil geschraubt. Das Edelstahlgestell war über Polyvinylchlorid-Schläuche mit einem Auffangbehälter (1 I-Bürettenflasche) und einer Vakuumfalle in Reihe geschaltet. Die Vakuumpumpe der Firma HITACHI, Ltd. des Typs EFOUP wurde über einen Kunststoffschlauch und ein 3-Wege-Ventil der Vakuumfalle nachgeschaltet. Ebenfalls wurde das Digital-



Manometer "GDH 13 AN" der Firma GREISINGER ELECTRONIC GmbH durch Kunststoffschläuche über das oben genannte 3-Wege-Ventil verbunden.

Als Membranfilter kamen hydrophile Cellulosenitrat Membranfilter der Firma WHATMAN mit Porengrößen von 12 μ m (Typ 10400012), 5 μ m (Typ 7195-004), 1,0 μ m (Typ 7190-004), 0,45 μ m (Typ 7184-004) und 0,1 μ m (Typ 7181-004) zum Einsatz. Nach Angaben des Herstellers betrug der Durchmesser 47 mm und die Dicke der Membranen 105-140 μ m. Das Gewicht lag zwischen 3,6 und 5,5 mg cm⁻² und die Porosität zwischen 66 und 84 Prozent. Die Berstfestigkeit war größer als 13,79 kPa und die maximale Betriebstemperatur lag bei 80 °C.



Abbildung 3-2: R&I-Fließbild der Filtrieranlage mit drei Membranfiltern, einem Auffangbehälter für das Filtrat, einer Vakuumfalle, Manometer und Vakuumpumpe

3.3.2.2 Erfasste Parameter der Filtrationsversuche

Gewichtsbestimmung des Retentates

Es wurde das Trockengewicht der Membranen bei Ein- und Auswaage bestimmt. Das Gewicht der Auswaage (GW_2) in Gramm wurde vom Gewicht der Einwaage (GW_1) in Gramm subtrahiert. Das Ergebnis ist das Gewicht des Retentates (GW_3) in Gramm.

Bestimmung der Gesamtkeimzahl

Es wurde aus 50 ml Probenflaschen 1 ml Permeat mit einer sterilen Pipette entnommen und in 9 ml sterile 0.9 prozentiger Natriumchlorid-Lösung gegeben. Anschließend wurde das Gemisch homogenisiert und 1 ml Inhalt in ein weiteres Gefäß pipettiert. Dies setzte sich bis zu einer Verdünnungsstufe von 10⁻⁶ fort (Abbildung 3-3). Aus den jeweils letzten drei Verdünnungsstufen wurde 0,1 ml Lösung entnommen und mit einem Drigalski-Spatel auf zwei Trypton-Soja-Agar-Platten (OXOID Typ: 1262003) und auf zwei Blut-Agar-Platten (OXOID Typ: 1360444) gleichmäßig aufgetragen. Auf den Trypton-Soja-Agar-Platten wurden die aeroben Mikroorganismen ermittelt und auf den Blut-Agar-Platten die anaeroben Mikroorganismen. Diese Platten wurden nach einer Inkubationszeit von 48 h bei 37 °C ausgewertet. Bei der Auswertung wurden nur Platten berücksichtigt, auf denen zwischen 14 und 300 Kolonien gebildet wurden. Die Auswertung bestand darin, die Anzahl der Kolonien zu bestimmen. Der ausgezählte Wert wurde mit dem Verdünnungsgrad multipliziert, so dass der Wert die Ausgangskonzentration wiederspiegelt. Das Ergebnis wurde in KBE ml⁻¹ angegeben, wobei KBE für Koloniebildende Einheit steht. Dies beschreibt die Anzahl der lebensfähigen und vermehrungsfähigen Mikroorganismen pro Milliliter unter günstigen Verhältnissen. Die gesamte Bestimmung wurde durch geschultes Laborpersonal des Institutes für Tierhygiene der Universität Hohenheim durchgeführt.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Gesamtkeimzahlanalyse mittels Probenverdünnung mit einer Natriumchlorid-Lösung

Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs

Zur Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) wurde der Küvettentest LCK 014 (1.000-10.000 mg l⁻¹ Sauerstoff) und LCK 114 (150-1.000 mg l⁻¹ Sauerstoff) von DR. LANGE GmbH verwendet. Es wurden pro Filterstufe drei Küvettentests verwendet. Nach vorigem Homogensieren der Probe wurden jeweils für einen Test 0,5 ml Probenflüssigkeit mit einer Pipette entnommen und in den Küvettentest gegeben. Die Küvettentests wurden geschüttelt und in einen Hochtemperatur-Thermostat (HAT 200S von HACH LANGE) gestellt. Die Aufschlusszeit beträgt 15 min bei 148 °C, wobei der gesamte Prozess mit Aufheizung und Abkühlung 35 min beträgt. Anschließend wurden die Proben noch einmal geschüttelt und der CSB-Wert (mg l⁻¹) wurde im Sensor Array Photometer von DR. LANGE GmbH (LASA 20) gemessen.

Analyse der Makro- und Mikronährstoffe

Analysiert wurden der Makro- und Mikronährstoffgehalt aus einer Probe der Filterstufe 25 µm und 0,1 µm von der IS Forschungsgesellschaft mbH & Co KG in



Wahlstedt. Zur Ermittlung der Mikro- und Makronährstoffe wurde die induktive gekoppelte Plasma-optische-Emissionsspektroskopie genutzt. Die Proben wurden erst mit zehn Milliliter Salpetersäure und zwei Milliliter Wasserstoffperoxid versetzt. Danach wurden diese Gemische für 20 min erhitzt und anschließend 20 min gekocht. Daraufhin wurden die erkalteten Proben in ein 100 ml Messkolben mit destillierten Wasser gegeben. Die Konzentration der Elemente wurde mittels unterschiedlicher Wellenlängen in einem optischen Emissionsspektrometer (ICAP 6000 Series von THERMO SCIENTIFIC) bestimmt [TPII-13].

HPLC- und GC-Analysen

Bei der Kapillar-Gaschromatographie (GC) wurde zuerst ein Gramm Probenmaterial entnommen und in einen zehn Milliliter Erlenmeyerkolben eingewogen. Der bakterielle Abbau wurde durch ein Milliliter circa 17-prozentiger ortho-Phosphorsäure gestoppt. Durch Zugabe von einem Milliliter der nicht natürlich vorkommenden n-Methyl-Valeriansäure wurde ein interner Standard geschaffen um Fehler im Analyseverfahren auszuschließen. Die Probe wurde mit destilliertem Wasser auf zehn Milliliter aufgefüllt und durch Schütteln homogenisiert. Danach wurden zwei Milliliter der Lösung durch eine Ultrazentrifuge der Firma EPPENDORF (Typ:5415 D) 15 min bei ca. 13.200 Upm zentrifugiert. In das Probengefäß des GC wurde der Überstand der Probe überführt. Anschließend wurde dies in einen automatischen Probengeber des Gaschromatographen (Firma VARIAN, Typ: Cp-3800) gestellt. Analysiert wurde auf flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, n- & iso-Valeriansäure, n- & iso-Buttersäure und Capronsäure).

Bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurden zuerst fünf Milliliter der flüssigen Probe mit einem Milliliter 0,2 Normalität Schwefelsäure versetzt und bis zehn Milliliter mit zweifach destilliertem Wasser aufgefüllt. Danach wurde die Probe mit Hilfe einer Ultrazentrifuge zentrifugiert, darauffolgend wurde die Probe mit einem Spritzenvorsatz der Firma WHATMAN (Spartan 30, 0,2 µm Porengröße, regenerierte Cellulose) filtriert. Der automatische Probengeber des HPLC der Firma BISCHOFF wurde mit dem Filtrat, das luftundurchlässig verschlossen ist, bestückt. Es wurde die aufbereitete Probe auf flüchtige Fettsäuren (Essig-, DL-Milch-, Propion-, Ameisen- und n-Buttersäure), Zucker (Saccharose, Glucose und Fructose) und Alkohole (Ethanol und 1,2 Propandiol) untersucht.

3.3.2.3 Versuchsplanung der Filtration

Aus arbeitswirtschaftlichen Gründen wurde für die Bestimmung der CSB-Verteilung und die Keimzahlbestimmung je ein separater Filtrationsdurchgang durchgeführt. Im ersten und zweiten Filtrationsdurchgang wurde vergleichbares Methanreaktoreffluent verwendet, welches unter den gleichen Prozessbedingungen angefallen war. Es wurde die Methode der Dead-end-Filtration benutzt, um einen messbaren Filterkuchen zu erzeugen und um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erhalten (GASPER, 2000). Es konnte erst nach der 12 µm-Filtration mit der Retentatgewichtsbestimmung begonnen werden, da vorher zur Filtration keine Membranen, sondern Kerzenfilter benutzt wurden. Die CSB-Analyse wurde direkt nach jedem Durchgang im Labor durchgeführt. Es wurden mindestens drei Gewichtsbestimmungen und drei CSB-Analysen pro Stufe durchgeführt um verlässlichere Werte zu produzieren. Die Flüssigkeit für die HPLC- und GC-Analysen wurden aus derselben Probe wie in der CSB-Analyse genommen. Für die Makro- und Mikronährstoffanalyse wurde Filtrat nach der 25 µm und 0,1 µm Filterstufe zusammen in ein externes Labor geschickt. Grund für die Auswahl dieser Zeitpunkte für die beiden Nährstoffanalysen ist, dass ab der 12 µm Filterstufe Membranen zur Filtration benutzt wurden und somit die Reduktion durch diese beurteilt werden konnte. Nach der 0,1 µm Filterstufe wurde eine Probe für die beiden Nährstoffanalysen gezogen, um nachvollziehen zu können, wie viele Stoffe durch die letzte Stufe im Permeat zurückgeblieben waren.

Im zweiten Filtrationsdurchgang wurde auf das keimreduzierte Arbeiten Wert gelegt, deshalb fand die Gesamtkeimzahlanalyse getrennt von den Untersuchungen des ersten Durchgangs statt. Die Probenentnahme wurde wie bei der CSB-Wertbestimmung durchgeführt. Damit konnte nachvollzogen werden, in wieweit welche Stufe Mikroorganismen zurückhält.

	1. Filtrationsdurchgang					2. Filtrations- durchgang
Porengröße	Retentat- gewichts- bestimmung	CSB- Analyse	Makro- & Mikro- nährstoffanalyse	HPLC	GC	Gesamt- keimzahl- analyse
unbehandelt		•		•	•	•
25 µm		•	•	•	•	•
12 µm	•	•		•	•	•
5 µm	•	•		•	•	•
1 µm	•	•		•	•	•
0,45 µm	•	•		•	•	•
0,1 µm	•	•	•	•	•	•
• = Untersuchung durchgeführt						

Tabelle 3-1:Die durchgeführten Bestimmungen für jede Filtrationsstufe unterteilt
in zwei Filtrationsdurchgänge

3.3.2.4 Versuchsdurchführung

Zuerst wurde das unbehandelte Methanreaktoreffluent an der Probenstelle entnommen und mit einem 25 µm Kerzenfilter mit Edelstahlgewebe (WOLFTECHNIK, MS 00256124T) vorgefiltert. Danach wurden vier Membranen auf Uhrglasschalen bei 105 °C für eine halbe Stunde in den Trockenschrank gestellt. Pro Filtereinheit wurde eine Membran verwendet. Als Reserve wurde eine Membran zurückgehalten. Anschließend wurde das Trockengewicht mit Hilfe einer Laborwaage (SARTORIUS BP 210 S) bestimmt. Beim Transportieren oder Lagern wurden die trockenen Membranen in einem Exsikkator mit Kieselgel aufbewahrt. Das Kieselgel wurde vor Versuchsbeginn durch Trocknen im Trockenschrank regeneriert, dadurch wurde das Risiko einer Verunreinigung und einer Befeuchtung durch die Luft minimiert. Die Membranen wurden mit Hilfe einer Pinzette auf die Filtertische gelegt. Es wurde darauf geachtet, dass keine Verwerfungen beim Aufschrauben der Filterbehälter auf die Filtertische in den Membranen entstanden. Bei jeglicher Arbeit an den Filtereinheiten, Behältern oder Membranen wurden Nitril-Hand-



schuhe zum Schutz vor Verunreinigungen getragen. Die zu filtrierende Flüssigkeit wurde in drei zuvor gewogenen Plastikflaschen verteilt und das genaue Gewicht mittels einer Laborwaage bestimmt.

Filtriert wurde mit einem Unterdruck von circa - 964 mbar (ü). Nach einer Filterstufe, wenn die gesamte vorher eingefüllte Flüssigkeit durch die Membran permeiert ist, wurde die Filtereinheit wieder auseinandergeschraubt und die Membranen mittels einer Pinzette auf Uhrglasschalen gelegt. Diese wurden unmittelbar zur Trocknung in einen Trockenschrank gestellt (30 min bei 105 °C). Der Transport zum Trockenschrank erfolgte in Petrischalen, um die Proben vor Verschmutzung zu schützen. Das trockene Gewicht wurde wieder mittels Laborwaage bestimmt. Zuletzt wurden alle Anlagenteile, die mit Flüssigkeit in Kontakt kamen, mit warmem Wasser gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Im Filtrationsdurchgang wurde direkt nach der Entnahme der zu filtrierenden Flüssigkeit und dann jeweils nach jeder Filtrationsstufe eine 50 ml Probe gezogen. Die einzelnen Filtrationsstufen liefen mit derselben Flüssigkeit nacheinander ab und es wurden drei Filtereinheiten parallel benutzt. Vor jeder Probenahme wurde die Probe durch Schütteln und Schwenken homogenisiert. Aus diesen Proben wurden anschließend der CSB-Gehalt bestimmt und die HPLC- und GC-Analyse durchgeführt. Im selben Durchgang, aber nur nach der 25 µm und 1 µm Filterstufe, wurden Proben zur Makro- und Mikronährstoffanalyse genommen. Des Weiteren wurde mit der Gewichtsbestimmung des Retentates erst ab der 12 µm Porengröße begonnen, da vorher noch keine Membranen zur Filtration benutzt wurden. Die Lagerung der übrigen Flüssigkeit erfolgte im luftdicht verschlossenen Auffangbehälter in einer Kühlzelle bei 5 °C.

Sterile Filtration zur Gesamtkeimzahlanalyse

Der Versuchsablauf erfolgte analog zu dem der CSB-Filtration. Deshalb wird hier nur auf die Unterschiede eingegangen.

Zu Beginn des Versuches wurden sechs 50 ml Probeflaschen in einen Autoklav (GÖSSNER DT 620) bei 110 °C für drei Stunden autoklaviert. Danach wurden diese luftdicht verschlossen. Nach jedem Filtrationsdurchgang wurde jedes Teil des Versuches, welches mit zu filtrierender Flüssigkeit oder Filtrat in Kontakt kam, mit destilliertem Wasser vorgereinigt und anschließend im Autoklav bei 110 °C für drei Stunden autoklaviert. In einem Trockenschrank wurden die Membranen, die bei der Filtration benutzt wurden und die Uhrglasschalen bei 105 °C eine Stunde lang getrocknet. Die Proben wurden unmittelbar nach der Filtration zur Analyse in das Institut für Umwelt- und Tierhygiene sowie Tiermedizin mit Tierklinik an der Universität Hohenheim gebracht. Der Transport zwischen der Filtrationsanlage und dem Ort der Analyse geschah in einem staubdicht verschlossenen Kunststoffbehälter.

3.3.3 Wasserentzug

Zur Herstellung eines Nährstoffkonzentrats sollte dem Effluent Wasser entzogen werden. Da mechanische Verfahren aufgrund des hohen Anteils gelöster Stoffe nicht in Frage kamen, wurde die Trocknung ausgewählt. Zweck der Untersuchung war es, die Nährstoffverluste bei der Herstellung eines Konzentrats durch Verdunstung des Wassers zu quantifizieren.

In einem Vorversuch wurde die Trocknungsgeschwindigkeit bestimmt und damit die benötigte Einwaage und Trocknungsdauer festgelegt. Dazu wurden 1.974 g des Effluents 33 h lang bei 60 °C getrocknet und alle drei Stunden das Gewicht bestimmt.

Zur Bestimmung des Nährstoffverlustes wurde das Effluent auf seine Nährstoffgehalte hin untersucht (A0) und auf 6 Schälchen aufgeteilt (Tabelle 3-2) und bei 60 °C 33 Stunden lang getrocknet. Es wurde vor der Trocknung und dann in Intervallen von drei Stunden (nach 3, 6, 9, 12, 15 h) das Gewicht der Schälchen bestimmt und eines der Schälchen beprobt. Das beprobte Schälchen fiel danach, aufgrund der Beeinflussung durch die Probenahme aus dem Versuch heraus. Zur Probenahme dienten die Schälchen mit den Nummern A1 bis A5 (Einwaage 250 g). Das Schälchen A6 (Einwaage 1.000 g) diente als ungestörter Vergleich und wurde erst nach Beendung des Versuches beprobt.



Aluschale	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Einwaage	2250 g	250 g	1000 g				
Trocknungsdauer	0h	3h	6h	9h	12h	15h	33h

Tabelle 3-2: Versuchsplan zur Trocknung des Methanreaktoreffluents

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Faserabtrennung

Um Doppelungen zu vermeiden, finden sich die Ergebnisse der Untersuchungen zur Eignung der Bioleaching-Gärreste für die thermische Verwertung bei Teilprojekt III (Kapitel 4).

3.4.2 Effluentfiltration

Um die Ionen separieren zu können, ist eine vorhergehende Filtration der in der Flüssigkeit enthaltenen Störstoffe (meist organischer Natur und damit als CSB charakterisierbar) und der Mikroorganismen empfehlenswert, da dadurch Fouling und Verstopfung der eigentlichen, ionenselektiven Membran vermieden werden können. Zudem bietet dies den Vorteil, dass die aktive Biomasse in den Reaktor zurückgeführt werden kann. Dazu sollte in einem Versuch ermittelt werden, welche Porengröße benötigt wird, um den im Effluent des Druckmethanreaktors enthaltenen CSB bzw. die im Effluent enthaltenen Mikroorganismen abzufiltrieren.

3.4.2.1 Retentatgewicht

Zur Bestimmung der, durch die einzelnen Filtrationsstufen zurückgehaltenen Mengen an Feststoffen wurde das Retentatgewicht (in Milligramm pro Kilogramm Permeat) bestimmt. Dies wird im Folgenden in Prozent des Gesamtretentatgewichts (Summe des Retentates aller Filtrationsstufen) angegeben. Die in Abbildung 3-4 angegebenen 100 % entsprechen 533,3 mg kg⁻¹ Retentat. Die Porengröße 12 µm konnte 27,76 % zurückhalten, dies entspricht 148 mg kg⁻¹. 23,43 % wurde mit der 5 µm Porengröße herausgetrennt, welches einem Gewicht von 124,9 mg kg⁻¹ entspricht. Der größte Anteil von 30,77 % wurde in der Filtrationsstufe 1 µm separiert,



welches einem Retentatgewicht von 164,1 mg kg⁻¹ gleichkommt. Mit 13,47 %, welches 71,8 mg kg⁻¹ entspricht, wurde in der Filterstufe 0,45 μ m weniger zurückgehalten. In der Stufe 0,1 μ m wurde mit 4,58 % der kleinste Anteil an Retentat zurückgehalten (24,4 mg kg⁻¹ Retentat).



Abbildung 3-4: Das auf 1 kg Permeat bezogene Gewicht des Retentates in Prozent für die Filterstufen 12 μ m, 5 μ m, 1 μ m, 0,45 μ m und 0,1 μ m. 100 % entsprechen 533,3 mg kg⁻¹

3.4.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf

Im Gegensatz zum Retentatgewicht bezieht sich der chemische Sauerstoffbedarf auf den organischen Anteil der Verunreinigungen des Effluents und enthält auch gelöste Verbindungen. Im unbehandelten Methanreaktoreffluent lag der CSB-Wert bei 1.311 mg l⁻¹, dies stellt 100 % dar. Im Folgenden wird Bezug auf diesen Ausgangswert genommen. Auf 94 % fiel der CSB-Wert nach einer Filtration mit einer Membran mit 25 µm Porengröße. Somit reduzierte sich der CSB um 82 mg l⁻¹ auf 1.229 mg l⁻¹. Nach der 12 µm Filtration war der Wert auf 1.203 mg l⁻¹ gesunken, welches 92 % entspricht. Die 5 µm Filtration reduzierte den CSB auf 89 %

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

(1.163 mg Γ^1), dies ist eine Reduktion von 40 mg Γ^1 . Der größte Abfall fand nach der 1 µm Filtration statt (Abbildung 3-5). Es wurden hierbei 341 mg Γ^1 separiert. Somit fiel der CSB-Wert auf 822 mg Γ^1 , dies entspricht 63 % des unbehandelten Effluents. 72 mg Γ^1 wurden nach der Porengröße 0,45 µm separiert, so dass 57 % (750 mg Γ^1) des ursprünglichen CSB-Werts vorlagen. Nach 0,1 µm Porengröße wurde ein CSB von 771 mg Γ^1 (59 %) erreicht, dies ist ein Anstieg von 21 mg Γ^1 entspricht. In der statistischen Untersuchung wurde festgestellt, dass der CSB in der unbehandelten Flüssigkeit signifikant höher war als die der Filterstufe 25 µm. Das Permeat aus der Porengröße wies von 25 µm zu 12 µm keine signifikanten Unterschiede im CSB auf. Ebenso verhielten sich die Unterschiede der Porengröße 12 µm zu 5 µm und 0,45 µm zu 0,1 µm. Der CSB der Flüssigkeit aus der Filterstufe 1 µm wies einen signifikanten Unterschied zu 5 µm und 0,45 µm auf.



Abbildung 3-5: Gemittelter CSB-Gehalt mit Standartabweichung und signifikanten Unterschiede (p < 0,05) des Methanreaktoreffluentes nach den jeweiligen Filterstufen
3.4.2.3 Nährstoffgehalte

Um die Auswirkungen der Filtration auf die Nährstoffgehalte zu untersuchen, wurden im Permeat nach der 25 µm-Filtration und nach der 0,1 µm-Filtration die Mikround Makronährstoffe bestimmt. Dies lässt Aussagen darüber zu, ob eine Trennung der Nährstoffe von den Verunreinigungen und den Mikroorganismen möglich ist.

Die untersuchten Makronährstoffe waren Phosphor, Kalium, Magnesium, Natrium, Calcium und Schwefel. Der Phosphorgehalt verringerte sich von 56,92 mg kg⁻¹ nach 25 µm Filterstufe auf 28,68 mg kg⁻¹ nach der 0,1 µm Filterstufe. Das ist ein Rückgang von 49,61 %. Kalium wies die höchsten Gehalte in der gesamten Analyse auf. Ein Abfall um 76,17 % trat bei Magnesium auf. Dort war der Wert bei 25 µm 29,55 mg kg⁻¹ und bei 0,1 µm 7,04 mg kg⁻¹. Bei Natrium, Kalzium und Schwefel konnte kein Einfluss der Filtration detektiert werden (Abbildung 3-6).



Abbildung 3-6: Makronährstoffgehalte (Phosphor (P), Kalium (K), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Calcium (Ca) und Schwefel (S)) des Permeats der 25 μm und 0,1 μm Filterstufen in mg kg⁻¹ der Frischmasse

Die Mikronährstoffgehalte der Versuchsflüssigkeit wurden ebenso für das Permeat der 25 μ m und 0,1 μ m Filterstufen untersucht. Deutliche Reduktionen konnten nur



mit 75,42 % nur bei Zink und Mangan (-92%) nachgewiesen werden (Abbildung 3-7). Bei 25 µm Filterstufe hat Eisen einen Gehalt von 2,36 mg kg⁻¹, dieser reduzierte sich bei 0,1 µm auf 2,09 mg kg⁻¹ (Abfall von 11,44 %). Bei Selen und Wolfram lagen die Werte unter 0,05 mg kg⁻¹. Keiner Veränderung unterlagen Nickel (0,1 mg kg⁻¹) und Cobalt (0,02 mg kg⁻¹). Molybdän konnte bei keiner der Filterstufen nachgewiesen werden.



Abbildung 3-7: Der Mikronährstoffgehalt an Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Zink (Zn), Eisen (Fe), Bor (Bor), Cobalt (Co), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Selen (Se), Aluminium (Al) und Wolfram (W) für das Permeat der 25 μm und 0,1 μm Filterstufen in mg kg⁻¹ der Frischmasse

3.4.2.4 Flüchtige Fettsäuren

Zur Bestimmung der Auswirkungen der Filtration auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren wurden HPLC- und GC-Analysen des Permeats durchgeführt. Die flüchtigen Fettsäuren können zur Erklärung des gelösten CSB dienen. Es konnten keine flüchtigen Fettsäuren, Zucker oder Alkohole durch eine HPLC-Analyse eindeutig nachgewiesen werden. Daher wurde nur auf die Ergebnisse der GC-Analysen zurückgegriffen.

Die Essigsäurekonzentration betrug in der unbehandelten Flüssigkeit 0,097 g kg⁻¹ (Abbildung 3-8). Nach der 25 µm Filterstufe stieg sie auf 0,102 g kg⁻¹ an. Nach

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

12 μm war die Konzentration bei 0,094 g kg⁻¹ (Reduzierung um 7,84 %) und fiel nach 5 μm auf 0,057 g kg⁻¹, was 58,76 % der unbehandelten Essigsäure-Konzentration entspricht. In den Filterstufen 1 μm, 0,45 μm und 0,1 μm wurde keine Essigsäure mehr nachgewiesen. Die Konzentration der Propionsäure belief sich in der unbehandelten Flüssigkeit auf 0,051 g kg⁻¹ und lag nach der 25 μm Filtration mit 0,053 g kg⁻¹ auf gleichem Niveau. Nach 12 μm Porengröße war die Konzentration auf 80,39 % der unbehandelten Propionsäure-Konzentration gefallen, dies entspricht 0,041 g kg⁻¹. In den weiteren Filterstufen wurde die Propionsäure nicht mehr nachgewiesen. Iso-Buttersäure, n-Buttersäure, iso-Valeriansäure, n-Valeriansäure, Capronsäure wurden im gesamten Filtrationsdurchlauf nicht nachgewiesen. Das Essigsäureäquivalent setzt sich aus den einzelnen Säuren mit jeweiligen Koeffizienten zusammen, deshalb verringert sich das Äquivalent mit der Konzentration von Essig- und Propionsäure.



Abbildung 3-8: Konzentration an flüchtigen Fettsäuren im Permeat für die einzelnen Filterstufen (HAC Äquivalent: Essigsäureäquivalent) in mg kg⁻¹

3.4.2.5 Gesamtkeimzahl

Um die Möglichkeiten der Filtration von Mikroorganismen zu untersuchen, wurden Gesamtkeimzahlbestimmungen zu dem Gehalt an aeroben und anaeroben Mikroorgansimen des Permeats durchgeführt.

In der unbehandelten Flüssigkeit wurden $1,04 \times 10^7$ aerobe und $7,85 \times 10^7$ anaerobe KBE ml⁻¹ nachgewiesen (Abbildung 3-9). Mit $9,76 \times 10^6$ aeroben und $8,4 \times 10^7$ anaeroben KBE ml⁻¹, nach dem 25 µm Filter, trat keine Veränderung bei den aeroben oder anaeroben Keimen auf. Nach 0,1 µm waren beide bestimmten KBE ml⁻¹- Werte am niedrigsten. Die Aeroben waren bei $1,49 \times 10^5$ KBE ml⁻¹ und die Anaeroben bei $1,15 \times 10^5$ KBE ml⁻¹. Im Vergleich zum Ausgangssubstrat betrug die Reduktion der aeroben Mikroorgansimen 98,6 % und die der anaeroben Mikroorganismen 99,9 % ($2,89 \times 10^7$ KBE ml⁻¹).



Abbildung 3-9: Die Anzahl der aeroben und anaeroben Kolonien der unbehandelten Flüssigkeit oder in der filtrierten Flüssigkeit nach den einzelnen Filterstufen

3.4.2.6 Diskussion

Durch die Gewichtsbestimmung des Retentats konnte gezeigt werden, dass die im Effluent enthaltenen Feststoffe mit den verwendeten Membranen zurückgehalten wurden. Dabei wurde mit der Membran mit einer Porengröße von einem Mikrometer der größte Anteil herausgetrennt. Das zeigte, dass der größte Anteil der Partikel in der Suspension kleiner als fünf und größer als ein Mikrometer war. Es wurden in den Filterstufen 12 µm, 5 µm und 1 µm in der Summe 82 % des Retentates zurückgehalten. 18 % des Retentates wurde im Bereich von 0,45 µm und 0,1 µm separiert, wobei mit 4,58 % in der 0,1 µm Filtergröße am wenigsten Retentat anfiel. Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass das verwendete Methanreaktoreffluent mit einer 25 µm Vorfiltration zum Großteil aus Partikeln besteht, die eine Größe von 25 µm bis 1 µm aufweisen. Dabei muss beachtet werden, dass bei der verwendeten statischen Oberflächenfiltration durch das separierte Retentat eine Schicht auf der Membran entstanden sein könnte, welche wie ein Kuchenfilter wirkte. Das heißt, dass nicht nur die Stoffe zurückgehalten wurden die tatsächlich größer als die jeweilige Porengröße sind, sondern eventuell auch kleinere Teilchen [TPII-9].

Der CSB von 1.311 mg l⁻¹ im unbehandelten Methanreaktoreffluent war als realistisch einzustufen, und deckte sich mit den üblicherweise im Methanreaktoreffluent enthaltenen CSB-Konzentrationen. Durch die statische Filtration wurden Stoffe, die durch den CSB-Küvettentest erfassbar waren, deutlich reduziert. So wurde durch den 25 µm Kerzenfilter und alle Membranen der unbehandelte CSB-Wert um 41% reduziert, wobei die Filterstufe 1 µm den größten Anteil an oxidierbaren Stoffen separierte. Durch reines betrachten der Abbildung 3-5 könnten zwei CSB-Niveaus erkannt werden. Es wurden aber auch statistische Unterschiede zwischen weiteren Porengrößen festgestellt. Besonders auffällig war, dass der CSB-Wert der unbehandelten Flüssigkeit sich signifikant vom CSB-Wert der 25 µm Filterstufe unterschied. Des Weitern fiel auf, dass der CSB-Wert nach der 1 µm Filterstufe sich signifikant von dem der 5 µm und dem der 0,45 µm Stufe unterschied.

In der GC Analyse wurden nur Essig- und Propionsäure in relativ geringen Mengen und in der HPLC keine Stoffe eindeutig nachgewiesen, dies spricht für einen guten Abbaugrad der Säuren, Zucker und Alkohole in der zweiphasigen Anlage [TPII-19]. Auffällig in den Analyseergebnissen des GC war, dass sich die Konzentration an Essigsäure nach der 5 µm Filtration halbierte und die Propionsäure nicht mehr nachzuweisen war. Des Weiteren war bedeutsam, dass nach der 0,1 µm Filtration auch die Essigsäure nicht mehr nachgewiesen wurde. Bei den beiden Fettsäuren, Essig- und Propionsäure, wurde angenommen, dass sie die Filter durchqueren können, da die Moleküle der Säuren einen ungefähren Durchmesser von 0,001 µm aufweisen [TPII-20]. Wie in Priyananda und Chen [TPII-20] beschrieben, können Fettsäuren von Proteinen gebunden werden. Proteine wiederrum sind Bestandteile des Biofilms, welcher mit der Filtration separiert werden kann [TPII-21]. Dadurch könnte die Reduktion der Fettsäuren durch die Separation des Biofilms erklärt werden.

Nach der Filtration waren bei den Gehalten von Kalium, Natrium, Schwefel, Kupfer, Nickel, Bor, Cobalt, Aluminium und Wolfram keine Veränderungen zu beobachten. Dies entsprach den Erwartungen, denn ihre Ionenradien sind um 4 bis 5 Zehnerpotenzen kleiner als die kleinste verwendete Porengröße [TPII-15] und konnten somit die Filter passieren. Auffällig war die Reduktion von Phosphor, Magnesium, Calcium, Zink, Eisen und Mangan in den Filterstufen 25 µm bis 1 µm, denn diese besitzen ähnlich kleine Ionenradien [TPII-15]. Ein kleiner Teil der Phosphor-Reduktion war durch die Separation der Mikroorganismen begründet. Denn etwa 3 % der Trockensubstanz eines Bakteriums besteht aus Phosphor [TPII-16]. Bei einer Mikroorganismenmasse von 10⁻¹² g [TPII-16] und einer Gesamtkeimanzahl (aerob und anaerob) von 8,89 10⁷ entspricht dies 0,0027 mg Phosphor. Schwefel hätte in diesem Fall ebenso reduziert werden müssen, weil dieses üblicherweise etwa ein Prozent der Trockenmasse ausmacht. Eine weitere Möglichkeit für die Reduktion der Ionen könnten mikrobielle gebildete Chelatkomplexe sein. Sie agieren wie Liganden und können Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Zink-Komplexe bilden. Beispiele für Chelatkomplexe sind Amine, Hydroxylgruppen, Polycaroxylate, Phenole oder Thiole [TPII-18]. Diese Komplexe sind Teil des Biofilms und könnten dadurch separiert worden sein. In der Analyse war an den Konzentration von Kalium, Natrium, Schwefel, Kupfer, Bor und Aluminium aufgefallen, dass es einen minimalen Anstieg an deren Gehältern gab. Während der Filtration wurden keine zusätzlichen Flüssigkeiten der zu filtrierenden Flüssigkeit hinzugegeben. Da in der Literatur von keinem Anstieg der Gehälter während einer Filtration berichtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass dies auf die Genauigkeit des Analyseverfahrens zurückzuführen ist.

In der Analyse der Gesamtkeimzahl zeigt sich in Abbildung 3-9, dass die anaeroben Mikroorganismen erst nach einer Behandlung mit einer Porengröße von 0,1 µm effektiv zurückhalten wurden. Nach dem 0,45 µm Membranfilter waren noch etwa 2,9×10⁷ KBE ml⁻¹ im Permeat nachweisbar und erst nach der 0,1 µm Membranfiltration fällt der Wert auf 1,15×10⁵ KBE ml⁻¹. Diese Reduktion zeigt, dass anaerobe Mikroorganismen mit Membranfiltern zurückgehalten werden können. Das wird auch durch die in der Literatur beschriebenen Größenverteilungen der methanogenen Mikroorganismen von 0,1 µm bis 15 µm bestätigt [TPII-19]. In der aeroben Fraktion der Bakterien sieht man nach der 12 µm-Filterstufe eine ständige Reduktion der koloniebildenden Einheiten. Hier scheint die Größenverteilung der Mikroorgansimen gleichmäßiger zu sein und die Filterstufen 12, 5, 1 und 0,1 trennen jeweils eine Größensparte von aeroben Mikroorganismen ab. Das zeigt, dass trotz der anaeroben Verhältnisse eine vielfältige aerobe Bakteriengesellschaft in Methanreaktoren beherbergt ist. Auch dies lässt sich anhand der Literatur bestätigen, die als Größenverteilung der Mikroorganismen 1 bis 10 µm angibt [TPII-22].

Bei der Untersuchung von aeroben und anaeroben Mikroorganismen traten trotz eines 0,1 μ m Filters koloniebildende Einheiten in den Größenordnung von 10⁵ auf. Mit den verwendeten Filtern wurden ausgehend von dem Wert 10⁷ KBE ml⁻¹ 99 % der Mikroorganismenherausgefiltert (Endwert:10⁵ KBE ml⁻¹). Eine Untersuchung von Zhao [TPII-23] ergab vergleichbare Ergebnisse. In dieser Untersuchung konnte die Gesamtkeimzahl auf 6,7×10⁶ KBE ml⁻¹ reduziert werden. Ein Kritikpunkt dieser Arbeit war, dass die verwendeten Filtereinheiten keiner keimreduzierenden Behandlung unterzogen wurden [TPII-23]. Die Literatur beschreibt, dass eine Sterilfiltration mit Porengrößen von 0,2 bis 0,1 μ m ausreichend ist, um alle Mikroorganismen zu entfernen [TPII-10]. Dies konnte anhand der durchgeführten Filtration nicht bestätigt werden. Eine Möglichkeit wäre, dass Mikroorganismen, die kleiner



als 0,1 µm sind, im Methanreaktoreffluent auftraten. In der Literatur wird ein Extremfall für die unterste Grenze für Mikroorganismen beschrieben: Ein circa 400 Nanometer großes primitives symbiotisches Bakterium Namens *Nanoarchaeum equitans*, welches auf heißen Steinen (70 - 98 °C) im Norden Islands vorkommt [TPII-24]. Es könnte vermutet werden, dass es auch im Bereich der Aerobier und Anaerobier von Biogasanlagen Mikroorganismen gibt, die kleiner als 0,1 µm sind. Des Weiteren wird in der Literatur berichtet, dass Mikroorganismen, die unter Druck filtriert werden, durch eine Verformung der Oberfläche durch Poren eine Membran gelangen können, auch wenn die Porengrößen den Zelldurchmesser unterschreitet [TPII-25].

Generell lassen sich mit den verwendeten Membranen im Bereich der Mikrofiltration Mikroorganismen und Störstoffe herausfiltern. Ionen bleiben zum Großteil im Filtrat zurück. Um eine möglichst große Zahl an Mikroorganismen zurückzuhalten, wird daher die Porengröße 0,1 µm empfohlen. Das abgetrennte Retentat enthält Mikroorganismen und mikrobiell gebildete organische Substanzen mit ein kleinen mineralischen Anteil. Die Membranen wären somit eine geeignete Lösung zur Vorfiltration von Methanreaktoreffluent zur späteren Ionenseparation. Soll ein keimfreies Permeat erzeugt werden, muss eventuell eine Nanofiltration in Betracht gezogen werden. Hierzu sollten weitere Untersuchungen gemacht werden, um zu klären, welche Porengrößen im Bereich der Nanofiltration dafür am geeignetsten sind. Für weitere Untersuchungen sollte zudem der Einsatz einer dynamischen Filtration in Betracht gezogen werden, denn mit dieser Methode könnten auch Kolloide abgetrennt werden [TPII-8].

3.4.3 Wasserentzug

Wie in vorhergehenden Untersuchungen enthielt das Effluent des Methanreaktors nur sehr geringe Konzentrationen organischer und anorganischer Bestandteile, so dass der TS- Gehalt der Probe lediglich 0,46 % betrug. Das heißt, mehr als 99,5 % des Gärrestes des Methanreaktors war Wasser. Für einen ersten Vorversuch zum Wasserentzug wurden 1.974 g Rohgärrest bei 60 °C getrocknet. Eine Trocknung bei diesen niedrigen Temperaturen ermöglicht einen Wasserentzug



nahezu ohne den Verlust an organischer Masse, da die Siedepunkte vieler organischer Säuren nicht erreicht werden.

Abbildung 3-10 zeigt die nahezu lineare Gewichtsabnahme im Trocknungsverlauf des Gärrestes. Nach 33 Stunden Trocknung wog der Gärrest noch 144 g und enthielt 6,91 % TS. Das heißt, es wurde ca. 1.830 g bzw. ca. 93 % des Wassers der Probe durch den Trocknungsprozesses entfernt. Die sehr gleichmäßige Geschwindigkeit des Massenverlustes konnte dadurch erreicht werden, dass die Temperatur, die Oberfläche und die Luftgeschwindigkeit während des gesamten Trocknungsprozesses konstant blieben.

In einer zweiten Versuchsreihe sollte untersucht werden, wie sich die Konzentrationen der mineralischen Nährstoffe durch die Trocknung des Methanreaktoreffluentes verändern. Dazu wurde erneut eine Gärrestprobe des Methanreaktors entnommen. Der Verlauf des TS- und oTS-Gehaltes des Methanreaktoreffluentes sind in Tabelle Abbildung 3-10 dargestellt:



Abbildung 3-10: Verlauf des Flüssigkeitsgewichts beim Trocknen des Druckmethanreaktoreffluents bei 60 °C, Messwerte (blaue Punkte) und approximierte Geradengleichung

	TS(%)	oTS(%)
Rohgärrest	0,46	0,15
Nach 3 Stunden	0,51	0,17
Nach 6 Stunden	0,61	0,2
Nach 9 Stunden	0,81	0,27
Nach 12 Stunden	0,82	0,26
Nach 15 Stunden	1,12	0,32
Nach 18 Stunden	1,18	0,37
Nach 33 Stunden	2,64	0,7

Aufgrund einer ungünstigeren Geometrie der Trocknungsgefäße wurde nach der gleichen Trocknungszeit wie im ersten Versuchsdurchgang (33 h, 60 °C Trocknungstemperatur) lediglich ein Trockensubstanzgehalt von 2,64 % erreicht; d. h. dem Effluent des Methanreaktors wurden nur ca. 83 % des Wassers entzogen.

Obwohl der Trocknungsvorgang mit 60 °C bei einer niedrigen Temperatur ablief und der Trockensubstanzgehalt am Ende des Versuches nur 2,64 % betrug, gingen neben dem Wasser einige Nährstoffe während der Gärresttrocknung verloren.

Insbesondere Ammonium-Stickstoff (NH₄-N) verdampfte als Ammoniak nahezu vollständig. (Abbildung 3-11). Bereits unmittelbar nach dem Beginn der Trocknung setzte der NH₄-N Verlust ein. Dagegen hatte die Trocknung nur einen geringen Einfluss auf die übrigen Stickstoff-Verbindungen sowie auf die Kaliumverbindungen. In 33 Stunden betrug der Verlust an Kalium nur 0,15 g kg⁻¹ bei einer Ausgangskonzentration von 1,22 g kg⁻¹.



Abbildung 3-11: Nährstoffverluste bei Trocknen des Druckmethanreaktor-Effluents über einen Zeitraum von 33 Stunden (Temperatur: 60 °C)

Der Trocknungsprozess führte zu einer Aufkonzentration der Phosphor- und Kalium-haltigen Mineralstoffe im Vergleich zum Ausgangssubstrat. Bei den Phosphor Verbindungen fiel diese Aufkonzentration jedoch deutlich geringer aus als erwartet. Obwohl 83 % des Wassers entzogen wurden, stieg die Phosphor-Konzentration im Effluent nur um den Faktor 2,2 an (Abbildung 3-12). Die Konzentration der Kalium-Verbindungen erhöhte sich dagegen ca. um den Faktor 7, was einer nahezu verlustfreien Anreicherung entspricht. Aufgrund der hohen Ammonium-N Verluste konnte für die Gesamt-Stickstoffverbindungen durch die Trocknung keine Anreicherung erreicht werden. Die Endkonzentrationen lagen sogar ca. 30 % unterhalb der Ausgangskonzentrationen.



Abbildung 3-12: Verlauf der Nährstoffgehalte im Methanreaktoreffluent über den Trocknungszeitraum von 33 Stunden bei einer Temperatur von 60 °C

3.4.3.1 Diskussion

Die konstanten Trocknungsbedingungen und die damit verbundene konstante Gewichtsabnahme lassen eine Zuordnung der Nährstoffkonzentrationen zur Trocknungsdauer zu.

Der verhältnismäßig geringe Verlust an Kalium im Vergleich zu den Verlusten an Stickstoff kann durch das Abdampfen des gasförmigen NH₃ erklärt werden. Phosphor und Kalium verbleiben ionisch in der Flüssigkeit [TPII-26].

Prinzipiell kann durch den mit der Trocknung einhergehenden Wasserentzug aus dem Methanreaktoreffluent ein homogenes Nährstoffkonzentrat hergestellt werden. Bei der technischen Umsetzung eines solchen Verfahrens sollte der leicht flüchtige Ammoniak mit einer Schwefelsäurewäsche aus der Abluft der Trocknung herausgewaschen werden. Die in der Neutralisationsstufe gewonnene Ammoniumsulfatlösung kann vom Wasser getrennt und konzentriert werden. Das Ammoniumsulfat bildet einen Stickstoffdünger mit hohem Gehalt an Schwefel.

3.5 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Im Verlauf des Projektes sind keine Untersuchungen oder Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, welche die Durchführung des Vorhabens wesentlich beeinflusst hätten. Häufige Nachfragen aus der Praxis der Biogasproduktion belegen die hohe Relevanz der bearbeiteten Fragestellung.

3.6 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Erreichte Zieles des Projektes:

- Den Projektpartnern wurden verschiedene Qualitäten mineralstoffreduzierter Fasern bereitgestellt, um deren Eignung f
 ür eine nachfolgende Verbrennung oder Vergasung in TP III zu untersuchen.
- Ein Membranfiltrationssystem zur Partikelabtrennung und Mikrobenrückgewinnung wurde aufgebaut.
- Die Versuche zur Partikel- und Mikroorganismenabscheidung wurden durchgeführt.
- Die Herstellung eines Nährstoffkonzentrates aus dem Methanreaktoreffluent wurde untersucht.

Im Gegensatz zu einstufigen Biogasanlagen entstehen in zweistufigen Druckfermentationsanlagen unterschiedliche Gärreste: nicht abgebaute Faserverbindungen können dem Hydrolyse-Fermenter entnommen werden während das Methanreaktoreffluent eine mineralische Nährstofflösung ohne jegliche Faserverbindungen ist. Im Rahmen des Projektes wurden beide Gärreste untersucht.

Sofern sich in weiteren Untersuchungen der niedrige Mineralstoffgehalt im festen Gärrest der Hydrolysefermenter zweistufiger Fermentationsverfahren bestätigt, ist eine relative Vorzüglichkeit dieses Substrates als Brennstoff im Vergleich zum Gärrest "konventioneller" Biogasanlagen anzunehmen. Das weitere 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. Zusätzlich wird der Austrag an Dünger verringert, was sich positiv auf die Grundwasserqualität und auf die Minimierung von Transportkosten auswirken kann.

Bei der Aufbereitung des Methanreaktoreffluentes bieten aus verfahrenstechnischer Sicht eine Kombination aus Membranfiltration und ein anschließender Wasserentzug Vorteile. So können die im Gärrest enthaltenen Nährstoffe gezielt getrennt und im Ackerbau mit hoher Präzision zur Düngung eingesetzt werden. Beim Wasserentzug muss den Stickstoffverlusten jedoch eine besondere Beachtung geschenkt werden und das Ammonium der Gasphase muss durch eine Schwefelsäurewäsche stabilisiert werden. Eine Reduktion der anfallenden Gärrestmenge erleichtert das Arbeitsmanagement zu den Ausbringzeiten und spart Lagerkosten.

Der Feststoff-, 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. Die Daten dieses Projekts könnten als Referenz für die entsprechende Untersuchung verwendet werden.

Ergebnisse dieses Projektes wurden in referierten wissenschaftlichen Zeitschriften und in Vorträgen auf Tagungen publiziert (Kapitel 3.7). Auch in die Lehre an der Universität Hohenheim fanden die Ergebnisse Eingang.

3.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

Beitrag eingereicht bei "Progress in Biogas III", Stuttgart 2014

Veröffentlichungen

Zielonka S., Chen Y., Illi L., Lemmer A., Innovative Gärrestaufbereitung, *DVGW, Energie*/*Wasser-Praxis* (2014), 1: 54-56

3.8 Literaturverzeichnis

- [TPII-1] Kiefer, J; Ball, T.: Beurteilung der Erzeugung von Biomasse zur energetischen Nutzung aus Sicht des Gewässerschutzes. In: Energie&Wasser-Praxis 59 (2008) 6. S. 36-43
- [TPII-2] Maurer C.; Mueller J.: Kombination von Solarenergie und BHKW-Abwärme zur Trocknung von Biogas-Gärresten, Landtechnik (2009); 5, 336-338
- [TPII-3] Puchas, K.: Möglichkeiten der Gärrestbehandlung von Biogasanlagen "Technologie-Screening". Beilage zur "Bauherrenmappe BIOGAS" (06/2007), Hrsg.: LandesEnergieVerein Steiermark, Graz
- [TPII-4] Weiland, P.: Stand und Perspektive der Gülleaufbereitung, KTBL, Arbeitspapier 242, Umweltverträgliche Gülleaufbereitung und – verwertung, Darmstadt (1997), -ISBN 3-7843-1961-0,
- [TPII-5] Weiland, P.: Möglichkeiten der Nährstoffabtrennung aus Flüssigmist Technik und Wirtschaftlichkeit, KTBL 404, Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes, Darmstadt, (2002) ISBN 3-7843-2138-0,
- [TPII-6] Lootsma, A.; Rausen T.:: Aktuelle Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung von G\u00e4rresten. 20. Kasseler Abfallforum und Bioenergieforum, Bio- und Sekund\u00e4rrohstoffverwertung, Kassel, Witzenhausen (2008), S.559-576
- [TPII-7] Oechsner, H.; Struschka M.: Getreide- und Heuverbrennung in kleinen Anlagen – Verfahrenstechnische Anforderungen bei der Verbrennung von Halmgütern. Tagungsvortrag bei: "Wärme von Acker und Grünland – mit Stroh, Heu & Co heizen", Akademie Ländlicher Raum Baden-Württemberg, Sonnenbühl(07.12.2007)
- [TPII-8] Berndt, R.; Luckert, K. (Hrsg.): Verfahren und Systeme für die Membranfiltration: Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung. Essen: Vulkan-Verlag GmbH (2004). -ISBN 3-8027-2196-9.
- [TPII-9] Gasper, H.; Oechsle, D.; Pongratz, E. (Hrsg.): Filtrationsverfahren und -arten: Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration, 2. vollständig überarbeitete und stark erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (2000). -ISBN 3-527-29796-0.
- [TPII-10] Brendel-Thimmel, U.; Jaenchen, R.; Schlamp, F.: Sterilfiltration von Flüssigkeiten und Gasen. In: Chemie-Ingenieur-Technik (2006), Nr. 78, S. 11, 1655-1665.
- [TPII-11] Peters, T. A.: Luckert, K. (Hrsg.): Membranen und Module: Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung. Essen: Vulkan-Verlag GmbH (2004). -ISBN 3-8027-2196-9.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPII-12] KTBL: Faustzahlen Biogas. KTBL, Darmstadt (2007)
- [TPII-13] Vintiloiu, A.; Lemmer, A.; Oechsner, H.; Jungbluth, T.: Mineral substances and macronutrients in the anaerobic conversion of biomass: An impact evaluation; Engineering in Life Sciences (2012), Nr. 12, S. 3, 287-294.
- [TPII-14] Zielonka, S.: Untersuchungen zur zweiphasigen Vergärung von Grassilage. Dissertation Universität Hohenheim, Shaker, Aachen (2013), 154, -ISBN 978-3-8440-1819-6
- [TPII-15] Nightingale JR., E.R.: Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. In: Journal of Physical Chemistry (1959), Nr. 63, S. 9, 1381-1387.
- [TPII-16] Wessolowski, H.: Bakterien. In: Wasser-Wissen. http://www.wasserwissen.de/abwasserlexikon/b/bakterien.htm. (02.09.2013)
- [TPII-17] Fuchs, G.; Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie, 8., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag (2007). -ISBN 3-13-444608-1.
- [TPII-18] Barker, D. J.; Sruckey, D. C.: A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. Great Britain: Elsevier Science (1999).
- [TPII-19] Gerardi M. H. (Hrsg.): The microbiology of anaerobic digesters, Wastewater microbiology series. New Jersey: John Wiley & Sons (2003). -ISBN 0-471-20693-8.
- [TPII-20] Priyananda, P.; Chen, V.: Separation of residual fatty acids from aqueous solutions using an agitated solution of protein and membrane filtration. In: Separation and Purification Technology (2006), Nr. 48, S. 2, 113-120.
- [TPII-21] Rode, A.: Isolierung und Charakterisierung von bakteriellen extrazellulären polymeren Substanzen aus Biofilmen, Dissertation, (2004).
- [TPII-22] Singelton, P.: Einführung in die Bakteriologie, 2. Auflage. Wiesbaden: Quelle und Meyer Verlag (1995). -ISBN 3-8252-1817-1.
- [TPII-23] Zhao, X.: Methanogens Recovery and Inorganic Ions Separation in Two-phase Anaerobic Digestion by Membrane Filtration, Master Thesis, Universität Hohenheim, Stuttgart (2012).
- [TPII-24] Huber, H.; Hohn, M. J.; Rachel, R.; Fuchs, T.; Wimmer, V.C.; Stetter, K.O.: A new phylum of Archaea represented by a nanosized hyperthermophilic symbiont. In: Nature (2002), Nr. 417, S. 6884, 63-67.
- [TPII-25] Lebleu, N.; Roques, C.; Aimar, P.; Causserand, C.: Role of the cellwall structure in the retention of bacteria by microfiltration membranes. In: Journal of Membrane Science (2009), Nr. 326, S. 1, 178-185.
- [TPII-26] Nesmeianov, A, N.: Vapour pressure of the elements. Pion (1963)

3.9 Symbolverzeichnis

Bezeichnung	Symbol	Einheit
chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	gO ₂ ·I ⁻¹
Kapillar-Gaschromatographie	GC	
Essigsäureäquivalent	HAC	
Hochdruckflüssigkeitschromatographie	HPLC	
Kalium	к	
Koloniebildende Einheit	KBE	
Stickstoff	Ν	
Ammoniumstickstoff	NH4-N	
Phosphor	Р	

4 Teilprojekt III: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen

Daniel Schweitzer, Norman Poboss, Vladimir Stack,

Der gesamte Primärenergieverbrauch in Deutschland betrug 2012 ungefähr 3890 TWh [TPIII-1]. Davon wurden (je nach Quelle) zwischen 205 und 269 TWh aus Biomasse bereitgestellt [TPIII-1],[TPIII-2]. Dies entspricht einem Anteil von ca. 6 %. Über die Hälfte (55,6 %) davon wurde aus biogenen Festbrennstoffen gewonnen. 62 % der Biomasse wird für die Wärmebereitstellung verwendet, 21 % für die Stromproduktion und 17 % für die Kraftstoffproduktion [TPIII-1].

Der größte Teil der in Deutschland entstehenden Biomasse wird bereits stofflich oder energetisch genutzt. Da es politisch und ökologisch umstritten ist, weitere Biomasse für die Energieproduktion anzubauen, gilt es nach Restpotentialen zu suchen, die sich als Ersatzbrennstoff eignen. Ein solches Restpotential könnten Gärreste aus Biogasanlagen sein. Die installierte Leistung aller Biogasanlagen in Deutschland stieg von 1999 bis 2013 von ca. 100 MW auf über 3500 MW [TPIII-3]. Die dabei anfallenden Gärreste werden aktuell überwiegend als Dünger in der Landwirtschaft genutzt. Eine alternative Nutzungsmöglichkeit, insbesondere wenn die Ausbringung von Gärresten auf landwirtschaftlichen Flächen nicht möglich ist, kann die energetische Verwertung als Ersatzbrennstoff in Verbrennungsanlagen sein [TPIII-4].

Eine detaillierte Abschätzung der in Deutschland anfallenden Gärreste ist schwierig, allerdings wird bei einer Anlage mit einer elektrischen Leistung von 500 kW von einem jährlichen Anfall von 1.000 t_{TS} ausgegangen [TPIII-5]. Bei einer aktuellen elektrischen Leistung von 3500 MW würde dies einem Gärrestaufkommen von 7 Mio. t_{TS} pro Jahr entsprechen. Durch eine energetische Verwertung der Gärreste ließe sich die Energieausbeute aus der eingesetzten Pflanzenmasse signifikant steigern.

4.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen von Teilprojekt III soll das Nutzungspotential von Gärresten aus der Biogaserzeugung als Ersatzbrennstoff untersucht werden.

Generell wird der Verbrennungsablauf durch die Brennstoffparameter, Heizwert, flüchtige Bestandteile und Aschegehalt bestimmt. Beim Betrieb von Feuerungsanlagen mit Gärreststoffen liegen derzeit noch wenige Erfahrungen vor [TPIII-6]. Bisher wurden vor allem Untersuchungen bei den Verfeuerungen von Getreidereststoffen im Geltungsbereich der 1. BlmSchV (Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzverordnung) durchgeführt [TPIII-7], [TPIII-8]. Getreidereststoffe zeichnen sich analog zu Gärreststoffen durch einen hohen mineralischen Brennstoffanteil aus, dementsprechend kann mit den damit verbunden feuerungstechnischen Problemen gerechnet werden. Ein Problem ist die hohe Kalium- und Chlorkonzentration in der mineralischen Phase des Brennstoffs. Eine hohe Konzentration dieser Komponenten kann eine Verschmutzung und Korrosion der Wärmeübertrager sowie erhöhte Chloremissionen zur Folge haben,. Der hohe Aschegehalt hat neben der Heizwertminderung auch Umweltbelastung bei der Entsorgung der anfallender Verbrennungsrückstände zur Folge [TPIII-9], [TPIII-10]. Weiterhin verringern diese Komponenten den Ascheschmelzpunkt, was zu Verschlackungen im Brennstoffbett und damit speziell in der Wirbelschichtverbrennung zu Betriebsausfällen führen kann.

Für die Verbrennungsversuche sollten sowohl konventionelle Gärreste als auch Gärreste aus einer zweistufigen Fermentation verwendet werden. Zusätzlich zu den bereits in TP II charakterisierten Gärresten sollen die brenntechnischen Kenndaten und Zusammensetzungen weiterer alternativer Brennstoffe (z.B. Gärreste aus konventionellen Anlagen) bestimmt werden.

Als Feuerungsart wurde eine Wirbelschicht gewählt, da sich Wirbelschichtreaktoren durch sehr homogen und vergleichsweise niedrige Verbrennungstemperaturen auszeichnen, welche den Einsatz von schwierigen Brennstoffen erleichtert.



Durch Variation verschiedener Prozessbedingungen (Bettmaterial, Temperatur, Stöchiometrien etc.) können optimale Prozessbedingungen und der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf den Betrieb, den Ausbrand, die Abgaszusammensetzung und auf den Wirkungsgrad bestimmt werden. Komponenten wie Chlor, Schwefel und Alkalien, die bei der Verbrennung von biogenen Brennstoffen in die Gasphase gelangen, können erhebliche Betriebsstörungen verursachen bzw. die Anlagenlebenszeit stark verringern. Mithilfe von thermodynamischen Simulationen mit der Simulationssoftware FactSage[©] sollte das Verhalten dieser Komponenten während einer Verbrennung von Gärreststoffen in einer Wirbelschichtanlage berechnet und anschließend mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Ebenso soll der Einfluss von Prozessparameter bzw. Bettmaterial auf das Verhalten dieser kritischen Komponenten während der Verbrennung untersucht werden. Um mögliche Betriebsbeeinträchtigungen durch den Einsatz von Gärreststoffen zu vermeiden bzw. zu minimieren, wird die Möglichkeit der teilweisen Zumischung von Additiven in der Labor-Wirbelschicht untersucht.

In verschiedenen Publikationen konnte gezeigt werden, dass eine Zugabe von Cabasierten Materialen während der Verbrennung von mineralstoffreichen Biomassen zu einer Erhöhung des Ascheerweichungspunktes führt [TPIII-11],[TPIII-12]. Die energetische Nutzung von aufbereiteten Gärreststoffen durch Verbrennung in Wirbelschichtfeuerungsanlagen mit Ca-basiertem Bettmaterial kann somit eine vielversprechende Option sein, aufbereitete Gärreststoffe als Ersatzbrennstoff zu nutzen.

4.1.1 Planung und Ablauf des Teilprojekts III

Aufgrund der notwendigen Vorbereitungsmaßnahmen an der Wirbelschichtanlage und der notwendigen Brennstoffaufbereitung, verzögerten sich die Verbrennungsversuche um ca. 6 Monate. Die zusätzlich benötigte Bearbeitungszeit wurde durch die kostenneutrale Verlängerung kompensiert.



	AP III in TPIV: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen																																				
	Aufgaben		2010						2011									2012										2013									
		М	J	J	A S	S (D N	D	J	F	М	А	МJ	J	Α	S	0	ND	J	F	М	AI	ΝJ	J	Α	S	0	Ν	D J	I F	M	AN	ΛJ	J	A	S	0
A1	Vorbereitung Laborwirbelschicht				Λ	Λ	\mathbb{N}	1	ł	/			+	+				*		х																	
A2	Verbrennungsversuche										/	\square	Λ	V	\mathbb{V}	\langle	×										х										
A3	Experimentelle Untersuchungen Störkomponenten												Ŋ	V	\mathbb{V}	$\not\vdash$	A		┢								х	_	•	► x							
A3	Simulationsrechnungen																															x					

Tabelle 4-1:Zeitlicher Verlauf des Arbeitsplan des TPIII

4.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Bisher gibt es nur wenige Studien, die sich mit der Verbrennung von Gärresten beschäftigen. 2010 wurde von Kratzeisen et al. eine Studie über das Verbrennungsverhalten von Gärresten in einer Rostfeuerung durchgeführt [TPIII-6]. Dabei wurde ein gutes Verbrennungsverhalten beobachtet. Allerdings zeichnete sich die Asche der verwendeten Gärreste durch einen niedrigen Ascheschmelzpunkt aus. Eine Studie von Zeng et al bestätigt diese Ergebnisse [TPIII-13]. Bei der Verwendung von Gärresten als Brennstoff für Wirbelschichtfeuerungen muss daher besonders auf das Versinterungsverhalten geachtet werden. Untersuchungen über das Verbrennungsverhalten von anderen faserigen Brennstoffen wie z. B. Stroh zeigen, dass das Ascheschmelzverhalten ein kritischer Aspekt ist, der die Verwendbarkeit in Wirbelschichten maßgeblich beeinflusst [TPIII-8].

4.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden

Zur Bewertung von Gärresten als Ersatzbrennstoff wurden in verschiedenen Versuchskampagnen experimentelle Verbrennungsversuche an einer 20 kW_{th} Wirbelschichtversuchsanlage durchgeführt. Dabei wurden Eigenschaften wie Verbrennungsverhalten, Versinterungsverhalten und Emissionen untersucht.

4.3.1 Beschreibung der 20 kW_{th.} Wirbelschicht Versuchsanlage

Die 20 kW_{th} Wirbelschicht Versuchsanlage am IFK (Abbildung 4-1) besteht aus einem 3,5 m hohen Verbrennungsreaktor mit einem Innendurchmesser von 150 mm im Bereich der Brennkammer und einem Durchmesser von 200 mm im Bereich des Freeboard. Als Wirbelschichtregime wurde ein stationärer Fluidisie-



rungszustand gewählt. Die Brennstoffdosierung erfolgt über einen volumetrischen Dosierer (1). Die Entstaubung des Rauchgases erfolgt über zwei in Serie geschaltete Zyklone (4,5) und einen Kerzenfilter (6). Um Kondensation im Abgasstrang zu vermeiden, ist der gesamte Abgasstrang auf 500°C beheizt.



Abbildung 4-1: Schema der Versuchsanlage

Für die Gasmessung wurden kontinuierlichen nach dem Kerzenfilter die Gaskonzentrationen O₂, CO₂, CO, SO, SO₂ und NO_x gemessen. Als Messgeräte wurde ein Infrarot Photometer ABB El3020 [TPIII-14] sowie ein Chemilumineszenz NO_x Detektor EcoPhysics CLD822 CMhr [TPIII-15] verwendet. Zusätzlich kann HCI nasschemisch am Brennkammerende gemessen werden.

4.3.2 Brennstoffe

Als Brennstoff für die Versuche wurden 3 verschiedene Gärreste verwendet:

- Getrocknete Gärreste aus der Vergasungsanlage "Unterer Lindenhof" der Universität Hohenheim (UL, Gärrest 1 in Kapitel 3/TP II) [TPIII-16],[TPIII-17]
- Getrocknete Gärreste eines experimentellen Bioleaching-Vergärungsverfahrens (BL, Gärrest 2 in Kapitel 3/TP II)

 Getrocknete pelletierte G\u00e4rreste einer Vergasungsanlage aus Kupferzell (KU) [TPIII-18]

Die Zusammensetzung dieser Brennstoffe ist in der folgenden Tabelle aufgeführt:

		UL	BL	KU						
Besch	affenheit	faserige schlechte Flie niedrige \$	Konsistenz eßeigenschaften Schüttdichte	harte Extrudate gute Fließeigenschaften Hohe Schüttdichte						
Feuchte	Ma% _{roh}	7,6	4,4	17,2						
Asche	Ma% _{wf}	14,6	26,8	27,8						
С	Ma% _{waf}	50,9	55,7	52,9						
н	Ma% _{waf}	6,0	7,2	8,8						
0	Ma% _{waf}	41,1	32,5	31,7						
N	Ma% _{waf}	1,4	4,1	4,3						
S	Ma% _{waf}	0,0	0,0	0,9						
CI	Ma% _{waf}	0,5	0,4	1,4						
Al ₂ O ₃	Ma% _{Asche}	0,7	5,1	2,6						
CaO	Ma% _{Asche}	24,2	12,0	10,8						
Fe ₂ O ₃	Ma% _{Asche}	1,4	2,0	1,5						
K ₂ O	Ma% _{Asche}	7,9	10,6	20,4						
MgO	Ma% _{Asche}	9,2	2,2	4,3						
Na ₂ O	Ma% _{Asche}	0,8	0,8	2,0						
P ₂ O ₅	Ma% _{Asche}	20,7	5,8	10,8						
SO ₃	Ma% _{Asche}	3,1	0,4	2,9						
SiO ₂	Ma% _{Asche}	19,9	54,0	33,5						
TiO ₂	Ma% _{Asche}	n.v.	0,4	0,2						
Rest	Ma% _{Asche}	12,0	4,0	10,8						
LHV	MJ/kg	14,7	16,1	11,9						

Tabelle 4-2:Brennstoffzusammensetzung

Neben der Herkunft unterscheiden sich die Brennstoffe in der Aufbereitung: Während es sich bei den Gärresten "Unterer Lindenhof" und "Bioleaching" um getrocknetes Gut handelt, wurden die Gärreste aus Kupferzell zusätzlich pelletiert.



identisch

Die folgenden Fotos verdeutlichen die Beschaffenheit der Brennstoffe. Die Beschaffenheit der Brennstoffe "Unterer Lindenhof" und "Bioleaching" ist (nahezu)

Unterer Lindenhof (UL)

Kupferzell (KU)





Abbildung 4-2: Rohzustand der Brennstoffe

Diese unterschiedliche Aufbereitung führt zu erheblichen Unterschieden im Förderverhalten: Bei den unpelletierten Gärresten handelt es sich um ein faserigen Gut, welches sich durch eine sehr niedrige Schüttdichte und entsprechend schlechten Fließeigenschaften auszeichnet. Die schlechten Fließeigenschaften können zur Brückenbildung im Dosierstrang und den Brennstoffbehältern führen. Die niedrige Schüttdichte erfordert große Vorlagebehälter und hohe Fördervolumenströme. Bei den pelletierten Gärresten sind die Fördervolumen entsprechend geringer, was zu kleineren Fördereinrichtungen führt. Allerdings erfordert die Pelletierung von Gärresten eine Energie von ca. 0,15 kWh/kg was in etwa 4% des Heizwertes entspricht [TPIII-6].

4.4 Ergebnisse

Für die Einsetzbarkeit als Ersatzbrennstoff wurden verschiedene experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Fokus der Untersuchungen war die Untersuchung des Verbrennungsverhalten, der Emissionen und des Versinterungsverhalten.

Die zulässigen Emissionsgrenzwerte sind in Deutschland in mehreren Richtlinien geregelt. Die Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsanlagen mit einer thermi-

schen Leistung von >50 MW_{th} sind in der 13. BImSchV geregelt. Die Grenzwerte für Anlagen mit einer thermischen Leistung von <50 MW_{th} in der TA Luft [TPIII-19],[TPIII-20].

In der folgenden Tabelle sind die Grenzwerte für CO und NO_x Emissionen dargestellt. Da die Grenzwerte in den beiden Regularien für verschiedene Bezugssauerstoffkonzentrationen angegeben sind, wurden die Grenzwerte in der folgenden Tabelle auf eine Bezugssauerstoffkonzentration von 6 vol.- $\%_{i.N.}$ umgerechnet.

	13. E	BlmSchV §5(1	TA Luft	t 5.4.1.3				
thermische Leistung in MW _{th.}	50 - 100	100 - 300	> 300	<1	1-50			
NO _x in mg/m ³ _{i.N.,6% O2}	250	200	150	750	600			
CO in mg/m³ _{i.N.,6% O2}	250	250		375				

Tabelle 4-3:Emissionsgrenzwerte in Deutschland

Besonders die NO_x Grenzwerte unterscheiden sich zwischen den beiden Regularien deutlich: Für Kraftwerke mit einer Leistung von <50 MW_{th} sind die Grenzwerte mit 600 mg/m³_{i.N., 6% O2} mehr als doppelt so hoch wie für Kraftwerke mit einer thermischen Leistung von >50 MW_{th}.

4.4.1 Verbrennungsverhalten der Gärreste

Die UL Gärreste zeigten ein sehr gutes Verbrennungsverhalten. Bereits ab 750°C konnte eine stabile Verbrennung mit geringen CO Konzentrationen und geringem Kohlenstoffanteil in der Zyklonasche erreicht werden.

Exemplarisch ist der Verlauf eines Versuchspunktes in dem folgenden Diagramm dargestellt.



Abbildung 4-3: Zeitlicher Verlauf eines stationären Versuchspunktes

In diesem Zeitverlauf wird deutlich, dass die Verbrennungstemperatur aufgrund der elektrischen Beheizung der Versuchsanlage (hier 930°C) sehr konstant gehalten werden konnte. Bei der Dosierung mussten größere Schwankungen in Kauf genommen werden. Aufgrund der faserigen Konsistenz der UL-Gärreste schwankten die zugeführten Brennstoffströme zwischen 0,5 und 0,7 kg/h, was einer Luftzahl von 1,05 bis 1,2 entspricht. Problematisch war, dass die Fördermenge, aufgrund der abnehmenden Schütthöhe im Dosierer, kontinuierlich abnahm. Daher musste die Drehzahl des Dosierers während eines Versuches kontinuierlich angepasst werden, um eine möglichst gleichbleibende Dosierrate zu ermöglichen. Aufgrund der sehr geringen Schüttdichte der UL-Gärreste entsprach eine Befüllung des Vorlagebehälters lediglich dem Brennstoffbedarf für ca. eineinhalb Betriebsstunden. Danach musste die Feuerung unterbrochen werden, um den Dosierer nachzufüllen.

4.4.2 Stickoxidemissionen bei der Verbrennung von Gärresten

Bei einer Verbrennung können eine Vielzahl an Schadstoffen wie Chlorwasserstoffe oder Stickoxide entstehen. Stickoxide können bei Mensch und Tieren zu Schäden an den Atmungsorganen führen. Darüber hinaus sind sie Mitverursacher des sau-



ren Regens und der Smogbildung in Ballungsräumen [TPIII-21],[TPIII-22]. Daher ist der Ausstoß von Stickoxiden in verschiedenen Regularien geregelt (siehe Tabelle 4-3).Stickoxide entstehen durch komplexe Reduktions- und Oxidationsverbindungen von stickstoffhaltigen Verbindungen. Vereinfacht lassen sich Stickoxiden in drei Klassen unterteilen:

- Thermisches NO entsteht durch die Oxidation der Verbrennungsluft
- Promptes NO entsteht durch die Reduktion von Brennstoffradikalen
- Brennstoff NO entsteht durch die Oxidation des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes

In der folgenden Graphik sind die Entstehungswege vereinfacht dargestellt.



Abbildung 4-4: NO Bildungsmechanismen [TPIII-23]

Aufgrund der relativ niedrigen Verbrennungstemperatur in Wirbelschichten von 800 bis 950°C, entsteht der überwiegende Teil der Stickoxidverbindungen aus der Oxidation des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes (Brennstoff-NO) [TPIII-23].

Zur Untersuchung ob die Stickoxidgrenzwerte für die verschiedenen Brennstoffe eingehalten werden konnten, wurde die Luftzahl λ und die Verbrennungstemperatur variiert.

In der folgenden Abbildung sind die NO_x Emissionen in Abhängigkeit von der Luftzahl λ dargestellt. Als Brennstoff wurden die Gärreste der Anlage "Unterer Lindenhof" (UL-Gärreste) und als Bettmaterial Sand verwendet.



Es sind die Ergebnisse von mehreren Versuchstagen dargestellt, um die Reproduzierbarkeit der Versuche darzustellen. Die NO_x Emissionen wurden auf einen Restsauerstoffgehalt von 6 vol.-% umgerechnet, um einen Vergleich mit den Emissionsgrenzwerten zu ermöglichen.

In diesem Diagramm ist ersichtlich, dass die NO_x Emissionen mit zunehmender Luftzahl stark anstiegen. In diesem Versuch z.B. von 200 mg/m³_{i.N., 6%O2} bei einer Luftzahl von 1,1 auf ca. 1000 mg/m³_{i.N., 6%O2} bei einer Luftzahl von 2. Wenn man dies mit den Grenzwerten (siehe Tabelle 4-3) vergleicht, kann man sehen, dass die Grenzwerte für eine Feuerungsleistung von <50 MW_{th}. bei einer gut eingestellten Feuerung mit einer Luftzahl λ von <1,4 in den durchgeführten Versuchen eingehalten werden konnten. Die Grenzwerte für Kraftwerke mit einer thermischen Leistung von >50 MW_{th}. können ohne Sekundärmaßnahmen vermutlich nicht eingehalten werden.



Abbildung 4-5: NOx Emissionen bei UL Gärreste für 850°C



Neben der Luftzahl λ wurde zusätzlich die Verbrennungstemperatur variiert. In Abbildung 4-6 sind die Ergebnisse der Temperatur und Luftzahlvariation dargestellt. Zusätzlich wurden die Grenzwerte für Kraftwerke mit einer thermischen Leistung von <50 MW_{th} und >50 MW_{th} dargestellt. Als Brennstoff wurden die UL-Gärreste und als Bettmaterial Sand verwendet.

Auch bei diesen Versuchen ist erkennbar, dass die Emissionen für sämtliche durchgeführten Versuche mit zunehmender Luftzahl stark anstiegen.

Zusätzlich ist in dieser Kurvenschar erkennbar, dass die NO_x Emissionen mit zunehmender Temperatur nicht immer anstiegen. Bei den durchgeführten Versuchen zeigte sich ab einer Temperatur von ca. 900°C ein starker Abfall der NO_x Emissionen. Dieser Abfall wurde in mehreren Versuchskampagnen beobachtet.



Abbildung 4-6: NO_x Emissionen bei UL Gärreste

Dieses Phänomen lässt sich wie folgt erklären: Bei einer Wirbelschichtfeuerung entsteht der überwiegende Teil der Stickoxidemissionen durch die Reaktion des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes mit Sauerstoff (siehe Abbildung 4-4). Bei



der Verbrennung eines Brennstoffpartikels werden zuerst flüchtige Bestandteile (komplexe organische Komponenten wie Kohlenwasserstoffe, Terpene und Radikale wie NH₃, HCN) ausgetrieben und verbrannt. Erst danach verbrennt der verbleibende Koks. Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Großteil der NO_x Emissionen bei der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile entstehen [TPIII-24]. Je nach Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile kann die Umwandlung des darin enthaltenen Stickstoffes zu NO mit steigender Temperatur zu- oder abnehmen [TPIII-24],[TPIII-25].

Emissionsuntersuchungen der anderen Gärreste zeigten vergleichbare Ergebnisse. Die NO_x Emissionen bewegten sich bei allen drei untersuchten Brennstoffen in einem ähnlichen Bereich. Dies war überraschend, da sich die Stickstoffgehalte zwischen den drei Gärresten stark unterschieden haben (siehe Tabelle 4-2). Im folgenden Diagramm sind die Stickstoff Umwandlungsraten der verschiedenen Brennstoffe bei einer Temperatur von 850°C dargestellt:



Abbildung 4-7: Brennstoff-N Oxidation in NO_x in mol-%

In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass für die UL-Gärreste der Oxidationsgrad des im Brennstoff enthalten Stickstoffes deutlich höher war, als für die beiden anderen Brennstoffe: Bei den UL Gärresten oxidierten z.B. bei einer Luftzahl von 1,2 ca. 8 mol-% des Brennstoff Stickstoffes zu NO. Bei den beiden anderen Brennstoffen sind es nur ca. 3 mol-%.Der verbleibende Stickstoff wurde zu N₂ reduziert.

4.4.3 Versinterungsverhalten

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, können Gärreste zur Bildung von Agglomeraten neigen. Bei der Bildung von solchen Agglomeraten können z. B. die Alkalimineralien in der Asche mit dem Bettmaterial zu niederschmelzenden eutektischen Silikatverbindungen führen [TPIII-12]. Diese verschmelzen die Bettmaterialpartikel zu Agglomeraten, welche zu Schäden in der Brennkammer führen können und die Fluidisierung beeinträchtigen.

Bei den Verbrennungsversuchen der UL und UH Gärreste konnten keine Agglomerate selbst bei hohen Temperaturen von 950°C beobachtet werden. Ein ganz anderes Verhalten zeigte sich bei den pelletierten KU-Gärresten der Vergasungsanlage in Kupferzell. Bei der Verbrennung dieser Gärreste bildeten sich bereits bei Temperaturen von 850°C deutliche Verklumpungen die zu einer Defluidisierung führten. In diesem Prozess "verklebte" die erweichende Asche die Bettpartikel miteinander, was zu immer größer werdenden Klumpen führte. Im Prozess war dies an der Ausbildung eines Temperaturgradienten im Bett, einer Veränderung des Druckprofiles der Wirbelschicht sowie an ansteigenden CO-Konzentrationen im Abgas erkennbar.Bei Verbrennungsversuchen mit einer Temperatur von 850°C und den KU Gärresten als Brennstoff erfolgte diese Defluidisierung bereits nach einem Betrieb von wenigen Stunden. In den folgenden Abbildungen sind zur Verdeutlichung die entstehenden Verklumpungen dargestellt. Die linke Abbildung zeigt ein Endoskopbild der Anlage mit den entstandenen Verklumpungen. Es ist nachvollziehbar, dass sich diese Verklumpungen nicht fluidisieren lassen und den Betrieb stark gestört haben. Im rechten Bild ist einer der Klumpen abgebildet. Man kann gut erkennen, wie sich die Bettpartikel zu Sinterklumpen verklebten.





Abbildung 4-8: Versinterungen der KU Gärreste

Dieses sehr unterschiedliche Verhalten der beiden Brennstoffe war überraschend, da sich die Ascheschmelztemperaturen bei Analysen nach DIN CEN/TS15370 nicht signifikant unterschieden haben [TPIII-26].

	unterer Lindenhof (UL)	Druckvermentation (UH)	Kupferzell (KU)
Sinterbeginn	640°C	810°C	850°C
Erweichungstemperatur	1110°C	1180°C	1010°C
Halbkugeltemperatur	1180°C	1250°C	1190°C
Fließtemperatur	2296°C	1320°C	1200°C

Tabelle 4-4: Ascheschmelztemperaturen der Brennstoffe

Laut dieser Analyse beginnt die Sinterung der UL-Gärreste bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei den Kupferzell Pellets. Die experimentellen Ergebnisse zeigten allerdings, dass selbst bei Temperaturen von 950°C bei UL-Gärresten keine Bettversinterungen festgestellt werden konnten. Daraus kann geschlossen werden, dass aus der Ascheschmelzanalyse nach DIN CEN/TS 15370 nicht direkt auf das Schmelzverhalten in Wirbelschichten geschlossen werden kann.

In der Wirbelschicht kann das unterschiedliche Versinterungsverhalten durch den höheren Kalium- und Natriumgehalt der Kupferzell Gärreste erklärt werden (siehe



Tabelle 4-2). Diese Alkalimineralien können mit dem Bettmaterial zur Bildung von niederschmelzenden eutektischen Silikatverbindungen führen [TPIII-12]. Detaillierte Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten mit einer neuartigen Untersuchungsmethode wurden in TPIV (Kapitel 5) durchgeführt.

Um die Bildung von Agglomeraten bei der Verbrennung von KU-Pellets zu verringern, 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 [TPIII-12].

Der positive Effekt von Kalkstein auf das Versinterungsverhalten kann in den folgenden Abbildungen gesehen werden. Während bei einem Versuch mit einem reinen Sandbett massive Versinterungen auftraten, die zu einer Defluidisierung führten, nahmen die Versinterungen bei einem Kalkanteil von 25 Ma.-% stark ab. Bei einem Anteil von 50 Ma.-% traten nahezu keine Versinterungen auf.



Abbildung 4-9: Versinterungen der KU Gärreste bei verschiedenen Kalkgehalten im Bett

Durch diese Maßnahme konnten zwar die Bettversinterungen reduziert werden, allerdings stiegen dadurch die NO_x Emissionen an. Eine Erhöhung des Kalziumgehaltes auf 25 Ma.-% im Bett führt zu einer Verdoppelung der NO_x Emissionen und ein Kalziumgehalt von 50 Ma.-% zu einer Vervierfachung der NO_x Emissionen.

4.4.4 HCI Konzentrationen in der Brennkammer

Das im Brennstoff enthaltene Chlor kann bei der Verbrennung zu gasförmigen Verbindungen wie z.B. Chlorwasserstoffen reagieren. Diese Verbindungen sind aufgrund der stark korrodierenden Wirkung in der Brennkammer problematisch.

Um dieses Korrosionsrisiko abzuschätzen, wurden die HCI-Konzentrationen in der Brennkammer mittels eines nasschemischen Messverfahrens gemessen. Die Messung erfolgte in Anlehnung an DIN EN 1911 [TPIII-27]. Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau der Messapparatur.



Abbildung 4-10: Aufbau HCl Messung

Bei diesem nasschemischen HCI Messverfahren wird ein Gasstrom durch eine Filterhülse aus der Wirbelschicht abgesaugt. Durch diesen Filter werden ausgetragene Bett- und Aschepartikel zurückgehalten. Andere chlorhaltigen Verbindungen wie z. B. KCI und NaCI sind bei den vorliegenden Temperaturen und Partialdrücken in der Brennkammer gasförmig. Um zu verhindern dass diese chlorhaltigen Verbindungen das Messergebnis verfälschen, wird der Gasstrom abgekühlt. Dabei kondensieren diese Verbindungen und können von einem Planfilter zurückgehalten werden. Um zu verhindern, dass die Rauchgasfeuchte im Messstrang kondensiert und darin HCI löst, muss der Messstrang bis zu den Waschflaschen auf Temperaturen von >100°C beheizt werden.

Der zu messende Chlorwasserstoff löst sich in drei mit endmineralisiertem Wasser gefüllten Waschflaschen. Der abgesaugte Gasstrom wird nach einer Trocknung in



Silicagel mit einer Gasuhr gemessen. Die Stoffmenge des gelösten HCI in der Waschflüssigkeit wird im Labor bestimmt. Aus der gelösten Stoffmenge und dem abgesaugten Rauchgasvolumen lässt sich die HCI-Konzentration in der Brennkammer berechnen.

Im folgenden Diagramm sind die gemessenen HCI-Konzentrationen in der Brennkammer bei der Verbrennung von UL-Gärresten im Sandbett dargestellt.



Abbildung 4-11: HCl Konzentrationen in der Brennkammer bei der Verbrennung von UL Gärresten

In dieser Abbildung 4-11 sind die HCl Konzentrationen in der Brennkammer in Abhängigkeit von der Temperatur und der Luftzahl λ dargestellt. Es konnte eine Abnahme der HCl-Konzentrationen mit zunehmender Luftzahl beobachtet werden. Einen Einfluss der Temperatur konnte in diesen Versuchen nicht erkannt werden.

Bei den durchgeführten Versuchen nahmen die HCI-Konzentration in der Brennkammer von ca. 350 auf 250 ppmv durch eine Erhöhung der Luftzahl λ ab. Zum Vergleich: Die durchschnittlichen HCI Konzentrationen in Müllverbrennungsanlagen betragen 550 ppm [TPIII-28],[TPIII-29].



Die Reduktion der HCI Konzentrationen bei zunehmender Luftzahl war allerdings hauptsächlich auf den "Verdünnungseffekt" durch die zugeführte Verbrennungsluft zurückzuführen. Bei einer Umrechnung der HCI Konzentrationen auf einen einheitlichen Restsauerstoffgehalt von 6 vol.-% blieben die HCI-Konzentrationen über den gesamten Temperaturbereich und bei verschiedenen Luftzahlen relativ konstant bei ca. 200 ppmv.

Um diese Messwerte einordnen zu können, wurde der Umwandlungsgrad des im Brennstoff enthalten Chlors in HCl berechnet. Parallel dazu wurde mit dem thermodynamischen Berechnungsprogramm FactSage[©] die HCl Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht für den ausgewählten Brennstoff berechnet [TPIII-30]. In der folgenden Abbildung ist sowohl der gemessene Chlor Umwandlungsgrad, als auch der berechnete Umwandlungsgrad im thermodynamischen Gleichgewicht (durchgezogene Linien) dargestellt.



Abbildung 4-12: HCl Anteil des Brennstoff-Chlors in der Brennkammer

In den Experimenten wandelten sich ca. 50 mol-% des im Brennstoff gebundenen Chlors in HCl um. Die thermodynamischen Simulationen zeigten einen vergleichbaren Umwandlungsgrad im thermodynamischen Gleichgewicht. In den Berechnungen zeigte sich eine leichte Abnahme der HCl-Konzentrationen mit zuneh-


mender Luftzahl und Temperatur. Laut diesen Simulationen beträgt der Chlor Umwandlungsgrad z. B. bei einer Temperatur von 850°C ca. 55 mol-% und fällt mit zunehmender Temperatur auf ca. 45 mol-% bei 930°C ab. Diesen Abfall der HCI-Konzentrationen konnte mit den nasschemischen Messungen nicht experimentell überprüft werden, da der berechnete Abfall der HCI-Konzentrationen deutlich geringer als die Streuung der nasschemischen Messungen war.

Zusätzlich wurde mit den thermodynamischen Simulationen auch die Verteilung der verschiedenen Chlorverbindungen berechnet:



Abbildung 4-13: Berechnete Chlorverbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht

In dieser Abbildung 4-13 sind die berechneten Chlorverbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Diese Berechnungen zeigten, dass der überwiegende Teil des Brennstoff Chlors in Form von HCl oder KCl vorliegt. Der Anteil an KCl steigt mit zunehmender Temperatur von 36 auf 47 mol-% während der Anteil an HCl von 55 auf 44 mol-% sinkt.

4.4.5 Gasförmige Kaliumphasen

In der vorherigen Abbildung 4-13 wurden die berechneten Chlorverbindungen im chemischen Gleichgewicht dargestellt. In dieser Abbildung 4-13 ist ersichtlich,



dass ein Teil des im Brennstoff enthaltenen Chlors mit dem im Brennstoff enthalten Kalium zu Kaliumchlorid reagiert.

Der Anteil an gasförmigem Kalium in der Gasphase ist von großem Interesse. Bei dem vorliegenden Partialdruck kondensiert KCI bei ca. bei 700°C. Es liegt daher als gasförmige Phase vor. Sobald die Gastemperatur unter 700°C sinkt, kondensiert KCI. In einer kommerziellen Anlage würde dies an den Wärmeübertrager geschehen. Dadurch können sich Ablagerungen bilden, die den Wärmeübergang reduzieren und die Wärmeübertrager schädigen können [TPIII-31].

Zusätzlich ist Kalium ein begehrter Düngestoff [TPIII-32],[TPIII-33]. Wenn Kalium in mineralischen Phasen in der Asche zurückbleibt, besteht die Möglichkeit, die Asche als Ersatzdünger zu verwenden.

Es ist daher erstrebenswert, dass ein möglichst geringer Kaliumanteil in die gasförmige Phase übergeht. Zum einen um die Ablagerungsbildung zu reduzieren und zum andern um einen maximalen Kaliumanteil in der Asche zu binden.

Dafür soll zuerst in thermodynamischen Simulationen berechnet werden, in welchen Verbindungen und Aggregatszuständen das im Brennstoff enthalten Kalium vorliegt. Analog zu den Chlorfraktionen in Abbildung 4-13 soll dies mit dem thermodynamischen Simulationsprogramm FactSage[©] geschehen, um die Verteilung der verschiedenen Kaliumfraktionen im thermodynamischen Gleichgewicht zu berechnen.



Abbildung 4-14: Berechnete Kaliumverbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht

In dieser Abbildung 4-14 sind die verschiedenen Kaliumverbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Zusätzlich zu den Verbindungen wird hierbei auch zwischen den unterschiedlichen Aggregatszuständen unterschieden: KCI und (KCI)₂ liegen bei den vorliegenden Temperaturen als gasförmige Verbindungen vor. Diese gasförmigen Verbindungen enthalten ca. 20 mol-% des im Brennstoff enthalten Kalium. Der Rest liegt in verschiedenen mineralischen Feststoffphasen vor.

Diese simulierte Kaliumverteilung wurde experimentell überprüft. Gemessen wurden die gasförmigen Kalium Emissionen mit der in Kapitel 4.4.4 vorgestellten Messeinrichtung (Abbildung 4-10). Da die Kalium Verbindungen KCI und (KCI)₂ bei Reaktorbedingungen von 850-930°C gasförmig sind, konnten sie die Filterhülse passieren und kondensierten im Probennahmerohr. Die Kaliumverbindungen lagerten sich entweder an der Wand oder im Planfilter an. Die Kaliumverbindungen an der Sondenwand wurden mit entmineralisiertem Wasser gelöst und zusammen mit dem Filter im Labor analysiert.



Abbildung 4-15: gemessenes gasförmiges Kalium Fraktion

In dieser Abbildung ist das gemessene gasförmige Kalium im Verhältnis zum zugeführten Brennstoff-Kalium dargestellt. Zusätzlich sind auch hier die simulierten gasförmigen Kaliumanteile dargestellt. In den experimentellen Daten war eine deutliche Zunahme des gasförmigen Kaliums mit zunehmender Temperatur erkennbar: Während bei 850°C ca. 40 mol-% des zugeführten Kaliums in die Gasphase übergeht, sind es bei 900°C bereits ca. 80 mol-%. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um KCI handelte, da die gemessene Kalium Stoffmenge der gemessenen Chlor Stoffmenge entsprach.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass in den Versuchen deutlich mehr gasförmiges KCI entstand als anhand der thermodynamischen Simulationen zu erwarten war. Die Einbindung des Kaliums in mineralische Phasen lief in den Experimenten offenbar deutlich schlechter ab als die Reaktion mit Chlor. Dies lässt sich damit erklären, dass Einflussgrößen wie Reaktionskinetik und Gas-Feststoff Kontakt mit dem Simulationsprogramm FactSage[©] nicht berücksichtigt werden können.

4.4.6 Zusammenfassung

Getrocknete Gärreste zeigen ein sehr vielversprechendes Verhalten als Ersatzbrennstoff. Bedingt durch das hohe Aufkommen und einem Heizwert von 11-16 MJ/kg sind Gärreste ein interessanter und attraktiver Ersatzbrennstoff. Verbrennungsversuche an einer Laborwirbelschichtanlage zeigten ein gutes Verbrennungsverhalten von Gärresten. Die Verbrennungsstabilität und das Ausbrandverhalten waren sehr gut und die NO_x Emissionen bewegten sich bei den durchgeführten Versuchen auch ohne Sekundärmaßnahmen im Bereich der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für Feuerungsanlagen mit einer thermischen Leistung von <50 MW. Für Großkraftwerke mit einer thermischen Leistung von >50MW_{th} können die Grenzwerte vermutlich nicht ohne sekundäre Rauchgasreinigungseinrichtungen eingehalten werden.

Ein kritischer Aspekt ist das Ascheschmelzverhalten von Gärresten. Hierbei unterscheidet sich die Neigung zur Agglomerationsbildung in Wirbelschichten zwischen den verschiedenen Brennstoffen sehr stark. Während bei den UL und BL Gärresten selbst bei Temperaturen von 950°C keine Agglomerate auftraten, sind bei den KU Gärresten schon bei Temperaturen von 850°C große Agglomerate aufgetreten, die zu einer Defluidisierung führten.

Des Weiteren müssen die Chlorwasserstoff- und Kaliumkonzentrationen in der Brennkammer beachtet werden. Die Chlorwasserstoffkonzentration von ca. 300 ppmv können zur Korrosionen an den Wärmeübertrager führen und gasförmige Kaliumverbindungen zu Ablagerungen an den Wärmeübertrager. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Konzentration an gasförmigen Kaliumemissionen mit zunehmender Temperatur ansteigt. Auf die Chlorkonzentrationen hat die Temperatur keinen messbaren Einfluss.

Als Verbrennungstemperatur sind daher niedrige Temperaturen (<850°C) zu bevorzugen, um die NO₂ Emissionen zu verringern, das Agglomerationsrisiko zu minimieren und die gasförmigen Kaliumkonzentrationen zu senken.

4.5 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Es sind keine relevanten Erkenntnisse Dritter bekannt, die während des Projektzeitraumes im Bereich der Wirbelschichtverbrennung der Gärresten ermittelt wurden.

4.6 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Die im Projektantrag gestellten Ziele konnten vollständig erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass Gärreste ein vielversprechendes Potential als Verbrennungsstoff besitzen und dass ein Betrieb mit Gärresten als alleiniger Brennstoff möglich ist. Es konnte der Einfluss von Betriebsparameter wie Temperatur und Luftzahl auf Schadstoffe wie NO_x und HCl bestimmt werden.

Ebenso wurde das Versinterungsverhalten der verschiedenen Brennstoffe untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich das Versinterungsverhalten zwischen den Brennstoffen sehr unterscheidet und dass durch die Zugabe von Kalkstein die Versinterungen reduziert werden können, wodurch allerdings die NO_x Emissionen erhöht wurden.

4.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

Schweitzer, D.; Stack-Lara, V.; Gredinger, A.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.;

Gasification and combustion of fermentation residues

Tagungsband: New Horizons in Gasification Conference, März 10-313, 2014, Rotterdam, Niederlande; 2014

Veröffentlichungen

Schweitzer, D.; Poboss, N.; Stack, V.; Dieter, H.; Biomass to Gas Teilprojekt III: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen energie/wasser-praxis, Ausgabe Januar 2014, Seite 57-59; ISSN: 1436-6134

4.8 Literaturverzeichnis

[#]

[TPIII-1]	D. Böhme, J. Nick-Leptin, Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung, 2013,
	http://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pools/Broschueren/ee_in_z ahlen_bf.pdf, accessed 17 January 2014.
[TPIII-2]	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: Energiedaten Gesamt- ausgaben April 2014,
	http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiestatistiken- grafiken, accessed 24 April 2014.
[TPIII-3]	Fachverband Biogas e.V., Branchenzahlen - Prognose 2013 / 2014, 2014,
	http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\$file/ 13-11-11_Biogas%20Branchenzahlen_2013-2014.pdf, accessed 5 December 2013.
[TPIII-4]	M. Wendland, Biogasgärreste: Einsatz von Gärresten aus der Biogas- produktion als Düngemittel, 2012,
	http://www.lfl.bayern.de/mam/cms07/ipz/dateien/leitfaden_2012- 03_biogasforum.pdf, accessed 6 February 2014.
[TPIII-5]	A. Lootsma, Raussen Thomas, Aktuelle Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung von Gärresten, in: Bio- und Sekundärrohstoffverwer- tung, 1st ed., Witzenhausen-Inst. für Abfall, Umwelt und Energie, Wit- zenhausen, 2008, pp. 559–576.
[TPIII-6]	M. Kratzeisen, N. Starcevic, M. Martinov, C. Maurer, J. Müller, Applicability of biogas digestate as solid fuel, Fuel 89 (2010) 2544–2548.
[TPIII-7]	Deutscher Bundestag, Erste Verordnung zur Durchführung des Bun- des-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen - 1.BImSchV): 13. BImSchV.
[TPIII-8]	S. Arvelakis, P. Vourliotis, E. Kakaras, E.G. Koukios, Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion, Biomass and Bioenergy 20 (2001) 459–470.
[TPIII-9]	M. Pronobis, The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency, Fuel 85 (2006) 474–480.
[TPIII-10]	S. K. Kær, Numerical investigation of ash deposition in straw-fired boilers: Using CFD as the framework for slagging and fouling predic- tions Ph.D. thesis, Aalborg University, Institute of Energy Technology, [Aalborg], 2001.
[TPIII-11]	J. Karl, T. Fischer, Agglomerations- und Korrosionsverhalten von Wir- belschichtfeuerungen beim Betrieb mit biogenen Brennstoffen: Ab- schlussbericht zum Vorhaben 12694 N, TU, Lehrstuhl Thermische Kraftanlagen, 2003.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPIII-12] P. Basu, Combustion and gasification in fluidized beds, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [TPIII-13] T. Zeng, Beurteilung der thermischen Nutzung von Biomassepellets aus Gärresten, 2012, Deutsches BiomasseForschungsZentrum, accessed 5 February 2014.
- [TPIII-14] ABB, ABB EasyLine EL3000-Serie, http://www.abb.de/product/seitp330/b3f41d6d706baa87c12573390041 df15.aspx, accessed 20 January 2014.
- [TPIII-15] Eco Physics, Environmental Applications, http://www.ecophysics.com/index.php?id=6, accessed 20 January 2014.
- [TPIII-16] A. Lemmer, M. Bekker, H. Öchsner, T. Jungbluth, Forschungsbiogasanlage "Unterer Lindenhof".
- [TPIII-17] University of Hohenheim, Forschungsbiogasanlage Unterer Lindenhof, https://www.unihohenheim.de/fileadmin/uni_hohenheim/Intranet_MA/Zentrales_Marketing/B roschueren/Biogasbroschuere/Biogasbroschuere_Endversion__2_.pdf, accessed 5 December 2013.
- [TPIII-18] Agro Energie Hohenlohe GmbH & Co. KG, Nadu Naturdünger, http://www.nadu-naturduenger.de/produkte/, accessed 5 December 2013.
- [TPIII-19] Deutscher Bundestag, Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen - 13. BImSchV): 13. BImSchV.
- [TPIII-20] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes– Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft): TA Luft, 2002.
- [TPIII-21] J.N. Galloway, Acid deposition: Perspectives in time and space, Water Air Soil Pollut 85 (1995) 15-24.
- [TPIII-22] D. Price, R. Birnbaum, R. Batiuk, M. McCullough, R. Smith, Nitrogen oxides: Impacts on public health and the environment, 1997.
- [TPIII-23] R. Kneer, Vorlesung Feuerungstechnik: Ausgabe WS2006/2007, 2006, http://www.wsa.rwthaachen.de/uploads/tx_Inetfiles/skript_ft_komplett_20-11-06.pdf, accessed 5 February 2014.

- [TPIII-24] F. Winter, C. Wartha, H. Hofbauer, NO and N2O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat, Bioresource Technology 70 (1999) 39–49.
- [TPIII-25] L. Armesto, H. Boerrigter, A. Bahillo, J. Otero, N2O emissions from fluidised bed combustion. The effect of fuel characteristics and operating conditions ☆, The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications 82 (2003) 1845–1850.
- [TPIII-26] DIN Deutsches Institut f
 ür Normung e.V., Feste Biobrennstoffe Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche – Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen, 2006-12-00, accessed 9 December 2013.
- [TPIII-27] DIN Deutsches Institut f
 ür Normung e. V., Emissionen aus station
 ären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCI – Standardreferenzverfahren, 2010, accessed 19 November 2013.
- [TPIII-28] C.F. Deuerling, Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer, Logos-Verl, Berlin, 2009.
- [TPIII-29] C. Schroer, J. Konys, Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen: Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche, 2002, http://www.ubka.unikarlsruhe.de/volltexte/fzk/6695/6695.pdf, accessed 9 December 2013.
- [TPIII-30] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, Calphad 26 (2002) 189–228.
- [TPIII-31] H.P. Nielsen, L.L. Baxter, G. Sclippab, C. Morey, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study, Fuel 79 (2000) 131– 139.
- [TPIII-32] D. W. Sweeney, G.V. Granade, M.G. Eversmeyer, D.A. Whitney, Phosphorus, potassium, chloride, and fungicide effects on wheat yield and leaf rust severity, Journal of Plant Nutrition 23 (2000) 1267–1281.
- [TPIII-33] C.A. Grant, L.D. Bailey, M.C. Therrien, The effect of N, P and KCI fertilizers on grain yield and Cd concentration of malting barley, Fertilizer Research 45 (1995) 153-161.

4.9 Symbolverzeichnis

Bezeichnung	Symbol	Einheit
Bioleaching	BL	-
Chlorwasserstoff	HCL	
Kaliumchlorid	KCL	
Kupferzell	KU	-
Luftzahl	λ	
Massenprozent	Ma%	kg/kg
Normzustand	i.N.	-
Unterer Lindenhof	UL	-
Volumenprozent	vol%	m³/m³
Wasseraschefrei	waf	-
wasserfrei	wf	-



5 Teilprojekt IV: Brennstoffflexibilisierung AER Vergasung

Stefan Steiert, Anna-Maria Wonneberger, Jochen Brellochs, Daniel Schweitzer, Norman Poboss

5.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der energetischen Nutzung biogener Reststoffe (wie z. B. Gärreste) und der Schließung natürlicher Stoffkreisläufe durch Rückführung der mineralischen Biomassebestandteile kommt im Rahmen einer nachhaltigen Energieerzeugung eine besondere Bedeutung zu. Eine vielversprechende Möglichkeit stellt dabei die thermochemische Vergasung von ligninreichen Gärresten in Wirbelschichtreaktoren dar. Der Einsatz von mineralstoffhaltigen biogenen Reststoffen in Wirbelschichten führt in der Praxis jedoch häufig zu Problemen durch Aufschmelzen der Aschebestandteile, wodurch Agglomerationen entstehen, die zu Prozessunterbrechungen führen können. Dabei nimmt das Wirbelschichtbettmaterial eine Schlüsselrolle ein. Durch das Aufschmelzen der Asche ist zudem eine Rückführung der Nährstoffe nicht mehr möglich. Unter Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit rückt die Schließung von natürlichen Nährstoffkreisläufen jedoch immer mehr in den Vordergrund.

Die Wasserdampfvergasung von Biomasse in einer Zweibett-Wirbelschicht nach dem AER-Verfahren (Absorption Enhanced Reforming) ist aus zwei Gründen besonders für den Einsatz von nährstoffhaltigen Biomassen geeignet. Zum einen wird als Wirbelschicht-Bettmaterial natürlicher Kalkstein eingesetzt, dessen hoher Kalziumoxidanteil (CaO) die Ascheschmelztemperatur deutlich erhöht. Zum anderen sind die Reaktortemperaturen aufgrund der integrierten CO₂-Absorption gegenüber anderen Vergasungsverfahren deutlich reduziert, was einen zusätzlichen Vorteil im Hinblick auf die Ascheerweichung darstellt [TPIV-1].

Ziel des Teilprojekts IV "Brennstoff-Flexibilisierung AER-Vergasung" war daher der Nachweis der Einsetzbarkeit von Gärresten bei der AER-Biomassevergasung.



Dabei kamen bei den drei Teilprojektpartnern unterschiedliche Methoden zum Einsatz.

Zunächst wurden von der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) grundlegende Charakterisierungsversuche zum Vergasungsverhalten von Gärresten mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse durchgeführt, um die Reaktivität der Gärreste im Vergleich zu anderen Brennstoffen zu bestimmen und einordnen zu können. Die Gärreste wurden dafür aufbereitet (luftgetrocknet und gemahlen) und in einem Hochtemperaturofen mit Thermogravimetrie (TG) pyrolysiert und vergast. Das Vergasungsverhalten wurde mit dem Verhalten anderer Biomassen verglichen. Anhand der Messdaten sollte eine erste Aussage getroffen werden, ob die Vergasung grundsätzlich möglich ist.

In einem nächsten Schritt erfolgten rheologische Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten von Gärrest-Aschen in Verbindung mit unterschiedlichen Wirbelschicht-Bettmaterialien am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). Da bei klassischen Messverfahren zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens (z.B. Ascheschmelzmikroskop) die Wechselwirkungen zwischen Wirbelschichtbettmaterial und mineralischem Anteil der Biomasse nicht berücksichtigt werden, erfolgten die Untersuchungen mit einer innovativen dynamischen Methode. Dabei wurde das Ascheerweichungsverhalten von Gärrestaschen in Kombination mit verschiedenen Wirbelschicht-Bettmaterialien rheologisch untersucht. Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung kritischer Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Agglomeration von Gärrestaschen beim Einsatz in Wirbelschichten mit unterschiedlichen Bettmaterialien insbesondere bei der AER-Biomassevergasung.

Abschließend wurden am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart Vergasungsexperimente mit Gärresten an einer stationären Laborwirbelschicht durchgeführt. Dabei standen zum einen Grundlagenuntersuchungen zur Teerbildung und zum anderen die Einsetzbarkeit von Gärreststoffen sowohl bei der AER-Biomassevergasung als auch bei der Wasserdampfvergasung im Vordergrund.

5.1.1 Planung und Ablauf AP I des Teilprojekts IV (DVGW-EBI)

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden einige Monate später begonnen als geplant. Der Grund hierfür lag in der begrenzten Verfügbarkeit der vorhandenen Apparatur. Nach Beginn der Untersuchungen wurden die Versuche wie geplant ohne weitere Verzögerungen durchgeführt.

5.1.2 Planung und Ablauf AP II des Teilprojekts IV (ZSW)

Vor Beginn der rheologischen Untersuchungen erfolgten zunächst Vorversuche und die Adaption der Versuchseinrichtung. Im Anschluss wurde eine Versuchsprozedur mit Durchströmung des Probentiegels entwickelt und der Einfluss der Durchströmung untersucht. Schließlich erfolgte die systematische rheologische Untersuchung von drei Gärrestaschen in Kombination mit vier verschiedenen Wirbelschicht-Bettmaterialien.

5.1.3 Planung und Ablauf AP III des Teilprojekts IV (IFK)

Aufgrund der notwendigen Umbaumaßnahmen an der Laborwirbelschichtanlage und der notwendigen Brennstoffaufbereitung musste der Zeitplan für die Vergasungsversuche um ein halbes Jahr verschoben werden. Die zusätzlich benötigte Bearbeitungszeit wurde durch die kostenneutrale Verlängerung kompensiert.

5.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Die thermochemische Vergasung von ligninreicher Biomasse stellt ein aktuelles Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit hohem Forschungsbedarf dar. Erste Demonstrationsanlagen werden zwar betrieben (z. B. Güssing (A)), sind aber in der Regel auf einen bestimmten Einsatzstoff innerhalb enger Grenzen festgelegt (meist trockene Holzhackschnitzel oder Pellets). Aufgrund der stark gestiegenen Holzpreise ist das Bestreben sehr groß, kostengünstigere Biomassen, wie Landschaftspflegematerial oder Stroh als Einsatzstoffe zu verwenden, wodurch sich zudem das verfügbare Potenzial, z.B. gegenüber Waldrestholz, nahezu verdoppelt [TPIV-2]. Gerade im Zusammenhang mit Biogasanlagen bietet sich auch eine Verwendung von aufbereiteten Gärresten an, um den nicht fermentierbaren Lig-



ninanteil der Biomasse thermochemisch zu nutzen. Die Erweiterung des Spektrums an möglichen Einsatzstoffen in einer zukünftigen Bioraffinerie entschärft zudem die Nutzungskonkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, da vorrangig Reststoffe aus der Landwirtschaft und der Landschaftspflege erschlossen werden. Da diese Rohstoffe einen deutlich niedrigeren Ascheschmelzpunkt und im Vergleich zu Waldholz höhere Aschegehalte aufweisen, können sie nur bedingt in den konventionellen Vergasungsverfahren als Rohstoff eingesetzt werden.

Das im Rahmen des Verbundprojektes eingesetzte AER-Vergasungsverfahren bietet hierbei zwei entscheidende Vorteile. Zum einen liegt die Vergasungstemperatur im Vergleich zu konventionellen Wirbelschichtvergasungsverfahren um etwa 150 °C bis 200 °C niedriger, zum anderen bewirkt das CaO-basierte Wirbelschicht-Bettmaterial eine signifikante Erhöhung des Ascheerweichungspunktes. Der Einsatz von ligninhaltigen Gärresten und landwirtschaftlichen Reststoffen (z.B. Stroh) lässt bezüglich der Bioraffinerie Folgendes erwarten:

- Verdoppelung des technisch nutzbaren Biomassepotenzial gegenüber Waldrestholz
- Reduzierung der Brennstoffkosten
- Geringe Nutzungskonkurrenz gegenüber der Nahrungsmittelproduktion

In zahlreichen Publikationen wurden die unterschiedlichsten Biomassen auf ihre Inhaltsstoffe und deren Auswirkungen bei der Biomassekonversion (meistens Verbrennung aber auch zunehmend Vergasung) untersucht. Die mineralstoffreichen Biomassen (wie z.B. Stroh) weisen gegenüber naturbelassenem Holz (z.B. Holzhackschnitzel) einen bis zu Faktor 10 höheren Aschegehalt auf, was den Ascheerweichungs- bzw. den Ascheschmelzpunkt deutlich heruntersetzt [TPIV-3]. Wie aus [TPIV-3] deutlich wird, reichen die Auswirkungen von mineralstoffreicher Biomasse bei Verbrennungsanlagen von erhöhten Emissionen, über Korrosionsproblemen, bis hin zu Schäden durch Ascheagglomerationen an den Feuerraumwänden. Bei Vergasungsanlagen fallen die Auswirkungen auf die Emissionen vermutlich geringer aus, weil ein Großteil der mineralischen Brennstoffbestandteile in der Asche verbleibt, und dort das Ascheerweichungsverhalten beeinflusst, was insbesondere bei Wirbelschichtvergasern durch Agglomeration des Bettmaterials zu erheblichen Problemen führen kann. Dabei verklebt die aufschmelzende Asche



das Wirbelschicht-Bettmaterial (Quarzsand), wodurch es zur lokalen Überhitzung und infolge dessen zu weiteren Schmelzvorgängen in der Wirbelschicht kommt. Diesem Problem wird oftmals durch eine Additivzugabe zum Wirbelschicht-Bettmaterial begegnet. Wie aus der einschlägigen Literatur und aus Erfahrungsberichten bekannt, handelt es sich meistens um CaO-basierte Additive, mit denen der Ascheerweichungspunkt angehoben werden kann [TPIV-5]. Hervorzuheben ist hier, dass bei der AER-Vergasung das gesamte Bettmaterial CaO-basiert ist.

5.2.1 Der AER-Biomassvergasungsprozess

Für die Erzeugung eines möglichst intertgasarmen (wenig N₂, CO₂), heizwertreichen Gases eignet sich die so genannte allotherme Wasserdampfvergasung in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren (englisch: Dual Fluidised Bed; DFB). In einem Reaktor wird die Biomasse unter Dampfzugabe vergast. Die benötigte Energie wird über einen Wärmeträger - ein inertes, zirkulierendes Wirbelschicht-Bettmaterial wie Quarzsand oder silikatbasiertes nickelhaltiges Olivin - zugeführt, der in einem zweiten Reaktor durch die Verbrennung von Vergasungsrückständen erhitzt wird.

Bei der absorptionsunterstützten Wasserdampfvergasung (Absorption Enhanced Reforming, AER) wird der inerte Wärmeträger durch ein reaktives CO₂-sorptives CaO-basiertes Wirbelschicht-Bettmaterial (z.B. natürlicher Kalkstein) ausgetauscht. Vereinfacht betrachtet reagieren die Biomassebestandteile mit Wasserdampf zunächst zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff (s. Gleichung IV-1).

$$CH_x O_y + (1-y)H_2 O \to CO + (1+x/2-y)H_2 \qquad \left[\Delta H_0^R > 0\frac{kJ}{mol}\right]$$
 IV-1

Durch die Verwendung von gebranntem Kalkstein (CaO) als CO_2 -Sorptionsmittel kommt es in der Vergasungswirbelschicht bei Temperaturen zwischen 650 °C und 750 °C zur CO_2 -Einbindung nach Gleichung IV-2.

$$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$$
 $\left[\Delta H_0^R = -178 \frac{kJ}{mol}\right]$ IV-2

Dadurch wird bereits *in situ* das chemische Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (s. Gleichung IV-3) auf die Wasserstoff-Produktseite verschoben. Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$
 $\left[\Delta H_0^R = -41 \frac{kJ}{mol}\right]$ IV-3

Das CO₂-beladene Bettmaterial wird zusammen mit dem bei der Vergasung zurückbleibenden Koks in die Verbrennungswirbelschicht transportiert (s. Abbildung 5-1). Durch die Verbrennung des Kokses werden Temperaturen von bis zu 900 °C erreicht und es kommt zur Freisetzung des eingebundenen CO₂ (s. Gleichung IV-4).

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$
 $\left[\Delta H_0^R = +178 \frac{kJ}{mol}\right]$ IV-4

Nach der Regeneration wird das Bettmaterial in den Vergasungsreaktor zurückgeführt.



Abbildung 5-1: Prinzip des AER-Prozesses in einem Zweibett-Wirbelschichtreaktor

Für die kontinuierliche Herstellung eines H₂-reichen Produktgases werden zwei Wirbelschichtreaktoren miteinander gekoppelt, zwischen denen ein CO₂-sorptives Bettmaterial zirkuliert. Dieses transportiert Wärme in den Vergaser und bindet dort bei Temperaturen kleiner 750 °C das bei der Vergasung entstehende CO₂ ein. Im



zweiten Reaktor wird Biomassekoks verbrannt, um das Wirbelschicht-Bettmaterial zu erwärmen und zu regenerieren (CO₂-Freisetzung).

Aufgrund des CaO-basierten Wirbelschicht-Bettmaterials und der reduzierten Vergasungstemperatur eignet sich das AER-Verfahren grundsätzlich für den Einsatz von mineralstoffreichen Biomassesorten, die einen niedrigeren Ascheschmelzpunkt als Holz haben und daher für konventionelle Konversionsverfahren als problematisch eingestuft werden [TPIV-1][TPIV-6][TPIV-7][TPIV-8]. Darüber hinaus wird durch das CaO-basierte Bettmaterial eine *in situ* Gasreinigung beispielsweise hinsichtlich Teere und Schwefel realisiert [TPIV-8]. Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal stellt die für eine nachfolgende Synthese (von z.B. Erdgassubstitut (Substitute Natural Gas; SNG)) günstige Stöchiometrie des Produktgases aufgrund des hohen Wasserstoffanteils dar [TPIV-7]. Darüber hinaus kann aus dem Produktgas H₂ abgetrennt werden. Zudem können die Mineralstoffe (Asche) aus der Biomasse zusammen mit dem kalksteinbasierten WS-Bettmaterial in Form eines Düngers in den natürlichen Stoffkreislauf zurückgeführt werden. Das AER-Verfahren ist somit prädestiniert dazu, innerhalb einer Bioraffinerie biogene Reststoffe (z.B. Gärreste) in Energieträger wie SNG bzw. H₂ umzuwandeln.

5.2.2 Thermogravimetrische Untersuchung

Die Charakterisierung von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen stellt eine zentrale Aufgabe und ein langjähriges Erfahrungsgebiet des Engler-Bunte-Instituts bzw. der DVGW-Forschungsstelle dar.

Die thermogravimetrische Analyse (TG) stellt ein Standardverfahren für die Bestimmung von Reaktivitäten und reaktionskinetischen Größen von Brennstoffen dar. Durch die Messung der Massenabnahme einer Probe über der Reaktionszeit kann die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von im Brennstoff gebundenen Kohlenstoff mit einem gasförmigen Vergasungsmittel bestimmt werden.

5.2.3 Dynamische Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens

Zur Beschreibung des Ascheschmelzverhaltens gibt es verschiedene Prüfvorschriften, wie z. B. nach DIN, ASTM oder ISO. Bezüglich der Durchführung sind die Verfahren nahezu identisch. Aus den fein gemahlenen Aschen werden Prüfkörper geformt, die aufgeheizt und dabei in einem sogenannten Ascheschmelzmikroskop beobachtet werden. Die wesentlichen Unterschiede der Verfahren bestehen in der Auswertung.

Die charakteristischen Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens hängen dabei im Wesentlichen von den Elementen Ca, Mg, Na und K des Brennstoffes ab [TPIV-4] [TPIV-5]. Tendenziell setzen die Elemente K und Na die Ascheschmelztemperaturen herab, während Ca und Mg die Temperatur erhöhen. Prognosen des Ascheschmelzverhaltens auf Basis der Elementarzusammensetzung sind jedoch mit großer Unsicherheit verbunden, da für das Ascheschmelzverhalten noch eine Vielzahl anderer Einflussgrößen maßgeblich sein kann. Eine Abschätzung des Ascheschmelzverhaltens anhand der Brennstoffinhaltsstoffe ist somit mit großer Unsicherheit behaftet.

Sowohl die Untersuchung mit dem Ascheschmelzmikroskop als auch die Ableitung aus den Aschebestandteilen lassen keine Rückschlüsse auf das Zusammenwirken von Wirbelschicht-Bettmaterial und Aschen zu, was aber für den Einsatz von landwirtschaftlichen Reststoffen und Gärresten in einer Wirbelschicht von zentraler Bedeutung ist. Deshalb ist die Entwicklung, Erprobung und Validierung einer neuen Methode zur Bestimmung des dynamischen Ascheverhaltens mineralstoffreicher Brennstoffe in Wechselwirkung mit dem Wirbelschicht-Bettmaterial Gegenstand dieses Teilprojekts.

5.2.4 Wasserdampfvergasung in Wirbelschichten

Die praktische Umsetzung der Wasserdampfvergasung wird seit mehreren Jahren an zahlreichen Instituten erforscht und in den letzten Jahren sind bereits mehrere kommerzielle Anlagen in Betrieb gegangen.

Standort	Inbetriebnahme	Brennstoff	Output	Quelle
Güssing (AT)	2001	Holz	2 MW _{el}	[TPIV-9]
			$4,5 \text{ MW}_{\text{th}}$	
Senden (D)	2012	Holz	5 MW _{el}	[TPIV-10]
			$6,43 \text{ MW}_{\text{th}}$	
Oberwart (AT)	2008	Holz	2,77 MW _{el}	[TPIV-11]
			<4 MW _{el}	
Göteburg (SE)	2013	Holz	20 MW _{CH4}	[TPIV-12]
			5 MW _{th}	

Tabelle 5-1: Übersicht aktueller Anlagen zur Wasserdampfvergasung

Die ersten drei Anlagen verstromen das erzeugte Synthesegas in einem Gasmotor und nutzen die Abwärme in einem Fernwärmenetz. Bei diesem Nutzungspfad können hohe elektrische Wirkungsgrade von über 35 % erreicht werden, was deutlich höher ist als bei vergleichbaren Biomasseverbrennungsanlagen. Mit einer zusätzlichen Nutzwärmeauskopplung können Brennstoffnutzungsgrade von über 80 % erreicht werden [TPIV-9]. Allerdings können diese Anlagen aufgrund des Versinterungsverhaltens nur Holz als Brennstoff verwenden. Der relativ hohe Brennstoffpreis und die limitierte Verfügbarkeit führen zu hohen Betriebskosten und einer limitierten Leistung.

Die Verwendung von alternativen Brennstoffen wie z.B. Reststoffen ist oftmals aus Gründen des Ascheschmelzverhaltens problematisch [TPIV-3]. Durch die Verwendung von Kalkstein als Bettmaterial lässt sich der Ascheschmelzpunkt anheben und somit zusätzliche Brennstoffpotentiale erschließen [TPIV-13].

Die AER-Technologie wird seit einigen Jahren in Laborwirbelschichtanlagen an verschiedenen Forschungsinstituten erforscht. Der grundlegende Verfahrensnachweis konnte erbracht werden. Aktuell wird insbesondere die Eignung des Verfahrens für verschiedene Brennstoffe und Abfallprodukte untersucht. Weitere Forschungsschwerpunkte sind die Modellbildung sowie die Untersuchung der Schadstoffkonzentrationen im Produktgas und Möglichkeiten zur Produktgasreinigung.

5.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden

Die Untersuchung der Einsetzbarkeit von Gärresten bei der AER-Biomassevergasung erfolgte in Zusammenarbeit der Verbundpartner DVGW-EBI, IFK und ZSW mit unterschiedlichen Methoden. Die DVGW-Forschungsstelle untersuchte in AP I die Reaktivität der Gärreste hinsichtlich des Biomasseumsatzes mit einer Thermowaage. Das Ascheerweichungsverhalten und die Identifizierung kritischer Reaktionsbedingungen standen im Mittelpunkt rheologischer Untersuchungen von Asche-Bettmaterial-Mischungen am ZSW (AP II). Abschließend folgten in AP III Vergasungsversuche in einer Laborwirbelschicht am IFK. Nachfolgend sind die angewandten Versuchsmethoden im Einzelnen näher erläutert.

5.3.1 Methodik der thermogravimetrischen Analyse (AP I)

Nachfolgend werden die in API eingesetzten Versuchsapparaturen, die Versuchsmethodik und die verwendeten Materialien erläutert.

5.3.1.1 Thermogravimetrische Analyse

Das Vergasungsverhalten von luftgetrocknetem Gärrest wurde mit Hilfe einer Thermowaage der Fa. Netzsch vom Typ TG 209 F1 bestimmt. Messgröße ist der Gewichtsverlust einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit unter Angabe der jeweiligen Probenraumtemperatur. Der prinzipielle Aufbau einer Thermowaage ist in

Abbildung 5-2 gezeigt. Der Probenraum kann bis auf 1000 °C beheizt werden. Argon oder Stickstoff werden als Inertgase verwendet. Für eine Vergasung können Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid aufgeschaltet werden.



Abbildung 5-2: Aufbau der Thermowaage (Quelle: Fa Netzsch)

5.3.1.2 Brennwertbestimmung

Die Brennwertbestimmung erfolgte in allen beteiligten Instituten IFK, LAB und DVGW-EBI nach den Vorgaben der DIN DE 51900 (bzw. DIN EN 14918) mit einem Bombenkalorimeter.

5.3.1.3 Versuchsmethodik

Eine kleine Probenmenge des Brennstoffes wird in einem Keramiktiegel in den kalten Reaktionsraum eingebracht. Der Tiegel ist mit einer Analysenwaage verbunden, die während des gesamten Versuches die Änderung der Probenmasse detektiert. Der Reaktionsraum wird mit Inertgas durchströmt und mit einer Aufheizrate von bis zu 50 K/min erhitzt. Anschließend wird die Probe auf einer konstanten Temperatur gehalten. Während dieser Phase finden Trocknungs-, Entgasungs- und Pyrolysevorgänge statt. Anschließend wird dem Reaktionsgas Vergasungsmittel (hier CO₂) zugegeben, welches mit dem Kohlenstoff im Brennstoff zu CO reagiert (Boudouard-Reaktion). Aus der Massenabnahme der Probe durch die Vergasung des festen Kohlenstoffes kann auf die Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden. Ist der Kohlenstoff in der Probe vollständig umgesetzt, bleibt die im Brennstoff enthaltende Asche zurück.



Abbildung 5-3 zeigt den typischen Verlauf einer Probenmasse (blaue Kurve) während des Experiments. Zu Beginn einer Analyse wurde die Temperatur um 30 K pro Minute erhöht, bis die gewünschte Vergasungstemperatur erreicht war und die Probemasse konstant blieb. Während der Aufheizphase wurde der Probenraum mit Argon als Inertgas durchspült. Die Endtemperatur wurde unter Intergasatmosphäre 15 Minuten gehalten, und anschließend wurde das Vergasungsmedium zugegeben. In den gezeigten Untersuchungen wurde als Vergasungsmedium eine Mischung aus 80 Vol.-% Argon und 20 Vol.-% Kohlenstoffdioxid verwendet. Der Vergasungsprozess wurde ca. 60 Minuten lang durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur konstant gehalten. Die hier gezeigten Versuche wurden mit Gärresten bei Vergasungstemperaturen von 790°C, 850°C, 900°C und 940°C durchgeführt.

Aus der Probenmasse nach der TGA und der Masse vor der Analyse kann der Ascheanteil des Brennstoffes bestimmt werden. Der Massenanteil, der während der Aufheizphase unter Inertgas (Pyrolyse) verdampft, wird unterhalb von 100 °C als Wasser und bei höheren Temperaturen als Flüchtige bezeichnet. Aus dem Ascheanteil sowie den Flüchtigen kann die Masse des vergasten Kohlenstoffs berechnet werden. Die Geschwindigkeit der Massenabnahme der Probe (dm/dt) durch die Vergasung des festen Kohlenstoffes bildet die Grundlage für die Bestimmung reaktionskinetischer Größen.



Abbildung 5-3: Typischer Verlauf des Temperatur- und Massesignal während eines Vergasungsexperiments in der Thermowaage

Die massebezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als:

$$r_m = -\frac{dm}{dt} \frac{1}{m(t)}$$
 IV-5

Die Massenänderung kann auf die Masse an Kohlenstoff in der Probe oder auf die spez. Gesamtoberfläche bezogen werden. In den hier gezeigten Untersuchungen ist die Probenmasse als Bezugspunkt bei 50 Ma.-% Umsatz gewählt. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktivität bei atmosphärischem Druck und ohne Einfluss von Kohlenmonoxid wird in der Literatur üblicherweise ein Arrheniusansatz verwendet:

$$r_m(T) = k_0 exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$
 IV-6

Durch eine Variation der Vergasungstemperaturen kann die Aktivierungsenergie (E_A) und der Häufigkeitsfaktor (k₀) ermittelt werden.

In Voruntersuchungen wurde der CO₂ Anteil variiert. Dies hatte keinen Einfluss auf die Vergasungsgeschwindigkeit [TPIV-14].

5.3.1.4 Materialien

Es wurden zwei ausgewählte Gärreste aus unterschiedlichen Vergärungsverfahren untersucht.

- Gärrest aus der technischen Versuchsbiogasanlage "Unterer Lindenhof" (Gärrest 1 in Teilprojekt II/Kapitel 3)
- Gärrest aus einem Bioleaching-Reaktor im Labormaßstab (zweistufigen Biogaserzeugung) (Gärrest 2 in Teilprojekt II/Kapitel 3)

Die Entnahmestelle des Bioleaching Gärrestes innerhalb der zweistufigen (Druck-) Fermentation ist in Abbildung 5-4 verdeutlicht.



Abbildung 5-4: In rot ist die Entnahmestelle des Bioleaching Gärrestes innerhalb der zweistufigen (Druck-) Fermentation gekennzeichnet

5.3.2 Methodik der dynamischen Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens (AP II)

Nachfolgend werden das in AP II eingesetzte Rotationsviskosimeter, die Versuchsmethodik sowie die verwendeten Materialien erläutert.

5.3.2.1 Rotationsviskosimeter

Die rheologischen Untersuchungen zum Ascheerweichungsverhalten erfolgten an einem am ZSW entwickelten Teststand, dem sog. Rheometer. Zentrales Element des Versuchsaufbaus ist ein Rotationsviskosimeter, das in Verbindung mit einem elektrisch beheizten Ofen in der Lage ist, das Drehmoment beim Rühren einer Asche-Bettmaterial-Mischung in Abhängigkeit der Probentemperatur zu messen. Kommt es innerhalb der Probe aufgrund von Ascheerweichung zur Agglomeration des Bettmaterials, so steigt das Drehmoment sprunghaft an und der Versuch wird beendet. Die Steuerung des Rotationsviskosimeters und des Ofens werden von einem Messrechner realisiert, der ebenfalls für die Messdatenspeicherung zuständig ist. Abbildung 5-5 zeigt den Versuchsstand im Labor des ZSW.



Abbildung 5-5: links: Versuchsaufbau mit elektrisch beheiztem Ofen, Rheometer (oben) und Messrechner, rechts: Rührerwelle, Thermoelement und Tiegel zur Aufnahme der Ascheprobe im Inneren des Ofens

5.3.2.2 Versuchsmethodik

Im Rahmen der Untersuchungen des Ascheerweichungsverhaltens kamen zwei unterschiedliche Versuchsmethoden zum Einsatz: Mit und ohne Durchströmung des Probentiegels. Die Methode ohne Durchströmung des Probentiegels kam bereits bei zwei weiteren FuE-Projekten ([TPIV-15], [TPIV-16]) zum Einsatz. Dabei wurden zum einen Stroh-, Holz- und Miscanthus-Aschen sowie verschiedene Mischaschen in Kombination mit dem Wirbelschicht-Bettmaterial Quarzsand untersucht [TPIV-15]. Zum anderen wurden Versuche mit Holz- und Strohasche in Kombination mit verschiedenen Wirbelschicht-Bettmaterialien (Quarzsand, Olivin, Ankerit und Kalk) durchgeführt [TPIV-16]. Die dort erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Erweichungstemperatur von Biomasseaschen auch von dem eingesetzten Wirbelschicht-Bettmaterial abhängt. Auf Basis der zu Projektbeginn teilweise bereits vorliegenden Ergebnisse wurde die Methodik ohne Tiegeldurchströmung für Gärrestaschen adaptiert.

Im Rahmen dieses Projekts erfolgte darüber hinaus die Entwicklung einer Versuchsmethode mit Durchströmung des Probentiegels. Hintergrund war der mögliche Einfluss einer Durchströmung der Asche-Bettmaterial-Mischung während des Versuchs auf die Ascheerweichungstemperatur analog zur Fluidisierung einer Wirbelschicht. Aus diesem Grund kam ein Tiegel mit Lochboden zum Einsatz, der die Durchströmung der Probe ermöglichte. Abbildung 5-6 zeigt schematisch den Versuchsaufbau der beiden angewandten Versuchsmethoden.



Abbildung 5-6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ohne Tiegeldurchströmung (links) und mit Tiegeldurchströmung (rechts)

Die beiden angewandten Versuchsmethoden unterscheiden sich nur im Einsatz der eingesetzten Tiegel und der Durch- bzw. Umströmung des Tiegels und sind



ansonsten identisch. Im Falle der Methode ohne Tiegeldurchströmung wird nur der Reaktionsraum um den Tiegel durchströmt. Bei der Methode mit Tiegeldurchströmung wird das Gas durch den Lochboden in den Tiegel geleitet.

Vor dem Versuch werden in einem Gefäß jeweils 3 g Biomasseasche und 22,5 g Bettmaterial miteinander vermischt und in einen Tontiegel eingefüllt. Anschließend wird der entsprechende Tiegel auf der Tiegelhalterung im elektrisch beheizten Ofen fixiert und das Rheometer so ausgerichtet, dass der Rührer vollständig in die Probe eintaucht, aber auch bei Wärmeausdehnung nicht den Boden des Tiegels berührt. An einem Rotameter wird ein Durchfluss von 80 I_{NTP}/h N₂ eingestellt. Während des Versuchs wird die Probe unter Rühren bis zu einer maximalen Temperatur von 1300 °C erhitzt (Temperaturerhöhung 200 K/h) und diese Temperatur 1 h gehalten. Zu Beginn eines Versuchs beträgt das Drehmoment in der Regel zwischen 2 und 5 Milli-Newtonmetern (mNm). Durch Aufschmelzen der Partikelmischung und Verkleben mit dem Bettmaterial steigt das Drehmoment sprunghaft an. Übersteigt das Drehmoment während des Versuchs den Wert 12 mNm, so wird der Versuch automatisch durch das Steuerungsprogramm beendet.

5.3.2.3 Materialien

Bei der Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens von Gärresten kamen die Gärreste folgender Biogasanlagen zum Einsatz:

- Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim "Unterer Lindenhof" (nachfolgend abgekürzt UL)
- Kommerzielle Reststoffvergärung Kupferzell (nachfolgend abgekürzt KU)
- Laborbiogasanlage "Druckfermentation" der Uni Hohenheim im Rahmen dieses Projekts (nachfolgend abgekürzt UH, siehe auch TP I+II)

In Tabelle 5-3 sind der Glühverlust und die chemische Zusammensetzung der untersuchten Gärreste aufgeführt.

Für die dynamische Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens wurden die untersuchten Gärreste 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 Biomassevergasungsprozesses nach dem Güssing-Prinzip
- Ankerit, als potenzielles Additiv zur Erhöhung der Ascheerweichungstemperatur
- Kalk, als CaO-basiertes Wirbelschicht-Bettmaterial der AER-Biomassevergasung

		Asche Gärreste UL ¹⁾	Asche Gärreste KU ¹⁾	Asche Gärreste UH ¹⁾
Glühverlust	[Ma%]	15.51	12.4	9.4
Kohlenstoffgehalt (TOC)	[Ma%]	3.77	0.802	1.13
Al ₂ O ₃	[Ma%]	0.95	4.54	5.16
CaO	[Ma%]	23.38	11.05	11.42
Fe ₂ O ₃	[Ma%]	1.28	2.06	2.16
K ₂ O	[Ma%]	9.96	23.09	11.71
MgO	[Ma%]	10.57	3.87	1.97
MnO	[Ma%]	0.143	0.161	0.086
Na ₂ O	[Ma%]	0.68	2.55	0.75
P ₂ O ₅	[Ma%]	20.43	7.65	4.72
SiO ₂	[Ma%]	16.9	32.23	52.09
TiO ₂	[Ma%]	0.08	0.23	0.41
Ва	[ppm]	99	225	245
CI	[ppm]	10453	28617	12997
Cr	[ppm]	15	78	82
Cu	[ppm]	117	213	121
Ni	[ppm]	29	41	41
Pb	[ppm]	4	16	26
S	[ppm]	5880	3155	4107
Sr	[ppm]	153	170	214
Zn	[ppm]	674	832	325

Tabelle 5-2: Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Gärrestaschen

¹⁾ Messung mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) am Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) im Regierungspräsidium Freiburg

In Tabelle 5-3 sind der Glühverlust und die chemischen Zusammensetzung der untersuchten Bettmaterialen aufgeführt.

		Quarzsand ¹⁾	Olivin ²⁾	Ankerit ¹⁾	Kalkstein ²⁾
Glühverlust	[Ma%]		0,29	30,27	42,45
CaO	[Ma%]	0,05	0,13	18,44	53,07
MgO	[Ma%]		47,51	6,38	0,46
SiO ₂	[Ma%]	97,4	41,46	2,14	3,23
Al ₂ O ₃	[Ma%]	1,35	0,14	0,53	0,37
Fe ₂ O ₃	[Ma%]	0,03	9,76		0,18
FeO	[Ma%]		8,78	33,43	n. n.
K ₂ O	[Ma%]	0,85	0,01	0,16	0,15
Na ₂ O	[Ma%]		0,07	0,036	n. n.
TiO ₃	[Ma%]	0,07	0,01		0,02
P ₂ O ₅	[Ma%]		0,01		0,04
MnO	[Ma%]		0,125	1,67	0,018
Cr	[ppm]		2640		n. n.
Cu	[ppm]		177		5
Ni	[ppm]		1942		5

Tabelle 5-3:Chemische Zusammensetzung der eingesetzten
Wirbelschichtbettmaterialen bei der dynamischen Bestimmung des
Ascheerweichungsverhaltens

¹⁾ Lieferantenangaben

²⁾ Messung mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) am Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Regierungspräsidium Freiburg (LGRB)

5.3.3 Methodik Vergasungsverhalten von Gärreststoffen (AP III)

Zur Untersuchung des AER Prozesses und der Bewertung von Gärresten als Ersatzbrennstoff wurden Vergasungsversuche an einer 7kW_{th}-Wirbelschicht-Versuchsanlage durchgeführt. Dabei wurden insbesondere Parameter wie Gasausbeute, Gaszusammensetzung und Teerkonzentration untersucht. Nachfolgend



sind die Versuchsanlage, die Versuchsmethodik und die eingesetzten Materialien näher erläutert.

5.3.3.1 Beschreibung der 7kW_{th}-Wirbelschicht-Versuchsanlage

Die Vergasungsversuche wurden in einem Batch-Wirbelschicht-Versuchsreaktor durchgeführt. In der folgenden Abbildung ist ein vereinfachtes Schaltbild der Anlage abgebildet.



Abbildung 5-7: Schaltbild der 7kWth-Wirbelschicht-Versuchsanlage

Die Anlage besteht aus zwei in Reihe geschalteten Reaktoren. Durch die Hintereinanderschaltung von zwei Reaktoren, können mehrstufige Prozess realitätsnah untersucht werden.

Die Brennstoffdosierung erfolgt über einen volumetrischen Dosierer (1). Die Fluidisierung erfolgt mit Wasserdampf. Dafür dosiert eine Schlauchpumpe (2) Wasser, welches danach in einem Dampferzeuger (3) verdampf wird. Reaktor 1 besteht aus einer 1 m hohen Wirbelschicht (4)mit einem Innendurchmesser von 70 mm im



Bereich des Wirbelbettes und 107 mm im Bereich des Freeboards (6). Um die Gesamthöhe der Anlage zu reduzieren, befindet sich das Freeboard hinter dem Zyklon (6). Hinter dem Freeboard ist ein zweiter Reaktor (7) mit einem Innendurchmesser von 107 mm und einer Höhe von 1 m mit nachgeschaltetem Zyklon (8) angeordnet.

Das Produktgas kann entweder nach dem Freeboard des 1. Reaktors oder nach dem Zyklon des 2. Reaktors entnommen werden. Das Produktgas wird zuerst in einem Kerzenfilter entstaubt. Danach wird ein Teilstrom für die Gasmessung und die Teeranalyse entnommen. Die Gase H₂, CO, CO₂, CH₄ und O₂ werden in einem Emerson Rosemount NGA2000 Infrarot Gasanalysator gemessen [TPIV-17]. Kurzkettige Kohlenwasserstoffe (C₂-C₄) werden in einem Varian CP-4900 Micro-GC gemessen [TPIV-18]. Die Teerkonzentrationen im Produktgas wird nasschemisch nach dem Teer Protokoll DIN CEN/TS 15439 bestimmt [TPIV-19].

Alle Betriebsdaten wie Druck, Temperatur, Gaskonzentrationen sowie Brennstoffund Wasserdampfstrom werden gesteuert und aufgezeichnet mittels dem Steuerungs- und Visualisierungsprogramm LabView.

Um die Produktgasausbeute zu bestimmen, wird über ein MFM ein Verdünnungsstickstoffstrom zugegeben. Mittels einer Stickstoffbilanz kann daraus der Produktgasstrom berechnet werden.

5.3.3.2 Versuchsmethodik

Vor den Versuchen wurde der verwendete Kalkstein bei einer Temperatur von 880 °C in einer Stickstoffatmosphäre kalziniert. Danach wurde das Bettmaterial (1,5 kg CaO) in den Reaktor eingefüllt und in einer Stickstoffatmosphäre auf die Versuchsbedingungen erhitzt. Sobald die Versuchstemperatur erreicht wurde, wurde die Fluidisierung von Stickstoff auf Wasserdampf umgestellt und der Brennstoffstrom gestartet. Nach ca. 30 min wurden stabile Bedingungen erreicht und der Versuch gestartet. Die Bedingungen wurden dabei ca. 30 min konstant gehalten und die Messwerte (Temperaturen, Gaszusammensetzungen) über diesen Zeitraum gemittelt.

Da die Experimente in einem Batch-Reaktor durchgeführt wurden, muss in Kauf genommen werden, dass kein vollständiger stabiler Zustand erreicht werden kann:



Zu Beginn des Experimentes besteht das Bett vollständig aus CaO. Während des Versuches wird CO₂ absorbiert und das Bettmaterial reagiert zu CaCO₃, wodurch der Anteil an reaktivem CaO-Bettmaterial abnimmt. Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass CaO Kohlendioxid konstant absorbiert, bis eine charakteristische Durchbruchsbeladung erreicht ist [TPIV-20]. Danach beginnt die CO₂-Konzentration anzusteigen Zusätzlich reichert sich Koks im Bett an, was zu einer zunehmenden Bettmasse und leicht steigenden Gasausbeuten führt.

5.3.3.3 Versuchsmaterialien

Als Brennstoff wurden die in Teilprojekt III vorgestellten Brennstoffe (Tabelle 4-2) verwendet. Als Bettmaterial wurde ein deutscher Kalkstein mit folgender Zusammensetzung verwendet.

Tabelle 5-4 [.]	Zusammensetzung	des Kalksteins
	Zusanninenseizung	

Elementarzusammensetzung			mittlere Partikelgröße	
CaO	MgO	SiO ₂	AI_2O_3	d _{p,50}
	Ма	. -%	μm	
98,6	0,5	0,5	2,0	330

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (AP I)

5.4.1.1 Vergasungsversuche

In

Abbildung 5-8 sind der Temperaturverlauf und das Massesignal der TGA für den Bioleaching Gärrest bei den untersuchten Temperaturen gezeigt.



Abbildung 5-8: TGA des Bioleaching Gärrestes für verschiedenen Vergasungstemperaturen

Die luftgetrockneten Gärreste zeigten nur geringe Massenänderung bis 100 °C. Der daraus bestimmte Wasseranteil liegt für den Bioleaching Gärrest im Mittel über alle Temperaturen bei 0,25 Ma.-%. Der Mittelwerte beider Gärreste sowie die Standardabweichung sind in Tabelle 5-5 gezeigt.

1	abelle 5-5:	Inermogra	vimetrisch best	immte Massen	antelle

	Wasser in Ma%	Flüchtige in Ma%	Vergasung in Ma%	Asche in Ma%
Gärrest "Unterer Lindenhof"	0,75 ± 0,05	51,9 ± 2	16,1 ± 1,1	30,2 ± 0,8
Gärrest "Bioleaching"	$0,25 \pm 0,05$	59,2 ± 1	$14,4 \pm 0,4$	$26,0 \pm 0,2$

Eine deutliche Massenabnahme war hingegen bei der Pyrolyse zu verzeichnen. Bei allen Versuchen wurde für den Bioleaching Gärrest eine Massenabnahme von knapp 60 Ma.-% festgestellt. Beim konventionellen Gärrest "Unterer Lindenhof"



waren es ca. 52 Ma.-%. Bei beiden stellten die flüchtigen Bestandteile somit den größten Anteil dar.

Die bei der Pyrolyse entstehenden Gase sind zumeist brennbar (CO, H₂, Kohlenwasserstoffe) und somit ist der Massenanteil der Flüchtigen energetisch nutzbar.

Bei der Vergasung mit CO₂ entsteht aus festem Kohlenstoff CO (Boudouard Reaktion). Die bei der Vergasung freiwerdenden knapp 15 Ma.-% sind daher ebenfalls energetisch nutzbar. Zurück bleibt ein Ascheanteil, der beim Bioleaching Gärrest 26 Ma.-% und beim konventionellen Gärrest 30 Ma.-% ausmacht. Dieser Ascheanteil lässt sich auch bei 940 °C nicht energetisch nutzen.

5.4.1.2 Brennwertbestimmung Gärrest Bioleaching

Der feste Gärrest der Laboranlage zur zweistufigen Fermentation wurde in den drei beteiligten Instituten IFK, LAB und DVGW-EBI auf seinen Brennwert analysiert. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5-6 gezeigt.

Institut	Mittelwert in MJ/kg	Abweichung in %	Anzahl Messungen	Mittelwert kWh/kg
IFK	20,3	k.a.	k.a.	5,6
DVGW-EBI	20,2 ± 0,07	0,3	10	5,6
LAB	19,5 ± 0,1	0,5	5	5,4

 Tabelle 5-6:
 Brennwert des Bioleaching Gärrestes

Die Abweichungen zwischen den Werten sind gering. Der Brennwert der trockenen Gärreste ist damit ähnlich wie der Brennwert von trockenem Holz (19,8 \pm 1,4 MJ/kg) oder Stroh (19,3 \pm 1,8 MJ/kg) [TPIV-14].

5.4.1.3 Vergasungskinetik

In

Abbildung 5-8 ist deutlich zu sehen, dass die Masseabnahme während der Vergasungsphase umso schneller geschieht, je höher die eingestellte Temperatur liegt. Eine Auswertung der Vergasungskinetik lässt nach Gleichung IV-6 Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergie E_A und den Häufigkeitsfaktor k_0 zu.



Die aus den TGA bestimmten Werte sind in Tabelle 5-7 gezeigt. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit (Gleichung IV-6) mit anderen biomassestämmigen Brennstoffen (Koksen) ist in Abbildung 5-9 gezeigt

	k₀ in 1/min	Aktivierungsenergie E _A in kJ/mol
Gärrest "Unterer Lindenhof"	11,423	145,6
Gärrest "Bioleaching"	2,350	104,3

Tabelle 5-7: Ermittelte kinetische Daten der Vergasungsreaktion

Es wird deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Brennstoffe in derselben Größenordnung liegen. Gärreste lassen sich somit ähnlich gut vergasen wie thermochemisch hergestellte biomassestämmige Kokse oder Holzkohle.



Abbildung 5-9: Thermogravimetrisch bestimmte Vergasungskinetik der Gärreste und verschiedener Biomassekokse (nach [TPIV-14][TPIV-21][TPIV-22][TPIV-23][TPIV-24])

5.4.2 Ergebnisse der dynamischen Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens (AP II)

Nachfolgend werden die Ergebnisse der am ZSW durchgeführten rheologischen Untersuchungen zum Ascheerweichungsverhalten dargestellt. Zunächst wurde der Einfluss der Durchströmung des Tiegels auf das Ascheerweichungsverhalten mit Holz- und Strohasche untersucht. Da dabei jedoch kein signifikanter Einfluss festgestellt werden konnte, erfolgten die weiteren Untersuchungen ohne Durchströmung des Tiegels. Im weiteren Verlauf des Projekts wurde das Ascheerweichungsverhalten der drei ausgewählten Gärreste in Kombination mit den vier selektierten Wirbelschichtmaterialien untersucht. Die eingesetzten Versuchsmethoden und Materialen wurden bereits in Kapitel 5.3.2 erläutert.

5.4.2.1 Ascheerweichungsverhalten mit Durchströmung des Tiegels

Die Untersuchung des Einflusses der Durchströmung des Tiegels erfolgte aufgrund der Verfügbarkeit ausreichender Probemengen mit Holz- und Strohasche in Kombination mit Quarzsand. Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 zeigen die Ergebnisse der beiden Untersuchungen.



Abbildung 5-10: Ascheerweichung von Strohasche in Kombination mit Quarzsand mit und ohne Durchströmung des Tiegels


Die in Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 dargestellten Versuchsreihen waren sehr gut reproduzierbar und wiesen in Kombination mit Quarzsand Ascheerweichungstemperaturen von 850 °C für Strohasche und 875 C für Holzasche auf. Weder für Strohasche noch für Holzasche ist ein signifikanter Einfluss der Durchströmung des Tiegels auf das Ascheerweichungsverhalten in Kombination mit Quarzsand erkennbar. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Versuchsreihen zum Ascheerweichungsverhalten ohne Durchströmung des Tiegels durchgeführt.



Abbildung 5-11: Ascheerweichung von Holzasche in Kombination mit Quarzsand mit und ohne Durchströmung des Tiegels

5.4.2.2 Ascheerweichungsverhalten von Gärresten

Ziel der dynamischen Untersuchung des Ascheerweichungsverhaltens war die Ermittlung kritischer Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Einsetzbarkeit mineralstoffreicher Biomassen in Wirbelschichtprozessen. Dabei erfolgte zunächst die Untersuchung der drei eingesetzten Gärreste in Kombination mit Quarzsand (Abbildung 5-12). Anschließend wurden die Gärreste auch in Kombination mit weiteren Wirbelschichtmaterialien untersucht.



Abbildung 5-12: Ascheerweichung der Gärreste aus Kupferzell (KU), vom Unteren Lindenhof (UL) und der Uni Hohenheim (UH) in Kombination mit Quarzsand

Die untersuchten Gärreste wiesen in Kombination mit Quarzsand Ascheerweichungstemperaturen von 825 °C (KU), 950 °C (UH) und 1075 °C (UL) und damit sehr unterschiedliche Ergebnisse auf. Die jeweiligen Ergebnisse wurden in Wiederholungsversuchen bestätigt und waren ebenfalls gut reproduzierbar. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Holz- bzw. Strohasche (875 °C bzw. 850 °C in Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11), ist erkennbar, dass die Ascherweichungstemperaturen der Gärreste KU einen vergleichbaren Wert aufweisen.

Eine Ableitung von Ascheerweichungstemperaturen aus der chemischen Zusammensetzung der Aschen ist aufgrund der Vielzahl der enthaltenen Elemente und dem komplexen Zusammenwirken der einzelnen Elemente bei der Bildung von verschiedenen eutektischen extrem schwierig. Eine Erklärung für die sehr unterschiedlichen Ascheerweichungstemperaturen der untersuchten Gärreste in Kombination mit Quarzsand kann möglicherweise dennoch aus der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung (siehe Kapitel 5.3.2.3) abgeleitet werden. Aus der Literatur ist bekannt [TPIV-4], dass Kalium (K) und Natrium (Na) die Ascheerweichungstemperatur erniedrigen, wohingegen Kalzium (Ca) und Magnesium (Mg) die Ascheerweichungstemperatur erhöht. Die Asche der Gärreste UL enthält deutlich mehr Ca und Mg wie die Gärreste UH und KU, womit die verhältnismäßig hohe Ascheerweichungstemperatur erklärt werden kann. Die niedrige Ascheerweichungstemperatur der Gärreste KU ist möglicherweise auf die hohen Gehalte an Na und K zurückzuführen, die im Vergleich zu den übrigen Gärresten deutlich erhöht sind.

Die Ascheerweichungstemperatur der Gärreste KU liegt mit 825 °C in einem kritischen Bereich für den Einsatz in einer Wirbelschicht mit Quarzsand als Wirbelschicht-Bettmaterial. Sowohl bei der Verbrennung als auch bei der Vergasung sind Temperaturen oberhalb von 825 °C und somit Agglomerationen zu erwarten. Dies konnte sowohl bei Verbrennungsversuchen (siehe Teilprojekt III) als auch bei Vergasungsversuchen (siehe Kapitel 5.4.3.3) bestätigt werden, da bei diesen Versuchen bei Versuchstemperaturen zwischen 800 °C und 850 °C deutliche Bettmaterialagglomerationen nachgewiesen werden konnten. Bei identischen Vergasungsversuchen mit Gärresten UL (ebenfalls Kapitel 5.4.3.3) konnte hingegen keine Agglomeration beobachtet werden, was auf Basis der rheologischen Untersuchungen aufgrund der ermittelten Ascheerweichungstemperatur der Gärreste UL (1075 °C) auch nicht zu erwarten war. Die experimentellen Untersuchungen bestätigen somit die am Rheometer ermittelten Ergebnisse und zeigen die Übertragbarkeit der rheologischen Untersuchungen in die Praxis. Mit dem hier eingesetzten Verfahren steht somit eine Methode zur Verfügung, um kritische Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Einsetzbarkeit mineralstoffreicher Biomassen in Wirbelschichten zu ermitteln.

Um die Einsetzbarkeit der Gärreste in anderen Wirbelschicht-Prozessen zu beurteilen, wurden die Gärreste jeweils in Kombination mit drei weiteren Wirbelschicht-Bettmaterialien untersucht (Abbildung 5-14, Abbildung 5-15 und Abbildung 5-15).



Abbildung 5-13: Ascheerweichung der Gärreste UH in Kombination mit den Wirbelschicht-Bettmaterialien Quarzsand, Olivin, Ankerit und Kalk

Die Gärreste KU wiesen in Kombination mit Quarzsand eine Ascheerweichungstemperatur von 825 °C, mit Olivin von 875 °C, mit Ankerit von 1075 °C sowie mit Kalk von 1100 °C auf. Es ist eindeutig erkennbar, dass die jeweilige Ascheerweichungstemperatur in Kombination mit den CaO-basierten Bettmaterialien (Ankerit, Kalk) deutlich höher lag als mit den Si-basierten Materialien (Quarzsand, Olivin). Das Drehmoment in Kombination mit Kalk nimmt ab Temperaturen von etwa 700 °C vorübergehend ab, was auf die Kalzinierung (CO₂-Freisetzung) und die damit verbundene Änderung der Partikeldichte des Wirbelschicht-Bettmaterials zurückzuführen ist.



Abbildung 5-14: Ascheerweichung Gärreste UH in Kombination mit den Wirbelschicht-Bettmaterialien Quarzsand, Olivin, Ankerit und Kalk

Die Gärreste UH wiesen in Kombination mit Quarzsand eine Ascheerweichungstemperatur von 950 °C, mit Olivin von 850 °C, mit Ankerit von 1000 °C sowie mit Kalk von 1075 °C auf. Abweichend von den anderen Aschen ist die Ascheerweichungstemperatur der Gärreste UH in Kombination mit Quarzsand höher als mit Olivin. Auch bei den Gärresten UH zeigte sich die Erhöhung der Ascheerweichungstemperatur in Kombination mit CaO-basierten Bettmaterialien.



Abbildung 5-15: Ascheerweichung Gärreste UL in Kombination mit den Wirbelschicht-Bettmaterialien Quarzsand, Olivin, Ankerit und Kalk

Die Gärreste UL wiesen in Kombination mit Quarzsand eine Ascheerweichungstemperatur von 1075 °C, mit Olivin von 975 °C, mit Ankerit von 1000 °C sowie mit Kalk von 1125 °C auf. Von allen drei untersuchten Gärresten wiesen die Gärreste UL durchschnittlich die höchsten Ascheerweichungstemperaturen auf. Abweichend von den anderen Gärresten lag die Ascheerweichungstemperatur mit dem Ca-basierten Bettmaterial Ankerit unterhalb der Temperatur mit Quarzsand.

Fasst man die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen der Gärreste KU, UH und UL in Kombination mit den vier Wirbelschicht-Bettmaterialien zusammen, so ergibt sich folgende Übersicht:

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Tabelle 5-8:	Übersicht über ermittelte Ascheerweichungstemperaturen der
	untersuchten Gärreste in Kombination mit unterschiedlichen
	Wirbelschicht-Bettmaterialien

Gärrest	Quarzsand	Olivin	Ankerit	Kalk
Gärreste UL	1075 °C	975 °C	1000 °C	1125 °C
Gärreste KU	825 °C	875 °C	1075 °C	1100 °C
Gärreste UH	950 °C	850 °C	1000 °C	1075 °C

Die mit dem Rheometer ermittelten Ascheerweichungstemperaturen der untersuchten Gärreste in Verbindung mit Quarzsand lagen zwischen 825 °C und 1.075 °C. Insbesondere die Ascheerweichungstemperatur der Gärreste KU und UH lagen damit in einem kritischen Temperaturbereich für den Einsatz der Gärreste in einer Wirbelschichtverbrennung. Dies bestätigten die beobachteten Agglomerationen bei Wirbelschichtversuchen (siehe Kapitel 5.4.3 bzw. 5.4.3.3). Ebenso wie mit dem Wirbelschicht-Bettmaterial Quarzsand lagen auch die Ascheerweichungstemperaturen der Gärreste in Kombination mit dem Wirbelschicht-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 sind auf Basis der rheologischen Untersuchungen keine Agglomerationen beim Einsatz von Gärresten bei der AER-Vergasung zu erwarten. Dass beim Einsatz von Gärresten bei der AER-Biomassevergasung keine Agglomerationen beobachtet werden konnten, bestätigt die am Rheometer ermittelten Ergebnissen und zeigt die Übertragbarkeit der rheologischen Untersuchungen in die Praxis. Mit dem hier eingesetzten Verfahren steht somit eine Methode zur Verfügung, um kritische Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Einsetzbarkeit mineralstoffreicher Biomassen in Wirbelschichten zu ermitteln.

5.4.3 Ergebnisse Vergasungsverhalten von Gärreststoffen (AP III)

Ziel dieses Teilprojektes war die experimentelle Untersuchung des Einsatzpotentials von Gärreststoffen in der adsorptionsunterstützten Vergasung. Neben der Optimierung der Produktgassynthese liegt der Forschungsschwerpunkt in diesem Arbeitspaket auf Grundlagenuntersuchungen zur Teerentstehung und der damit verbunden Prozessoptimierung.

5.4.3.1 Grundlagenuntersuchungen zur Teerbildung

In diversen AER-Studien konnte gezeigt werden, dass das CaO-basierte Wirbelschicht-Bettmaterial einen positiven Einfluss auf die Teerentstehung und Teerreformierung hat [TPIV-25]. Dies soll in dieser Arbeit detailliert untersucht werden. Die Untersuchungen werden in der in Kapitel 5.3.3.1 vorgestellten zweistufigen Versuchsanalage durchgeführt. Mittels dieser Anordnung wurde im ersten Wirbelschichtreaktor in Anwesenheit eines teerkatalytisch inerten Bettmaterials (Quarzsand) der biogene Einsatzstoff unter Wasserdampfatmosphäre bei für den AER-Prozess typischen Temperaturen von 650 bis 750°C vergast. Die dabei entstehenden Teere wurden am Reaktorausgang in ihrer Zusammensetzung und Menge erfasst. Das wasserdampf- und teerreiche Produktgas aus dem ersten Reaktor wurde in eine zweite Wirbelschicht geleitet, die auf demselben Temperaturniveau wie der erste Reaktor arbeitete, jedoch mit CaO als Bettmaterial. Dadurch kam es zur CO₂-Abscheidung und zur Reformierung der bei der Vergasung entstandenen Teere. Die dort stattfindende Teerreformierung ähnelt dem Vorgang wie bei der "normalen" AER-Vergasung. Das teerreduzierte Produktgas wurde nach der zweiten Wirbelschicht qualitativ und quantitativ analysiert. Die beiden Teermessungen geben Aufschluss darüber welche Teere bei den entsprechenden Temperaturen im Vergasungsreaktor entstehen und welche Teere am CaO-Wirbelbett reformiert werden. Ein Vergleich mit Ergebnissen einer konventionellen AER-Vergasung gibt Aufschluss über den Einfluss des CaO-Wirbelbetts bei der Teerentstehung.

Der Vorteil dieser Anordnung ist die Untersuchung der Teerreformierung mit realen AER-Teerkomponenten und die Versuchsdurchführung unter realitätsnahen Wirbelschichtbedingungen.



Für diese Teeruntersuchungen wurde ein Versuchsplan aufgestellt in dem die Gaszusammensetzung und Teerkonzentration nach den beiden Wirbelschichtreaktoren bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Als Vergleich dazu wurde die Gaszusammensetzung und Temperatur bei einer direkten Vergasung im Kalkbett untersucht.

Brennstoff	Bettmaterial		T	Teermessung	
	R1	R2	Temperatur	Nach R1	nach R2
Holzpellets	1 kg Sand	3 kg CaO	600 °C	x	X
			650 °C	X	X
			700 °C	X	X
			750 °C	x	X
Holzpellets	3 kg CaO	-	600 °C	X	
			650 °C	x	
			700 °C	x	-
			750 °C	X	

Tabelle 5-9: Versuchsplan für Teer Grundlagenuntersuchungen

Gaszusammensetzung der Versuche

Die Abbildung 5-16 zeigt die Gaszusammensetzung nach dem Vergasungsreaktor mit Sand-Bett (durchgezogen) und dem Karbonator mit CaO-Bett (gestrichelt) bei verschiedenen Temperaturen. Aufgrund der CO₂-Einbindung in CaO war die CO₂ Konzentration nach dem zweiten Reaktor deutlich geringer als nach dem ersten Reaktor. Durch die CO₂ Einbindung wurde das Gleichgewicht der Wasser-Gas-Shift-Reaktion hin zur Produktseite verschoben. Aus diesem Grund war die H₂-Konzentration nach dem zweiten Reaktor deutlich höher und die CO-Konzentration niedriger als nach dem ersten Reaktor mit inertem Bettmaterial. Mit steigender Temperatur wurde weniger CO₂ im Karbonator eingebunden und daher



nahm auch die H_2 Konzentration ab. Die CH_4 -Konzentration sowie die C_xH_y -Konzentration wurden vom CaO-Bett kaum beeinflusst.



Abbildung 5-16: Produktgaskonzentration nach Reaktor 1 (Sand) und Reaktor 2 (CaO)

In Abbildung 5-17 sind die Gaskonzentrationen einer AER-Vergasung (durchgezogen) und die Gaskonzentrationen nach dem zweiten Reaktor (gestrichelt)dargestellt. Die H₂-Konzentration war bei der AER Vergasung deutlich höher und die CO-Konzentration niedriger als bei einer Vergasung mit nachgeschaltetem CaO-Bett. Die Konzentration an Methan und C_xH_y war beim AER Prozess niedriger, aufgrund der katalytischen Wirkung des Kalksteines.



Abbildung 5-17: Gaszusammensetzung nach dem Reaktor 2 (CaO) und nach AER Vergasung

In

Tabelle 5-10 sind die Produktgasausbeuten dargestellt. Mit zunehmender Vergasungstemperatur stieg die Ausbeute an Produktgas an. Die Ausbeuten der AER-Vergasung lagen über denen der Vergasung mit Sand und nachgeschaltetem CaO-Bett.

-		• /		
	600°C	650°C	700°C	
Reaktor 1 (Sand)	0,44	0,56	0,75	

0,43

0,55

0,55

0,79

0,74

1,12

Tabelle 5-10: Produktgasausbeuten in m³_{i.N}/kg_{BS,waf}

Reaktor 2 (CaO)

AER

750°C

0,98

1,00

1,33



Teerausbeuten

Die Teermessung während der Versuche und die anschließende Teeranalyse wurde nach dem Teerprotokoll DIN CEN/TS 15439 durchgeführt. In den folgenden Abbildungen sind die gravimetrischen und die GC-MS Teerausbeuten sowie die Gesamtteerausbeuten jeweils nach dem ersten Reaktor, dem zweiten Reaktor und bei einer AER Vergasung über der Vergasungstemperatur dargestellt.



Abbildung 5-18: Gravimetrische und GC-MS Teerausbeuten nach R1 (Sand), R2 (CaO) und AER

Die gravimetrische Teerausbeute nahm mit steigender Temperatur für alle drei Messungen ab. Im Vergleich zum Reaktor mit Sand-Bett war die gravimetrische Teerausbeute nach dem CaO-Bett deutlich verringert. Bei der AER-Vergasung entstand zwischen 10 und 20 g weniger gravimetrischer Teer pro eingesetztem Kilogramm Brennstoff als bei der Vergasung mit nachgeschaltetem CaO-Bett (Reaktor 2). Die Ausbeute an GC-MS-Teer wurde durch das nachgeschaltete CaO-Bett ebenfalls reduziert.

Die Ergebnisse der Teeruntersuchung haben ergeben, dass durch ein nachgeschaltetes CaO-Bett die Ausbeute an gravimetrischem und GC-MS Teer nach einer Wasserdampfvergasung im Sand-Bett reduziert werden kann. Die Anwesen-



heit von CaO bei der Vergasung (AER) führt zu einer deutlich geringeren Ausbeute an gravimetrischem sowie GC-MS Teer. Aus den Versuchen wurde ersichtlich, dass Teere beim AER-Prozess nicht nur durch CaO reformiert werden, sondern, dass durch die Anwesenheit von CaO während der Vergasung weniger Teere entstehen.

5.4.3.2 Vergasung von Gärresten nach dem AER Verfahren

Im zweiten Teil wurde das Vergasungspotential von Gärresten untersucht.

Dafür wurde die Gasausbeute der beiden Gärreste bestimmt und mit der Gasausbeute von vergleichbaren Versuchen mit Holz als Brennstoff verglichen. Zusätzlich wurde die Gasausbeute in Abhängigkeit von Betriebsparametern wie Temperatur und des Dampf-zu-Kohlenstoff Verhältnisses (steam-to-carbon ratio) untersucht. Als letztes wurden die Teerkonzentrationen im Produktgas gemessen. In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst.

Gasausbeute bei der AER Vergasung von Gärresten

Dafür wurde zuerst die Gasausbeute von Gärresten ermittelt und mit denen von Holz verglichen. In den folgenden Abbildungen sind die Gasausbeuten und Zusammensetzungen dargestellt.





Abbildung 5-19: Gasausbeute bei verschiedenen Brennstoffen bei einer Temperatur von 660°C und einem S/C von 1,5 mol_C/mol_{H2O}

Aus Abbildung 5-19 wird deutlich, dass die Gasausbeute der KU Gärreste vergleichbar mit der Gasausbeute von Holz war. Diese hohe Ausbeute war überraschend, da in vorangegangen Studien gezeigt wurde, dass die Gasausbeute oftmals mit steigendem Proteingehalt abfällt und mit steigendem Cellulose Gehalt zunimmt [TPIV-26],[TPIV-27],[TPIV-28]. Gärreste besitzen in etwa einen Celluloseanteil und Proteinanteil von 9 Ma.-%_{wf}. Für Holz ist der Celluloseanteil mit ca. 40 bis 50 Ma.-%_{wf} deutlich höher, bei einem vernachlässigbaren Proteingehalt [TPIV-29], [TPIV-30].

Die geringere Gasausbeute der UL Gärreste kann mit der Aufbereitungsart und der Beschaffenheit des Brennstoffes erklärt werden (siehe Kapitel 5.3.2). Aufgrund der sehr faserigen Konsistenz der UL Gärrestewurde der Brennstoff sehr leicht ausgetragen. Dadurch war die Verweilzeit zu gering, um hohe Konversionsraten zu erreichen. Dies war auch am hohen Kohlenstoffanteil in dem Zyklonstaub ersichtlich.

Daraus kann abgeleitet werden, dass die Brennstoffaufbereitung entscheidend für die Vergasbarkeit ist: Im getrockneten Rohzustand haben die Gärreste diese faserige Konsistenz. Ohne eine Verdichtung können keine ausreichend hohen Konversionsraten erreicht werden. Allerdings erfordert eine Verdichtung Energie, was den Eigenbedarf erhöht. Eine Pelletierung von Gärresten erfordert z.B. eine Energie von ca. 0,15 kWh/kg was in etwa 4 % des Heizwertes entspricht [TPIV-31].

Die Zusammensetzung des Synthesegases unterscheidet sich nicht wesentlich zwischen den verschiedenen Brennstoffen. In der folgenden Abbildung 5-21 ist die Gaszusammensetzung dargestellt.



Abbildung 5-20: Gaszusammensetzung bei verschiedenen Brennstoffen bei einer Temperatur von 660°C und einem S/C von 1,5 mol_C/mol_{H20}

Lediglich die CO-Konzentrationen waren bei den UL Gärresten höher als bei den beiden anderen Brennstoffen. Dies konnte durch den höheren Koksaustrag erklärt werden. Dadurch konnten noch im Bereich des Freeboards Vergasungsreaktionen zwischen dem Koks und Dampf ablaufen.

Einfluss der Temperatur auf die Gasausbeute

In der folgenden Abbildung ist die Gasausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



Abbildung 5-21: Einfluss der Temperatur auf die Gasausbeute bei einem S/C Verhältnis von 1,5 mol_{H20}/mol_C

Es ist ersichtlich, dass die Gasausbeute mit zunehmender Temperatur anstieg. Die Gasausbeute stieg bei einer Temperaturzunahme von 600 °C auf 730 °C von 0,5 m³_{i.N.}/kg_{BS,waf} auf 1,3 m³_{i.N.}/kg_{BS,waf}: Dieser Anstieg deckt sich mit bisherigen Literaturquellen. In einer vorherigen Arbeit von Poboss et al steigt die Gasausbeute in diesem Temperaturbereich ebenfalls um ca. 120 % [TPIV-26].

In der folgenden Abbildung ist die Gaszusammensetzung mit zunehmender Temperatur dargestellt.



Abbildung 5-22: Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung bei einem S/C Verhältnis von 1,5 mol_{H20}/mol_C

In diesem Diagramm sind die Gaszusammensetzungen mit zunehmender Temperatur dargestellt. Rot durchgezogen ist das chemische Gleichgewicht der CO_2 -Einbindungsreaktion dargestellt [TPIV-32]. Es ist gut zu erkennen, wie die CO_2 -Konzentration dem chemischen Gleichgewicht folgt und mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die CO-Konzentrationen im Produktgas nahmen bis zu einer Temperatur von ca. 660°C ab und stiegen bei höheren Temperaturen wieder leicht an. Die Kohlenwasserstoffe (CH₄, C₂-C₄) nahmen mit zunehmender Temperatur ab. Die Wasserstoffkonzentrationen stiegen bis 660°C an und nahmen mit höherer Temperatur leicht ab. Diese Verläufe decken sich gut mit vorherigen Untersuchungen.

Lediglich die CO₂-Konzentrationen waren deutlich geringer als bei früheren Versuchskampagenen. Dies kann mit dem verwendeten Kalkstein erklärt werden. Die bei diesen Versuchen verwendetet Kalksteincharge ist deutlich feiner und reaktiver als bei früheren Versuchensreihen. Daher steht mehr Oberfläche für die Einbindungsreaktion zur Verfügung, wodurch die Einbindung verbessert wird.



Einfluss der steam-to-carbon ratio

Das "steam-to-carbon ratio" ist das molare Verhältnis von zugeführtem Wasserdampf (aus Fluidierungsstrom und der Brennstofffeuchte) zu zugeführtem Kohlenstoffstrom aus dem Brennstoff. Mit zunehmendem steam-to-carbon ratio nimmt der zur Verfügung stehende Wasserdampf für die Vergasungsreaktionen zu. Dadurch steigt der Wasserdampf-Partialdruck im Reaktor an, was die Vergasungsreaktionen begünstigt. Dadurch stieg die Gasausbeute bei steigendem steam-to-carbon ratio an.



Abbildung 5-23: Einfluss des steam-to-carbon Verhältnisses auf die Gasausbeute bei einer Temperatur von 660°C

Das chemische Gleichgewicht der Vergasungsreaktionen schiebt sich bei zunehmendem Wasserdampf-Partialdruck auf die Wasserstoffseite. Dies konnte man an einer zunehmenden Wasserstoff-Konzentration im Produktgas sehen.

Allerdings führt ein höheres steam-to-carbon Verhältnis zu einem höheren Energiebedarf für die Dampfproduktion. Auch sinkt der Brennstoffumsatz pro Fläche, was zu geringeren Flächenleistungen führt und daher die Wirtschaftlichkeit der Anlage senkt.



Abbildung 5-24: Einfluss des steam-to-carbon Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung bei einer Temperatur von 660°C

Teerkonzentration im Produktgas

Bei Teeren handelt es sich um eine Gruppe von verschiedenen Kohlenwasserstoffen die bei der Vergasung entstehen. Eine einheitliche Definition von Teer gibt es nicht, aber im Allgemeinen wird Teer als kondensierbarer, organischer Schadstoff bezeichnet. Dayton et al definiert Teer als kondensierbare Fraktion organischer Vergasungsprodukte, größtenteils aromatische Kohlenwasserstoffe inklusive Benzol [TPIV-33]. Nach der "tar guideline" [TPIV-34] beinhaltet Teer alle organischen Komponenten im Produktgas, jedoch ohne die gasförmigen Kohlenwasserstoffe C_1 - C_6 und damit ohne Benzol (C_6H_6).

In Abbildung 5-18 wurden bereits die Teerkonzentrationen bei der AER-Vergasung von Holzpellets dargestellt. Dabei wurde eine (gravimetrische) Teerkonzentration von 10 g/kg_{BS,waf} im Produktgas gemessen. Bei der Vergasung von Gärresten waren die Teerkonzentrationen deutlich höher. Bei der Vergasung von UL und KU Gärresten wurden bei vergleichbaren Bedingungen Konzentrationen von ~25 g/kg_{BS,waf} gemessen. Im Produktgas waren die Teerkonzentrationen der KU Gärreste mit 35 g/m³_{i.N.} aufgrund der höheren Gasausbeute geringer als die Teerkonzentration der UL Gärreste (45 g/m³_{i.N.}). Aber auch hier waren die Teerkonzentrationen der Konzentrationen der Ku



zentrationen deutlich höher als bei vergleichbaren Versuchen mit Holz als Brennstoff.

Erklärt werden kann das durch den niedrigeren Cellulosegehalt und den höheren Proteingehalt der Gärreste. Ein hoher Cellulosegehalt führt zur Bildung von geringen Teerkonzentrationen und ein hoher Proteingehalt führt zur Bildung von hohen Teerkonzentrationen [TPIV-26], [TPIV-27].

5.4.3.3 Vergasung von Gärresten nach dem Wasserdampfverfahren

Als Vergleich zu den Vergasungsversuchen nach dem AER-Verfahren wurde auch die Eignung der Gärreste für die Wasserdampfvergasung untersucht. Bei diesem Verfahren wird Sand als Bettmaterial verwendet und die Vergasung findet bei deutlich höheren Temperaturen von ca. 800 - 850°C statt.

Gasausbeute und Gaszusammensetzung

Aufgrund der höheren Temperatur konnten bei den UL Gärresten höhere Gasausbeuten erreicht werden.

In Abbildung 5-25 ist ersichtlich, dass die Gasausbeuten bei der Wasserdampfvergasung aufgrund der höheren Temperaturen deutlich höher waren als bei der AER Vergasung (siehe Abbildung 5-21). Auch hier stieg die Gasausbeute mit zunehmender Temperatur an. Der Unterschied in den Gasausbeuten zwischen den beiden Gärresten war deutlich geringer als bei den AER Versuchen.



Abbildung 5-25: Einfluss der Temperatur auf die Gasausbeute bei einem S/C Verhältnis von 1,5 mol_{H20}/mol_C



Abbildung 5-26: Einfluss der Temperatur auf die Gaszusammensetzung bei einem S/C Verhältnis von 1,5 mol_{H2O}/mol_C



Aufgrund der deutlich höheren Temperatur und des inerten Bettmaterials hatte das entstehende Produktgas eine andere Zusammensetzung als bei der AER-Vergasung. Durch die fehlende CO₂ Einbindung besteht das Produktgas zu ~22 vol-%_{wf} aus CO₂. Die deutlich höhere Temperatur verschiebt das chemische Gleichgewicht der Vergasungsreaktion auf die CO Seite, wodurch die CO Konzentration mit ~20 vol-%_{wf} deutlich höher und die Wasserstoffkonzentration deutlich geringer als bei der AER Vergasung ist.

Versinterungsverhalten in Vergasungsverfahren

Neben einer Veränderung des Brennstoffumsatzes und der Produktgaszusammensetzung beeinflusst die höhere Temperatur und das geänderte Bettmaterial auch das Betriebsverhalten. Besonders das Agglomerationsverhalten des Brennstoffes muss berücksichtigt werden. In einer Wirbelschicht können die in der Asche enthaltenen Kalium- und Natriumfraktionen mit dem Bettmaterial zur Bildung von niederschmelzenden eutektischen Silikatverbindungen führen[TPIV-13].

Bei den Vergasungsversuchen von KU Gärresten trat dies bei einer Temperatur von 830°C ein. Es bildeten sich Verklumpungen, die zu einer Defluidisierung und zu einer Prozessunterbrechung führten. In der folgenden Abbildung ist solch ein Sinterklumpen aus dem Reaktor dargestellt.



Abbildung 5-27: Sinterklumpen bei der Wasserdampfvergasung von KU Gärresten bei einer Temperatur von 830°C

Dieses Agglomerationsverhalten zeigte sich auch in den Ergebnissen von Teilprojekt III. In diesem Teilprojekt wurden bei Verbrennungsversuchen von KU Gärresten ebenfalls bei einer Temperatur von 850°C Verklumpungen festgestellt.

Bei den UL Gärresten konnten bei dieser Temperatur keine Verklumpungen beobachtet werden. Dies stimmt sowohl mit den Ergebnissen der Verbrennungsuntersuchungen von TPIII als auch mit den Rheometer Ascheschmelzversuchen aus Kapitel 5.4.2.2 überein. Diese Rheometer Grundlagenuntersuchungen zum Ascheschmelzverhalten zeigten, dass die KU Gärreste bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen versintern. Ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten ist in Kapitel 5.4.2.2 beschrieben.

5.4.3.4 Zusammenfassung

In diesem Teilprojekt wurden verschiedene Aspekte der AER-Vergasung untersucht. In einem ersten Teil wurden Grundlagenuntersuchungen zur Teerentstehung durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass das AER-Bettmaterial Calciumoxid einen signifikanten Einfluss auf Teere besitzt. Zum einen ist Calciumoxid ein katalytisch aktives Material, welches insbesondere langkettige Teere reformiert Und zum anderen verhindert Calciumoxid bereits bei der Vergasung die Entstehung von Teeren. Dadurch konnten trotz der niedrigen Temperaturen bei der AER-Vergasungen ein relativ teerarmes Produktgas erzeigt werden.

In einem zweiten Teil wurden die Gärreste als Einsatzstoff für die AER-Vergasung untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Gärreste ein hohes Potential als Brennstoff für die Vergasung besitzen. Die Gasausbeute war vergleichbar mit der Gasausbeute von Holz. Allerdings ist die Teerkonzentration im Produktgas ein kritischer Aspekt. Die Teerausbeute war um den Faktor 2,5 höher als bei der AER-Vergasung von Holz. Insbesondere bei der Auslegung der Produktgasreinigung muss dies beachtet werden.

Ein entscheidendes Kriterium für die Einsetzbarkeit in Vergasungen ist die Brennstoffaufbereitung. Im Rohzustand sind getrocknete Gärreste als Brennstoff für die Wirbelschichtvergasung nicht geeignet. Durch die geringe Dichte wurde das Material ausgetragen was zu geringen Verweilzeiten im Reaktor führte und daher auch zu niedrigen Brennstoffkonversionsraten. Eine Kompaktierung (z.B. Pelletierung) ist notwendig.

Aufgrund der niedrigen Temperatur traten im Vergaser keine Bettagglomerationen auf. Im Regenerator können Versinterungen durch die Verwendung von Kalkstein als Bettmaterial verhindert werden (vgl. Kapitel 6.4.3).

5.5 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Den Autoren sind keine relevanten Erkenntnisse Dritter bekannt, die während des Projektzeitraumes im Bereich der thermogravimetrischen Untersuchung von Gärresten ermittelt wurden.

Innerhalb des vom BMBF geförderten Verbundprojekts "Biobrennstoffdesign mit Mischungen aus landwirtschaftlichen Reststoffen unter Berücksichtigung der Austauschbarkeit der Brennstoffkomponenten nach regionalem Aufkommen und der Endnutzung in kleinen Anlagen" (03SF0347C) sowie des vom BMU geförderten Verbundprojekts "FuE-Plattform "Biomass-to-Gas" (BtG) - Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie" (03KB011), wurden vom ZSW rheologische Untersuchungen von Holz-, Stroh- und Miscanthusaschen sowie Mischungen aus diesen in Kombination mit unterschiedlichen Wirbelschicht-Bettmaterialien zur Beurteilung der Einsetzbarkeit bei der AER-Biomassevergasung durchgeführt. Weitere Forschungstätigkeiten im Bereich der rheologischen Untersuchungen von Biomasseaschen sind den Autoren derzeit nicht bekannt.

Den Autoren sind derzeit keine parallelen Arbeiten zur Untersuchung der Einsetzbarkeit von Gärreststoffen bei der AER-Biomassevergasung bekannt.

5.6 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Die thermogravimetrische Untersuchung der festen Gärreste konnte den im Antrag in Aussicht gestellten Erkenntnisgewinn in Bezug auf die Einsetzbarkeit in einer Vergasung bringen.



Mit Hilfe der rheologischen Untersuchungen des Ascheerweichungsverhaltens konnten reproduzierbar kritische Reaktionsbedingungen für Gärreste in Wirbelschichten ermittelt werden. Darüber hinaus zeigte die Entstehung von Agglomerationen bei Vergasungs- bzw. Verbrennungsversuchen die Übertragbarkeit der Ergebnisse in die Praxis. Somit steht ein Prüfverfahren zur Voruntersuchung der Einsetzbarkeit von mineralstoffreichen Brennstoffen in Wirbelschichtprozessen hinsichtlich Agglomeration zur Verfügung. Dies stellt eine Erweiterung des Kern-Know-Hows des ZSW dar und kann die zukünftige Kommerzialisierung des AER-Verfahrens unterstützen.

Die im Projektantrag gestellten Ziele konnten vollständig erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass Gärreste ein vielversprechendes Potential als Vergasungsbrennstoff besitzen und dass ein Betrieb mit Gärresten als alleiniger Brennstoff möglich ist. Es konnten wichtige Vergasungsparameter wie Gasausbeute und Gaszusammensetzung in Abhängig von Betriebsparametern wie Temperatur und steam-to-carbon ratio bestimmt werden. Daraus kann je nach gewünschter Gasnutzung das optimale Betriebsfenster gewählt werden.

Zusätzlich wurden in Grundlagenuntersuchungen der Einfluss des AER Bettmaterials Kalkstein auf die Vergasungsparameter Gaszusammensetzung, Gasausbeute und Teerkonzentration untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass durch die Verwendung von Kalkstein als Bettmaterial die Gasausbeute gesteigert und die Teerkonzentrationen gesenkt werden kann.

5.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Die im Rahmen des Teilprojekts IV erzielten Ergebnisse wurden bisher in den nachfolgend aufgeführten Publikationen veröffentlicht.

Konferenzbeiträge

Schweitzer, D.; Stack-Lara, V.; Gredinger, A.; Dieter, H.; Scheffknecht, G.; Gasification and combustion of fermentation residues Tagungsband: New Horizons in Gasification Conference, März 10-13, 2014, Rotterdam, Niederlande; 2014



Steiert, S.; Schweitzer, D.; Brellochs, J.; Specht, M.; Armbrust, N.; Poboß, N.; Dieter, H.; Ergebnisse Teilprojekt IV: Brennstoff-Flexibilisierung AER-Vergasung Abschlussworkshop B2G, 20./21.11.2013, Bonn (online verfügbar unter www.b-2-g.de)

Veröffentlichungen

Steiert, S.; Schweitzer, D.; Brellochs, J.; Specht, M.; Armbrust, N.; Dieter, H.; Teilprojekt IV: Brennstoff-Flexibilisierung AER-Vergasung energie | wasser-praxis, Schwerpunktbericht Biomass-to-Gas, Ausgabe 1/2014, S. 60-62

Geplant:

Brellochs, J.; Schnepf, J.; Marquard-Möllenstedt, T.; Steiert, S.; Sichler, P.;
Dürrbeck, M.; Specht, M.;
Gegenüberstellung von Wirbelschichtbettmaterialien für die allotherme
Wasserdampfvergasung von Biomasse im Zweibettwirbelschichtprozess
DGMK-Fachbereichstagung: Konversion von Biomasse, Rotenburg a. d.
Fulda, 12.-14. Mai 2014

5.8 Literaturverzeichnis

- [TPIV-1] Brellochs, 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.
- [TPIV-2] Aretz, A.; Hirschl, B. Biomassepotentiale in Deutschland Übersicht maßgeblicher Studien-ergebnisse und Gegenüberstellung der Methoden. Eberswalde : Dendrom-Diskussionspapier Nr. 1, BMBF, 2007.
- [TPIV-3] Technologie und Förderzentrum (TFZ). http://www.tfz.bayern.de. [Online] [Zitat vom: 04. 02 2014.] http://www.tfz.bayern.de/festbrennstoffe/energetischenutzung/035181/ index.php.
- [TPIV-4] Obernberger, I.; Thermische Nutzung fester biogener Brennstoffe,. VDI-Schriftenreihe "Regenerative Energien in Ungarn und in Deutschland", ISBN 3-931384-32-2, VDI-Verlag, S. 59-101

🕖 Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPIV-5] Hartmann, H.; Böhm, T.; Maier, L. Naturbelassene biogene Festbrennstoffe umweltrelevante Eigenschaften und Einflussmöglichketen. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU). 2000. Bd. 154.
- [TPIV-6] Marquard-Möllenstedt, T.; Stürmer, B.; Zuberbühler, U.; Specht, M. Absorption Enhanced Reforming. [Buchverf.] J. Garche, et al. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Amsterdam : Elsevier, 2009, S. 249-258.
- [TPIV-7] Brellochs, J.; Marquard-Möllenstedt, T.; Zuberbühler, U.; Specht, M.; Koppatz, S.; Hofbauer, H. Stoichiometry adjustment of biomass steam gasification in DFB process by in situ CO₂ absorption. Wien : International Conference on Poly-Generation Strategies, 2009. Publikation bei Konferenz.
- [TPIV-8] Koppatz, S.; Pfeifer, C.; Rauch, R.; Hofbauer, H.; Marquard-Möllenstedt, T.; Specht, M. H2 rich gas by steam gasification of biomass with in situ CO2 absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. Fuel Processing Techology. 2009, Bd. 90, S. 914-921.
- [TPIV-9] Wirbelschicht-Wasserdampfvergasung in der Anlage Güssing (A): Betriebserfahrungen aus zwei Jahren Demonstrationsbetrieb, http://members.aon.at/biomasse/freiberg.pdf, accessed 27 February 2014.
- [TPIV-10] C. Reinlein, Modern und effizient: Holzgas-Heizkraftwerk erzielt hohen Wirkungsgrad, 2011.
- [TPIV-11] J. Kotik, 8,5 MWTH CHP plant in Oberwart, Austria: Based on DFB steam gasification of solid biomass - Achieves continuous full load operation through stringent optimization, in: 20th European Biomass Conference and Exhibition: Setting the course for a biobased economy; proceedings; Milan, Italy 18 - 22 June 2012
- [TPIV-12] I. Gunnarsson, Efficient transfer of biomass to bio-SNG of high quality: The GoBiGas-project, 2013, http://nobio.no/upload_dir/pics/Ingemar-Gunnarsson.pdf.
- [TPIV-13] P. Basu, Combustion and gasification in fluidized beds, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [TPIV-14] Literaturdatenbank für biogene Brennstoffe: http://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis, Stand: Februar 2014
- [TPIV-15] Steiert, S.; Zuberbühler, U.; Specht, M. Biobrennstoffdesign mit Mischungen aus landwirtschaftlichen Reststoffen unter Berücksichtigung der Austauschbarkeit der Brennstoffkomponenten nach regionalem Aufkommen und der Endnutzung in kleinen Anlagen.



Stuttgart : Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), 2011. Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 03SF0347C.

- [TPIV-16] Steiert, S.; Sichler, P.; Marquard-Möllenstedt, T.; Brellochs, J.; Stürmer, B.; Specht, M. FuE-Plattform 'Biomass-to-Gas (BtG)` -Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie. Stuttgart : Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), 2013. Schlussbericht zum BMU-Forschungsvorhaben 03KB011A.
- [TPIV-17] Emerson Process Net, Betriebsanleitung: 2000 NGA Gerätebeschreibung für MLT oder CAT 200 Analysator und MLT oder CAT 200 Aalysenmodul (kombiniert mit NGA 2000 Plattform, MLT, CAT 200 oder TFID Analysator), 2008, http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount %20Analytical%20Documents/PGA_Manual_MLT_CAT200_HW_Ger man.pdf, accessed 10 February 2014.Asdfasfd
- [TPIV-18] Agilent Technologies, Micro GC Systems: 490 Micro GC, http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Gas-Chromatography/490-Micro-GC/Pages/default.aspx, accessed 10 February 2014.
- [TPIV-19] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Biomassevergasung Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung, 2006.
- [TPIV-20] Abanades, J. Carlos, E.J. Anthony, D.Y. Lu, C. Salvador, D. Alvarez, Capture of CO2 from combustion gases in a fluidized bed of CaO, AIChE J. 50 (2004) 1614–1622.
- [TPIV-21] Götz, Manuel: Systemvergleich Biogasaufbereitungsanlagen, Karlsruhe, Universität (TU), Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle des Engler-Bunte-Instituts, Diplomarbeit, 2009
- [TPIV-22] Higman, Christopher; Van Der Burgt, Maarten: Gasification. New York: ElsevierScience, 2003
- [TPIV-23] Güran, Gamze: Identification of biomass alternatives to wood as a gasificationfeedstock. Karlsruhe, Universität (TU), Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle des Engler-Bunte-Instituts, Studienarbeit, 2009
- [TPIV-24] Dagga, Jan: Ermittlung von reaktionskinetischen Daten für die Biomassevergasung. Karlsruhe, Universität (TU), Lehrstuhl für Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle des Engler-Bunte-Instituts, Diplomarbeit, 2008

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPIV-25] A.K. Dalai, E. Sasaoka, H. Hikita, D. Ferdous, Catalytic Gasification of Sawdust Derived from Various Biomass, Energy & Fuels 17 (2003) 1456–1463.
- [TPIV-26] N. Poboß (Ed.), Experimental investigation of affecting parameters on the gasification of biomass fuels in a 20kWTH dual fluidized bed, 2010.
- [TPIV-27] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, T. Henningsen, Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 3013–3020.
- [TPIV-28] A. Kruse, P. Maniam, F. Spieler, Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 2. Model Compounds, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2006) 87–96.
- [TPIV-29] Clean Air Clean Water Pulp info Centre, Components of wood, http://www.rfu.org/cacw/basic3KraftPulp.htm, accessed 10 December 2013.
- [TPIV-30] Wächterhäuser, Die chemische Zusammensetzung von Holz, 2013, http://www.waechtershaeuser.de/baum/index.php?section=chemie, accessed 10 December 2013.
- [TPIV-31] M. Kratzeisen, N. Starcevic, M. Martinov, C. Maurer, J. Müller, Applicability of biogas digestate as solid fuel, Fuel 89 (2010) 2544– 2548.
- [TPIV-32] B.R. Stanmore, P. Gilot, Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO2 sequestration, Fuel Processing Technology 86 (2005) 1707–1743.
- [TPIV-33] D. Dayton, Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Report, 2002.
- [TPIV-34] S.V. van Paasen, J.H. Kiel, J.P. Neeft, H.A. Knoef, G.J. Buffinga, U. Zielke, K. Sjostrom, C. Brage, P. Hasler, P.A. Simell, others, Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases, Final report documenting the Guideline, R& D work and dissemination (2002) 95.

5.9 Symbolverzeichnis

Bezeichnung	Symbol	Einheit
Absorption Enhanced Reforming	AER	
Arbeitspaket	AP	
Brennstoff	BS	
Dual Fluidised Bed	DFB	
Gaschromatographie- Massenspektroskopie	GC-MS	
Kupferzell	KU	
Massenprozent	Ma%	kg/kg
Millinewtonmeter		mNm
Normzustand	i.N.	
steam-to.carbon ratio	S/C	
Thermogravimetrie	TG	
Thermogravimetrische Analyse	TGA	
Teilprojekt	ТР	
Uni Hohenheim	UH	
Unterer Lindenhof	UL	
Volumen	Vol.	m ³
wasseraschefrei	waf	
wasserfrei	wf	
Wirbelschicht	WS	
Absorption Enhanced Reforming	AER	
Arbeitspaket	AP	

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Bezeichnung	Symbol	Einheit
Brennstoff	BS	
Dual Fluidised Bed	DFB	
Gaschromatographie- Massenspektroskopie	GC-MS	
Kupferzell	KU	
Massenprozent	Ma%	kg/kg
Millinewtonmeter		mNm
Normzustand	i.N.	
steam-to.carbon ratio	S/C	
Thermogravimetrie	TG	
Thermogravimetrische Analyse	TGA	
Teilprojekt	ТР	
Uni Hohenheim	UH	
Unterer Lindenhof	UL	
Volumen	Vol.	m³
wasseraschefrei	waf	
wasserfrei	wf	
Wirbelschicht	WS	



6 Teilprojekt V: Prozess-Simulation AER-Vergasung und zweistufige Druckfermentation

Stefan Steiert, Jochen Brellochs, Volkmar Frick, Dr. Michael Specht, Anna-Maria Wonneberger, Dr. Frank Graf

Ziel von TP V war es, unter Optimierung der energetischen Nutzung von Biomasse gasförmige Brennstoffe wie synthetisches Erdgas (SNG) oder Wasserstoff zu erzeugen. Hierzu wurden die im Verbundvorhaben neuentwickelten Verfahrenskonzepte analysiert. Neben der Umwandlung feuchter Biomasse mittels Druckfermentation stand dabei auch die thermochemische Umwandlung mittels AER-Vergasung im Vordergrund. Die nachfolgend aufgeführten Simulationsergebnisse wurden der Systemanalyse (TP VIII) für eine weiterführende ökologische und ökonomische Bewertung beider Verfahren zur Verfügung gestellt.

6.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Ziel der Energiewende ist die nachhaltige Bereitstellung von Strom, Wärme und Kraftstoffen aus regenerativen Quellen. Insbesondere die Bereitstellung von regenerativen chemischen Energieträgern aus Biomasse stellt dabei eine große Herausforderung dar. Biomasse kann biochemisch oder thermochemisch umgewandelt werden, wobei bei beiden Verfahrensprinzipien Rohgase (Rohbiogas bzw. Rohsynthesegas) entstehen, die mittels nachgeschalteten Prozessen aufbereitet werden müssen. Soll das Rohbiogas zu SNG aufbereitet werden, sind neben einer Gasreinigung eine CO₂-Abtrennung und eine Einstellung der brenntechnischen Spezifikationen gemäß der DVGW-Arbeitsblätter G260 [TPV-74] und G262 [TPV-75] erforderlich. Rohsynthesegas kann bei entsprechend eingestellter Stöchiometrie ebenfalls zu SNG aufbereitet werden, in dem nach einer Gasreinigung eine Methanisierung sowie die Adaption der brenntechnischen Spezifikationen erfolgt. Synthesegas eignet sich aufgrund seines Wasserstoffanteils auch zur Erzeugung von Reinstwasserstoff mittels Druckwechseladsorption. Die gasförmigen Brennstoffe SNG und Wasserstoff können sowohl zur Strom-(GuD, μ-KWK, Brennstoff-



zellenhausenergiesysteme) und Wärmeerzeugung (Gastherme) als auch im Verkehr als komprimiertes SNG für CNG-Fahrzeuge oder in Form von Druckwasserstoff für Brennstoffzellenfahrzeuge eingesetzt werden. Die Gasaufbereitung stellt bei der Bereitstellung von SNG oder Wasserstoff einen entscheidenden Prozessschritt dar, der im Rahmen von TP V mittels Prozess-Simulation für mehrere Varianten untersucht und optimiert wurde.

Für die angestrebten Biomassenutzungspfade zur Erzeugung von SNG und Wasserstoff sollten Verschaltungskonzepte für die Gasreinigung identifiziert werden, die ein Optimum zwischen hoher Produktausbeute und -reinheit bei minimalem Reinigungsaufwand ermöglichen. Neben der Umwandlung in die jeweiligen Zielprodukte stand eine effiziente Nutzung von resultierender Wärme im Fokus. Weiterhin sollten entstehende Spülgasströme und Schwachgase berücksichtigt werden, da diese oftmals bei der theoretischen Betrachtung der Prozesse vernachlässigt werden. Eine effiziente Nutzung der Nebenprodukte (Wärme, Schwachgase, etc.) ist für eine nachhaltige Biomassenutzung im Hinblick auf Umweltaspekte und eine hohe Gesamtpflanzennutzung von entscheidender Bedeutung.

Für die in TP I entwickelte Druckfermentation wurden an der DVGW-Forschungsstelle des Engler-Bunte-Instituts (DVGW-EBI) mit Hilfe der Simulationssoftware ASPEN PLUS[®] Simulationsmodule entwickelt. Mit diesen konnten Prozessverschaltungen zur Gaserzeugung und Gasaufbereitung des Rohbiogases für verschiedene Einspeisedrücke und Gasbeschaffenheiten simuliert werden.

6.1.1 Planung und Ablauf des Teilprojekts V (DVGW-EBI)

DVGW-EBI war für die Simulation der Prozessketten des in TP I in Zusammenarbeit mit der LAB entwickelten Verfahrens der zweistufigen Druck-fermentation zuständig. Dabei wurden die spezifischen Unterschiede bei der Prozessführung der Druckfermentation im Vergleich zur konventionellen Biogasaufbereitung berücksichtigt. Für das Gesamtsystem aus Biogaserzeugung, Aufbereitung und Einspeisung wurden Prozessketten für verschiedene Erzeugungsdrücke und Einspeisedrücke festgelegt. Diese Prozessketten wurden energetisch und in Bezug auf spezifische Kosten bewertet. Die Arbeiten starteten mit Beginn des Verbundvorhabens am 01.05.2010 und wurden in der Projektlaufzeit erfolgreich abgeschlossen.

6.1.2 Planung und Ablauf des Teilprojekts V (ZSW)

Am Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) erfolgte die Modellierung der Gasaufbereitung von AER-Rohsynthesegas zur Nutzung für die Strom- und Wärmeerzeugung sowie zur Bereitstellung von speicherbaren chemischen Energieträgern (H₂, SNG) mit der Prozess-Simulationssoftware IPSEpro. Neben der Ermittlung von Massen- und Energiebilanzen lag das Hauptaugenmerk auf einer effizienten Umwandlung des AER-Rohsynthesegases in die jeweiligen Ziel- und Nebenprodukte. Die Arbeiten am ZSW starteten mit Beginn des Verbundvorhabens am 01.05.2010 und konnten innerhalb der Projektlaufzeit erfolgreich bearbeitet werden.

6.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Aus der chemischen Industrie, der Petrochemie und der Erdgasaufbereitung sind zahlreiche Gasaufbereitungsverfahren bekannt, die seit vielen Jahrzehnten im großtechnischen Maßstab eingesetzt werden. Prinzipiell sind die meisten davon auch für die Aufbereitung biomassestämmiger Rohgase geeignet. Viele scheiden jedoch aufgrund ihrer Komplexität oder der Anforderungen an die bereitzustellende Infrastruktur für die normalerweise um Größenordnungen kleineren dezentralen Biomasseumwandlungsanlagen aus.

Entscheidend ist, dass der gesamte Prozess der Gasaufbereitung sowohl auf die Qualität und Beschaffenheit des Rohgases (i.W. Gaszusammensetzung inkl. unerwünschter Spurenstoffe, Druck und Temperatur) als auch auf die anschließende Verwertung abgestimmt ist. Grundsätzlich kann in Gasreinigungs- und -konditionierungsprozesse unterschieden werden. Mittels Wärmeübertragung sowie Gasverdichtungs- und -entspannungsstationen kann das aufbereitete Gas zudem auf die erforderlichen Eintrittsspezifikationen für eine gasmotorische Nutzung, eine Einspeisung in das Erdgasnetz oder eine H₂-Bereitstellung eingestellt werden.



Neben den gasförmigen Hauptbestandteilen (Biogas: CH_4 , CO_2 ; Allotherme Biomassevergasung mit H_2O : H_2 , CO, CO_2 , CH_4 sowie Kohlenwasserstoffe bis C_3H_8) und Gasfeuchte bzw. Wasserdampf kann das Rohgas noch mit Störkomponenten wie

- Stickstoff-, Schwefel- und Chlorverbindungen,
- Staubpartikel,
- Alkaliverbindungen,
- Schwermetallen

sowie im Fall der allothermen Biomassevergasung mit Wasserdampf mit

- Teeren (höhere sowie polyaromatische Kohlenwasserstoffe) und
- Flugkokspartikel

belastet sein (vgl. [TPV-1][TPV-2][TPV-3][TPV-4]). Für die Partikelentfernung aus Gasströmen eignen sich abhängig von deren Konzentration und der Prozesstemperatur verschiedene Verfahren. Mittels Massenkraftabscheidung bzw. Zyklonen kann bei hohen Partikelkonzentrationen eine Grobabscheidung erfolgen. Durch Tiefen- oder Oberflächenfiltration können weiterhin feste Partikel abgetrennt werden. Dabei liegt Bettfiltern das Prinzip der Tiefenfiltration zu Grunde. Sie werden bevorzugt bei geringer Feststoffbeladung eingesetzt. Gewebe- und Sinterfilter basieren auf dem Prinzip der Oberflächenfiltration. Bei Temperaturen < 250 °C kommen Gewebefilter zum Einsatz. Sinterfilter sind entweder aus Keramik oder aus Metall hergestellt und für höhere Temperaturen geeignet [TPV-5]. Neben der mechanischen Partikelentfernung kommen für die Gasaufbereitung nasse Abscheideverfahren in Frage. Abhängig vom Gaswaschverfahren können Partikel, Schwebstoffe und neben Wasserdampf Gase (z. B. CO₂) sowie Störstoffe (z. B. Teere, Alkaliverbindungen, NH₃, HCN, H₂S, HCl) abgetrennt werden. Man unterscheidet physikalische und chemische Waschverfahren. Bei physikalischen Waschverfahren wird ein physisorptives Lösemittel eingesetzt, um Komponenten aus dem Rohgasstrom abzutrennen. Chemische Waschverfahren nutzen chemisch aktive Lösemittel – der abzutrennende Stoff wird chemisch gebunden. Mit chemischen Waschverfahren können höhere Gasreinheiten erreicht werden. Als Waschmedien eignen sich Wasser sowie an- und organische Lösemittel. Bei Wasser als Waschmedium können zum einen das Quenchen zur Entfernung von Schadstoffen und Wasserdampf und zum anderen die Druckwasserwäsche zur Abtrennung von CO₂ und Schadstoffen erfolgen. Wenn organische Lösemittel bei physikalischen Waschverfahren Anwendung finden, gibt es Verfahren, die mit Rapsmethylester und Rapsöl primär für die Entfernung von Teeren und mit Dimethylether (Selexol-Wäsche), N-Methyl-2-Pyrrolidone (Purisol-Wäsche) und Methanol (Rectisol-Wäsche) für die Entfernung von CO₂ entwickelt wurden. Bei chemischen Waschverfahren werden Waschverfahren mit Aminen und anorganischen Lösemitteln unterschieden. Unter anderem werden Monoethanol-, Diethanol-, Dilsopropanol und Methyldiethanolamin sowie Natrium- und Kaliumkarbonat bspw. zur CO₂-Abtrennung eingesetzt [TPV-5].

Weiterhin können CO₂, H₂O sowie Schadstoffe (z.B. Halogenide, Teere) ad- und absorptiv aus dem Produktgas abgetrennt werden. Bei der Adsorption erfolgt die Anlagerung der Störkomponenten an der Sorbenzoberfläche (z.B. Aktivkohle). Über die Absorption werden Gasbestandteile (z. B. CO₂, H₂O, H₂S und HCl) direkt in das Sorbenz (z. B. ZnO, CaO) chemisch eingebunden. Sowohl bei der ad- als auch bei der absorptiven Gasaufbereitung wird das Sorbenz beladen, was einen Austausch oder eine Regeneration erforderlich macht [TPV-5].

Abhängig von der Verteilung der Hauptgaskomponentenen im aufzubereitenden Gasstrom und dem jeweiligen Zielprodukt (z. B. H₂ oder SNG) können neben den bisher aufgeführten Verfahren katalytische Gaskonditionierungsverfahren wie die homogene Wassergas-Shift-Reaktion und die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (z. B. Teeren) zur Gasaufbereitung eingesetzt werden.

Um eine Aussage über die Güte der Gasaufbereitung von biomassestämmigen Rohgasen machen zu können, werden oft Flow-Sheet-Prozess-Simulationen eingesetzt. Mit einer Flow-Sheet-Simulation ist nicht nur die Berechnung einzelner Grundoperationen und Modellkomponenten möglich, sondern die Berechnung ganzer Prozessketten [TPV-1]. Dabei ist die Qualität der Rechnung im Wesentlichen von der Qualität der zugrundeliegenden Datenbasis und den verwendeten Algorithmen bzw. Modellen abhängig. Kommerziell verfügbare Prozess-Simulationssoftware verfügt meist über vorgefertigte Datenbanken und Modelle. Eine Implementierung von nicht standardmäßig vorhandenen Modellkomponenten ist in einer Modellierungs- und Programmierungsumgebung möglich. Die Flow-Sheet-


Prozess-Simulation basiert in der Regel auf drei verschiedenen mathematischen Ansätzen: Der sequentiell modularen Methode [TPV-6], der gleichungsorientierten Methode und der zweistufigen Methode. Bei der gleichungsorientierten Methode wird ein System von linearen und nichtlinearen Gleichungen dargestellt und dann für alle Unbekannten simultan gelöst. Bei der zweistufigen Methode werden die Vorteile der sequentiell modularen Methode und der gleichungsorientierten Methode verknüpft [TPV-7].

Im Allgemeinen werden nur einzelne Prozessschritte simuliert, wie z.B. dieGasreinigung mit Membranen [TPV-9] und mit Wäschen [TPV-10][TPV-11]. Auf dem Gebiet der CO₂-Sequestrierung wurden diverse Forschungsprojekte durchgeführt, bei denen die CO₂-Entfernung simuliert wurde [TPV-12][TPV-13]. Für eine realitätsnahe Simulation der optimierten Gasaufbereitungsschritte ist neben der Modellierung innovativer Gasaufbereitungsschritte auch die Einbindung von geeigneten Beladungs- und Regenerationskinetiken notwendig. Eine besondere Herausforderung ist dabei die Verfügbarkeit aller notwendigen Stoffdaten, weshalb begleitende experimentelle Untersuchungen zur Verifizierung zielführend sind.

6.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden

Die Simulationen in TP V unterteilten sich in zwei separate Teilaufgaben. Die Simulation der Gasaufbereitung von Rohbiogas aus der in TP I entwickelten Druckfermentation erfolgte an der DVGW-Forschungsstelle des Engler-Bunte-Instituts (DVGW-EBI) mit Hilfe der Simulationssoftware Aspen Plus[®]. Am Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) wurden Simulationen zur Gasaufbereitung von AER-Synthesegas mit dem Simulationstool IP-SEpro durchgeführt. Nachfolgend sind die beiden verwendeten Simulationstools sowie die jeweils angewandte Vorgehensweise erläutert.

6.3.1 Methodik Simulation Druckfermentation

Mit Hilfe einer umfangreichen Prozesssimulation mit Aspen Plus[®] wurden von DVGW-EBI die in TP I generierten Daten zur Druckfermentation modellhaft abgebildet, um verschiedene Prozessketten zu simulieren und zu bewerten. ASPEN



steht hierbei für Advanced System for Process Engineering. Der Vorteil von Aspen Plus[®] ist die relativ einfache Realisierung von komplexen Verfahren. Außerdem sind eine große Datenbasis für Stoffdaten zahlreicher Substanzen sowie thermodynamische Modelle im Programm hinterlegt. Die zweistufige Druckfermentation wurde als Aspen Plus[®] Modul abgebildet und verfahrenstechnisch optimiert (Kreislaufströme, Prozessdruck, pH-Werte). Der für die Gasaufbereitung zentrale Schritt, die CO₂-Abtrennung, wurde in zwei verschiedenen Waschverfahren in Aspen Plus[®] realisiert, als Druckwasserwäsche und als Polyglykolwäsche ("Genosorb"). Auf Basis der generierten Daten und der Möglichkeit zur energetischen Verschaltung der Prozesskette wurde eine Auswahl des Gasaufbereitungsverfahrens getroffen.

Im Folgenden werden die erstellten Modellmodule sowie die für die Simulation getroffenen Annahmen und Vereinfachungen erläutert.

6.3.1.1 Modellmodul zweistufige Druckfermentation

Um das Verfahren der zweistufigen Druckfermentation in Aspen Plus[®] zu simulieren, wurden Annahmen zur Substratzusammensetzung sowie zum Umsatz und zur Gasbildung im Prozess getroffen.

Substratzusammensetzung

Als Substrat wurde in Absprache mit den Projektpartnern Maissilage festgelegt. Maissilage ist ein häufig zur Biogaserzeugung verwendeter nachwachsender Rohstoff. Der Trockenmasseanteil des Substrats wurde als 35 m.-% angenommen [TPV-14][TPV-15]. Die restlichen 65 m.-% sind Wasser. Aufgrund des bei Maissilage hohen Anteils an organischer Trockenmasse (oTM) (85 – 95 % [TPV-16]) wird vereinfachend festgelegt, dass die gesamte Trockenmasse organischer Natur ist.

Die oTM kann nicht vollständig durch anaerobe Mikroorganismen abgebaut werden. Es kommen verschiedene schwer oder nicht abbaubare Substanzen vor, wie Lignin, Pentosane und Lignocellulose. Bei einer anaeroben Vergärung fällt daher ein fester Gärrest an, der nicht zu Biogas umgesetzt wird. Der abbaubare organische Anteil setzt sich aus Kohlenhydraten, Eiweißen und Fetten zusammen. Die



genaue Zusammensetzung der organischen Trockenmasse unterliegt natürlichen Schwankungen. In der Literatur wird von einer durchschnittlichen biologischen Verdaulichkeit der organischen Trockenmasse von 74 % ausgegangen [TPV-14][TPV-17][TPV-18].

Der abbaubare Anteil der oTM der Maissilage besteht vor allem aus Kohlenhydraten. In der Simulation werden diese als Glucose, das einfache Monomer der Kohlenhydrate, abgebildet. Stellvertretend für den unverdaulichen Anteil der organischen Trockenmasse wurde Lignin gewählt.

Substratumsatz und Gasproduktion

Das zugeführte Substrat wird größtenteils in die gasförmigen Produkte überführt. 5 m-% werden zum Biomasseaufbau genutzt (Annahme nach [TPV-19]).

In der ersten Stufe der zweitstufigen Druckfermentation, dem Hydrolysereaktor wird die Glukose zu organischen Säuren abgebaut. Der Abbau in Essig- und Buttersäure wird durch einen von Rechtenbach erweiterten Ansatz von Hallenbeck beschrieben [TPV-22][TPV-23]:

$$C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow \frac{1}{2}CH_3COOH + \frac{3}{4}CH_3(CH_2)_2COOH + 2CO_2 + \frac{5}{2}H_2$$
 V-1

Die Säuren werden im Methanogenesereaktor zu Methan abgebaut:

$$\frac{3}{4} \operatorname{CH}_{3}(\operatorname{CH}_{2})_{2}\operatorname{COOH} + \frac{3}{2}\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \rightarrow \frac{3}{2}\operatorname{CH}_{3}\operatorname{COOH} + \frac{3}{2}\operatorname{H}_{2}$$
V-2

$$2 \text{ CH}_{3}\text{COOH} \rightarrow 2 \text{ CH}_{4} + 2 \text{ CO}_{2}$$
 V-3

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{3}{8}CO_2 \to \frac{3}{8}CH_4 + \frac{3}{4}H_2O$$
 V-4

Das auf diese Weise entstehende Gasgemisch hat eine Zusammensetzung von 59,4 mol-% Methan und 40,6 mol-% Kohlenstoffdioxid.

Neben Methan und Kohlenstoffdioxid wurden auch Spurenkomponenten (Schwefelwasserstoff und Ammoniak) betrachtet. Die Produktion dieser Gase wurde im Methanogenesereaktor verortet.



Das Substrat enthält in der Simulation einen Anteil Ammoniak (NH₃). Dadurch wird der Stickstoffanteil der Maissilage zusammengefasst. Vor allem Proteine sind stickstoffhaltig. In einem realen Fermenter bildet sich Ammoniak durch mikrobiologische Umwandlung des Stickstoffes (Stickland-Reaktion [TPV-19]). Durch den vereinfachten Ansatz kann der Einfluss von Ammoniak auf den pH-Wert in der Simulation abgebildet werden ohne die genaue Umwandlung zu simulieren. Der Anteil von Ammoniak in der oTM wird zu 0,1 m.-% angenommen. Dieser Wert führt in der Simulation zu Ammoniakkonzentrationen im flüssigen Gärrest aus dem MR von 56 mmol/l (bei 10 bar). Dies entspricht den gemessenen Ammoniak-Konzentrationen im flüssigen Gärrest der Versuchsanlage des Projektpartners LAB (TPI) zwischen 40 und 60 mmol/l.

Der Anteil von Schwefel in der oTM wird als 0,02 m-% festgelegt [TPV-21]. Der Abbau von schwefelhaltigen Komponenten zu H₂S erfolgt über die Desulfurikation [TPV-20]:

$$SO_4^{2-} + H_2 \rightarrow HS^- + 3H_2O + OH^-$$
 V-5

Die H₂S Produktion sollte an reale Verhältnisse angepasst werden. Es wurde daher als Benchmark festgelegt, dass im drucklosen Methanogenesereaktor 100 ppm H₂S im Biogas enthalten sein sollen. Dieser Wert wurde erreicht, indem ein Schwefelumsatz von 0,6 % festgelegt wurde.

Um die Pufferkapazität des flüssigen Gärrestes mit den in TP I bestimmten Werten abzugleichen, wurde Kalium als Kaliumhydroxid mit dem Substrat zugegeben (Anteil Kalium an oTM 0,2 %). Der Kaliumanteil wurde iterativ bestimmt, um die Kaliumkonzentration der Messdaten aus TPI wiederzugeben (etwa 50 mmol/I).

Verfahren

In Abbildung 6-1 ist das Aspen Plus[®] Fließbild der Simulation der zweistufigen Druckfermentation gezeigt.

Zusätzlich zum Substrat (Maissilage) ist noch die Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) möglich, zur zusätzlichen pH-Wert Pufferung. Da die Möglichkeit in den experimentellen Untersuchungen in TP I nicht eingesetzt, wurde wird auch in den hier dargestellten Ergebnissen auf die Zugabe von NaOH verzichtet.



Es wurde keine Zugabe von Wasser oder von weiteren Spurenstoffen implementiert.

Nach dem Hydrolysereaktor wird das im Substrat enthaltene Lignin als fester Gärrest abgetrennt. Die Abtrennung des Lignins erfolgt vollständig und ohne den Austrag von organischen Säuren. Dies könnte beispielsweise durch Abspülen des festen Gärrestes mit flüssigem Gärrest aus dem Methanogenesereaktor geschehen. Mit dem Lignin wird ein Wasseranteil ausgetragen, da eine Feuchte des festen Gärrestes von 73 m-% angenommen wird.



Abbildung 6-1: Fließbild der Aspen[®] Plus Simulation der zweistufigen Druckfermentation

Anschließend wird die aus der Hydrolyse ausgeschleuste Flüssigkeit auf den Prozessdruck des Methanogenesereaktors (MR) gepumpt und dem MR zugeführt. Dort werden die organischen Säuren der Hydrolyseflüssigkeit nach Glg. V-2 bis V-4 zu Methan und Kohlenstoffdioxid umgesetzt.

Im Anschluss an den Methanogenesereaktor wird die Fermentationsflüssigkeit in zwei Druckstufen (Flash) entspannt. In der ersten Druckstufe (Flash1) entweicht ein kohlenstoffdioxidreiches Schwachgas, welches erneut verdichtet und in den MR zurückgeführt wird. Dies dient der Minimierung des Methanverlustes, da so im Schwachgas enthaltenes Methan im Produktgas erhalten bleibt. Anschließend wird die Flüssigkeit auf Umgebungsdruck entspannt (Flash2). Ein Teil der regenerierten Flüssigkeit kann als flüssiger Gärrest aus dem System entfernt werden. Möglich ist auch eine Kreislaufführung in die beiden Reaktoren HR und MR. Dort kann die Flüssigkeit, in der noch puffernde Substanzen wie Ammoniak und Kalium enthalten sind, erneut mit CO₂ beladen werden und den pH-Wert einstellen. Um die schnelle Verwertung von schwerer abbaubaren Substraten zu gewährleisten, wird die Hydrolyse-Stufe thermophil (55 °C) betrieben. Zur stabileren Prozessführung wird die Methanogenese mesophil bei 35 °C durchgeführt [TPV-24].

In den Reaktoren wird das Substrat (Glukose bzw. Säuren) nach den im vorigen Kapitel gezeigten Reaktionsgleichungen umgesetzt. Zwischen Gas und Flüssigphase wird jeweils ein Phasengleichgewicht angenommen.

Verfahrensführung

Der Hydrolysereaktor wird im in TP I definierten pH-Wert-Fenster 5,5 bis 6,3 betrieben. Durch die Säurenbildung im HR sinkt der pH-Wert. Um dem entgegen zu steuern, wird flüssiger, entspannter Gärrest (Fermentationsflüssigkeit) aus dem MR in den HR zirkuliert. Die Kreislaufführung wird über den Parameter h festgelegt:

$$h = \frac{{}^{m} \Phi_{HR,rec}}{{}^{m} \Phi_{HR,fl,ein}}$$
V-6

Ein weiterer Kreislaufstrom, mit dem sowohl der pH-Wert als auch die Gaszusammensetzung im MR beeinflusst werden kann, ist die Rückführung von entspannter Flüssigkeit in den MR. Dieser Strom wird über den Parameter r festgelegt:

$$r = \frac{{}^{m} \Phi_{MR,rec}}{{}^{m} \Phi_{MR,fl,ein}}$$
 V-7

Die Kreisläufe sowie die Benennung der Ströme ist in Abbildung 6-2 verdeutlicht.



Abbildung 6-2: Kreislaufführung und Ströme der zweistufigen Druckfermentation

Neben dem Druck im MR ist noch der Druck in der ersten Entspannungsstufe p_{Flash1}ein für eine Optimierung freier Parameter. Dieser Druck gibt auch vor, wie viel und in welcher Zusammensetzung Gas in der zweiten Entspannungsstufe entweicht.

Der Anteil des erzeugten Methans, der in diesem Gasstrom (Flash2-Gas) entweicht wird Methanverlust M_{DF} genannt.

$$M_{DF} = \frac{{}^{n} \Phi_{CH4,Flash2Gas}}{{}^{m} \Phi_{CH4,prod}}$$
V-8

Energetische Betrachtung der Druckfermentation

Die Druckfermentation hat wie eine herkömmliche Biogasanlage einen Bedarf an elektrischer Leistung. Diese wird beispielsweise für das Umwälzen der Flüssigkeit in den Reaktoren, für die Mess-und Regeleinheiten oder für die Beleuchtung benötigt. Dieser Bedarf legt bei etwa 0,2 kWh pro erzeugtem m³ Methan [TPV-25].

Zusätzlich benötigt die zweistufige Druckfermentation noch die elektrische Leistung für das Pumpen der Flüssigkeit in den Methanogenesereaktor. Die Pumpenleistung wird berechnet über:

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$P_{pump} = \frac{{}^{V} \Phi \Delta p}{\eta_{pump}}$$
 V-9

Mit dem zu pumpenden Volumenstrom ^V Φ und der Druckerhöhung Δp . Der Wirkungsgrad der (Kreisel)Pumpe wird konservativ zu $\eta_{pump} = 0,7$ angenommen.

Um den Pumpaufwand auch ins Verhältnis zum produzierten Gas setzen zu können wird der spezifische Lösemittelbedarf definiert:

$$\ell_{\rm DF} = \frac{{}^{\rm V} \Phi_{\rm f\,I,MR,ein}}{{}^{\rm V} \Phi_{\rm gas,MR,prod}}$$
 V-10

Zusätzlich zum elektrischen hat die Biogaserzeugung auch einen thermischen Leistungsbedarf. Für eine herkömmliche Biogasanlage liegt dieser bei 0,4 - 0,64 kWh/m³ erzeugtem Methan [TPV-25] Da die zweistufige Druckfermentation zwei Reaktoren hat, von denen einer thermophil betrieben wird, wird für die folgenden Berechnungen der obere Grenzwert angenommen.

6.3.1.2 Modellmodule Gasaufbereitung

Die Gasbeschaffenheitsanforderungen für die Einspeisung von Gasen in das Erdgasnetz in Deutschland sind in den DVGW Arbeitsblättern G 260 und G 262 festgelegt. Die Grenzwerte sind in



Tabelle 6-1 gezeigt.

Die hierfür notwendige Gasaufbereitung für Biogas besteht im Wesentlichen aus Trocknung, Entfernung der Schwefelkomponenten und der Abtrennung eines Großteils des Kohlenstoffdioxids. Im Anschluss erfolgt noch eine Brennwert- und Wobbeindexanpassung (Konditionierung) sowie eine Odorierung des Gases.

Tabelle 6-1:Vergleich der Rohbiogaszusammensetzung (Quelle: [TPV-26]) und
den Anforderungen in den Arbeitsblättern G 260 und G 262 [TPV-
27][TPV-28]

	Typische Werte Roh- biogas (Maissilage)	Anforderungen G 260/G 262	
Brennwert in kWh/m ³ (NTP)	5,0 - 7,7	8,4 - 13,1	
Wobbe-Index in kWh/m ³	54-61	H-Gas: 13,6 - 15,7	
(NTP)	5,4 - 0,1	L-Gas: 11,0 - 13,0	
Wassorgobalt in mg/m^3	Gesättigt bei T _{Fermenter} ,	200 (MOP ≤ 10 bar)	
wassergenalt in ing/in	PFermenter	50 (MOP > 10 bar)	
CH in mol-%	50 - 70	H-Gas ≥ 95	
	30-70	L-Gas ≥ 90	
CO₂in mol-%	50 - 30	Begrenzt durch mind.	
		CH₄ Gehalt	
H₂S/COS in ppm	20 -20.000 (H ₂ S)	3,3	

Je nach Verfahren zur CO₂-Entfernung und dem vorliegenden Druck in der Einspeiseleitung muss das Gas zusätzlich an ein oder mehreren Stellen verdichtet werden. Das Grundfließbild der Prozesskette ist in Abbildung 6-3 gezeigt.

Durch die Biogaserzeugung unter Druck verändert sich (neben dem Prozessdruck) der Kohlenstoffdioxidgehalt im Biogas. Dies wurde in TPI experimentell belegt. Daraus resultieren Auswirkungen auf den Energiebedarf- und die Kosten der Gasaufbereitung. Um diese abzuschätzen, wurde die CO₂ Entfernung als Aspen Plus Modul implementiert.



Abbildung 6-3: Grundfließbild der Gasaufbereitungsprozesskette. Die grau hinterlegten Prozessschritte können, abhängig vom CO₂ Abtrennverfahren auch an einer anderen Stelle im Prozess geschehen.

Da die Druckfermentation das Biogas bei erhöhtem Prozessdruck bereitstellt, wurden Verfahren ausgewählt, die ebenfalls bei erhöhtem Prozessdruck betrieben werden. Dies ist speziell bei den physikalischen Wäschen der Fall. Adsorptionsverfahren, wie Druckwechseladsorption, sind als nicht kontinuierliche Verfahren kaum mit den verwendeten Methoden (Abbildung in Aspen Plus) abzubilden. Sie wurden daher nicht im Detail untersucht. Membranverfahren waren zum Zeitpunkt des Projetstartes noch nicht kommerziell im Einsatz und wurden daher ebenfalls nicht in die Betrachtung eingebunden.

Es wurden zwei Verfahren zur CO₂ Abtrennung realisiert, eine Druckwasserwäsche und eine Genosorbwäsche.

Druckwasserwäsche

Die Entfernung von CO₂ und H₂S aus Biogas durch physikalische Absorption in Wasser wird meist bei 4 -10 bar Prozessdruck betrieben [TPV-25]. Die Entspannung der Waschflüssigkeit erfolgt für gewöhnlich zweistufig, um möglichst wenig Methan im desorbierten Gas zu verlieren. Das Gas der Zwischenentspannung wird in die Absorberkolonne rückgeführt. Die Desorption in der zweiten Entspannungsstufe (Regenerationskolonne) wird durch strippen mit Luft unterstützt.

Das mit dem Schwachgas entweichende Methan wird als Methanschlupf M_{GA} bezeichnet:

$$M_{GA} = \frac{{}^{n} \Phi_{CH4,SG}}{{}^{n} \Phi_{CH4,RG}}$$
V-11

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Der Methanschlupf darf nicht mehr als 0,2 % des erzeugten Methans betragen [TPV-27].



Abbildung 6-4: Fließbild einer physikalischen Wäsche

Genosorbwäsche

Die Genosorb-Wäsche (GW) ist ebenfalls eine physikalische Wäsche und beruht wie die DWW auf der selektiven Absorption von Gaskomponenten in der Waschflüssigkeit. Als Waschmittel wird Tethraethylenglykoldimethylether verwendet, das unter dem Markennamen Genosorb[®] verkauft wird [TPV-25]. Mit einer GW können CO₂, H₂S und H₂O gleichzeitig aus dem Biogasstrom entfernt werden.

Das Verfahrensfließbild ist sehr ähnlich zur DWW. Der wesentlichste Unterschied ist, dass für die Regeneration der Waschlösung eine Temperaturerhöhung (60 - 80°C) notwendig ist. Dies bewirkt einen zusätzlichen Energiebedarf im Vergleich zur DWW.

Die Beladungskapazität ist für CO₂ bei Genosorb höher als bei Wasser, so dass weniger Waschmittel benötigt wird. Die Selektivität (Verhältnis der Löslichkeit von CO₂ zu CH₄) ist jedoch geringer. Die genauen Daten sind in

Tabelle 6-2 gegeben.

Tabelle 6-2:	Waschmittel der Druckwasserwäsche und der Genosorbwäsche im
	Vergleich

	Wasser	Genosorb
Beladung CO ₂ in mol/l (p _{CO2} = 1 bar)	0,0006	0,039
Selektivität in mol CO ₂ /mol CH ₄	26,1	15,5

Energetische Betrachtung der Gasaufbereitung und der Einspeisung

Zum Energiebedarf der Gasaufbereitung tragen in erster Linie die CO₂ Abtrennung sowie die Nachverdichtung des Gases bei. Der spezifische Energiebedarf der CO₂ Abtrennung für die gängigsten Aufbereitungsverfahren sind in Tabelle 6-3 aufgelistet. Membranverfahren sind hier nicht betrachtet, da diese zum Zeitpunkt des Projektstarts noch nicht kommerziell eingesetzt wurden (nur eine Demonstrationsanlage). Der spezifische Energiebedarf berechnet sich durch die benötigte Leistung P bezogen auf den Volumenstrom an Methan im Biogas BG:

$$e = \frac{P}{V \Phi_{CH4,BG}}$$
 V-12

Tabelle 6-3:	Spezifischer Energiebedarf für verschiedene CO ₂ -Abtrennverfahren.
	[TPV-25][TPV-29]

	DWW	GW	Druckwech- seladsorption	Amin-wäsche	Membran- verfahren
Prozessdruck p in bar	4 - 10	6 - 7	4 - 7	1 - 4	7 - 20
Spez. Energiebe- darf e in kWh/m ³ CO ₂ Elektrisch Thermisch	0,4 - 0,6	0,46 - 0,52 0,2 - 0,3 (40 - 60 °C)	0,4 - 0,5	0,18 - 0,22 1,0 - 1,2 (120 - 160 °C)	0,36 – 0,5

Der elektrische Energiebedarf der Nachverdichtung kann näherungsweise über

$$P = \frac{1}{\eta} \int_{p_1}^{p_2} V dp = \frac{1}{\eta} \frac{k}{k-1} \Phi R T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \int_{p_1}^{\frac{k-1}{k}} -1 \right)$$
 V-13

berechnet werden.

Der isentrope Verdichterwirkungsgrad wird mit η = 70 % angenommen und die Anfangstemperatur des Gasstroms T_1 wird zu 293 K festgelegt. Der Polytropenexponent wird als k = 1,3 angenommen.

Für die Gasaufbereitung wird ebenfalls ein spezifischer Lösemittelbedarf definiert:

$$\ell_{GA} = \frac{{}^{V} \Phi_{f1}}{{}^{V} \Phi_{Rohbiogas}}$$
V-14

6.3.1.3 Kostenbetrachtung

In einer ersten Kostenbetrachtung wurden Investitionskosten, kalkulatorische Kosten und Betriebskosten abgeschätzt. Die Vorgehensweise wird im Folgenden erläutert.

Für eine erste Kostenbetrachtung wurden die Investitionskosten des <u>Methanoge-</u> <u>nesereaktors</u> exemplarisch bei einem Rücklaufverhältnis von h = 4 berechnet.

Dafür wurde in einem ersten Schritt der Reaktor grob ausgelegt und die benötige Masse an Stahl bestimmt. Ausgehend von der Stahlmasse wurden verschiedene Methoden zur Berechnung der Baukosten abgewandt und verglichen.

In einem ersten Ansatz (Ansatz I) wurden direkt aus der Stahlmasse, dem Stahlpreis und einem Faktor 3 für die Konstruktion Baukosten abgeschätzt (Ansatz 1). Der Reaktor wird aus 1.4301 Edelstahl gefertigt. Die Kosten wurden mit 4000 €/t veranschlagt (Bezugsjahr 2012) [TPV-42].

Ein Ansatz von Shabani [TPV-44] (Ansatz II) berechnet die Investitionskosten über die Stahlmasse des Reaktors m_R nach der Formel

$$K_{Shab} = \exp\left(u_1 + u_2 \ln\left(\frac{m_R}{kg}\right) + u_3 \left(\ln\left(\frac{m_R}{kg}\right)\right)^2\right) \cdot c_{ES} c_{Ri} c_{KS} (2004)$$
 V-15

Die empirisch bestimmten Konstanten u sind mit $u_1 = -1,731737$, $u_2 = 0,5598$ und $u_3 = 0,024773$ angegeben. c_{ES} ist ein Faktor, der berücksichtigt, dass es sich um Edelstahl und nicht um C-Stahl handelt, c_{ES} hat den Wert 3 [TPV-47]. Bei $c_{Ri} = 9$ 10^{-5} €/Ri handelt es sich um einen Umrechnungsfaktor von Riad (iranische Währung) auf Euro [TPV-43]. Der Kölber-Schulz-Faktor $c_{KS}(2004)$ gibt die Teuerungsrate von 2004 auf das Bezugsjahr 2012 an [TPV-41].

Im Buch "Plant Design and Economics for Chemical Plants" (Ansatz III) wird ein weiterer Ansatz gegeben, der auch mit der Stahlmasse m_R als Parameter arbeitet [TPV-47]:

$$K_{Peters} = .73 \frac{m_R}{m_R^{0.34}} c_{ES} c_{USD} c_{KS} (2004)$$
 V-16

Der Umrechnungsfaktor für US Dollar c_{USD} , der Kölbel-Schulze Faktor c_{KS} und der Zuschlag für Edelstahl c_{ES} sind analog zu den oben gegeben Werten. Der Ansatz von Peters ist anwendbar für Reaktormassen von 400 bis 50.000 kg.

Für die Verwendung des Hydrolysegases wird ein <u>Blockheizkraftwerk</u> (BHKW) aufgestellt. Pro kW elektrischer Leistung kann bei Biogas - Blockheizkraftwerken mit Kosten von 605 € gerechnet werden [TPV-30].

Als weitere wichtige Aggregate wurden der <u>Gasverdichter</u> und die <u>Flüssigkeits-</u> <u>pumpe</u> abgeschätzt.

Die Investitionskosten wurden nach der in Perry's Chemical Engineers' Handbook angegebenen Kapazitätsmethode abgeschätzt [TPV-40]

$$C_2 = C_1 \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^n$$
 V-17

Hierdurch werden, ausgehend von einem bekannten Basisbauteil 1, der mit einer Basiskapazität K_1 die Basiskosten C_1 hat die gesuchten Kosten im Fall eines baugleichen Apparates mit der Kapazität K_2 berechnet. Als Kapazität werden Kenn-



größen wie Leistungsbedarf, Reaktorgrößen oder ähnliche verwendet. Der Exponent *n* ist bauteilabhängig und wird aus den Tabellen in Perry's Chemical Engineers' Handbook genommen.

Für Pumpen wird als Kapazität die benötigte Leistung Pi verwendet. Diese wird nach Gleichung V-9 berechnet.

Für die Antriebsleistung der Verdichter wird Gleichung V-13 angewandt. Eine Formel zur Kostenabschätzung von Gasverdichtern, in der Größenordnung wie sie an Biogasanlagen benötigt werden, wurde von Mischner aufgestellt [TPV-45]

$$K = 392.300 \oplus +1.070 \frac{1}{kW} P_{verd}$$
 V-18

Der <u>Hydrolysereaktor</u> sowie die Peripherie der Reaktoren (Verrohrung, Silagelager, Gasfackel...) wurden über die Annahme bestimmt, dass diese den Kosten einer herkömmlichen Biogasanlage entsprechen. Die spezifischen Kosten einer Biogasanlage in der angenommen Größe (500 m³/h Methan) liegen bei 2.500 €/kWh bezogen auf die erzeugte elektrische kWh [TPV-39].

Die Investitionskosten der <u>Gasaufbereitung</u> wurden nach im "Biogas Handbook" gegebenen Daten bestimmt [TPV-30]. Die spezifischen Investitionskosten sind für alle Verfahren zur CO₂-Abtrennung ähnlich. Bei einer Rohgasproduktion von 500 m³/h (NTP) ist der spezifische Investitionsbetrag mit etwa 3.000 €/m³ Rohbiogas angegeben. Bei 1000 m³/h (NTP) Rohbiogas sinkt das spezifische Investment auf etwa 2000 €/m³.

Die <u>Konditionierung</u> des aufbereiteten Biogases auf H-Gas Qualität wurde durch Zugabe von LPG vorgenommen. Die Kosten dafür wurden dem Bericht "Optionen der Konditionierung von aufbereitetem Biogas mit Flüssiggas" des Gas-Wärme-Instituts entnommen [TPV-46].

Für die Verschaltung der einzelnen Prozesse (Gaserzeugung, Gasaufbereitung und Einspeisung) wurde ein <u>Infrastrukturfaktor</u> von 10 % der Gesamtinvestitionssumme festgelegt.

Die gesamte Investitionssumme wird auf 15 Jahre abgeschrieben (Restwert 0 €) und mit 8 % verzinst.

Die berücksichtigten <u>Betriebskosten</u> setzen sich aus Substratkosten, Betrieb der Biogasanlage, Betrieb der Biogasaufbereitung und Betrieb der Einspeisung zusammen.

Die Kosten für den Betrieb der Biogasanlagenlage umfassen die Wartung und Instandhaltung der Anlage. Dafür werden jährlich 2 % der Investitionssumme veranschlagt [TPV-50]. Das BHKW benötigt für den Betrieb Zündöl, die spezifischen Kosten dafür sind mit 90 €/(kW a) angenommen [TPV-50]. Ein weitere Kostenpunkt sind die Stromkosten. Der Bedarf an elektrischer Energie ist in Kapitel 6.3.1.2 dargelegt. Die Strombezugskosten werden mit 15 ct/kWh angenommen.

Die Betriebskosten für die Biogasaufbereitung beschränken sich in dieser Betrachtung auf die Stromkosten. Der Bedarf an elektrischer Energie ist in Tabelle 6-3 dargestellt. Die Strombezugskosten werden mit 15 ct/kWh angenommen.

Die Betriebskosten für die Einspeisung des aufbereiteten Biogases beinhalten einerseits die Stromkosten für eine Nachverdichtung des Gases: Diese werden nach Gleichung V-13 berechnet. Darüber hinaus wird für den Bezug von LPG für die Konditionierung auf 12 ct/m³ aufbereitetes Biogas angesetzt [TPV-46]

Der Personalbedarf einer Biogasanlage ist stark vom Automatisierungsgrad abhängig. Er wird mit 70.000 €/a abgeschätzt, aufbauend auf Zahlen aus [TPV-30] und [TPV-50].

6.3.2 Methodik Simulation Gasaufbereitung AER-Vergasung

Nachfolgend werden die grundsätzlichen Charakteristika der am ZSW eingesetzten Prozess-Simulationssoftware IPSEpro und die Definition von Prozesskenngrößen für die Ergebnisdarstellung erläutert.

6.3.2.1 Prozess-Simulationssoftware IPSEpro

Für die energetische und stoffliche Modellierung der Aufbereitung von AER-Synthesegas wurde die kommerziell zugängliche Prozesssimulationssoftware IPSEpro (Integrated Process Simulation Environment) der Firma SimTech Simulation Technology in Graz (Österreich) eingesetzt (vgl. [TPV-14]). Grundsätzliche Charakteristika von IPSEpro sind:

- Thermodynamische Simulation von Prozessen durch die Berechnung von Energie- und Massenbilanzen
- Offene Architektur für die Anpassung an unterschiedliche Anwendungsgebiete

Die Simulationsumgebung IPSEpro besteht aus einer Modellierungs- und einer Prozess-Simulationsebene. In der Modellierungsebene können einzelne Anlagenkomponenten erstellt und mittels Massen- und Energiebilanzen in Einzelmodellen abgebildet werden. Aufbauend auf diesen Modellen erfolgt in der Prozess-Simulationsebene die Verschaltung zu einem Gesamtprozess, wobei die Einzelmodelle analog zum entsprechenden Verfahrensfließbild mit Stoff- oder Energieströmen verknüpft werden. Der in IPSEpro enthaltene implizite Gleichungslöser löst numerisch die Massen- und Energiebilanzen aller Einzelmodelle und berechnet einen null-dimensionalen Zustand aller Stoffströme einer Gesamtprozessverschaltung (Enthalpie, Exergie, Massenstrom, Zusammensetzung, etc.). Die Qualität der Lösung hängt von der Genauigkeit der gewählten Iterationsparameter ab (vgl. [TPV-14]).

Neben eigenen Einzelmodellen stehen über kommerziell verfügbare Modellbibliotheken grundlegende verfahrenstechnische Modelle (Kompressor, Pumpe, Wärmetauscher, etc.) für die Prozess-Simulation zur Verfügung, welche ebenfalls ergänzt und genauer spezifiziert werden können. [TPV-14] gibt eine detaillierte Auflistung zu den im Rahmen von Teilprojekt V verwendeten kommerziell verfügbaren Modellen. Sind zusätzliche Stoffdaten erforderlich besteht die Möglichkeit diese in Form von externen Bibliotheken (Dynamic Link Libraries, DLL), die in einer C/C++-Umgebung programmiert werden, zu ergänzen. Für die Modellierung von Biomassevergasungsprozessen standen zu Projektbeginn folgende Stoffklassen zur Verfügung [TPV-14]:

- Wasser/Dampf
- Gemische aus den idealen Gasen Ar, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, H₂S, HCI, HCN, N₂, NH₃, NO, O₂, SO₂
- Organische Stoffe (z.B. Holz, Teer, Biodiesel, Thermoöl)
- Anorganische Feststoffgemische (z.B. Asche, Staub) aus den Komponenten K₂O, MgO, CaO, SiO₂, Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄, MgCO₃, CaCO₃, CaSO₄, CaOH₂, CaCl₂, CaS, Fe₂O₃, Fe₃O₄

Da die Prozess-Simulationssoftware IPSEpro am ZSW bereits seit vielen Jahren für die Entwicklung vielversprechender innovativer Anlagenkonfigurationen zur thermochemischen Konversion von Biomasse (u.a. AER-Biomassevergasung) eingesetzt wird, konnte auf vorangegangenen Arbeiten aufgebaut werden. Folglich standen in der Vergangenheit entwickelte Modelle zur Verfügung (vgl. [TPVII-71][TPV-53][TPV-54][TPV-55][TPV-56] Im Rahmen des Teilprojekts VII wurde die Stoffklasse der idealen Gase um die Teerkomponenten Acetol ($C_3H_6O_2$), Benzol (C_6H_6), Phenol (C_6H_5OH), Toluol (C_7H_8), Styrol (C_8H_8), Inden (C_9H_8) und Naphthalin ($C_{10}H_8$) mittels externer DLL-Bibliotheken erweitert und darauf aufbauend am ZSW entwickelte Teerreformierungsreaktoren adaptiert (siehe Kapitel 8.4.2).

Weiterhin wurde in TP V das Modell einer Druckwasserwäsche entwickelt und für die Simulation der Gasaufbereitung von AER-Rohsynthesegas zur kombinierten H₂- und SNG-Erzeugung eingesetzt.

6.3.2.2 Fließbild und Rahmenbedingungen der AER-Biomassevergasung zur Synthesegaserzeugung

Da der Fokus in diesem Teilprojekt auf der Gasaufbereitung eines AER-Synthesegases lag, wurden für die Prozess-Simulation bereits vorhandene Prozessketten und Daten der AER-Biomassevergasung berücksichtigt [TPVII-71][TPV-53]. Die Prozesskette der AER-Biomassevergasung beinhaltet die Bereitstellung eines atmosphärischen grobgereinigten (Staub, Teere) Synthesegases (H₂-Anteil > 60 Vol.-%) durch Wasserdampfvergasung von Biomasse in einer Zweibett-Wirbelschicht mit einem CO₂-sorptiven CaO-basiertem Wirbelschicht-Bettmaterial inklusive anschließender Synthesegaskühlung, Staubentfernung in einem Partikelfilter sowie einer Teerwäsche in einem Gaswäscher mit Biodiesel als Waschmedium. Darüber hinaus beinhaltet die simulierte Anlagenkonfiguration eine Wärmeverschiebung, eine Rauchgasbehandlung sowie eine dem Vergaser vorgeschaltete Biomassetrocknung mit anfallender Niedertemperaturwärme von der Biodieselwäsche (Abbildung 6-5).





Abbildung 6-5: Vereinfachtes Fließbild der Anlagenkonfiguration zur Bereitstellung von AER-Synthesegas aus Biomasse

Für die in Kapitel 6.4.2 aufgeführten Simulationsergebnisse wurde eine Brennstoffwärmeleistung von 10 MW_{th} vor der Biomassetrocknung festgelegt. Durch die Trocknung erfolgte die Reduktion des Wassergehalts von 40 Ma.-% auf 20 Ma.-% und der Energiegehalt der Biomasse, der der AER-Vergasung zugeführt wird, erhöhte sich. Die Elementarzusammensetzung der Biomasse ist in Tabelle 6-4 aufgeführt.

Bestandteil / unterer Heizwert	Einheit	Wert	
Kohlenstoff	Ma% _{db}	49,70	
Wasserstoff	Ma% _{db}	6,30	
Sauerstoff	Ma% _{db}	42,84	
Stickstoff	Ma% _{db}	0,13	
Schwefel	Ma% _{db}	0,02	
Chlor	Ma% _{db}	0,01	
Asche	Ma% _{db}	1,00	
unterer Heizwert	MJ/kg _{db}	18,61	

Tabelle 6-4:Elementarzusammensetzung und unterer Heizwert der Biomasse
(vgl. Orientierungswerte in [TPV-57])



Die Biomasse wurde der stationären AER-Vergasungswirbelschicht bei Raumtemperatur (20 °C) zugeführt und unter Wasserdampfzugabe (450 °C am Wirbelbetteintritt) thermochemisch bei 690 °C in das AER-Produktgas, Teere, Asche und ein Koksresiduum umgewandelt. Dabei wurde die Simulation so eingestellt, dass pro eingesetztem Kilogramm trockene Biomasse 1,15 kg_{Wasserdampf} zugeführt wurden. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{Dampf}{Biomasse} = \frac{m_{Dampf} + m_{Biomasse} \cdot x_{H2O}}{m_{Biomasse} \cdot (1 - x_{H2O} - x_{Asche})}$$
[-] V-18

Das Wasserdampf/Biomasse-Verhältnis ist mit dem Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis bei der Brennstoffreformierung vergleichbar und stellt eine charakteristische Kenngröße der allothermen Wasserdampfvergasung dar. In Anlehnung an vorherige Arbeiten zur AER-Biomassevergasung [TPVII-71][TPV-55][TPV-58][TPV-59] wurden für die AER-Rohgaszusammensetzung die in Tabelle 6-5 aufgeführten Bestandteile angesetzt.

Bestandteil / unterer Heizwert	Einheit	Wert				
Wasserstoff	Vol% _{db}	67,00				
Kohlendioxid	Vol% _{db}	11,00				
Kohlenmonoxid	Vol% _{db}	9,00				
Methan	Vol% _{db}	10,35				
Ethen	Vol% _{db}	1,50				
Ethan	Vol% _{db}	0,50				
Propan	Vol% _{db}	0,50				
Wasserdampf	Vol%	50,00				
Schwefelwasserstoff	Vol% _{db}	0,01				
Chlorwasserstoff	Vol% _{db}	0,01				
Stickstoff	Vol% _{db}	0,06				
Ammoniak	Vol% _{db}	0,07				
Unterer Heizwert	MJ/m³ _{db} (NTP)	13,74				
Teergehalt	g/m³ (NTP)	2,00				

Tabelle 6-5:Bestandteile der AER-Rohgaszusammensetzung am Austritt der
Vergasungswirbelschicht

Neben den in Tabelle 6-5 aufgeführten Bestandteilen enthält das AER-Rohgas noch Flugkoks (25 g/m³ (NTP)) und anorganische Partikel (75 g/m³ (NTP) (Staub bestehend aus Asche und Abrieb des Wirbelschicht-Bettmaterials). Damit wurde die Beladung mit Partikeln im Rohgas etwa um Faktor 3 höher gewählt, als bei der konventionellen Zweibett-Wirbelschichtvergasung mit Olivin als Wirbelschichtbettmaterial (ohne in situ CO₂-Absorption im Vergaser) (vgl. [TPV-60]). Aufgrund der nachgeschalteten Gasaufbereitung erfolgt eine weitgehende Abtrennung von Störkomponenten (vgl.[TPV-61]). Am Austritt des Biodieselwäschers wurde eine Taupunkttemperatur von 45 °C eingestellt [TPV-60]. Für den Teergehalt wurden 0,02 g/m³ (NTP) angenommen. Durch die Abtrennung von Teeren wird Biodiesel verbraucht. Der Bedarf an frischem Biodiesel wurde auf 20 kg/h gesetzt.

Um den Energiebedarf für die Regeneration des Wirbelschicht-Bettmaterials und der endothermen Vergasungswirbelschicht zu decken, wurden nicht nur des Koksresiduum im Wirbelschicht-Bettmaterial, sondern auch Flugkoks, Teere und verbrauchter Biodiesel sowie ein Teil des gereinigten AER-Produktgases der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung zugeführt. Der Kaltgaswirkungsgrad der AER-Biomassevergasung kann aus der Leistung des resultierenden AER-Synthesegases nach der Rückführung in die zirkulierende Verbrennungswirbelschicht bezogen auf die zugeführte Brennstoffwärmeleistung nach der Biomassetrocknung und der Energie des frischen Biodiesels berechnet werden (s. Glg V-19).

$$\eta_{Kaltgas} = \frac{\dot{V}_{AER-Synthesegas}(STP) \cdot H_{u,AER-Synthesegas}}{\dot{m}_{Biomasse(n.Tr.)} \cdot H_{u,Biomasse(n.Tr.)} + \dot{m}_{Biodiesel} \cdot H_{u,Biodiesel}}$$
[-] V-19

Im Rahmen der Prozess-Simulation wurde eine vollständige Verbrennung bei 850 °C mit einer Luftzahl von 1,3 gewählt. Die Eintrittstemperatur der Verbrennungsluft betrug 450 °C. Für die Luftzahl der zirkulierenden Wirbelschichtverbrennung gilt der nachfolgend aufgeführte Zusammenhang.

$$\lambda = \frac{V_{Luft,tat} \cdot y_{02}}{V_{Luft,stöch} \cdot y_{02}}$$
[-] V-20

Wie Abbildung 6-5 zu entnehmen ist, wird das Temperaturniveau des CO₂-reichen Rauchgases für die Bereitstellung und Überhitzung des Wasserdampfes für die stationäre Vergasungswirbelschicht und der Verbrennungsluft für die zirkulierende Verbrennungswirbelschicht verwendet. Darüber hinaus besteht bei der verschalteten Anlagenkonfiguration ein Wärmeüberschuss, der mittels Wärmeverschiebung zusammengeführt wird. Das Temperaturniveau der Wärmeverschiebung lag bei 300 °C im Rücklauf und 150 °C im Vorlauf. Als Wärmeträgermedium wurde Thermoöl eingesetzt.

6.3.2.3 Auswahl und Beschreibung der Gasaufbereitungsketten

In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern DVGW-EBI und KIT-IIP wurden folgende vier Gasaufbereitungsketten für die Prozess-Simulation ausgewählt:

- Variante I: Erzeugung von Strom und Wärme (KWK) (Referenz)
- Variante II: Erzeugung von SNG und Wärme
- Variante III: Erzeugung von H₂ und Nutzung des Restgases für KWK
- Variante IV: Erzeugung von H₂, SNG und Wärme

Die Gasaufbereitungsvarianten sind in Abbildung 6-6 grafisch dargestellt und werden nachfolgend weiter erläutert.



Abbildung 6-6: Übersicht über die modellierten Gasaufbereitungsvarianten von AER-Rohsynthesesgas

Variante I "AER-KWK"

Diese Gasaufbereitungsvariante stellt den aktuellen Stand der Technik der Produktgasnutzung aus einer Biomassevergasung dar, wie sie z.B. in Güssing (A), Oberwart (A) und Ulm-Senden (D) realisiert ist. Variante I diente somit als Referenz für die innovativen Gasaufbereitungsketten der Varianten II bis IV.

In Variante I wird das AER-Synthesegas in einem Gasmotor verbrannt und somit Strom und Wärme erzeugt. Da zuvor bereits Staub, Teere und weitere Störstoffe vom AER-Synthesegas weitgehend abgetrennt wurden, ist keine zusätzliche Aufbereitung notwendig. Aufgrund des hohen H2-Anteils des AER-Synthesegases (> 60 Vol.-%), der eine Adaption des druckaufgeladenen Gasmotors erfordert, wurde bei der Simulation von einem vergleichsweise geringen elektrischen Wirkungsgrad des Gasmotors von 38,5 % bei einer Luftzahl von 2,0 (s. Glg V-20) ausgegangen. Dabei ist der elektrische Wirkungsgrad des Gasmotors wie folgt definiert:

$$\eta_{el,Gasmotor} = \frac{P_{el,Gasmotor}}{\dot{V}_{AER-Syngas}(NTP) \cdot H_{u,AER-Syngas}}$$
[-] 6-21

Neben Strom wird durch die Verbrennung im Gasmotor Wärme erzeugt. Der thermische Wirkungsgrad des Gasmotors inkl. Abhitzekessel wurde mit 52,0 % angenommen und gemäß Glg. V-22 berechnet.

$$\eta_{th,Gasmotor} = \frac{\dot{Q}_{th,Gasmotor}}{\dot{V}_{AER-Syngas}(NTP) \cdot H_{u,AER-Syngas}}$$
[-] V-22

Zur Erhöhung der Stromausbeute der Prozesskette kann die Abwärme des Abhitzekessels und der AER-Biomassevergasung in einem ORC-Prozess (Organic-Rankine-Cycle) genutzt werden. Der elektrische Wirkungsgrad des ORC-Prozesses errechnet sich aus dem Quotienten der erzeugten elektrischen Energie und der zugeführten Wärme (s. Glg. V-23):

$$\eta_{el,ORC} = \frac{P_{el,ORC}}{\dot{Q}_{Abhitzekessel,Gasmotor} + \dot{Q}_{AER Biomassevergasung}}$$
[-] V-23

Analog zum Wirkungsgrad der Stromerzeugung kann der thermische Wirkungsgrad des ORC-Prozesses angegeben werden (s. Glg. V-24):



$$\eta_{th,ORC} = \frac{\dot{Q}_{th,ORC}}{\dot{Q}_{Abhitzekessel,Gasmotor} + \dot{Q}_{AER Biomassevergasung}}$$
[-] V-24

Im Rahmen der Prozess-Simulation wurde der elektrische Wirkungsgrad des ORC-Prozesses auf 15,0 % und die thermische Effizienz auf 70,0 % gesetzt. Die Abwärme des ORC-Prozess wurde als Fernwärme auf einem Temperaturniveau von 90 °C im Vorlauf und 70 °C im Rücklauf ausgekoppelt.

Variante II "AER-SNG"

Aufgrund der in situ CO₂-Absorption bei der AER-Biomassevergasung resultieren ein hoher H₂-Gehalt und ein reduzierter Anteil an Kohlenoxiden (CO, CO₂) im AER-Synthesegas. Dieses stöchiometrische Verhältnis ist prädestiniert für eine direkte Konversion des AER-Synthesegases in Methan durch eine anschließende Methan-Synthese.

In Variante II wurde daher die Bereitstellung von SNG und Wärme aus AER-Synthesegas simuliert. Da bei der Methan-Synthese Nickelkatalysatoren eingesetzt werden, muss das AER-Synthesegas bspw. mittels Aktivkohlefiltration feingereinigt werden, um Schwefelverbindungen und weitere Schadstoffe zu entfernen. Nach einer Kompression des atmosphärischen Synthesegases auf 7 bar wurde das AER-Synthesegas bei 250 °C der Methan-Syntheseeinheit unter Beimischung von Wasserdampf (10 Vol.-% H₂O im Edukt) zugeführt. Zur Ermittlung der Massen- und Energiebilanzen wurde ein wandgekühlter Festbettreaktor mit Nickel als aktive Katalysatorkomponente für die exotherme CO- bzw. CO₂-Methanisierung (s. Glg. V-25 und Glg. V-26) herangezogen.

$$CO + 3H_2 \simeq CH_4 + H_2O$$
 $\Delta H_R = -206 \frac{kJ}{mol}$ V-25

$$CO_2 + 4H_2 \simeq CH_4 + 2H_2O$$
 $\Delta H_R = -165 \frac{kJ}{mol}$ V-26

Die CO- und CO₂-Methanisierung sind über die homogene Wassergas-Shift-Reaktion (s. Glg. V-27) linear von einander abhängig.

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$$
 $\Delta H_R = -41 \frac{kJ}{mol}$ V-27

. .



Ein wichtiges Kriterium für die Methansynthese ist der Stöchiometrie-Faktor *SF*. Der Stöchiometriefaktor beschreibt das Verhältnis der Volumenanteile von Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid eines Synthesegases (s. Glg. V-28):

$$SF = \frac{y_{H2} - y_{C02}}{y_{C0} + y_{C02}}$$
 V-28

Für die Methansynthese ist ein Stöchiometriefaktor von 2,8 - 3 notwendig.

Unter der Annahme eines Vollumsatzes bei der CO- bzw. CO₂-Methanisierung resultiert eine chemische Effizienz von den Edukten zu den Produkten in Höhe von 79,55 % im Fall von Glg. V-25 bzw. 82,94 % für Glg. V-26. Für den Umsatz bei der Methanisierung wurde angenommen, dass die ablaufenden Reaktionen bis ans thermodynamische Gleichgewicht ablaufen. Im AER-Synthesegas sind neben CO, CO₂ und H₂ u.a. noch CH₄, C₂H₄, C₂H₆ und C₃H₈ enthalten. Daher wurde die chemische Effizienz der Methanisierung im Rahmen der Prozess-Simulation auf Basis des erzeugten Erdgassubstitutes nach der Methanisierung und des zugeführten AER-Synthesegases berechnet (s. Glg. V-29):

$$\eta_{chem,Methanisierung} = \frac{\dot{V}_{SNG} \cdot H_{u,SNG}}{\dot{V}_{AER-Syngas} \cdot H_{u,AER-Syngas}}$$
[-] V-29

Die Abwärme aus der AER-Biomassevergasung und der Umwandlung des AER-Synthesegases in ein methanreiches einspeisefähiges Austauschgas wurde als Fernwärme auf einem Temperaturniveau von 90 °C im Vorlauf und 70 °C im Rücklauf ausgekoppelt. Als Einspeisedruck des erzeugten Austauschgases wurden 16 bar als repräsentativer Wert für ein Mitteldruckerdgasnetz gewählt.

Variante III "AER-H₂+KWK"

Der hohe H₂-Gehalt des AER-Synthesegases ermöglicht eine Wasserstoffabtrennung und die Erzeugung von hochreinem Wasserstoff. Da bei der Wasserstoffabtrennung Bestandteile des AER-Synthesegases wie bspw. CO und CH₄ zurückbleiben, erfolgte deren Nutzung in einem Gasmotor (analog zu Variante I).

Für die Erzeugung von Wasserstoff, Strom und Wärme in Variante III wurde das AER-Synthesegas zunächst mittels Aktivkohle bei atmosphärischem Druck feingereinigt. Anschließend erfolgte nach einer Kompression auf 6 bar eine Wasserstoff-



abtrennung aus dem AER-Synthesegas mit einer Druckwechseladsorption (PSA, Pressure Swing Adsorption). Die Druckwechseladsorption ist ein physikalisches Verfahren zur Trennung von Gasgemischen unter Druck (ebenfalls 6 bar) mittels Adsorption, bei dem neben dem gewünschten druckgeladenen Reingasstrom (hier: 99,9+ Vol.-%_{H2} bei 6 bar) ein atmosphärischer Spülgasstrom mit den abgetrennten Gaskomponenten (CO, CO₂, CH₄, etc.) entsteht (vgl. [TPV-61]). Die Trenneffizienz der Druckwechseladsorption wird auch als Wasserstoffwiedergewinnungsrate (engl.: Hydrogen Recovery Rate) bezeichnet und wird aus dem Verhältnis von austretendem Reinstwasserstoff zu zugeführtem Wasserstoff im AER-Synthesegas berechnet (s. Glg. V-30).

$$Y_{H2,PSA} = \frac{\dot{V}_{H2}}{\dot{V}_{AER-Syngas} \cdot y_{H2,AER-Syngas}}$$
[-] V-30

Im Rahmen der Prozess-Simulation wurde die Wasserstoffgewinnungsrate auf 70 % gesetzt. Der abgetrennte Wasserstoff wurde auf einen Druck von 200 bar verdichtet. Aus dem heizwertreichen Spülgasstrom wurde analog zu Variante I Strom in einem Gasmotor erzeugt und dessen Abwärme sowie die Abwärme der AER-Biomassevergasung in einem ORC-Prozess genutzt. Dabei wurden dieselben Festlegungen wie für Variante I getroffen.

Variante IV "AER-H₂+SNG"

Variante IV ist eine Mischvariante der Varianten II und III und beinhaltet die Poly-Generation von Wasserstoff, SNG und Wärme aus AER-Synthesegas.

Bei dieser Variante erfolgte nach einer Kompression auf 6 bar die Feinreinigung des AER-Synthesegases durch die im Rahmen von TP V neu modellierte Druckwasserwäsche, um CO₂ und Störkomponenten aus dem AER-Synthesegas abzutrennen. Das Verfahrensprinzip der Druckwasserwäsche basiert auf einer höheren Löslichkeit von CO₂ und bspw. NH₃, H₂S in Wasser als CH₄ oder H₂ [TPV-5]. Saure und basische Gasbestandteile lösen sich deutlich besser als unpolare, hydrophobe Komponenten. Nach der Kompression durchströmt das AER-Synthesegas eine druckaufgeladene Kolonne von unten nach oben und lösliche Gasbestandteile werden vom Gasstrom abgetrennt. Das beladene Wasser wird aus der Kolonne entnommen und entspannt. In einer zweiten Kolonne erfolgt die Austreibung der in Lösung befindlichen Gasbestandteile durch Strippen mit Luft bei atmosphärischem Druck. Nach dem Strippen wird das Wasser komprimiert und in die erste druckaufgeladene Kolonne geleitet. Eine kontinuierliche Abtrennung von CO2 und Störkomponenten ist möglich. Im Rahmen der Prozess-Simulation wurde die Löslichkeit der Gasbestandteile nach Henry ermittelt. Nach der Druckwasserwäsche wurde Reinstwasserstoff mittels Druckwechseladsorption abgetrennt. Der so erzeugte Reinstwasserstoff wurde ebenfalls auf 200 bar verdichtet. Die Wasserstoffgewinnungsrate der Druckwechseladsorption wurde entgegen der Festlegungen bei Variante III auf 45 % reduziert, damit das Spülgas der Druckwechseladsorption ausreichend Wasserstoff für eine vollumfängliche Methanisierung des verbliebenen CO2 und CO enthielt. Die Rahmenbedingungen für die Methanisierung wurden entsprechend Variante II gewählt. Die Abwärme aus der AER-Biomassevergasung und der Umwandlung des Spülgases in ein methanreiches einspeisefähiges Austauschgas wurde als Fernwärme auf einem Temperaturniveau von 90 °C im Vorlauf und 70 °C im Rücklauf ausgekoppelt. Als Einspeisedruck für das Austauschgas wurden 16 bar als repräsentativer Wert für ein regionales Hochdruckerdgasnetz gewählt.

6.3.2.4 Berechnung charakteristischer Wirkungsgrade

Für eine einheitliche Bewertung der oben aufgeführten Gasaufbereitungsketten können auf Basis der simulierten Massen- und Energiebilanzen die energetischen Wirkungsgrade ermittelt werden. Dabei wurden die Produkte (Strom, Wärme, SNG, H2) auf die Inputstoffe der AER-Biomassevergasung (Biomasse, Biodiesel / RME, Eigenstrom) bezogen:

$$\eta_{th} = \frac{P_{th,Warme}}{P_{chem,Biomasse_{wet,lhv}} + P_{chem,RME} + P_{el,Eigenstrom}}$$
[-] V-31

$$\eta_{el} = \frac{P_{el,Gasmotor} + P_{el,ORC}}{P_{chem,Biomasse_{wet.lhv}} + P_{chem,RME} + P_{el,Eigenstrom}}$$
[-] V-32

$$\eta_{SNG} = \frac{P_{chem,SNG}}{P_{chem,SNG}} \qquad [-] \quad V-33$$

$$P_{chem,H2} = \frac{P_{chem,H2}}{P_{chem,H2}} \qquad [-] \quad V-34$$

$$\eta_{H2} = \frac{1}{P_{chem,Biomasse_{wet,lhv}} + P_{chem,RME} + P_{el,Eigenstrom}}$$

$$\eta_{ges} = \frac{P_{th,Wärme} + P_{el,Gasmotor} + P_{el,ORC} + P_{chem,SNG} + P_{chem,H2}}{P_{chem,Biomasse_{wet,lhv}} + P_{chem,RME} + P_{el,Eigenstrom}}$$
[-] V-35

6.4 Ergebnisse der Prozesssimulationen

Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse der Prozesssimulation der Gasaufbereitung bei der zweistufigen Druckfermentation und von AER-Synthesegas vorgestellt.

6.4.1 Prozesssimulation zweistufige Druckfermentation

In einem ersten Schritt wurde die zweistufige Druckfermentation bilanziert, um die ein- und ausgehenden Massen- und Enthalpieströme einer technischen Anlage mit einer Produktion von 500 m³ Methan/h zu bestimmen.

In der Simulation wurden die Einflüsse der Prozessparameter (Kreislaufführungen, Druck) auf die Rohgasqualität und den Methanschlupf untersucht.

6.4.1.1 Massenbilanz und Wirkungsgrad der zweistufigen Druckfermentation

Der Substratbedarf der zweistufigen Druckfermentation im kommerziellen Maßstab wird als 7225 kg/h festgelegt. Der Massenstrom ist so ausgelegt, dass etwa 500 m³ Methan/h im Rohbiogas zur Verfügung stehen.

Über die Abbaugleichung (Glg. V-1), unter Berücksichtigung des Umsatzgrades von 95 %, wird aus der Maissilage im Hydrolysereaktor ein Hydrolysegasstrom von 1080 m³/h (trocken, NTP) gebildet. Dieser enthält 49 mol-% Wasserstoff und 51 mol-% Kohlenstoffdioxid.

Nach dem Hydrolysereaktor werden 2440 kg/h fester Gärrest abgetrennt. Dieser hat einen Wasseranteil von 73 m-%, der Rest ist Lignin.

Die gebildeten organischen Säuren werden im Methanogenesereaktor zu 95 % zu Methan umgesetzt, nach den Reaktionen in Glg. V-2 bis Glg. V-4. Der erhöhte Druck und die damit verbundene Absorption der Gase in der Flüssigphase führen zu einer Abweichung der Gasphasenzusammensetzung von der Stöchiometrie der Erzeugungsreaktionen. Es werden 520 m³/h (NTP) Methan gebildet. Diese verteilen sich abhängig vom Prozessdruck auf den Rohbiogasstrom und die beiden Flash-Gasströme (siehe folgende Kapitel). Ein sehr geringer Anteil verbleibt gelöst im Gärrest.



Die gebildete Biomasse wird in dieser Betrachtung nicht zu Gas umgesetzt.

Abbildung 6-7: Stoffströme der zweistufigen Druckfermentation bei 10 bar ohne Kreislaufströme.

Für die Berechnung eines Wirkungsgrades werden die Enthalpieströme betrachtet. Dafür werden die Heizwerte H_I der trockenen Komponenten als Maß herangezogen.

Mit der Maissilage werden 10,8 MW als Heizwert eingetragen ($H_{I;Lignin} = 5,4 \text{ kWh/kg}$, $H_{I;C6H12O6} = 4,0 \text{ kWh/kg}$).

Davon sind lediglich 74 m-% zugänglich für die Mikroorganismen, da das Lignin nicht verwertet wird. Der Hydrolysegasstrom enthält 1,58 MW $(H_{1;H2} = 2,995 \text{ kWh/m}^3)$ und der Methanogenesegasstrom 5,48 MW $(H_{1;CH4} = 9,96 \text{ kWh/m}^3)$.

Damit ist der Wirkungsgrad zum Methan $\eta_{CH4} = 51$ %. Wird auch das Hydrolysegas genutzt erhöht sich der Wirkungsgrad auf $\eta_{gas} = 65$ %.

Hier wird deutlich, dass eine energetische Nutzung des Hydrolysegases von entscheidender Bedeutung für die Effizienz des Prozesses ist.

Im Vergleich zur einstufigen Biogaserzeugung ergibt sich eine leichte Wirkungsgradsteigerung. Im einstufigen Prozess wird der Wasserstoff direkt in Methan umgewandelt. Die 550,8 m³/h H₂ werden nach Gleichung V-3 in 137,7 m³/h CH₄ methanisiert. Das entsprechen 1,37 MW zusätzlichen Enthalpiestrom. Der Wirkungsgrad liegt hier bei 63 %.





6.4.1.2 Spezifische Gasproduktion

Die pH-Wert-Verhältnisse wurden weitgehend an die experimentellen Vorgaben aus TP I angepasst. Nicht angepasst wurde jedoch die spezifische Methanproduktion. In TP I wurden etwa 0,27 mol Methan /kg zugeführter HR-Flüssigkeit erzeugt. Das von den Mikroorganismen erzeugte Gas enthielt nach Berechnung etwa 53 mol-% Methan.

In der Simulation wird nach den angenommenen Abbaureaktionen ein Gasgemisch mit 59,4 mol-% Methan und 40,6 mol-% Kohlenstoffdioxid erzeugt.

In der Simulation werden 520 m³/ h, d.h. 23.300 mol/h Methan erzeugt. Nach der Abtrennung des festen Gärrestes liegen noch 3.795 kg/h Hydrolyseflüssigkeit vor. Die spezifische Methanproduktion liegt demnach bei 6,1 mol/kg.

Die hohe Methanproduktion kommt dadurch zu Stande, dass keine Frischwasserzugabe vorgesehen ist und dadurch dass die eingebrachten Nährstoffe vollständig abgebaut werden.

6.4.1.3 Sensitivitätsanalysen der zweistufigen Druckfermentation mit Aspen Plus

Die Größen, die bei der Betrachtung der zweistufigen Druckfermentation vorrangig von Bedeutung sind, sind der Methangehalt im Rohbiogas $y_{CH4,MR,gas}$ und die Methanausbeute Y im MR-Gas. Die Methanausbeute ist dabei über den Methanver-



lust M gegeben: Y = 1 - M. Der gelöst ausgetragene Methananteil ist vernachlässigbar gering.

Um diese beiden Parameter einzustellen, können die Kreislaufführungen r und h verwendet werden sowie die Prozessdrücke in den Reaktoren und den Entspannungsstufen.

Es gibt einige Einschränkungen für die Parametervariation. Der pH-Wert im Hydrolysereaktor ist ein wichtiger Parameter für den Abbau der Säuren. Er sollte im Bereich 5,5 - 6,3 liegen. Im Folgenden wird er bei 6,3 eingestellt, da bei diesem Wert die höchsten Abbaugrade erzielt wurden [TPV-25].

Durch die Säurenproduktion sinkt der pH-Wert ab, deutlich unter den gewünschten Bereich. Durch eine Rückführung von flüssigem Gärrest aus der Methanogenese kann er wieder angehoben werden. Das ist in Abbildung 6-9 verdeutlicht. Um den pH-Wert im Hydrolysereaktor auf 6,3 einzustellen, ist eine Kreislaufführung h zwischen 4,5 und 8,5 notwendig (für r zwischen 0 und 10). Diese Kreislaufführung ist somit weitestgehend festgelegt.



Abbildung 6-9: Der pH-Wert im Hydrolysereaktor mit verschiedenen Kreislaufführungen, weitere Parameter: $p_{MR} = 8$ bar, $c_{NaOH} = 0$ kg / h, p_{flash1} = 3 bar



Auch die Prozessdrücke sind teilweise vorgegeben. Im Hydrolysereaktor sowie in der zweiten Entspannungsstufe herrscht nur ein leichter Überdruck (wenige mbar), um das Gas ausströmen zu lassen.

Die Temperaturen in den Reaktoren sind in früheren Untersuchungen der LAB zum Abbau festgelegt worden. Der Hydrolysereaktor wird bei 55 °C und der Methanogenesereaktor bei 37 °C betrieben [TPV-48].

Variiert werden können demnach noch der Kreislaufstrom r sowie der Druck im Methanogenesereaktor und in der Zwischenentspannung.

Methananteil im Biogas, Methanverlust M und pH_{MR} in Abhängigkeit von der Kreislaufführung r und dem Zwischenentspannungsdruck

Der Methananteil im MR-Gas nimmt mit steigender Kreislaufführung r zu. Das liegt daran, dass sich Kohlenstoffdioxid vermehrt in der Flüssigkeit löst und ausgetragen wird. Dieser Zusammenhang wurde auch experimentell in TP I gezeigt.

Die Kreislaufführung beeinflusst jedoch auch den Methanverlust. Der Methanverlust M_{DF}, der in Gleichung V-8 definiert ist, gibt den Anteil des produzierten Methans an, der mit dem Flash2-Gas entweicht. Der Methanverlust wird durch den entspannten Flüssigkeitsstrom bestimmt sowie durch den Partialdruck von Methan in der Zwischenentspannung $p_{CH4,Flash1} = y_{CH4,Flash1} p_{Flash1}$.

Dieser Zusammenhang ist in

Abbildung 6-10 für 10 bar Druck in der Fermentation gezeigt. Für die dargestellten Berechnungen ist ein Kreislaufverhältnis h in die Hydrolyse zwischen 4,4 und 5 eingestellt, so dass der pH-Wert $p_{HR} = 6,3 \pm 0,03$ erreicht wird. pH_{MR} steigt mit steigendem Kreislaufstrom, was in Abbildung 6-11 dargestellt ist.

Nicht nur der Methanverlust, sondern auch der Methananteil im Biogas wird durch den Zwischenentspannungsdruck beeinflusst. Das liegt daran, dass sich der Partialdruck (Gasphasenzusammensetzung) in der zweiten Entspannungsstufe ändert. Damit verändert sich der in die Methanogenese eingetragene Strom an gelöstem Kohlenstoffdioxid. Dies hat Einfluss auf den pH-Wert und auf die Gaszusammen-



setzung.Ein möglichst hoher Methananteil im Biogas wird also durch hohe Kreislaufführung und hohen Zwischenentspannungsdruck erreicht. Begrenzt wird dies durch den Methanverlust.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen in TP I zeigt, dass in der Simulation bei vergleichbarem Druck (10 bar) geringere Methangehalte im Biogas erreicht werden. Bei r = 6 wurde in den Experimentellen Untersuchungen ein Methangehalt von bis zu 86 mol-% erreicht. In der Simulation sind es lediglich 75 mol-% (r = 6, p_{Flash} = 2). Dies ist auf die deutlich höhere spezifische Gasproduktion in der Simulation (6mol/kg) im Vergleich zu den experimentellen Untersuchungen (0,27 mol/kg) zurückzuführen. Die prinzipiellen Verhaltensweisen des Prozesses sind jedoch mit den experimentellen Befunden vergleichbar.



Abbildung 6-10: Einfluss des Rücklaufverhältnisses und des Zwischenentspannungsdruck auf Methananteil im Biogas und Methanverlust im Flash 2-Gas. Fermentationsdruck p_{MR} ist 10 bar





Abbildung 6-11: Einfluss der Kreislaufführung auf den pH-Wert im Methanogenesereaktor. Fermentationsdruck p_{MR} ist 10 bar

Der Methanverlust soll möglichst gering gehalten werden, um die Methanausbeute im Biogas zu maximieren.

Würde ein Biogas mit 53 Vol.-% Methan auf 10 bar verdichtet, anstatt durch Druckfermentation auf dem Level erzeugt zu werden, sind dafür nach Gleichung V-13 0,16 kWh/m³ (NTP) elektrische Energie notwendig. Das enthaltene Methan hat einen Heizwert von 9,9 kWh/m³. D.h. 1,6 % der enthaltenen Energie (Heizwert) des Methans werden für die Verdichtung benötigt. Wird der Wirkungsgrad einer Verstromung mit berücksichtigt ($\eta_{BHKW} = 40$ %) erhöht sich dieser Wert auf 4 %. Der Methanverlust sollte deutlich unterhalb dieses Wertes liegen, um die positiven Effekte der Druckfermentation auf den Energiebedarf nicht aufzuheben. Als Grenzwert wird für die weitere Betrachtung 2 % festgelegt.

In

Abbildung 6-10 ist ersichtlich, dass durch die Steigerung von p_{Flash1} von 2 bar auf
3 bar eine deutlichere Steigerung des Methangehalt erreicht wird als durch die
Anhebung von 3 bis auf 5 bar. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen Druckstufen

im MR. Bei 4 bar wird noch eine leichte Steigerung des Methangehaltes erreicht, allerdings wird dies durch den eingeschränkten Bereich für r (r < 4,5 für M_{DF} < 2 %) konterkariert. Beim maximal zulässigen Methanverlust von 2 % kann mit 3 bar eine deutlich höherer Methangehalt erzielt werden als mit p_{Flash1} = 4 bar. Es wurde daher 3 bar als der optimale Zwischenentspannungsdruck festgelegt.

Einfluss des Methanogenesedrucks auf den Methangehalt im Biogas

Unter Einhaltung von $pH_{HR} = 6,3$, $M_{DF} \approx 2$ % und $p_{Flash1} = 3$ bar wurde der Druck in der Methanogenese erhöht. Die genauen Werte sind in Tabelle 6-6 gezeigt.Der Methangehalt ist auch in Abbildung 6-12 dargestellt.

р _{мк}	P _{Flas}	h	r	рН _{нк}	рН _{мR}	M _{DF} in %	У _{MR-gasCH4} (tr) in mol- %	У _{MR-gas,CO2} (tr) in mol- %	У _{MR-gas,H2O} in mol-%
1	1	4,9	3	6,3	7,4	0,0	67,4	32,6	0,063
4	3	4,6	6	6,3	6,9	2,0	71,9	28,1	0,016
6	3	4,5	7	6,3	6,8	2,0	75,5	24,5	0,011
8	3	4,4	8	6,3	6,7	2,0	78,5	21,5	0,008
10	3	4,4	9	6,3	6,7	2,2	81,0	19,0	0,006
12	3	4,3	10	6,3	6,7	2,3	82,9	17,1	0,005
16	3	4,3	10	6,3	6,6	2,2	84,8	15,2	0,004
40	3	4,1	16	6,3	6,5	3,5	91,0	9,0	0,002

Tabelle 6-6Parameter f
ür die Simulation des Druckeinflusses auf die
Biogaszusammensetzung


Abbildung 6-12: Einfluss des Drucks im Methanogenesereaktor auf den Methangehalt im Biogas

Es kann eine deutliche Erhöhung des Methangehaltes mit dem Prozessdruck Biogas festgestellt werden. Bei 40 bar liegt der Methanverlust bereits über dem angestrebten Maximalwert.

6.4.1.4 Energetische Betrachtung der Druckfermentation

Wird ein Kreislaufstrom von h = 4,5 angelegt und r im Bereich von 3 - 10 variiert, erhöht sich auch der Flüssigkeitsstrom und damit der Pumpaufwand der für dessen Verdichtung aufgebracht werden muss. Um den Pumpaufwand mit dem Verdichtungsaufwand zu vergleichen, wird der spezifische Lösemittelumlauf ℓ_{DF} nach Glg. V-10 berechnet. Für die in Tabelle 6-6 gezeigten Einstellungen der Prozessführung bei unterschiedlichem Methanogenesedruck sind die spezifischen Lösemittelumläufe in Tabelle 6-7 aufgeführt.

Der spezifische Energieaufwand kann für die Verdichtung des Gases bzw. für das Pumpen der Flüssigkeit nach Gleichung V-13 bzw. nach V-9 berechnet werden. Dies ist ebenfalls in Tabelle 6-7 und in Abbildung 6-12 gezeigt.

р _{мк}	h	r	ℓ _{DF}	e _{verd} in kWh/m ³	e _{Pump} in kWh/m ³ (Gas)	Differenz in kWh/m ³
1	4,9	3	0,08	0,00	0,00	0,00
4	4,6	6	0,12	0,07	0,02	0,06
6	4,5	7	0,14	0,10	0,03	0,07
8	4,4	8	0,15	0,12	0,05	0,07
10	4,4	9	0,17	0,13	0,07	0,06
12	4,3	10	0,18	0,15	0,09	0,06
16	4,3	10	0,18	0,17	0,12	0,05
40	4,1	16	0,27	0,25	0,47	-0,21

 Tabelle 6-7:
 Spezifischer Lösemittelumlauf bei den festgelegten Betriebsweisen



Abbildung 6-13: Spezifischer Energiebedarf für das Pumpen der Flüssigkeit auf Druck für verschiedene spezifische Lösemittelumläufe sowie für die Verdichtung des Gases im Vergleich

Aus der Abbildung wird deutlich, dass beispielsweise ein spezifischer Lösemittelumlauf von 0,2 nur bis zu einem Druck von 24 bar energetisch vorteilhaft gegenüber der Gasverdichtung ist. Für die optimierten Betriebsweisen bis 16 bar bringt die Druckfermentation eine Energieeinsparung, die auch in Tabelle 6-7 aufgeführt ist.

6.4.1.5 Simulation der Gasaufbereitung mit Aspen Plus

Für die Untersuchung des Verhaltens der Gasaufbereitung nach einer Druckfermentation wurden die in Kapitel 6.3.1.2 vorgestellten Module zur CO2-Abtrennung mit physikalischen Wäschen (Druckwasserwäsche und Genosorbwäsche) verwendet.

Ein Einfluss auf Trocknung, Entschwefelung und Konditionierung wird nicht betrachtet. Der Grund dafür ist, dass diese Schritte unabhängig von der Verfahrensführung der Biogaserzeugung durchgeführt werden müssen. Um die Anforderungen für die Netzeinspeisung zu erfüllen, wird das Biogas durch die CO₂ Entfernung auf 96 mol-% Methangehalt gebracht. Für die Gasaufbereitung darf der methanschlupf M_{AG} nicht über 0,2 % liegen.

Es wurde eine Untersuchung des Einflusses der Gaszusammensetzung auf den Energiebedarf der Druckwasserwäsche durchgeführt. In Abbildung 6-14 ist exemplarisch ein Ergebnis bei einem Aufbereitungsdruck von 20 bar gezeigt. Die 20 bar wurden gewählt um das Verhalten bei erhöhtem Druck zu untersuchen. Der Gasstrom enthält jeweils 500 m³/h Methan.



Abbildung 6-14: Einfluss der Rohbiogaszusammensetzung auf den Energieaufwand der CO₂ Entfernung mit DWW bei 20 bar. In der oberen x-Achse sind der Waschmittelumlauf und der Zwischenentspannungsdruck für jede Einstellung angegeben.

Erwartungsgemäß sinkt der Energiebedarf mit steigendem Methangehalt im Rohbiogas, da dann weniger Waschmittel umgepumpt werden muss. Das spezifische Lösemittelverhältnis l_{GA} liegt bei 0,05 bis 0,1. Eine Druckwasserwäsche für ein herkömmliches Biogas (53 mol-% Methangehalt) hat einen spezifisches Lösemittelverhältnis von etwa 0,2 - 0,4.

Bei sehr hohem Methangehalt im Rohbiogas löst sich, bedingt durch den hohen Partialdruck auch viel Methan in der Waschflüssigkeit. Um den Methanschlupf M_{AG} wie gefordert bei Werten kleiner 0,2 % zu halten, muss der Zwischenentspannungsdruck abgesenkt werden.

Dieses Verhalten tritt sowohl für Druckwasserwäsche als auch für Genosorbwäsche auf. Die Selektivität der Genosorbwäsche ist allerdings geringer als bei der Druckwasserwäsche, weshalb der Methanschlupf höher ausfällt. Dies ist in Abbildung 6-15 gezeigt.



Abbildung 6-15: Energiebedarf der Druckwasserwäsche und der Genosorbwäsche im Vergleich bei 20 bar

Hier wird deutlich, dass die Genosorbwäsche unter diesen Umständen (20 bar Wäscherdruck) einen ähnlichen Strombedarf hat, wie die DWW und noch zusätzlichen Wärmebedarf. Da der Wärmebedarf prozessintern bedient werden kann (z.B. durch Verbrennung des HR-Gases) ist für eine Bewertung nur der Strombedarf relevant.

Bei einem Rohgasmethananeil von $y_{CH4;RG} = 0,7$ ist zu erkennen, dass die DWW einen geringeren Verdichtungsaufwand für die Rückverdichtung von in der Zwischenentspannung freiwerdendem Gas benötigt (etwa 0,08 kWh/m³) als die GW. Diese Differenz ist auf die höhere Selektivität von Wasser (vgl.

Tabelle 6-2) zurückzuführen. In Genosorb wird pro mol CO₂ mehr CH₄ gelöst, das in der Zwischenentspannungsstufe desorbiert und rückverdichtet wird.

Im Gegensatz dazu ist bei der GW die notwendige Energie für das Pumpen der Flüssigkeit deutlich niedriger (DWW: 0,13 kWh/m³; GW: 0,05 kWh/m³). Grund dafür ist das größere Beladungspotential von Genosorb, wodurch weniger Lösungsmittel benötigt wird, um den gleichen CO₂-Strom auszuwaschen wie mit einer DWW.



Bei steigendem Methananteil im Rohbiogas bleibt dieses Muster mit sinkendem Gesamtenergiebedarf erhalten. Der Methanschlupf für diese Fälle ist in Abbildung 6-16 gezeigt.



Abbildung 6-16: Methanschlupf der Gasaufbereitung für Druckwasserwäsche und Genosorbwäsche bei 20 bar Aufbereitungsdruck.

Hier wird deutlich, dass die Genosorbwäsche den deutlich höheren Methanschlupf bei aufweist als die Druckwasserwäsche. Dies liegt an der schlechteren Selektivität. Dieser Nachteil tritt insbesondere bei hohem Aufbereitungsdruck zu Tage, was die Genosorbwäsche zu einem weniger geeigneten Aufbereitungsverfahren macht. Es sollte somit ein Verfahren gewählt werden, dass trotz hohem Druck nur einen geringen Methanschlupf bewirkt.

6.4.1.6 Auswahl Verfahren zur CO₂ Abtrennung

Um die Gasaufbereitung möglichst effizient und ökonomisch zu gestalten, sollte, wie oben gezeigt, der Methanschlupf M_{GA} in der CO₂-Abtrennung möglichst gering gehalten werden. Selbst wenn das Schwachgas nicht durch ein Stripgas verdünnt wird und noch genutzt werden kann (z.B. im Hydrolysegas BHKW), ist die Methanreduktion im Produktgas unerwünscht. Ein weiterer Punkt ist bei der Auswahl des Aufbereitungsverfahrens zu beachten. Die Zweistufigkeit des Prozesses erzeugt einen zweiten Gasstrom, das Hydrolysegas. In Kapitel 6.4.1.1 wird deutlich, dass



das Hydrolysegas 15 % der mit der Biomasse eingebrachten Enthalpie beinhaltet. Es sollte also genutzt werden. Dies wird auch am Vergleich der Wirkungsgrade in Abschnitt 6.4.1.1 deutlich.

Die naheliegende Verwertung des Gases ist die Umsetzung zu Strom und Wärme in einem BHKW. Eine stoffliche Verwertung (z.B. Methanisierung) ist zwar möglich aber nur mit einem deutlichen Mehraufwand realisierbar. Bei einem BHKW Wirkungsgrad von 40 % werden aus dem Hydrolysegas 660 kW Strom und etwa 810 kW thermisch auf einem Temperaturniveau von 80 - 90 °C erzeugt.

Ein BHKW in der benötigten Größe (600 kW) ist handelsüblich und einfach in der Steuerung. Die erzeugte Abwärme kann teilweise für die Heizung der Fermenter eingesetzt werden. Dafür werden etwa 500 kW auf einem Temperaturniveau von 55 °C bzw. 37 °C benötigt. Dies ist abgeschätzt mit einem Eigenbedarf von etwa 8% des Methans zur Beheizung nach [TPV-25].Damit sind noch etwa 300 kW verfügbar. Diese könnten zielführend in einer Aminwäsche eingesetzt werden, zur Regeneration des Waschmittels. Dies geschieht auf auf einem Temperaturniveau von 120 - 160 °C und die Wärme muss laut gesetzlicher Vorgaben (EEG 2012) erneuerbar erzeugt sein. Die Abwärme des BHKW könnte also gut zum Vorwärmen der Waschflüssigkeit verwendet werden.

Für eine Aminwäsche werden 1,0 - 1,2 kWh/m³ CO₂ benötigt (vgl. Tabelle 6-3). Um einen Rohbiogasstrom mit 500 m³/h Methan und mit 20 mol-% CO₂ zu reinigen, werden demnach 125 - 150 kWh thermische Energie benötigt. Dieser Bedarf ließe sich gut mit der erzeugten Abwärme decken.

Auf Grund der Möglichkeit dieser vorteilhaften Prozessintegration wird im Folgenden die Aminwäsche als CO₂-Abtrennverfahren eingesetzt.

6.4.1.7 Definition von Prozessketten

Im Folgenden werden Prozessketten für die Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung (mit Konditionierung) festgelegt. Variiert wurde dabei der Druck der Einspeisung und in Abhängigkeit davon der Druck der Erzeugung und Aufbereitung. Als Einspeisedruckniveaus wurden 4, 16, 40 und 80 bar gewählt.



In der **Erzeugung** sind die oben definierten Bedingungen und Gaszusammensetzungen gewählt. Das Substrat ist Maissilage, da hierfür die experimentellen Daten vorliegen. In Zukunft ist eine Ausweitung auf Rest- und Abfallstoffe wünschenswert.

Als **Gasaufbereitungsverfahren** wird die Aminwäsche eingesetzt. Weitere Aufbereitungsschritte, wie Schwefelentfernung, Trocknung oder eventuell Siloxanoder Sauerstoffentfernung wurden nicht betrachtet. Diese sind unabhängig vom Erzeugungsverfahren notwendig.

Die **Einspeisung** besteht aus der Nachverdichtung des Produktgases nach der Gasaufbereitung sowie einer Brennwertanpassung. Als Einspeiseleitung wurde ein H-Gasnetz festgelegt, was eine Konditionierung mit LPG erforderlich macht.

Als Referenzfall wurden eine einstufige, durcklose Biogaserzeugung und eine zweistufige drucklose Biogaserzeugung betrachtet. Die einstufige Biogaserzeugung erzeugt aus demselben Substratstrom wie die zweistufige 1240 m³/h Biogas, da kein Hydrolysegas gebildet wird. Das Biogas hat einen Methananteil von 53 mol-%. Alle Varianten haben denselben Substratstrom.

Diese Prozessketten sind in Abbildung 6-17 dargestellt und werden im Folgenden energetisch und auf Kosten bezogen untersucht.

Die Prozessketten sind über den jeweiligen Druck der Erzeugung (speziell des Methanogenesereaktors MR), der Gasaufbereitung (Aufbereitung) und der Gaseinspeisung (Einspeisung) gekennzeichnet:

P_{MR} | p_{Aufbereitung} | p_{Einspeisung}



Abbildung 6-17: Prozessketten aus zweistufiger Gaserzeugung aus Maissilage, Gasaufbereitung mit Aminwäsche und Einspeisung mit Konditionierung mit LPG.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

6.4.1.8 Energetische Betrachtung der Prozessketten

Die energetische Betrachtung berücksichtigt für die **Gaserzeugung** durch zweistufige Druckfermentation, wie in Abschnitt 6.3.1.2 erläutert, das Pumpen der Flüssigkeit und das Rückverdichten des Gases der Zwischenentspannung.

Die energetische Betrachtung der **Gasaufbereitung** mit Aminwäsche ergibt einen elektrischen Energiebedarf von 0,21 bzw. 0,17 kWh/m³ CH₄ für ein Rohbiogas mit 55 bzw. 65 mol-% Methan (Werte nach [TPV-29]). Dieser wird vor allem für die Rückgewinnung des im Lösemittel enthaltenen und mit dem Gasstrom ausgetragenen Wassers benötigt. Für den einstufigen Referenzfall wurde mit 0,21 kWh/m³ CH₄ gerechnet und für alle anderen Fälle mit 0,17 kWh/m³ CH₄.

Der Waschmittelstrom der Aminwäsche berechnet sich über die Beladung der als Lösemittel eingesetzten Amin-Wasser-Mischung. Diethanolamin (DEA) hat eine Aufnahmekapazität für CO₂ von 0,3 mol/mol [TPV-25]. Das Amin wird typischerweise im Massenverhältnis 30:70 mit Wasser gemischt, was zu einem $l_{GA} = 0,015$ führt. Mit diesen Vorgaben wurde für jeden Rohbiogasstrom ein Waschmittelstrom berechnet. Da die für die Regeneration benötigte Wärme über Wärmetauscher teilweise rückgewonnen werden kann, wird eine Temperaturerhöhung von 20 °C veranschlagt. Die Wärmekapazität wird als die von Wasser angenommen (4,2 kJ/(kg K) [TPV-63]). Mit diesen Vorgaben wurde ein thermischer Energiebedarf berechnet. Für eine einstufige Biogaserzeugung (Rohbiogas mit 53 mol-% Methan) werden 1,04 kWh/m³ Methan benötigt. Dieser Wert stimmt gut mit in [TPV-29] oder [TPV-25] angegeben Werten überein (1,05 kWh/m³ Methan).

Nach der Gasaufbereitung wird das Gas für die **Einspeisung** noch auf Einspeisedruck verdichtet. Der benötigte Energiebedarf berechnet sich nach Gl. V-13. Die auf dem Methanvolumenstrom bezogene Leistung für die untersuchten Prozessketten sind in Abbildung 6-18 gezeigt.



Abbildung 6-18: Auf das Methan bezogener Energiebedarf der untersuchten Prozessketten. In der x-Achse sind die Druckniveaus von Erzeugung|Aufbereitung|Einspeisung gezeigt

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Hier zeigt sich, dass die Zweistufigkeit bereits ohne Druck einen deutlichen Vorteil für den Energiebedarf der Aufbereitung bringt. Dies liegt am erhöhten Methananteil im Rohbiogas (67 mol-% statt 53 mol-%), der den Energiebedarf der Gasaufbereitung verkleinert. Dieser Vorteil vergrößert sich mit steigendem Prozessdruck der Druckfermentation.

Bei einem Fermentationsdruck von 40 bar überwiegt der Energiebedarf für das Pumpen der Flüssigkeit die energetische Einsparung. Die Differenz zwischen einstufigem Referenzfall und der jeweils betrachteten Prozesskette ist in Abbildung 6-19 gezeigt.



Abbildung 6-19: Differenz zum Referenzfall

Es wird deutlich, dass die Einsparung in allen Einspeisedrücke etwa gleich hoch ausfällt. Das Maximum wird bei einem Fermentationsdruck von 16 bar erreicht und liegt bei 0,57 kWh/m³. Bei 40 bar ist die Einspeisung wieder geringer, da das Pumpen der Prozessflüssigkeit nun viel Energie in Anspruch nimmt.

6.4.1.9 Kostenbetrachtung der Prozessketten

Im Folgenden werden die Investitionskosten sowie die kalkulatorischen und die Betriebskosten für die Prozessketten abgeschätzt und spezifische Gestehungskosten berechnet.

Investitionskosten Methanogenesereaktor

Um die Kosten der Reaktoren abschätzen zu können, wurde eine Abschätzung der Reaktorvolumina über die notwendige Verweilzeit τ der Ströme im Reaktor gemacht.

Im Hydrolysereaktor sollte das Substrat mindestens $\tau_{HR} = 84$ h verbleiben. Dies folgt aus den Literaturstellen [TPV-32] bis [TPV-37].

Das Reaktorvolumen der Hydrolyse berechnet sich als

$$V_{HR} = \tau_{HR}^{V} \Phi_{HR,Maissilage}$$
 V-36

Der im vorigen Abschnitt festgelegte Substratmassenstrom ist 7.225 kg/h. Die Dichte der Maissilage wird in erster Näherung als 1.000 kg/m³ angenommen. Dies führt zu einem Reaktorvolumen von $V_{HR} = 608 \text{ m}^3$.

Wird eine Kreislaufführung hangelegt, so vergrößert sich das Reaktorvolumen zu $V_{HR} = (1+h)\tau_{HR} {}^V \Phi_{Maissilage.}$

Im Methanogenesereaktor sollte die Fermentationsflüssigkeit τ_{MR} = 48 h verweilen (siehe TP I). Das notwendige Reaktorvolumen eines als CSTR betrachteten Reaktors ist dann

$$V_{MR} = \tau_{MR}^{V} \Phi_{MR,ein}$$
 V-37

Für den Druckreaktor der Methanogenese wurde zudem eine erste, grobe Auslegung durchgeführt. Grundlage für die Auslegung war das AD 2000 Merkblatt B1 "Berechnung von Druckbehältern" [TPV-38].

Die Wandstärke s eines zylinderförmigen Behälters unter innerem Überdruck kann folgendermaßen berechnet werden

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$s = \frac{\left(20\frac{f}{b}v + p\right) + D_{i}p}{20\frac{f}{b}v - p} + (d_{1} + d_{2})$$
 V-38

Hier sind d1 ein Zuschlag für Wanddickenunterschreitung und d2 ein Abnutzungszuschlag. Für den Reaktor wird wegen der Säurebeständigkeit 1.4301 Edelstahl eingesetzt. Für diesen austenitischen Stahl entfallen die Zuschläge (d1 = d2 = 0 mm).

Der Parameter b ist ein Sicherheitsbeiwert zur Druckbehälterauslegung und wird mit 1,4 angesetzt. Der Faktor v ist zur Berücksichtigung der Fügeverbindungen und wird mit 0,9 festgesetzt. Der Festigkeitskennwert *f* ist nach DIN EN 10002 bestimmt zu 235 N/mm.

Der Außendurchmesser Da des Reaktors wird auf 3,0 m festgelegt, so dass ein Transport auf der Straße möglich ist. Der Überdruck im Inneren des Reaktors, der in der Formel als Δp bezeichnet ist, setzt sich aus p_{MR} - p_U und dem statischen Druck p_{stat} zusammen. Bei dem liegenden, zylindrischen Reaktor ist der statische Druck $p_{stat} = 0,3$ bar.

Je nach Betriebsdruck ergibt sich somit ein Wanddurchmesser s. Zusammen mit der Reaktorlänge kann die benötigte Stahlmasse bestimmt werden

Zur Abschätzung der notwendigen Investitionssumme für den Methanogenesereaktor wurden mehrere Methoden aus der Literatur angewandt (siehe Kapitel 6.3.1.3). Diese beruhen meist auf der benötigten Masse an Stahl als Größenparameter. Die Stahlmasse wurde aus dem Reaktorvolumen nach Gl. V-37 und der Wanddicke nach Gl. V-38 bestimmt. Das Reaktorvolumen liegt für h = 4 bei 1540 m³. Wird zusätzliches Volumen für Einbauten und Gasraum von 10 % vorgesehen, dann vergrößert sich das Reaktorvolumen auf knapp 1700 m³. Ein Zylinder mit 3 m Durchmesser mit diesem Volumen wäre über 250 m lang. Daher werden 8 (liegende) Reaktoren mit je 30 m Länge aufgestellt. Jeder Reaktor hat ein Fassungsvermögen von 211 m³ und nach Gleichung V-38 eine Wandstärke von 9,25 mm.



Zusätzlich hat jeder Reaktor eine Boden- und Deckelplatte. Da diese besonderen Belastungen ausgesetzt sind, werden sie mit einem Sicherheitsfaktor von 1,2 ausgelegt. Damit ergibt sich ein benötigtes Stahlvolumen für alle Reaktoren von 2,78 m³. Die Dichte von Edelstahl liegt bei 7850 kg/m³. Die benötigte Stahlmasse beläuft sich z. B bei einem Betriebsdruck von 10 bar auf 21,84 t Edelstahl.

Die Investition für einen Reaktor dieser Größe wurde nach den drei in Kapitel 6.3.1.1vorgestellten Methoden abgeschätzt. Je nach Betriebsdruck p_{MR} variiert die Stahlmasse m_{R} . Die Kosten für Betriebsdrücke von 1 bis 16 bar sind in Abbildung 6-20 gezeigt.



Abbildung 6-20: Druckabhängige Investition für den Methanogenesereaktor nach verschiedenen Methoden berechnet

Für die Kostenabschätzung wurde jeweils ein Mittelwert der drei Ansätze gebildet.

Investitionskosten Hydrolysereaktor und Peripherie

Die spezifischen Kosten einer Biogasanlage sind 2.400 €/kWh (elektrisch). Das erzeugte Methan hat einen Heizwert H_{I,CH4}= 9,96 kWh/m³ und wird mit einem Wir-

kungsgrad $\eta = 0,4$ in einem BHKW zu Strom umgewandelt. Die Investitionssumme beläuft sich auf 6,3 Mio. \in für die Referenzanlage.

Investitionskosten der zusätzlichen Komponenten

Als zusätzliche Bauteile wurden die Flüssigkeitspumpe und der Gasverdichter berechnet. Die Kostenabschätzung erfolgt nach der Kapazitätenmethode (Glg. V-17). Die angegebenen Daten sind vom Basisjahr 1997 und werden über den von der Fachzeitschrift "Chemie Technik" herausgegebenen Kölbel-Schulze Faktor auf das Jahr 2012 extrapoliert [TPV-41]. Die sich ergebenden Werte sind in US-\$ und werden über einen Umrechnungskurs von 0,81 \$/€ in Euro umgerechnet.

Die Kapazität der Flüssigkeitspumpe berechnet sich nach Gleichung V-9. Dies soll für einen Betriebsdruck von 10 bar exemplarisch berechnet werden. Eine Rückführung in den Hydrolysereaktor von h = 4 bewirkt einen Volumenstrom $^{V}\Phi_{MR,fl,ein} = 32,1 \text{ m}^{3}/\text{h}$ (berechnet mit dem oben vorgestellten Aspen Plus Modul). Der Wirkungsgrad einer Flüssigkeitpumpe wird als 0,7 angenommen. Dann ergibt sich ein Leistungsbedarf $P_{pump} = 12,7 \text{ kW}$. Der Motorenleistungsbedarf kann über den Motorenwirkungsgrad berechnet werden. Dieser wird als $\eta_{Motor}=0,95$ angenommen. Damit ist $P_{Motor}=P_{pump}/\eta_{Motor}=13,4 \text{ kW}$. Die sich ergebenden Kosten sind in Tabelle 6-8 dargestellt.

Bauteil	Pumpe (ohne Motor) 1 bar auf 10 bar	Pumpenmotor	
Kapazität	Antriebsleistung in kW	Antriebsleistung in kW	
Basiskapazität	74;6 kW	52 kW	
Basiskosten	4.400 \$	19.300 \$	
Exponent	0,67	0,77	
Kapazität Bauteil	12,7 kW	13,4 kW	
Köbel-Schulze Index	125		
Kurs \$ → €	0,81		
Kosten Bauteil	1.350 €	5.200 €	

Tabelle 6-8:Exemplarische Parameter zur Kostenabschätzung nach der
Kapazitätenmethode nach [TPV-40]



Die berechneten Investitionskosten der Pumpe mit Motor erscheinen mit 6.550 € sehr gering. Ein möglicher Grund ist, dass die Daten in der Literatur für deutlich größere Aggregate bestimmt wurden (Basisgröße 74,6 kW). Allerdings erzielt eine Berechnung nach Peters ähnliche Zahlenwerte.

Das **BHKW** zur Hydrolysegasverwertung mit 660 kW Leistung wird mit 400.000 € veranschlagt.

Der Leistungsbedarf des **Gasverdichters** für die Nachverdichtung des aufbereiteten Biogases wird nach Gleichung V-13 berechnet. Für 500 m³/h Gas (NTP) die exemplarisch von 10 auf 16 bar verdichtet werden ergeben sich 10,0 kW. Mit der Kostenabschätzung in Gleichung V-18 werden die Investitionskosten auf 404.000 € geschätzt. Bei einer redundanten Auslegung der Verdichterleistung, um ausreichend Betriebsstunden gewährleisten zu können, verdoppeln sich die Kosten.

Die Investitionskosten der **Gasaufbereitung** wurden nach den im "Biogas Handbook" gegebenen Daten bestimmt [TPV-30]. Für Aminwäschen ist bei einer Rohgasproduktion von 1.000 m³/h (NTP) die spezifische Investition mit etwa 2.000 $€/(m^3/h)$ Rohbiogas- Aufbereitungskapazität angegeben. Dieses Rohbiogas enthält 55 vol-% Methan und 45 vol-%. Es werden somit 450 m³/h CO₂ entfernt. Werden die spezifischen Kosten auf den abgetrennten Kohlenstoffdioxidstrom bezogen ergibt sich 4.440 $€/(m^3/h)$ CO₂.

Die spezifischen Kosten steigen für kleinere Anlagen. Bei 500 m³/h (NTP) Rohbiogas (225 m³/h CO₂) werden 3.000 €/m³ Rohbiogas (6.320 €/(m³/h) CO₂) veranschlagt [TPV-30]. Mit diesen Kosten ist eine Übertragung auf die Druckfermentation möglich.

Es wird angenommen, dass das aufbereitete Biogas auf H-Gas Netz Qualität konditioniert wird. Es fallen für die **Konditionierung** mit LPG 199.500 € Investitionskosten an [TPV-46]. Zusätzlich wird ein Prozess-GC zur Überwachung der Gasqualität für 100.000 € benötigt.

Die kalkulatorischen Kosten berechnen sich aus der Abschreibung der gesamten Investitionssumme und den Zinsen.

Die Investitionen einiger Prozessketten sind in Tabelle 6-9 gezeigt.

	Refe- renzfall			Refe- renzfall			Refe- renzfall			Refe- renzfall		
Investition		1 1 4 zwei-			1 1 16 zwei-			1 1 40 zwei-			1 1 80 zwei-	
in 1.000 €	1 1 4	stufig	4 4 4	1 1 16	stufig	16 16 16	1 1 40	stufig	40 40 40	1 1 80	stufig	40 40 80
MR	0	458	986	0	458	3013	0	458	7.151	0	458	7151
HR+Rest	6.286	5.255	5.163	6.286	5.255	5.158	6.286	5.255	5.096	6.286	5.255	5.096
BHKW HR	0	400	400	0	400	400	0	400	400	0	400	400
GA spez. Invest 1.000 €/(m ³ /h) CO ₂	4,3	6,4	6,4	4,3	6,4	9,6	8,1	8,5	7,2	7,7	8,1	6,4
Gasaufbereitung	2.481	1.698	899	2.481	1.698	926	901	823	1.072	969	901	1.349
2 Verd.	874	859	0	997	962	0	1.103	1.051	0	1.200	1.132	818
Kond.	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
GC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Infr.+ 10 %	946	932	863	958	942	1.076	969	951	1.670	979	959	1.751
Gesamt	10.406	10.249	9.492	10.541	10.362	11.840	10.658	10.460	18.365	10.765	10.549	19.265
Abschr. in 1.000												
€/a	694	683	633	703	691	789	711	697	1.224	718	703	1.284
Zins in 1.000 €/a	416	410	380	422	414	474	426	418	735	431	422	771

Tabelle 6-9 [.]	Investitionskosten einiger Prozessketten im Überhl	ick
	investitionskosten einigen rozessketten in Oberbi	ICK

Die Betriebskosten für die **Biogaserzeugung** werden mit 360.000 €/a für Personal und Betriebsstoffe veranschlagt. Dieser Wert wird für alle Varianten gleich angenommen.

Einen großen Anteil an den Betriebskosten hat die Substratbeschaffung. Diese ist mit 30 €/t Maissilage angesetzt [TPV-64]. Bei 7,225 t/h und 8.000 h/a Betriebsstunden pro Jahr belaufen sich die Substratkosten auf 1.734.000 €/a.

Die **Gasaufbereitung** hat durch den Strom- und Wärmebedarf Betriebskosten. Zusätzliche Personalkosten werden nicht berücksichtigt. Der benötigte Strom wird für 15 ct/kWh eingekauft. Der Wärmebedarf der Referenzanlage wird für 4 ct/kWh bedient. Die zweistufigen Varianten erzeugen die Wärme durch die Hydrrolysegasverbrennung.

Die **Konditionierung** benötigt den Strom zur Verdichtung (15 ct/kWh) sowie das LPG zur Brennwertanpassung. Die Betriebskosten für LPG liegen bei 42.500 €/a [TPV-46]

Um die Prozessketten vergleichen zu können, werden spezifische Gestehungskosten für Strom berechnet. Strom wird als Basis gewählt, um den Wasserstoff aus der Hydrolyse mit berücksichtigen zu können. Die spezifischen Gestehungskosten berechnen sich über

$$k_{el} = \frac{\sum_{i}^{K} \Phi_{i}}{(H_{S,CH4}^{V} \Phi_{MR-gas,CH4} + H_{S,H2}^{V} \Phi_{HR-gas,H2})\eta_{BHKW}}$$
6-39

Hierin werden $\eta_{BHKW} = 0,4$ und die oberen Heizwerte $H_{S,CH4} = 11,06$ kWh/m³ und $H_{S,H2} = 3,54$ kWh/m³ Die spezifischen Gestehungskosten für elektrische Energie aller Prozessketten sind in Abbildung 6-21 gezeigt.



Abbildung 6-21 Spezifische Gestehungskosten für elektrische Energie der Prozessketten für elektrische Energie



Die Kosten für den Referenzfall für 4 bar Einspeisedruck liegen bei 19,7ct/kWh (el) (7,9 ct/kWh (SNG)). Das liegt im Rahmen der von der Bundesnetzagentur ermittelten tatsächlichen Kosten für die Erzeugung von einspeisefähigem Biogas in 2013, die zwischen 1,8 und 8,3 ct kWh (SNG) lagen [TPV-65]. Die Kosten für die Aufbereitung sind mit 3,5 ct/kWh (el) (1,4 ct/kWh (SNG)) vergleichbar mit Literaturwerten [TPV-30].

Eine deutliche Kostenreduktion tritt für alle Einspeisedrücke von einstufiger zu zweistufiger Gaserzeugung auf. Dies liegt daran, dass die Biogasanlage (Hydrolysereaktor und Peripherie) kleiner und damit günstiger wird (statt 6.286.000 \in nur 5.255.000 \in). Gleichzeitig führen der zusätzliche, drucklose Methanogenesereaktor mit 500.000 \in und das zusätzliche BHKW mit 400.000 \in zu fast unveränderten Investitionskosten. Durch die kleinere Gasaufbereitung und die zusätzliche Erzeugung von Hydrolysegas werden die spezifischen Kosten geringer.

Eine wichtige Annahme, die dieser Kostenberechnung zugrunde liegt ist der vollständige Abbau des Substrats im zweistufigen Aufbau sowie die Stöchiometrie der Gaserzeugung (Kapitel 6.3.1.1).

Die Kostenreduktion bei Steigerung des Fermentationsdrucks von 1 auf 4 bar ist auf den niedrigeren Verdichtungsaufwand und die kleinere Gasaufbereitung zurückzuführen. Diese gleichen die höheren Kosten für den Reaktor aus.

Bei Fermentationsdruck ≥ 6 bar steigen allerdings die Kosten für den Methanogenesereaktor stärker an und Überkompensieren die sinkenden Gasaufbereitungskosten.

Bei den Fällen 4|4|4 und 16|16|16 fallen die spezifischen Kosten besonders gering aus, dies liegt an der Vermeidung der Nachverdichtung in der Einspeisung.

Der Fall für einen Fermentationsdruck von 40 bar ist durch die hohen Investitionskosten des Methanogenesereaktors deutlich teurer, trotz sinkender Aufbereitungskosten.

6.4.1.10 Fazit

Die in TP I experimentell untersuchte zweistufige Druckfermentation wurde in Aspen Plus[®] abgebildet. Dies ermöglichte das Aufstellen von optimierten Betriebsweisen für unterschiedliche Fermentationsdrücke. Für die Gasaufbereitung unter Druck wurden ebenfalls in Aspen Plus[®] Module erstellt und die Betriebsweise untersucht und angepasst.

Aufbauen auf den gesammelten Erkenntnissen wurden optimierte Prozessketten für die Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung auf verschiedenen Druckniveaus definiert und untersucht.

Die durchgeführten Simulationen und Berechnungen zum Energiebedarf und zu den Kosten der zweistufigen Druckfermentation zeigen deutliche Einsparpotentiale im Vergleich zur herkömmlichen Biogaserzeugung.

Energetisch macht sich der erhöhte Druck durch den verringerten Leistungsbedarf für die Gasverdichtung bemerkbar. Hier lassen sich mit steigendem Druck bis 16 bar etwa 0,56 kWh/(m³ Methan) Strom einsparen.

Für die Kosten hält der positive Trend nicht bis zu sehr hohen Drücken an. Positive Effekte durch eine Verringerung der Aufbereitungskosten werden durch erhöhte Kosten für den Methanogenesereaktor ausgeglichen. Positiv wirkt sich eine Gaserzeugung direkt auf Einspeisedruck aus, durch die Vermeidung der Gasverdichtung.

Alle hier gemachten Aussagen und Schlussfogerungen beruhen naturgemäß auf den getroffenen Annahmen. Der festgelegte Umsatz und die und Gasbildung haben einen starken Einfluss auf die Betriebsführung und die Reaktorgröße und damit sowohl auf den Energiebedarf als auch auf die Kosten. Die Reaktorgröße und damit die Investitionssumme sind zudem stark von der berechneten Verweildauer abhängig. Die Annahmen wurden nach dem momentanen Stand des Wissens getroffen.

Die Kostenabschätzung der Gasaufbereitungsverfahren könnte noch ausgebaut werden, indem neue Verfahren betrachtet werden, die u.U. noch besser für erhöhte Drücke geeignet sind. Dies sind die Membranverfahren oder die Wäsche mit ionischen Flüssigkeiten (siehe auch Teilprojekt VI, Kapitel 7).

6.4.2 Ergebnisse Simulation Gasaufbereitung AER-Vergasung

Nachfolgend werden die Simulationsergebnisse der Simulation der Gasaufbereitungsketten für AER-Synthesegas dargestellt.

6.4.2.1 Bereitstellung von AER-Synthesegas

Auf Basis der in Kap 6.3.2.2 dargestellten Anlagenkonfiguration einer 10 MW_{th} AER-Biomassevergasung und der getroffenen Festlegungen wurde die Bereitstellung von grobgereinigtem AER-Synthesegas simuliert. Durch die Biomassetrocknung resultierte eine Brennstoffwärmeleistung von 10,599 MW_{th} nach der Trocknung. Die Leistung des AER-Synthesegases nach der Biodieselwäsche und Rückführung eines Teilstroms in die zirkulierende Verbrennungswirbelschicht betrug 7,685 MW_{th}. Unter Berücksichtigung der Energie des Biodieselverbrauchs im Biodieselwäscher (205 kW_{th}) ergab sich aufgrund der getroffenen Festlegungen ein Kaltgaswirkungsgrad von 71,13 % (s. Glg. V-19).

Die physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des grobgereinigten AER-Synthesegases sind in Tabelle 6-10 aufgeführt. Die dargestellten Parameter dienten als Input für die im weiteren Verlauf diskutierten Simulationsergebnisse der Aufbereitungsketten für AER-Synthesegas.

Neben dem AER-Synthesegas fällt bei der AER-Biomassevergasung Wärme an. Die Wärme wurde gemäß der Festlegungen auf einem Temperaturniveau von 300 °C im Rücklauf und 150 °C im Vorlauf mittels Thermoöl an die jeweilige Gasaufbereitungskette übergeben. Die thermische Leistung der so zur Verfügung gestellten Wärme betrug 940 kW_{th}.

Größe	Einheit	Wert
Massenstrom	kg/h	1189,43
Volumenstrom	m³ (NTP)/h	2241,92
Temperatur	°C	45
Druck	bar	0,94
Leistung	kW _{th}	7684,5
Zusammensetzung		
СО	Vol%	8,09
CO ₂	Vol%	9,88
H ₂	Vol%	60,19
H ₂ O	Vol%	10,21
N ₂	Vol%	0,05
CH ₄	Vol%	9,3
C ₂ H ₄	Vol%	1,35
C ₂ H ₆	Vol%	0,45
C ₃ H ₈	Vol%	0,45
H2S	mg/m³ (NTP)	86,66
HCI	mg/m³ (NTP)	41,90
NH3	mg/m³ (NTP)	255,98
HCN	mg/m³ (NTP)	13,53
Gesamtteer	mg/m³ (NTP)	20

Tabelle 6-10:	Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des
	grobgereinigten AER-Synthesegases

6.4.2.2 Anforderungen an die Gasaufbereitung

Die Anforderungen an die Gasaufbereitung sind direkt mit der nachgeschalteten Nutzung eines Vergasungsgases verknüpft. Im Folgenden sind notwendige Spezifikationen für die gasmotorische Nutzung sowie die Erzeugung von Reinstwasserstoff oder Erdgassubstitut zusammengestellt.



Nutzung in einem Gasmotor

Da die Nutzung von Vergasungsgasen in Gasmotoren Stand der Technik ist, stehen verschiedene Angaben zur erforderlichen Gasbeschaffenheit zur Verfügung. In Tabelle 6-11 sind neben Obergrenzen für Partikel und Teere bzw. ungesättigte und höhere Kohlenwasserstoffe Grenzwerte für Störgasverbindungen (Komponenten mit Schwefel, Halogenen, Stickstoff) sowie Alkali- und Schwermetallverbindungen aufgeführt.

Tabelle 6-11:Anforderungen an die Gasbeschaffenheit für die Nutzung von
Vergasungsgas in einem Gasmotor [TPV-63][TPV-67][TPV-68][TPV-
69][TPV-70][TPV-71][TPV-72]

Partikel	Quelle		
	mg/m³ (NTP)	50	[TPV-63], [TPV-67], [TPV-69], [TPV-71]
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	10	[TPV-72]
	ppt	30	[TPV-68]
Maximala Korparößa	μm	3	[TPV-63], [TPV-67]
	μm	10	[TPV-68]
Teere bzw. ungesättigte u	und höhere Kohlenwasserstoffe		
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	100	[TPV-63], [TPV-67], [TPV-68], [TPV-69]
	mg/m³ (NTP)	50	[TPV-70]
Taupunkt	°C	10	[TPV-71]
Schwefelverbindungen			
	mg/m³ (NTP)	1150	[TPV-63]
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	100	[TPV-70]
	mg/m³ (NTP)	80	[TPV-71]
H₂S	mg/m³ (NTP)	1100	[TPV-72]
Halogenverbindungen			
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	100	[TPV-71]

Partikel	Quelle		
	mg/m³ (NTP)	50	[TPV-72]
Coopertablerkonzontration	mg/m³ (NTP)	500	[TPV-63]
Gesamichiorkonzentration	mg/m³ (NTP)	10	[TPV-70]
Stickstoffverbindungen (
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	50	[TPV-71]
	mg/m³ (NTP)	50	[TPV-70]
	ppm	30	[TPV-63], [TPV-67]
Alkali- / Schwermetalle			
Gosomtalkalimetalla	mg/m³ (NTP)	50	[TPV-63], [TPV-67]
Gesamaikalimetalle	mg/m³ (NTP)	1	[TPV-70]

Die Kondensation von Teeren bzw. ungesättigten und höheren Kohlenwasserstoffen sollte bei Betrieb eines Gasmotors vermieden werden [TPV-72]. Wie die Schwankungsbreite einzelner Störkomponenten in Tabelle 6-11 zeigt, handelt es sich bei den einzuhaltenden Grenzwerten um herstellerspezifische Angaben.

Bereitstellung von regenerativem Erdgassubstitut

Die Erzeugung von regenerativem Erdgassubsitut aus Biomassevergasungsgas ist nicht Stand der Technik. Bei der Methanisierung werden Nickelkatalysatoren eingesetzt, deren Standzeit verkürzt und katalytische Aktivität herabgesetzt werden kann, wenn eine zu hohe Beladung an Störkomponenten im Eduktgas enthalten ist. Nach [TPV-73] ergeben sich die in Tabelle 6-12 zusammengefassten Obergrenzen für unerwünschte Gasbestandteile.

Tabelle 6-12:Anforderungen an die Gasbeschaffenheit eines Eduktgases bei der
Methanisierung [TPV-73]

Partikel							
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	10					
Teere bzw. ungesättigte und höhere Kohlenwasserstoffe							
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	5					
Schwefelverbindungen							
Gesamtkonzentration	ppb	100					
Halogenverbindungen							
HCI	ppb	25					
HF	ppb	25					
Stickstoffverbindungen (oh	ne N ₂)						
NH_3	ppm	100					
Alkali- / Schwermetalle							
Gesamtalkalimetalle	mg/m³ (NTP)	1					
Gesamtschwermetalle	mg/m³ (NTP)	1					

Soll das Produktgas nach der Methanisierung als erneuerbares Erdgassubstitut in das Erdgasnetz (L-Gas oder H-Gas) eingespeist werden, müssen in Deutschland geltenden Spezifikationen des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) für Austauschgase der 2. Gasfamilie eingehalten werden (s.



Tabelle 6-13) [TPV-74][TPV-75].

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Tabelle 6-13:	Anforderungen an die Gasbeschaffenheit eines Austauschgases der
	2.Gasfamilie nach DVGW-Richtlinien [TPV-74][TPV-75]

Brenntechnische Kenndaten	Gruppe L	Gruppe H		
Wobbe-Index	kWh/m³ (NTP)	11,0 – 13,0 13,6 – 15,7		
Relative Dichte	-	0,55 -	- 0,75	
Gasbestandteile		Gruppe L Gruppe H		
CH ₄	Vol%	≥ 90	≥ 95	
CO ₂	Vol%	≤ 10	≤ 5	
H ₂	Vol%	<	10	
СО	Vol%	nicht spezifiziert		
O2 in trockenen Verteilernetzen	Vol%	≤ 3		
O ₂ Hochdrucknetzen (p ≥ 16 bar)	Vol%	≤ 0,001		
Kohlenwasserstoffe (Taupunkt)	°C	-2		
Wasser	mg/m³ (NTP)	50 (p >10 bar) / 200 (p ≤ 10 bar)		
Nebel, Staub, Flüssigkeit	mg/m³ (NTP)	technisch frei		
Gesamtschwefel (inkl. Odorierung)	esamtschwefel (inkl. Odorierung) mg/m³ (NTP)		8	
Mercaptanschwefel	mg/m³ (NTP)	≤ 6		
H ₂ S + COS	mg/m³ (NTP)	≤	5	

Der Vergleich der in Tabelle 6-11 und



Tabelle 6-13 angegebenen Grenzwerte für Schwefelverbindungen zeigt, dass vor einer Einspeisung in das Erdgasnetz eine niedrigere Obergrenze einzuhalten ist. Neben einer Einspeisung in das Erdgasnetz besteht die Möglichkeit das erzeugte Erdgassubsitut direkt als Kraftstoff einzusetzen. Einzuhaltende Grenzwerte hierfür sind in einer DIN Norm [TPV-76] festgelegt. Dabei liegt der Fokus hauptsächlich auf Schwefelverbindungen. Die Obergrenzen liegen höher als der Grenzwert der Methanisierung.

Bereitstellung von Reinstwasserstoff

Die Erzeugung von Reinstwasserstoff aus Biomassevergasungsgas mittels Druckwechseladsoprtion ist nicht Stand der Technik. Daher liegen nur wenige Angaben zu einzuhaltenden Grenzwerten im Edukt einer Druckwechseladsorption vor. In [TPV-5] werden Grenzwerte von 5 mg/m³ (NTP) für H₂S und 200 mg/m³ (NTP) für H₂O angegeben

Partikel	Quelle		
Gesamtkonzentration	mg/m³ (NTP)	0	[TPV-72]
	µg/l (NTP)	1	[TPV-77]
Maximale Korngröße	μm	10	[TPV-77]
Teere bzw. ungesättigte und			
Gesamtkonzentration	[TPV-77]		
Schwefelverbindungen			
	mg/m³ (NTP)	0,1	[TPV-72]
Gesamtkonzentration	ppb	10	[TPV-78]
	ppb	4	[TPV-77]
H ₂ S	[TPV-5]		
Halogenverbindungen			

Tabelle 6-14:Anforderungen an die Gasbeschaffenheit für die Bereitstellung von
Reinstwasserstoff [TPV-5][TPV-72][TPV-77] [TPV-78]



Gesamtkonzentration	ppb	50	[TPV-77]
HCI	mg/m³ (NTP)	500	[TPV-72]
HF	mg/m³ (NTP)	10	[TPV-72]
Stickstoffverbindungen (ohne N ₂)			
NH_3	ppb	100	[TPV-77]

Um Aussagen bzgl. erforderlicher Obergrenzen für Gasbestandteile wie Partikel, Teere, Störgasverbindungen (Komponenten mit Schwefel, Halogenen, Stickstoff) treffen zu können, wurden erforderliche Grenzwerte von Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen (PEM: Proton Exchange Membrane) herangezogen, die zukünftig in stationären Hausenergiesystemen als µKWK-Aggregate oder in der Mobilität als Brennstoffzellenfahrzeuge Anwendung finden können. Tabelle 6-14 fasst die Anforderungen an die Gasaufbereitung zusammen.

Grenzwerte für Alkali- und Schwermetalle konnten nicht recherchiert werden. Neben den in Tabelle 6-14 aufgeführten Grenzwerten muss bei Nutzung von Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen vor allem eine Obergrenze für Kohlenmonoxid im Eduktgas eingehalten werden, um eine Schädigung der Brennstoffzelle zu vermeiden. Nach [TPV-78] sollte der CO-Anteil im Reinstwasserstoff nicht über 10 ppm liegen.

6.4.2.3 Simulation Gasaufbereitungskette "AER-KWK"

Im Fokus der Gasaufbereitungskette "AER-KWK" stand die gasmotorische Nutzung des AER-Synthesegases zur Erzeugung von Strom und Wärme.

Wie Abbildung 6-5 zeigt, erfolgte bei der Prozess-Simulation der festgelegten Anlagenkonfiguration zur Bereitstellung von AER-Synthesegas aus Biomasse eine Gasaufbereitung mittels Gewebefilter und Biodieselwäscher. Nach Tabelle 6-10 lagen die simulierten Konzentrationen an Teer, H₂S, HCI und HCN unter den in Tabelle 6-11 aufgeführten Anforderungen für eine gasmotorische Nutzung des AER-Synthesegases. Der simulierte NH₃-Wert war höher als der in Tabelle 6-11 aufgeführte Grenzwert, ist allerdings in guter Übereinstimmung mit Angaben zur



konventionellen Zweibett-Wirbelschichtvergasung mit Olivin als Wirbelschicht-Bettmaterial [TPV-61][TPV-60]. Da bei der konventionellen Zweibett-Wirbelschichtvergasung auf eine weitere Gasaufbereitung vor dem Eintritt in den Gasmotor verzichtet wird, wurde bei der hier simulierten Gasaufbereitungskette kein weiterer Gasaufbereitungsschritt implementiert.

Das so grobgereinigte AER-Synthesegas wurde nach einer Vermischung mit der notwendigen Verbrennungsluft (Luftzahl λ =2) direkt in einem Gasmotor mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 38,5 % verbrannt und damit 2,958 MW_{el} Strom erzeugt. Die bei der Verbrennung frei werdende Wärme (2,815 MW_{th}) wurde mittels Kühlwasser auf einem Temperaturniveau von VL/RL 70/90 °C übertragen. Die Entfernung von im Gasmotorabgas (350 °C) enthaltenem NO bzw. CO erfolgte in einem nachgeschalteten Katalysator. Anschließend erfolgte eine zweistufige Abkühlung des Abgases, wobei zunächst 1,191 MW_{th} Hochtemperaturwärme in einem Thermoölkreislauf (VL/RL 150/300 °C) ausgekoppelt wurden und in einem anschließenden Wärmeübertrager weitere 441,26 kW_{th} auf den bereits genannten Kühlwasserkreislauf übertragen wurde.

Um die Stromausbeute aus dem AER-Produktgas weiter zu erhöhen, erfolgte eine Nutzung der Hochtemperaturwärme (aus der AER-Gaserzeugung und der Kühlung des Gasmotorabgases) in einem ORC-Prozess ($\eta_{el} = 15\%$), der weitere 319,75 kW_{el} erzeugte. Die noch verbleibende Abwärme des ORC-Prozesses (1,492 MW_{th}) wurde zu einem großen Teil ebenfalls auf das Temperaturniveau des Kühlwasserkreislaufes übertragen.

Durch die Kombination aus Gasmotor und ORC-Prozess wurde somit eine Stromerzeugung von 3,278 MW_{el} aus 7,684 MW_{th} AER-Synthesegas simuliert. Die vom Kühlwasserkreislauf aufgenommene Wärme von insgesamt 4,748 MW_{th} konnte in Form von Fernwärme genutzt werden. Die Simulationsergebnisse der Gasaufbereitungskette wiesen einen Eigenstromverbrauch von 176 kW_{el} aus, wovon etwa 75 % auf das Luftgebläse der für die Bereitstellung der Verbrennungsluft für den Gasmotor entfielen.

Bezogen auf die eingesetzte Biomasse (10 MW_{th}) ergab sich nach Glg. V-32 ein elektrischer Nettowirkungsgrad η_{el} = 30,7 % sowie ein thermischer Nettowirkungs-



grad nach Glg. V-31 von η_{th} = 44,5 %. Abbildung 6-22 zeigt eine Übersicht über die mittels Prozess-Simulation verschaltete Gasaufbereitungskette "AER-KWK".



Abbildung 6-22: IPSEpro-Simulationsfließbild der Gasaufbereitungskette "AER-KWK"

6.4.2.4 Simulation Gasaufbereitungskette "AER-SNG"

Ziel der Simulation der Gasaufbereitungskette "AER-SNG" war die Erzeugung eines einspeisefähigen Erdgassubstituts nach DVGW 260 [TPV-74] und DVGW 262 [TPV-75] aus den grobgereinigten AER-Synthesegas.

Zur Erreichung der Anforderungen an die Gasbeschaffenheit eines Eduktgases der Methanisierung wurde das grobgereinigte AER-Synthesegas zunächst mittels Aktivkohlefiltration feingereinigt (Abbildung 6-23). Durch die Aktivkohlefiltration können Störkomponenten wie H₂S, HCI, NH₃, HCN oder auch Teer adsorptiv aus dem Synthesegas entfernt [TPV-79][TPV-80][TPV-81][TPV-82]. Idealisiert wurde im Rahmen der Simulationen angenommen, dass für die Abtrennung aller Störkomponenten ein Aktivkohlefilter benötigt wird und alle nach der Biodieselwäsche im AER-Synthesegas enthaltenen Störkomponenten mit einer Abtrenneffizienz von 99,9 % aus dem Synthesegasstrom entfernt werden. Die Annahme zur adsorptiven Teerentfernung wurde in [TPV-53] durch eigene Messergebnisse bestätigt. Nach der Feinreinigung erfolgte die Kompression des Gases auf den Synthesedruck von 7 bar in einem Kompressor mit Kondensatabscheidung. Anschließend wurde das Synthesegas mit Wärme aus dem Thermoölhochtemperaturkreislauf der AER-Biomassevergasung (VL/RL 150/300 °C) von 45 °C auf 260 °C erhitzt. Nach der Erhitzung wurde dem AER-Synthesegas Wasserdampf bis zu einem Wassergehalt von 10 Vol.-% zugegeben, um die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen bei der Methansynthese zu vermeiden.

Bei der Simulation der Methan-Synthese wurde angenommen, dass die Methanisierungsreaktionen bis in das thermodynamische Gleichgewicht ablaufen. Da im AER-Synthesegas nach Tabelle 6-5 C_2H_4 , C_2H_6 und C_3H_8 enthalten sind, wurden die Reaktionsbedingungen zudem so eingestellt, dass zunächst eine Reformierung dieser Komponenten mit dem beigemischten Wasserdampf erfolgte und somit gebildetes CO, CO₂ und H₂ anschließend in Methan gemäß Gleichgewicht überführt wurde. Für die Berechnung des Gleichgewichtszustands wurde eine Temperatur von 240 °C am Austritt der Methan-Synthese herangezogen.



Auf Basis der gewählten Festlegungen ergab sich nach Glg. V-29 ein chemischer Wirkungsgrad der Methanisierung von 88 %. Nach der Methanisierung wurde das SNG auf 20°C abgekühlt und der Wasserdampf auskondensiert. Anschließend erfolgte eine Kompression auf einen Druck von 16 bar, um es in ein Erdgas-Verteilnetz einspeisen zu können. Aufgrund des Wasserstoffbedarfs für die Umwandlung von C₂H₄, C₂H₆ und C₃H₈ in CH₄ wurde zusätzlicher Wasserstoff verbraucht, weshalb nach der Methan-Synthese ein CO₂-Gehalt von 5,99 Vol.-% resultierte (Abbildung 6-23). Mit den gewählten Einstellungen konnte somit ein Austauschgas mit L-Gas Qualität für die Einspeisung als SNG erzeugt werden [TPV-74][TPV-75]. Eigene Arbeiten zur SNG-Erzeugung zeigen, dass mittels AER-Biomassevergasung auch die Erzeugung von einem H-Gasnetz äquivalentem SNG möglich ist [TPV-59].

Mit der Methanisierung konnte aus dem AER-Produktgas (7,684 MW_{th}) SNG mit einer Leistung von 6,756 MW_{th} erzeugt werden. Zusätzlich können 2,094 MW_{th} Fernwärme aus der AER-Gaserzeugung und der exothermen Methanisierung ausgekoppelt werden.

Die Gasaufbereitungskette "AER-SNG" hat einen Eigenstromverbrauch von 377 kWel, wovon fast 90 % auf die Kompression des AER-Produktgases auf den Synthesedruck entfallen.

Bezogen auf die eingesetzte Biomasse (10 MWth) ergibt sich für die Gasaufbereitungskette "AER-SNG" gemäß Glg. V-33 ein SNG-Wirkungsgrad von η_{SNG} = 62,1 % sowie ein thermischer Wirkungsgrad nach Glg. V-31 von η_{th} = 19,3 %.


Abbildung 6-23: IPSEpro-Simulationsfließbild der Gasaufbereitungskette "AER-SNG"

6.4.2.5 Simulation Gasaufbereitungskette "AER-H₂-KWK"

Die Erzeugung von Reinstwasserstoff (Qualität 5.0) sowie die Nutzung der verbleibenden Bestandteile des AER-Produktgases in einem Gasmotor war Ziel der Simulation der Gasaufbereitungskette "AER-H₂-KWK".

Die Abtrennung von Reinstwasserstoff aus dem grobgereinigten AER-Produktgas erfolgte mittels Druckwechseladsorption (engl. pressure swing absorbtion, PSA). Hierfür war es notwendig das AER-Produktgas analog zur Gasaufbereitungskette "AER-SNG" (Kapitel 6.4.2.4) zunächst mit Aktivkohle feinzureinigen (Entfernung von je 99,9 % von H₂S, HCI, NH₃, HCN sowie Teerkomponenten) sowie anschließend mit einem Kompressor mit Zwischenkondensation auf 6 bar zu komprimieren.

Anschließend erfolgte die Abtrennung von Reinstwasserstoff in einer PSA-Einheit mit einer H₂-Abtrenneffizienz von 70 % bei einer H2-Produktkonzentration von 99,999 Vol.-% (Qualität 5.0). Aus dem AER-Produktgas konnten mit diesen Annahmen 2,83 MW_{th} Wassersoff abgetrennt werden. Um einen Transport in einem Trailer zu ermöglichen, wurde der Reinstwasserstoff auf 200 bar komprimiert.

Das bei der H2-Abtrennung mittels PSA verbleibende Spülgas, das im Wesentlichen aus CO, CO₂, H₂ und CH₄ bestand, wurde analog der Gasaufbereitungskette "AER-KWK" (Kapitel 6.4.2.3) einem Gasmotor mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 38,5 % zugeführt und daraus 1,867 MW_{el} Strom erzeugt. Durch die Nutzung der Hochtemperaturwärme (aus der AER-Gaserzeugung und der Kühlung des Gasmotorabgases) in einem ORC-Prozess konnten weitere 262 kW_{el} gewonnen werden. Die verbleibenden 3,201 MWth Wärme wurden als Fernwärme ausgekoppelt.

Die Simulation ergab einen berechneten Eigenstromverbrauch von 678,8 kWel, der zu jeweils etwa 45 % der Kompression des AER-Produktgases vor der PSA sowie der Kompression des Reinstwasserstoffs auf 200 bar zuzuordnen ist.

Bezogen auf die eingesetzte Biomasse von 10 MWth ergibt sich für die Gasaufbereitungskette "AER-H₂-KWK" ein H₂-Wirkungsgrad (Glg. V-34) von η_{H2} = 25,3 %, ein elektrischer Wirkungsgrad (Glg. V-32) von η_{el} = 19,1 % sowie ein thermischer Wirkungsgrad nach Glg. V-31 von η_{th} =28,6 %.

Eine Übersicht über die Prozess-Simulation der Gasaufbereitungskette "AER-H₂-KWK" ist in Abbildung 6-24 dargestellt.



Abbildung 6-24: IPSEpro-Simulationsfließbild der Gasaufbereitungskette "AER-H2"

6.4.2.6 Simulation Gasaufbereitungskette "AER-H₂-SNG"

Die Simulation der Gasaufbereitungskette "AER-H2-SNG" hatte ebenfalls zum Ziel Reinstwasserstoff in der Qualität 5.0 zu erzeugen, allerdings wurde die Gasaufbereitungskette so gestaltet, dass zusätzlich SNG und Wärme erzeugt werden.

Die Feinreinigung des grobgereinigten AER-Produktgases erfolgte bei dieser Gasaufbereitungskette mittels Druckwasserwäsche (DWW) nach einer Kompression auf 6 bar. Dabei wurde eine jeweils einstufige Ab- bzw. Desorption der Gasbestandteile mit jeweils 20 Kolonnenböden betrachtet. Die Abtrenneffizienz für Teerkomponenten wurde idealisiert mit 95 % angenommen, für die übrigen Gasbestandteile wurde die Löslichkeit nach dem Henry-Gesetz berücksichtigt [TPV-79]. Das Strippen der gelösten Gase erfolgte mit Luft. Auf diese Weise wurde die Abtrennung der Gasbestandteile CO₂, CH₄, CO, H₂, N₂ sowie der Störkomponenten HCI, H₂S, NH₃ und HCN ermittelt. Eine Entsorgung der entstandenen Stripluft wurde im Rahmen der Simulation nicht berücksichtigt

Im Anschluss wurde das feingereinigte Produktgas analog zur Gasaufbereitungskette "AER-H₂-KWK" (Kapitel 6.4.2.5) einer Druckwechseladsoprtion (PSA) zugeführt. Anschließend wurde der Reinstwasserstoff ebenfalls auf 200 bar verdichet. Allerdings wurde die Abtrenneffizienz der PSA so gewählt, dass das verbleibende Spülgas noch einen Stöchiometriefaktor für die Methansynthese (Glg. V-28) von 2,83 aufwies und somit eine SNG-Erzeugung möglich war.

Das Spülgas der PSA wurde auf den Synthesedruck von 7 bar verdichtet und anschließend analog zu Gasaufbereitungskette "AER-SNG" (Kapitel 6.4.2.4) methanisiert und ein SNG mit L-Gas-Qualität erzeugt.

Die Produkte der Gasaufbereitungskette "AER-H₂-SNG" sind 1,8 MW_{th} Reinstwasserstoff, 5,146 MW_{th} SNG sowie 1,62 MW_{th} Fernwärme. Hierfür wurde von der Simulation ein Eigenstrombedarf von 657,4 kW_{el} berechnet. Davon entfallen etwa 45 % auf die Kompression des AER-Produktgases vor der DWW, etwa 25 % auf die Kompression des Wasserstoffs auf 200 bar und etwa 20 % auf die Kompression des Spülgases der PSA vor der Methansynthese.



Bezogen auf die eingesetzte Biomasse von 10 MWth ergibt sich für die Gasaufbereitungskette "AER-H2-SNG" ein H₂-Wirkungsgrad (Glg. V-34) von η_{H2} = 16,1 %, ein SNG-Wirkungsgrad (Glg.V-33) von η_{el} = 46,1 % sowie ein thermischer Wirkungsgrad nach Glg. V-31 von η_{th} =14,5 %.

Eine Übersicht über die Prozess-Simulation der Gasaufbereitungskette "AER-H2-SNG" zeigt Abbildung 6-25.



Abbildung 6-25: IPSEpro-Simulationsfließbild der Gasaufbereitungskette "AER-H2-SNG"

6.4.2.7 Fazit

Nach der Ermittlung der Anforderungen an die Gasaufbereitung für unterschiedliche Nutzungen des Produktgases aus der AER-Biomassevergasung wurden gemeinsam mit Projektpartnern vier Gasaufbereitungsketten mit den Endprodukten Strom, SNG, H₂ und Wärme ausgewählt. Für alle vier untersuchten Varianten wurden mit Hilfe des Simulationsprogramms IPSEpro die Massen- und Energiebilanzen gelöst und anschließend der Eigenstrombedarf (siehe Tabelle 6-15) berechnet.

Tabelle 6-15:Ermittelter Eigenstrombedarf der untersuchten
Gasaufbereitungsvarianten I bis IV

	AER-Synthese-	Variante I	Variante II	Variante III	Variante IV
	gaserzeugung	"AER-KWK"	"AER-SNG"	"AER-H2+KWK"	"AER-H2+SNG"
Eigenstrombedarf	295 kW	176 kW	377 kW	679 kW	657 kW

Auf Basis der in den Kapiteln 6.4.2.3 bis 6.4.2.6 dargestellten Simulationen kann unter Berücksichtigung des Eigenstrombedarfs mit den bereits dargestellten Einzelwirkungsgraden ein Gesamtwirkungsgrad nach Glg. V-35 berechnet werden (s. Tabelle 6-16)

Wirkungsgrad	Variante I "AER-KWK"	Variante II "AER-SNG"	Variante III "AER-H2+KWK"	Variante IV "AER-H2+SNG"
η_{ges}	0,752	0,814	0,730	0,768
η_{Strom}	0,307	-	0,191	-
$\eta_{W\"arme}$	0,445	0,193	0,286	0,145
η_{SNG}	-	0,621	-	0,461
η_{H2}	-	-	0,253	0,161

Tabelle 6-16: Ermittelte energetische Wirkungsgrade der untersuchten Gasaufbereitungsvarianten I bis IV

Die in Tabelle 6-16 angegebenen energetischen Gesamtwirkungsgrade liegen für alle untersuchten Varianten über 70 Prozent und zeigen die 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.

6.5 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Es sind keine relevanten Erkenntnisse zur zweistufigen Druckfermentation bekannt, die von dritten Stellen außerhalb der Projektpartner kamen.

Die angegebenen Annahmen zur Kostenberechnung beruhen auf Zahlen von 2012. Dies ist auch aus den Quellen ersichtlich. Diese könnten sich teilweise geändert haben, durch neue Datensätze. Dies wurde dann nicht im vorliegenden Bericht berücksichtigt.

Membranverfahren waren zum Zeitpunkt des Projektstartes noch nicht kommerziell im Einsatz und wurden daher nicht in die Betrachtung eingebunden.

Parallel zum hier beschriebenen Projekt wurden am ZSW zwei weitere FuE-Forschungsprojekte mit Bezug zum AER-Biomassevergasungsverfahren bearbeitet [TPVII-71][TPV-53][TPV-59]. Dabei konnten Synergien genutzt werden und Ergebnisse der parallel bearbeiteten Vorhaben im hier beschriebenen Teilprojekt verwertet werden.

6.6 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Die im Antrag in Aussicht gestellte Erstellung von Simulationstools für Fermentation (ohne Berücksichtigung von mikrobiologischen Vorgängen), die Gasreinigung so-



wie die Einspeisung in das Erdgasnetz wurden erstellt. Die Gesamtprozesskette wurde in Bezug auf die energetische Verschaltung optimiert.

Die durchgeführten Bilanzierungen und Kostenberechnungen sind im Antrag nicht explizit aufgeführt. Sie erweitern die vorhandene Wissensbasis zum Prozess und sind ein wichtiger Baustein in einer Weiterentwicklung hin zu einer technischen Größenordnung.

Es wurden vier verschiedene Gasaufbereitungsketten für die Gasaufbereitung von AER-Produktgas ausgewählt und optimiert. Wie im Antrag beschrieben konnten die hohen Konversionsgrade bei der Gasaufbereitung mit den durchgeführten Simulationen ermittelt werden

6.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Die Veröffentlichungen zur zweistufigen Druckfermentation sind nicht unabhängig von TP I möglich.

Konferenzbeiträge

Zweistufige Druckfermentation siehe TPI

Steiert, S.; Brellochs, J.; Specht, M.; Ergebnisse Teilprojekt V: Prozesssimulation AER-Vergasung, Abschlussworkshop B2G, 20./21.11.2013, Bonn

Veröffentlichungen

Zweistufige Druckfermentation siehe TPI

Steiert, S.; Brellochs, J.; Specht, M; Teilprojekt V: Prozess-Simulation AER-Vergasung, energie | wasser-praxis, Schwerpunktbericht Biomass-to-Gas, Ausgabe 1/2014, S. 64-66

6.8 Literaturverzeichnis

[TPV-1] Torres, W.; Pansare, S.; Goodwin, J. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasificationn gas. *Catalysis Reviews.* 2007, S. 407-456.

[TPV-2] Milne, T.; Evans, R.; Abatzoglou, N. Biomass gasifier "tars": Their nature, formation and conversion. Golden (Colorado, USA) : National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1998. [TPV-3] Turn, S.: Kinshita, C.; Ishimura, D.; Zhou, J.; Hiraki, T.; Masutani, S. Control of alkali species in gasification systems - final report. s.l. : NREL/SR-570-26160, 2000. [TPV-4] Klensch, S. Verhalten von Schwermetallen bei der thermischen Umwandlung von Sägespänen im Flugstrom, Dissertation . Universität Karlsruhe : s.n., 2001. [TPV-5] Althaus, W.; Urban, W. Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichketen von Biomasse (Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW). 2006. Band 3: Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland (Fraunhofer-Institut UMSICHT). [TPV-6] Kleemann, G.; Paul, W. (2007). Modellierung, Simulation und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse. [TPV-7] Futterer, E.; Munsch, M. (1990). Flow-Sheeting-Programme für die Prozesssimulation. Chemie Ingenieur Technik, 62, S. 9-16. [TPV-8] Hundal, S.; Ruther, S.; Sheeder, J; Soto, N. (2008). Coal to Methanol. (U. o. California, Hrsg.) Progress Report 3. [TPV-9] Net, M.; Harasek, M.; Friedl, A. (2005). Development of gas permeation model for biogas upgrading. Environmental Engineering and Management Journal 4, S. 393-404. [TPV-10] Giesen, R. (2004). Mathematische Modellierung des MDEA-Absorptionsprozesses. Dissertation TH Aachen. Veith, S. (2008). Untersuchung zur Aufbereitung eines Biogases durch [TPV-11] Aminwäsche für die Einspeisung in das Erdgasnetz. Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH). [TPV-12] Oi,L.E. (2007). Aspen Hysys simulation of CO2 removal by Amine Absorption from a gas based power plant. SIMS 2007 Conference. Göteborg. [TPV-13] Huigen, W. J. J.; Comas, R. N. J.; Witkamp, G.-J. (2007). Cost evaluation of CO2 sequestration by aqueous mineral carbonation. Energy Conversion and management, 48, S. 1923-1935.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPV-14] Krützfeldt, B. A. E.: Untersuchungen zur Vererbung von Qualitätatseigenschaften bei Silomais (Zea mays L.), Universität Hohenheim, Institut für Pflanzenzüchtung,Saatgutforschung und Populationsgenetik, Dissertation, 2004
- [TPV-15] Köhler, B. ; Spiekers, H. ; Demmel, M. ; Diepolder, M. ; Thurner, S.: Effizienz der Futterwirtschaft: Erträge von Silomais und Genauigkeit der Ertrags und Trockenmasse-Messung am Feldhäcksler. In: DMK-Tagung Futterkonservierung und Fütterung. Grub : Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, 16./17. März 2010, S. 63-70
- [TPV-16] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. 3. Auflage. Gülzow, 2006
- [TPV-17] Ettle, T.; Spiekers, H.; Rutzmoser, K.: Energiegehalte und Verdaulichkeiten von Maiscobs und Maissilage. In: DMK-Tagung Futterkonservierung und Fütterung. Grub : Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, 16./17. März 2010, S. 19-25
- [TPV-18] Ettle, T. ; Weinfurter, S. ; Obermaier, A.: Verdaulichkeitsbestimmung von Maissilagen verschiedener Maissorten mit unterschiedlichen Beizungen / Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Tierernährung und Futterwirtschaft. 2010. Forschungsbericht
- [TPV-19] D.J. Bastone, I.Angelidaki S.V.Kalyuzhnyi S.G. Pavlostathis A.Rozzi W.T.M. Sanders H.Siegrist V.A. V. J. Keller K. J. Keller: Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). California : IWA, 2002
- [TPV-20] Vosjan, J.: Respiration and fermentation of the sulphate-reducing bacterium. Springer, 1975
- [TPV-21] Department, Agricultural E. (Hrsg.): Gasification Project Ultimate Analysis Log. California : Davis, 1979
- [TPV-22] Rechtenbach, D.: Fermentative Erzeugung von Biowassersto_ aus biogenen Rohund Reststo_en, Technische Universiät Hamburg-Harburg, Dissertation, 2009
- [TPV-23] Hallenbeck, P. C.: Fundamentals of the fermentative production of hydrogen.In: Water Sci. Technol. 52 (2005), S. 21-29
- [TPV-24] Zielonka, S. ; Lemmer, A. ; Oechsner, H. ; Jungbluth, T.: Energy balance of a two-phase anaerobic digestion process for energy crops. In: Eng. Life Sci. 10(6) (2010), S. 515-519
- [TPV-25] Graf, F. (Hrsg.) ; Bajohr, S. (Hrsg.): Biogas : Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung. München : Oldenbourg-Industrieverlag, 2011
- [TPV-26] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (Hrsg.): BASISDATEN BIOENERGIE DEUTSCHLAND August 2012. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft(FAL), Gülzow, 2012

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPV-27] DVGW-Arbeitsblatt G 260; Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung; ISSN 0176-3490 (2008)
- [TPV-28] DVGW-Arbeitsblatt G 262; Gasbeschaffenheit; ISSN 0176-3490 (2011)
- [TPV-29] Gasnetzzugangsverordnung vom 3. September 2010 (BGBI. I S.
 1261), die durch Artikel 15 des Gesetzes vom 25. Juli 2013 (BGBI. I S.
 2722) geändert worden ist
- [TPV-30] Kapitel: Biogas up-grading to biomethane. In: Beil, M. ; Beyrich, W.: The biogas handbook: Science, production and applications. Woodhead Publilshing Limited, Cambridge, 2013
- [TPV-31] Cooney, M.; Maynard, N.; Cannizzaro, C.; Benemann, J.: Twophase anaerobic digestion for production fhydrogen{methane mixtures. In: Bioresource Technology 98 (2007), S. 2641-2651
- [TPV-32] Koutrouli, E. ; Kalfas, H. ; Gavala, H. ; Skiadas, I. ; Stamatelatou, K. ; Lyberatos, G.: Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. In: Bioresource Technology 100 (2009), S. 3718-3723
- [TPV-33] Gavala, H.N.; Skiadas, I.V.; Ahring, B.K.; ; Lyberatos, G.: Potential for biohydrogen and methane production from olive pulp. In: Water Science & Technology 52 (1-2) (2005), S. 209-215
- [TPV-34] Ghosh, S.: Improved sludge gasi_cation by two-phase anaerobic digestion. In: Journal of Environmental Engineering 113(6) (1987), S. 1265-1284
- [TPV-35] Kraemer, J.T.; Bagley, D.M.: Continuous fermentative hydrogen production using a two-phase reactor system with recycle. In: Environmental Science and Technology 39 (2005), S. 3819-3825
- [TPV-36] Ueno, Y.; Tatara, M.; Fukui, H.; Makiuchi, T.; Goto, M.; Sode, K.: Prodution of hydrogen and methane from organic solid wastes by phase separation of anaerobic process. In: Bioresource Technology 98 (2007), S. 1861- 1865
- [TPV-37] Scherer, P. A.; Vollmer, G.-R.; Fakhouri, T.; Martensen, S.: Development of a methanogenic process to degrade exhaustively the organic frac-tion of municipal \grey waste" under thermophilic and hyperthermophilic conditions. In: Water Science and Technology 41(3) (2000), S. 83-91
- [TPV-38] Verband der TÜV e.V.: AD2000 Merkblatt B1, Beuth Berlin, 2008,
- [TPV-39] FNR, Faustzahlen, <u>http://biogas.fnr.de/daten-und-fakten/faustzahlen/</u>, Stand August 2013
- [TPV-40] Perry, R.H. ; Green, D.W. ; Maloney, J.O.: Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York City : McGraw-Hill, 1997

// Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPV-41] Preisindex CT nach Kölbel Schulze, <u>http://www.chemietechnik.de</u>, Stand Februar 2014
- [TPV-42] <u>http://edelstahlpreisentwicklung.de/2012/05/edelstahlpreis-</u> edelstahlpreisindex-edelstahlpreisentwicklung-von-2009-bis-januar-2012/, Stand: Juli 2012
- [TPV-43] <u>http://www.währungsrechner.org/umrechnung-euro-eur-in-iranische-</u> <u>rial-irr</u>, Stand Juli 2012
- [TPV-44] Shabani, M.R.; Yekta, R.B.: Chemical Processes Equipment Cost Estimation using Parametric Models. In: Cost Engineering 48 (2006), S. 26-32
- [TPV-45] Mischner, J. Dornack, C. und Seifert, M. :Netzanschlusskosten von Biogasanlagen, Teil 1, gwf 154 (5) (2013), S.320 -335
- [TPV-46] Forschungsprojekt Studie: Optionen der Konditionierung von aufbereitetem Biogas mit Flüssiggas,Gas-Wärme-Institut Essen, 2001
- [TPV-47] Peters, M., Timmerhaus, K. West, R.:Plant Design and Economics for Chemical Engineers, McGrawHill New York, 2004
- [TPV-48] Zielonka, S. ; Lemmer, A. ; Oechsner, H.: Schlussbericht BMBFVerbundprojekt Biogas Crops Network, Teilprojekt: Untersuchungen zur Vergärung von Biogascrops (Grassilage) durch zweistufige Prozessführung mit Bioleaching. 2011. Forschungsbericht
- [TPV-49] Eder, B. ; Schulz, H.: Biogas Praxis. Staufen bei Freiburg : Ökobuch Verlag, 2007
- [TPV-50] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Leitfaden Biogas.5. Auflage. Gülzow, 2010
- [TPV-51] Pröll, T.; Hofbauer, H.; "Development and Application of a Simulation Tool for Biomass Gasification Based Processes", International Journal of Chemical Reactor Engineering, Bd. 6, A89
- [TPV-52] Steiert, S.; Sichler, P.; Marquard-Möllenstedt, T.; Brellochs, J.; Stürmer, B.; Specht, M. FuE-Plattform 'Biomass-to-Gas (BtG)` -Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie. Stuttgart : Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), 2013. Schlussbericht zum BMU-Forschungsvorhaben 03KB011A
- [TPV-53] Brellochs, J.; Steiert, S.; Marquard-Möllenstedt, T.; Sichler, P.; Specht, M.; "FuE–Plattform "BtG" - Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie zur Poly-Generation von Strom, Wasserstoff, Erdgassubstitut und Wärme - Technischer Abschlussbericht der Plattform-Module P1-P5", Januar 2012

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPV-54] Frick, V. (2013). Erzeugung von Erdgassubstitut unter Einsatz kohlenoxid-haltiger Eduktgase - Experimentelle Untersuchung und simulationsgestützte Einbindung in Gesamtprozssketten. Dissertation Universität Stuttgart.
- [TPV-55] Brellochs, J.; Marquard-Möllenstedt, T.; Zuberbühler, U.; Specht, M.; Koppatz, S.; Hofbauer, H. (2009). Stoichiometry adjustment of biomass steam gasification in DFB process by in situ CO2 absorption. Wien: International Conference on Poly-Generation Strategies.
- [TPV-56] Brellochs, J.; Küppers, L.; Specht, M. (2010). Modellierung und Simulation der Verfahrenskette "Biomass to BioSyngas" für den bioliq®-Prozess. In Karlsruher Institut für Technologie (Hrsg.), Synthesegaserzeugung durch Flugstromvergasung von Öl/Koks-Slurrys aus Biomasse: Grundlagen zur Prozessoptimierung.
- [TPV-57] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). (2010). Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, Gülzow, ISBN 3-00-014333-5.
- [TPV-58] Pfeifer, C.; Puchner, B.; Hofbauer, H. (2009). Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO2. *Chemical Engineering Science (Bd. 64)*, S. 5073-5083.
- [TPV-59] Brellochs, J.; Schnepf, J.; Marquard-Möllenstedt, T.; Steiert, S.; Sichler, P.; Dürrbeck, M.; Specht,M. (2014). Wasserstoff und Synthesegas aus Biomasse mit AER-Technologie - Theoretische und experimentelle Modelluntersuchung zur Optimierung des AER-Produktgases im DFB-Prozess (Schlussbericht FKz 03SF0348A). Stuttgart: Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung.
- [TPV-60] Pröll, T.; Siefert, I.; Friedl, A.; Hofbauer, H. (2005). Removal of NH3 from biomass gasification producer gas by water condensing in an organic solvent scrubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 44*, S. 1576-1584.
- [TPV-61] Rauch, R. (2005). *Indirectly heated gasifiers the case of the guessing reactor.* Proceedings of RENEW Summer School 2005, Trier.
- [TPV-62] Walter, M. (2003). Druckwechseladsoprtion als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich. Dissertation, Universität Duisburg-Essen.
- [TPV-63] Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. VCH, Weinheim, 1996

innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPV-64] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Studie Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. 4. Auflage. Gülzow, 2009
- [TPV-65] Biogas-Monitoringbericht 2013, Bericht der Bundesnetzagentur über die Auswirkungen der Sonderregelungen für die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, Bonn
- [TPV-66] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (2009). Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. (2. Ausg.).
 Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [TPV-67] Saller, G. (1999). *Technisch-wirtschaftliche Bewertung der Methanolerzeugung mit Hilfe von Prozessmodellen.* Dissertation, Universität Siegen.
- [TPV-68] Beenackers, A; Maniatis, K. (1997). Gasification Technologies for Heat and Power from Biomass, In: Biomass Gasification & Pyrolysis -State of the art and future prospects, Hrsg. M. Kaltschmitt, & A. V. Bridgewater, Newbury, S. 24-52
- [TPV-69] Spliethoff, H. (2001). Status of biomass gasification for power production. *IFRF Combustion Journal (Bd. 09)*.
- [TPV-70] Knoef, H. (2005). *Handbook Biomass Gasification (2nd Edition).* BTG biomass technology group.
- [TPV-71] van Paasen, S.; Cieplik, M.; Phokawat, N. (2006). Gasification of nonwoody biomass - economic and technical perspectives of chlorine and sulphur removal from product gas. Energy Research Center of the Netherlands (ECN).
- [TPV-72] Kabasci, S. (2005). Innovative Techniken bei Biogasanlagen im Sinne des EEG. Biogastagung 2005 - Biogas boomt: Trends und Technik, https://www.landwirtschaftskammer.de/duesse/znr/pdfs/2005/2005-04-15-biogas-02.pdf.
- [TPV-73] Mozaffarian, H., & Zwart, R. (2002 (June 17-21)). Feasibility of SNG production by biomass hydrogasification. In *Contribution to the "12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass fpr Energy, Industry and Climate Protection"; Amsterdam (Netherlands)*
- [TPV-74] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW). (2012). *Arbeitsblatt DVGW G 260 - Gasbeschaffenheit.* Bonn: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPV-75] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW). (2011). Arbeitsblatt DVGW G 262 - Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. Bonn: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH.
- [TPV-76] Deutsches Institut für Normung e.V. (2008). *DIN 51624: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge- Erdgas Anforderungen und Prüfverfahren.* Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- [TPV-77] SAE International. (2005). Information report on the development of a hydrogen quality guideline fpr fuel cell vehicles.
- [TPV-78] Farrauto, R.; Hwang, S.; Shore, L.; Ruetinger, W.; Lampert, J.; Giroux, T.; Liu, Y.; Ilinich, O. (2003). New material needs for hydrocarbon fuel processing: generating hydrogen fpr dem PEM fuel cell. *Annual Review of Materials Research (Vol. 33)*, S. 1-27.
- [TPV-79] Cal, M.; Strickler, A.; Lizzio, A. (2000). High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon - I. Effets of gas composition and metal additioni. *Carbon (Vol. 38)*, S. 1757-1765.
- [TPV-80] Guo, J.; Xu, Y; Chen, A.; Lua, A. (2005). Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. *Journal of Colloid and Interface Science (Vol. 281)*, S. 285-290.
- [TPV-81] Freeman, G.; Reucroft, P.; Chiou, C. (1977). Adsorption of HCN and H₂O vapour mixtures by activated and impregnated carbons, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science
- [TPV-82] Park, S.; Jin, S. (2004). HCl removal using activated carbon fibres electroplated with silver. *Carbon (Vol. 42)*, S. 2113-2115.
- [TPV-83] Sander,R.; Stoffdaten nach dem Henry-Gesetz, www.henrys-law.org, Abrufdatum 11.04.2014



7 Teilprojekt VI: Gasaufbereitung und Methanisierung mit ionischen Flüssigkeiten

Felix Ortloff, Manuel Götz, Dr. Frank Graf

7.1 Aufgabenstellung und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen von TP VI wurde der Einsatz von kommerziell erhältlichen ionischen Flüssigkeiten (IL) für die Anwendungsfälle Gasaufbereitung und Drei-Phasen-Methanisierung theoretisch und experimentell untersucht. Dazu wurden potenziell geeignete ionische Flüssigkeiten auf Basis von Literaturstudien ausgewählt und hinsichtlich der jeweiligen prozessseitigen Anforderungen bewertet.

Bezüglich der Aufbereitung von Biogas wurden zunächst Voruntersuchungen zur Absorption der Biogas-Hauptkomponenten Methan (CH₄) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten angestellt. Mit einer ausgewählten ionischen Flüssigkeit wurden anschließend Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang von CO₂ in einer Füllkörperkolonne durchgeführt. Mit Hilfe einer im Rahmen dieses Projektes aufgebauten Versuchsanlage zur Gasaufbereitung wurden darüber hinaus die wichtigsten Einflussparameter auf den kontinuierlichen Betrieb des Aufbereitungsprozesses, wie z. B. der Gesamtdruck der Absorptionskolonne, die Gas- bzw. Flüssigkeitsbelastung oder die Betriebsbedingungen des Desorptionsteils der Anlage variiert, um Aufschluss über die optimalen Betriebsbedingungen der IL-Wäsche zu erhalten.

Im zweiten Teil der Arbeiten zur Gasaufbereitung wurden entsprechende Voruntersuchungen für das System CO/CO₂/CH₄/H₂ durchgeführt, um die Abtrennung von kohlenstoffhaltigen Gasbestandteilen von Wasserstoff mit ionischen Flüssigkeiten bewerten zu können.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Drei-Phasen-Methanisierung wurde die Eignung von ionischen Flüssigkeiten als internes Kühlmedium für die Methanisierungsreaktion untersucht. Dazu wurde eine weitere Versuchsapparatur aufgebaut, in der Experimente zur katalytischen Methanisierung bei nahezu isothermen Be-



dingungen durchgeführt wurden. Der für die Reaktion notwendige Katalysator wurde als Suspension in das System eingebracht. Als Versuchsparameter wurden u. a. die Gasbelastung, die Katalysatorbeladung, die Reaktionstemperatur sowie das H₂/CO-Verhältnis variiert.

7.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

7.2.1 Gasaufbereitung

Die SNG-/Biogaserzeugung aus Biomasse kann (in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate) über die biochemische Umwandlung, d. h. durch Fermentation (a), oder durch thermochemische Umwandlung (d. h. durch Vergasung) zu Synthesegas mit angeschlossener Synthese (Methanisierung) erfolgen (b). In *Abbildung 7-1* sind je eine Prozesskette beider Varianten der Biomassenutzung inklusive der erforderlichen Gasnachreinigungsstufen, welche zur Erzeugung eines einspeisefähigen Erdgas-Substituts notwendig sind, dargestellt. Zusätzlich enthalten ist die Route zur Erzeugung von Wasserstoff aus Synthesegas (c), nach möglichst weitgehender Shift-Reaktion (WGS) in Richtung H₂/CO₂.



Abbildung 7-1: Mögliche Prozessketten bei der Erzeugung von Biogas/SNG bzw. H₂ aus Biomasse

Aus den dargestellten Routen ergeben sich die spezifischen Trennaufgaben, die im Rahmen dieses Projektes betrachtet wurden. Zum einen die Abtrennung von CO₂ aus methanreichen Brenngasströmen (a: Biogasaufbereitung und b: Synthesegasaufbereitung zu SNG) und die Abtrennung von CO₂ aus wasserstoffreichen Brenngasströmen (c: Synthesegasaufbereitung zu H₂). Aus Gründen der Voll-



ständigkeit wurde CO bei den Voruntersuchungen zur Löslichkeit ebenfalls betrachtet.

Die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz (a) erfordert im Wesentlichen die Abtrennung von H₂S, CO₂ und H₂O aus dem Rohbiogas ([TPVI-1]). Die Einspeisung von SNG aus thermochemischen Verfahren stellt höhere Anforderungen an die nachgeschaltete Gasaufbereitung. Neben der Entfernung von Partikeln, Teeren und Schwefelkomponenten ist je ein Reaktorsystem für die Wasser-Gas-Shift Reaktion (WGS) und die Methanisierung erforderlich. Da die WGS- und die Methanisierungsreaktion jeweils z. T. CO₂ erzeugen sind mögliche Verfahren zur Entfernung von CO₂ sinnvollerweise nachgeschaltet, bevor eine abschließende Trocknung durchgeführt werden muss [TPVI-3].

Biogasaufbereitung

Die Verteilung der Biogasaufbereitungstechnologien in Deutschland (Abbildung 7-2) zeigt, dass Gaswäschen mit > 60 % Marktanteil am häufigsten vertreten sind [TPVI-2]. Dies ist historisch bedingt, da in den Anfängen der Biogaseinspeisungen die ersten Aufbereitungsverfahren Scale-Down Lösungen großtechnischer Verfahren, entsprechend hauptsächlich von Gaswäschen waren.



Abbildung 7-2: Biogasaufbereitungstechnologien in Deutschland [TPVI-2]



Ebenfalls einen großen Anteil nehmen die DWA-Verfahren deren Ursprung in der Luftzerlegung und der Wasserstoffproduktion liegt. Mit wachsendem Marktanteil sind inzwischen auch Membranverfahren vertreten, welche weitestgehend Neuentwicklungen darstellen und speziell auf die Anforderungen der Biogasaufbereitung entwickelt worden sind [TPVI-1]. Insgesamt werden in Deutschland derzeit etwa 130 Aufbereitungsanlagen für die Einspeisung von Biogas betrieben.

Tabelle 7-1 zeigt eine Übersicht über einige Vor- und Nachteile der genannten Verfahren. Bisher erfordern alle genannten Verfahrensvarianten Vor- sowie Nachbehandlungsschritte für das Produkt- bzw. Schwachgas. Während beispielsweise die physikalischen Wäschen dazu in der Lage sind H₂S aus dem Feed zu entfernen, ist bei den übrigen Verfahren eine vorgeschaltete H₂S-Entfernung auf Restgehalte < 1 ppmv erforderlich. Mit Ausnahme der chemischen Wäschen erfordern i. d. R. alle Aufbereitungsverfahren eine CH₄-Nachverbrennung im Abgas. DWA und Membranverfahren weisen Eigenschaften zur Trocknung des Biogases auf, während bei Gaswäschen üblicherweise eine nachgeschaltete Gastrocknungsanlage erforderlich ist.

Verfahren	Wirkprinzip	Vor- behand-	Nach-	р, Т	spezifischer Energie- bedarf*	
		lung	benandlung		elektrisch	thermisch
Druckwasser- wäsche (DWW)	Physi- sorption	y _{H2S} < 500 ppm	Trocknung**,	p: 6-10/1 bar T: 25 °C	0,23	-
Genosorb [®] - Wäsche (GW)	Physi- sorption	y _{H2S} < 100 ppm	nach- verbrennung	p: 6-10/1 bar T: 25/70 °C	0,25	0,11
Chemische Wäsche (CW) z.B. MEA/DEA	Chemi- sorption	y _{H2S} < 1 ppm	Trocknung	p: 1/1 bar T: 30/>100 °C	0,07	0,6
Druckwechsel- adsorption (DWA)	Adsorption	y _{H2S} < 1 ppm	Schwachgas- nach-	p: 5-8/0 bar T: 25 °C	0,25	-
Membran- verfahren (MV)	Permeation	y _{H2S} < 1 ppm	verbrennung	p: 6-16/1 bar T: 25 °C	0,21	-

Tabelle 7-1:	Kommerziell e	ingesetzte	Biogasaufk	bereitungsverfa	ahren [TPVI [,]	-1]
--------------	---------------	------------	------------	-----------------	--------------------------	-----

* in kWh/m³ Rohbiogas (NTP) ** im Falle der Genosorb[®]-Wäsche ist eine teilweise Trocknung des Gases möglich

Angaben zum Energiebedarf der Aufbereitungsverfahren ([TPVI-1]) unterscheiden sich häufig (z.B. in Folge von unterschiedlichen Gasqualitäten). Die angegebenen

Werte sind entsprechend als Richtwerte aufzufassen und bei neuen Einspeiseprojekten vor den projektspezifischen Hintergründen zu bewerten.

7.2.1.1 Synthesegasaufbereitung

Derzeit existieren keine großtechnischen Anlagen zur Erzeugung von SNG aus Biomasse - lediglich einige Demonstrationsanlagen/-projekte im MW-Maßstab. In China und den USA existieren hingegen einige Kohlevergasungsanlagen, welche SNG in technischem Maßstab (> 1,5 GW thermisch) produzieren oder sich in der Planungs-/Bauphase befinden [TPVI-4].

Die thermochemische Erzeugung von Roh-SNG kann allotherm oder autotherm in Festbett- oder Wirbelschichtvergasern erfolgen oder mittels autothermer Vergasung im Flugstrom durchgeführt werden [TPVI-5]. Zur Abtrennung von Teeren werden üblicherweise absorptive Verfahren (z. B. RME-Wäscher) nach der Partikelabscheidung eingesetzt. Ziel dieses Projekts ist u. a. die Integration einer katalytischen Teerreformierung zur Heißgasreinigung (vgl. TP VII) – daher ist in Abbildung 7-1 eine katalytische Teerreformierung vor der Partikelabtrennung vorgesehen. Zur Entschwefelung bei hohen Temperaturen werden üblicherweise Metalloxide, wie z. B. ZnO oder CuO eingesetzt. Für die WGS-Reaktion unter Zugabe von Dampf finden Eisen-Chrom Katalysatoren (HTS; T > 300 °C) oder Zink-Cobalt-Katalysatoren (LTS; 180 °C < T < 300 °C) Anwendung [TPVI-5]. Fällt das Synthesegas unter Druck an, werden für die CO₂-Abtrennung i. d. R. Gaswäschen eingesetzt (z. B. die Druckwasserwäsche oder das Selexol-Verfahren), die abschließende Gastrocknung kann absorptiv (z. B. mittels Glykol-Wäscher) oder adsorptiv (z. B. mit Kieselgel) erfolgen [TPVI-6].

Das Ziel dieses Teilprojektes liegt in der Bewertung des im Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten als Waschmedien für Gaswäschen vor dem Stand der Technik. Daher werden im Folgenden ausschließlich die Waschverfahren detailliert erläutert.

7.2.1.2 Physikalische Gaswäschen

Physikalische Gaswäschen kommen ohne bzw. mit vergleichsweise geringem thermischem Energiebedarf aus - ein Vorteil, wenn am Aufbereitungsstandort keine Wärmequellen verfügbar sind. Darüber hinaus ist teilweise eine Kombination



mehrerer Aufbereitungsschritte möglich. Bei physikalischen Gaswäschen muss das Feedgas jedoch unter Druck anfallen oder vorverdichtet werden.

Für einen niedrigen Energiebedarf sind eine hohe Löslichkeit von CO₂ sowie eine hohe Selektivität erforderlich. Eine hohe Löslichkeit hat einen geringen Waschmittelumlauf zur Folge. Eine hohe Selektivität reduziert die Gasmenge, welche zur Vermeidung von Methanverlust (oder sonstigen Wertprodukten) von der Zwischenentspannung (vgl. Abbildung 7-3, K-02) in den Feedstrom zurückverdichtet werden muss.

Ein Nachteil bestehender physikalischer Gaswäschen ist die Zugabe von Stripluft in die Regenerationskolonne (K-03). Mit dem Eintrag von Luft wird zwar der CO₂-Partialdruck abgesenkt und somit mehr CO₂ aus der Waschflüssigkeit ausgetrieben, durch Absorption lösen sich jedoch Sauerstoff und Stickstoff in der Waschflüssigkeit und werden in das Produktgas eingetragen. Die Konsequenz ist ein geringerer Brennwert des Produktgases und ggf. ein zusätzlicher Aufwand zur Entfernung von Sauerstoff, z. B. bei der Einspeisung in Hochdruckleitungen.



Abbildung 7-3: Fließschema einer physikalischen Wäsche zur Biogasaufbereitung

Die Genosorb[®]- bzw. Selexol-Wäsche eignet sich bedingt zur Trocknung von Gas. Bei einer aktiven Entfeuchtung der Stripluft sind Taupunkte von ca. - 20 °C möglich, was für eine Einspeisung in Hochdrucknetze u. U. nicht ausreichend ist. Tabelle 7-2 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten physikalischen Gaswäschen:

Tabelle 7-2:	Physikalische	Wäschen ([TPVI-5],	[TPVI-6], [TPVI-7])
--------------	---------------	--------------------	---------------------

Verfahren	Sorptiv	Waschflüssigkeit
Druckwasserwäsche	CO_2 , H_2S	Wasser
Flour Solvent (Flour Daniel)	CO_2 , H_2S , COS , C_2H_2	Propylencarbonat (PC)
Purisol (Lurgi)	CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , COS, Aromate	N-Methyl-2-Pyrolidon (NMP)
Rectisol (Lurgi/Linde)	CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , org. S, COS, Aromate	Methanol
Selexol (UOP) / Genosorb (Clariant SE)	CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , org. S, COS, Aromate	Polyethylenglykoldi-methylether- (PEG- DME)

7.2.1.3 Chemische Gaswäschen

Die Vorteile von chemischen Wäschen liegen in der hohen erzielbaren Produktgasreinheit, dem vergleichsweise niedrigen elektrischen Energiebedarf und dem geringen Methanverlust. Diese Vorteile resultieren aus der (im Vergleich zu physikalischen Wäschen) hohen CO₂-Beladungskapazität der eingesetzten Waschflüssigkeiten - bereits bei atmosphärischem Betriebsdruck. Chemische Wäschen erfordern jedoch einen vergleichsweise hohen thermischen Energieaufwand für die Regeneration des Waschmittels. Diese Energie ist notwendig, um die Bindungen zwischen der Waschflüssigkeit und dem chemisch gebundenen CO₂ (vgl. Gl. VI-2) zu trennen. Gleichungen VI-1 - VI-1 zeigen den Reaktionsmechanismus der Carbamat-Bildung am Beispiel eines primären Amins (z. B. Monoethanolamin) [TPVI-7].

Weitere Nachteile chemischer Wäschen sind, dass die bisherigen Waschflüssigkeiten stets als wässrige Lösungen eingesetzt werden müssen. Bei den z. T. hohen Regenerationstemperaturen (z. B. Monoethanolamin: $T_R \approx 180$ °C bei einem Druck von $p_R > 5$ bar) wird daher viel Wasser verdampft, welches anschließend wieder rückkondensiert werden muss (vgl. Abbildung 7-4).

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$CO_2 + 2 H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$
 VI-1

$$R-NH_2 + HCO_3 \leftrightarrow R-NHCOO + H_2O$$
 VI-1

$$\sum 2 R - NH_2 + CO_2 \leftrightarrow R - NH_3^+ + R - NHCOO^-$$
 VI-2

Der hohe Wasseranteil verhindert bisher außerdem, dass chemische Wäschen zur in-situ Trocknung von Gasen eingesetzt werden können.



Abbildung 7-4: Fließschema einer chemischen Wäsche zur Biogasaufbereitung

Verfahren	Sorptiv	Waschflüssigkeit
Potasche/Benfield (UOP)	CO_2 , H_2S	K ₂ CO ₃ (20 – 30 Ma%) in H ₂ O
MEA (frei)	CO_2 , H_2S , COS , CS_2	Monoethanolamin (< 30 Ma%) in H ₂ O
DEA (SNEA)	CO_2 , H_2S , COS , CS_2	Diethanolamin (20 – 30 Ma%) in H ₂ O
aMDEA (BASF)	CO ₂ , H ₂ S	Methyldiethanolamin (35-60 Ma%) in H ₂ O + Aktivator
Puratreat R+ (BASF)	CO_2 , H_2S	Aminosäuresalze in H_2O
chilled Ammonia (ALSTOM)	CO ₂ , H ₂ S	Ammoniak in H ₂ O

Tabelle 7-3: Weitere chemische Wäschen ([TPVI-5], [TPVI-6], [TPVI-7])

7.2.1.4 Anforderungen an Waschflüssigkeiten für die Gasaufbereitung

Als Basis für die Auswahl von kommerziellen Waschflüssigkeiten bzw. von ionischen Flüssigkeiten für Gasaufbereitungsprozesse werden in Tabelle 7-4 allgemeine Anforderungen formuliert:

Auswahl- kriterium	An- forderung	Konsequenzen bei Abweichung	
Chemische + thermische Stabilität	hoch	 Bildung von Zersetzungsprodukten Lösungsmittelverlust Ausfall des Aufbereitungsverfahrens 	
Toxizität	niedrig	 Erschwerte Handhabung / Probleme bei der Genehmigung Erhöhtes Gefahrenpotential 	
Regenerations- aufwand	niedrig	 Erhöhter thermischer Energiebedarf Wärmeverluste an die Umgebung Große Wärmeübertrager erforderlich 	
Löslichkeit CO ₂ , H ₂ S,	hoch	Große AnlagenvoluminaErhöhter Energiebedarf für den Waschmittelumlauf	
Selektivität	hoch	 Austrag von Wertprodukt (z. B. CH₄, H₂,) Erhöhter Energieaufwand zur Kompensation des Verlusts 	
Dampfdruck	niedrig	 Kontamination des Produktstroms mit Waschmitteldämpfen zusätzlicher Reinigungsaufwand Ausgleich des Waschmittelverlusts erforderlich 	
Viskosität	niedrig	 Erhöhter Druckverlust/Energieaufwand beim Umpumpen Verminderter Stoffaustausch in den Kolonnen 	
Kosten	niedrig	 Investitionsaufwand und Betriebskosten f ür die Bereitstellung/ den Ersatz des Waschmittels erh öht 	

 Tabelle 7-4:
 Anforderungen an Waschflüssigkeiten für Gasaufbereitungsprozesse

Darüber hinaus sind weitere prozesstechnische Anforderungen wie z. B. ein weiter Flüssigkeitsbereich (Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt), geringes Schaumbildungs- und Korrosionspotential wünschenswert.

Potentielle Waschflüssigkeiten müssen sich an den genannten Kriterien messen lassen und dabei möglichst alle Anforderungen erfüllen.

7.2.2 Katalytische Methanisierung

7.2.2.1 Grundlagen

Die katalytische Methanisierung (Gl. VI-3 und Gl. VI-5) ist eine stark exotherme Reaktion von H₂ mit CO und/oder CO₂. Sie wird heterogen, meist mit Nickel als Aktivkomponente, katalysiert. Neben Nickel zeigen u. a. Ruthenium, Eisen und Cobalt eine katalytische Aktivität zur Methanbildung [TPVI-8]. Das häufigste Trägermaterial ist Al₂O₃, darüber hinaus werden die Katalysatoren häufig mit Promotoren versehen.

CO-Methanisierung:

$CO(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$	$\Delta_R h^0 = -206 \text{ kJ/mol}$	VI-3
CO-Konvertierung:		
$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$	$\Delta_R h^0 = -41 \text{ kJ/mol}$	VI-4
CO ₂ -Methanisierung:		
$\operatorname{CO}_2(g)$ + 4 $H_2(g) \rightarrow \operatorname{CH}_4(g)$ + 2 $H_2\operatorname{O}(g)$	$\Delta_R h^0 = -165 \text{ kJ/mol}$	VI-5
Fischer-Tropsch Reaktion:		
$n \text{ CO}(g) + 2n H_2(g) \rightarrow (-CH_2-)_n(g) + n H_2O(g)$	$\Delta_R h^0 = -159 \text{ kJ/mol}$	VI-6
Boudouard-Reaktion:		
	^	

 $2 \operatorname{CO}(g) \rightleftharpoons \operatorname{CO}_2(g) + C(s)$

 $\Delta_R h^0 = -172 \text{ kJ/mol} \qquad \text{VI-7}$

Die Selektivität der CO-Methanisierung (GI. VI-3) liegt bei stöchiometrischem H₂/CO-Verhältnis in der Regel merklich unter 100 %. Die wichtigsten Nebenreaktionen sind die CO-Konvertierung entsprechend GI VI-4 sowie die Bildung von kurzkettigen Alkanen und Alkenen durch die Fischer-Tropsch Synthese entsprechend GI. VI-6. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Selektivität zu CO₂ zu, die zu höheren Kohlenwasserstoffen ab [TPVI-9]. Eine Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses erhöht die CH₄-Selektivität [TPVI-10]. Eine weitere Nebenreaktion der CO-Methanisierung ist die Boudouard-Reaktion (GI. VI-7). Da der dabei entstehende feste Kohlenstoff zur Katalysatordesaktivierung führen kann, sollte diese Reaktion unterdrückt werden.



Die CO₂-Methanisierung ist im Gegensatz zur CO-Methanisierung eine hochselektive Reaktion ($S_{CH4,CO2} > 98$ %) ([TPVI-9], [TPVI-11], [TPVI-12]). Ein Nebenprodukt ist, abgesehen von Spuren von Alkanen, vor allem CO. Die CO₂-Methanisierung wird jedoch unterdrückt, sobald der Anteil an CO einen gewissen Grenzwert überschreitet (Grenzwert < 1 %) ([TPVI-11], [TPVI-13]). Wahrscheinlich ist die CO₂-Methanisierung (für gängige Methanisierungskatalysatoren und -bedingungen) eine Kombination aus der Rückreaktion der CO-Konvertierung (Gl. VI-4) und der CO-Methanisierung (Gl. VI-3) ([TPVI-11], [TPVI-14]).

7.2.2.2 Methanisierungskonzepte

Zahlreiche Reaktorkonzepte wurden/werden für die SNG-Erzeugung untersucht. Das Augenmerk liegt dabei vor allem darauf, die hohe Wärmeentwicklung bei der Reaktion zu beherrschen. Einige Konzepte sind in Tabelle 7-5 zusammengestellt.

Name	TREMP	Lurgi/Sasol	Comflux	LPM
Entwickler	Haldor Topsøe	Lurgi	Thyssengas/ EBI (PSI)	Chem. Systems
Reaktortyp	ad. FB	ad. FB	WS	3PM
Stufen	3	2	1	1
<i>p</i> in bar	30	18	20 - 60	70
<i>T</i> in ℃	300 - 700	Bis 450	bis 550	340
Jahr	1979	1974	1980 (2004)	1976

Tabelle 7-5:Übersicht über einige Konzepte zur Methanisierung ([TPVI-15] -
[TPVI-19])

Adiabate Festbettreaktoren (ad. FB)

Bei adiabaten Festbettreaktoren bilden Katalysatorpartikel mit einer Größe von einigen Millimetern eine Schüttung, die vom Einsatzgas durchströmt wird. Vorteile umfassen eine geringe mechanische Belastung des Katalysators, eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der hohen Temperaturen sowie eine einfache Skalierbarkeit. Es bilden sich jedoch Hot-Spots innerhalb des Bettes aus, die zu einer Beschädigung des Katalysators führen können. Da bei Temperaturen ab ca. 300 °C (je nach Druck und Eduktgasen) Umsatz und Selektivität aus thermodynamischen Gründen begrenzt sind, werden meist mehrere adiabate Reaktoren hintereinander geschaltet und das Reaktionsgas zwischen den Reaktoren gekühlt. Abhängig vom Verfahren gibt es 2 - 6 Stufen mit teilweise komplizierter Anlagenverschaltung. Dies kann bei den typischerweise kleinen Anlagen im Zusammenhang mit der Nutzung erneuerbarer Energiequellen spezifisch hohe Investitionen verursachen. Die Temperatur in den Reaktoren wird zusätzlich durch Zugabe von Wasserdampf und durch Teilrückführung der Produktgase vermindert. Dies hat den Nachteil der Eduktgasverdünnung, was ein Absenken der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

Kommerziell eingesetzte Konzepte basieren in der Regel auf adiabaten Festbettreaktoren. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise der Lurgi/Sasol-Prozess zu erwähnen, der bei der ersten kommerziellen SNG-Anlage (North Dakota, USA) verwendet wurde [TPVI-20]. Ein weiteres erwähnenswertes Konzept ist das über 30 Jahre alte TREMP-Verfahren von Haldor Topsøe (Abbildung 7-5). Anfang 2012 hat Haldor Topsøe den Zuschlag für das Engineering von 6 SNG-Anlagen in China und Korea erhalten [TPVI-21], außerdem werden Anlagen in den USA und in Schweden gebaut [TPVI-22]. Als Eduktgase kommen Kokereigase zum Einsatz, die mit CO₂ aus anderen Quellen angereichert werden.

Ein großer Vorteil der adiabaten Festbett-Methanisierung ist, dass Dampf mit einer verhältnismäßig hohen Temperatur für die Stromerzeugung bereitgestellt werden kann. Dies macht diese Konzepte zu den wirtschaftlichsten für große Anlagen.



Abbildung 7-5: TREMP-Prozess von Haldor Topsøe zur Erzeugung von SNG im Rahmen der Coal-to-Gas Prozesskette; bearbeitet nach [TPVI-18]

Isotherme Festbettreaktoren

Isotherme Festbettreaktoren werden großtechnisch häufig als Rohrbündelreaktoren ausgeführt. Eine Abwandlung des Rohrbündelreaktors ist der Plattenreaktor [TPVI-23].

Da die Fertigung von isothermen Festbettreaktoren verhältnismäßig aufwändig ist, werden diese Reaktoren jedoch seltener für die SNG-Erzeugung vorgeschlagen. Zudem ist der Austausch des Katalysators nicht ohne Abschaltung der Anlage möglich. Bei der mit 6 MW bisher einzigen industriellen PtG-Anlage wird jedoch ein isothermer Festbettreaktor verwendet [TPVI-24].

Wirbelschichtreaktoren (WS)

Des Weiteren sind Wirbelschichtverfahren wie der Comflux-Prozess entwickelt worden [TPVI-19]. Die im Vergleich zum Festbett kleineren Katalysatorpartikel werden durch das Einsatzgas fluidisiert. Der Gasstrom muss so eingestellt werden, dass die Partikel aufgewirbelt, aber nicht ausgetragen werden. Vorteile des Wirbelschichtreaktors sind eine gute Wärmeabfuhr, geringe Stofftransporteinflüsse durch die geringe Partikelgröße und ein einfacher Aufbau des Reaktionssystems mit nur einem Reaktor. Allerdings wirken auf die Katalysatorpartikel beim Wirbel-



schichtverfahren hohe mechanische Beanspruchungen, was zu Abrieb und letztendlich zur Zerstörung sowie zum Austrag des Katalysators führt.

Wirbelschichtverfahren können zu den isothermen Methanisierungsverfahren gezählt werden, wobei streng genommen lediglich die nachfolgend beschriebenen dreiphasigen Konzepte isotherm sind. Kopyscinski et al. [TPVI-25] haben beispielsweise Methanisierungsversuche in einem Wirbelschichtreaktor mit 52 mm Durchmesser durchgeführt und dabei in den ersten Millimetern des Bettes Hot-Spots von bis zu 80 °C beobachtet.

Am Engler-Bunte-Institut (EBI) wurde zusammen mit der Thyssengas GmbH der Comflux-Prozess entwickelt [TPVI-19]. Dabei wurde auch eine Demonstrationsanlage zur Erzeugung von 2.000 m³/h SNG betrieben. Das Konzept wurde ca. 20 Jahre später vom Paul-Scherrer Institut (PSI) in der Schweiz aufgegriffen und modifiziert. Dabei wurde eine Wirbelschicht-Methanisierung (10 kW) an eine Biomasse-Vergasung in Güssing, Österreich angeschlossen und betrieben [TPVI-26].

Dreiphasen-Methanisierung (3PM)

Das erste für den kommerziellen Betrieb gedachte dreiphasige Methanisierungskonzept wurde ab 1972 von Chem. Systems entwickelt und basiert auf einer dreiphasigen Wirbelschicht. Als Flüssigkeit dient beim LPM-Konzept ein Mineralöl. Die Reaktionswärme wird über ein Umpumpen der Flüssigkeit abgeführt. Als *GHSV* wurden 4.000 h⁻¹ angestrebt. Diese für ein dreiphasiges Konzept hohe *GHSV* ist vor allem durch den hohen Druck von ca. 70 bar möglich. Neben kleineren Anlagen wurde eine Demonstrationsanlage zur Produktion von ca. 2.000 m³/h SNG gebaut und betrieben ([TPVI-16], [TPVI-17], [TPVI-27], [TPVI-28]). Im Rahmen dieses Projektes wurde das Konzept aufgegriffen. Allerdings wird ein Blasensäulen-Reaktor mit innenliegenden Wärmeübertragern verwendet (Abbildung 7-6).

Bei der Blasensäule kommt die Triebkraft zur Fluidisierung des Katalysators aus den aufsteigenden Gasblasen. Daher wird, anders wie bei der dreiphasigen Wirbelschicht, kein Flüssigkeitsumlauf benötigt. Zudem sind die Katalysatorpartikel kleiner, was Umsatzminderung durch Porendiffusionshemmung vermindert. Die



Vor- und Nachteile gegenüber den anderen Konzepten sind in Tabelle 7-6 zusammengefasst.



Abbildung 7-6: Vereinfachtes Fließschema der in diesem Teilprojekt untersuchten Methanisierung im Blasensäulen-Reaktor

Tabelle 7-6:	Vor- und Nachteile der gängigsten	Methanisierungskonzepte
--------------	-----------------------------------	-------------------------

	Festbett (adiabat)	Wirbelschicht	Blasensäule
eile	 Hohe Reaktions- geschwindigkeit Geringe mechanische Be- lastung des Katalysators Weiter Betriebsbereich (<i>T</i>) 	 Gute Wärmeabfuhr Moderate Tem- peraturgradienten Guter Stofftransport 	 Einfache Wärmeabfuhr Isotherm Gutes Speichervermögen für thermische Energie bei Lastwechseln
Vorte	 Weiter Betriebsbereich (<i>r</i>, <i>p</i>) Einfache Katalysator- handhabung Einfachere Auslegung und einfaches Scale-up 	 Nur 1 Reaktor notwendig Katalysatoraus-tausch im Betrieb möglich 	 Optimaler Weise nur 1 Re- aktor notwendig Katalysatoraustausch im Betrieb möglich
Nachteile	 Hohe thermische Belastung des Katalysators Viele Apparate und Maschi- nen Verdünnung der Eduktgase Katalysatoraustausch nur bei Stillstand möglich Stofftransportlimitierung durch große Katalysator- partikel 	 Hohe mechanische Belastung des Katalysators (Abrieb) Katalysatoraustrag Umsatzminderung durch Blasenbildung Dynamischer Betrieb nur begrenzt möglich (Fluidisierungs-/Austragspunkt) 	 Flüssigseitige Stofftransport- limitierung Verdampfen/Zersetzender Flüssigkeit Rückvermischung

7.2.2.3 Hydrodynamik in Blasensäulen-Reaktoren

Unter dem Begriff Hydrodynamik wird im Zusammenhang mit Blasensäulen-Reaktoren im Wesentlichen das Zusammenspiel von Strömungsregime, Blasengröße und relativem Gasgehalt verstanden. Der relative Gasgehalt ε_G ist eine der wichtigsten Größen zur Beschreibung und Charakterisierung von Blasensäulen. Er ist definiert als das Volumen der Gasphase bezogen auf das Gesamtvolumen der begasten Suspension (Gl. VI-8).

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_L + V_S}$$
 VI-8

Bei Kenntnis der Blasengröße d_B und des relativen Gasgehalts kann die spezifische Phasengrenzfläche Gas/flüssig a_{GL} nach Gl. VI-9 berechnet werden.

$$a_{GL} = \frac{A_{GL}}{V_R} = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B}$$
 VI-9

Häufig wird der Sauterdurchmesser als Blasendurchmesser d_B verwendet, da je nach Strömungsregime die Blasengrößenverteilung sehr breit sein kann und große Blasen von der Kugelform abweichen.

Nach Deckwer [TPVI-29] werden in Blasensäulen drei Strömungsregime unterschieden (Abbildung 7-7). Bei geringen Gasleerrohrgeschwindigkeiten u_G (im Folgenden Gasgeschwindigkeit genannt) besteht die Gasphase aus kleinen Blasen mit einer engen Größenverteilung. Der Gasgehalt steigt nahezu linear mit u_G an (Abbildung 7-8). Dieser als homogenes Regime bezeichnete Strömungsbereich hat aufgrund der geringen Blasengrößen (wenige Millimeter) den Vorteil einer großen spezifischen Phasengrenzfläche gas/flüssig. Außerdem ist die Rückvermischung in der flüssigen und vor allem in der Gasphase gering. Bei den geringen Gasgeschwindigkeiten kann es jedoch zu einem ausgeprägten Profil der Katalysatorbeladung der Flüssigkeit über die Länge des Reaktors und im Extremfall zu einer unzureichenden Fluidisierung des Katalysators kommen.



Abbildung 7-7: Strömungsregime in Blasensäulen für niedrig-viskose Medien und Sinterplattenbegasung, (zweiphasen-System), bearbeitet nach [TPVI-29]

Mit steigender Gasgeschwindigkeit kommt es ab einer Übergangsgeschwindigkeit $u_{G,trans}$ zu Blasenkoaleszenz und Zerfall, es entstehen vermehrt Großblasen. Der relative Gasgehalt steigt nicht mehr linear mit u_G an, da die im Zentrum aufsteigenden Großblasen eine größere Aufstiegsgeschwindigkeit aufweisen. Diese Großblasen bewirken zudem eine hohe Durchmischung der flüssigen Phase, was zu verstärkter Rückvermischung führt. Im heterogenen Strömungsbereich ist der integral über alle Blasengrößen bestimmte Stofftransportkoeffizient k_L größer als im homogenen Bereich, die spezifische Phasengrenzfläche a_{GL} ist jedoch geringer. Industrielle Reaktoren werden meist im heterogenen Bereich betrieben.

Bei hohen Gasgeschwindigkeiten in engen Reaktorsäulen können sich Gasblasen über den gesamten Säulenquerschnitt ausdehnen und als Gaspfropfen aufsteigen. Dieser Betriebsbereich wird als Kolbenblasenströmung bezeichnet und ist beim Betrieb eines Reaktors zu vermeiden. Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 7-8: Relativer Gasgehalt in einer Blasensäule mit $d_R = 100 \text{ mm}$ für ein Luft/Wasser-System, bearbeitet nach [TPVI-30]

7.2.2.4 Stofftransport in Blasensäulen-Reaktoren

Ein häufig verwendetes und anschauliches Modell zur Beschreibung des Stofftransports ist das Filmmodell. Dabei wird vereinfachend eine Phase in ein Kernvolumen sowie in Filmvolumina an den Phasengrenzflächen mit den Filmdicken δ aufgeteilt. Der gesamte Stofftransportwiderstand wird in den Filmvolumina lokalisiert. Im Film findet der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion statt. Diese kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden (Gl. VI-10).

$$\frac{F_{n,i}}{A} = -D_{iPh} \cdot \frac{\delta c_{iPh}}{\delta x} \qquad \qquad \forall I-10$$

Im Filmmodell wird das Konzentrationsprofil als linear angenommen. Damit ergibt sich aus GI. VI-10 unter Bezug auf das Reaktionsvolumen für den Stofftransport gasförmig/flüssig GI. VI-11, wobei a_{GL} die spezifische Phasengrenzfläche ist.

$$\frac{F_{n,i}}{V_R} = \frac{D_{iL}}{\delta_L} \cdot a_{GL} \cdot (c_{iL}^* - c_{iL}) = k_L a \cdot \left(\frac{c_{iG}}{H'_{iL}} - c_{iPh}\right)$$
 VI-11

In der Regel wird das Produkt aus dem Stofftransportkoeffizienten k_{iL} und der spezifischen Phasengrenzfläche a_{GL} , als k_La bezeichnet, betrachtet, da k_{iL} nicht direkt messbar ist.

In Abbildung 7-9 ist der im Filmmodell angenommene Konzentrationsverlauf für ein dreiphasiges System, wie es in dieser Arbeit untersucht wird, zu sehen. Das Zusammenwirken von Stofftransport und Mikrokinetik wird als Makrokinetik bezeichnet. Die einzelnen Schritte für die Methanisierungsreaktion an einem porösen Katalysator werden nachfolgend gezeigt:

- 1. Transport aus Gasphase an G/L Phasengrenze
- Transport der gelösten Gase von G/L Phasengrenze ins Kernvolumen der Flüssigkeit
- 3. Transport an die äußere Oberfläche des Partikels
- 4. Porendiffusion, Adsorption und chemische Reaktion (parallel)

Bei stationärem Betrieb müssen alle Schritte gleich schnell sein, wobei der langsamste Schritt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Der Stofftransport in der Gasblase (Schritt 1) und der Stofftransport von der Flüssigkeit an den Katalysator (Schritt 3) sind ausreichend schnell. Daher fokussiert sich die Forschungsarbeit darauf, Schritt 2 zu beschleunigen, damit die Reaktionskinetik (Schritt 4) limitierend ist und die Umsatzgeschwindigkeit nicht durch Stofftransportvorgänge begrenzt wird. Schritt 2 kann durch folgende Maßnahmen beschleunigt werden:

- Erhöhung des flüssigkeitsseitigen Stofftransportkoeffizient kL
- Erhöhung der spezifischen gas/flüssig Phasengrenzfläche aGL
- Erhöhung der Gaslöslichkeit c_{iL}^*

Der Stofftransportkoeffizient und die Phasengrenzfläche werden maßgeblich durch die Hydrodynamik im System beeinflusst, während hingegen die Löslichkeit vor allem durch Variation der Flüssigkeit oder durch Druckänderung beeinflusst werden kann.





Abbildung 7-9: Konzentrationsverlauf für ein G/L/S-System nach dem Filmmodell

7.2.3 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (*engl.* "ionic liquids", *Abk.:* IL) sind Salze, deren Schmelztemperatur bei Normbedingungen unterhalb der Siedetemperatur von Wasser liegt. Viele sind bereits bei Raumtemperatur oder darunter flüssig. Ionische Flüssigkeiten bestehen in der Regel aus organischen Kationen (+) und z. T. organischen oder anorganischen Anionen (-). Beide beeinflussen die physikalischen Eigenschaften der Substanzen. IL werden in der Literatur i. d. R. nach der chemischen Struktur des Kations klassifiziert.

Gebräuchliche Kationen sind Imidazolium-, Ammonium-, Phosphonium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium- oder Sulfonium-Verbindungen (vgl. Tabelle 7-7) ([TPVI-31], [TPVI-32]).
Tabelle 7-7:Strukturformel und Nomenklatur der wichtigsten Kationen ($R \triangleq$
Alkylgruppe)

[N _{R1R2R3R4}]	$[R_1R_2R_3IM]$	[P _{R1R2R3R4}]	[R ₁ R ₂ Pip]
Ammonium	Imidazolium	Phosphonium	Piperidinium
$ \begin{array}{c} $	R_3 N N R1	$ \begin{array}{c} $	R ₁ + R ₂
[RPy]	[R ₁ R ₂ Pyrr]	[R₁R₂R₃S]	
Pyridinium	Pyrrolidinium	Sulfonium	
	R_2 R_1	$R_2 \xrightarrow{+} S \xrightarrow{R_1} R_3$	

Zu den typischen Vertretern von Anionen zählen anorganische Halogenide wie Bromid, Chlorid oder Iodid, aber auch organische Verbindungen wie $C_xH_ySO_3^-$, $C_xH_ySO_4^-$, oder z. T. halogenierte organische Verbindungen, wie [Tf] oder [Tf₂N]. Typische Vertreter sind in der nachfolgenden Tabelle 7-8 aufgeführt ([TPVI-31], [TPVI-32]):

Tabelle 7-8:	Strukturformel und Nomenklatur der wichtigsten Anionen (R ≙
	Alkylgruppe)

[Tf]	[BTA], [Tf ₂ N]	[RSO ₄]	Anorganische
Trifluoromethan- sulfonat	Bis(trifluoromethylsulfonyl)- imide	Alkylsulfate	Tetrafluoroborat Hexafluorophosphat Chlorid Nitrat
0 − 0 − 0 − S − CF₃ 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	[BF₄] [¯] [PF ₆] [¯] Cl [¯] NO ₃ [¯]

lonische Flüssigkeiten ohne spezielle Funktionalisierung (z. B. mit Amin-Gruppen o. ä.) werden in der Literatur als sog. RTIL ("room temperature ionic liquids") bezeichnet. Ionische Flüssigkeiten, welche mit funktionellen Gruppen zur Chemisorption von CO₂ ausgestattet sind, werden als sog. TSIL ("task specific ionic liquids") bezeichnet. Hierbei können sowohl die Kationen als auch die Anionen funktionalisiert werden ([TPVI-33], [TPVI-34]).

Neben der hohen Löslichkeit von CO₂ ist der nahezu vernachlässigbar geringe Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten ein besonderer Vorteil dieser Stoffklasse. Dieser macht den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Waschflüssigkeiten für Gasaufbereitungsprozesse oder als Reaktions- oder Wärmeträgermedien im Rahmen von chemischen Synthesen interessant und gibt Anlass für Untersuchungen wie beispielsweise in diesem Teilprojekt durchgeführt.

7.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden und Apparaturen

7.3.1 Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten

Für die Voruntersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten wurde im Verlauf dieses Projektes eine Löslichkeitsapparatur aufgebaut und an einem bekannten Stoffsystem (CO₂/Wasser) validiert. Die Apparatur besteht aus einer Gasdosiereinheit, einem Vorlagebehälter, einem Autoklav sowie einer Vakuumpumpe (vgl. Abbildung 7-10). Die Messgrößen in den Behältern sind die Drücke (Wika D-10 Drucktransmitter, Genauigkeit: 0,05 % F.S.) sowie die Temperaturen (Thermoelemente des Typs K) der Gas- bzw. Flüssigphase. Die Flüssigkeitstemperatur im Autoklaven wird zusätzlich von einem Widerstandsthermometer (Pt 100) überwacht und (als IST-Wert) an den Prozessthermostaten vorgegeben, welcher den Autoklaven über einen Doppelmantel temperiert. Um die Absorptionsversuche zu beschleunigen und um lokale Temperatur- und Konzentrationsgradienten in der Flüssigkeit zu vermeiden, ist der Autoklav mit einem Turbinenrührer versehen. Dieser durchmischt die Flüssigkeit und trägt gleichzeitig Gas (aus dem Gasraum des Autoklaven) in die Flüssigkeit ein. Mit Hilfe der Vakuumpumpe werden vor den Versuchen Fremdgase aus dem System entfernt. Darüber hinaus wird die ionische Flüssigkeit nach den Versuchen unter Vakuum regeneriert.



Abbildung 7-10: Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in IL

Als Gase wurden Kohlenstoffdioxid (N45, AL = Air Liquide), Wasserstoff (N50, AL), Kohlenstoffmonoxid (N18, AL), Methan (N35, AL), Schwefelwasserstoff (N18, AL), Stickstoff (N50, AL) sowie Argon (N50, AL) eingesetzt.

Versuchsdurchführung

Vor Begin jedes Versuchs wird der Vorlagebehälter mit dem zu untersuchenden Gas befüllt, der Autoklav wird evakuiert (t_0). Der Versuch wird durch kurzzeitiges Öffnen von V-6 gestartet. Dabei strömt Gas aus dem Vorlagebehälter in den Autoklaven über und löst sich in der Flüssigkeit. Die in den Autoklaven überführte Stoffmenge berechnet sich aus der Druckdifferenz im Vorlagebehälter zwischen Versuchsbeginn (t_0) und Versuchsende (t_1). Für die Berechnung der Stoffmenge in beiden Behältern wird die Realgasgleichung nach Peng-Robinson verwendet.

Nachdem sich am Ende des Versuchs (t₁) im Autoklaven (in Abhängigkeit von Temperatur und Druck) ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand eingestellt hat, kann die in der Flüssigkeit absorbierte Stoffmenge aus der Differenz der überströmten Stoffmenge (t₀ \rightarrow t₁) und der im Gasraum des Autoklaven verbleibenden Stoffmenge berechnet werden.

Um hohe Genauigkeiten zu erzielen, müssen die Volumina der Behälter und der eingefüllten Flüssigkeit präzise bekannt sein. Daher erfolgte zunächst eine Verifikation des Versuchsaufbaus über die Bestimmung der Löslichkeit von CO_2 in Wasser mit anschließendem Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten ([TPVI-35], [TPVI-36]). Im Rahmen dieser Vorversuche wurden für verschiedene Temperaturen nur geringe Abweichungen (± 3 %) zu den Literaturwerten festgestellt.

7.3.2 Thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten

Die thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten wird in der Literatur üblicherweise mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen ermittelt. Dabei werden die Proben üblicherweise unter inerter Atmosphäre (z. B. N₂, Ar) mit einer konstanten Heizrate beaufschlagt. Bei hohen Heizraten (> 10 K/min) ist bei dieser Methode die Start-Temperatur der Zersetzung aufgrund von Wärmeleitungseffekten und endothermen Vorgängen an der Probe zu höheren Temperaturen verschoben ([TPVI-37], [TPVI-38], [TPVI-39]). In diesem Projekt wurde daher einen andere Vorgehensweise gewählt: Nach dem Einbringen der Probe in die Thermo-Mikrowaage (Typ: Netzsch, TG 209 F1 Iris) wurde der Probenraum zunächst mehrere Male evakuiert und mit dem Einsatzgas gespült, um Verunreinigungen aus dem Wägeraum sowie gelöste Gase aus der Probe zu entfernen. Anschließend wurde die Änderung der Probenmasse über der Zeit in <u>isothermen</u> Temperatursegmenten betrachtet. Abbildung 7-11 zeigt schematisch den Versuchsablauf.



Abbildung 7-11: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs zur Ermittlung der thermischen Stabilität von ionischen Flüssigkeiten

7.3.3 Gaswäsche mit ionischen Flüssigkeiten

Abbildung 7-12 zeigt das Fließschema der in diesem Teilprojekt aufgebauten Versuchsanlage zur Gasaufbereitung. Die Gase werden aus Druckgasflaschen entnommen, über Massedurchflussregler zu Modellgemischen zusammengestellt und mit Hilfe eines Wasser-Sättigers (S-01) mit Feuchte beaufschlagt.

Herzstücke der Versuchsanlage sind der Absorber (B-01) und der Regenerator (B-02). Beide sind als Füllkörperkolonnen ausgeführt. Die Absorptionskolonne kann bei erhöhtem Druck (bis zu p_{Abs,max} = 20 bar) betrieben werden. Für isobaren Betrieb steht ein Druckregler (V-02) zur Verfügung. Beide Kolonnen sind jeweils mit Flüssigkeitsverteilern (Lochplatten) sowie mit Krümmern für den Gaseinlass ausgestattet.

Zwischen Regenerator und Absorber wird die eingesetzte Waschflüssigkeit mit Hilfe einer Zahnradpumpe (P-01) gefördert. Der Waschflüssigkeitsumlauf vom Absorber zurück in den Regenerator wird über die Druckdifferenz zwischen den Kolonnen dargestellt.

Für erhöhte Regenerationstemperaturen sind Kühl- bzw. Heizkreisläufe mit entsprechenden Wärmeübertragern (WÜ-01, WÜ-02) und Thermostaten vorgesehen.

Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten ermöglicht eine Regeneration unter reduziertem Druck (d. h. ohne die Zugabe von Stripluft). Daher ist am Regenerator, neben einer Stripluftversorgung, auch eine Vakuumpumpe angeschlossen (P-02).

Zur Erfassung der Zusammensetzung der Abgasströme ist eine kontinuierlich arbeitende Prozessgasanalytik eingebunden (AO2020 von Fa. ABB Ltd.). Die Analyse der Zusammensetzung des trockenen Gases erfolgt mit vier unterschiedlichen Messverfahren. Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Methan (CH₄) im Gas werden mittels IR-Spektroskopie (Uras 14) detektiert. Das Analysatormodul Caldos 17 erfasst mittels WLD den Anteil von Wasserstoff (H₂). Magnos 16 erfasst den Anteil von Sauerstoff (O₂) auf Basis von dessen magnetischer Suszeptibilität. Der Anteil von Schwefelwasserstoff (H₂S) wird mit Hilfe des Analysatormoduls Limas 11 (UV-Spektroskopie) detektiert.





Abbildung 7-12: Fließschema der Versuchsanlage zur Aufbereitung von Gasen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten

7.3.3.1 Hydrodynamik viskoser Medien in Füllkörperkolonnen

Zur Charakterisierung der Hydrodynamik in Füllkörperkolonnen werden üblicherweise folgende Größen verwendet:

- der trockene Druckverlust $\Delta p_{tr} = p_{Abs,Sumpf,tr} p_{Abs,Kopf,tr}$
- der Hold-up $h_L = V_{Fl}/V_S$ (Flüssigkeitsanteil) der berieselten Schüttung
- der Druckverlust der berieselten Schüttung $\Delta p = p_{Abs,Sumpf} p_{Abs,Kopf}$
- die Stau- bzw. die Flutgrenze der Schüttung (≡ Belastungsbereich)

Da Füllkörperkolonnen in vielen Bereichen der chemischen Industrie Verwendung finden, steht für die Berechnung der genannten Größen eine Vielzahl von Korrelationen zur Verfügung. Im Zusammenhang mit dem Einsatz von ionischen Flüssigkeiten und dem vorliegenden experimentellen Aufbau sind jedoch nicht alle dieser Korrelationen anwendbar, da sie a) häufig nur für bestimmte Belastungsbereiche, Füllkörperarten und -dimensionen gültig sind und b) oftmals nur für wässrige Stoffsystemen entwickelt, bzw. an solchen validiert wurden.

Zur Bewertung der Eignung von ionischen Flüssigkeiten für Gasaufbereitungsprozesse ist es jedoch unerlässlich, die Hydrodynamik in Füllkörperkolonnen im Zusammenhang mit viskosen Medien beschreiben zu können. Daher sind experimentelle Untersuchungen erforderlich, deren Ergebnisse nachfolgend (vgl. Kap. 7.4.2.2) für einen Vergleich mit entsprechenden Korrelationen genutzt werden.

Experimenteller Aufbau: Hydrodynamik

Die Untersuchungen zur Hydrodynamik von ionischen Flüssigkeiten in Füllkörperschüttungen erfolgten im zuvor dargestellten Grundaufbau der Versuchsanlage (vgl. Abbildung 7-12). Zur Bestimmung des Hold-up h_{L} und zur Bewertung der Flüssigkeitsverteilung wurden jedoch einige Modifikationen an der Absorptionskolonne angebracht:

Die für die Untersuchungen verwendete Kolonne ist aus transparentem PVC gefertigt und weist einen Innendurchmesser d_i von ca. 98 mm auf. Um den Hold-up h_L in der Füllkörperschüttung ermitteln zu können, wird die Gesamtmasse der Absorptionskolonne während des Betriebs der Anlage von zwei Wägezellen



(LCB130, ME Messsysteme GmbH) erfasst. Bei der gravimetrischen Bestimmung von h_{L} muss sichergestellt sein, dass der Flüssigkeitsfüllstand im Sumpf der Kolonne konstant bleibt. Dies ist schwierig zu gewährleisten, daher wurde ein Ausgleichsbehälter (B2) in die Anlage integriert (vgl. Abbildung 7-13), welcher gravimetrisch von der Absorptionskolonne entkoppelt ist und die Waschflüssigkeit im Betrieb aufnimmt.



Abbildung 7-13: Schematische Darstellung der Modifikationen am Absorptionsteil

Da die Untersuchungen in einer Laborkolonne mit geringer Querschnittsfläche (ca. 80 cm²) durchgeführt werden müssen, könnte eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Kolonnenwand als Folge lokaler Porositätsüberhöhungen auftreten. Dies ist bedingt durch eine geometrisch nur ungünstig mögliche Anlagerung der Füllkörper an die (näherungsweise) plane Wandfläche [TPVI-40].

Um diese Einflüsse auf die Experimente bereits im Vorfeld zu minimieren, werden als Füllkörper metallene Raschig-Ringe (RR) mit einer hohen Grundporosität ($\epsilon > 0,89$) eingesetzt. Darüber hinaus wird durch die Wahl kleiner Füllkörperdurchmesser (d_{FK} < 10 mm) das in der Praxis gängige Randgängigkeitskriterium (d_S/d_{FK} > 10) eingehalten.

Um dennoch die Nicht-Idealität des experimentellen Aufbaus bewerten zu können, wurde zusätzlich ein Ringflüssigkeitssammler (vgl. Abbildung 7-14) unterhalb der



Schüttung eingesetzt. Dieser sammelt die Flüssigkeit im Bereich der Kolonnenwand in einem 5 mm schmalen Spalt auf und führt sie einem separaten Behälter (B1) zu. Da die Querschnittsfläche des Spalts ca. 20 % der Querschnittsfläche der Kolonne entspricht, sollten im Falle einer homogenen Flüssigkeitsverteilung auch nur ca. 20 % der Flüssigkeit über den Ringsammler abgezogen werden. Dieses Verhältnis wurde bei allen durchgeführten Untersuchungen überprüft. Eine starke Überhöhung des Flüssigkeitsanteils an der Kolonnenwand trat nicht auf. Auf eine gesonderte Darstellung der Ergebnisse zur Flüssigkeitsverteilung wird daher verzichtet.



Abbildung 7-14: Wägezellen (I) und Ringflüssigkeitssammler (r)

Neben dem Hold-up h_{L} und dem Wandanteil der Waschflüssigkeit wurde auch der Druckverlust Δp der trockenen sowie der mit Flüssigkeit beaufschlagten Füllkörperschüttung ermittelt. Hierzu wurde ein Steigrohrmanometer verwendet. Die resultierende Druckdifferenz Δp kann dabei über die Steighöhe der Flüssigkeitssäule berechnet werden (GI. VI-12):

$$\Delta p = \rho_L g (H_{Fl} - H_0) \qquad \qquad \forall l-12$$

Zur Verifikation des experimentellen Aufbaus wurde zunächst destilliertes Wasser als Referenzwaschflüssigkeit verwendet. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stofftransport wurden auch Genosorb[®] 1753 sowie die ionische Flüssigkeit [EMIM][Tf] eingesetzt. In der vorliegenden Kolonnengeometrie sind Gas-Volumenströme von bis zu 35 m³/h (NTP) notwendig, um realistische Gasbelastungen darstellen zu können. Daher wurde bei allen Versuchen kondensatfreie Druckluft eingesetzt.

7.3.3.2 Stoffübergang von CO₂ in viskosen Medien

Neben Auslegungsvorschriften zur Beschreibung der Hydrodynamik in Füllkörperschüttungen sind auch geeignete Korrelationen für den Stoffübergang von CO_2 erforderlich. Im Falle von Absorptionsprozessen findet häufig der volumetrische Stoffübergangskoeffizient k_L'a_e Anwendung. Obwohl für k_L'a_e in der Literatur viele Korrelationen existieren, ist deren Anwendbarkeit für ionische Flüssigkeiten ungesichert. Die Stoffeigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, allen voran die erhöhte Viskosität, finden bei den bisherigen Stoffübergangskorrelationen keine Berücksichtigung, da die meisten Autoren wässrige Systeme bei der Entwicklung ihrer Gleichungen verwendet haben ([TPVI-41]).

Im Rahmen dieses Projekts wurden daher experimentelle Untersuchungen zum Stoffübergang von CO₂ in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt, um

- a) die gewonnen Daten mit den Vorhersagen der Korrelationen aus der Literatur vergleichen zu und um ggf. die Anwendbarkeitsgrenzen der entsprechenden Literatur auf ionische Flüssigkeiten erweitern zu können.
- b) eine Datenbasis für die Entwicklung passender Auslegungsgrundlagen für ionische Flüssigkeiten zu generieren.

Die Experimente zum Stoffübergang wurden im experimentellen Aufbau nach Abbildung 7-12 durchgeführt. Da nur eine begrenzte Menge an ionischer Flüssigkeit zur Verfügung stand, musste eine kontinuierliche Regeneration der Waschflüssigkeit sichergestellt werden. Dazu wurde die Regenerationstemperatur auf T > 60 °C erhöht. Darüber hinaus wurde der Betriebsdruck der Regenerationskolonne stets auf p_{absolut} < 250 mbar reduziert. Als Feedgas für die Absorptionskolonne wurde ein Gemisch aus Stickstoff (N₂) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) eingesetzt.

Auswertung der Versuche zum Stoffübergang

Aus der Zusammensetzung des Produktgases aus der Absorptionskolonne im stationären Zustand kann auf die absorbierte Menge von CO_2 ($\dot{N}_{CO_2,abs}$) geschlossen werden. Diese bildet die Basis für die Berechnung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten k_L'a_e. Um eine entsprechende Auswertungsgleichung zu entwickeln, wird von den Stoffmengenbilanzen für die Gas- und die Flüssigphase ausgegangen:

$$\dot{N}_{CO2,L} = \beta_L \cdot A_e \cdot \widetilde{\rho}_L (x_{i,Ph} - x_{i,\infty})$$
 VI-13

$$\dot{N}_{CO2,G} = \beta_G \cdot A_e \cdot \widetilde{\rho}_G (y_{i,\infty} - x_{i,Ph})$$
 VI-14

Die Anwendung des Henry'schen Gesetzes und Kombination von Gl. VI-13 und VI-14 führen zu folgender Beziehung:

$$\dot{N}_{CO_{2},abs} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{G}a_{e}V_{S}\widetilde{\rho}_{G}} + \frac{H_{CO_{2},L}}{\beta_{L}a_{e}V_{S}\widetilde{\rho}_{L}p}} \left(y_{CO_{2},\infty} - \frac{H_{CO_{2},L}}{p}x_{CO_{2},\infty}\right) \qquad \qquad \forall l-15$$

Unter den eingestellten Versuchsbedingungen hat der gasseitige Stofftransport einen vernachlässigbaren Einfluss ($\beta_G \gg \beta_L$). Diese Annahme wurde experimentell überprüft und validiert. Gleichung VI-15 vereinfacht sich anschließend zu:

$$k_L \cdot a_e = \frac{\dot{N}_{CO_2,abs} H_{CO_2,L}}{V_S \tilde{\rho}_L p \left(y_{CO_2,\infty} - \frac{H_{CO_2,L}}{p} x_{CO_2,\infty} \right)}$$
 VI-16

Für die Stoffmengenanteile x (in der Flüssigkeit) und y (in der Gasphase) wird jeweils das logarithmische Mittel angesetzt. Der am Eintritt des Absorbers gelöste Stoffmengenanteil von CO₂ in der ionischen Flüssigkeit $x_{CO2,Ein}$ ergibt sich unter der Annahme, dass in der Regenerationskolonne gilt: $p_{Reg} = p_{CO2} = 0,25$ bar.

7.3.3.3 Experimentelle Untersuchungen zur Biogasaufbereitung

Die Experimente zur Aufbereitung eines Modellbiogases wurden ebenfalls in der Versuchsanlage (Abbildung 7-12) durchgeführt. Die Versuche dienen dem Zweck die Machbarkeit der Gasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten experimentell zu

demonstrieren und die Modellierung des Aufbereitungsprozesses anhand von experimentellen Daten zu verifizieren. Im Rahmen dieser Experimente wurden die wichtigsten Betriebsparameter des Aufbereitungsprozesses, u. a.

- der Betriebsdruck der Absorptionskolonne pAbs
- die Flüssigkeitsbelastung uL
- die Gasbelastung u_G
- die Regenerationsbedingungen (Menge an Stripluft, Regenerationstemperatur T_{Reg} und Regenerationsdruck p_{Reg})

variiert. Als Modellgas wurde ein Gemisch aus 50 Vol.-% Methan und 50 Vol.-% CO₂ gewählt. Wasser und Schwefelkomponenten wurden im Rahmen des experimentellen Teils (aus zeitlichen Gründen) nicht beigemischt, jedoch in der Modellierung der Aufbereitung betrachtet. Detaillierte Übersichten über die jeweiligen Füllkörper und Schütthöhen, Betriebsbedingungen bei der Variation der Betriebsdrücke, -temperaturen und Belastungen finden sich in den Kapiteln mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen.

7.3.4 Methanisierung im Blasensäulenreaktor

7.3.4.1 Hydrodynamik in Blasensäulen

Für die Messungen von Blasengröße, relativem Gasgehalt und Strömungsregime im Zwei- und Dreiphasen-System kann der für die Methanisierungsversuche eingesetzte Stahlreaktor mit einem 180 mm langen Glaszylinder versehen werden $(d_R = 24,6 \text{ mm})$. Hierfür wird der Glaszylinder zwischen zwei mittels Gewindestangen gegeneinander verpresste Flansche eingespannt und in den Stahlreaktor integriert (Abbildung 7-15).

Der Glasreaktor kann mit Drücken bis 10 bar betrieben werden, wobei maximal 5 bar-Versuche durchgeführt wurden. Als Schutzvorrichtung wird der Glaszylinder durch eine zusätzliche Kunststoffeinhausung aus Polycarbonat mit einer Wanddicke von 6 mm abgeschirmt.





Abbildung 7-15: Blasensäule mit Glaszylinder zur Messung der hydrodynamischen Kenngrößen

Die Ermittlung des relativen Gasgehaltes ε_G erfolgt durch Bestimmung des Höhenunterschieds zwischen der begasten und der unbegasten Suspension (Gl. VI-17). Jeder Messpunkt wird unabhängig voneinander mindestens zweimal gemessen und das Ergebnis gemittelt. Ist die Abweichung zwischen diesen Messpunkten zu groß, werden die Messpunkte verworfen. Für relative Gasgehalte < 1% ist der Messfehler häufig sehr groß, sodass diese Messpunkte selten verwendet werden können. Für $\varepsilon_G > 5$ % ist der relative Fehler in der Regel < 10 %, oft < 1 %.

$$\varepsilon_G = \frac{h_{begast} - h_{unbegast}}{h_{begast}} \quad \forall I-17$$

Bei jedem Betriebspunkt wird die Flüssigkeitssäule mehrmals pro Einstellung mit einer High Speed Kamera Casio EX-FH25, die bis zu 1000 Bilder pro Sekunde ermöglicht, fotografiert. Mit Hilfe eines auf der Aufnahme sichtbaren Lineals sowie mit der Bildbearbeitungssoftware IMAGEJ kann der Füllstand sowie die Blasengröße ermittelt werden. Zur Ermittlung der Blasengröße werden mindestens 30 Blasen vermessen und der Sauterdurchmesser verwendet.

Das Strömungsregime kann aus der Blasengrößenverteilung, anhand der Dynamik der Füllstandshöhe sowie aus den Auftragungen von ε_G vs. u_G ermittelt werden.



Im Rahmen dieses Projektes wurden 3 Kampagnen zur Hydrodynamik mit jeweils zahlreichen Versuchsreihen durchgeführt. Insgesamt wurden 7 verschiedene Flüssigkeiten (4 IL und 3 Öle), zwei Feststoffe, zwei Gasverteiler sowie zahlreiche Gasdichten und Feststoffbeladungen untersucht. Die Öle umfassen zwei Silikonöle auf Polydimethylsiloxan-Basis (Handelsnamen X-BF und X-MT), einen Perfluorpolyether (Handelsname XHT-1000) sowie Dibenzyltoluol (DBT). Tabelle 7-9 gibt einen Überblick über die Parameter der Messungen.

Kampagne	H-1	H-2	H-3
Zielgrößen	$\boldsymbol{\varepsilon}_{G}, \boldsymbol{d}_{B}, \boldsymbol{u}_{G,trans}$	$\boldsymbol{\varepsilon}_{G}, \boldsymbol{d}_{B}, \boldsymbol{u}_{G,trans}$	$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{G}, \ \boldsymbol{U}_{G,trans}$
u _G in cm/s	0,4 - 4	0,5 - 4	0,4 - 3
Gase	N ₂ , H ₂ , CO ₂	Ar, H ₂ , CO ₂	Ar, H ₂ , CO ₂
<i>p</i> in bar	1 - 5	1 - 2	1
$ ho_G$ in kg/m ³	0,0423 - 3,221	0,045 - 1,914	0,0473 - 1,17
Flüssigkeiten	DBT, [BMMIM][BTA], X-BF, X-MT	DBT, [PMPip][BTA], [N ₁₁₁₄][BTA]	X-BF, [P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]
Temperatur T in °C	50 - 300	150 - 270	150 - 240
Feststoff	Ni/Al ₂ O ₃ (porös)	Ni/Al ₂ O ₃ (porös)	Ni/Al ₂ O ₃ (porös) Ni (kompakt)
ρ _s in kg/m³	1585	1585	Ni/Al ₂ O ₃ : 1585 Ni: 8900
^v C _{s⊥} in %	0; 2,3 - 4,8 0; 1,9 - 2,8		0; 0,31 - 3,6
d _p in μm	50 - 100; 100 - 160; 100 - 200; 200 - 400	50 - 100	20 - 50; 100 - 160

Tabelle 7-9:Übersicht über durchgeführte Kampagnen zur Bestimmung
hydrodynamischer Größen

7.3.4.2 Experimentelle Untersuchungen zur Methanisierung

Versuchsaufbau

Die Anlage zur Methanisierung im Blasensäulenreaktor lässt sich in drei verschiedene Bereiche unterteilen, Gasversorgung, Reaktor und Analytik (Abbildung 7-16). Die Reaktoren und Teile der Analytik sind in einen Plexiglas-Schrank eingebaut. Dieser Schrank wird abgesaugt, sodass eventuelle Leckagen keine Gefahr darstellen.

Die Gasversorgung erfolgt über Massendurchflussregler (MFC), wobei das Gas aus Druckgasflaschen entnommen wird. Als interner Standard dient ein Inertgas (anfangs N₂, später Ar). Der maximal mögliche Volumenstrom an stöchiometrischem Eduktgas beträgt $F_{V,H2+CO}$ = 800 l/h (NTP). Es besteht zudem die Möglichkeit, Wasserdampf über ein Flüssigkeitsdosiersystem (Liqui-Flow) mit geregelter Verdampfung des Typs CEM (Controlled Evaporation and Mixing) bereitzustellen. Das Gasgemisch durchströmt vor dem Eintritt in den Reaktor mehrere Vorheizungen (T_{max} = 400 °C), um Kondensation von Wasser in den Zuleitungen und Bildung von Nickelcarbonylen direkt am Gaseintritt im Reaktor zu vermeiden. Nach Verlassen des Reaktors sorgt ein Doppelrohr mit nachgeschaltetem Kondensatbehälter für die Abscheidung von Wasser und verdampftem Öl. Das Kühlwasser tritt mit etwa 3 °C in das Doppelrohr ein. Nach dem Kondensatbehälter folgt die Druckregelung (Firma Bronkhorst). Zudem kann die Druckregelung über ein Nadelventil erfolgen. Dies ist beispielsweise notwendig, um Druck langsam abzubauen. Wird der Druck zu schnell abgelassen, kann ein "Aufkochen" der Flüssigkeit durch desorbierendes CO₂ einen massiven Flüssigkeitsaustrag aus dem Reaktor zur Folge haben. Zum Schutz der Analytik ist nach dem Ventil V-16 ein weiterer Kondensatbehälter angebracht.

Mittels eines Dreiwegehahns (V-18) wird das Produktgas direkt auf den Abzug oder in die Analytik geleitet. Zur Online-Analyse der Produktgase sind Wärmeleit-Analysatoren (Caldos17 und Uras14) der Firma Hartmann & Braun installiert. Eine genauere Analyse liefert ein Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor vom Typ 7820A der Firma Agilent Technologies. Das Gas wird über eine Gas Injection Control Unit (GICU) eingespritzt. Diese Einheit evakuiert vor jeder Messung die Zuleitung zum GC und garantiert definierte Bedingungen bei der Einspritzung. Der GC analysiert die Gasprobe auf die Komponenten CH₄, CO, CO₂, Ar/O₂, N₂, H₂ sowie C₂H₄ und C₂H₆.

Reaktoren

Für die Methanisierungsversuche wurden im Wesentlichen ein Reaktor mit einem Innendurchmesser von d_R = 24,6 mm (Reaktor DN 25) und ein Reaktor mit d_R = 54,5 mm (Reaktor DN 50) eingesetzt. Beide Reaktoren bestehen aus nichtrosten-



dem, austenitischem Stahl X6CrNiMoTi17-12-2 und werden über elektrische Heizungen der Firmen LCS IsoTherm GmbH & Co. KG bzw. Horst GmbH beheizt. Der Upscaling-Faktor zwischen den Reaktoren bezogen auf die Querschnittsfläche beträgt etwa 5. Zur Kontrolle der jeweiligen Betriebstemperaturen befinden sich an verschiedenen Stellen in Gas- und Flüssigphase Thermoelemente (Typ K, Firma Electronic Sensor).

Gasverteiler

Die Gasdispergierung erfolgt mittels Lochplatten. Die Löcher sind gleichmäßig über den gesamten Reaktorquerschnitt verteilt.

Versuchsübersicht

Im Rahmen der Arbeiten wurden 22 Versuchskampagnen zur Methanisierung in Blasensäulenreaktoren mit insgesamt 4 verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt. Die wichtigsten Versuchskampagnen sind in Tabelle 7-10 zusammengefasst. Bei allen im Blasensäulenreaktor durchgeführten Versuchen wurde ein kommerzieller Nickel-Katalysator verwendet. Dieser hat in Vorversuchen eine hohe Aktivität gezeigt. Aufgrund eines Geheimhaltungsabkommens mit dem Hersteller können keine weiteren Angaben zum Katalysator gemacht werden.



Abbildung 7-16: Fließbild der Versuchsanlage zur Methanisierung im Blasensäulenreaktor

Kampagne	M-B-1	M-B-2	M-B-3	M-B-19	M-B-20	M-B-22
Reaktor	DN 25	DN 25	DN 25	DN 25	DN 25	DN 50
Eduktgase	$H_2/CO = 5$	$H_2/CO = 4$	$H_2/CO = 4$	verschiedene	verschiedene	verschiedene
Flüssigkeit	DBT	X-BF	DBT	DBT	DBT	DBT
u _G in cm/s	0,2 - 8	0,5 - 2	0,5 - 3,2	0,5 - 3	0,8; 1,6; 2,4; 2,6;	0,4 - 2,4
<i>V_L</i> (20 °C) in ml	200	200 220 220 220		220	220	1000
GHSV in h ⁻¹	130 - 1500	200 - 600	150 - 625	100 - 990	200 - 1100	200 - 800
<i>T_{mod,CO(2)}</i> in kg⁻s/mol	30 - 350	80 - 160	40 - 175	40 - 160	16 - 211	25 - 350
<i>T</i> in ℃	230; 280; 305	0; 280; 305 225; 250 230; 250; 270 270 270 - 5		270 - 380	270 - 380	250 - 350
<i>p</i> in bar	1; 5; 10; 20	5; 10; 15	5; 10; 20	5; 10; 20	5; 10; 20	5, 10, 20
^v C _{sL} in %	4,9	4,5	3,5	3,5	1,6 - 9	3,5
<i>d_ρ</i> in μm	100 - 200	50 - 100	50 - 100	50 - 100	50 - 100	50 - 100

Tabelle 7-10: Kampagnen zur Methanisierung im Blasensäulenreaktor

7.4 Ergebnisse zur Gasaufbereitung

7.4.1 Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten

Die Löslichkeit von Gasen in den untersuchten Flüssigkeiten spielt eine entscheidende Rolle, sowohl für Gasaufbereitungsprozesse, als auch für das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Methanisierungskonzept.

Um die Datenbasis zur Löslichkeit von Gasen in IL (Kap. 7.4.1.1) zu erweitern, wurden neben der Recherche in der Literatur weiterführend experimentelle Untersuchungen (vgl. Kap. 7.4.1.4) durchgeführt, sowie Modelle zur Vorhersage von Gaslöslichkeiten angewendet bzw. auf die Gase von Interesse erweitert (vgl. Kap. 7.4.1.3).

7.4.1.1 Literaturübersicht

Die Vorauswahl von geeigneten ionischen Flüssigkeiten für die in Kap. 7.2.1 definierten Gasaufbereitungsprozesse hat eine Recherche nach Daten zur Löslichkeit



von CO₂, CH₄, H₂ und CO in ionischen Flüssigkeiten erfordert. Die Ergebnisse dieser Recherche sind im Folgenden dargestellt (vgl. Tabelle 7-11).

lo Flüs	nische sigkeiten	т	= *20 °C .	/ 25 °C / **30	°C	Henry-Koeffizienten für verschiedene Gase bei T = 25 °C / *30 °C / **40 °C							
Kation	Anion	М	ρ	Lit.	V _m	CO ₂	Lit.	CH₄	Lit.	СО	Lit.	H ₂	Lit.
Katior	i Anion	g/mol	kg/m³	-	cm³/mol	bar	-	bar	-	bar	-	bar	-
Imidazoli	um IL												
C₁MIM	MeSO ₄	208,2	1330,0	[TPVI-88]	156,6	131,7	[TPVI-42]	4558,5	[TPVI-42]			14182	[TPVI-42]
C₁MIM	Tf_2N	377,3	1570,0	[TPVI-90]	240,3					1340	[TPVI-55]		
C ₂ MIM	MeSO ₄	222,3	1288,0	[TPVI-79]	172,6	98,0		3602					
C ₂ MIM	EtSO ₄	236,3	1237,9	[TPVI-86]	190,9	83,01	[TPVI-69]	1523	[TPVI-69]			6770	[TPVI-53]
C ₂ MIM	Tf	260,2	1383,6	[TPVI-74]	188,1	55,0		1560					
C ₂ MIM	dca	177,3	1104,6	[TPVI-87]*	160,5	79	[TPVI-45]*	2000	[TPVI-54]**				
C ₂ MIM	Tf_2N	391,3	1518,0	[TPVI-75]	257,8	35,9	[TPVI-54]	587,54	[TPVI-42]	1180	[TPVI-55]	1534	[TPVI-73]**
C ₂ MIM	BF_4	198,0	1203,0	[TPVI-80]**	164,6	81,04	[TPVI-42]	2937,7	[TPVI-42]	6670	[TPVI-55]	8205,3	[TPVI-42]
C ₂ MIM	Et ₂ PO ₄		1142,0	[TPVI-89]**	0,0	69,9	[TPVI-57]**						
C ₄ MIM	MeSO ₄	250,3	1212,2	[TPVI-81]	206,5	81,4	[TPVI-46]	2352	[TPVI-47]*	3712,1	[TPVI-63]	6514,2	[TPVI-63]
C₄MIM	PF_6	284,2	1367,0	[TPVI-75]	207,9	53,4	[TPVI-49]	1690	[TPVI-53]	3270	[TPVI-55]	4624,1	[TPVI-70]
C ₄ MIM	BF_4	226,0	1202,5	[TPVI-77]	188,0	56	[TPVI-48]	842,8	[TPVI-51]	3370	[TPVI-51]	5800	[TPVI-56]

 Tabelle 7-11:
 Löslichkeit verschiedener Gase in ionischen Flüssigkeiten

Seite 364

lon Flüss	iische iigkeiten	т	= *20 °C .	E / 25 °C / **30 °C bei T = 25 °C / *30 °C / **40 °C			•						
Kation	Anion	М	ρ	Lit.	Vm	CO ₂	Lit.	CH₄	Lit.	со	Lit.	H ₂	Lit.
Kation	Anion	g/mol	kg/m³	-	cm³/mol	bar	-	bar	-	bar	-	bar	-
C ₄ MIM	dca	205,3	1060,5	[TPVI-86]	193,6	60,3	[TPVI-47]*						
C₄MIM	scn					101	[TPVI-47]*						
C ₄ MIM	Tf_2N	419,4	1438,0	[TPVI-75]	291,6	34,3	[TPVI-48]			950	[TPVI-55]	1427	[TPVI-73]**
C ₄ MIM	Tf	288,3	1290,0	[TPVI-85]	223,5	42	[TPVI-52]					4600	[TPVI-56]
C ₄ MIM	Bu_2PO_4		1050	[TPVI-89]**	0,0	49,8	[TPVI-57]**						
C ₆ MIM	Tf_2N	447,4	1371,6	[TPVI-78]	326,2	31,6	[TPVI-49]	354,55	[TPVI-42]	760	[TPVI-55]	1925,5	[TPVI-64]
C ₆ MIM	BF_4	254,1	1144,8	[TPVI-77]	221,9	43,9	[TPVI-68]			2880	[TPVI-55]	5700	[TPVI-56]
C ₆ MIM	PF_6	312,2	1293,2	[TPVI-82]	241,4	51,0	[TPVI-68]						
C ₈ MIM	BF_4	282,1	1103,5	[TPVI-77]	255,7	41,4	[TPVI-47]						
C ₈ MIM	PF_6	340,3	1120,0	[TPVI-76]	303,8	41,9	[TPVI-67]*						
C ₈ MIM	Tf_2N	475,5	1322,0	[TPVI-83]	359,7	28	[TPVI-49]	300	[TPVI-42]	670	[TPVI-55]	2500	[TPVI-56]
Ammoniur	n IL												
N ₍₁₎₄₄₄	Tf_2N					43,5	[TPVI-53]	131	[TPVI-60]*				
N ₍₁₎₈₈₈	Tf_2N	634,2	1082,3	[TPVI-84]	586,0	28,5	[TPVI-59]*					622	[TPVI-53]
N ₍₄₎₁₁₃	Tf_2N	410,2	1348	[TPVI-84]	304,2	63,3	[TPVI-59]*						
N ₍₄₎₁₁₁	Tf_2N	396,3	1391,0	[TPVI-75]	284,9	60,3	[TPVI-59]*					1169	[TPVI-73]**

lonis Flüssig	lonische Flüssigkeiten T = *20 °C / 25 °C / **30 °C				O° (Henry-Koeffizienten für verschiedene Gase bei T = 25 °C / *30 °C / **40 °C							
Kation	Anion	М	ρ	Lit.	Vm	CO ₂	Lit.	CH₄	Lit.	СО	Lit.	H ₂	Lit.
Kation	Anion	g/mol	kg/m³	-	cm³/mol	bar	-	bar	-	bar	-	bar	-
N ₍₆₎₁₁₃	Tf_2N	438,2	1284,6	[TPVI-84]	341,1	52,5	[TPVI-59]*						
N ₍₁₀₎₁₁₃	Tf_2N	494,2	1200,7	[TPVI-84]	411,6	42,7	[TPVI-59]*						
Pyridinium I	L												
Env	EtSO.	388.3	1262.0	[TP\/I_92]	307 7		[TP\/I_72]						
EPy BPv		416.4	1202,0	[TP\/I_02]	287.4	32.8	[TP\/I_50]	300	[TP\/I_50]			3700	[TP\/I_56]
BPv	dca	710,7	1440,7	[11 11 32]	207,4	63.9	[TP\/I-71]	500	[11 11 30]			5700	[11 11 30]
Opv	τf₂N	472.5	1330	[TPVI-92]	355.4	27.9	[TPVI-71]						
C ₁₀ Pv	Tf ₂ N		1000	[]	000,1	27.5	[TPVI-71]						
C ₁₂ Py	Tf ₂ N					27,1	[TPVI-71]						
4-MBPy	_ Tf₂N	430,4	1407,3	[TPVI-91]	305,8					880	[TPVI-56]	2130	[TPVI-53]
4-MBPy	dca									3990	[TPVI-56]		
Phosphoniu	m IL												
P ₍₁₄₎₆₆₆	CI	519,3	882,6	[TPVI-84]	588,4	35,4	[TPVI-58]*						
P ₍₁₄₎₆₆₆	Tf_2N	764,0	1050,1	[TPVI-84]	727,5	33,4	[TPVI-58]*						
P ₍₁₄₎₆₆₆	dca	549,0	920,9	[TPVI-84]	596,2	29,7	[TPVI-58]*						

7.4.1.2 Einflüsse der chemischen Struktur von IL auf die Löslichkeit

Auf Basis der Literaturübersicht und der eigenen experimentellen Untersuchungen können Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur von ionischen Flüssigkeiten und der Löslichkeit verschiedener Gase abgeleitet werden. Abbildung 7-17 bis Abbildung 7-19 dienen der Veranschaulichung dieser Einflüsse auf die Löslichkeit von CO₂ bzw. auf die resultierende Selektivität bei der Absorption von CO₂ aus CH₄. Dabei werden folgende drei strukturelle Merkmale von ionischen Flüssigkeiten unterschieden (vgl. auch Tabelle 7-7 und Tabelle 7-8):

- der Grundkörper des Kations (Abbildung 7-17)
- die Seitenkette(n) am Kation (Abbildung 7-19)
- das verwendete Anion (Abbildung 7-18).

Abbildung 7-17 zeigt den Einfluss des Kationen-Grundkörpers auf die Löslichkeit und auf die Selektivität. Als korrespondierendes Anion findet in *Abbildung 7-17* stets Tf₂N Verwendung. Alle betrachteten ionischen Flüssigkeiten weisen Henry-Koeffizienten von CO₂ im Bereich um 40 bar auf - die (molare) Löslichkeit von CO₂ liegt somit bei allen Kationen(-grundkörpern) näherungsweise auf ähnlichem Niveau. Die Selektivität unterscheidet sich ebenfalls nur unwesentlich und liegt bei 4 von 5 IL im Bereich 12 - 16 mol CO₂ pro mol CH₄ (Genosorb[®] 1753: ca. 14).



Abbildung 7-17: Einfluss des Kationen-Grundkörpers auf den Henry-Koeffizienten von CO₂ und die Selektivität CO₂/CH₄ bei T = 25 °C



Aus Abbildung 7-17 kann abgeleitet werden, dass die Löslichkeit von CO₂ in allen betrachteten IL-Grundkörpern vergleichsweise hoch ist und dass der Grundkörper des Kations nur einen geringen Einfluss auf die Selektivität der Absorption von CO₂ aus CH₄ reichen Gasgemischen hat.

Weiterführend zeigt Abbildung 7-18 den Einfluss der Seitenkette am Kation. Lange Alkylketten am Grundkörper des Kations sind demnach förderlich für die Löslichkeit von CO₂, reduzieren jedoch gleichzeitig die Selektivität bei der Absorption von CO₂ aus CO₂/CH₄-Gemischen.

Der Einfluss des Anions kann nicht eindeutig festgelegt werden (Abbildung 7-19). Der Einfluss des Anions auf die Löslichkeit und die Selektivität wird in der Literatur u. a. auf der Grundlage der Koordinierung zwischen Kation und Anion erklärt. Diese kann vereinfacht als strukturelle Kompatibilität der Ionen interpretiert werden, d. h. die Ionen können sich in Abhängigkeit ihrer Größe und Verzweigtheit unterschiedlich gut aneinander anlagern. Eine schlechtere Koordinierung erhöht die Löslichkeit von Gasen - diese ist jedoch nicht zwangsläufig selektiv – aufgrund des geringen Größenunterschieds werden CO₂ und CH₄ häufig in ähnlichem Maße eingelagert. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass Anionen mit fluorierten Alkylgruppen eine höhere Löslichkeit von CO₂ aufweisen. Der Grund hierfür ist in der starken Polarität der C-F-Bindung zu vermuten, welche eine starke Affinität zum Quadrupolmoment von CO2 aufweist und somit die Löslichkeit von CO2 verbessert.



Abbildung 7-18: Einfluss der Seitenkette auf den Henry-Koeffizienten von CO_2 und die Selektivität CO_2/CH_4 bei T = 25 °C



Abbildung 7-19: Einfluss des Anions auf den Henry-Koeffizienten von CO_2 und die Selektivität CO_2/CH_4 bei T = 25 °C

7.4.1.3 Modelle zur Vorhersage der Löslichkeit

Aufgrund der Vielzahl von Kationen und Anionen und der freien Kombinierbarkeit dieser Ionen existiert eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten (> 10⁴ - 10⁵). Um den experimentellen Aufwand bei der Auswahl geeigneter Vertreter zu reduzieren, ist es vorteilhaft, eine Vorauswahl auf Basis von theoretischen Modellen zu treffen. Zur Vorhersage der Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten existieren viele modellhafte Ansätze. Eine gute Übersicht liefert [TPVI-93]. Als praktikabel für erste Abschätzungen haben sich im Verlaufe dieses Projektes die COSMO-RS-Methode ([TPVI-94], [TPVI-95]) und der Ansatz nach Camper [TPVI-96] erwiesen. Die COSMO-RS Methode basiert auf quantenmechanischen Berechnungsmethoden und bietet den Vorteil, dass keine Stoffdaten bekannt sein müssen. Leider liefert diese Methode nur recht ungenaue Ergebnisse, weshalb an dieser Stelle nicht weiter auf die COSMO-RS Methode eingegangen wird.

Camper, 2005 [TPVI-96]

Camper et al. beschreiben die Löslichkeit auf Basis der Regular Solution Theory mit Hilfe des Hildebrandtschen Löslichkeitsparameters für Lösungsmittel δ_L , welcher als Quadratwurzel der kohäsiven Energiedichte c definiert ist (vgl. Gl. VI-18). Der Hildebrandt'sche Löslichkeitsparameter δ beschreibt integral alle Arten von zwischenmolekularen Wechselwirkungen, z. B. Coulomb'sche Wechselwirkungen, Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals Wechselwirkungen. Zur Berechnung der kohäsiven Energiedichte in Lösungsmitteln, deren Verdampfungsenergie U_{vap} unbekannt ist (wie beispielsweise im Falle von ionischen Flüssigkeiten), sind in der Literatur einige Ansätze zur Abschätzung verfügbar. Diese kann u. a. auf Basis der Oberflächenspannung der Waschflüssigkeit [TPVI-97], der Aktivierungsenergie der Viskosität (z. B. nach Moganty et al. [TPVI-99] oder Kilaru et al. [TPVI-98]) oder der Energiedichte im ausgebildeten Kristallgitter (Camper [TPVI-96]) angenähert werden.

$$\delta_L = c^{0,5} = \sqrt{\frac{U_{vap}}{\widetilde{V}_L}}$$
 VI-18

Die Löslichkeit von Gasen (i) in strukturähnlichen ionischen Flüssigkeit kann anschließend als Henry´scher Koeffizient nach folgender Vorschrift (Gl. VI-19) berechnet werden, sofern die gasspezifischen Koeffizienten a und b bekannt sind.

$$ln(H_i) = ln\left(\frac{p_i}{x_i}\right) = \underbrace{ln(f_i^{0,L})}_{a} + \underbrace{\frac{\widetilde{V}_{IL}\Omega_{IL}^2}{\underbrace{RT}_{b}}}_{b} (\delta_L - \delta_i)^2$$
 VI-19

Camper et al. verwenden die Kapustinskii-Gleichung, um die Verdampfungsenthalpie aus den Ladungszahlen (z_A und z_K) und den Ionenradien (r_A und r_K) des Feststoffes abzuschätzen:



$$U_{vap} = 1202, 5\left(\frac{\omega z_A z_K}{r_A + r_K}\right) \left(1 - \frac{0,345}{r_A + r_K}\right)$$
 VI-20

Die notwendigen Ionenradien können wiederum aus dem molaren Volumen der Flüssigkeit abgeleitet werden, wofür lediglich die molare Masse und die Dichte bekannt sein müssen.

Camper et al. [TPVI-96] bestimmten bereits die Koeffizienten a und b für CO₂ (a = 3,26 und b = $0,84 \cdot 10^{-3}$ MPa⁻¹). Diese weichen nur geringfügig von den durch Auswertung der Literaturdaten ermittelten Koeffizienten für CO₂ ($\delta_{CO2} = 17,85$ MPa^{0,5}) (vgl. Abbildung 7-20) ab.

Die Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter für Methan ($\delta_{CH4} = 14 \text{ MPa}^{0.5}$), CO ($\delta_{CO} = 12,5 \text{ MPa}^{0.5}$) und H₂ ($\delta_{H2} = 5,1 \text{ MPa}^{0.5}$) können Tabellenwerken [TPVI-137] entnommen werden. Die Koeffizienten a und b für CH₄, CO und H₂ wurden im Rahmen dieses Projektes analog zur Bestimmung der Löslichkeit von CO₂ ermittelt und sind Tabelle 7-12 zu entnehmen. Für die Bestimmung der Koeffizienten von CH₄, CO und H₂ stehen (aufgrund der begrenzten Datenlage in der Literatur) im Vergleich zu CO₂ weniger Datenpunkte zur Verfügung.



Abbildung 7-20: Anpassung der Modellparameter nach Camper, 2005 für die Löslichkeit von CO₂, CH₄, CO und H₂ in ionischen Flüssigkeiten (T = 25 °C)

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Auswertung der betrachteten Gase nach dem Camper´schen Modell gibt Tabelle 7-12:

Gas i	δ _i in MPa ^{0,5}	δ _i in N _{Datenpunkte} MPa ^{0,5}		b x 10 ³ in MPa ⁻¹	R²
CO ₂	17,85	37	3,39	0,95	0,76
CH ₄	14	14	5,17	2,1	0,87
СО	12,5	13	5,82	2,1	0,94
H ₂	5,1	16	6,38	1,4	0,81

Tabelle 7-12: Koeffizienten a und b für CO₂, CH₄, CO und H₂ für T = 25 °C

Mit Hilfe des erweiterten Camper`schen Modells kann die Löslichkeit der vier Gase in bisher nicht betrachteten ionischen Flüssigkeiten vorhergesagt werden, sofern deren Dichte bei T = 25 °C und die molare Masse bekannt sind.

Darüber hinaus kann die Selektivität der Waschflüssigkeit, z. B. für die Absorption von CO₂ und CH₄ aus den Quotienten der Löslichkeit der interessierenden Gase als Funktion des molaren Volumens abgeleitet werden (vgl. Abbildung 7-21):



Abbildung 7-21: Vorhersage der Selektivität von CO₂/CH₄ und CO₂/H₂ als Funktion des molaren Volumens der ionischen Flüssigkeit nach dem erweiterten Modell nach Camper et al. [TPVI-96]



Unter der Voraussetzung, dass alle in Abbildung 7-21 betrachteten ionischen Flüssigkeiten aus einfach geladenen Ionen bestehen, korreliert die Selektivität näherungsweise mit der Ladungsdichte in der Waschflüssigkeit.

Tabelle 7-13 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturrecherche zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten. Bezüglich der Löslichkeit von CO₂ ist festzuhalten, dass zwar eine deutliche Steigerung gegenüber Wasser erzielbar ist, die Löslicheit von CO₂ in ionischen Flüssigkeiten jedoch bestenfalls konkurrenzfähig zur Löslichkeit von CO₂ in Selexol bzw. Genosorb[®] 1953 ist.

Entsprechend der bereits dargestellten Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur von IL und deren Stoffeigenschaften (vgl. Kap. 7.4.1.2) können jedoch hohe Selektivitäten erzielt werden, wenn ionische Flüssigkeiten mit kompakten Ionen und geringen molaren Volumina verwendet werden. Auf diese Weise sind im Falle von CO₂/CH₄-Gemischen bis zu 37-fach selektivere CO₂-Aufnahmen bei vergleichbarer Löslichkeit wie z. B. von Genosorb[®] 1753 erzielbar.

Fazit

Aus der Kombination von hoher Löslichkeit von CO₂ (ähnlich Selexol) bei gleichzeitig selektiver CO₂-Aufnahme (ähnlich oder besser als bei Wasser) sind für die Aufbereitung von Biogas energetische Vorteile im Vergleich zum Stand der Technik der Biogasaufbereitung zu erwarten.

Bezüglich der Abtrennung von CO_2 aus Wasserstoff mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten sind keine Vorteile zu erwarten, da die Löslichkeit von CO_2 in ionischen Flüssigkeiten nicht wesentlich höher als in Selexol oder Genosorb[®] 1753 ausfällt. Darüber hinaus ist keine wesentliche Steigerung der Selektivität zu erwarten (vgl. Tabelle 7-13). Die durchschnittliche Selektivität CO_2/H_2 im Falle von ionischen Flüssigkeiten liegt bei ca. 80 mol CO_2 pro mol H_2 – im Vergleich dazu nimmt Selexol noch 77 mol CO_2 pro mol gelöstem Wasserstoff auf.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Tabelle 7-13:Löslichkeit von CO2, CH4, CO, H2 und Selektivität CO2/CH4 und
CO2/H2 bei T = 25 °C und Vergleich mit Selexol bzw.
Genosorb[®] 1753

Löslichkeit H _i in bar / Selektivität S _{ij} = H _j /H _i	Ionische Flüssigkeiten (min), (Ø), (max)	Wasser [TPVI-35], [TPVI-36]	Selexol [TPVI-7], [TPVI-6] / Genosorb [®] 1753 [TPVI-100], [TPVI-101], [TPVI-1]
H _{CO2,L}	27 (53) 132	1665	25,1 / 34,3
H _{CH4,L}	131 (1624) 4559	41619	381,6 / 480,5
H _{CO,L}	670 (2533) 6670	58829	887 / -
H _{H2,L}	622 (4463) 8205	71899	1908 / -
S _{CO2/CH4}	3 (22) 37	25	15 / 14
S _{CO2/H2}	22 (80) 109	43	77 / -
S _{CO2/CO}	23 (53) 84	35	36 / -

Die Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid mit ionischen Flüssigkeiten könnte mit höherer Selektivität (CO₂/CO) durchgeführt werden. Im Rahmen dieses Projektes wird jedoch primär die Erzeugung von SNG und H₂ betrachtet (vgl. Kap. 7.2.1).

7.4.1.4 Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit

Neben der Auswertung von Literaturdaten wurden im Projekt auch experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt (Durchführung: vgl. Kap. 7.3.1). In Abbildung 7-22 sind exemplarisch die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche von Kohlenstoffdioxid und Methan in 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Trifluoromethansulfonat ([EMIM][Tf]) dargestellt.

$$\boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{H}_{i,IL} \cdot \boldsymbol{x}_i \qquad \qquad \forall l-21$$

Aus der Auftragung des Partialdrucks p_i über dem Stoffmengenanteil x_i der gelösten Komponente i resultiert der Henry-Koeffizient H_{i,IL} als Steigung der dargestellten Ausgleichsgeraden als Funktion der Temperatur (vgl. Gl. VI-20). Der Henry-Koeffizient für CO₂ in [EMIM][Tf] H_{CO2,[EMIM][Tf]} liegt bei 56 bar (bei T = 25 °C). Im Vergleich dazu liegt der Henrykoeffizient von Wasser H_{CO2,H2O} bei 1660 bar

(T = 25 °C) [TPVI-35]. Die molare Löslichkeit ist somit in [EMIM][Tf] um einen Faktor 30 höher als in Wasser.



Abbildung 7-22: Löslichkeit von CO₂ und CH₄ in [EMIM][Tf]

Abbildung 7-22 ist ebenfalls zu entnehmen, dass die Löslichkeit von CO_2 in [EMIM][Tf] höher ist als die Löslichkeit von CH_4 . Aus den Ergebnissen lässt sich die Selektivität als Quotient der gelösten Stoffmenge von CO_2 (i) und CH_4 (j) ableiten (vgl. Gl. VI-22). Bei T = 25 °C resultiert beispielsweise eine um ca. 27-fach höhere Beladung von CO_2 als von CH_4 (für $p_{CO2} = p_{CH4}$, vgl. auch Abbildung 7-23).

$$S_{i,j} = \frac{x_i}{x_j} = \frac{H_j}{H_i} \qquad \qquad \forall I-22$$

Außerdem wird ersichtlich, dass die Löslichkeit beider Gase mit steigender Temperatur abnimmt. Aus Abbildung 7-23 (r) ist zu entnehmen, dass nicht nur die Löslichkeit beider Gase, sondern auch die Selektivität mit steigender Temperatur sinkt, da die Löslichkeit von CO₂ stärker abnimmt als die Löslichkeit von CH₄.





Abbildung 7-23: Henrykoeffizienten und Selektivität für CO₂ und CH₄ in [EMIM][Tf] als Funktion der Temperatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Löslichkeiten zu verschiedenen Gasen in ionischen Flüssigkeiten experimentell bestimmt. Tabelle 7-14 gibt eine Übersicht.

lonische Flüssigkeit	H(CO₂) in bar	H(CH₄) in bar	H(H ₂) in bar	H(CO) in bar
[EMIM][MeSO ₄]	98		-	-
[EMIM][EtSO ₄]	111		-	-
[EMIM][Tf]	55	1560	-	-
[N ₁₁₁₄][Tf ₂ N]	45	-	2160	460
[PMPip][Tf ₂ N]	43	-	3600	1600

Tabelle 7-14: Löslichkeit weiterer Gase in IL bei T = 25 °C

Neben der Löslichkeit der Biogas-Hauptkomponenten CO₂ und CH₄ ist von besonderem Interesse ob mit [EMIM][Tf] eine Kombination der CO₂-Abscheidung mit der Entschwefelung und der Trocknung des Gases realisiert werden kann. Daher sind nachfolgend (*Abbildung 7-24*) die Ergebnisse der Untersuchungen zur Löslichkeit von H₂S und H₂O in [EMIM][Tf] dargestellt.



Abbildung 7-24: Löslichkeit von H_2S und H_2O im Vergleich zu CO_2 und CH_4 in [EMIM][Tf]

Ähnlich wie bei Wasser und Genosorb[®] 1753 weist H₂S (aufgrund der größeren Polarität im Molekül) eine höhere Löslichkeit als CO₂ auf. Im Falle von [EMIM][Tf] wird (bei $p_i = 1$ bar) ca. 4,5 mal mehr H₂S absorbiert. [EMIM][Tf] könnte somit auch zur kombinierten H₂S-Entfernung eingesetzt werden.

Darüber hinaus sind in (Abbildung 7-24) die Ergebnisse zur Gastrocknung mit [EMIM][Tf] dargestellt. Diese Versuche haben gezeigt, dass sich [EMIM][Tf] bzgl. der Eignung zur Gastrocknung ähnlich wie Triethylenglykol, eine gängige Waschflüssigkeit die häufig zur Gastrocknung eingesetzt wird, verhält. Entsprechend ist auch eine Integration der Biogastrocknung denkbar.

7.4.2 Hydrodynamik viskoser Medien in Füllkörperkolonnen

Die durchgeführten Untersuchungen zur Hydrodynamik dienen zwei Zielen:

a) der Validierung des experimentellen Aufbaus auf der Grundlage der Untersuchungen mit Wasser als Waschflüssigkeit.

Das Stoffpaar Wasser/Luft wird in der Literatur bei Weitem am häufigsten im Rahmen von experimentellen Untersuchungen verwendet und eignet sich daher am besten um ungewollte apparative Effekte auszuschließen. b) der Prüfung der Eignung bestehender Korrelationen zur Beschreibung der in Kap. 7.3.3.1 genannten Größen im Zusammenhang mit den Stoffeigenschaften der in diesem Projekt eingesetzten Waschflüssigkeiten Genosorb[®] 1753 und (vor allem) der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf].

7.4.2.1 Trockener Druckverlust Δptr

Zur Prüfung, ob sich der experimentelle Aufbau für Untersuchungen zum Druckverlust von berieselten Schüttungen eignet, wurde zunächst der trockene Druckverlust Δp_{tr} des Systems als Funktion der Gasbelastung ermittelt.

In Abbildung 7-25 sind die Druckverluste der größten (Ø: 10 mm) und der kleinsten verwendeten metallenen Raschig-Ringe (Ø: 6 mm) dargestellt. Es zeigt sich, dass die experimentellen Ergebnisse mit Hilfe bestehender Korrelationen zum trockenen Druckverlust, hier exemplarisch von Mersmann und Stichlmair ([TPVI-102], [TPVI-104], [TPVI-105], [TPVI-106]) gut wiedergegeben werden können. Somit ist gesichert, dass die Strömungswiderstände der in der Versuchsanlage eingebauten Armaturen usw. gegenüber dem Druckverlust der Füllkörperschüttung vernachlässigbar sind und dass für die jeweils eingesetzten Füllkörperschüttungen charakteristische Ergebnisse erzeugt werden können.



Abbildung 7-25: Spezifischer Druckverlust $\Delta p_{tr}/H$ der unberieselten Schüttung im Vergleich mit den Korrelationen von Mersmann und Stichlmair

7.4.2.2 Dynamischer Hold-up h_{L,dyn}

Die Messreihen zum dynamischen Hold-up $h_{L,dyn}$ werden jeweils bei konstanten Flüssigkeitsbelastungen u_L unter Variation der Gasbelastung durchgeführt. Daraus resultieren die in Abbildung 7-26 dargestellten charakteristischen Kurvenverläufe:



Abbildung 7-26: Dynamischer Hold-up h_{L,dyn} als Funktion von F_G; Waschflüssigkeit: Wasser; Füllkörper: Raschig-Ringe (m): Ø 10 mm; Schütthöhe 670 mm

Zu erkennen sind die typischen Betriebsbereiche von Packungskolonnen: Der Hold-up unterhalb der Staugrenze: h_{L,dyn,0} ist unabhängig von der Gasbelastung. Oberhalb der Staugrenze steigt der Hold-up h_{L,dyn} mit zunehmender Gasbelastung an. Das Erreichen des Flutpunktes ist durch einen kontinuierlichen Anstieg des Hold-up (ohne eine weitere Erhöhung der Gasbelastung) charakterisiert:

$$\left(\frac{dh_{L,dyn}}{dF_G}\right)_{Fl} \to \infty$$
 VI-23

Ein weiterer Betrieb der Kolonne ist dann nicht mehr möglich. Die Stau- und Flutgrenzen für jede Messreihe (u_L = konstant) sind mit steigender Flüssigkeitsbelastung u_L zu niedrigeren Gasbelastungen verschoben, da der Hold-up mit steigender Flüssigkeitsbelastung zunimmt. Die Flutgrenze ist aufgrund des schnellen Anstiegs des Hold-up h_L und der Empfindlichkeit des Systems auf Änderungen der Gasbelastung (aufgrund des geringen Durchmessers der verwendeten Kolonne) nur ungenau zu detektieren. Die höchsten gemessenen Hold-up-Werte einer jeden
Flüssigkeitsbelastung u_L entsprechen nicht zwangsläufig der Flutgrenze, repräsentieren jedoch die höchsten messbaren Gasbelastungen vor dem Fluten der Kolonne.

Der Vergleich des experimentell ermittelten Hold-up $h_{L,dyn,0}$ (unterhalb der Staugrenze) mit den Vorhersagen ausgewählter Korrelationen (vgl. Tabelle 7-15) zeigt, dass der Hold-up $h_{L,dyn,0}$ in drei von vier Fällen (a, b und c) bei hohen Flüssigkeitsbelastungen unterschätzt wird (Abbildung 7-27).

Einzig die Korrelation nach Engel [TPVI-107] liefert treffende Vorhersagen für h_{L,dyn,0} für alle drei untersuchten Stoff- und Füllkörpersysteme. Auf dieser Grundlage kann jedoch den Korrelationen aus a, b und c eine generelle Eignung nicht abgesprochen werden, da jeweils die Anwendungsgrenzen hinsichtlich der spezifischen geometrischen Packungsoberfläche a verletzt sind. Dies ist den Dimensionen der Laborfüllkörperkolonne und der daran geknüpften Verwendung der kleinen Füllkörper geschuldet.

Tatsächlich unterscheidet sich die Gewichtung der Viskosität in den vier betrachteten Fällen kaum (0,19 - 0,33). Alle Korrelationen prognostizieren eine Zunahme des Hold-up $h_{L,dyn,0}$ mit steigender Viskosität der Waschflüssigkeit was sich mit den experimentellen Beobachtungen deckt, Engel [TPVI-107] und Mackowiak ([TPVI-108], [TPVI-109]) (für Re < 2) geben dabei die stärksten Gewichtungen an.

Unterschiede bestehen jedoch auch bzgl. des Einflusses der Packungsoberfläche. Engel gibt der spezifischen Füllkörperoberfläche a im Vergleich der Korrelationen den stärksten Einfluss (0,91). Dies könnte auch Grund für die gute Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse sein (vgl. auch Abbildung 7-28).



Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

[**ě**]

Abbildung 7-27: Paritätsdiagramme für $h_{L,dyn,0,exp}$ vs. $h_{L,dyn,0,calc}$ für Wasser (•), Genosorb[®] 1753 (•) und [EMIM][Tf] (•); Raschig-Ringe (m), Ø: $6(\bullet), 8(\bullet), 10(\bullet)$ mm



Abbildung 7-28: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für h_{L,dyn,0} mit der Korrelation nach Engel [TPVI-107] für Wasser (•), Genosorb[®] 1753 (•) und [EMIM][Tf] (•); Füllkörper: Raschig-Ringe (m), Ø: 10 mm; Schütthöhe: ca. 420 mm

Als Fazit konnte auf der Grundlage der durchgeführten Experimente mit der Korrelation von Engel [TPVI-107] eine Auslegungsvorschrift identifiziert werden, welche sowohl im vorliegenden experimentellen Aufbau (vgl. Abbildung 7-28), als auch im technischen Maßstab Gültigkeit besitzt und somit sowohl als Grundlage für die weiterführenden Untersuchungen dienen, als auch in die Modellierung des Gasaufbereitungsprozesses einfließen kann.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Tabelle 7-15:Vier ausgewählte Korrelationen zur Vorhersage des Hold-up hL,dyn,0
und Gewichtung der stoff- und betriebsparameterspezifischen
Einflüsse

Autor und Korrelation für h _{L,dyn,0}	uL	σ_L	η∟	ρ _L	а	3	C ₁
a) Mersmann, Bornhütter (1993) [TPVI-110],	gültig	für η _ι	_ < 27	' mPa	i.s, a:	n. a.	
$h_{L,dyn,0} = C_1 \cdot \left[\left(\frac{\upsilon_L}{g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{u_L \cdot a}{6 \cdot \varepsilon^2} \right]^{0.57}$	0,57	-	0,19	- 0,19	0,57	- 1,14	4,34
b) Mackowiak (2011), Re _L < 2 (für IL) [TPVI-108], [TPVI-109], gültig für η_L < 92 mPa's, a < 215 m ⁻¹							
$h_{L,dyn,0} = C_1 \cdot \left(\frac{3}{g}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot a^{2/3} \cdot (u_L \cdot v_L)^{1/3}$	0,33	-	0,33	- 0,33	0,66	-	0,75
c) Billet & Schultes (1999), Re _L < 5 (für IL) [T a < 545 m ⁻¹	c) Billet & Schultes (1999), Re _L < 5 (für IL) [TPVI-111], gültig für v _L < 142 mm ^{2·s⁻¹} , a < 545 m ⁻¹						
$h_{L,dyn,0} = \left(C_1 \frac{1}{g} \frac{\eta_L}{\rho_L} u_L a^2\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(C_h \left(\frac{u_L \rho_L}{a \eta_L}\right)^{0.15} \left(\frac{u_L^2 a}{g}\right)^{0,1}\right)^{\frac{2}{3}}$	0,56	-	0,23	- 0,23	0,63	-	12
d) Engel (1999) [TPVI-107], gültig für η_L < 230 mPa s, a < 1330 m ⁻¹							
$h_{L,dyn,0} = C_1 \cdot \left(\frac{u_L \cdot a^{0.5}}{g^{\frac{1}{2}}}\right)^{0.66} \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot a^{2/3}}{\rho_L \cdot g^{\frac{1}{2}}}\right)^{0.25} \cdot \left(\frac{\sigma_L \cdot a^2}{\rho_L \cdot g}\right)^{0.1}$	0,66	0,1	0,25	- 0,35	0,91	-	3,6

7.4.2.3 Berieselter Druckverlust

Korrelationen für den Druckverlust von Füllkörperschüttungen im turbulenten Strömungsbereich basieren i. d. R. auf Modifikationen der Ergun-Gleichung, welche für die Durchströmung von Partikelschüttungen verwendet wird. Die Füllkörperpackung wird dabei als Zufallsschüttung von Partikeln, Röhren oder Stäben mit äquivalenter Porosität ε und spezifischer Oberfläche a wie die tatsächliche Füll-



körperschüttung modelliert. Darüber hinaus fließt ein empirisch ermittelter packungsspezifischer Widerstandsbeiwert ζ in die Berechnung ein. Für den Druckverlust von berieselten Packungen wird angenommen, dass die Porosität im trockenen Zustand um den Hold-up im berieselten Zustand vermindert wird ($\epsilon_L = \epsilon - h_L$). Dies führt zu einer Zunahme der effektiven Gasgeschwindigkeit, was zu einer Erhöhung des Druckverlustes führt.

Abbildung 7-29 zeigt die Ergebnisse zum spezifischen berieselten Druckverlust $\Delta p/H$ für das System Wasser/Luft als Funktion des Gasbelastungsfaktors F_G. Verglichen werden die drei verschiedenen Größen von Raschig-Ringen (Ø 6, 8 und 10 mm) sowie je zwei Schütthöhen bei konstanter Flüssigkeitsbelastung $(u_L = 24 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ mit den Vorhersagen zum Druckverlust nach der Korrelation von Engel [TPVI-107].



Abbildung 7-29: Spezifischer berieselter Druckverlust ∆p/H für u_L = 24 m³m⁻²h⁻¹ als Funktion der Gasbelastung im Vergleich mit der Korrelation von Engel [TPVI-107] für Wasser; Füllkörper: Raschig-Ringe (metall) Ø 6, 8 und 10 mm und verschiedene Schütthöhen (420 – 810 mm)

Die Korrelation von Engel gibt die Messdaten für das System Wasser gut wieder, die Variation der Schütthöhe zeigt nur geringen Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse.



Auf Basis einer passenden Relation zwischen, z. B. der Reynolds-Zahl für die Gasphase (Re_G) und dem packungsspezifischen Widerstandsbeiwert ζ (z. B. aus Messungen zum trockenen Druckverlust) kann auch der Druckverlust im berieselten Zustand zufriedenstellend wiedergegeben werden, sofern eine geeignete Korrelation zur Beschreibung des Hold-up h_L verwendet wird. Abbildung 7-30 zeigt eine Paritätsauftragung für die drei untersuchten Systeme unter Verwendung von h_{L,dyn,0} nach Engel, dessen Korrelation sich (wie bereits gezeigt) zur Vorhersage des Hold-up h_{L,dyn,0} eignet. Aus Abbildung 7-30 wird ersichtlich, dass der Druckverlust, sowohl für Wasser, für Genosorb[®] 1753 als auch für die ionische Flüssigkeit [EMIM][Tf], im berieselten System gut wiedergegeben werden kann.



Abbildung 7-30: Paritätsdiagramm für Δp/H mit h_{L,dyn,0} nach Engel für Wasser (●), Genosorb[®] 1753 (●) und [EMIM][Tf] (●); Füllkörper: Raschig-Ringe, Ø: 10 mm

7.4.3 Stoffübergang von CO₂

Wie bereits bei den Untersuchungen zum Hold-up h_{L} und Druckverlust Δp wurden auch die Experimente zum Stoffübergang von CO₂ zunächst mit Wasser durchgeführt. *Abbildung 7-31* zeigt Ergebnisse für $k_{L}a_{e}$ mit Wasser und metallenen Ra-



schig-Ringen mit Ø 10 mm. Zum Vergleich sind experimentelle Daten von Onda et al. [TPVI-112], ebenfalls mit metallenen Raschig-Ringe mit Ø 10 mm eingefügt. Diese sind nahezu deckungsgleich mit den eigenen Messungen.



Abbildung 7-31: Stofftransport im System CO₂/Wasser mit Raschig-Ringen

Abbildung 7-31 enthält neben experimentellen Ergebnissen auch Vorhersagen für $k_{L}a_{e}$ nach Billet & Schultes [TPVI-111] und Mackowiak [TPVI-109] (vgl. *Tabelle 7-16*). Für Billet & Schultes ist die packungsspezifische Füllkörperkonstante C_L (vgl. Tabelle 7-16) für die verwendeten Füllkörper nicht verfügbar, daher wurde diese in Anlehnung an die experimentellen Daten aus Abbildung 7-31 für metallene Raschig-Ringe Ø 10 mm zu 1,1 angepasst damit Vergleiche mit anderen Stoffsystemen möglich sind.

Ähnlich wie z. T. beim Hold-up h_{L} tritt auch bei der Vorhersage von $k_{L}a_{e}$ das Problem auf, dass die spezifische Oberfläche der verwendeten Füllkörper (aufgrund des kleinen Kolonnendurchmessers) außerhalb des Gültigkeitsbereichs gängiger Korrelationen liegt.

$\widetilde{\mathbb{Z}/\mathbb{Z}}$ Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Tabelle 7-16:Übersicht über zwei ausgewählte Korrelationen zur Vorhersage des
volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten k_L ae

Autor und Korrelation für k _L `a _e	uL	DL	η _L	ρ∟	σ_L	а	3
a) Mackowiak (2011), Re _L < 2 (für IL) (Gültigkeitsbereich für Re < 2: k. a.) [TPVI-							
109]							
$k_L \cdot a_e =$	0,6	0.5	0.17	0.67	-0.5	0.58	-
$\frac{3.842 \cdot D_L^{0.5}}{(1-\varphi_P)^{\frac{1}{3}} d_h^{\frac{1}{4}} \left(\frac{3}{g}\right)^{\frac{1}{6}} a^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{6}}} u_L^{\frac{1}{3}} \cdot 6.49 a^{\frac{2}{3}} \frac{\Delta \rho^{0.5} g^{1/6} v^{\frac{1}{3}}}{\sigma_L^{0.5}} u_L^{\frac{1}{3}}$	7	0,0	0,11	0,01	0,0	0,00	0,25
b) Billet & Schultes (1999), $Re_L < 5$ (für IL)) (gül	tig fü	r v <	1,66	mm².	s⁻¹) [⊺	ΓΡVΙ-
111]							
$k_L \cdot a_e =$	0.6				_		
$C_L 12^{\frac{1}{6}} \overline{u}_L^{0.5} \left(\frac{D_L}{d_h}\right)^{0.5} \cdot$	2	0,5	0,09	0,67	0,75	0,18	0
$1.5(ad_h)^{-0.5} \left(\frac{u_L d_h}{v_L}\right)^{-0.2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L}\right)^{0.75} \left(\frac{u_L^2}{gd_h}\right)^{-0.45}$							

Die Korrelation nach Mackowiak erfordert für Packungen mit geschlossener Wandung keine füllkörperspezifische Konstante, überschätzt k_La_e von Wasser jedoch für metallene Raschig-Ringe mit Ø 10 mm, vor allem im Bereich höherer Flüssigkeitsbelastungen.

Abbildung 7-32 veranschaulicht jedoch, dass die Vorhersagen beider Korrelationen für Füllkörper mit größerer Nennweite belastbarer sind. Hier liegen die spezifischen Oberflächen a der Füllkörper jedoch auch innerhalb der Gültigkeitsbereiche der jeweiligen Korrelationen.



Abbildung 7-32: Vergleich von experimentellen Daten nach ([TPVI-109]) mit $k_{L}a_e$ für CO₂/Wasser nach Billet & Schultes und Mackowiak für a < 260 m⁻¹

In der Literatur sind zum Stoffübergang mit viskosen Absorptionsmedien nur sehr wenige Arbeiten zu finden ([TPVI-113], [TPVI-114], [TPVI-115]). Eine Ausnahme bildet Mangers et al. [TPVI-115], der Untersuchungen zum Stoffübergang von CO₂ in Wasser/Glycerin-Mischungen mit Raschig-Ringen durchgeführt und dabei die Viskosität der Waschflüssigkeit im Bereich $\eta_L < 26$ mPa⁻s variiert hat.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 7-33: Einfluss der Viskosität auf den Stoffübergang nach Mangers et al. [TPVI-115] im Vergleich mit Billet & Schultes (I) und Mackowiak (r)

Mangers et al. zeigen anhand ihrer experimentellen Daten, dass eine Zunahme der Viskosität η_L der Waschflüssigkeit eine Reduktion von $k_L a_e$ bewirkt. Billet & Schultes (vgl. Abbildung 7-33, I) bilden diesen Trend zwar ab, die Gewichtung der Viskosität scheint jedoch zu gering.

Die Vorhersage von $k_L a_e$ nach Mackowiak zeigt hingegen keinen eindeutigen Trend. Hier scheinen die übrigen Stoffeigenschaften (ρ_L , σ_L , $D_{i,L}$) den Einfluss der Viskosität zu überdecken. Tabelle 7-17 zeigt die Entwicklung der Stoffeigenschaften der von Mangers verwendeten Wasser/Glyzerin-Mischungen:

ω _{Glyzerin}	DL	η _L	ρι	σ_L
Ma%	10 ¹⁰ m²/s	mPa ⁻ s	kg/m³	N/m
37	7,1	2,9	1090	71
52	5	5,5	1130	69,5
63	3,2	10,8	1160	68,3

Tabelle 7-17: Stoffeigenschaften von Wasser/Glyzerin nach Mangers [TPVI-115]

In Abbildung 7-35 sind die Ergebnisse zum Stoffübergang von CO₂ mit der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] für T = 20 °C (η_L = 50 mPa·s), 40 °C (η_L = 25 mPa·s) und 60 °C (η_L = 15 mPa·s), jeweils für metallene Raschig-Ringe (Ø 10 mm) dargestellt. Der Vergleich mit den beiden betrachteten Korrelationen (Billet & Schultes: $C_L = 1,1$) zeigt, dass analog zu den Daten von Mangers keine der beiden Korrelationen $k_L a_e$ für die ionische Flüssigkeit korrekt vorhersagt.



Abbildung 7-34: Vergleich der experimentellen Daten zu [EMIM][Tf] mit den Vorhersagen von $k_{L}a_{e}$ nach Billet & Schultes und Mackowiak

Abschließend ist in Abbildung 7-35 ein Paritätsdiagramm für die Korrelation nach Billet & Schultes dargestellt. Diese beschreibt Systeme mit geringer Viskosität



(hier: Wasser und Methanol) mit akzeptabler Güte. Die Abweichung von $k_{L}a_{e}$ nimmt im Falle von Billet & Schultes mit der Viskosität der betrachteten "viskosen Waschflüssigkeiten" (Genosorb[®] 1753 < Wasser/Gylzerin-Mischungen < [EMIM][Tf]) zu. Die Korrelation von Mackowiak (hier nicht dargestellt) zeigt größere Abweichungen. Zusätzlich ist bzgl. der Viskosität kein eindeutiger Trend mehr zu erkennen.



Abbildung 7-35: Paritätsdiagramm für Billet & Schultes für verschiedene Stoffsysteme und Füllkörper (RR: Raschig-Ring; PR: Pall-Ring; HF: HiFlow-Ring)

7.4.3.1 Anpassung der Korrelation von Billet & Schultes zur Beschreibung des Stoffübergangs von CO₂ in viskosen Medien

Um dennoch die Potenziale von ionischen Flüssigkeiten für die Gasaufbereitung bewerten zu können, wurde die Korrelation von Billet & Schultes im Rahmen dieser Arbeit modifiziert.

Die Korrelation von Billet & Schultes basiert auf der Penetrationstheorie, die effektive Austauschoberfläche a_e wird auf Basis einer Dimensionsanalyse über die drei dimensionslosen Kennzahlen Reynolds, Weber und Froude empirisch beschrie-



ben. Die entsprechenden Gleichungen nach Billet & Schultes für den flüssigseitigen Stofftransport lauten:

$$k_L \cdot a_e = C_L \cdot 12^{1/6} \cdot \overline{u}_L^{0,5} \cdot \left(\frac{D_{i,k}}{d_h}\right)^{0,5} \cdot a_p \cdot \left(\frac{a_e}{a_p}\right) \qquad \qquad \forall l-24$$

 \bar{u}_L beschreibt die effektive Flüssigkeitsgeschwindigkeit und berechnet sich nach GI. VI-26 aus dem Quotienten der Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigkeit u_L und dem Holdup h_L, welcher sich (wie in Kap. 7.4.2.2 gezeigt) für IL am besten auf Basis der Korrelation von Engel vorhersagen lässt:

$$\overline{u}_L = \frac{u_L}{h_L}$$
 VI-26

Die Modifikation der Billet & Schultes'schen Korrelation umfasst das Einsetzen des Hold-up nach Engel in Gl. VI-24, die Ermittlung neuer Exponenten für die dimensionslosen Kennzahlen A, B und C (aus Gl. VI-25) zur Beschreibung der effektiven Oberfläche sowie die Anpassung der füllkörperspezifischen Konstante C_L (Gl. VI-24) an einen, um viskose Medien erweiterten Satz experimenteller Daten.

Um einen möglichst großen Anwendungsbereich darstellen zu können, basiert die Anpassung der Korrelation (neben den eigenen experimentellen Daten) auch auf den bereits dargestellten Daten zu verschiedenen Stoff- und Füllkörpersystemen weiterer Autoren (vgl. Abbildung 7-35). Eine Übersicht über die Variationsbreite der zu Grunde liegenden Daten im Vergleich mit der ursprünglich von Billet & Schultes verwendeten Datenbasis gibt Tabelle 7-18:



Korrolation	а	3	DL	η _L	ρι	σ_{L}
Korrelation	m ⁻¹	-	10 ¹⁰ m²/s	mPaˈs	kg/m³	N/m
Billet & Schultes, original (Re < 5)	55 - 712	0,4 - 0,98	3 [.] 10 ⁻¹⁰ - 6,5 [.] 10 ⁻⁹	v < 1,66 mm² [.] s ⁻¹	361 - 1237	0,7 - 74
B&S, modifiziert inkl. h _∟ nach Engel	95 - 900	0,63 – 0,94	3 [.] 10 ⁻¹⁰ - 4 [.] 10 ⁻⁹	1 - 50	800 - 1380	33 - 74

Tabelle 7-18: Variationsbreite der berücksichtigten Stoff- und Füllkörpersysteme

In *Abbildung* 7-36 werden die experimentellen Daten zum volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten k_La_e mit den Vorhersagen der modifizierten Fassung der Billet & Schultes schen Korrelation verglichen. Abbildung 7-36 lässt auf eine gute Darstellung von k_La_e schließen. Während bei den k_La_e Werten für Wasser lediglich geringe Unterschiede zwischen der Original- und der modifizierten Fassung bestehen, beschreibt die neue Version den Stofftransport, vor allem im Falle viskosen Waschflüssigkeiten weitaus besser. In Abbildung 7-36 sind alle verwendeten Literatur- und Messdaten in einem Paritätsdiagramm dargestellt. Hierbei liegen ca. 80 % der rund 100 Datenpunkte in einem Paritätsintervall von \pm 10 %.



Abbildung 7-36: Vergleich der verwendeten Datenbasis mit den Vorhersagen der modifizierten Billet & Schultes schen Korrelation



Erfreulicherweise lässt sich auf Basis der modifizierten Korrelation auch $k_L a_e$ für die ionische Flüssigkeit vorhersagen. Abbildung 7-37 zeigt den Vergleich zwischen Experiment und der Vorhersage von $k_L a_e$ für [EMIM][Tf] für drei verschiedene Temperaturen (T = 20 °C, 40 °C und 60 °C):

Tabelle 7-19 zeigt einen Überblick über die Exponenten A, B und C der dimensionslosen Kennzahlen (vgl. Gl. VI-25) der modifizierten im Vergleich zur ursprünglichen Korrelation nach Billet und Schultes:



 Abbildung 7-37: Vergleich von k_La_e der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] mit der Vorhersage der modifizierten Fassung der Korrelation nach Billet & Schultes

	A (Re)	B (We)	C (Fr)
Billet & Schultes, original	-0,2	0,75	-0,45
Billet & Schultes, modifiziert	0,045	0,55	-0,28

Der füllkörperspezifische Vorfaktor C_L wurde bei der Anpassung der Korrelation für die betreffenden Füllkörperarten neu bestimmt. Eine Übertragbarkeit der von Billet und Schultes ermittelten Vorfaktoren auf die modifizierte Korrelation ist entsprechend nicht mehr gegeben. Da C_L eine stoffsystemunabhängige Konstante ist, basiert die Anpassung der Exponenten A, B, C im Wesentlichen auf den experimentellen Ergebnissen zu Raschig-Ringen aus Metall und Glas mit Ø 10 mm. Eine Auswahl verschiedener C_L -Werte für unterschiedliche Füllkörperarten nach Billet und Schultes, original wie modifiziert, ist in Tabelle 7-20 gezeigt:

Tabelle 7-20:Vergleich von C_L der Originalfassung von Billet & Schultes und der
modifizierten Korrelation

Füllkörper	C _∟ (original)	C _L (modifiziert)	Verwendete Stoffsysteme
Raschig-Ringe (M/G), Ø 10 mm	1,1*	0,7	Wasser, Genosorb [®] 1753, [EMIM[Tf], Wasser+Glyzerin
Raschig-Ring (K), Ø 15 mm	k. A.	1,01	Wasser, Methanol
Raschig-Ring (K), Ø 25 mm	1,361	1,12	Methanol
Raschig-Ring (K), Ø 50 mm	1,42	0,65	Wasser
Pall-Ring (M), Ø 25 mm	1,44	0,89	Wasser
HiFlow-Ring (K), Ø 20 mm	1,774	1,12	Wasser

Die Einflüsse der Stoffeigenschaften und Betriebsparameter auf den volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L \cdot a_e$ sind in

Tabelle 7-21 in Form von Gewichtungen für die drei betrachteten Korrelationen aufgeführt:

Korrelation	а	3	DL	η _L	ρι	σ_{L}	uL
Billet & Schultes, original (für Re < 5)	0,18	0	0,5	0,09	0,67	-0,75	0,62
Mackowiak (für Re < 2)	0,58	-0,25	0,5	0,17	0,67	-0,5	0,67
Billet &Schultes, modifiziert	0,17	-0,12	0,5	-0,17	0,77	-0,6	0,75

Tabelle 7-21:Vergleich der Gewichtungen der stoff-, füllkörper- und
betriebsparameterspezifischen Einflüsse auf k_{L} ae

Die deutlichste Änderung ergibt sich erwartungsgemäß beim Einfluss der Viskosität. Während in der Originalfassung eine Steigerung der Viskosität zu einer Beschleunigung des Stofftransportes führt, wird die Viskosität in der modifizierten Variante mit einem negativen Exponenten bewertet. Der Stofftransport wird demnach mit steigender Viskosität gehemmt, was den Beobachtungen bei den experimentellen Untersuchungen entspricht. Die Datenbasis für die Anpassung der modifizierten Variante weist hinsichtlich der Variation der Viskosität eine deutlich größere Bandbreite auf (vgl. Tabelle 7-18). Des Weiteren wird der Einfluss der Oberflächenspannung in der modifizierten Version schwächer gewichtet als in der ursprünglichen Korrelation nach Billet und Schultes. Demnach führen hohe Oberflächenspannungen von Waschflüssigkeiten zwar noch immer zu einer Hemmung des Stofftransportes, die negativen Auswirkungen (durch die geringere Benetzung der Füllkörperoberfläche) sind jedoch schwächer gewichtet. Der Einfluss der Oberflächenspannung liegt in der modifizierten Fassung zwischen Billet & Schultes und Mackowiak. Geringe Änderungen erfahren hingegen die Einflüsse der Flüssigkeitsbelastung sowie der Dichte und der Porosität.

Da im Rahmen der Modifikation der Billet und Schultes'schen Korrelation die Exponenten der dimensionslosen Kennzahlen zur Berechnung der effektiven Oberfläche geändert wurden, muss geprüft werden, ob die modifizierte Korrelation weiterhin realistische Werte für die effektive Oberfläche vorhersagt.

Zur experimentellen Bestimmung der effektiven Oberfläche von wässrigen Waschflüssigkeiten können chemisch gepufferte Ab- oder Desorptionsexperimente von CO₂, z. B. mit wässrigen NaOH-haltigen Lösungen durchgeführt werden. Auch Versuche zur Verdampfung der Waschflüssigkeit sind denkbar, jedoch vergleichsweise ungenau.

Im diesem Projekt konnten aus zeitlichen Gründen keine derartigen Versuche mehr durchgeführt werden. Daher werden die Vorhersagen zur effektiven Oberfläche der modifizierten Korrelation mit a_e aus der originalen Billet & Schultes Fassung für wässrige Systeme sowie der Berechnungsvorschrift nach Mackowiak in Form von Paritätsdiagrammen verglichen (Abbildung 7-38).



Abbildung 7-38: Vergleich der Vorhersagen zu den effektiven Oberflächen nach Billet & Schultes und Mackowiak mit der modifizierten Korrelation

Die originalen Fassungen der Korrelationen nach Billet & Schultes unterscheiden sind in ihrer Vorhersage der effektiven Oberfläche für Wasser – Mackowiak (die aktuellere der beiden Korrelationen) prognostiziert größere Werte für a_e als Billet & Schultes. Die modifizierte Fassung der Billet & Schultes schen Korrelation sagt für Wasser und Methanol nahezu identische Werte für a_e voraus wie die Korrelation nach Mackowiak. Bei den effektiven Oberflächen für viskose Medien zeigen sich erwartungsgemäß Abweichungen.

Im Vergleich mit beiden Korrelationen prognostiziert die modifizierte Fassung deutlich geringere effektive Oberflächen für Medien mit höherer Viskosität. Dies erscheint vor dem Hintergrund des erhöhten Hold-up, bedingt durch dickere Flüssigkeitsfilme auf den Füllkörpern und dem Verschluss von Flüssigkeitszwickeln zwischen den Füllkörpern, als sinnvoll. Die experimentelle Überprüfung steht jedoch noch aus.

7.4.4 Experimente zur Biogasaufbereitung im Labormaßstab

Aufbauend auf den Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang von CO2 werden nachfolgend die Ergebnisse zur Aufbereitung eines Modellbiogases (50 Vol.-% Methan in CO2) vorgestellt. Ziel dieser Untersuchungen war es, eine

Datenbasis für die Validierung der Modellierung des Aufbereitungsverfahrens zu generieren und dabei die wesentlichen Einflussfaktoren auf den Betrieb des Aufbereitungsverfahrens unter Einsatz der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] zu variieren.

7.4.4.1 Variation des Druckes im Absorber

Da ein starker Zusammenhang zwischen Absorptionsdruck, Beladungskapazität der Waschflüssigkeit und der erzielbaren Produktgasreinheit besteht, wurden zunächst Versuchsreihen mit verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen u_L unter Variation des Absorptionsdrucks p_{Abs} durchgeführt. Der Feedgasvolumenstrom wurde zunächst konstant zu 400 l/h (NTP) gewählt. Details zu den Versuchsbedingungen aus 7.4.4.1 sind in Tabelle 7-22 zusammengefasst:

Feedgasvolumenstrom Absorptionskolonne	400	l/h (NTP)
Gaszusammensetzung y _{CO2} :y _{CH4}	1	-
Temperatur Absorption	20	°C
Druck (abs.) Absorption	2 - 10	bar
Feedgasvolumenstrom Stripgas Regeneration	800	l/h (NTP)
Temperatur Regeneration	> 50	°C
Druck (abs.) Regeneration	1	bar
Flüssigkeitsbelastung	1 – 10	m ³ /(m ² h)

Tabelle 7-22: Übersicht über die Versuchsbedingungen bei der Variation von pabs

Der Druck in der Absorptionskolonne wurde im Rahmen der Versuche in Schritten von 2 bar variiert. Die Versuche wurden entsprechend bei 2, 4, 6, 8 und 10 bar und Flüssigkeitsbelastungen u_L von bis zu ca. 10 m³/(m²·h) durchgeführt. Der Stripgasvolumenstrom (hier: Stickstoff) entspricht bei realen Biogasaufbereitungsanlagen üblicherweise in etwa dem doppelten Volumenstrom des Rohbiogases - daher wurde auf Seiten der Regeneration zunächst ein Gasstrom von 800 l/h (NTP) Stickstoff eingesetzt.

Um Einflüsse des Betriebsdrucks auf die Gaszusammensetzung (bedingt durch mögliche Fehldosierungen der eingesetzten MFC) ausschließen zu können, wurde



die Feedzusammensetzung bei den jeweils eingestellten Druckstufen neu ermittelt. Nach den Feedmessungen wurde der Waschmittelumlauf zugeschaltet und ein konstanter Waschflüssigkeitsvolumenstrom eingeregelt. Nach wenigen Minuten liegt im vorliegenden experimentellen Aufbau ein stationärer Zustand vor, dabei sind die austretenden Gaszusammensetzungen konstant. Diese wurden jeweils für die Absorptionskolonne und für die Desorptionskolonne erfasst, bevor ein neuer Betriebspunkt eingestellt wurde.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe "Variation von p_{Abs}" sind in Abbildung 7-39 dargestellt:

Erwartungsgemäß sinkt der resultierende CO₂-Anteil im Produktgas mit steigendem Betriebsdruck durch:

- a) die höhere Beladungskapazität für CO2 im Waschmittel
- b) die Beschleunigung des Stofftransports durch die Vergrößerung der Konzentrationsdifferenzen zwischen Phasengrenzfläche und dem Kernvolumen der Waschflüssigkeit und der Vergrößerung der Austauschoberfläche.



Abbildung 7-39: Anteil von CO₂ im Produktgas in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung uL für verschiedene Absorptionsdrücke

Bei einer Flüssigkeitsbelastung u_L von etwa 5 m³/(m²·h) stellt sich im vorliegenden Versuchsaufbau bei $p_{Abs} = 10$ bar ein Methananteil von ca. 98 Vol.-% im Produktgas ein. Das Volumenstrom-Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Gas entspricht in diesem Fall etwa 0,09. Das theoretische Minimum dieses Verhältnisses (im thermodynamischen Gleichgewicht) liegt bei ca. 0,05 und damit bei einer Flüssigkeitsbelastung von ca. 2,5 m³/(m²·h). Der Stofftransport hat entsprechend einen wesentlichen Einfluss auf die Güte der Aufbereitung. Bei einer Druckwasserwäsche liegt in der Praxis ein Volumenstrom-Verhältnis von etwa 0,2 - 0,25 vor, demnach wird ein deutlich größerer Waschmittel-Volumenstrom benötigt. Eine Genosorb-Wäsche wird in der Praxis üblicherweise mit einem Verhältnis von ca. 0,07 - 0,10 betrieben.

Auffallend sind die Einlaufeffekte der Kurven, welche sich mit steigender Flüssigkeitsbelastung u_L zeigen. Diese sind u. a. die Folge von geringer werdenden Konzentrationsdifferenzen und dem damit verbundenen langsameren Stofftransport. Da sich der Stofftransport aus dem Produkt aus Konzentrationsdifferenz und Stofftransportkoeffizienten ergibt, tritt dieser Effekt mit Abnahme des CO2-Partialdrucks in der Gasphase verstärkt in den Vordergrund. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass im vorliegenden Aufbau die Waschflüssigkeit bei hoher Beladung mit CO₂ nicht mehr ausreichend regeneriert werden kann (da die Verweilzeit in der Desorptionskolonne nicht ausreichend ist) und somit bereits gelöstes CO₂ mit dem Waschmittel in die Absorptionskolonne eingebracht wird. Weitere Gründe könnten die Zunahme von Flüssigkeitsmaldistribution oder Randgängigkeit bei hoher Flüssigkeitsbelastung sein. Des Weiteren ist denkbar, dass sich durch die Abnahme des Gasstromes bei hohen Aufbereitungsgraden, eine stärkere gasseitige Rückvermischung ergibt, wodurch der Stofftransport verlangsamt wird. Um diese Einflüsse weiter zu untersuchen, wurden in den folgenden Kapiteln systematische Variationen weiterer Einflüsse, wie z. B. des Feedgasvolumenstroms und der Regenerationsbedingungen durchgeführt.



Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den folgenden Kapiteln wurde *in* Abbildung 7-39 ein Referenzpunkt (blau umrahmt) bei einer mittleren Flüssigkeitsbelastung u_L von ca. 5 m³/(m².h) und bei einem Druck von 6 bar definiert auf dem im Weiteren häufig Bezug genommen wird.

7.4.4.2 Variation des gasseitigen Feedvolumenstroms

Um den Einfluss des Feedgasvolumenstrom auf die erzielbare Produktgasreinheit untersuchen zu können, wurde dieser bei einem konstanten Druck von 6 bar in 3 Schritten (200, 400 und 800 l/h) variiert (vgl. Abbildung 7-40). Die weiteren Versuchsbedingungen sind in Tabelle 7-23 *z*usammengefasst.



Abbildung 7-40: Anteil von CO₂ im Produktgas in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung uL für verschiedene Feedvolumenströme

Erwartungsgemäß kann bei geringeren Gasvolumenströmen bei jeweils gleicher Flüssigkeitsbelastung ein höherer Aufbereitungsgrad erzielt werden. Eine CO₂-Entfernung ist in der vorliegenden Konfiguration wie bei den Versuchen mit Druckvariation bis zu einem Anteil von etwa 2 Vol.-% im Produktgas möglich.



Tabelle 7-23:Übersicht über die Versuchsbedingungen bei der Variation des
gasseitigen Feedvolumenstroms

Feedgasvolumenstrom Absorptionskolonne	200 - 800	l/h (NTP)
Gaszusammensetzung y _{CO2} :y _{CH4}	1	-
Temperatur Absorption	20	°C
Druck (abs.) Absorption	6	bar
Feedgasvolumenstrom Stripgas Regeneration	400 - 1600	l/h (NTP)
Temperatur Regeneration	50	°C
Druck (abs.) Regeneration	1	bar
Flüssigkeitsbelastung	1 - 10	m ³ /(m ² h)

Darüber hinaus treten die bereits in Kapitel 7.4.4.1 beobachteten Effekte, vor allem beim kleinsten Volumenstrom von 200 l/h (NTP) erneut auf. Ein Grund dafür ist die mit zunehmender CO₂-Entfernung geringer werdende Konzentrationsdifferenz von CO₂ zwischen der Phasengrenzfläche und dem Flüssigkeitskernvolumen sowie der Grundbeladung der Waschflüssigkeit mit CO₂, entsprechend den Betriebsbedingungen der Regenerationskolonne.

7.4.4.3 Variation der Regenerationsbedingungen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche zur Variation der Regenerationsbedingungen durch a) Erhöhung der Regenerationstemperatur, b) des Stripluft-Volumenstroms bzw. c) durch Absenkung des Drucks in der Regenerationskolonne dargestellt.

Als Basis für die Variation der Regenerationsbedingungen dient der in Abbildung 7-39 spezifizierte Referenzpunkt ($p_{Abs} = 6$ bar, $u_L = 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$). Zunächst werden die Einflüsse der Regenerationstemperatur und des Stripluft-Volumenstroms untersucht (vgl. Abbildung 7-41):





Abbildung 7-41: Variation der Regenerationsbedingungen am Referenzpunkt bei $u_L = 5 m^3/(m^2 h)$, $T_{Abs} = 20 \text{ °C}$; $p_{Abs} = 6 \text{ bar}$; $p_{Reg} = 1 \text{ bar}$

Nach Abbildung 7-41 führen weder eine Erhöhung der Regenerationstemperatur um mehr als auf ca. 50 °C noch ein höherer Stripluft-Volumenstrom in der Regenerationskolonne als ca. 800 l/h (NTP) zu einer Verbesserungen der Produktgasreinheit. Dies spricht für eine weitgehende Regeneration der Waschflüssigkeit. Eine Limitierung des Stofftransports in der Flüssigphase (im Regenerationsteil der Anlage) kann dennoch verursachen, dass die Verweilzeit der Waschflüssigkeit in der Regenerationskolonne nicht ausreicht, um die thermodynamische Gleichgewichtsbeladung zu erreichen.

Einen abschließenden Versuch die Regeneration des Waschmittels weiter zu optimieren, stellt das Absenken des Drucks in der Desorptionskolonne mit Hilfe einer Vakuumpumpe dar. In diesem Fall entspricht der Partialdruck von CO₂ dem Betriebsdruck der Regenerationskolonne da kein Stripgas eingebracht wird. Eine Desorption durch Druckabsenkung wird in der Praxis bisher nicht umgesetzt, da konventionelle Waschflüssigkeiten in nicht unerheblichem Umfang durch Verdampfen ausgetragen würden. Unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten tritt dieses Problem nicht auf, da diese einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen. Ein Vorteil beim Verzicht auf Stripluft ist, dass keine Luft in das Produktgas



eingetragen würde und somit auf eine nachgeschaltete Sauerstoffentfernungsstufe verzichtet werden könnte.



Abbildung 7-42: Variation des Druckes in der Regenerationskolonne

Abbildung 7-42 zeigt die Ergebnisse der Versuche zur Regeneration durch Druckabsenkung. Aus dem Verhältnis der Gasströme (CO₂/Stripluft) in der Regenerationskolonne im konventionellen Fall resultiert bei einer vollständigen Entfernung von CO₂ (= 200 l/h) ein maximaler Partialdruck p_{CO2} von 0,2 bar (200/1000) in der Regenerationskolonne (worst-case Abschätzung). Die Waschflüssigkeit müsste demnach im Falle der "konventionellen" Regeneration besser regeneriert sein, als beim Betrieb der Regenerationskolonne mit p_{Reg} = p_{CO2} = 0,5 bar (abs.).

Tatsächlich entsprechend sich bei diesem Regenerationsdruck in etwa die Produktgaszusammensetzungen (vgl. blaue Markierungen in Abbildung 7-41 und Abbildung 7-42) des Absorbers.

Daraus folgt:

 a) die Regeneration der Waschflüssigkeit ist nicht vollständig. D. h. in der Waschflüssigkeit liegt eine Restbeladung von CO₂ vor, welche verhindert, dass <u>in der vorliegenden Versuchskonfiguration</u> (d. h. mit den gegebenen Dimensionen der Apparate, Schüttungshöhen usw.) höhere Produktgasreinheiten als 98 Vol.-% CH₄ erreicht werden können. b) die Desorption von CO₂ unter reduziertem Gesamtdruck nach einem anderen Mechanismus verläuft als bei der konventionellen Regeneration.

Die Vermutung liegt nahe, dass sich anstelle des diffusionskontrollierten Stoffüberganges an die Phasengrenzfläche (im Falle der konventionellen Regeneration) bei einer Absenkung des Gesamtdruckes Gasblasen in der Flüssigkeit bilden, wodurch neue Grenzfläche gebildet wird. Über diese kann das Gas (evtl. auch durch Verdrängung der Gasblasen aus der Flüssigkeit beim Überströmen der Füllkörper) besser aus der Flüssigkeit entweichen.

7.4.5 Modellierung des Aufbereitungsprozesses

Für die Modellierung des Aufbereitungsprozesses wurde die kommerzielle Software Aspen Plus[®] von ASPEN Technologies Inc. eingesetzt. Vorteilhaft bei der Verwendung von ASPEN Plus[®] ist, dass auf bestehende Stoffdatenmodelle/Zustandsgleichungen (hier: NTRL-Modell) und auf integrierte Module für Unit-Operations, z. B. zur Beschreibung von Absorptionskolonnen zurückgegriffen und enthaltene Solver für die Berechnungen verwendet werden können.

Im Rahmen der Entwicklung des Modells mussten zunächst die Stoffdaten der eingesetzten Waschflüssigkeiten Genosorb[®] 1753 und der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] sowie die Korrelationen für den Stofftransport und die Hydrodynamik in ASPEN Plus[®] implementiert werden. Anschließend wurde das Modell auf Basis der experimentellen Untersuchungen validiert, bevor ein abschließender ökonomischer Vergleich für eine entsprechende Aufbereitungsanlage im technischen Maßstab erfolgen konnte.

Die Stoffdaten der Waschflüssigkeiten (molare Dichte, die Viskosität, die Oberflächenspannung, die Wärmekapazität und die Henrykoeffizienten für die Gase) werden mit Hilfe von Polynomfunktionen in ASPEN Plus[®] implementiert. Beispielhaft ist im Folgenden die Anpassung der Koeffizienten der entsprechenden Polynomfunktion für den im Vorversuch experimentell ermittelten Henry-Koeffizienten von CO₂ (vgl. Kap. 7.4.1.4) in [EMIM][Tf] gezeigt:

$$\ln H_{i,j} = A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{T} + C_{i,j} \cdot \ln T + D_{i,j} \cdot T \qquad \qquad \forall l-27$$

Die Parameter $A_{i,j}$ - $D_{i,j}$ wurden mittels Fehlerquadratminimierung an die Löslichkeitsdaten angepasst.

7.4.5.1 Einbindung der Korrelationen für die Hydrodynamik und den Stoffübergang von CO₂

In ASPEN Plus[®] besteht die Möglichkeit, die Trennkolonnen wahlweise als Gleichgewichtskolonnen oder unter Berücksichtigung des Stoffübergangs zu berücksichtigen. Für den Stoffübergang stehen in ASPEN Plus[®] Korrelationen verschiedener Autoren, auch nach Billet und Schultes (in Originalfassung) [TPVI-111] zur Auswahl. Wie bereits gezeigt, eignen sich diese Korrelationen jedoch nicht zur Beschreibung des Stoffübergangs von CO_2 in ionischen Flüssigkeiten. Stattdessen wurde auf die in diesem Projekt modifizierte Korrelation zurückgegriffen. Dazu bietet ASPEN Plus[®] die Möglichkeit User-Codes als Fortran-Routinen einzubinden. Die Modellierung des Aufbereitungsprozesses basiert entsprechend auf Fortran-Routinen zum Hold-up h_L nach Engel und zum Stoffübergang k_L und zur effektiven Phasengrenzfläche a_e nach Billet & Schultes in modifizierter Fassung.

7.4.5.2 Validierung der ASPEN Plus[®]-Simulation

Nach Einbindung der Stoffdaten und der entsprechenden Korrelationen werden im Folgenden die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 0 mit der Simulation in ASPEN Plus[®] verglichen. Das entsprechend in ASPEN hinterlegte Fließschema entspricht der Konfiguration der vorliegenden Versuchsanlage und ist in Abbildung 7-43 dargestellt.



Abbildung 7-43: Fließschema für den Vergleich der experimentellen Ergebnisse und der ASPEN Plus®-Simulation

Die Versuchsbedingungen, wie die Gaszusammensetzung, die Drücke und Temperaturen, der Waschflüssigkeitsumlauf sowie die Feedströme von Rohbiogas und Stripluft decken sich in Experiment und Simulation ebenso wie die Geometrien der verwendeten Apparate.

Der Vergleich mit den experimentellen Daten (*Abbildung 7-44*) zeigt recht gute Übereinstimmung, was dafür spricht, dass auch die hemmenden Stoffüberganseinflüsse abgebildet werden. Auf dieser Grundlage kann das Modell für die abschließenden Abschätzungen zur Wirtschaftlichkeit verwendet werden. Für den abschließenden Vergleich werden die Geometrien der Trennkolonnen an die entsprechenden Anforderungen einer technischen Anlagengröße sowie an die gewünschte Gasqualität angepasst.



Abbildung 7-44: Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen bei verschiedenen Drücken im Absorber und den Vorhersagen der ASPEN-Simulation

7.4.6 Techno-ökonomische Bewertung der Gasaufbereitung mit IL

Die Bewertung der Gasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten (exemplarisch für die Flüssigkeit [EMIM][Tf]) erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird eine Gleichgewichtsbetrachtung (Kap. 7.4.6.2) durchgeführt. Dabei werden ausschließlich die energetischen Aufwände der Verfahren zur CO₂-Abtrennung gegenübergestellt, wobei hemmende Einflüsse, z. B. Stofftransportphänomene zunächst <u>keine</u> Berücksichtigung finden.

Diese werden zusammen mit weiteren Aspekten der resultierenden Gasqualität im nachfolgenden Kap. 7.4.6.4 berücksichtigt, in welchem die Aufbereitungsverfahren detailliert und auf Basis entsprechender realistischer und vollständiger Aufbereitungsketten bewertet werden.

7.4.6.1 Randbedingungen an den Verfahrensvergleich

Um die Verfahren miteinander vergleichen zu können, müssen einheitliche Rahmenbedingungen festgelegt werden. In Anlehnung an eine Fermentation von 90 % Maissilage und 10 % Gülle soll der aufzubereitende Rohbiogasstrom 1.000 m³/h (NTP) mit der Gaszusammensetzung nach Tabelle 7-24 *b*etragen. Das Rohbiogas soll in allen betrachteten Ketten in grobentschwefeltem Zustand (z. B. durch Zugabe von FeCl in den Fermenter) in die Aufbereitungsanlage eintreten.

Komponente	Anteil	Grenzwerte ([TPVI-120], [TPVI-121])
CH ₄	53 Vol%	Heizwert (hier: 11 kWh/m ³)
CO ₂	43,7 Vol%	L-Netze: 10 %, H-Netze: 5 %
H ₂ O	3,1 Vol%	200 mg/m ³ (MOP ≤ 10 bar)
		50 mg/m ³ (MOP > 10 bar)
H ₂ S	100 ppmv	5 mg/m ³
O ₂	500 ppmv	10 ppmv

Tabelle 7-24: Rohbiogaszusammensetzung und netzseitige Anforderungen

Das Biogas soll darüber hinaus nach der Aufbereitung direkt in ein Hochdrucknetz eingespeist werden. Daher muss, neben dem O₂-Grenzwert von 10 ppmv, eine maximale Wasserkonzentration von 50 mg/m³ (NTP) eingehalten werden.

Der Vergleich der Verfahren erfolgt auf Basis des entwickelten ASPEN Plus[®]-Modells. Das für die Simulation der Aufbereitungsprozesse verwendete Prozessfließschema ist in Abbildung 7-45 exemplarisch für den Fall der ionischen Flüssigkeit dargestellt.



Abbildung 7-45: Fließschema der ASPEN-Simulation mit [EMIM][Tf]

Das aus dem Fermenter austretende Rohbiogas wird zunächst durch eine Kondensationskühlung auf ca. 5 °C vorgetrocknet. Anschließend wird das Gas auf den Betriebsdruck der Absorptionsstufe (8 bar) verdichtet. Bei der Verdichtung erhitzt sich das Gas und muss daher im Anschluss auf die Betriebstemperatur der Absorption von 20 °C gekühlt werden. Für alle Simulationen wurde der Zielwert für die Produktgasqualität auf 98 Vol.-% Methan festgelegt. Nach der GasNZV ist darüber hinaus seit 04/12 ein maximaler Methanschlupf (in die Atmosphäre) von 0,2 % des erzeugten Methans gefordert [TPVI-121].

Die aus dem Absorber austretende und beladene Waschflüssigkeit wird zunächst in einer Flashkolonne zwischenentspannt. Das freiwerdende Gas wird in den Rohbiogasstrom zurückgeführt. Diese Maßnahme dient der Reduktion des Methanschlupfs und ist notwendig, da sich bei einem Betriebsdruck von 8 bar im Absorber z. T. beträchtliche Mengen von Methan in der Waschflüssigkeit lösen.

Die aus der Flashkolonne austretende Waschflüssigkeit wird im Falle der Genosorb-Wäsche im Gegenstrom mit der regenerierten Waschflüssigkeit auf ca. 60 °C erwärmt: hier resultiert in der Praxis ein thermischer Energieaufwand [TPVI-1].

7.4.6.2 Gleichgewichtsbetrachtungen

Die Gleichgewichtsbetrachtungen beschränken sich ausschließlich auf das Verfahren zur CO₂-Abtrennung, d. h. Vor- und Nachbehandlungsschritte sind nicht berücksichtigt. Abbildung 7-46 zeigt die entsprechenden energetischen Aufwände für die erforderlichen Pumpen (Waschflüssigkeitsumlauf), Verdichter, Beheizung des Waschflüssigkeitsumlaufes und den resultierenden Methanschlupf für zwei betrachtete Fälle: konstanter Flashdruck $p_{Flash} = 3$ bar (I.) und konstanter Methanschlupf = 0,2 % (r.).

Das Ergebnis der Gleichgewichtsbetrachtungen spiegelt die Stoffeigenschaften der eingesetzten Waschflüssigkeiten wieder. Im Fall p_{Flash} = konstant entspricht der elektrische Aufwand für den Waschflüssigkeitsumlauf der Löslichkeit von CO₂. Die Betriebsdrücke der Absorptions- und Flashkolonne sind in allen drei Fällen identisch, daher gleichen sich die jeweiligen Aufwände für die Verdichtung des Gases. Die Selektivität der Waschflüssigkeiten drückt sich in diesem Fall im Methanschlupf aus – bei der ionischen Flüssigkeit finden sich bei p_{Flash} = 3 bar ca. 0,2 % des erzeugten Methans im Abgas, bei der Genosorb-Wäsche liegt der Methanschlupf bei ca. 1 % (Druckwasserwäsche: ca. 0,4 %).



Abbildung 7-46: Vergleich der energetischen Aufwände der betrachteten Aufbereitungsverfahren auf Basis einer Gleichgewichtsbetrachtung

Im Fall konstanter Methanschlupf (= 0,2 %) entspricht die Selektivität der Waschflüssigkeit nicht mehr direkt dem Methanschlupf, sondern dem elektrischen Energieaufwand für die Pumpen und Verdichter, da der Betriebsdruck der Flash-Kolonne abgesenkt werden muss, um den Methanschlupf zu reduzieren. Dabei wird mehr Gas aus der Flash-Kolonne ausgetrieben und in die Absorptionskolonne rückverdichtet, was den Energieverbrauch des Verdichters erhöht und gleichzeitig einen höheren Waschflüssigkeitsumlauf erfordert, um das mehr an Gas in der Absorptionskolonne abzufangen.

Der energetische Aufwand für die IL-Wäsche ist hierbei identisch zum Fall $p_{Flash} = 3$ bar, da die IL-Wäsche hier bereits einen Methanschlupf von 0,2 % liefert.

Die Druckwasserwäsche weist einen geringfügig erhöhten Aufwand auf, da der Methanschlupf von ca. 0,4 % auf 0,2 % reduziert werden muss.



Bei der Genosorb-Wäsche resultieren drastische Steigerungen des elektrischen Aufwandes, da aufgrund der geringen Selektivität der Waschflüssigkeit sehr viel Gas rückverdichtet werden muss.

7.4.6.3 Fazit

In Summe sind durch den Einsatz von [EMIM][Tf] im Vergleich zur Druckwasserwäsche ca. 20 – 25 % elektrische Energie einzusparen, im Vergleich zur Genosorb-Wäsche variiert dieses Verhältnis stark, je nach gewünschtem Methanschlupf. Bei $p_{Flash} = 3$ bar sind die elektrischen Aufwände identisch, die Genosorb-Wäsche weist hier jedoch einen deutlich höheren Methanschlupf und einen Bedarf für thermische Energie auf. Bei einem geforderten Methanschlupf von 0,2 % ist die Genosorb-Wäsche im Vergleich der Verfahren aus energetischer Sicht nicht mehr darstellbar.

7.4.6.4 Detailliertes Modell

Wie in Kap. 7.4.6.2 gezeigt, kann mit dem Einsatz von [EMIM][Tf] im Vergleich zur Druckwasser- und Genosorb-Wäsche von einem geringeren energetischen Aufwand für den Betrieb der CO₂-Abtrennung ausgegangen werden. Ionische Flüssigkeiten sind derzeit jedoch sehr hochpreisige Lösungsmittel, nicht zuletzt da sie momentan noch kaum in Anwendung sind. Darüber hinaus ist aufgrund der vergleichsweise hohen Viskosität von IL von der Notwendigkeit größerer Apparate und, damit gekoppelt, von einem erhöhten Inventar an Waschflüssigkeit auszugehen. Eine realistische Bewertung gegenüber dem Stand der Technik kann daher nur auf Basis eines ökonomischen Vergleichs erfolgen.

Darüber hinaus haben die experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass die Regeneration der ionischen Flüssigkeit ohne Erhöhung der Temperatur stofftransportlimitiert verläuft, jedoch durch Absenkung des Gesamtdrucks deutlich verbessert werden kann.

Während die Desorption von CO₂ in der Regenerationskolonne beim Stand der Technik unter Zugabe von Stripluft durchgeführt wird, wird daher in der vorliegen-



den Betrachtung im Falle von [EMIM][Tf] auf den Eintrag von Stripluft verzichtet und unter reduziertem Druck von ca. 0,25 bar (abs.) regeneriert um:

- a) die Desorption zu unterstützen
- b) O2-Eintrag in das aufbereitete Biogas zu vermeiden
- c) die in-situ Trocknung zu verbessern

Folgende Regenerationsbedingungen liegen den betrachteten Vergleichsfällen zu Grunde:

Tabelle 7-25: Regenerationsbedingungen im Vergleich der Aufbereitungsverfahren

	Einheit	[EMIM][Tf]	Genosorb [®] 1753	Wasser
T _{Desorption}	°C	60 / 20	60	20
PDesorption	bar	0,25	1	1
PFlashkolonne	bar	3	3	3
Volumenstrom Stripluft	m³/h (NTP)	0	2000	2000

Im Falle der ionischen Flüssigkeit sind zwei Regenerationsfälle dargestellt, um die mögliche Bandbreite der resultierenden Kosten darzustellen. Zum einen eine Regeneration bei T = 60 °C (= worst-case), zum anderen bei T = 20 °C, jedoch beide Male unter reduziertem Druck von $p_R = 0,25$ bar (abs.).

Wie bereits in Kap. 7.4.6.2 gezeigt, ist ein maximaler Methanschlupf von 0,2 % im Gleichgewichtsfall nur bei der IL- und der Druckwasserwäsche möglich. Mit der Genosorb-Wäsche ist dies, aufgrund der geringen Selektivität der Waschflüssigkeit, nur unter unverhältnismäßig hohem energetischem Aufwand möglich. Unter Berücksichtigung von Stofftransporteffekten usw. ist eine Einhaltung von 0,2 % bei keiner der betrachteten Wäschen mehr möglich. Daher wird beim Vergleich der Verfahren lediglich der Fall Flashdruck $p_{Flash} = 3$ bar (für alle Verfahren konstant), d. h. mit variablem Methanschlupf unter Berücksichtigung einer nachfolgenden Schwachgasnachbehandlung betrachtet.

In Abhängigkeit der verwendeten Waschflüssigkeit müssen darüber hinaus weitere Vor- und Nachbehandlungsschritte vorgesehen werden (vgl. Kap. 7.2.1). Beispielsweise können eine Sauerstoffentfernung, eine Trocknung und/oder eine



Brennwertanpassung erforderlich sein. Eine Übersicht über die betrachteten Produktgasnachbehandlungsschritte gibt *Tabelle 7-26.*

Wasch- flüssigkeit	Sauerstoff- entfernung	Trocknung	Brennwert- anpassung
Wasser	\checkmark	\checkmark	\checkmark
Genosorb [®] 1753	~		~
[EMIM][Tf]			\checkmark

Tabelle 7-26:Erforderliche Nachbehandlungsschritte in Abhängigkeit des
eingesetzten Waschverfahrens

Bei der Sauerstoffentfernung ist vorgesehen, ein Teil des Methans aus dem Biogas an einem Edelmetallkatalysator (z. B. Pt, Pd) zu oxidieren [TPVI-119]. Dies stellt im Falle der vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalte im Produktgas von physikalischen Wäschen ($y_{O2} = 4.000 - 8.000$ ppmv [TPVI-119]) die derzeit ökonomischste Variante der O₂-Entfernung dar. Die Trocknung des Gases erfolgt mittels Druckwechseladsorption. Für die abschließende Brennwertanpassung wird Propan in den Biogasstrom zugegeben.

Zur Berechnung des Investitionsaufwandes für die Kolonnen werden der Materialaufwand, die Kosten für die Füllkörperschüttung sowie Aufschlagfaktoren, u. a. für die Fertigung, das Abringen von Flanschen usw. eingeführt. Die Kosten für die Wärmeübertrager werden auf Basis der Übertragungsfläche abgeschätzt. Die Berechnungen zu den Pumpen und Verdichtern erfolgt analog ([TPVI-116], [TPVI-117]). Die ermittelten Investitionsaufwände werden anschließend mit Aufschlagfaktoren für MSR, Rohrleitungen usw. beaufschlagt und als kalkulatorische Kosten auf die Betriebskosten umgelegt. Diese werden anschließend für den Referenzfall Druckwasserwäsche mit Literatur- und Herstellerangaben verglichen [TPVI-118].

Die Preise für die Sauerstoffentfernung, die Produktgastrocknung und die Vakuumaggregate basieren auf Richtpreisangeboten.

Die Betriebskosten ergeben sich aus den elektrischen und thermischen Bedarfen von Maschinen und Apparaten sowie aus kalkulatorischen Kosten. Die Betriebskosten der Sauerstoffentfernung und der Propan-Beimischung ergeben sich aus


dem Methanverlust bei der Oxidation mit Sauerstoff bzw. dem erforderlichen Propan-Strom.

Abbildung 7-47 zeigt den Investitionsbedarf sowie dessen Verteilung auf die notwendigen Apparate und Verfahren in Abhängigkeit der eingesetzten Waschflüssigkeit.

Der Investitionsbedarf für die Trennkolonnen ist bei der ionischen Flüssigkeit am größten, da der vergleichsweise langsame Stoffübergang längere Gas-Verweilzeiten erfordert. Die Kosten für den Verdichter unterscheiden sich hingegen kaum, da die Betriebsdrücke der Absorptions- und der Flash-Kolonnen in diesem Beispiel gleich gewählt sind.



Abbildung 7-47: Vergleich des Investitionsaufwandes für physikalische Gaswäschen mit unterschiedlichen Waschflüssigkeiten bei pFlash = 3 bar



Höhere Kosten ergeben sich vor allem in den Fällen, in denen das Waschmittel zur Desorption erwärmt werden muss. So im Falle der Genosorb[®]-Wäsche und im ersten der beiden Vergleichsfälle mit der ionischen Flüssigkeit bei T = 60 °C, aufgrund der erforderlichen Wärmeübertrager.

Der Investitionsbedarf für die Vakuumpumpe für die IL-Wäschen fällt im Vergleich zur Sauerstoffentfernungsstufe bei der Druckwasser- und Genosorb-Wäsche geringer ins Gewicht. Eine Schwachgasnachbehandlung wurde für alle Verfahren vorgesehen. Für die Aufbereitung mit Wasser ist darüber hinaus eine Produktgas-Trocknung erforderlich.

Im Vergleich des berechneten Investitionsaufwandes für die Druckwasserwäsche (ohne Schwachgasnachbehandlung, Brennwertanpassung und Trocknung) mit Literaturdaten ergibt sich ein vergleichbares Preisniveau. Das berechnete Investment für die Druckwasserwäsche liegt bei ca. 1.250 k€. In einer Studie des Fraunhofer Instituts [TPVI-118] werden für die reine Anlage 1.380 k€ angesetzt. Die vorliegende Investitionsabschätzung beinhaltet jedoch keine Transport-, Installationsoder Baukosten vor-Ort, was die Diskrepanz decken könnte.

Eine besondere Rolle für den Vergleich der Investitionsaufwände spielen die Lösungsmittelkosten, da davon auszugehen ist, dass diese vor allem bei der Aufbereitung mit der ionischen Flüssigkeit einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an den Gesamtkosten verursachen. Die Kosten für die ionische Flüssigkeit haben entsprechend einen entscheidenden Einfluss auf die Rentabilität des Verfahrens, sind jedoch in Abbildung 7-47 <u>nicht</u> enthalten.

Um den Einfluss der Lösungsmittelkosten auf die Rentabilität bewerten zu können, werden zunächst die Betriebskosten der Verfahrensketten ermittelt. Anschließend wird der Investitionsaufwand für die erforderlichen 11 t der ionischen Flüssigkeit variiert. Bei Gleichheit der Betriebskosten der Druckwasserwäsche und der Betriebskosten der IL-Wäschen sind die Grenzkosten für die ionische Flüssigkeit erreicht.

Abbildung 7-48 verdeutlicht, dass die Biogasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten (<u>ohne Lösungsmittelkosten</u>) zunächst geringere Betriebskosten als die übrigen

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

beiden Verfahrensketten verursacht. Die jährlichen Kosten für die Genosorb-Wäsche liegen aufgrund höheren Abschreibungs- und Zinskosten, dem vergleichsweise hohen Methanschlupf von 1,5 % (Druckwasserwäsche 0,6 %, IL-Wäsche: 0,45 %) und dem (im Vgl.) größten Wärmebedarf am höchsten.



Abbildung 7-48: Vergleich der Betriebskosten für die Biogasaufbereitung auf Basis von physikalischen Wäschen (pFlash = 3 bar)

Abbildung 7-49 zeigt die Entwicklung der spezifischen Betriebskosten in Abhängigkeit der Lösungsmittelkosten für die beiden Fälle mit der ionischen Flüssigkeit und der Druckwasserwäsche. Für die gesamte Verfahrenskette mit der Druckwasserwäsche ergeben sich spezifische Betriebskosten von ca. 15,2 ct/m³ (bezogen auf das einzuspeisende Produktgas).



Für die gleichen Betriebskosten darf die ionische Flüssigkeit (bei einer Regenerationstemperatur $T_R = 20$ °C) Grenzkosten von ca. 100 €/kg verursachen. Unter den verschärften Regenerationsbedingungen (bei $T_R = 60$ °C) sind noch ca. 70 €/kg für die ionische Flüssigkeit akzeptabel, um gleiche Betriebskosten über die Laufzeit der Anlage (kalkuliert mit 15 Jahren) zu verursachen.

Auch wenn die Kosten derzeit, bedingt durch die Batch-Herstellung im Labormaßstab, im Bereich von ca. 200 - 1.000 €/kg liegen, ist zukünftig (z. B. durch kontinuierliche und automatisierte Herstellungsprozesse in größerem Maßstab) eine Reduktion der Preise auf ein Niveau von ca. 30 € realistisch [TPVI-122].



Abbildung 7-49: Verlauf der spezifischen Betriebskosten in Abhängigkeit des IL-Preises bei pFlash = 3 bar

Aus Kostensicht ist daher (zukünftig) eine Realisierung von Gaswäschen auf Basis von ionischen Flüssigkeiten nicht ausgeschlossen.

7.4.7 Fazit Gasaufbereitung mit IL

Ionische Flüssigkeiten werden in der Literatur sehr häufig als vielversprechende Substanzklasse mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Insbesondere der vernachlässigbare Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten sowie die vermeintlich hohe Löslichkeit für CO₂ waren und sind weiterhin Anlass für Forschungsarbeiten im Zusammenhang mit Gasaufbereitungsprozessen, vor allem im CCS-Bereich.

Diese vermeintlichen Vorteile müssen jedoch kritisch bewertet werden, da kommerziell eingesetzte Waschflüssigkeiten (z. B. Polyglykol-Verbindungen) eine ebenso hohe oder gar höhere Löslichkeit für CO₂ wie viele ionische Flüssigkeiten aufweisen – und der vernachlässigbare Dampfdruck alleine die derzeitigen und sehr wahrscheinlich auch die zukünftig (im Vergleich mit kommerziell eingesetzten Waschflüssigkeiten) erhöhten Kosten nicht rechtfertigen kann.

Warum bzw. in welchen Fällen kann es dennoch lohnenswert sein ionische Flüssigkeiten einzusetzen? - Diese Frage kann nur vor den prozessspezifischen Randbedingungen beantwortet werden.

In diesem Projekt wurde untersucht, ob sich ionische Flüssigkeiten gewinnbringend für die Abtrennung von CO₂ aus methanreichen Brenngasströmen (am Beispiel der Bio- bzw. Synthesegasaufbereitung) sowie aus Wasserstoff einsetzen lassen.

Wie gezeigt werden konnte, bieten ionische Flüssigkeiten im Falle der Biogasaufbereitung tatsächlich Vorteile, da eine weitere Anforderung zur Löslichkeit von CO₂ und dem vernachlässigbaren Dampfdruck hinzukommt: <u>die Selektivität</u> bei der Absorption von CO₂ aus methanreichem Biogas. Die dargestellten Potenziale für energetische Optimierungen sind zwar mitunter eine Folge der hohen CO₂-Löslichkeit, jedoch ebenso stark begründet in der vergleichsweise hohen Selektivität der ausgewählten ionischen Flüssigkeit.

Sogar aus ökonomischer Sicht ist der betrachtete IL-basierte Biogasaufbereitungsprozesses konkurrenzfähig zu kommerziell eingesetzten Verfahren, da ein weiterer Nachteil von ionischen Flüssigkeiten – die vergleichsweise hohe Viskosität, welche in langsamen Stoffübergang und erschwerter Regeneration der Waschflüssigkeit mündet, im Falle der Biogasaufbereitung kompensiert werden kann durch:

- a) die Integration von H₂S-Entfernung und Trocknung
- b) die Regeneration durch Druckabsenkung statt durch Eintrag von Stripluft, welche Luft-Eintrag in das Biogas vermeidet.

Trotz derzeit noch unrealistisch hohen Kosten für ionische Flüssigkeiten liegen die ermittelten Grenzkosten für den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in der Biogasaufbereitung auf einem Niveau, welches sogar ökonomische Vorteile im Vergleich zum Stand der Technik nicht ausschließt.

Für die Abtrennung von CO₂ aus H₂-reichen Gasströmen bietet der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten sehr wahrscheinlich nur geringe Potenziale, da Löslichkeit und Selektivität sich auf ähnlichem Niveau wie z. B. beim Selexol-Verfahren bewegen, sodass ein Einsatz von ionischen Flüssigkeiten für diese Trennaufgabe aus ökonomischen Gesichtspunkten nicht rentabel erscheint

7.5 Ergebnisse zur Dreiphasen-Methanisierung

7.5.1 Thermische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten

7.5.1.1 Thermische Stabilität unter inerter Atmosphäre

Unter Inertgasatmosphäre können ionische Flüssigkeiten identifiziert werden, die bei 300 °C nur sehr geringe Masseverluste aufweisen (Abbildung 7-50). Ein (geringer) Masseverlust kann nicht mit einer Zersetzung gleichgesetzt werden, da bei den Bedingungen in der TG auch die Verdunstung der IL zu einem Masseverlust führt. Grund dafür ist der verhältnismäßig große Inertgasstrom in Verbindung mit den hohen Temperaturen. Der Inertgasstrom ist notwendig, um den Wägeraum vor eventuellen Produkten der Zersetzung zu schützen. Der Masseverlust bei TG-Versuchen durch Verdunstung wird beispielweise in [TPVI-123], [TPVI-124] beschrieben. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass bei Versuchen mit Wärmeträgerölen, selbst bei solchen mit verhältnismäßig niedrigen p_V , bereits vor Erreichen der Betriebstemperatur die komplette Probe verdunstet.



Abbildung 7-50: Auszug der Thermowaagen-Versuche unter Inertgas zur Identifizierung stabiler IL

Eine visuelle Analyse der Probe nach dem Versuch kann mitunter helfen, eine Zersetzung zu erkennen. Beispielsweise wird in Abbildung 7-51 deutlich, dass das thermisch wenig stabile IL [EMIM][Tf] sich braun verfärbt hat. Die IL [N₁₁₁₄][BTA] und [PMPip][BTA] hingegen zeigen keine Verfärbung. Kombiniert mit dem geringen Masseverlust lässt sich folgern, dass diese beiden IL vermutlich bei 300 °C thermisch stabil sind. Sie wurden daher für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt. Bei den Versuchen hat sich zudem gezeigt, dass das [BTA]-Anion die höchste Stabilität der untersuchten Anionen aufweist.



Abbildung 7-51: Bilder von 3 IL im Alu-Tiegel vor und nach TG-Versuchen bei 300 °C unter Inertgas

7.5.1.2 Thermische Stabilität unter reduzierender Atmosphäre

Nach Einsatz des IL [N₁₁₁₄][BTA] im Methanisierungsreaktor hat sich gezeigt, dass eine Reaktion des IL mit H₂ wahrscheinlich ist. Daher wurden TG-Versuche mit dem als stabil geltenden IL [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] bei verschiedenen H₂-Partialdrücken,



variiert über die N₂- und H₂ Volumenströme, durchgeführt (Abbildung 7-52). Bei 300 °C lässt ich bereits mit N₂ und bei einem kleinen Volumenstrom ein deutlich größerer Masseverlust als bei 250 °C feststellen (schwarze und braune Kurve). Vermutlich ist [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] bei 300 °C thermisch nicht mehr stabil. Der Masseverlust zu Beginn des Versuchs (Minuten 50 - 100) könnte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein, die durch die Vorbehandlung nicht entfernt wurden.

Durch Erhöhung des N₂-Volumenstorms (grüne Kurve) nimmt der Masseverlust zu, was im Wesentlichen auf die verstärkte Verdunstung zurückzuführen sein wird. Sehr deutlich ist der Einfluss von H₂ zu erkennen. Durch Zugabe von H₂ wird der Masseverlust pro Zeiteinheit weiter erhöht (blaue Kurve). Schließlich wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der H₂-Partialdruck bei minimalem Gesamtvolumenstrom auf 0,75 bar erhöht wurde (orange Kurve). Dadurch findet eine starke Zersetzung des IL bis zu einer Restmasse von ca. 25 % statt.



Abbildung 7-52: Einfluss von Volumenstrom und H₂-Anteil auf die thermische Stabilität des IL [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] (30 + 10 ml/min N₂ bedeutet beispielsweise: 30 ml/min Spülgas, 10 ml/min Schutzgas für Wägeraum)

Der Einfluss von H_2 auf die Zersetzung des IL kann bereits bei 220 °C leicht und schon bei 250 °C deutlich erkannt werden (Abbildung 7-53).



Des Weiteren ist von Interesse, in wieweit Nickel die Zersetzung katalysiert. Daher wurden wenige Milligramm des für die Methanisierungsversuche im Blasensäulen-Reaktor genutzten Nickel-basierten Katalysators (vorreduziert) in den Probentiegel gegeben. Die in den nachfolgenden Diagrammen angebende Masse bezieht sich nur auf die Masse des IL. Die Anwesenheit von Nickel unter Inertgas scheint die IL-Zersetzung etwas zu beschleunigen (schwarze gepunktete vs. durchgezogene Linie). Wird jedoch Nickel mit H₂ zugegeben, nimmt die Zersetzung gegenüber den reinen H₂-Versuchen überraschenderweise ab. Der vorreduzierte Nickelbasierte Katalysator wurde bereits 3 Jahre gelagert, bevor er eingesetzt wurde. Er könnte dabei oberflächlich oxidiert sein. Eventuell bindet der Katalysator H₂, in dem das oxidierte Nickel wieder reduziert wird. So wird die H₂–induzierte Zersetzung des IL verlangsamt.



Abbildung 7-53: Einfluss von H₂-Anteil und Nickel-basiertem Katalysator auf die thermische Stabilität von [$P_{(14)666}$][BTA] (30 ml/min Spülgas, 10 ml/min N₂ als Schutzgas für Wägeraum)

Wie die Versuche gezeigt haben, sind zwar ionische Flüssigkeiten vorhanden, die unter Inertgasbedingungen hohe thermische Stabilitäten aufweisen, allerdings sind IL für den Einsatz bei der Methanisierung aufgrund ihrer Instabilität gegenüber H₂ vermutlich ungeeignet.

7.5.2 Hydrodynamik von Ölen und IL in Blasensäulen

Im Folgenden sollen die wichtigsten Einflussgrößen auf die Hydrodynamik in Blasensäulen-Reaktoren dargestellt werden. Dies gibt Hinweise auf die optimaler Weise zu wählenden Betriebsbedingungen bei der Dreiphasen-Methanisierung (Kap. 7.5.3).

Gasgeschwindigkeit *u*_G

Im homogenen Regime ist $\varepsilon_G \sim u_G$, während im heterogenen Regime die Abhängigkeit geringer ist. In *Abbildung 7-54* ist der lineare Bereich für kleine u_G erkennbar. Mit dem zugehörigen Foto lässt sich die homogene Blasengrößenverteilung zeigen. Die Übergangsgasgeschwindigkeit homogen/heterogen liegt bei 1 – 1,5 cm/s. Der verhältnismäßig frühe Übergang ist nach Deckwer [TPVI-29] charakteristisch bei Einsatz von Lochplatten, vor allem bei Flüssigkeiten mit erhöhter Viskosität. Durch den geringen Reaktordurchmesser wird das Kolbenblasenströmungsregime früh erreicht (bei 3 cm/s). Schumpe und Deckwer [TPVI-125] haben den Reaktordurchmesser für Flüssigkeiten mit Viskositäten ab 3 mPa s untersucht und konnten dabei zeigen, dass bei kleineren Reaktoren früher oder sogar ausschließlich Kolbenblasenströmung auftritt.



Abbildung 7-54: Einfluss des Strömungsregimes auf den Verlauf $\varepsilon_G = f(u_G)$ für N_2/X -BF bei 250 °C ($\eta_L = 3,5$ mPa s); (Fotos gelten für 1 bar-Versuche)

Gasdichte ρ_G

Für die Dreiphasen-Methanisierung ist es wichtig, den Einfluss der Gasdichte auf das Reaktionssystem zu kennen, da sich die Gasdichte mit dem Umsatzgrad ändert. In Abbildung 7-55 sind Versuche bei 1 bar mit H₂, N₂ und CO₂ sowie Versuche mit N₂ bei 3 bar und 5 bar in X-BF dargestellt. Dabei ist bei $u_G = 1$ cm/s (homogen) lediglich für die Versuche mit H₂ bei 1 bar ($\rho_G = 0,046$ kg/m³) ein Einfluss der Gasdichte erkennbar, wobei die nächst größere gemessene Gasdichte mehr als eine Größenordnung größer ist. Bei $u_G = 3$ cm/s werden mit H₂ wieder die kleinsten relativen Gasgehalte erzielt, der Effekt ist aber geringer. Für die Versuche mit Feststoffzugabe erscheint der Einfluss der Gasdichte etwas größer zu sein. Insgesamt ist der Einfluss der Gasdichte aber gering.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 7-55: Einfluss der Gasdichte für 2- und 3-phasige Systeme bei 2 verschiedenen u_G bei Kampagne H-1 (3-phasig: ${}^{V}C_{SL} = 2,4 \%$, d_P = 100 – 160 µm)

Flüssigkeitseinfluss (η_L und σ_L)

Für die Auswahl einer Wärmeträgerflüssigkeit muss der Einfluss von der Viskosität η_{L} und der Oberflächenspannung σ_{L} auf die Hydrodynamik geklärt werden. Bei Betriebstemperatur der Methanisierung sind η_{L} und σ_{L} für die betrachteten Flüssigkeiten moderat (Tabelle 7-27). Eine Ausnahme ist die Oberflächenspannung von ionischen Flüssigkeiten. Sie nimmt mit der Temperatur nur langsam ab, sodass einige der betrachteten IL bei 300 °C noch höhere σ_{L} haben als X-BF bei Raumtemperatur (~ 20 mN/m).

Anhand des Vergleichs der Silikonöle X-BF und X-MT kann der Einfluss der Viskosität untersucht werden. Für kleine u_G erreicht X-BF überaschenderweise die höchsten ε_G , wobei die Unterschiede zwischen den 3 Ölen gering sind und mit zunehmendem T abnehmen (Abbildung 7-56). Im homogenen Regime hat eine erhöhte (aber moderate) Viskosität eventuell einen leicht positiven Einfluss auf ε_G , da mit steigender Viskosität die Widerstandskraft steigt und damit die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit sinkt. Die höhere Viskosität von X-BF führt jedoch zu einem deutlich früheren Regimewechsel homogen/heterogen als bei den beiden anderen Ölen (1 - 1,5 cm/s, Abbildung 7-56 und Abbildung 7-57).

Flüssigkeit	Temperatur	Dichte	Viskosität	Oberflächenspannung	
	in °C	in kg/m³	in mPa s	in mN/m	
DBT	200	911,1	0,71	24,12	
<i>M</i> = 272 g/mol	300	836,5	0,38	15,43	
X-MT	200	790,1	2,60	Siche V DF	
<i>M</i> unbekannt	300	700,7	1,43	Siene X-BF	
X-BF	200	820,1	5,08	10,26	
<i>M</i> ≈ 3200 g/mol	300	740,1	2,58	5,07	
[BMMIM][BTA]	200	1259,0	1,43	25,34	
<i>M</i> = 433 g/mol	300	1167,2	0,45	21,06	
[N ₁₁₁₄][BTA]	200	1237,7	1,61	31,66	
<i>M</i> = 396 g/mol	300	1149,5	0,51	27,98	
[PMPip][BTA]	200	1259,3	1,56	28,9	
<i>M</i> = 422 g/mol	300	1173,4	0,48	25,26	
[P ₍₁₄₎₆₆₆][BTA]	200	940,0	2,48	19,26	
<i>M</i> = 764 g/mol	300	867,7	0,75	11,41	

Tabelle 7-27: Stoffdaten der untersuchten Flüssigkeiten



Abbildung 7-56: Vergleich der drei Wärmeträgeröle für 1 bar und N₂; (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vermutlich erstmals die Hydrodynamik von ionischen Flüssigkeiten in Blasensäulen bei Temperaturen über 100 °C untersucht. Bekannt ist bereits, dass IL bei Raumtemperatur geringe Werte für ε_G und k_La liefern, was bisher durch die hohe Viskosität von IL bei diesen Temperaturen erklärt wird ([TPVI-126], [TPVI-127]). Abbildung 7-57 zeigt, dass das Blasenbild des IL



[BMMIM][BTA] bei 200 °C wesentlich schlechter ist als das von X-BF und DBT. Da die Viskosität von X-BF 3,5 mal höher ist als die des IL, kann das Verhalten der IL im Gegensatz zu der in der Literatur gängigen Meinung nicht alleine auf η_L zurückgeführt werden.



Abbildung 7-57: Blasenbild für verschiedene Flüssigkeiten bei 200 °C, 1 bar und $u_G = 2 \text{ cm/s}$ mit N_2 ; (roter Kreis markiert große Blase); X-BF und [BMMIM][BTA]: heterogen, DBT: homogen

Neben [BMMIM][BTA] wurden aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität auch die IL [PMPip][BTA] und [N₁₁₁₄][BTA] eingesetzt. Dabei zeigt sich, dass diese 3 IL sehr ähnliche ε_G aufweisen (Abbildung 7-58). [PMPip][BTA] und [N₁₁₁₄][BTA] sind nahezu deckungsgleich. Die etwas anderen Werte für [BMMIM][BTA] bei 200 °C könnten dadurch verursacht werden, dass bei Kampagne H-1 N₂ als Inertgas eingesetzt wurde, wohingegen bei Kampagne H-2 auf Ar als Inertgas umgestiegen werden musste (Übersicht Kampagnen siehe Tabelle 7-9). Zusätzlich ist DBT bei 50 °C bzw. 60 °C weniger angegeben, da dann die Stoffwerte denen der IL ähnlich sind:

- [PMPip][BTA], 260 °C: $\eta_L = 0,73 \text{ mPa s}; \sigma_L = 26,7 \text{ mN/m}$
- DBT, 200 °C: $\eta_L = 0,71 \text{ mPa s}; \sigma_L = 24,1 \text{ mN/m}$

Trotz ähnlicher Viskosität und Oberflächenspannung ist der relative Gasgehalt für IL geringer als für DBT. Die hohe Dichte von IL führt durch eine steigende Auf-



triebskraft eventuell zu einer größeren Blasenaufstiegsgeschwindigkeit. Die geringen Gasgehalte der IL sind auf Koaleszenz direkt am Gasverteiler zurückzuführen, denn bei den 3 bisher gezeigten IL treten die Regimeübergänge homogen/heterogen und heterogen/Kolbenblasenströmung schon bei verhältnismäßig kleinen u_G auf. DBT hingegen zeigt späte Regimeübergänge. Eventuell sorgen oberflächenaktive Substanzen in DBT für eine Unterdrückung der Blasenkoaleszenz. Die starke Schaumbildung von DBT (Abbildung 7-57) ist ein Indiz für die Anwesenheit solcher Substanzen, da auch Schäumen auf oberflächenaktive Substanzen zurückzuführen ist [TPVI-128]. Oberflächenaktiven Substanzen vermindern die Koaleszenz und führen zu deutlich erhöhten relativen Gasgehalten ([TPVI-129], [TPVI-130], [TPVI-131]).



Abbildung 7-58: Vergleich von 3 ionischen Flüssigkeiten untereinander sowie mit DBT (Kreis: Kampagne H-1 mit N₂; Dreieck: Kampagne H-2 mit Ar); DBT-Versuch links mit geringerer Füllhöhe

Um zu identifizieren, ob das hydrodynamische Verhalten der bisher gezeigten IL auf ihre für hohe Temperaturen verhältnismäßig hohe Dichte und Oberflächenspannung zurückzuführen ist, wurde ein thermisch stabiles IL mit langen Alkylketten eingesetzt. Es wurde das IL [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] mit einer Tetradecan- und 3 Hexangruppen ausgewählt. Dadurch werden ρ_L und σ_L auf Werte ähnlich oder kleiner wie für DBT gesenkt (Tabelle 7-27). Wie Abbildung 7-59 zeigt, wird das Blasenbild tatsächlich merklich verbessert und die Koaleszenz gesenkt. Für u_G = 2 cm/s kann bei 200 °C noch das heterogene Regime festgestellt werden, während die anderen IL bei dieser u_G bereits Kolbenblasenströmung aufweisen. Es ist allerdings auch erkennbar, dass [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA] als einziges der untersuchten IL zur Schaum-



bildung neigt. Die Schaumbildung lässt Verunreinigungen vermuten. $[P_{(14)666}][BTA]$ hat üblicherweise eine geringere Reinheit als die anderen untersuchten IL, im Rahmen der Versuche wurde jedoch eine laut Herstellerangabe besonders aufgereinigte Probe eingesetzt. Zu Beginn der Versuche war die Schaumbildung trotzdem so groß, dass die Versuche verworfen wurden (Abbildung 7-59, Mitte), mit zunehmender Betriebsdauer hat die Schaumbildung, vermutlich durch Austrag der Verunreinigungen, deutlich abgenommen (Abbildung 7-59, rechts). Es kann nicht abschließend geklärt werden, ob das IL $[P_{(14)666}][BTA]$ wegen eventuell oberflächenaktiver Substanzen oder wegen geringerer Oberflächenspannung verminderte Koaleszenz im Vergleich zu anderen IL zeigt.



Abbildung 7-59: Blasenbild für 2 IL bei 200 °C, 1 bar und $u_G = 2$ cm/s; (rote Kreise markieren große Blasen); [N₁₁₁₄][BTA]: Kolbenblasenströmung, [P₍₁₄₎₆₆₆][BTA]: heterogen; das mittige Bild soll lediglich die Schaumbildung zu Versuchsbeginn

Fazit zum Flüssigkeitseinfluss

- a. Die Öle zeigen bessere hydrodynamische Eigenschaften als die IL (höhere ϵ_G , stabileres homogenes Regime)
- b. Eine Erhöhung der Viskosität verschiebt im Wesentlichen die Regimeübergänge zu kleineren u_G

- c. Bei hohen Temperaturen ist die Oberflächenspannung die wichtigste Flüssigkeitseigenschaft auf ϵ_G im homogenen Regime
- d. Die Hydrodynamik von Ölen wird maßgeblich durch oberflächenaktive Substanzen beeinflusst

Feststoffeinfluss (^VC_{SL}, d_P)

Die Zugabe von Feststoffen vermindert für den Großteil der Versuche erwartungsgemäß den relativen Gasgehalt. Dabei nimmt ε_G sowohl mit dem volumetrischen Feststoffanteil ^VC_{SL} (

Abbildung 7-60) als auch mit der Partikelgröße d_P (Abbildung 7-61) ab. Der Einfluss des Feststoffanteils ^VC_{SL} kann im homogenen Bereich für Partikel mit 100 – 160 µm in erster Näherung als linear angenommen werden. Für diese Partikelgröße kann kein Einfluss der Konzentration auf das Strömungsregime erkannt werden (Symbole in

Abbildung 7-60 kennzeichnen das Strömungsregime).

Für 50 - 100 µm hingegen hat der Feststoffanteil einen Einfluss auf das vorliegende Regime (Abbildung 7-61, Tabelle 7-28). Es ist eine Stabilisierung des homogenen Regimes für Partikel mit 50 – 100 µm und ${}^{V}C_{SL} = 2,4 \%$ zu sehen. Bereits Mena et al. [TPVI-132] haben eine Stabilisierung des homogenen Regimes für kleine Feststoffanteile identifiziert. Der Gasgehalt nimmt trotz der Stabilisierung des homogenen Regimes mit Feststoffzugabe ab (Abbildung 7-61). Vermutlich ist das auf die Bildung größerer Primärblasen am Gasverteiler bei Anwesenheit von Feststoffen zurückzuführen.



Abbildung 7-60: Einfluss von ${}^{V}C_{SL}$ auf ε_{G} und das Strömungsregime in X-BF bei Kampagne H-1; N₂ bei 1 bar und 250 °C für d_P = 100 - 160 µm (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)



Abbildung 7-61: Einfluss von d_P auf ε_G und das Strömungsregime in X-BF bei Kampagne H-1; N₂ bei 1 bar, 250 °C und ^VC_{SL} = 2,4 % (Kreis: homogen; Quadrat: heterogen; Dreieck: Kolbenblasenströmung)

	Feststoffanteil ^V C _{SL} in %				
<i>u_G</i> in cm/s	0	2,4	4,6		
0,6	homogen	homogen	homogen		
1	homogen	homogen	Übergang/heterogen		
1,5	heterogen	homogen	heterogen		
2	Kolbenblasen	heterogen	Kolbenblasen		
2,5	Kolbenblasen	Kolbenblasen	Kolbenblasen		

Tabelle 7-28: Vorliegendes Strömungsregime bei $d_P = 50 - 100 \ \mu m (250 \ ^\circ C)$

Wenn Partikel mit einem Durchmesser von 200 - 400 μ m eingesetzt werden, kann im untersuchten u_G-Bereich kein homogenes Regime mehr detektiert werden und bereits bei 1 cm/s wird Kolbenblasenströmung erreicht (Abbildung 7-61). Das Verschwinden des homogenen Regimes durch Feststoffe wurde bereits von Krishna [TPVI-133] beschrieben. Eine Erklärung für die frühe Kolbenblasenströmung bei d_P = 300 μ m könnte eine unzureichende Feststofffluidisierung sein. Auf dem Gasverteiler liegende Partikel bewirken nach Ityokumbul et al. [TPVI-134] Blasenkoaleszenz. Die Feststoffe auf dem Gasverteiler verformen entstehende Blasen, sodass diese an benachbarten Öffnungen des Gasverteilers ineinander gedrückt werden.

Fazit zum Feststoffeinfluss

- a. Für die Dreiphasen-Methanisierung sollten Partikel mit $d_P < 100 \ \mu m$ eingesetzt werden
- b. Der Feststoffanteil ^VC_{SL} ist muss so gewählt werden, dass ein Optimum zwischen dem Stofftransport, der durch ^VC_{SL} verschlechtert wird, und der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch ^VC_{SL} erhöht wird, erreicht werden kann

7.5.3 Methanisierung im Blasensäulen-Reaktor

Im Folgenden sollen zunächst die Einflussgrößen auf den Umsatz im Dreiphasen-Reaktor untersucht werden. Darauf aufbauend, unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Hydrodynamik-Experimenten, wird versucht, die Effizienz des Verfahrens zu erhöhen. Schließlich kann ein Vergleich mit anderen Methanisierungskonzepten erfolgen.

Einflussparameter auf den Umsatz

Die wichtigste Einflussgröße auf den Umsatz ist die Temperatur. Sowohl Stofftransport als auch Kinetik werden mit zunehmender Temperatur beschleunigt, wenn auch unterschiedlich stark. Abbildung 7-62 zeigt die Umsatzzunahme mit T. Bei 5 bar führt eine Temperaturerhöhung von 230 °C auf 250 °C immerhin zu einer Verdopplung des Umsatzes. Die Ergebnisse zeigen, dass eine genaue Kenntnis der Temperaturstabilität der Flüssigkeit wichtig ist, um eine gute Reaktoreffizienz zu ermöglichen. Neben der Temperatur ist der Druck eine entscheidende Betriebsgröße. Eine Druckerhöhung kann entweder bei konstanter GHSV (und damit steigender hydrodynamischer Verweilzeit) oder bei konstanter Gasgeschwindigkeit u_{G,ein} erfolgen. Wird ersteres betrachtet, so ist eine merkliche Umsatzzunahme mit steigendem p zu erwarten. Erwartungsgemäß kann der Umsatz durch Druckerhöhung gesteigert werden (Abbildung 7-62). Dies ist zum einen auf eine steigende mittlere hydrodynamische Verweilzeit zurückzuführen. Des Weiteren bewirkt die Erhöhung des Reaktordruckes und damit der Partialdrücke eine verbesserte Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit.



Abbildung 7-62: Druck- und Temperatureinfluss bei konstanter GHSV und damit unterschiedlicher hydrodynamischer Verweilzeit (Kampagnen M-B-2 und M-B-3)

Ein wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Suspensionsflüssigkeit. In Abbildung 7-62 wird deutlich, dass der Einsatz des Silikonöls X-BF zu einem deutlich erhöhten Umsatzgrad führt. Dies kann im Wesentlichen auf die bessere Löslichkeit von H₂ und CO in X-BF zurückgeführt werden. Wie Abbildung 7-63 zu entnehmen ist, weist X-BF im interessierenden Temperaturbereich die höchsten Löslichkeiten (und damit die geringsten Henry-Koeffizienten) auf und eignet sich dahingehend am besten für die Dreiphasen-Methanisierung.



Abbildung 7-63: Vergleich des Henry-Koeffizienten für H₂ und CO in drei verschiedenen Flüssigkeiten



In der Abbildung wird der massebezogene Henry-Koeffizient ^mH_{iL} verwendet, da der üblicherweise stoffmengenbezogene Henry-Koeffizient bei Polymeren wie X-BF aufgrund der hohen molaren Masse nicht zweckmäßig ist. DBT weist eine höhere massebezogene Löslichkeit als das IL [N₁₁₁₄][BTA] auf, allerdings ist dies vor allem der hohen Dichte der IL geschuldet.

Durch Druckerhöhung bei konstanter Gasgeschwindigkeit werden die Katalysatorbelastung sowie die GHSV erhöht. Dies wirkt den umsatzsteigernden Effekten einer Druckerhöhung, die zuvor beschrieben wurden, entgegen. Wie Abbildung 7-64 zu entnehmen ist, steigt der Umsatz mit p bei u_G = konst. leicht an. Eine Druckerhöhung ist damit, unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Randbedingungen, eine effektive Möglichkeit, die Reaktorvolumenausnutzung bei der Dreiphasen-Methanisierung zu erhöhen.



Abbildung 7-64: Druck- und Temperatureinfluss bei konstanter u_G und damit unterschiedlicher GHSV (150 – 600 h⁻¹) und unterschiedlichem $\tau_{mod,CO}$ (40 – 160 kg s/mol) bei Kampagne M-B-3

Erhöhung der Reaktoreffizienz (charakterisiert durch die GHSV)

Während die Katalysatorausnutzung bei Blasensäulenreaktoren verhältnismäßig hoch ist [TPVI-29], ist die Reaktorvolumenausnutzung durch Stofftransporteinflüsse und durch die niedrigere mittlere Reaktortemperatur bei der Dreiphasen-Methanisierung geringer als bei zweiphasigen Konzepten. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die GHSV bei hohem Umsatz erhöht werden kann. Die Betrach-



tungen wurden mit der Flüssigkeit DBT durchgeführt, da dies die einzige untersuchte Flüssigkeit mit ausreichender Stabilität ist. Bei Einsatz eines thermisch stabilen Silikonöls oder einer Flüssigkeit mit ähnlichen Eigenschaften wäre eine weitere Steigerung der GHSV gegenüber den nachfolgenden Werten zu erwarten.

Die Hydrodynamik-Versuche in Kap. 7.5.2 haben gezeigt, dass der Übergang vom homogenen zum heterogenen Regime bei $u_G = 1 - 2$ cm/s zu erwarten ist, ab ca. 2 - 2,5 cm/s liegt Kolbenblasenströmung vor. In den in Abbildung 7-65 beschriebenen Versuchen wurde u_G zunächst so gewählt, dass immer das homogene Strömungsregime vorliegt. Die Versuche von Kampagne M-B-1 haben erstmals gezeigt, dass im Blasensäulenreaktor bei moderaten Temperaturen hohe CO-Umsätze erreicht werden können (grüne Symbole in Abbildung 7-65). Die Versuche starteten zunächst mit einer geringen GHSV. Mit Hilfe der in Kap. 7.5.2 beschriebenen Hydrodynamik-Versuche konnten die Betriebsparameter jedoch optimiert werden, indem vor allem die Partikelgröße halbiert wurde (rote Symbole in Abbildung 7-65). Die Maßnahmen bewirken eine Erhöhung des relativen Gasgehaltes und damit des Stofftransports. Dadurch konnte der Umsatz gegenüber den ersten, grün dargestellten Versuchen gesteigert werden, obwohl auch die GHSV erhöht und das H₂/CO-Verhältnis verringert wurden.



Abbildung 7-65: Optimierung der GHSV im Dreiphasen-Reaktor (grün: Kampagne M-B-1, rot: M-B-3)



Werden die Versuche, die mit ${}^{V}C_{SL} = 3,5 \%$ durchgeführt wurden, untereinander verglichen (Vergleich der roten Symbole), zeigt sich, dass bei Verdopplung der GHSV von 308 h⁻¹ auf 615 h⁻¹ der Umsatz bei 230 °C deutlich abnimmt, wohingegen bei 270 °C der Umsatz nahezu konstant bleibt. Eine Verdopplung der GHSV, was gleichbedeutend mit einer Verdopplung von u_G ist, führt zu einer Erhöhung von ε_{G} und damit zu einem größeren $k_{L}a$. Die Kinetik der Reaktion hingegen hängt nicht von der GHSV ab. Die Temperaturabhängigkeit des Einflusses von der GHSV kann somit folgendermaßen erklärt werden:

Bei 230 °C und ${}^{V}C_{SL}$ = 3,5 % ist die Methanisierungsreaktion so langsam, dass das System kinetisch kontrolliert ist. Dies zeigen die Widerstände des G/L-Stofftransport- (R_{GL} , Gl. VI-28) und des Reaktionsschrittes (R_R , Gl. VI-29) in Abbildung 7-66. Eine Erhöhung von u_G verringert die Verweilzeit und erhöht die Katalysatorbelastung und führt damit zu sinkendem Umsatz.



Abbildung 7-66: Widerstände für die Bedingungen aus Abbildung 7-65; berechnet nach [TPVI-135] für R_{GL} bzw. mit einer am DVGW-EBI gemessenen Kinetik für R_R



Bei 270 °C ist die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend größer, und der Stofftransport beeinflusst die effektive Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich. Dies führt dazu, dass der beschleunigte Stofftransport bei Verdopplung von u_G die Halbierung der Verweilzeit nahezu kompensiert und der Umsatz folglich fast konstant bleibt. Eine weitere Erhöhung der GHSV soll in Abbildung 7-67, ausgehend von dem höchsten Umsatzpunkt in Abbildung 7-65, diskutiert werden.



Abbildung 7-67: Erhöhung der Reaktoreffizienz im Blasensäulen-Reaktor bei 20 bar (Kampagnen M-B-19 und M-B-20)

| ⇔ ||

Ausgehend von Punkt I bietet sich zunächst an, die Temperatur zu erhöhen. Hinsichtlich der Erzeugung von SNG ist es zudem sinnvoll, das H₂/CO-Verhältnis von 4 auf 3,2 zu senken. Stöchiometrische Bedingungen wurden zunächst nicht eingesetzt, um eine zu starke Katalysatordesaktivierung zu vermeiden. Die GHSV kann durch diese Maßnahmen um den Faktor 3,2 gesteigert werden.

II ⇒ III

Ein weiterer Optimierungsparameter ist ^VC_{SL}. Durch Erhöhung der Feststoffkonzentration kann der Umsatz, ausgehend von ^VC_{SL} = 3,5 %, weiter gesteigert wer-



den. Zudem wird die Temperatur auf 350 °C erhöht. Durch diese beiden Maßnahmen kann die *GHSV* nochmals leicht erhöht werden. Die Betriebsweise nach Punkt II ist jedoch sinnvoller. Punkt III ermöglicht zwar die größte GHSV, die hohe Temperatur lässt jedoch bei Langzeitbetrieb eine merkliche Zersetzung von DBT erwarten.

Alle bisher gezeigten Versuche wurden im Reaktor DN 25 ($d_R = 24,6$ mm) durchgeführt. Nachfolgend werden die Versuche im Reaktor DN 50 gezeigt. Eine Übersicht über die Rektoren ist in Kap. 7.3.4.2 gegeben. Abbildung 7-68 repräsentiert die Einstellung bei maximal möglichem CO-Volumenstrom im Reaktor DN 50 von 800 l/h (ohne Inertgas). Der Volumenstrom ist begrenzt durch den Förderbereich der Gasversorgung. Bei hohen CO-Umsätzen kann im großen Reaktor kein stabiler Betriebspunkt erreicht werden, da die freiwerdende Reaktionswärme von über 500 W die Wärmeverluste an die Umgebung überwiegt. Wie in Abbildung 7-68 gezeigt, steigt die Reaktortemperatur immer weiter, sodass ab der für die Flüssigkeit kritischen Temperatur von über 350 °C der CO-Strom ausgeschaltet werden musste (Begleitheizungen waren bereits ausgeschaltet). Zudem fällt auf, dass sich ein Grenzumsatz von \approx 98 % einstellt. Die CO-Methanisierung bei 20 bar ist im gezeigten Temperaturbereich nicht gleichgewichtslimitiert.



Abbildung 7-68: Zeitabhängiger Umsatz- und Temperaturverlauf während der CO-Methanisierung im Reaktor DN 50 bei ausgeschalteter Reaktorheizung (Kampagne M-B-22)



Eine mögliche Begründung wäre, dass sporadisch entstehende Großblasen am Gasverteiler eine zu geringe Verweilzeit im System für Vollumsatz haben. Messungen im Glasreaktor haben gezeigt, dass Blasendurchmesser bis 8 mm möglich sind. Die Messungen zeigten erwartungsgemäß auch eine wesentlich höhere Blasenaufstiegsgeschwindigkeit der Großblasen gegenüber den kleinen Blasen. Möglich wäre auch, dass die im Blasensäulenreaktor erhöhte Rückvermischung der Flüssigphase für den Effekt verantwortlich ist. Die Rückvermischung in Verbindung mit den hohen Umsätzen sorgt für kleine Konzentrationen (c_{iL}) der gelösten Eduktgase in der Flüssigkeit, was wiederum zu einer sinkenden Reaktionsge-

schwindigkeit führt. Für $c_{iL} \rightarrow 0$ geht auch die Reaktionsgeschwindigkeit gegen 0.

Vergleich mit zweiphasigen Reaktorkonzepten

Ein sinnvoller Vergleich kann mit den Wirbelschicht-Versuchen von Kopyscinski et al. und den adiabaten Festbett-Versuchen von Haynes et al. durchgeführt werden (Tabelle 7-29), da die Versuche mit einer ähnlichen Intention wie hier durchgeführt wurden (Untersuchungen zur Eignung eines Verfahrens für großtechnische Anlagen).

Der Vergleich der Verfahren soll anhand von 2 Kenngrößen, der GHSV und der modifizierten Verweilzeit T_{mod,CO} durchgeführt werden. Die GHSV charakterisiert dabei das notwendige Reaktorvolumen, um einen vorgegebenen Volumenstrom umzusetzen und sollte maximiert werden. Die modifizierte Verweilzeit hingegen charakterisiert die Katalysatorausnutzung, wobei die Ausnutzung mit <u>sinkendem</u> T_{mod,CO} steigt.

Die GHSV ist bei der Wirbelschicht trotz geringerem Druck um den Faktor 4 höher als bei den eigenen Versuchen. Dies könnte auf folgende Punkte zurückzuführen sein:

- Stofftransporteinfluss G/L im dreiphasigen System
- Höhere Rückvermischung im dreiphasigen System
- Höhere T in der Wirbelschicht



Demgegenüber steht eine wesentlich bessere Katalysatorausnutzung bei der Dreiphasen-Methanisierung.

Die Versuche von Haynes et al. wurden so durchgeführt, dass in einem adiabaten Festbettreaktor Vollumsatz erreicht werden kann. Dabei wird jedoch ein großer Recycle-Strom (Recycle-Verhältnis \approx 10:1) verwendet, um die Temperaturerhöhung im Reaktor zu vermindern. Die Versuche wurden bei einem Gesamtdruck von 20,7 bar durchgeführt. Wird die GHSV auf den in den Reaktor eintretenden Strom bezogen, kann eine GHSV von über 20 000 h⁻¹ erreicht werden. Zum Vergleich der Verfahren sollte die GHSV jedoch auf das umzusetzende Synthesegas bezogen werden. Dann resultiert nur noch eine GHSV von ca. 2000 h⁻¹, sodass das benötigte spezifische Reaktorvolumen über dem der Wirbelschicht-Methanisierung liegt. Es wird im adiabaten Festbett für Vollumsatz trotz gleichem Druck und höherer Maximaltemperatur ein 8,5-mal größeres $\tau_{mod,CO}$ benötigt als im Dreiphasen-Reaktor.

Autor	Diese Arbeit	Kopyscinski, 2011 [TPVI-25]	Haynes, 1975 [TPVI-136]
Verfahren	Dreiphasen- Methanisierung	Wirbelschicht	Festbett adiabat mit Recycle
<i>Τ</i> in °C	310	320	300 - 400
<i>p_{co}</i> in bar	3,95	0,28	5,1* 0,47**
H₂/CO	3,2	3	3,1* 6,5**
F _{v,ein} in l/h	bis 800	600	6000
τ _{mod,CO} in kg⁻s/mol	20	47	170
GHSV in 1/h	≈ 1000	≈ 4000	≈ 2000
U _{co} in %	97,2	100	100

Tabelle 7-29: Vergleich verschiedener Methanisierungsverfahren

* Feedgas vor Zumischung des Recycle-Stroms

** Feedgas nach Zumischung des Recycle-Stroms

7.6 Fazit Dreiphasen-Methanisierung

Der Blasensäulen-Reaktor ist hinsichtlich Reaktorvolumenausnutzung bisher schlechter als die zweiphasigen Systeme. Allerdings ist der Unterschied, vor allem zu adiabaten Festbettreaktoren, nicht zu groß, da keine Recycle-Ströme und keine Verdünnung mit Wasserdampf benötigt werden. Zudem besteht bei der Dreiphasen-Methanisierung noch großes Potential bei der Wahl der Suspensionsflüssigkeit. DBT ist hinsichtlich Löslichkeit der Eduktgase eine eher ungeeignete Flüssigkeit, die vor allem wegen der hohen thermischen Stabilität eingesetzt wurde. Die geringere *GHSV* bei dem hier untersuchten Verfahren wird durch folgendes kompensiert:

Die adiabaten Verfahren benötigen darüber hinaus meist mehrere Reaktoren (um das Recycle-Verhältnis nicht zu groß werden zu lassen), mehrere Wärmeübertrager sowie mindestens einen Verdichter für das rückgeführte Gas. Vor allem, der Verdichter für das rückgeführte Gas ist kostenintensiv, da er "heißes" Gas verdichten muss.

Im Blasensäulen-Reaktor wird des Weiteren die höchste Katalysatorausnutzung erreicht. Der Katalysator muss in der Regel alle ca. 2 Jahre ausgetauscht werden und ist mit ≈ 50 - 100 €/kg ein nicht zu vernachlässigender Kostenfaktor.

Die hohe Katalysatorausnutzung eröffnet zudem die Möglichkeit, teurere Katalysatoren als in zweiphasigen Systemen einzusetzen. Dies kann Sinn machen, wenn durch die diese Katalysatoren höhere Standzeiten und/oder höhere Selektivitäten erreicht werden.

7.7 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Die absorptive Gasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten ist ein sehr weites Feld auf dem wöchentlich neue Veröffentlichungen entstehen. Aus dem Bereich Gaswäschen werden hauptsächlich die Themengebiete Rauchgasreinigung und IGCC-CCS adressiert. Eine gute Übersicht liefern u.a. Ramdin et al. [TPVI-138].



Die Biogasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten steht international nicht im Fokus der Wissenschaft. Aus dem nationalen Bereich existieren verschiedene Ansätze um ionische Flüssigkeiten einzusetzen, z. B. durch Aufbringen auf poröse Membranen oder auf Schüttungen o. ä.

Detaillierte Erkenntnisse zum Einsatz von ionischen Flüssigkeiten im Rahmen von Gaswäschen, z. B. um die Einsetzbarkeit in Füllkörperschüttungen (Hydrodynamik, Stoffübergang, usw.) sind hingegen nach Kenntnisstand der Autoren in der Literatur bisher nicht vorhanden.

Zum Thema 3-Phasen-Methanisierung ist bekannt, dass seit mindestens 2012 an der China University of Mining and Technology an einem dreiphasigen Methanisierungskonzept gearbeitet [TPVI-139] wird. Der Reaktor wird dabei für die Erzeugung von SNG aus Kohle optimiert. Es war jedoch nicht möglich, weitere Informationen über diese Arbeiten zu finden.

7.8 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

In TP VI wurde untersucht inwiefern sich ionische Flüssigkeiten für die Aufbereitung von Bio- und Synthesegas eignen und ob sich IL als interne Wärmeträgermedien in einem 3-phasigen Methanisierungskonzept einsetzen lassen.

Bzgl. der Gasaufbereitung konnten geeignete ionische Flüssigkeiten identifiziert, grundlegende Auslegungsvorschriften verifiziert bzw. entwickelt werden, das Verfahren im Labor experimentell erprobt und Potenziale für den Einsatz von IL aufgezeigt werden.

Die Biogasaufbereitung mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten bietet die Möglichkeit der Integration von Prozessschritten zu einem kombinierten Aufbereitungsverfahren und bietet Potenziale für energetische Einsparungen im Vergleich zum Stand der Technik. Aus ökonomischen Gesichtspunkten lassen sich ionische Flüssigkeiten bisher noch nicht wirtschaftlich einsetzen, da die Preise derzeit noch zu hoch sind. Es konnten jedoch Grenzkosten für die Bereitstellung von ionischen Flüssigkeiten ermittelt werden, ab welchen ein zukünftiger Einsatz von ionischen Flüssigkeiten rentabel sein kann.



Für den Einsatz als Wärmeträgermedien eignen sich ionische Flüssigkeiten aufgrund mangelnder thermischer Stabilität unter Reaktionsbedingungen nur bedingt, das innovative Verfahrenskonzept der 3-Phasen-Methanisierung konnte dennoch unter Einsatz von klassischen Wärmeträgerölen weiterentwickelt werden, woraus auch eine Patentanmeldung hervorging:

• Methansynthese in einem Blasensäulenreaktor DE 10 2011 009 163 A1

Die Ergebnisse der Arbeiten wurden in ausreichender Form veröffentlicht, die Arbeiten zur Gasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten werden von DVGW-EBI in Kooperation mit dem KIT, Bereich ceb im Rahmen von mehreren bewilligten Folgeprojekten sowie weiteren geplanten Forschungsvorhaben weiter verfolgt.

7.9 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

Götz, M., Reimert, R.: Three Phase Methanation: Investigation of Hydrodynamics and their Influence on Overall Reaction Kinetic, Poster, Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik, Würzburg, 25. – 27. September 2013

Götz, M.: Methanisierung in Dreiphasen-Reaktoren, Vortrag, Innovationsforum PGP, Leipzig, 25.04.2013

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Modellierung einer Dreiphasen-Methanisierung unter Berücksichtigung des Strömungsregimes, Vortrag, Fließschemasimulationen in der Energietechnik, Leipzig, 13.11.2012

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Application of a three phase reactor for the production of SNG, Vortrag, Twenty-Ninth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 15 - 18.10. 2012

Götz, M., Reimert, R., Bajohr, S.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, Poster, Twenty-Ninth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 15 - 18.10. 2012

Götz, M., Ortloff, F., Reimert, R., Kolb, T.: Messung der Löslichkeit von Gasen in Ionischen Flüssigkeiten - Anwendung bei der Biogasaufbereitung und der Methanisierung, Poster, ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2012, Karlsruhe, 10 - 13.09. 2012

Schubert, T., Sahin, H., Götz, M., Bär, K., Buchholz, D.: Novel Aspects for the use of Ionic Liquids as Thermal Fluids, Poster, EUCHEM 2012, Celtic Manor, Wales, 5 - 10.08. 2012

Götz, M., Bajohr, S., Buchholz, D., Reimert, R.: Methanisierung in Dreiphasen-Reaktoren zur Optimierung des Power-to-Gas Prozesses, Vortrag, Methanisierung und Second Generation Fuels, Nürnberg, 29 - 30.05. 2012

Götz, M., Bajohr, S., Buchholz, D., Reimert, R.: Neuartiges Methanisierungsverfahren für die Erzeugung von SNG aus regenerativen Quellen, Vortrag, DGMK-Fachbereichstagung Konversion von Biomassen ("Velen X"), Rotenburg a. d. F., 19 - 21.03. 2012

Götz, M., Buchholz, D., Reimert, R., Bajohr, S.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, Proceedings International Gas Union Research Conference (IGRC), Seoul, 19 - 21.10.2011

Ortloff, F. et al.: Ionic Liquids for Biogas Upgrading. ECCE, Berlin, Sept. 2011

Götz, M., Reimert, R., Köppel, W., Ortloff, F.: Upgrading of Biogas to Grid Quality, World Congress of Bioenergy, Dalian, China, 25 - 30.04.2011

Götz, M., Buchholz, D., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase-methanation, The European Gas Technology Conference (EGATEC), Kopenhagen, 12 - 13.05.2011

Ortloff, F. et al.: Application of Ionic Liquids for Biogas Upgrading. The European Gas Technology Conference (EGATEC), Kopenhagen, 12 - 13.05.2011

Götz, M., Ortloff, F., Taige, M., Schubert, T.: Long-term stability of ionic liquids at temperatures above 180 °C, Green Solvents for Synthesis (GSFS), Berchtesgaden/Germany, 10 - 13.10. 2010

Veröffentlichungen

- Ortloff, F. et al.: Entwicklung eines Biogasaufbereitungsverfahrens mit ionischen Flüssigkeiten – Vorgehensweise, Potenziale und Herausforderungen. GWF Gas Erdgas 154 (2013) 10, 762-769
- Götz, M., Ortloff, F., Reimert, R., Basha, O., Morsi, B.I., Kolb, T.: Evaluation of Organic and Ionic Liquids for Three-Phase Methanation and Biogas Purification Processes. Energy Fuels 27 (2013) 8, 4705-4716.
- Götz, M., Bajohr, S., Graf, F., Reimert, R., Kolb, T.: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese, Chemie Ingenieur Technik 85 (2013) 7, 1-7
- Ortloff, F. et al.: Biogasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten. DVGW energie | wasser-praxis 63 (2012) 12, 96-99
- Bajohr, S., Götz, M., Graf, F., Kolb, T.: Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette, gwf-Gas/Erdgas 05 (2012), 328 - 335
- Ortloff, F.: Methanisierung in einem mit ionischen Flüssigkeiten gefüllten Blasensäulenreaktor. DVGW energie | wasser-praxis 63 (2012) 4, 64 - 69
- Götz, M., Bajohr, S., Buchholz, D.: Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz, energie|wasser-praxis 62 (2011) 5, 72
 - 76
- Götz, M., Ortloff, F., Bajohr, S., Graf, F.: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur, gwf-Gas / Erdgas 152 (2011) 4, 200 - 210
- Graf, F., Götz, M., Bajohr, S.: Injection of biogas, SNG and hydrogen into the gas grid Potential and limits, gwf-Gas / Erdgas International Issue (2011) 1, 30 40
- Götz, M., Bajohr, S., Graf, F.: Nutzung der Erdgasinfrastruktur zur Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie, Rheinlandpfalz im Blick (2010) 3, DVGW Landesgruppe Rheinlandpfalz, 1-3

7.10 Literaturverzeichnis

- [TPVI-1] Graf, F.; Bajohr, S.: Biogas Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung. Oldenbourg Industrieverlag, 2011.
- [TPVI-2] Bundesnetzagentur: Biogas-Monitoringbericht 2013. http://www.bundesnetzagentur.de
- [TPVI-3] GTC: Gasification An Investment in our Energy Future. https://www.gasification.org/uploads/downloads/Final_whitepaper.pdf



- [TPVI-4] Higman, C.: State of the Gasification Industry The Updated Worldwide Gasification Database. Gasification Technologies Conference, Colorado Springs, 16.10.2013.
- [TPVI-5] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Gas Production. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [TPVI-6] Kohl, A.; Nielsen, R.: Gas Purification, 5th. Gulf Publishing, Houston TX, 1997.
- [TPVI-7] Stolten, D.; Scherer, V.: Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants. Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- [TPVI-8] Vannice, M.A.: The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals. Journal of Catalysis 37 (1975), 462 – 473.
- [TPVI-9] Inui, T. et al.: Methanation of CO₂ and CO on supported nickel-based composite catalysts. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 75 (1979), 787 – 802.
- [TPVI-10] Becker, J.: Untersuchungen zur Deaktivierung von Nickelkatalysatoren und Kinetik der gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung COreicher Gase unter Druck. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1982.
- [TPVI-11] Weatherbee, G.D.; Bartholomew, C.H.: Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. Journal of Catalysis 77 (1982), 460 – 472.
- [TPVI-12] Müller, K. et al.: Sabatier-based CO₂-methanation by catalytic conversion. Environ. Earth Sci. (2013), 1 8.
- [TPVI-13] Mills, G. A.; Steffgen, F.W.: Catalytic Methanation. Catalysis Reviews 8 (1974), 159 210.
- [TPVI-14] Kaltenmaier, K.: Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1988.
- [TPVI-15] Miller, W.R. et al.: Great Plains Coal Gasification Plant Start-Up and Modification Report. F.T. Inc. (Ed.), Irvine, CA, 1986.
- [TPVI-16] Blum David, B.; Sherwin Martin, B.; Frank Marshall, E.: Methanation of Synthesis Gas. American Chemical Society, 1975, 149 – 159.
- [TPVI-17] Kopyscinski, J.; Schildhauer, T.J.; Biollaz, S.M.A.: Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. Fuel 89 (2010), 1763 – 1783.

// Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVI-18] Haldor Topsøe: From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP[™] - Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process, 2009.
- [TPVI-19] Hedden, K. et al: Forschungsbericht T 86-044 Gleichzeitige Konvertierung und Methanisierung von CO-reichen Gasen. B.f.F.u. Technologie, Technologische Forschung und Entwicklung – Nichtnukleare Energietechnik, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 1986.
- [TPVI-20] Miller, W.R et al.: Great Plains Coal Gasification Plant Start-Up and Modification Report, F.T. Inc., Irvine, CA, 1986.
- [TPVI-21] Haldor Topsøe: Topsoe awarded the third coke oven gas to SNG plant in China. http://www.topsoe.com/Media/News/2012/030112.aspx (24.01.2014)
- [TPVI-22] Haldor Topsøe: From coke oven gas to SNG using TREMP[™] process, 2012.
- [TPVI-23] Buxbaum, M.: Methanisierungsreaktor. Patent: DE102011121930 A1, 2013.
- [TPVI-24] Rieke, S.: Power-to-gas am Beispiel Projekt Audi: Status, Ausblick. ETOGAS, Innovationsforum "Power to Gas to Power", Leipzig, 2013.
- [TPVI-25] Kopyscinski, J.; Schildhauer, T.J.; Biollaz, S.M.A.: Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I -Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. Chemical Engineering Science 66 (2011), 924 – 934.
- [TPVI-26] Struis, R.P.W.J. et al.: Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. Applied Catalysis A: General 362 (2009), 121 - 128.
- [TPVI-27] Martin, J.W.: Liquid-Phase Methanation/Shift Process Development -Final Technical Report, Chem Systems Inc., 1982.
- [TPVI-28] I. Chem Systems: Liquid Phase Methanation/Shift Pilot Plant Operation and Laboratory Support Work - Final Report New York, 1979.
- [TPVI-29] Deckwer, W.D.: Reaktionstechnik in Blasensäulen. Otto Salle Verlag: Frankfurt, Berlin, München, 1985.
- [TPVI-30] Krishna, R.; van Baten, J.M.: Mass transfer in bubble columns. Catalysis Today 79-80 (2003), 67 - 75.
- [TPVI-31] Wasserscheid, P.; Stark, A.: Handbook of Green Chemistry, Volume 6: Ionic Liquids. Weinheim: Wiley-VCH (2010)
- [TPVI-32] Wasserscheid, P.; Welton, T.: Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVI-33] Tang, S. et al.: Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. Chem. Soc. Rev. 41 (2012), 4030 - 4066
- [TPVI-34] Giernoth, R.: Task-Specific ionic liquids. Angew. Chem. Int. 49 (2010), 2834 2839
- [TPVI-35] Carroll, J. J. et al.: The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. J. Phys. Chem. Ref. Data 20 (1991), 1201-1209
- [TPVI-36] Lide, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89. Taylor & Francis (2008)
- [TPVI-37] Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J.B.: Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. Thermochimica Acta 412 (2004), 47 - 53.
- [TPVI-38] Seeberger, A.; Andresen, A.K.; Jess, A.: Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetrical analysis. Physical Chemistry Chemical Physics 11 (2009), 9375 - 9381.
- [TPVI-39] Del Sesto, R.E. et al.: Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. Thermochimica Acta 491 (2009), 118 - 120.
- [TPVI-40] Nguyen, L.: Analysis of the influence of the hydrodynamics in hydrotreating of diesel oil in trickle bed reactors via MRI-measurements. Dissertation (2010), Universität Karlsruhe (TH).
- [TPVI-41] Wang, G.Q. et al.: Review of Mass-Transfer Correlations for Packed Columns. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005), 8715 8729.
- [TPVI-42] Finotello, A.; Bara, J. E.; Camper, D.; Noble, R. D.: Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008), 3453-3459.
- [TPVI-43] Jalili, A. H. et al.: Solubility and diffusion of CO2 and H2S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. J. Chem. Thermodynamics 42 (2010), 1298–1303.
- [TPVI-44] Soriano, A. N. et al.: Carbon dioxide solubility in 1-ethyl-3methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. J. Chem. Thermodynamics 41 (2009), 525–529.
- [TPVI-45] Scovazzo, P. et al.: Regular Solution Theory and CO2 Gas Solubility in Room-Temperature Ionic Liquids. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004), 6855-6860.
- [TPVI-46] Kumelan, J.: Solubility of CO2 in the Ionic Liquids [bmim][CH3SO4] and [bmim][PF6]. J. Chem. Eng. Data 51 (2006), 1802-1807.
- [TPVI-47] Galán Sánchez, L. M.: Functionalized Ionic Liquids Absorption Solvents for Carbon Dioxide and Olefin Separation. Dissertation, Eindhoven University of Technology, 2008.
- [TPVI-48] Hou, Y.; Baltus, R. E.: Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO₂ in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007), 8166-8175.
- [TPVI-49] Anthony, J. L. et al.: Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. J. Phys. Chem. B 109 (2005), 6366–6374.
- [TPVI-50] Anderson, J. L.:Solubility of CO2, CH4, C2H6, C2H4, O2, and N2 in 1-Hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids. Acc. Chem. Res. 40 (2007), 1208–1216.
- [TPVI-51] Jacquemin, J.: Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. J. Chem. Thermodynamics 38 (2006), 490–502.
- [TPVI-52] Soriano, A. N. et al.: Carbon dioxide solubility in some ionic liquids at moderate pressures. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40 (2009), 387–393.
- [TPVI-53] Höfener, T.: Katalytische Hydrierung in Mehrphasensystemen auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten und Kohlendioxid. Dissertation, RWTH Aachen, 2008.
- [TPVI-54] Camper, D. et al.: Bulk-Fluid Solubility and Membrane Feasibility of Rmim-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), 6279-6283.
- [TPVI-55] Ohlin A. C.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.: Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation. Chem. Communications 9 (2004), 1070-1071.
- [TPVI-56] Dysen, P.J. et al.: Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. Chem. Communications 19 (2003), 2418-2419.
- [TPVI-57] Palgunadi, J. et al.: Solubility of CO2 in dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids. Thermochimica Acta 494 (2009), 94–98.
- [TPVI-58] Ferguson, L.; Scovazzo, P.: Solubility, Diffusivity, and Permeability of Gases in Phosphonium-Based Room Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4, 1369-1374.
- [TPVI-59] Kilaru, P.; Baker, G.; Scovazzo, P.: Density and surface tension measurements of imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room temperature ionic liquids: data and correlations, J. Chem. Eng. Data 52 (2007), 2306–2314.
- [TPVI-60] Condemarin, R.; Scovazzo, P.: Gas permeabilities, solubilities, diffusivities, and diffusivity correlations for ammonium-based room temperature

ionic liquids with comparison to imidazolium and phosphonium RTIL data. Chemical Engineering Journal 147 (2009), 51–57.

- [TPVI-61] Costa Gomes, M. F.: Low-Pressure Solubility and Thermodynamics of Solvation of Carbon Dioxide, Ethane, and Hydrogen in 1-Hexyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide between Temperatures of 283 K and 343 K. J. Chem. Eng. Data 52 (2007), 472-475.
- [TPVI-62] Karadas, F.; Atilhan, M.; Aparicio, S.: Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO2 Capture and Natural Gas Sweetening. Energy Fuels 24 (2010), 5817–5828.
- [TPVI-63] Kumelan, J.: Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten. Dissertation, TU Kaiserslautern, 2009.
- [TPVI-64] Kumelan, J.; Tuma, D.; Maurer, G.: Simultaneous solubility of carbon dioxide and hydrogen in the ionic liquid [hmim][Tf2N]: Experimental results and correlation. Fluid Phase Equilibria 311 (2011), 9-16.
- [TPVI-65] Jalili, A.H. et al.: Solubility of H2S in Ionic Liquids [bmim][PF6], [bmim][BF4], and [bmim][Tf2N]. J. Chem. Eng. Data 54 (2009), 1844-1849.
- [TPVI-66] Rahmati-Rostami, M. et al.: Solubility of H2S in ionic liquids [hmim][PF6], [hmim][BF4], and [hmim][Tf2N]. J. Chem. Thermodynamics 41 (2009), 1052-1055.
- [TPVI-67] Safavi, M. et al.: Study of the solubility of CO2, H2S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Experimental and modelling. J. Chem. Thermodynamics 65 (2013), 220-232.
- [TPVI-68] Kim, Y. S. et al.: Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. Fluid Phase Equilibria 228-229 (2005), 439-445.
- [TPVI-69] Bermejo, M. B. et al.: Solubility of gases in 1-alkyl-3-methylimidazolium alkyl sulfate ionic liquids: Experimental determination and modeling. J. Chem. Thermodynamics 58 (2013), 237–244.
- [TPVI-70] Afzal, W.; Liu, X.; Prausnitz, J. M.: Solubilities of some gases in four imidazolium-based ionic liquids. J. Chem. Thermodynamics 63 (2013), 88-94.
- [TPVI-71] Yunusa, N. M. et al.: Solubility of CO2 in pyridinium based ionic liquids. Chemical Engineering Journal 189- 190 (2012), 94- 100.
- [TPVI-72] Pinto, A. M. et al.: Carbon dioxide absorption in the ionic liquid 1ethylpyridinium ethylsulfate and in its mixtures with another ionic liquid. International Journal of Greenhouse Gas Control 18 (2013), 296-304.
- [TPVI-73] Jacquemin, J. et al.: Influence of the cation on the solubility of CO2 and H₂ in ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion.
 J. Solution Chem 36 (2007), 967-979.

- [TPVI-74] Rodriguez, H.; Brennecke, J. F.; Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water + Ionic Liquid; J. Chem. Eng. Data 51 (2006), 2145-2155.
- [TPVI-75] Jacquemin, J. et al.: Density and viscosity of several pure and watersaturated ionic liquids. Green Chem. 8 (2006), 172-180.
- [TPVI-76] Branco, L. C. et al.: Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids. Chem. Eur. J. 8 (2002) 16, 3671-3677.
- [TPVI-77] Sanmamed, Y.A. et al.: Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibrating tube densitometry. Fluid Phase Equilibria 252 (2007), 96-102.
- [TPVI-78] Widegren, J. A.; Magee, J. W.: Density, Viscosity, Speed of Sound, and Electrolytic Conductivity for the Ionic Liquid 1-Hexyl-3methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Its Mixtures with Water. J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 6, 2331-2338.
- [TPVI-79] Tome, L. I. N. et al: Measurements and Correlation of High-Pressure Densities of Imidazolium-Based Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 53 (2008), 1914-1921.
- [TPVI-80] Seddon, R. et al.: Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. Pure Appl. Chem. 72 (2000) 12, 2275-2287.
- [TPVI-81] Pereiro, A. B. et al.: Physical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate as a Function of Temperature. J. Chem. Eng. Data 52 (2007), 377-380.
- [TPVI-82] Harris, K. R. et al.: Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-HexyI-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-ButyI-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. J. Chem. Eng. Data 52 (2007), 1080-1085.
- [TPVI-83] Tokuda, H. et al.: Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. J. Phys. Chem. B 109 (2005), 6103-6110.
- [TPVI-84] Kilaru, P. et al.: Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations. J. Chem. Eng. Data 52 (2007), 2306-2314.
- [TPVI-85] Bonhote, P. et al.: Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts.Inorg. Chem. 35 (1996), 1168-1178.
- [TPVI-86] Nieto de Castro, C. A. et al.: Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids

[C4mim][NTf2], [C4mim][dca], [C2mim][EtOSO3] and [Aliquat][dca]. Fluid Phase Equilibria 294 (2010), 157-179.

- [TPVI-87] Larriba, M. et al.: Separation of toluene from n-heptane 23dimethylpentane and cyclohexane using binary mixtures of [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] ionic liquids as extraction solvents. Separation and Purification Technology 120 (2013), 392-401.
- [TPVI-88] Finotello, A. et al.: Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008), 10.
- [TPVI-89] Blath, J. et al.: Gas solubilities in room temperature ionic liquids Correlation between RTiL-molar mass and Henry's law constant. Chemical Engineering Journal 172 (2011), 167-176.
- [TPVI-90] Garcia, S. et al.: Liquid-Liquid Extraction of Toluene from Heptane Using 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 56 (2011), 113-118.
- [TPVI-91] Physical Characterization of an Aromatic Extraction Solvent Formed by [bpy][BF4] and [4bmpy][Tf2N] Mixed Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 58 (2013) 6, 1496-1504.
- [TPVI-92] Oliveira, F. S. et al.: Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf2-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures. J. Chem. Eng. Data 55 (2010), 4514-4520.
- [TPVI-93] Vega, L.F. et al.: Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: Recent advances and perspectives. Fluid Phase Equilibria 294 (2010), 15 – 30.
- [TPVI-94] Palomar, J. et al.: A COSMO-RS based guide to analyze/quantify the polarity of ionic liquids and their mixtures with organic cosolvents. Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010), 1991 2000.
- [TPVI-95] Spuhl, O. et al.: Vorhersage von thermodynamischen Stoffeigenschaften mit dem Kontinuumsmodell COSMO-RS. Chemie Ingenieur Technik 75 (2003) 1-2, 58 - 62.
- [TPVI-96] Camper, D. et al.: Low Pressure Hydrocarbon Solubility in Room Temperature Ionic Liquids Containing Imidazolium Rings Interpreted Using Regular Solution Theory. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005), 1928 – 1933.
- [TPVI-97] Kilaru, P.K. et al.: Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 1. Using Surface Tension. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008), 900 – 909.

- [TPVI-98] Kilaru, K.; Scovazzo, P.: Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 2. Using Activation Energy of Viscosity. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008), 910 – 919.
- [TPVI-99] Moganty, S.S.; Baltus, R.E.: Regular Solution Theory for Low Pressure Carbon Dioxide Solubility in Room Temperature Ionic Liquids: Ionic Liquid Solubility Parameter from Activation Energy of Viscosity. Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010), 5846 – 5853.
- [TPVI-100] Rayer, V. et al.: High-Pressure Solubility of Methane (CH₄) and Ethane (C_2H_6) in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers (Genosorb 1753) and its Selectivity in Natural Gas Sweetening Operations. J. Chem. Eng. Data 57 (2012), 764 775.
- [TPVI-101] Rayer, V. et al.: High pressure physical solubility of CO₂ in mixed polyethylene glycol dimethyl ethers (Genosorb 1753). Can. J. Chem. Ing. 90 (2012), 576 - 583.
- [TPVI-102] Mersmann A. et al.; Thermische Verfahrenstechnik. Berlin: Springer-Verlag, 2005.
- [TPVI-103] Mersmann, A.; Druckverlust und Flutpunkt in berieselten Packungen. VDI – Wärmeatlas, 2006.
- [TPVI-104] Deixler, A.; Mersmann, A.; Packungskolonnen. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1986.
- [TPVI-105] Stichlmair, J.; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 3B. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
- [TPVI-106] Stichlmair, J.; General model for prediction of pressuredrop and capacity of countercurrentgas/liquid packed columns. Essen: Butterworth and Co., 1989.
- [TPVI-107] Engel, V.; Fluiddynamik in Packungskolonnen für Gas-Flüssig-Systeme. VDI-Fortschrittsbericht. Düsseldorf: VDI Verlag, 1999.
- [TPVI-108] Mackowiak, J.; Fluiddynamik von Füllkörpern und Packungen: Grundlagen der Kolonnenauslegung. Springer, 2003.
- [TPVI-109] Mackowiak, J.: Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems. Chem. Eng. Research and Design 89 (2011), 1308 1320.
- [TPVI-110] Bornhütter, K.; Mersmann, A.: Mass Transfer in Packed Columns: The Cylinder Model. Chem. Eng. Technol. 16 (1993), 46 57.
- [TPVI-111] Billet, R.; Schultes, M.; Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings - Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes. Trans IChemE 77 (1999), 498 - 504.

- [TPVI-112] Onda, K. et al.: Mass Transfer Coefficients between gas and liquid phases in packed columns. Journal of Chemical Engineering, 1 (1968) 1, 56 - 62.
- [TPVI-113] Nakajima, E.S. et al.: Influence of Liquid Viscosity and Gas Superficial Velocity on Effective Mass Transfer Area in Packed Columns. J. Chem. Eng. of Japan, 33 (2000), 561 – 566.
- [TPVI-114] Delaloye, M.M. et al.: The influence of viscosity on the liquid-phase mass transfer resistance in packed columns. Chem. Eng. Journal 47 (1991), 51 61.
- [TPVI-115] Mangers, R.J.; Ponter, A.B.: Effect of Viscosity on Liquid Film Resistance to Mass Transfer in a Packed Column. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19 (1980), 530 – 537.
- [TPVI-116] Ullrich, H.: Wirtschaftliche Planung und Abwicklung verfahrenstechnischer Anlagen. Essen: Vulkan-Verlag, 1992.
- [TPVI-117] Peters, M.S. et al.: Plant Design and Economics for Chemical Engineers. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [TPVI-118] Abschlussbericht BMBF-Verbundvorhaben "Biogaseinspeisung" Band 4: Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008.
- [TPVI-119] Ortloff, F. et al.: Ensuring operational safety of the natural gas grid by removal of oxygen from biogas via catalytic oxidation of methane. Gas for energy, (2013) 3, 58 65.
- [TPVI-120] DVGW-Arbeitsblatt G 260: Gasbeschaffenheit. ISSN 0176-3490 (2013)
- [TPVI-121] DVGW-Arbeitsblatt G 262: Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. ISSN 0176-3490 (2011)
- [TPVI-122] Böwing, A.; Jess, A.; Wasserscheid, P.: Kinetik und Reaktionstechnik der Synthese ionischer Flüssigkeiten. Chemie Ingenieur Technik 77 (2005) 9, 1430 - 1439.
- [TPVI-123] Seeberger, A.; Andresen, A.K.; Jess, A.: Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetrical analysis. Physical Chemistry Chemical Physics 11 (2009), 9375-9381.
- [TPVI-124] Heym, F., Etzold, B.J.M., Kern, C., Jess, A.: Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetrical analysis at ambient pressure and high vacuum. Green Chemistry 13 (2011), 1453.
- [TPVI-125] Schumpe, A.; Deckwer, W.D.: Viscous media in tower bioreactors: Hydrodynamic characteristics and mass transfer properties. In: Bioprocess Engineering 2 (1987), 79-94.

- [TPVI-126] Kaji, R. et al.: Studies of the Interaction of Ionic Liquid and Gas in a Small-Diameter Bubble Column. Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009), 7938-7944.
- [TPVI-127] Zhang, X. et al.: Experimental study on gas holdup and bubble behavior in carbon capture systems with ionic liquid. Chemical Engineering Journal 209 (2012), 607-615.
- [TPVI-128] Myers, D.: Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 2nd Edition. Wiley-VCH: New York, 1999.
- [TPVI-129] Tang, C.; Heindel T.J.: Time-dependent gas holdup variation in an airwater bubble column. In: Chemical Engineering Science 59 (2004), 623 - 632.
- [TPVI-130] Bothe, M.; Schlüter M.: Modellierungsparameter für Blasenströmungen Modeling Parameters for Bubbly Flows. Chemie Ingenieur Technik 85 (2013), 1023-1035.
- [TPVI-131] Ruzicka, M.C.; Vecer, M.M.; Orvalho, S.; Drahoš J.: Effect of surfactant on homogeneous regime stability in bubble column. Chemical Engineering Science 63 (2008), 951-967.^
- [TPVI-132] Mena, P.C. et al.: Effect of solids on homogeneous–heterogeneous flow regime transition in bubble columns. Chemical Engineering Science 60 (2005), 6013-6026.
- [TPVI-133] Krishna, R.; van Baten, J.M.: A Strategy for Scaling Up the Fischer– Tropsch Bubble Column Slurry Reactor. Topics in Catalysis 26 (2003), 21-28.
- [TPVI-134] Ityokumbul, M.T. et al.: Effect of fine solids and frother on gas hold-up and liquid mixing in a flotation column. Minerals Engineering 8 (1995), 1369-1380.
- [TPVI-135] Lemoine, R. et al.: An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble column reactors. Fuel Processing Technology 89 (2008), 322-343.
- [TPVI-136] Haynes P. et al.: Methanation of Synthesis Gas, American Chemical Society, (1975), 87-112.
- [TPVI-137] Hansen, C.M.: Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, 2nd. New York: CRC Press, 2007.
- [TPVI-138] Ramdin, M.; de Loos, T.W.; Vlugt, T.: State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012), 8149-8177.
- [TPVI-139] Y. Wang, L. He, W. Gong, D. Xu, H. Zhang, S. Zhang: Preparation of Methanation Catalysts for SNG in Slurry Bed Reactor. International Pittsburgh Coal Conference (IPCC), Pittsburgh, USA, 2011.

7.11 Symbolverzeichnis und Indizes

Bezeichnung	Symbol	Einheit	
Oberfläche / Fläche	А	M ³	
Volumenspezifische Grenzfläche	а	1/m	
Stoffübergangskoeffizient	β	m/s	
Konzentration	С	mol/m ³	
Kohäsive Energiedichte	С	MPa ^{0,5}	
Feststoff-Volumenanteil (gasfrei)	${}^{V}C_{SL} = \frac{m_{Kat} \rho_{P}^{-1}}{m_{Kat} \rho_{P}^{-1} + V_{L}(T)}$	Vol%	
Diffusionskoeffizient von i in L	D _{iL}	m²/s	
Durchmesser	d	m	
Hildebrandtscher Löslichkeits- parameter	δ_i	MPa ^{0,5}	
Fugazität	f	bar	
Strom (engl. flow)	F	Verschieden	
Gas hourly space velocity	$GHSV = \frac{F_{V,ein}^{NTP}}{V_R}$	h ⁻¹	
Henry-Koeffizient	$H_{iL} = \frac{p_{iG}}{x_{iL}}$	bar	
Henry-Koeffizient, gebildet aus Kon- zentrationen in G- und L-Phase	$H_{iL}' = \frac{c_{iG}}{c_{iL}}$	-	
Massebezogener Henry-Koeffizient	${}^{m}H_{iL} = \frac{p_i}{{}^{m}\chi_{iL}}$	bar kg/mol	
Flüssigkeitsanteil	h _L	-	
Höhe	h	m	
Standardreaktionsenthalpie	$\Delta_R h^o$	J/mol	
k _L	Stofftransportkoeffizient	m/s	

k _L a	Volumetrischer Stofftransportkoeffizient	1/s	
Masse	m	kg	
Molare Masse	М	g/mol	
Druck	p	bar	
Radius	r	m	
Widerstand	R	S	
Selektivität	S	-	
Temperatur	Т	K, °C	
Zeit	t	S	
Gasleerrohrgeschwindigkeit	U _G	m/s	
Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit	UL	m/s	
Umsatz	U	-	
Verdampfungsenergie	U _{vap}	kJ/mol	
<i>u</i> _G am Übergang homogen/heterogen	<i>U_{G,trans}</i>		
Volumen	V	m³	
Ortskoordinate	x	m	
Stoffmengenanteil Gas in Flüssig- phase	Xi	-	
Massebezogener Anteil	^m x _{iL}	mol/kg	
Stoffmengenanteil Gasphase	y i	-	
Ladungszahl	Z	-	
Filmdicke	δ	m	
Relativer Gasgehalt	ε _G	%	

Viskosität	η	Pa s
Dichte	ρ	kg/m³
Oberflächenspannung	σ	N/m
Modifizierte Verweilzeit	$\tau_{mod,CO} = \frac{m_{Kat}}{F_{n,CO,ein}}$	kg s/mol

Indizes

Index	Bezeichnung
В	Blase
begast	Gas-, Flüssig- + ggf. Feststoffphase
ein	eintretend
G	Gas; Gasphase
G/L	Gas/flüssig
i	Komponente i
j	Komponente j
Kat	Katalysator
L	Flüssigkeit
m	Masse
mod	modifiziert
n	Stoffmenge
Р	Partikel
Ph	Phase
R	Reaktor, Reaktion

Innovative E

🚈 🖉 Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennst	toffen aus	Biomasse
--	------------	----------

S	Feststoff
SL	Slurry
trans	Übergang (engl.: transition)
unbegast	Flüssig- und ggf. Feststoffphase
V	Volumen
v	Dampf (engl.: vapour); z. B. für Dampfdruck

8 Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung

Dominic Buchholz, Katharina Bär, Jochen Brellochs, Stefan Steiert, Michael Dürrbeck, Bernd Stürmer, Florian Schlau

8.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die bei der Biomassevergasung im Produktgasstrom enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe (C-Zahlen \geq 6) können je nach Nutzungspfad erhebliche Betriebsstörungen im Prozess hervorrufen. Eine teilweise bzw. vollständige Entfernung der Teere aus dem Vergasungs-Rohgas ist daher insbesondere für nachfolgende Synthesen und Gasaufbereitungsverfahren zwingend erforderlich. Im Falle einer katalytischen Umwandlung in Synthesegaskomponenten kann die in den Teeren enthaltene, chemische Energie in das Produktgas überführt und somit eine Erhöhung des Wirkungsgrades erzielt werden.

Im Fokus des von DVGW-EBI und ZSW gemeinsam bearbeiteten Teilprojekts VII stand daher die Untersuchung von Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Teeren aus Produktgasen der Biomassevergasung. Im Rahmen der beiden genannten Arbeitspakete sollten geeignete Reaktoren zur Untersuchung der Teerumsetzung mit Ca-basierten Materialien nach dem AER-Verfahren bzw. zur Teerreformierung an Koksen aufgebaut werden. Dabei wird das teerbeladene Rohgas durch die Reaktoren geführt und die resultierende Gaszusammensetzung, vor allem im Hinblick auf die Gehalte an höheren Kohlenwasserstoffen, analysiert. Um den Einfluss einzelner Prozessgrößen (z.B. Syntheserohgaszusammensetzung, Teerbeladung bzw. -zusammensetzung und Temperatur) auf die Teerkonversion zu charakterisieren, wurden diese in Parametervariationen untersucht. Hierzu erfolgte die Beimischung von unterschiedlichen Modellteeren bzw. Modellteerkombinationen zu synthetisch vorgemischten Gasen (z.B. Stickstoff-Wasserdampf-Gemische, H₂-reiches Synthesegas der AER-Biomassevergasung oder H₂ und wasserdampfreiches Synthesegas). Die Ermittlung des Teerumsatzes erfolgte dabei mittels vorhandener Gas- und Teeranalytik. Des Weiteren sollten aus den er-



mittelten Messdaten, theoretische Berechnungsmethoden für die Teerkonversion entwickelt werden, die in die Simulation von Gesamtprozessketten eingebunden werden können, welche in Teilprojekt IV erarbeitet wurden.

Am EBI wurden Untersuchungen zur Teerreformierung mit Holzkoks und dem beladenen Bettmaterial des AER-Prozesses durchgeführt, um verlässliche Daten zur Auslegung eines entsprechenden großtechnischen Verfahrens zu erhalten. Da Holzkoks bei den für die Teerreformierung notwendigen Temperaturen gleichzeitig mit CO₂ und H₂O vergast wird, war zusätzlich die Ermittlung der Vergasungskinetik für CO₂ und H₂O notwendig. Der Einsatz von Biomassekoks als Katalysator bei der Teerentfernung weist einige Vorteile auf. So muss weder Katalysatoren zugekauft, noch gebrauchter Katalysatoren entsorgt werden, weil er in situ bei der Biomassevergasung erzeugt und durch, parallel zur Teerreformierung ablaufende, Vergasungsreaktionen verbraucht wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Flugstaub im Teer-Reformer, der großtechnisch als Wanderbett ausgeführt werden kann, nicht zu Verstopfung und Erosion führt. Somit kann der Teer-Reformer unproblematisch direkt hinter den Vergasungsreaktor gebaut werden, sodass ein unnötiges Abkühlen und Wiederaufheizen der Gase vermieden und die nachgeschaltete Heißgasfiltertemperatur auf unter 600 °C zur Einhaltung der Grenzwerte an Schwermetallen und Alkalien in der Gasphase eingestellt werden kann.

Am ZSW erfolgte die Untersuchung der katalytischen Wasserdampfreformierung von Modellteeren in einem Festbettreaktor. Dabei kamen sowohl ein Edelmetallkatalysator, als auch das Wirbelschicht-Bettmaterial des AER-Prozesses (natürlicher Katalysator auf CaO-Basis) zum Einsatz. Darüber hinaus erfolgte die Entwicklung einer Programmbibliothek zur Beschreibung des Teerumsatzverhaltens mit der Prozess-Simulationssoftware IPSEpro und der Abgleich von theoretischen mit experimentellen Daten der Teerreformierung. Der Edelmetallkatalysator hat den Vorteil, dass bereits viele Erfahrungswerte vorliegen und dass im günstigsten Fall auf industriell erprobte Katalysatoren zurückgegriffen werden kann.

Bei beiden Verfahren ist wichtig, dass eine geeignete Kopplung mit dem eigentlichen Vergasungsverfahren erfolgt.

8.1.1 Planung, Aufgaben DVGW-EBI

Für die Auslegung einer Teerreformierung mit Koksen (z. B. Holzkoks) als Katalysatormaterial werden vor allem reaktionskinetische Daten zur Reaktivität des Holzkokses bezüglich der Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe (Teere) und der Vergasung der Kokse bei den Betriebsbedingungen benötigt. Hierbei ist vor allem zu berücksichtigen, dass es sich dabei um zwei konkurrierende Effekte handelt. Zum Erzielen eines hohen Kohlenwasserstoffumsatzes an den Koksen sind möglichst hohe Temperaturen notwendig. Diese bewirken jedoch gleichzeitig eine Zunahme der Vergasungsgeschwindigkeit der Kokse. Im schlechtesten Fall wird bereits der gesamte Koks vergast, bevor die Kohlenwasserstoffe vollständig umgesetzt werden können. Um die Realisierbarkeit des Verfahrens zu überprüfen, ist daher die Identifikation eines geeigneten Temperaturfensters genauso notwendig wie die Abschätzung, welche Koksmengen benötigt werden, damit ein ausreichend hoher Umsatz der Kohlenwasserstoffe erreicht werden kann.

Für erste Versuche wurde kommerziell erhältlicher Holzkoks verwendet, danach wurden Proben vom Institut für Feuerungstechnik (IFK) in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Mit den aus der AER-Vergasung in Stuttgart stammenden Proben, die je nach Fahrweise des Vergasers und der Entnahmestelle unterschiedlich große Mengen an Koks enthalten haben, konnten Teerumsetzungsversuche mit realitätsnahen Mischungen aus Koks und Bettmaterial gefahren werden.

8.1.2 Planung, Aufgaben ZSW

Die Arbeiten am ZSW starteten mit Beginn des Verbundvorhabens. Im Gegensatz zur ursprünglichen Arbeitsplanung stellten die Auslegung, der Aufbau und die Inbetriebnahme einer präzisen und kontinuierlichen Dosierung von Teeren mittels Injektionsdüse in einen synthetisch vorgemischten Gasstrom eine große Herausforderung dar. Aufgrund dessen verzögerten sich der Aufbau und die Inbetriebnahme des Teststandes zur Untersuchung der katalytischen Teerentfernung um etwa 9 Monate. Daher wurde das Projekt entgegen der ursprünglichen Arbeitsplanung kostenneutral um sechs Monate bis zum 31.10.2013 verlängert, um die geplanten experimentellen Untersuchungen vollständig abzuschließen. Die Pro-



grammierung einer Teerbibliothek als Vorarbeit zur Entwicklung einer Berechnungsmethode der Teerkonversion mit der Prozess-Simulationssoftware IPSEpro wurden zeitlich vorgezogen bearbeitet.

8.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Das aus der AER-Biomassevergasung resultierende inertgasarme und wasserstoffreiche Rohsynthesegas enthält neben den Hauptkomponenten H₂, CH₄, CO₂, und CO auch organische und anorganische Begleitstoffe sowie Verunreinigungen. Diese Störstoffe müssen beispielsweise für eine nachfolgende Kraftstoffsynthese aus dem Rohgas aufwendig entfernt werden, da sonst Schäden am Katalysator oder eine Belegung der aktiven Katalysatoroberfläche durch Störstoffe auftreten können.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Verunreinigungen, wie z. B. Teere, Stäube, Schwefel-, Stickstoff-, Halogen-, Alkali und Schwermetallverbindungen diskutiert werden. Abbildung 8-1 zeigt die typische Zusammensetzung des Rohsynthesegases aus der allothermen absorptionsgestützen Wasserdampfvergasung nach dem AER-Verfahren.

Einen großen Anteil an Störstoffen im Rohgas machen **Partikel** aus. Die Rückstände der AER-Biomassevergasung setzen sich aus anorganischen Komponenten (Asche) und Resten dem Abrieb des CaO-basierten Bettmaterials sowie aus nicht vergaster Biomasse (Biomassekoks) zusammen. Die Partikel können eine Größe zwischen 1 µm bis über 100 µm erreichen und beispielsweise in Gasturbinen einen hohen Grad an Verschmutzung, Erosion und Korrosion verursachen, was die Wirtschaftlichkeit und Sicherheit der Anlagen gefährdet. Die Toleranz von Partikeln in Gasturbinenanlagen ist dementsprechend besonders niedrig (Tabelle 8-1). Die Heißgasentstaubung kann für Partikel unter 10 µm und bei Temperaturen bis ca. 1000 °C über Zyklone erfolgen. Für Partikel kleiner 1 µm ist die Abscheidung mittels Keramik- oder Sintermetallkerzen möglich [TPVII-2], [TPVII-3].





Abbildung 8-1: typische Zusammensetzung eines H₂-reichen Produktgases (trocken) aus einer AER-Vergasung [TPVII-1]

Tabelle 8-1:	Vergleich verschiedener Anwendungen und die tolerierbaren
	Grenzwerte [TPVII-4]

Störstoffe		Von den Prozessen tolerierte Grenzwerte					
		Rohsynthe- segas	FT – Synthe- se	Gas- turbine	Gas- motor	MeOH - Synthese	MCFC
Partikel	mg/m ³ (NTP)	bis 10^5	0	< 1	< 50	< 0,2	< 10
Teere	mg/m ³ (NTP)	bis 2⋅10 ⁵	< Taupunkt	< 5	< 100	< 1	< 0,1
Na + K	mg/m ³ (NTP)	bis 1,7	< 0,003	< 0,2		< 0,2	< 0,1
NH ₃ + HCN	mg/m ³ (NTP)	bis 1600	< 0,76		< 55	< 0,1	< 7600
H ₂ S + COS + CS ₂	mg/m ³ (NTP)	Bis 170	< 1,5	< 1,5	< 1150	< 0,1	< 0,1
Halogene	mg/m ³ (NTP)	bis 480	< 0,016	< 0,81	0	< 0,1	< 0,1

Neben Partikeln kann das Rohgas auch **Alkali-Halogen-Verbindungen** aufweisen. Während ligninhaltige Pflanzen überwiegend Erdalkalimetalle einlagern, enthalten wenig ligninhaltige Gräser und Sträucher hauptsächlich Alkalimetalle, welche als besonders problematisch für Syntheseprozesse gelten. Durch ihre hohe Reaktivität können Alkali- und Halogenverbindungen die Anlagenapparaturen

durch Korrosion schädigen und die Oberflächen von Metallkatalysatoren angreifen. Eine Deaktivierung von Katalysatoren ist ebenfalls durch das Ausfallen in Form von Salzen und Kristallen möglich [TPVII-2]. Für Temperaturen unter 600 °C weisen Halogen- und Alkalimetalle einen niederen Dampfdruck auf und kondensieren zum größten Teil aus, weshalb nachfolgende Prozessschritte diese meist tolerieren. Da eine Temperaturabsenkung des Gases energetisch nicht vorteilhaft ist, wurden bereits einige Versuche zur heißen Abscheidung dieser Verbindungen durchgeführt. Sowohl Turn et. al als auch Dou et. al gelang die Abtrennung von Natrium und Kalium bei Temperaturen zwischen 750 und 840 °C, problematisch ist allerdings die geringe Langzeitstabilität und Beladungskapazität des aktivierten Al₂O₃ [TPVII-4], [TPVII-5], [TPVII-6].

Weiterhin müssen **Schwermetalle** und deren Verbindungen bei der Rohgasaufbereitung berücksichtigt werden. Schwermetallverbindungen mit niedrigem Dampfdruck, wie etwa Pb-, Zn- und Cd – Verbindungen, kondensieren bereits bei Temperaturen unterhalb 350 °C aus, während Cu-, Cr- und Ni - Verbindungen bei ca. 750 °C ausfallen [TPVII-7]. Ascherückstände können deshalb nicht direkt als Düngemittel eingesetzt werden, sondern müssen fraktioniert ausgebracht werden. Da außerdem viele Schwermetallverbindungen zur schnellen Katalysatordeaktivierung beitragen, sind diese zu entfernen [TPVII-5].

Die Schwefelkontaminationen des Rohgases bestehen hauptsächlich aus **Schwefelwasserstoff (H₂S)**, weitere Verbindungen wie Carbonylsulfide (COS) sind nur in Spuren vorhanden. Dabei schwankt der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohgas, je nach Einsatzstoff und Vergasungsprozess, bezogen auf die trockene Biomasse zwischen 0,1 und 0,5 g/kg und liegt damit deutlich unter dem von Kohle. H₂S zeigt eine stark korrosive Wirkung und gilt als Katalysatorgift, selbst geringe Konzentrationen können Edelmetallkatalysatoren deaktivieren. Bei anschließender Verbrennung von H₂S-kontaminiertem Synthesegas können weitere umweltschädliche Schwefelverbindungen wie z. B. Schwefeldioxid gebildet werden [TPVII-2]. Für dezentrale Vergasungsanlagen sind Sorptionsverfahren mit Metalloxiden (z.B. CaO) zu bevorzugen, die nach Alonso auch bis zu Temperaturen von 600 bis 700 °C anwendbar sind [TPVII-8]. Eine anschließende Regenerierung des Sor-



bens mit O₂ ist ebenfalls denkbar, allerdings muss sich dieses Verfahren der Entschwefelung in der Praxis erst etablieren [TPVII-4].

Der in der Biomasse gebundene Stickstoff wird bei der Vergasung hauptsächlich zu NH₃, N₂ und in geringerem Maße zu HCN und NO_x umgesetzt. Dabei können die in dem Syntheseprozess entstandenen gewünschten Produkte mit **Ammoniak** zu HCN abreagieren, was die Produktausbeute verringert und zudem auf Grund der Umweltbelastung aus dem Rohgas entfernt werden muss. Für die selektive Entfernung von Ammoniak aus dem Produktgas werden Wäscher mit stark saurem Absorbens eingesetzt [TPVII-2].

Die in diesem Projekt relevanten Begleitstoffe im Rohsynthesegas sind Teere, die im Folgenden näher betrachtet werden. Teere sind definitionsgemäß ein Vielstoffgemisch aus organischen Verbindungen, die, abhängig von den Ausgangsmaterialien und Entstehungsbedingungen, unterschiedliche Eigenschaften und Zusammensetzungen aufweisen können. Die aus der Biomassevergasung entstandenen Teere werden durch thermische Prozesse gebildet und sind als kondensierbarer, organischer Schadstoff im Produktgas zu detektieren [TPVII-9].

Zur besseren Einteilung wurden von Herrmann drei Teerklassen definiert und die Teere entsprechend ihrer Bildungstemperaturen und Molekülzusammensetzung eingeordnet [TPVII-11]:

Als **Primärteere** werden Vergasungsrückstände des Pyrolysevorgangs bezeichnet, die in einem Temperaturbereich zwischen 200 bis 500 °C gebildet werden. Besonders sauerstoffreiche und reaktive Teere werden hauptsächlich aus Polysacchariden wie z.B. Cellulose und Hemicellulose gebildet, aromatische Verbindungen, darunter Phenol, entstehen z.B. bei der Pyrolyse von Lignin.

Ein großer Anteil der auf Cellulose basierender Primärteere sind thermisch nicht stabil und werden bei der Vergasung in einem Temperaturbereich zwischen 500 – 800 °C zu Synthesegas sowie H₂O und CO₂ umgesetzt. Aus den nicht zersetzten Monoaromaten werden durch Dehydratisierung, Decarbonylierung oder Decarboxylierung aus Primärteeren **Sekundärteere** erzeugt, die größtenteils aus Mono-, Di- sowie Heteroaromaten bestehen.

Bei Temperaturen oberhalb 800 °C sind praktisch nur noch sauerstoff- und reaktionsarme Hochtemperaturteere vorhanden, die als **Tertiärteere** bezeichnet werden. Typische Vertreter der tertiären Teere sind Benzol, Naphthalin, Benzopyren und weitere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Ruß [TPVII-11], [TPVII-13].

Abhängig von verwendeter Literatur und Quellen werden Teere unterschiedlich klassifiziert. Dayton definiert die kondensierten, organischen Vergasungsprodukte inklusive Phenol und den meisten aromatischen Kohlenwasserstoffen, während die Richtlinien des "tar guideline" Teere als die Gesamtheit aller im Rohsynthesegas vorhandenen organischen Verbindungen mit Ausnahme der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₆ - und damit ohne Phenol – festlegen [TPVII-11], [TPVII-12]. In den folgenden Ergebnissen werden Phenol und Benzol nach Dayton als Teere bezeichnet.

8.2.1 Rohgaskonditionierung und Teerumsetzung

Eine große Herausforderung stellt die Rohgaskonditionierung dar. Dabei besteht die Gefahr, dass teerhaltiges Gas unvorhergesehen abkühlt. Die daraus resultierenden Kondensations- oder Resublimationsvorgänge können feste oder zähflüssige Ablagerungen bewirken und Anlagekomponenten in ihrer Funktion beeinträchtigen. Gefährdet sind im Besonderen Messfühler, Filter, Motoren und Turbinen sowie die aktive Katalysatoroberfläche bei Syntheseverfahren (vgl. Tabelle 8-1, oben). Für BHKW-Motoren (BHKW = Blockheizkraftwerk) und Gasturbinen wird deshalb von den Herstellern ein Grenzwert für Teerrückstände von max. 50 mg/m³ (NTP) vorgeschrieben [TPVII-13].

Prinzipiell können viele Pyrolyseteere thermisch in Substanzen umgewandelt werden, die auch bei Umgebungstemperatur gasförmig vorliegen. In Abbildung 8-2 ist die relative Häufigkeit der Teergruppen über der Temperatur aufgetragen. Die thermische Umsetzung ist besonders bei Primärteeren relevant. Eine Umsetzung durch thermisches Cracken ist in der Theorie möglich, die dafür benötigten Temperaturen betragen für einen vollständigen Teerumsatz der Sekundärteere über

1000 °C, für tertiäre Teere über 1400 °C. Dies führt anlagenbedingt zu hohen Wärme und Energieverlusten [TPVII-13], [TPVII-14].



Abbildung 8-2: Relative Häufigkeit der Teerkomponenten als Funktion der Vergasungstemperatur bei einer Verweilzeit von 0,3 s [TPVII-14] Anmerkung: Die Grafik unterscheidet zwischen verzweigten Tertiärteeren (Tertary – alkyl) sowie unverzweigten tertiären Teeren ohne Substituenten (Tertiary – PNA).

Im Folgenden soll auf die Konditionierung des Rohgases, speziell auf die Möglichkeiten zur Teerabtrennung näher eingegangen und der Einsatz von Biomassekoks als Katalysator diskutiert werden. Stand der Technik ist es, Teere mittels autothermer Reformierung oder partieller Oxidation in Synthesegas umzuwandeln. Generell kann dabei zwischen Kaltgas- und Heißgasreinigung unterschieden werden.

Bei Kaltgasreinigungsverfahren sind meistens flüssige Sorptionsmedien im Einsatz, weshalb diese Prozesse auch als "Nasswäschen" bzw. "nasse Gasreinigungen" bezeichnet werden. Dabei wird die Temperaturobergrenze dieser Prozesse durch das eingesetzte Sorbens und dessen Siedepunkt limitiert. Nasswäschen stellen wegen ihrer hohen Effektivität und Reliabilität auch zukünftig noch



wichtige Gasreinigungsverfahren dar. Ein großer Nachteil für die Anwendung im Vergasungsprozess ist die hohe Temperaturdifferenz zwischen Vergaseraustritt und Reinigungsverfahren. Die damit verbundene Abkühlung des Rohgases ist mit Exergieverlusten behaftet. Außerdem müssen bei einer wirtschaftlichen Betrachtung die anfallenden Entsorgungskosten für das Sorbat berücksichtigt werden [TPVII-18], [TPVII-19]. Neben der Problematik der Entsorgung von teerbeladenen Waschlösungen und der Reinigung der Waschlösungen, ist die Reduzierung des Energieinhalts (Heizwert) des Vergasungsgases durch Auswaschen der Teere in einer wirtschaftlichen Betrachtung zu berücksichtigen [TPVII-31], [TPVII-32].

Nasswäscher entfernen Teere und Partikel mit H₂O oder einem organischen Lösungsmittel (z.B. Rapsmethylester, RME). Primärteere können durch ihre Alkoholund Carbonylgruppen gut im Sorbens gelöst werden. Sekundär- und Tertiärteere sind zwar hydrophob, kondensieren aber bei niedrigen Temperaturen aus und werden von Wassertröpfchen absorbiert. Das stark mit Teer beladene Waschmittel wird regeneriert und kann dem Prozess wieder zugeführt werden. Stark hydrophile Teere sind jedoch nur schwer vom Wasser abzutrennen, bei erneutem Einsatz kann dies die Effektivität der Wäsche negativ beeinflussen. Zudem muss das kontaminierte Wasser aufwendig chemisch und biologisch gereinigt werden. Durch Kaltgaswäschen können zudem andere Schadstoffe wie Alkali-, Schwefel-, Chlorund Schwermetallverbindungen aus dem Synthesegas entfernt werden [TPVII-2].

Eine Weiterentwicklung der Kaltgasreinigung stellt das OLGA-Verfahren (oil based gas washer) dar. Durch den Einsatz von Öl als Sorptionsmittel kann die Gasreinigung zwischen 60 und 450 °C erfolgen, was den Wirkungsgrad der Anlagen stark verbessert. Die OLGA-Technik soll die Vorzüge der Kalt- und Heißgasreinigung vereinen, weshalb diese Art der Reinigung auch als Warmgasreinigung bezeichnet wird [TPVII-2].

Das Hauptaugenmerk der **Heißgasreinigung** liegt in der Entfernung von Partikel und Teeren aus dem Rohgas bei Temperaturen zwischen 400 und 1000 °C [TPVII-2]. Die Verfahren zur Heißgasreinigung bezüglich Teerverbindungen können weiterhin in thermische und katalytische Verfahren unterteilt werden.



Bei der **thermischen Spaltung** von Teer werden bei hohen Temperaturen zwischen 1100 - 1300 °C Makromoleküle in kleinere Monomere aufgespalten. Dabei haben die vorherrschenden Prozesstemperaturen einen hohen Einfluss auf die für den Crackingprozess benötigten Verweilzeiten [TPVII-20]. Aus Abbildung 8-3 geht hervor, dass über 80 % des Naphthalins (Eingangskonzentration von 8 g/m³ (NTP)) bei 1150 °C und einer Verweilzeit von 1 s umgesetzt werden kann, während bei 1075 °C für diesen Umsatz eine Verweilzeit von über 5 s benötigt wird. Allerdings besteht bei rein thermischer Umsetzung die Gefahr der Benzolbildung, welches nachträglich aus dem Synthesegas entfernt werden müsste.



Abbildung 8-3: Abhängigkeit der Naphthalinkonzentration nach thermischer Spaltung von der Verweilzeit und der Temperatur [TPVII-14]

Nickelkatalysatoren

Mit Nickelkatalysatoren wurden bereits zahlreiche Untersuchungen zur Umsetzbarkeit von Teeren in H₂S-haltigen Rohsynthesegasen durchgeführt. In Abbildung 8-4 sind die Ergebnisse der Teerumsetzung in wasserdampfhaltigen Modell- sowie Realgasen aufgelistet. Die GHSV variiert dabei je nach Quelle von 3500 - 6500 (14.000) 1/h und je nach vorherigem Prozess, können zusätzlich zu Teeren und H₂O auch CO₂, H₂ und CH₄ im Rohsynthesegas zu finden sein. Aufgrund des im Gas enthaltenen H₂S muss beim Einsatz von Katalysatoren auf Nickelbasis oder



anderer unedler Metalle sowie auf Edelmetallbasis eine minimale Reaktionstemperatur von ca. 750 °C eingehalten werden [TPVII-32]. Bei diesen Temperaturen besteht jedoch die Gefahr der Ascheerweichung und des Verschleppens von flüchtigen Alkaliverbindungen und Schwermetallen [TPVII-33], was zu weiteren Reinigungsschritten und somit erhöhtem verfahrenstechnischen Aufwand führt [TPVII-33]. Der mit Nickel erzielte Naphthalinumsatz beträgt bei 800 °C etwa 94 %, während bei einer Temperaturreduktion um 50 K der Umsatz bereits auf 62 % abfällt [TPVII-16].

Neben Schwefel-, Chlor- und Alkaliverbindungen sind Nickelkatalysatoren besonders anfällig gegenüber Kokspartikeln. Um eine Desaktivierung durch Partikelablagerungen zu verhindern, kann der Nickelkatalysator durch einen mineralischen Vorkatalysator geschützt werden oder das Rohsynthesegas muss durch vorherige Heißstaubfiltration gesäubert werden [TPVII-14]. Eine Schwefelentfernung im Vorfeld der Teerentfernung mit z. B. Metalloxiden oder Kalk ist möglich, wobei nicht die für die katalytische Teerentfernung benötigten Reinheiten erreicht werden [TPVII-34]. Um die benötigte Schwefelfreiheit des Gases zu erreichen, muss das Gas in der Regel auf Temperatur unter 350 °C abgekühlt werden, damit das H₂S an Metalloxiden – meist Nickel – abreagieren kann. In diesem Temperaturbereich findet jedoch bereits Teerkondensation statt, was zur Verblockung von Metalloxidbetten bzw. von vorgeschalteten Staubfiltern führen kann.



Abbildung 8-4: Teerumsätze in Realgasen bzw. Umsätze für Modellteerkomponenten in H₂S -haltigen Modellgasen an Nickelkatalysatoren [TPVII-35] - [TPVII-48]

Metallkatalysatoren

Für Metallkatalysatoren werden hauptsächlich Rhodium und Platin als aktive Substanz favorisiert. Wie bei Nickelkatalysatoren wird das Trägermaterial mit einer dünnen Schicht des Katalysators Platin (Pt), Rhodium (Rh), Palladium (Pd) oder Ruthenium (Ru) versehen.

Dabei gilt für die Aktivität: Rh > Pd > Pt > Ru = Ni [TPVII-2].

In Abbildung 8-5 sind die Teerumsätze an Rh- und Pt-Katalysatoren in Real- oder Modellgasen gezeigt. Je nach vorgeschaltetem Prozess sind zusätzlich zu dem zu entfernenden Kohlenwasserstoff auch CO₂, H₂O, H₂ und CH₄ im Rohsynthesegas messbar. Aus Abbildung 8-5 ist ersichtlich, dass Cer als Sauerstoffspeicher bei der Reformierung einen positiven Einfluss auf die Teerumsetzung an Edelmetallkatalysatoren hat. Bei Zinn (Sn) ist zu beobachten, dass Massenanteile zwischen 0,1 und 0,3 Ma.-% die Teerumsetzung positiv beeinflussen. Massenanteile größer als 0,3 Ma.-% wirken sich jedoch negativ auf die Teerumsetzung an Metallkatalysatoren, sowohl im Modell- als auch im Realgas aus. Die Ursache für diesen wechselnden Einfluss auf die Teerumsetzung ist auf eine Erhöhung bzw. eine Er-



niedrigung der Acidität bzw. der Katalysatoraktivität je nach Massenanteil Zinn zurückzuführen. Andere Quellen geben an, dass die katalytische Wirkung der Pt-Sn-Legierung durch zu hohe Zinnanteile verringert wird.



Abbildung 8-5: Teerumsätze bzw. Umsätze für Modellteerkomponenten an Edelmetallkatalysatoren [TPVII-49] - [TPVII-54]

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die untersuchten Metallkatalysatoren für Umsätze größer 90 % in Gasen mit H₂S, Reaktortemperaturen größer 900 °C benötigen. Für Gase ohne H₂S sind nach einigen Quellen dagegen, ähnlich wie bei Nickelkatalysatoren, Reaktortemperaturen von ca. 500 °C ausreichend [TPVII-49] -[TPVII-54]. Nach anderen Quellen sind für hohe Umsätze bezüglich Naphthalin als Modellteerkomponente Temperaturen von über 800 °C notwendig [TPVII-16]. Edelmetallkatalysatoren sind bei Temperaturen unter 700 °C den natürlichen Katalysatoren und den Nickelkatalysatoren zu bevorzugen, da sie in diesem Temperaturbereich mit Abstand die höchsten Umsätze bezüglich Teer aufweisen.

Natürliche Katalysatoren

Die natürlichen Katalysatoren wurden eingehend untersucht, wobei die Einflussmöglichkeiten auf die Eigenschaften des Katalysators minimal sind. Ein wesentlicher Vorteil der natürlichen Katalysatoren ist die Unempfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften, die Staubunempfindlichkeit bei austauschenden Reaktorsystemen



(Moving Bed) sowie eine günstige Kostenstruktur. Meist bestehen auch keine wesentlichen Restriktionen für die Entsorgung des verbrauchten Katalysatormaterials. In Abbildung 8-6 sind Versuche mit verschiedenen natürlichen Katalysatoren (verschiedene Farben) mit Realgasen (Rechtecke) oder Modellgasen (Rauten) aufgeführt.



Abbildung 8-6: Teerumsätze bzw. Umsätze von Modellteerkomponenten für die natürlichen Katalysatoren Dolomit (blau), Calcit (rot), Magnesit (lila), Olivin (grün) und Holzkohle (schwarz) [TPVII-42][TPVII-43][TPVII-51][TPVII-55] - [TPVII-58]

Dabei wurde das Rohsynthesegas aus Biomassevergasung mit Wasserdampf betrachtet, bzw. angelehnt an gemessene Gaszusammensetzungen, das Modellgas vorgemischt. Umsätze von über 90 % erzielen beispielsweise Dolomit, Magnesit und Calcit. Dennoch benötigen auch diese Katalysatoren zum Erreichen von Umsätzen größer als 90 % Reaktortemperaturen von mindestens 800 °C (Abbildung 8-6).

Ein interessanter Katalysator ist Holzkoks [TPVII-59], [TPVII-60]. Er ist zum einen relativ gut verfügbar, da er meist auch als (Zwischen-)Produkt bei der Holzvergasung entsteht und es können Teerumsätze größer 90 % bei Reaktortemperaturen von 750 °C und einer Verweilzeit von 0,3 s erreicht werden. Zum anderen sollten die Umsatzgrade der Kohlenwasserstoffe nicht durch H₂S beeinflusst werden. So werden im Bereich der Biogasreinigung Aktivkohlefilter eingesetzt, um Gase zu entschwefeln [TPVII-22].

Allerdings fungiert Koks nicht nur als Katalysator zur Teerumsetzung, sondern kann im Reaktor bei Anwesenheit eines geeigneten Vergasungsmediums umgesetzt werden. Dabei wird die Teerkomponente im Idealfall zu CO und H₂ umgesetzt, während gleichzeitig Koks mit dem im Rohgas enthaltenen CO₂ und H₂O reagiert und zu Synthesegas und anderen Nebenprodukten umgesetzt wird.

Ein möglicher Lösungsansatz zur Teerreformierung mit Holzkoks sieht vor, den bei der Vergasung entstehenden Holzkoks aus dem Vergasungsreaktor auszuschleusen und einem zweiten Reaktor zuzuführen. Durch diesen als Wanderbett ausgelegten Reaktor wird das Rohgas geleitet und die enthaltenen Teere umgesetzt. Im Teer-Reformer finden zwei konkurrierende Reaktionen statt. Zum einen wird der Teer an der Holzkoks idealerweise nur zu CO und H₂ umgesetzt, zum anderen wird der Holzkoks mit dem im Rohgas enthaltenen CO₂ und H₂O vergast. Am Energy research Centre of the Netherlands (ECN) wurde ein solches Konzept bereits im größeren Labormaßstab umgesetzt [TPVII-61].

8.2.2 Katalytische Teerreformierung mit kombinierter Koksvergasung

Bei der katalytischen Teerentfernung ist Koks nicht ausschließlich als Katalysator im eigentlichen Sinne zu betrachten, da er sonst per Definition nach der Teerreformierung wieder in seiner ursprünglichen Form vorliegen müsste. Dies ist nicht ganz der Fall, da er gleichzeitig im Reaktor vergast und zu Synthesegas umgesetzt wird. Technisch kann die Kombination aus Vergasung und Rohgaskonditionierung über zwei Reaktoren realisiert werden. Biomassekoks, der während der Vergasung, je nach vorliegenden Bedingungen in unterschiedlich großen Mengen entsteht, kann aus dem Vergasungsreaktor ausgeschleust und im zweiten Reaktor zur Teerreformierung verwendet werden. Das Rohgas wird dem zweiten Reaktor, der z. B. als Wanderbett konzipiert werden kann, zugeführt und durch das Koksbett geleitet. Da nicht nur reiner Koks aus dem AER-Vergaser ausgeschleust wer-



den kann, sondern eine Mischung aus AER-Bettmaterial und Koks, wird diese im späteren Verlauf der Versuche berücksichtigt.

Im Koksbett findet bei ausreichend hohen Temperaturen, neben der Teerreformierung zu Synthesegas, gleichzeitig die Vergasung des Kokses durch das im Rohgas enthaltene CO₂ und H₂O statt. Beide Reaktionen stehen in direkter Konkurrenz zueinander, sodass bei zu schneller Vergasung des Kokses nicht mehr genügend Teere umgesetzt werden können.

Exemplarisch für die bei der Biomassevergasung entstehenden Teere kann die katalytische Umsetzung von Phenol in wasserdampf- und kohlenstoffdioxidreicher Atmosphäre durch die folgenden Reaktionen beschrieben werden [TPVII-23][TPVII-24]:

Kondensation:

$$C_6H_5OH + H_2 \xrightarrow{Katalysator} C_6H_6 + H_2O \qquad \Delta_RH^{\circ}_{298 K} < 0 \qquad VII-1$$

Wasserdampfreformierung:

$$C_6H_6 + 6 H_2O \xrightarrow{Katalysator} 6 CO + 9 H_2 \qquad \Delta_R H^{2}_{298 K} > 0 \qquad VII-2$$

Trockenreformierung:

 $C_6H_6 + 6 CO_2 \xrightarrow{Katalysator} 12 CO + 3 H_2 \qquad \Delta_R H^{\circ}_{298 K} > 0 \qquad VII-3$

Neben der Teerumsetzung kann die Vergasung des Holzkokses durch folgende Reaktionen beschrieben werden:

Boudouard-Reaktion:

$0 + 00 \rightarrow 200$	∧ ⊔° _ 172 6 k l/mol	1/11 4
$U_{(S)} + U_{2} - 2 U_{0}$	$\Delta_{\rm R}\Pi$ 298 K = 172,0 KJ/IIIOI	VII-4

Heterogene Wassergasreaktion:

 $C_{(S)} + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $\Delta_R H^{2}_{298 K} = 131,4 \text{ kJ/mol}$ VII-5

Wassergas-Shift-Reaktion:

 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta_R H_{298 K}^{\circ} = -41,2 \text{ kJ/mol}$ VII-6

8.3 Vorgehensweise und verwendete Methoden

8.3.1 Vorgehensweise und verwendete Methode DVGW-EBI

Zunächst wurde eine vorhandene Apparatur mit einem Eintragssystem für Feststoffe (Kokse, Asche) ergänzt. Parallel hierzu wurde mit der Charakterisierung der verwendeten Kokse begonnen. Die Versuche zur Teerreformierung wurden mit Modellsynthesegasen bzw. Modellteersubstanzen (z. B. Phenol) durchgeführt.

HCNS-Analyse	Nach DIN-EN 15104
TG	TG 209 F1 Iris, Hersteller Netzsch
Aschegehalt	DIN 51719
flüchtige Bestandteile	DIN 51720
Kohlenstoffgehalt	Abzüglich des nach DIN 51719 – 51720 bestimmten Gehalts der Asche und der flüchtigen Bestandteile wird der C-Gehalt berechnet. Der Wassergehalt wurde hier nicht gesondert be- trachtet, sondern in die flüchtigen Bestandteile mit eingerech- net.
µ-GC	CP4900® der Firma Varian, 4 verschiedene Kanäle mit inte- grierten Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Detektion von CO, CO ₂ , H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , H ₂ S Detektion von höheren Kohlenwasserstoffen (C-Zahl > 3) und Komponenten wie z.B. Benzol, Phenol und Naphthalin auf ei- ner mit Wasserdampf betriebenen Säule.
EDX = energiedispersive Röntgensprektroskopie	EDX-Noran System Six mit Ultradry-Detektor gekoppelt mit Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM 5400. Nachweisgrenze bei ca. 0,05 Ma %

Tabelle 8-2:Zusammenfassung der Analyse-Methoden

Für die Messungen wurden die zu untersuchenden Kokse vorbereitet (Feuchte, Partikelgröße) und analysiert (HCNS-Analyse, Thermogravimetrische Messungen (TG), Gehalt an Asche, EDX-Analyse, flüchtige Bestandteile und Kohlenstoffgehalt



(C-Gehalt)). Da sich die unterschiedlichen Koksproben insbesondere in ihrem C-Gehalt unterscheiden, die massenbezogene Verweilzeit zum besseren Vergleich aber konstant gehalten werden sollte, ist das Wissen um den C-Gehalt unumgänglich. Außerdem können nach Wissen der Elementarzusammensetzung eventuell einige Kokse aussortiert werden, wenn die Gefahr des Ascheschmelzens besteht. Die einzelnen Analyse-Methoden sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

8.3.1.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Für Versuche mit Koks und Teer, musste eine bestehende Versuchsanlage umgebaut werden. Die zwei vorhandenen Reaktoren wurden durch einen hochtemperaturfesten Reaktor ersetzt und dieser mit einer Dosiermöglichkeit für Teer und Koks versehen (Abbildung 8-7, Abbildung 8-8).

Um eine geeignete Koksbeförderung bestellen zu können, wurden Berechnungen mit kinetischen Daten aus der Literatur durchgeführt, die eine grobe Abschätzung ermöglichten, mit welchen Koksströmen zu rechnen ist. Mit Hilfe dieser Daten konnten Hersteller für Präzisionsdosiergeräte kontaktiert werden. Fördersystem für feinkörnige, pulverförmige Schüttgüter wie z. B. Zucker und Salz sind in der Lebensmittelindustrie im Einsatz. Die volumetrische Förderung kommt bei Toleranzbereichen um 5 % zum Einsatz, bei geringerer Toleranz ist eine aufwändigere gravimetrische Messung zu bevorzugen [TPVII-25][TPVII-26]. Für viele Fördersysteme waren die geringen Förderströme ein Problem.





Abbildung 8-7: Skizze des Vorlagebehälters

Das Kokseintragsystem der Firma Gericke® vom Typ GLD 87.00.B.30921 (siehe Abbildung 8-8) entsprach den gewünschten Fördermenge und musste nur durch einen zusätzlichen Koksvorlagebehälter ergänzt werden, der anschließend am oberen Flansch des Schneckenbeförderers fixiert wurde (siehe Abbildung 8-9). Um Alterungsprozesse des Kokses im Vorlagebehälter zu minimieren, wurde das Vorlagensystem luftdicht verschlossen und mit einem konstanten Stickstoffstrom gespült. Durch eine drehbare Klappe kann manuell Koks in die Fördereinheit gefüllt werden, sodass sichergestellt ist, dass immer die gleiche Menge Koks über dem Raum der Schnecke liegt und eine Nachfüllung ohne Sauerstoffeintrag möglich ist.

Das gekaufte Kokseintragssystem der Firma Gericke® vom Typ GLD 87.00.B.30921 wurde mit unterschiedlichen Fraktionen an gemahlenem Holzkoks kalibriert. Bei der Kalibrierung wurde der Zusammenhang zwischen eingestellter Drehzahl der Förderschnecke und gefördertem Strom an Holzkoks untersucht. Weiterhin war die Drehzahl des Auflockerers regelbar (4/5). Die Kalibrierung konnten nur bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden, da der geförderte Strom direkt gewogen werden musste.



Abbildung 8-8: Schneckenförderung 1: Dosierrohr, 2: Dichtung, 3: Dosierwerkzeug, 4/5: zweiteiliger Auflockerer, 6: Mulde, 7: Wellenabdichtung, 17: Antriebs-Getriebemotor Dosierwerkzeug, 18: Antriebs-Getriebemotor Auflockerer

Beim Durchführen der ersten Vergasungsversuche und der anschließenden Bilanzierung der Koksmasse (siehe 8.3.1.2) wurden Fehler von über 70 % festgestellt, d.h. die Anfangsmasse des geförderten Kokses, stimmt nicht mit den gemessenen Gasströmen im Produktgas überein. Eine Überprüfung ergab, dass während des Aufheizvorgangs in Inertgasatmosphäre bereits einige Teile des sich in der Schneckenförderung befindlichen Koks verkleben und somit nach Einschalten der Schnecke eine undefinierbare Menge an Koks in den Reaktor eingebracht wird. Zur Bilanzierung der Vergasung ist diese Anordnung ungeeignet, weshalb die kinetischen Untersuchungen ohne die oben beschriebene Fördereinheit durchgeführt wurden.

Abbildung 8-9 zeigt die Skizze, des für diese Versuche verwendeten Reaktors. Der **Reaktor** besteht aus einem 500 mm langem AI_2O_3 – Keramikrohr mit einem Innendurchmesser von 29 mm, das von außen über einen elektrischen Rohrofen beheizt wird. Die drei übereinander angeordneten Heizzonen sind getrennt voneinander regelbar. Vorherige Messungen ergaben, dass durch den Einsatz dieses



Rohrofens im Rohrinneren nahezu isotherme Bedingungen herrschen und Temperaturgradienten vernachlässigbar sind [TPVII-17]. Das Reaktorbett ist in einer Höhe von 143 mm angebracht, sodass es sich in der isothermen Zone des Reaktors befindet. Es dient als Auflage für das Koksbett und besteht aus einer, zur besseren Stabilisierung im Reaktor, mit Vlies umwickelten Keramikwabe. Als Vliesmedien wurde das bis 1000 °C temperaturresistente BCTEX-Fließ® der Firma Horst GmbH eingesetzt. Integrierte Thermoelemente erfassen die Temperaturen, die während der Versuche am oberen Reaktorflansch und an der Koksschüttung herrschen. Druckaufnehmer am oberen und unteren Reaktorflansch geben den Druckverlust durch die Schüttung wieder.



Abbildung 8-9: Skizze oberer Reaktorflansch mit angedeutetem Rohr für Kokseintragssystem

Vor jedem Versuch wird die Menge an Koks abgewogen, in den Reaktor gefüllt und dieser unter Inertgasatmosphäre aufgeheizt. Die gemahlenen und klassierten Koksproben wurden im Exsikkator aufbewahrt, um gleichbleibende Feuchtegrade zu gewährleisten. Die Gasdosierung erfolgt über MassFlow-Controller der Firma Bronkhorst® und die Gase stammen aus Druckflaschen. Wie in Abbildung 8-10



ersichtlich, werden die Gase vorgemischt und gemeinsam mit der im Verdampfer (VD01) totalverdampften Menge an Flüssigkeit dem Reaktor zugeführt. Da Phenol gut wasserlöslich ist, werden die gewünschten Mengen über den Wasservorlagebehälter (B01) und den LiquiFlow der Firma Bronkhorst® zudosiert. Da die Vergasung und Teerumsetzung konkurrierende Reaktionen darstellen, wird in einer ersten Versuchsreihe die Vergasung des Kokses untersucht und danach erst die Teerumsetzung betrachtet. Der Umsatz an Teer bzw. Koks wird aus den Analysedaten ermittelt. Das Gasgemisch wurde über ein Multiportventil nach dem Reaktor abgezweigt und einem µ-Gaschromatograph Typ CP4900 der Firma Varian® zugeführt. Der µ-GC enthält vier Kanäle, wobei nur der vierte Kanal mit feuchtem Gas betrieben wird und somit die höheren Kohlenwasserstoffverbindungen (C -Zahl > 3) inklusive Phenol aufzutrennen vermag. Die übrigen Säulen sind trocken zu betreiben, weshalb das Rohgas durch eine Kühlfalle und kurz vor Eintritt in den µ-GC zusätzlich durch einen Membranabscheider geleitet wird. Versuchsparameter die variiert werden, sind die Rohgaszusammensetzung und die Reformierungstemperatur. Im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen erfolgte eine umfangreiche Auswertung der Versuchsdaten, die als Grundlage für ein reaktionskinetisches Modell eingesetzt werden können.



Abbildung 8-10: Fließbild Heißgasreinigung

8.3.1.2 Definitionen und Formalkinetische Auswertung

Für den unter Normbedingung in den Reaktor eintretenden Gesamtvolumenstrom gilt:

$$\dot{v}_{ges,ein}(NTP) = \dot{v}_{tr,ein}(NTP) + \dot{v}_{H_2O,ein}(NTP) + \dot{v}_{Phenol,ein}(NTP)$$
 VII-7

$$\dot{v}_{ges,ein}(NTP):$$
 Volumenstrom unter Normbedingungen aller in den Reaktor
eintretenden gasförmigen Komponenten in m³/s (NTP)

$$\dot{v}_{tr,ein}(NTP):$$
 Volumenstrom unter Normbedingungen an trockenem Gas in
den Reaktor eintretend in m³/s (NTP)

$$\dot{v}_{H_2O,ein}(NTP):$$
 Volumenstrom unter Normbedingungen an gasförmigem H₂O in
den Reaktor eintretend in m³/s (NTP)

$$\dot{v}_{Phenol,ein}(NTP):$$
 Volumenstrom unter Normbedingungen an gasförmigem H₂O in
den Reaktor eintretend in m³/s (NTP)

$$\dot{v}_{Phenol,ein}(NTP):$$
 Volumenstrom unter Normbedingungen an gasförmigem Phe-
nol in m³/s (NTP)

und für den Gesamtvolumenstrom bei p und T:

$$\dot{V}_{ges,ein} = \dot{V}_{ges,ein}(NTP) \cdot \frac{p^{\circ}}{p} \cdot \frac{T}{T^{\circ}}$$
bei p^o: Standarddruck (= 101325 Pa)
T^o: Standardtemperatur (= 273,15 K)

Für die Leerrohrverweilzeit $\tau(t_0)$ des Gases in der Koksschüttung gilt:

$$\tau(t_0) = \frac{V_{Koks}(t_0)}{\dot{V}_{ges,ein}(p,T)}$$
 VII-9

Auf Grund des abreagierenden Koksbettes wurde τ für diese Untersuchungen definiert als das Verhältnis des zu einem Zeitpunkt t₀ = 0 eingenommenen Volumens des Koksbettes zum Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen. Der Kehrwert der Leerrohrverweilzeit stellt die GHSV (gas hourly space velocity) dar:

GHSV
$$(t_0) = \frac{1}{\tau(t_0)} = \frac{\dot{v}_{ges,ein}(p,T)}{V_{Koks}(t_0)}$$
 VII-10

Da die zu untersuchenden Kokse unterschiedliche Kohlenstoffgehalte aufweisen, bietet es sich für den Vergleich der Aktivität an, eine GHSV_C zu definieren, in der der C-Gehalt mit dem Volumen des Kohlenstoffs V_C berücksichtigt wird.

$$GHSV_{C}(t_{0}) = \frac{\dot{v}_{ges,ein}(p,T)}{V_{C}(t_{0})}$$
VII-11

Analog gilt für die **modifizierte Verweilzeit** (τ_{mod}):

$$\tau_{\text{mod}}(t_0) = \tau(t_0) \cdot \rho_{\text{S}} = \frac{m_{\text{C}}(t_0)}{\dot{V}_{\text{ges,ein}}(p, T)}$$
 VII-12

mit:

 $m_{C}(t_{0})$ Ausgangsmasse des Koksbettes unter der Annahme, dass Koks (waf) aus reinem C besteht in kg zum Zeitpunkt $t_{0} = 0$ s

 ho_S Schüttdichte des Kokses im Reaktor in kg/m³

Da alle experimentellen Untersuchungen mit einem isotherm betriebenen Strömungsrohr und einem Koksbett als Katalysator durchgeführt wurden, wird der Re-


aktor in den weiteren **Rechnungen als idealer PFR** betrachtet. Diese Betrachtungsweise wurde über die Bodensteinzahl (Bo) validiert. Dabei können beim Betrachten der Grenzfälle der Bodensteinzahl, die Art des Reaktors und somit die Bilanzierung eines Reaktionsraums identifiziert werden. Für Bo \rightarrow 0 können für weitere Berechnungen die Annahmen eines kontinuierlich gerührten Rührkessel (CSTR) verwendet werden. Im Falle von Bo $\rightarrow \infty$ kann der Reaktor wie ein ideal durchströmtes Rohr betrachtet werden [TPVII-27]. Je nach Literatur wird die Grenze zwischen CSTR und PFR für Bodesteinzahlen größer als 50 festgelegt [TPVII-28], [TPVII-29]. Die Berechnungen ergaben eine Bodensteinzahl zwischen 70 (H₂O) und 100 (CO₂) weshalb der Reaktor als idealer PFR angenommen wird und folgende Annahmen getroffen werden:

- homogene und kontinuierliche Durchströmung
- stationärer und isothermer Prozess
- keine radialen Gradienten
- keine axiale Durchmischung

Eine wichtige Kenngröße für die Auswertung der Vergasungsversuche stellt der **Abbrand** α dar, der das Verhältnis der, durch Wägung oder Kohlenstoffbilanz um den Reaktor, ermittelten Koksmasse durch die Ausgangskoksmasse beschreibt:

$$\alpha = \frac{m_{\rm C}(t_0) - m_{\rm C}(t)}{m_{\rm C}(t_0)} \cdot 100$$
 VII-13

Dabei wird zur Vereinfachung die Annahme getroffen, dass Koks abzüglich der Bestandteile von Wasser, Asche- und den flüchtigen Komponenten aus reinem Kohlenstoff besteht und damit als **Anfangskohlenstoffmasse** gilt:

$$m_{C}(t_{0}) = m_{Koks}(t_{0}) \cdot (1 - WG + AG + FB) \qquad \qquad \forall II-14$$

Mit: WG: Wassergehalt des Kokses

- AG: Aschegehalt des Kokses
- FB: Gehalt an flüchtigen Bestandteilen des Kokses

Der aus der Versuchsapparatur austretende Gesamtvolumenstrom wird zu jedem Zeitpunkt der Messung bestimmt, indem angenommen wird, dass der Volumenstrom des Inertgases Stickstoff konstant bleibt:

$$\dot{V}_{N_2,ein}(NTP) = \dot{V}_{N_2,aus}(NTP)$$
 VII-15

und es ergibt sich für den Gesamtvolumenstrom:

$$\dot{V}_{tr,ein}(NTP) = \dot{V}_{tr.ein}(NTP) \cdot \frac{y_{N_2,ein}}{y_{N_2,aus}}$$
 VII-16

Damit lassen sich die Stoffmengenströme am Reaktoraustritt bestimmen:

$$\dot{n}_{i,aus}(NTP) = \dot{V}_{tr.aus}(NTP) \cdot y_{i,tr,aus} \cdot \frac{1}{\bar{V}_m} \text{ mit } i = CO, CO_2, H_2...$$
 VII-17

 \overline{V}_m : molares Volumen unter Normbedingungen (22,414 m³/kmol)

Mit dem Stoffmengenstrom lässt sich für eine Komponente i der Umsatzgrad berechnen:

$$U_{i} = 1 - \frac{\dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}}$$
 VII-18

Vergasung mit CO₂:

$$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$$
 VII-19

Aus der Bilanzierung über die Stoffströme des umgesetzten CO_2 wird die Masse an umgesetztem Kohlenstoff $\Delta m_{C,CO_2}$ in einem Zeitintervall Δt erhalten:

$$\Delta m_{C,CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,umges.}(t_1) + \dot{n}_{CO_2,umges.}(t_2)}{2} \cdot \Delta t \cdot \widetilde{M}_C \qquad \qquad \text{VII-20}$$

 \widetilde{M}_{C} : Molare Masse des Kohlenstoffs (12,01 g/mol)

Wobei $\dot{n}_{CO_2,umges.}$ über die Differenz aus ein- und austretendem CO₂-Volumenstrom oder über eine Sauerstoffbilanz bestimmt werden kann.

$$\dot{n}_{CO_2,umges.} = 2 \dot{n}_{CO,aus.}$$
 VII-21

Somit kann die momentan vorliegende Kohlenstoffmasse m_C wie folgt bestimmt werden:

$$m_{C} = m_{C}(t_{0}) - \sum_{i=0}^{k} \Delta m_{C,CO_{2}}$$
 VII-22

Vergasung mit H₂O:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
 VII-23

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
 VII-24

Es ergibt sich die für die bei der Vergasung umgesetzte Masse an C:

$$\Delta m_{C,H_2O} = \frac{\dot{n}_{CO,vapor}(t_1) + \dot{n}_{CO,vapor}(t_2)}{2} \cdot \Delta t \cdot \widetilde{M}_C$$
 VII-25

Der Umsatz an festem Kohlenstoff korreliert mit der Menge an entstehendem CO $\dot{n}_{CO,vapor}$ aus VII-23 und CO₂, das in der gleichzeitig ablaufenden Wassergas-Shift-Reaktion gebildet wird. Dies muss in der Kohlenstoff-Bilanz berücksichtigt werden.

Die momentan im Reaktor vorliegende Kohlenstoffmasse ergibt sich zu:

$$m_{C} = m_{C}(t_{0}) - \sum_{i=0}^{k} \Delta m_{C,H_{2}O}$$
 VII-27

Die aufgeführten Bilanzen gelten nur unter der Annahme, dass bei der Vergasung von Holzkoks aller zur Verfügung stehender Kohlenstoff zu CO und CO₂ umgesetzt und beispielsweise kein CH₄ gebildet wird. Diese Annahme konnte durch Kontrollmessungen verifiziert werden.

Formalkinetische Auswertung der Vergasung

Um reaktionsspezifische Werte wie die Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie, Häufigkeitsfaktor und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu erhalten, kann aus der, über die gemessenen Produkte in der Gasphase berechneten Massenabnahme, die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit laut Definition bestimmt werden:

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$r_{m,C} = -\frac{1}{m_C} \cdot \frac{dm_C}{dt}$$
 VII-28

Mit r_m: massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in 1/s

Über einen Potenzansatz kann die Reaktionsordnung ω ermittelt werden:

$$r_{m,C} = k_m(T) \cdot c_{VM}^{\omega} \qquad \qquad \forall II-29$$

Mit k_m : massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in 1/s

c_{VM}: Konzentration des Vergasungsmediums in mol/m³

und dem Vergasungsmedium (VM) CO_2 bzw. H_2O . Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung kann die Aktivierungsenergie E_A (Steigung der Geraden) und der Häufigkeitsfaktor $k_{m,0}$ (Ordinatenabschnitt) errechnet werden, in dem eine Auftragung des natürlichen Logarithmus von r_m , bzw. k_m als Funktion der reziproken Temperatur erfolgt.

$$k_{m}(T) = k_{m,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A}}{RT}\right)$$
 VII-30

Formalkinetische Auswertung der Teerumsetzung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Teerumsetzung kann, abhängig von der Konzentration des Kohlenwasserstoffes und des Vergasungsmediums, analog Gl. 2.23 dargestellt werden:

Mit Hilfe einer Stoffbilanz um ein Massenelement dm_C der Koksschüttung erhält man die Teerumsatzrate r_{m,j}:

$$r_{m,j} = \frac{-d\dot{n}_j}{dm_C}$$
 VII-31

Mit folgendem Potenzansatz wird nicht nur das Vergasungsmedium (VM) berücksichtigt, sondern auch die Konzentration der Teerkomponenten, sowie die Konzentration des Wasserstoffs.

$$r_{m,j} = k_{m,j}(T) \cdot c_j^{\delta} \cdot c_{H_2}^{\epsilon} \cdot c_{VM}^{\upsilon}$$
 VII-32

mit j: Teerkomponente, d.h. hier Phenol

 $\delta, \epsilon, \upsilon$: Reaktionsordnungen

 $r_{m,j}$: massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Phenol in $\frac{mol}{kg \cdot s}$

 $k_{m,j}(T)$: massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in $\frac{mol}{k\sigma \cdot s}$

 $c_{j},\,c_{\rm H_2},\,c_{\rm VM}$: Stoffmengenkonzentration Phenol, Wasserstoff und des Vergasungsmediums in mol/ m^3

Die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann aus dem Arrhenius-Ansatz VII-30 und über die Auftragung im Arrhenius-Diagramm bestimmt werden. Durch Differentiation der Definitionsgleichung des Umsatzgrades VII-18 ergibt sich der Umsatz der Teerkomponente zu:

$$dU_{j} = \frac{d\dot{n}_{j}}{\dot{n}_{j,ein}}$$
 VII-33

wobei der eintretende Stoffmengenstrom wie folgt umschrieben werden kann:

$$\dot{n}_j = c_j(T, p) \cdot \dot{V}_{ges}(p, T)$$
 VII-34

Durch einsetzen von VII-32 und VII-33 sowie der Umschreibung des Umsatz mit

$$c_j = c_{j,ein} \cdot (1 - U_j)$$
 VII-35

ergibt sich:

$$\int_{0}^{U_{j}} \frac{dU_{j}}{\left(1 - U_{j}\right)^{\delta}} = \int_{0}^{\tau_{mod}} (k_{m,j}(T) \cdot c_{j,ein}^{\delta - 1} \cdot c_{H_{2}}^{\epsilon} \cdot c_{VM}^{\upsilon}) d\tau_{mod}$$
 VII-36

Die Integration von VII-36 ergibt eine Gleichung, mit der z.B. die Reaktionsordnung bezüglich Phenol ermittelt werden kann, indem die Eingangskonzentration an Phenol variiert wird, während alle anderen Eingangskonzentrationen konstant gehalten werden.

$$U_{j} = (1 + \tau_{mod} \cdot k_{m,j}(T) \cdot (\delta - 1) \cdot c_{j,ein}^{\delta - 1} \cdot c_{H_{2}}^{\epsilon} \cdot c_{VM}^{\upsilon})^{\frac{1}{1 - \delta}}$$
 VII-37

8.3.2 Vorgehensweise und verwendete Methode ZSW

Für die Untersuchungen der katalytischen Teerentfernung mit kalksteinbasiertem AER-Bettmaterial sowie mit einem Edelmetallkatalysator wurde am ZSW ein eigener Versuchsstand mit Festbettreaktor geplant und aufgebaut. Im Rahmen der Untersuchungen wurden als Modellteere Benzol, Phenol, Toluol und Naphthalin eingesetzt. Die Besonderheit des Versuchsaufbaus war die flüssige Dosierung mit anschließender Verdampfung der eingesetzten Modellteere unabhängig von der jeweiligen Schmelztemperatur. Nachfolgend werden die eingesetzte Versuchsapparatur, die angewandte Versuchsmethodik sowie die untersuchten Materialien beschrieben.

8.3.2.1 Versuchsapparatur

Der im Rahmen dieses Projekts aufgebaute und eingesetzte Versuchsstand besteht im Wesentlichen aus der Mediendosierung (inkl. Prozessgaserhitzer), der Teerdosierung (bestehend aus Dosierpumpe und Düseneinheit), dem Festbettreaktor sowie der Produktgasanalyse und einem Steuerungsrechner.

Mediendosierung

Die Dosierung der Gase (H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂) erfolgte mit kalorischen Massendurchflussmessern (Mass Flow Controllern, MFC) vom Typ EL-FLOW-F-201CV, die vom Steuerungsrechner angesteuert werden können. Die einzelnen Gasdosierstränge sind eingangsseitig mit Magnetventilen versehen, die im stromlosen Zustand schließen (normally closed) und so unkontrolliertes Einströmen der Gase in den Versuchsaufbau im Falle eines Stromausfalls verhindern. Der zusätzlich integrierte Spülgasstrang ist an das N₂-Hausnetz angeschlossen und eingangsseitig mit zwei parallel verschalteten Magnetventilen versehen, die im stromlosen Zustand geöffnet sind (normally open). Im Fall einer Störung, die zum Abschalten der Anlage führt, ist damit die Spülung des Versuchsaufbaus mit Inertgas redundant gewährleistet.





Abbildung 8-11: Verfahrensfließbild des ZSW-Teststandes zur Untersuchung der katalytischen Teerentfernung



Bei der Flüssigkeitsdosierung, die das Wasser für die Dampferzeugung bereitstellt, kommt ein Coriolis-MFC des Typs mini-Cori-Flow zum Einsatz. Die Wasserdampferzeugung erfolgt in einem Plattenwärmetauscher, der primärseitig von 230 °C heißem Silikonöl durchströmt wird. Dabei wird das über den MFC dosierte Wasser beim Eintritt in den Plattenwärmetauscher verdampft. Der Wasserdampf wird dem Gasstrom in einem T-Stück zugemischt.

Um Rückströmung in die Dosiereinrichtung zu vermeiden, sind ausgangsseitig an allen Dosiersträngen Rückschlagventile angebracht.

Die Erwärmung der Gase auf Reaktionstemperatur erfolgte durch einen Prozessgaserhitzer der Firma EBZ vom Typ IC 100 (Leistung: 2600 W, T_{max}: 850 °C) mit einem Mindestgasdurchfluss von 600 l/h (NTP). Zur weiteren Temperaturregelung wurden einzelne Bauteile (Rohrleitungen, Düse, Reaktor) von Heizschnüren bzw. Heizdrähten beheizt. Um Wärmeverluste zu minimieren, waren sämtliche Rohrleitungen mit Hochtemperaturglaswolle der Firma Promat isoliert.

Teerdosierung

Die flüssige Dosierung der bei Raumtemperatur kristallinen Modellteere Phenol und Naphthalin macht die Erzeugung einer Schmelze erforderlich. Dies erfolgt in einem gasdichten Glaskolben im Wasserbad, das sich auf einem Heizrührer befindet. Die eigentliche Teerdosierung erfolgt mit Glasspritzen mit Luer-Lock-Anschluss in Kombination mit einer Spritzenpumpe (Legato 110 von KDS). Die Glasspritzen werden vor und nach der händischen Befüllung aus der Teerschmelze bzw. während der Dosierung von einer Heizmanschette temperiert, um ein Erstarren des Modellteers zu verhindern.

Die Untersuchungen der katalytischen Teerentfernung erforderte eine möglichst konstante Teerbeladung des Trägergasstroms und somit eine kontinuierliche Verdampfung des Modellteers ohne frühzeitige Zersetzungsreaktionen. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, wurde ein Konzept entwickelt, bei dem der Teer direkt vor dem Festbettreaktor direkt im Gasstrom verdampft wird. Kernstück ist dabei eine Düse, die den Gasstrom beschleunigt und so eine stark turbulente Strömung erzeugt, in die der Teer injiziert wird. Die Düse ist dabei zwischen zwei



Flanschen montiert, die über Gewindestangen mit dem Flansch des Festbettreaktors verspannt sind (s. Abbildung 8-12). Quer zur Strömungsrichtung in der Düse befindet sich eine Bohrung, über die der Teer in das turbulente Strömungsfeld injiziert wird. Dazu ist eine Kanüle mit einem inneren Querschnitt von 0,5 mm bis an den Rand der Bohrung eingeführt. In der Kanüle befindet sich ein Thermoelement mit einem Durchmesser von 0,25 mm, dessen Ende mit der Bohrung und der Kanüle bündig abschließt und so die Injektionstemperatur misst. Die Teere strömen durch einen Ringspalt zwischen Thermoelement und Kanüle und unterliegen dabei ständiger Wärmezufuhr.



Abbildung 8-12: Konstruktionszeichnung der Teereindüsung in den Trägergasstrom

Festbettreaktor

Der Festbettreaktor ist als beheizbarer Rohrreaktor ausgeführt und besteht aus einem 250 mm langen Rohrstück mit einem Innendurchmesser von 43,1 mm. Der Reaktorraum fasst 370 ml von denen das Schüttmaterial 233 ml einnimmt. Das Temperaturprofil der Schüttung wird über vier Temperaturmessstellen erfasst. Am oberen Ende ist das Reaktorrohr mit einem Flansch verschweißt, der mit dem unten angebrachten Düsenflansch verschraubt ist. Auf das Reaktorrohr ist ein Heizdraht der Firma Thermocoax aufgelötet, der durch den direkten Kontakt eine schnelle Temperaturanpassung auf bis zu 830 °C ermöglicht. Das Regelthermoelement ist zwischen zwei Heizdrahtwicklungen aufgelötet. Für die Probenahme der Gase nach dem Reaktor ist ein T-Stück am unteren Anschluss des Reaktors angebracht.

Produktgasanalyse

Die Produktgasanalyse erfolgte mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) CX400 der Fa. Gasmet in Kombination mit einem beheizten Probenahmesystem SYCOS P-HOT der Fa. Ansyco und der Auswertesoftware Calcmet.

Die FT-IR-Gasanalyse ist ein simultanes Messverfahren, das bis zu 50 Gaskomponenten zeitgleich quantifizieren kann. Das Messprinzip beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch heteronukleare Gase im Infrarotbereich. Die Ursache für die Absorption liegt in der Anregung intra-molekularer Schwingungen durch Infrarotstrahlung. Elementmoleküle, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff, absorbieren keine IR-Strahlung und können daher nicht gemessen werden. Die Messgröße ist die Absorption der infraroten elektromagnetischen Strahlung als Funktion der Wellenlänge, welche nach dem Lambert-Beer´schen-Gesetz proportional zur Gaskonzentration ist.

Das Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer wird häufig zur Mehrkomponentenanalyse eingesetzt. Das primäre Messergebnis ist ein Summenabsorptionsspektrum, welches sich aus der linearen Kombination der Absorptionsspektren einzelner Komponenten ergibt. Zur Bestimmung der jeweiligen Komponentenkonzentrationen sind Referenzspektren der Reinstoffe erforderlich. Sind die Einzelkomponenten qualitativ bekannt, kann aus Linearkombinationen der jeweiligen Referenzspektren ein Summenabsorptionsspektrum modelliert werden. Der ermittelte Linearfaktor einer Komponente zusammen mit der Konzentration des Referenzspektrums ergibt die Konzentration der Komponente. Werden das gemessene und das modellierte Summenabsorptionsspektrum subtrahiert, ergibt sich das Restspektrum. Das Restspektrum ist umso kleiner, wenn alle vorkommenden Komponenten bekannt und deren Referenzspektren in die Berechnungen einbe-



zogen werden. Die korrekte Messung gestaltet sich schwierig, wenn mehrere Komponenten innerhalb eines Auswertebereichs interferieren. Verhält sich die Absorption einer Komponente schon bei geringen Konzentrationen nicht linear, müssen für möglichst viele Konzentrationsbereiche der Komponente Referenzspektren vorliegen. Letztlich ist das Messergebnis umso genauer, desto kleiner das Restspektrum ist. Damit ist das Restspektrum Maßstab für die Güte des Messergebnisses.

Das Probenahmesystem gewährleistet die konstante Versorgung der Messzelle mit temperiertem staubfreiem Messgas. Die gesamte Messgasstrecke ist dabei auf 180 °C temperiert. Das Messgas wird von einer beheizten Membranpumpe in die Messzelle befördert.

Steuerungsrechner

Die Steuerung des Versuchsstandes sowie die Messdatenerfassung erfolgt durch ein programmiertes Steuerungsprogramm auf Basis der Software LabVIEW. Die grafische Oberfläche des Steuerungsprogramms zeigt Abbildung 8-13.





Abbildung 8-13: Grafische Oberfläche des Steuerungsprogramms

8.3.2.2 Versuchsmethodik

Die Untersuchung der beiden Katalysatoren (kalksteinbasiertes AER-Bettmaterial, Edelmetallkatalysator) hinsichtlich der Aktivität des Teerabbaus erfolgte mit Stickstoff als Trägergas und Wasserdampf als Oxidationsmittel.

Versuchsvorbereitung

Vor den eigentlichen Versuchen erfolgte zunächst eine entsprechende Versuchsvorbereitung, die im Wesentlichen aus dem Befüllen des Reaktors mit Katalysatormaterial, einer Überprüfung der Gasdichtheit des Versuchsaufbaus, der Kalibrierung der FT-IR-Gasanalyse sowie dem Befüllen der Dosierspritzen bestand. Darüber hinaus wurden die für den jeweiligen Versuch notwendigen Volumenbzw. Massenströme (N₂, H₂O, Teer) ermittelt bzw. berechnet. In diesem Zusammenhang wichtige Kenngrößen sind die auch häufig in der Literatur verwendete Raumgeschwindigkeit GHSV (gas hourly space velocity) sowie das molare Wasserdampf-Kohlenstoffverhältnis S/C (steam to carbon ratio).

Die Raumgeschwindigkeit, welche ebenfalls ein Maß für die Belastung des Katalysators ist, errechnet sich gemäß VII-38 aus dem eintretenden Gasvolumenstrom $\dot{V}_{ges,in}$ und dem Reaktorvolumen V_s , in dem sich die Katalysatorschüttung befindet.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{ges,in}}{V_S}$$
 1/h VII-38

Das S/C-Verhältnis gibt das molare Verhältnis der eintretenden Wasserdampfmenge zur eintretenden Kohlenstoffmenge (Teer) an und ist ein Maß für die Menge des zur Verfügung stehenden Reaktions- bzw. Oxidationsmittel (VII-39).

$$\frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O,in}}{\dot{n}_{C,in}}$$
mol/mol VII-39

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung selbst gliederte sich in verschiedene Phasen, wobei zunächst die Versuchsapparatur und der Reaktor auf eine Ausgangstemperatur von 325 °C aufgeheizt wurden. Es folgten die Aktivierung der Wasserdampfdosierung und anschließend der Start der Teerdosierung. Um aussagekräftige Ergebnisse zur katalytischen Aktivität der untersuchten Katalysatoren zu erhalten, wurde mit von 20 g/m³ (NTP) eine hohe Teerbeladung für alle Modellteere gewählt. Der nächste Schritt war die Messung der Eduktgaszusammensetzung vor Eintritt in den Reaktor an der entsprechenden Probenahmestelle, um eine temperaturbedingte Zersetzung der Teerkomponente vor Reaktoreintritt auszuschließen und die vorgegebene Teerbeladung zu prüfen. Nun begann die eigentliche Untersuchung der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur. Hierzu wurde die Reaktortemperatur kontinuierlich bis zur maximal möglichen Reaktortemperatur von 830 °C mit einer Rampe von 1 K/min erhöht und gleichzeitig die Produktgaszusammensetzung nach dem Reaktor gemessen. Zu dem Zeitpunkt ab dem kein Teer oder Abbauprodukte mehr im Produktgas gemessen wurde, wurde erneut die Eduktgaszusammensetzung vor dem Reaktor überprüft und der Versuch anschließend beendet.

Versuchsauswertung

Zentraler Bestandteil der Versuchsauswertung war die Bilanzierung der ein- bzw. austretenden Stoffströme auf Basis der Messwerte der FT-IR-Gasanalyse. Da die Qualität der Messdaten stark von der Auswahl der individuellen FT-IR-Auswertebereiche der jeweiligen Gaskomponenten abhing, erfolgte basierend auf der Annahme einer geschlossenen Kohlenstoffbilanz die iterative Anpassung der FT-IR-Auswertebereiche der einzelnen Gaskomponenten.

Für die Auswertung wurden die Stoffströme im Eduktgas (N₂, H₂O, Teer) den austretenden Komponenten im Produktgas (N₂, H₂O, Teer, CO, CO₂, H₂, CH₄, Abbauprodukte) gegenübergestellt. Die Produktgasanteile der Komponenten H₂O, Teer, CO, CO₂, CH₄ sowie möglicher Teerabbauprodukte wurden direkt mit der FT-IR-Gasanalyse gemessen. Der beim Teerabbau entstandene H₂ und das inerte Trägergas N₂ konnten mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie nicht gemessen werden, da es sich um homonukleare Gase handelt. Der entstandene H₂ wurde daher indirekt über die Reaktionsgleichungen der Wasserdampfreformierung bzw. der homogenen Wassergas-Shift-Reaktion errechnet (VII-6). Somit konnte auf Basis des inerten Stickstoffanteils der austretende Gesamtvolumenstrom aus der Schließbedingung (VII-40) berechnet werden:

$$y_{N_2} = 1 - \sum y_i$$
 mol/mol VII-40

mit i = H₂O, Teer, CO, CO₂, H₂, CH₄, Abbauprodukte

$$\dot{V}_{ges,out} = \frac{V_{N_2,out}}{y_{N_2,out}} = \frac{V_{N_2,in}}{y_{N_2,out}}$$
 I/h VII-41

Die Bewertung der katalytischen Aktivität hinsichtlich des Teerabbaus erfolgte durch die Berechnung des Teerumsatzes aus der Stoffbilanz. Da Vorversuche ergaben, dass bei der Reformierung der untersuchten Modellteere das Zwischenabbauprodukt Benzol eine wichtige Rolle spielt wurden zwei verschiedene Umsätze definiert und ermittelt. Dabei handelt es sich um den Teerumsatz X_{Teer} , der angibt wieviel des eingesetzten Modellteeres aus dem Gas entfernt wurde.



$$X_{Teer} = \frac{\dot{n}_{Teer,ein} - \dot{n}_{Teer,aus}}{\dot{n}_{Teer,ein}} -$$
VII-42

Dieser berücksichtigt jedoch nicht, ob der Teer vollständig zu den Synthesegaskomponenten CO, CO₂ und H₂ umgewandelt wurde bzw. relevante Mengen des Zwischenabbauproduktes Benzol im Gas verblieben. Aus diesem Grunde wurde der korrigierte Teerumsatz $X_{Teer+Benzol}$ definiert, der dies berücksichtigt.

$$X_{Teer+Benzol} = \frac{\dot{n}_{Teer,ein} - \dot{n}_{Teer,aus} - \dot{n}_{Benzol,aus}}{\dot{n}_{Teer,ein}} -$$
VII-43

8.3.2.3 Materialien

Die Untersuchungen zur katalytischen Teerentfernung erfolgten mit vier verschiedenen Modellteeren an zwei unterschiedlichen katalytischen Substanzen.

Als Modellteere kamen Benzol, Phenol, Toluol und Naphthalin zum Einsatz, da sie in vorangegangen Arbeiten zur Teerentfernung aus AER-Produktgas als relevante Hauptteerkomponenten identifiziert wurden [TPVII-63]. Die Teerbeladung bei den experimentellen Untersuchungen betrug für alle Modellteere einheitlich 20 g/m³ (NTP).

	Einheit	Benzol	Toluol	Phenol	Naphthalin
Strukturformel	-		CH ₃	₽-{	
Summenformel	-	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₆ H ₆ O	C ₁₀ H ₈
Molare Masse	g/mol	78,11	92,138	94,111	128,171
Schmelzpunkt	°C	5,5	-95	41	80,2
Siedepunkt	°C	80,1	110,8	181,4	217,9

Tabelle 8-3:Physikalische und Chemische Eigenschaften der eingesetzten
Modellteere [TPVII-64], [TPVII-65]

	Einheit	Benzol	Toluol	Phenol	Naphthalin
Dichte	g/l	880 (20°C)	868,46 (20°C)	1041,50 (60°C)	954,76 (110°C)
Viskosität	Ns/m ²	0,49*10 ⁻³ (40°C)	0,59*10 ⁻³ (20°C)	2,59*10 ⁻³ (60°C)	0,67*10 ⁻³ (110°C)
Wasserlöslichkeit	Gew %	1,77	0,05	8,2	0,003
MAK ¹	mg/m ³	-	190	8	0,5

¹MAK: Maximale Arbeitsplatz-Konzentration

Als katalytisch aktive Substanzen kamen bei den Untersuchungen zum Teerabbau zum einen ein kommerziell verfügbarer Katalysator auf Edelmetallbasis und zum anderen das Wirbelschicht-Bettmaterial des AER-Biomassevergasungsprozesses zum Einsatz.

Bei dem eingesetzten Edelmetallkatalysator handelt es sich um eine Musterprobe der Firma Clariant. Über die Zusammensetzung des Katalysators ist lediglich bekannt, dass er zu über 95 % aus Calciumaluminat als Trägermaterial besteht und Edelmetalle zugesetzt sind. Laut Herstellerangaben wurde der Edelmetallkatalysator speziell für die Spaltung von Teeren aus der Biomassevergasung entwickelt. Abbildung 8-14 zeigt die verwendeten zylinderförmigen Edelmetallkatalysator-Pellets vor der Verwendung im Reaktor.



Abbildung 8-14: Edelmetallkatalysator in Pellet-Form; Raster im Hintergrund entspricht 0,5 mm



Für die Reformierungsversuche der Modellteere an einem absorptiven Bettmaterial aus der Wirbelschichtvergasung nach dem AER-Verfahren wurde ein Kalkstein ausgewählt, der bereits in verschiedenen Projekten hinsichtlich seines Absorptionsverhalten, seiner mechanischen Eigenschaften und seiner Aktivität bei der Biomassevergasung in einer stationären Wirbelschicht vielversprechende Ergebnisse gezeigt hat. Der Kalkstein trägt die ZSW-interne Bezeichnung C58. Abbildung 8-15 zeigt den eingesetzten, ungebrannten Kalkstein.



Abbildung 8-15: Gesiebter Kalkstein C58

Für den Einsatz als Festbett im Reaktor wurden Korngrößen von 0,5 – 0,6 mm ausgesiebt und bei einer Temperatur von 800 °C vor dem Versuch im Reaktor vollständig kalziniert. Das Brennen des Kalksteins (CaCO₃) ist zielführend, da die katalytische Aktivität der Oxidphase (CaO) höher ist. Tabelle 8-4 zeigt die Zusammensetzung des eingesetzten Kalksteins im Rohzustand.

Tabelle 8-4:	Zusammensetzung des eingesetzten ungebrannten Kalksteins C58
	in Ma%

CaCO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
95,93	0,57	0,53	0,21

Um unerwünschte Kalziumhydroxidbildung zu vermeiden, wurden die Versuche zur Wasserdampfreformierung von Teer an Kalkstein im Gegensatz zu den Leerrohrversuchen und den Versuchen am Edelmetallkatalysator nicht mit stetiger



Temperaturerhöhung durchgeführt, sondern die Reaktortemperatur in 2 K/min-Schritten reduziert. Der Reaktor wurde dazu vor Versuchsbeginn auf seine maximale Temperatur von 830 C beheizt.

Bei Temperaturen von über 650 C ist bei geringen CO_2 -Konzentrationen mit keiner CO_2 -Absorption des Kalksteins zu rechnen, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen die Absorptionsneigung von Kalkstein zunimmt. Aufgrund der Gefahr, dass der eingesetzte Kalkstein bei zu niedrigen Temperaturen Hydroxid bildet und zunehmend CO_2 absorbiert, wird eine minimale Reaktortemperatur für Reformierungsversuche am Kalkstein von 500 C festgelegt.

8.4 Ergebnisse

8.4.1 Ergebnisse DVGW-EBI

8.4.1.1 Ergebnisse der Koksuntersuchungen

Um Aussagen darüber treffen zu können, wie die unterschiedlichen Kokse mit H₂O, CO₂ und Teeren reagieren und welches Schmelzverhalten die Asche aufweisen kann, wurde ein Screening der in Frage kommenden Kokse durchgeführt.

	N in Ma%	C in Ma%	H in Ma%	S in Ma%
Strohkoks	0,84	45,92	1,59	0,22
Holzkoks	0,5	74,06	3,079	-
Zyklonasche IFK	-	10,14	-	-

Tabelle 8-5:HCNS-Analysen von Strohkoks, Holzkoks und Koks vom
Projektpartner IFK

In Tabelle 8-5 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen (HCNS) der drei untersuchten Kokse aufgeführt. Mit Holzkoks wird hier handelsübliche Ware aus dem Baumarkt bezeichnet, der für die Untersuchungen gemahlen und klassiert wurde. Der Strohkoks und die Zyklonasche stammen beide aus Versuchsapparaturen verschiedener Forschungsinstitute und haben den Nachteil, dass bei der Vergasung der Biomassen Sand als Bettmaterial verwendet wurde. Dadurch fällt der



Kohlenstoffanteil durch die Verdünnung mit inertem Sand sehr gering aus. Außerdem besteht die Gefahr der Ascheerweichung, was zum Verstopfen des Reaktors und somit zum Versuchsabbruch führen würde. Ob Probleme in der späteren Versuchsapparatur auftreten können, wurde mit Versuchen in einer Thermowaage (TG) simuliert. In der TG wird der Koks mit einer bestimmten Aufheizrate auf die erforderliche Temperatur gebracht und mit dem gewünschten Partialdruck p_{CO2} vergast. Dabei wird jede Minute die Massenänderung gemessen, sodass mit Hilfe von VII-22 direkt die momentan vorhandene Koksmasse ermittelt und mit VII-28 die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden kann. Außerdem ist direkt der in der TG verbleibende Rückstand, bzw. die Asche messbar.



Abbildung 8-16: Massenabnahme verschiedener Kokse bei T = 800 °C und 10 Vol.-% CO_2

In Abbildung 8-16 sind die Ergebnisse der TG-Versuche mit Strohkoks und Holzkoks dargestellt. Nach dem Aufheizvorgang auf 800 °C wird ein Gemisch aus 90 Vol.-% N₂ und 20 Vol.-% CO₂ zu dosiert und während der Vergasung die Massenabnahme gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der TG bezüglich des Rückstandes, die der HCNS-Analyse bestätigen. Der Rückstand des Strohkoks beträgt ca. 40 Ma.-%, somit ist dieser Koks für Versuche mit kontinuierlicher Förderung in der Teerreformierungsapparatur nicht geeignet, da der verbleibende Sand nicht ohne Versuchsabbruch ausgeschleust werden kann. Auch für die später durchgeführten Versuche im Batch-Betrieb wurde auf die Verwendung



von Strohkoks verzichtet, da die verbleibenden Rückstände im Tiegel der TG bereits zum verklumpen neigten. Die weiteren TG-Versuche, Vergasungsversuche mit CO₂ und H₂O sowie Versuchskampagnen zur Teerreformierung wurden deshalb mit Holzkoks durchgeführt. Ein weiterer Vorteil des Holzkoks ist die durch Mahlen und Sieben individuell anpassbare Größenklasse.

Um den Holzkoks aus dem Baumarkt einordnen zu können, wurden die Ergebnisse mit Werten aus der Literatur in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen (siehe Abb. 12). In dieser Abbildung ist der für weitere Untersuchungen verwendete Holzkoks (in Abb. 12 mit Baumarktkoks (grün) bezeichnet) für zwei verschiedene Abbrände und drei verschiedene Temperaturen eingezeichnet. Der Abbrand α ist definiert als der Quotient aus der aktuellen Kohlenstoffmasse m_c und der Kohlenstoffmasse zum Zeitpunkt der Einwaage m_c(t₀).



Abbildung 8-17: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit r_m bei der CO₂-Vergasung

Die Reaktivität des vermessen Baumarktkoks ist ähnlich der mit blau gekennzeichneten Holzkohle sowie des in rot aufgetragenen Holzkoks. Nahezu alle hier dargestellten Stoffe wurden mit $y_{CO2} = 0,2$ Vol.-% vergast und die Reaktivität wurde bei einem Abbrand von $\alpha = 0,2$ bestimmt. Nur die Vergasung von Buche wurde mit $y_{CO2} = 0,1$ Vol.-% und einem nicht bekannten Abbrand durchgeführt. Die eigentlichen Vergasungsuntersuchungen wurden in der in Kapitel 8.1.1 vorgestellten



Apparatur durchgeführt, in der auch die Teerumsetzung untersucht wurde. Die Vergasung in der TG stellt allerdings ein einfaches und schnelles Verfahren dar, um die Reaktivität unbekannter Stoffe bestimmen zu können.

Um Rückschlüsse auf die notwendige Koksmenge im AER-Prozess zu ziehen, wurden freundlicherweise Proben aus der AER-Vergasung vom IFK in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Theoretisch können an zwei Stellen Proben entnommen werden. So besteht die Möglichkeit, vor der Abbrennung des beladenen Bettmaterials oder danach eine Probe zu entnehmen. Da hier insbesondere die katalytische Wirkung des Kohlenstoffs untersucht werden soll, ist das mit Kohlenstoff beladene Bettmaterial vor Eintritt in die Verbrennung, im Folgenden als AER-Koks bezeichnet, von besonderem Interesse. Das bereits abgebrannte Bettmaterial enthält hauptsächlich CaO und nahezu keinen Kohlenstoff mehr und wurde in Kapitel 8.4.2 näher untersucht.

Element	Ma%	Molekül	Ma%
С	28,50		
0	35,03		
Mg	0,62	MgO	2,04
AI	0,34	AI_2O_3	1,27
Si	2,63	SiO ₂	10,8
Р	0,97	P_2O_5	4,32
CI	0,29	CI	0,54
К	2,35	K ₂ O	5,02
Са	28,94	CaO	75,10
Fe	0,34	Fe ₂ O ₃	0,9

Tabelle 8-6: EDX-Analyse des AER-Kokses	lle 8-6:	Analyse des AER-Kol	ses
---	----------	---------------------	-----

Der analysierte AER-Koks stammt aus einer AER-Vergasung von Holzhackschnitzeln mit H₂O. In Tabelle 8-6 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse des AER-



Kokses dargestellt. Aus der Elementaranalyse wird ersichtlich, dass der Kohlenstoffanteil mit 28,5 Ma.-% deutlich unter dem des Holzkoks (siehe Tabelle 8-5) liegt. Bei Betrachtung der Molekülzusammensetzung (dritte Spalte) wird deutlich, dass der Hauptbestandteil des AER-Kokses aus Bettmaterial besteht. Als Hauptbestandteil ist CaO mit 75,1 Ma.-% zu finden, SiO₂ mit immerhin 10,8 Ma.-% und einige weitere Oxidverbindungen wie z.B. K₂O, P₂O₅, MgO.

Für spätere Vergasungs- und Teerumsetzungsversuche ist der Kohlenstoffgehalt von besonderem Interesse, weswegen HCNS- oder EDX-Analysen notwendig sind. Um möglichst vergleichbare Ergebnisse zwischen Holzkoks und AER-Koks zu erhalten, wird die kohlenstoffmassebezogene Verweilzeit τ_{mod} konstant gehalten. Hierfür ist die Kenntnis der Masse des Kohlenstoffs für VII-12 notwendig.

8.4.1.2 Ergebnisse Vergasung

Um reaktionskinetische Parameter zu erhalten, wurden die Temperatur und die Eintrittskonzentration des VM variiert. Wie bereits in Kapitel 8.4.1.1 erläutert, wurde die eingewogene Menge Koks auf die Masse des Kohlenstoffs bezogen, damit Holzkoks und AER-Koks verglichen werden können. In Tabelle 8-7 sind die Versuchsbedingungen der Vergasungsversuche zusammengestellt. Dabei wurde die Gaszusammensetzung vor Eintritt in den Vergasungs- bzw. Teerumsetzungsreaktor nach Angaben aus der Literatur und aus Versuchen des Projektpartners gewählt (siehe Abbildung 8-1).

Tabelle 8-7:	Versuchsbedingungen	Vergasung
--------------	---------------------	-----------

Vergasungsmedium (VM)	CO ₂ , H ₂ O		
Komponente	Holzkoks, AER-Koks		
V _{ges,ein} (NTP)	l/h	40	
m _{Koks} (t ₀)	G	3,1	
Т	°C	800 - 920	
y _{N2}	Vol%	Rest	
y _{CO2}	Vol%	0 - 20	
y _{H2O}	Vol%	0 - 50	



Abbildung 8-18 zeigt das für die Vergasung von Holzkoks mit CO₂ und H₂O ermittelte Arrhenius-Diagramm. Es gibt den Temperatureinfluss auf die Vergasungsgeschwindigkeit bei jeweils zwei errechneten Abbränden wieder. Mit zunehmendem Abbrand steigt die Reaktivität, da die Oberfläche und damit die Anzahl der reaktiven Zentren zunehmen. Diese Tatsache wird auch mehrfach in der Literatur beschrieben [TPVII-78], [TPVII-81], [TPVII-82]. Des Weiteren ist aus der Abbildung ersichtlich, dass die Vergasung mit H₂O generell schneller abläuft, als mit CO₂.

Durch die Auftragung im Arrhenius-Diagramm können mit Hilfe von VII-29 und VII-30 die Aktivierungsenergie E_A sowie der Häufigkeitsfaktor $k_{m,0}$ bestimmt werden.

Die Ergebnisse der ermittelten Arrhenius-Parameter für die Vergasung mit CO₂ und H₂O sind in Tabelle 8-8 zusammengefasst. Ähnlich zu Abbildung 8-18 wurden Versuche mit AER-Koks durchgeführt und im Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Aus Tabelle 8-8 wird ersichtlich, dass die Arrhenius-Parameter vom Abbrand abhängen. Deshalb werden im Folgenden zur Ermittlung der Vergasungskinetik die Messdaten bei einem Abbrand von 20 % verwendet. Durch Variation der Konzentration des Vergasungsmediums konnte die Reaktionsordnung für den Umsatz von Holzkoks und AER-Koks bei einer Temperatur um 830 °C nach VII-30 bestimmt werden.

In Abbildung 8-19 ist für einen direkten Vergleich zwischen Holzkoks und AER-Koks die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit für CO_2 und H_2O als VM gezeigt. Dabei fällt auf, dass unabhängig vom VM, der AER-Koks reaktiver als der Holzkoks ist. Die Vergasung mit H_2O läuft bei beiden Koksen im Vergleich zu CO_2 schneller ab.



Abbildung 8-18: Arrhenius-Diagramm für die Vergasung von Holzkoks mit CO₂ und H₂O bei zwei verschiedenen Abbränden

Tabelle 8-8:	Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor für die Vergasung mit CO2
	und H ₂ O bei zwei verschiedenen Abbränden

VM	y _{∨M,ein} in Vol%	α in %	E _A in kJ/mol		k _{m,0} in	1/s
			Holzkoks	AER-Koks	Holzkoks	AER- Koks
H ₂ O	50	20	133	85	318	2,6
H ₂ O	50	50	121	105	134	33
CO ₂	20	20	116	149	19	2450
CO ₂	20	50	138	137	312	769



Abbildung 8-19: Vergleich von Holzkoks und AER-Koks

Ermittlung der Reaktionsordnung

Abbildung 8-20 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Eingangskonzentration des Vergasungsmittels für Holzkoks und AER-Koks. Aus der Steigung ergeben sich nach VII-29 die Reaktionsordnungen bezüglich CO₂ bei Holzkoks zu $\omega = 0,6$ und bei AER-Koks zu $\omega \sim 0$. Auch hier wird deutlich, dass die Umsetzung des AER-Koks mit CO₂ schneller abläuft als mit Holzkoks.



Abbildung 8-20: Abhängigkeit der Vergasungsgeschwindigkeit von der Eingangskonzentration an CO_2 von Holzkoks und AER-Koks (5 - 20 Vol.-%) bei $T_R = 830$ °C, $\alpha = 20$ %



Aus Abbildung 8-21 wird deutlich, dass bei Vergasung mit H₂O als VM, die Messergebnisse für Holzkoks mit einer einzigen Geradengleichung nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden können. Die Versuchspunkte im relevanten Konzentrationsbereich von 35 – 60 Vol.-% H₂O wurden mehrfach angefahren und konnten sehr gut reproduziert werden. Deswegen wurde zwischen zwei Konzentrationsbereichen unterschieden. Für eine Eingangskonzentration bis 35 Vol.-% konnte eine Reaktionsordnung für H₂O mit Holzkoks von $\omega = 0,4$ bestimmt werden. Im Konzentrationsbereich von 35 – 50 Vol.-% ergab sich hingegen eine Reaktionsordnung von $\omega \sim 0$. Möglicherweise tritt bei hohen H₂O-Konzentrationen an der Oberfläche des Kokspartikels eine Übersättigung auf, sodass alle Reaktionsplätze belegt sind.



Abbildung 8-21: Abhängigkeit der Vergasungsgeschwindigkeit von der Eingangskonzentration an H₂O von Holzkoks und AER-Koks (10 – 60 Vol.-% H₂O) bei $T_R = 840$ °C, $\alpha = 20$ %

Laut Literatur ist die Annahme einer Reaktion 0. Ordnung für die Vergasung von Holzkoks mit H₂O gerechtfertigt [TPVII-21], [TPVII-31], [TPVII-82]. In diesen Quellen wird die Reaktionsordnung bezüglich H₂O im Konzentrationsbereich von 7 - 16 [TPVII-21], bzw. bis zu 31 Vol.-% H₂O [TPVII-82] ermittelt.

In Abbildung 8-21 sind weiterhin die Ergebnisse des reaktiveren AER-Koks aufgeführt. Im betrachteten Konzentrationsbereich von 35 – 60 Vol.-% kann die Reaktionsordnung der Vergasung von AER-Koks mit H₂O zu $\omega \sim 0$ bestimmt werden.

Mit den in Tabelle 8-8 aufgeführten reaktionskinetischen Parametern und der Gl. 2.22 und Gl. 2.23 kann der experimentell bestimmte und bilanzierte Koksumsatz rechnerisch abgebildet werden (siehe Abbildung 8-22).

Tabelle 8-9:Reaktionsordnung für die Vergasung von Holzkoks mit CO2 und H2O
bei $\alpha = 20$ %, $m_C(t_0) = 3, 1$ g, GHSV(t_0) = 4000 bei $y_{CO2,tr.,ein} = 0,2$ und
 $y_{H2O,ein} = 0,5$

Koks	VM	c _{vm,ein} in Vol%	Reaktionsordnung ω
Holzkoks	\mathbf{c}	5 - 20	0,6
AER-Koks	CO_2	10 - 20	~ 0
Holzkoko		10 - 35	0,4
HUIZKUKS	H ₂ O	35 - 50	~ 0
AER-Koks		35 - 60	~ 0

In Abbildung 8-22 und Abbildung 8-23 sind die Volumenanteile im Produktgas bei Vergasung mit H₂O und CO₂ aufgeführt. Wie bereits in Kapitel 8.3.1 erläutert, kann die umgesetzte Kohlenstoffmenge nach VII-22 und VII-27 berechnet werden und beschreibt den Verlauf der Koksmasse recht gut.

Bei beiden Vergasungsmitteln konnte kaum Methan (max. 0,1 Vol.-%) im Produktgas detektiert werden, so dass die in Kap. 8.3.1.2 getroffene Annahme, Methan nicht in der Kohlenstoffbilanz zu berücksichtigen, bestätigt wurde. Somit konnte die aktuell im Reaktor vorhandene Kohlenstoffmasse (durchgezogene Linie) mit Hilfe einer Kohlenstoffbilanz und der kontinuierlich messbaren Konzentrationen an CO und CO₂ berechnet werden. Wie erwartet, ist bei der CO₂-Vergasung (siehe Abbildung 8-22) CO als Hauptprodukt zu detektierten und die nicht umgesetzten Mengen an CO₂. Bei der Vergasung mit H₂O könnte generell ebenfalls über die Differenz aus ein- und austretendem H₂O-Volumenstrom bilanziert werden. Aller-



dings ist die Detektion von H₂O mit Hilfe des μ -Gaschromatographen problematisch, da die Änderungen bei y_{H2O,aus} sehr träge mit dem μ -GC detektiert werden können. Außerdem beschreibt die Differenz aus ein- und austretendem H₂O-Volumenstrom nur dann direkt die umgesetzte Menge Koks, wenn keine Wassergas-Shift-Reaktion abläuft. Wie aus Abbildung 8-23 ersichtlich, können große Mengen CO₂ detektiert werden, was auf eine hohe Shift-Aktivität des Holzkokses schließen lässt. Deshalb ist hier die Berechnung der Massenabnahme des Koks ausschließlich über eine C-Bilanz möglich (siehe VII-26).

Beim Vergleich von Abbildung 8-22 und Abbildung 8-23 fällt auf, dass die gleiche Menge Holzkoks, je Vergasungsmedium, unterschiedlich lange für einen vollständigen Umsatz im Reaktor verweilt. So ist im Falle von CO₂ als Vergasungsmittel der gesamte Koks erst nach ca. 530 min abreagiert, während der Holzkoks mit H₂O bereits nach 200 min nahezu vollständig umgesetzt wurde.



Abbildung 8-22: Volumenanteile im Produktgas sowie die prozentuale Abnahme des Koks bei Vergasung von Holzkoks mit CO_2 bei $T_R = 830$ °C



Abbildung 8-23: Volumenanteile im Produktgas sowie die prozentuale Abnahme des Koks bei Vergasung von Holzkoks mit H_2 O bei $T_R = 840$ °C

Einfluss des Abbrandes auf die Geschwindigkeit der Koksvergasung

In den vorhergehenden Diagrammen wurde bereits ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der reaktionskinetische Parameter k_m eine deutliche Abhängigkeit vom Abbrand aufweist. In Abbildung 8-24 ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von CO₂ und H₂O bei der Vergasung von Holzkoks dargestellt. Bis zu einem Abbrand von etwa 60 % kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei beiden VM mit einer linearen Funktion abgebildet werden, die bereits in anderen Arbeiten verwendet wurde [TPVII-78].

$$k_{m,i}(T, \alpha) = k_{m,i}(T, \alpha = 0, 2) \cdot \frac{1 + 4\alpha}{1, 4}$$
 VII-44

Ab einem Abbrand von 80 %, bei H₂O bereits früher, können keine verlässlichen Daten mit Hilfe der linearen Funktion mehr ermittelt werden. Der lineare Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bis zu einem Abbrand von etwa 60 % lässt sich mit der steigenden Anzahl an reaktiven Zentren, bzw. die daraus folgende Zunahme der spezifischen Oberfläche der Kokspartikel erklären. Untersuchungen von Bajohr unterstützen diese Hypothese [TPVII-82]. Mit zunehmender spezi-



fischer Oberfläche der Kokspartikel steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Porosität zu groß wird und der Partikel in sich zusammenfällt. Dadurch nimmt die an der Reaktion teilnehmende Oberfläche sprunghaft ab, was sich in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wiederspiegelt. Dieses Phänomen ist in Abbildung 8-24 bei der Vergasung mit Wasser ab einem Abbrand von 80 % sehen. Da k_m im Bereiche hoher Abbrände mittels linearer Anpassung nicht zu bestimmen ist, wurden die Versuche zur Phenolumsetzung im Bereich kleiner Abbrände ($\alpha < 60$ %) durchgeführt.



Abbildung 8-24: Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_m an den Abbrand α bei Versuchen mit CO₂ ($T_R = 830$ °C, $y_{CO2,ein} = 0,2$) und H₂O ($T_R = 840$ °C, $y_{H2O,ein} = 0,5$)

8.4.1.3 Ergebnisse Teerumsetzung

Versuche zur Teerumsetzung wurden mit Phenol als Modellteerkomponente sowie Holzkoks und AER-Koks als Katalysator durchgeführt. Ähnlich den Versuchen zur Vergasung wurden Temperatur und Eingangskonzentration variiert um kinetische Parameter zur Teerumsetzung zu erhalten. Zusätzlich wurde der Einfluss weiterer, im AER-Rohgas enthaltenen, Komponenten wie z.B. CH₄, CO, und H₂ untersucht. Die gewählten Versuchsparameter sind in Tabelle 8-10 aufgelistet.



Teerkomponente	Phenol				
Katalysator	Holzkoks, AER-Koks				
GHSV _C (t ₀)	1/h	5800			
Т	°C	500 - 850	C _{Teer}	g/m³ (NTP)	0 – 30
PHolzkoks	kg/m³	250	PAER-Koks	kg/m³	450
УN _{2,} ,feucht	Vol%	Rest	Y _{CH4} ,feucht	Vol%	0 – 5
Y _{CO2} ,feucht	Vol%	0 - 20	Y _{H2} ,feucht	Vol%	0 – 30
y _{H2} 0,feucht	Vol%	50	УCO,feucht	Vol%	0 – 5

 Tabelle 8-10:
 Versuchsbedingungen Teerumsetzung



Abbildung 8-25: Konkurrenz zwischen Vergasung und Teerumsetzung

Wie in Abbildung 8-25 gezeigt, wird Teer am Kohlenstoff umgesetzt, welcher gleichzeitig mit H₂O und/oder CO₂ vergast. Damit Umsätze größer als 95 % bezüglich Phenol erreicht werden können, ist die Identifikation eines geeigneten Temperaturfensters von großer Bedeutung. So sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der Phenolumsetzung größer als die Vergasungsgeschwindigkeit des Kokses sein.

Abbildung 8-26 zeigt das Arrhenius-Diagramm für die Teerumsetzung mit einer Eingangskonzentration an Phenol von 10 g/m³ bzw. 2385 ppm (NTP) und die Vergasung mit $y_{H_2O} = 50$ %. Der Schnittpunkt der beiden Geraden zeigt nun die Temperatur, an der gilt: $r_{m,Vergasung} = r_{m,Phenolumsetzung}$.



Abbildung 8-26: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung ($y_{H_20} = 50 \%$) und Teerumsetzung ($y_{H_20} = 50 \%$ und $c_{Phenol} = 10 \text{ g/m}^3$ (NTP), $\alpha = 20 \%$)

Aus dem Diagramm ist abzulesen, dass die Phenolumsetzung ab einer Temperatur von ca. 730 °C immer schneller abläuft als die konkurrierende Koksvergasung mit H₂O. Reaktortemperaturen unter 730 °C sind daher für die notwendigen hohen Phenolumsätze nicht optimal, weil vor Umsetzung des Phenols, der im Reaktor vorhandene Koks umgesetzt wird. Wie bereits in Kapitel 8.4.1.2 gezeigt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vom Abbrand abhängig und kann nur bis zu $\alpha = 60$ % mit einer linearen Anpassung beschrieben werden. Dies wurde bei Versuchen mit Phenol beachtet, indem nur bis zu einem Koksabbrand von 60 % die Umsätze des Phenols berücksichtigt wurden.

Wie schon in Kapitel 8.4.1.2 erläutert, wurden die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms bestimmt und sind in Tabelle 8-11 aufgelistet. Zum Vergleich sind neben den eigenen Messdaten einige Literaturwerte in der Tabelle aufgeführt. Da Phenol als Teerkomponente aber nur am Nickelkatalysator umgesetzt wurde und an Holzkoks nur die Teere Benzol und Naphthalin gecrackt wurden, ist ein direkter Vergleich schwierig. Erkennbar ist dennoch, dass die Kinetik-Parameter der getätigten Phenolumsatzmessungen etwa im Bereich der bereits erhobenen Messdaten liegen. Bei Versuchen mit AER-Koks kann nicht allein die Reaktivität des Kohlenstoffs bestimmt werden,



sondern eine von AER-Bettmaterial überlagerte Reaktivität. Darauf wird im späteren Verlauf dieses Kapitel noch weiter eingegangen.

Tabelle 8-11:Vergleich der bestimmten Arrhenius-Parameter für den
Phenolumsatz mit Literaturdaten für die Teerkomponente: Phenol,
Benzol und Naphthalin

eigene Messung						
k _{m,0,Phenol} in m³/(kg⋅s)	E _A in kJ/mol	Katalysator				
9,33E+09	241	Holzkoks als Festbett				
8,98E+2	93,95	AER-Koks als Festbett				
[TPVII-82]						
k _{m,0,Naphtalin} in m³/(kg⋅s)	E _A in kJ/mol	Holzkoks als Festbett				
3,50E+14	403					
k _{m,0,Benzol} in m³/(kg⋅s)	E _A in kJ/mol					
2,90E+10	303					
	[TPVII-84]					
k _{m,0,Phenol} in m³/(mol⋅s)	E _A in kJ/mol	Nickel-Katalysator (Wabenträger)				
5,97E+11	174,55					

Bestimmung der Reaktionsordnung des Phenolumsatzes:

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurde der Phenolumsatz bei mehreren Phenoleingangskonzentrationen gemessen und danach δ und v in VII-32 an die Messpunkte angepasst.

Der Phenolumsatz wurde mit Holzkoks bei T = 805 °C durchgeführt, während bei Versuchen mit AER-Koks niedrigere Temperaturen notwendig waren, da bei 805 °C auch bei sehr hohen Phenolkonzentrationen bereits Umsätze von nahezu 100 % beobachtet wurden.



Die Ergebnisse der Anpassung von VII-32 an die Messpunkte sind in Tabelle 8-12 gezeigt. Noch nicht berücksichtigt ist die hohe Konzentration an Wasserstoff im Produktgas der AER-Vergasung.



Abbildung 8-27: Ermittlung der Reaktionsordnung von Phenol an Holzkoks (T = 805) und AER-Koks (T = 700 °C)

Tabelle 8-12:	Reaktionsordnung Phenol
---------------	-------------------------

Reaktionsordnung				
δ Phenol	v Wasser	Katalysator		
0,7	0	Holzkoks		
0,96	0,2	AER-Koks		

Einfluss von Wasserstoff bei der Phenolumsetzung:

Die Bestimmung der Reaktionsordnungen v und δ erfolgte bisher unter der Annahme, dass die Reaktionsordnung ϵ von Wasserstoff nicht stark von 0 abweicht. Diese Annahme soll nachfolgend genauer untersucht werden. Hierzu wurde die Phenoleingangskonzentration konstant gehalten und die Wasserstoffeingangskonzentration variiert.



In Abbildung 8-28 sind die gemessenen Umsätze bezüglich Phenol bei Wasserstoffzugabe gezeigt. Die daraus ermittelte Reaktionsordnung beträgt $\varepsilon = 0,0054$. Somit hat die Eintrittskonzentration an Wasserstoff keinen Einfluss auf den Phenolumsatz hat und die Annahme der 0. Ordnung für Wasserstoff gerechtfertigt ist.

In der Abbildung ist zusätzlich zum Phenolumsatz die gebildete Menge Benzol in U_{Teer} (siehe VII-45) berücksichtigt.

$$U_{Teer} = \frac{\dot{N}_{Teer, ein} - \dot{N}_{Teer, aus} - \dot{N}_{Benzol, aus}}{\dot{N}_{Teer, ein}}$$
VII-45



Abbildung 8-28: Abhängigkeit des Phenolumsatz von $y_{H2,ein}$ bei gleichzeitiger Vergasung von Holzkoks mit $y_{H2O} = 0,5$ und $c_{Phenol} = 10$ g/m³ (NTP) bei T = 805 °C

Dieses unerwünschte Produkt kann über folgende Zwischenstufe gebildet werden:



Abbildung 8-29: Schematische Darstellung der Bildung von Benzol aus Phenol über einen Arin-Komplex [TPVII-83]



Aus Abbildung 8-28 ist ersichtlich, dass ab einer Wasserstoffeingangskonzentration von 20 Vol.-%, der Umsatz bezüglich Teer sinkt, da die Benzolkonzentration kontinuierlich ansteigt, während der Phenolumsatz nahezu konstant bleibt. Laut der schematischen Darstellung in

Abbildung 8-29 besteht die Möglichkeit, dass die Zugabe von H_2 die Benzolbildung erhöht. Weitere Komponenten, wie z.B. CO und CH₄, welche ebenfalls im AER-Rohgas enthalten sind, wurden ähnlich wie H_2 zudosiert, haben aber weder einen Einfluss auf den Phenolumsatz, noch auf U_{Teer}.

Vergleich von Holzkoks und AER-Koks

In Abbildung 8-30 sind die Umsätze des Phenols am Holzkoks, sowie am AER-Koks dargestellt. Außerdem sind in schwarz die Ergebnisse der Leerrohrmessungen zu sehen. Mit Leerrohrmessung wurde hier der rein thermische Umsatz von Phenol im Reaktor bezeichnet. Dabei werden die Versuche unter denselben Reaktionsbedingungen durchgeführt, nur ohne Koks als Katalysator. Die Messergebnisse machen deutlich, dass bereits 80 % des Phenols ab 850 °C rein thermisch umgesetzt werden können. Mit Hilfe der in Tabelle 8-11 aufgeführten kinetischen Parametern konnte der Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Aus Abbildung 8-30 ist ersichtlich, dass die berechneten Kurven die Messergebnisse gut wiedergeben. Berechnungen zufolge sind Temperaturen von über 900 °C notwendig, um 10 g/m³ Phenol rein thermisch umzusetzen. Der Einsatz von AER-Koks senkt die notwendige Temperatur für Vollumsatz auf ungefähr 800 °C.


Abbildung 8-30: Vergleich Holzkoks und AER-Koks bei verschiedenen Reaktortemperaturen und $c_{Phenol,ein} = 10 \text{ g/m}^3$ (NTP)

Wie bereits in Kapitel 8.4.1.2 erwähnt, ist die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung vom Abbrand abhängig und k_m mit Hilfe von VII-44 bis zu $\alpha = 60$ % berechenbar. Deshalb wurde nur Teerumsätze bis zu einem Koksabbrand von bis zu 60 % berücksichtigt. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, wurde mit Hilfe eines Langzeitversuchs ermittelt.

In Abbildung 8-31 ist U_{Phenol}, bzw. U_{Teer} und die Volumenanteile der Hauptprodukte in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Zusätzlich zu H₂, CO und CO₂ können natürlich auch kleine Mengen Phenol und Benzol detektiert werden, da die Volumenanteile im Vergleich zu den anderen Komponenten allerdings sehr gering ausfallen, wurden diese in U_{Phenol} und U_{Teer} berücksichtigt.

Eigentlich war nach Kapitel 8.4.1.2 zu erwarten, dass nach Abreaktion des Koks der Phenolumsatz sinkt. Doch auch nachdem 90 % des Koks umgesetzt sind, besteht nahezu Vollumsatz bezüglich Phenol. Da annähernd kein weiterer Koks mehr für die Vergasung vorhanden ist, nehmen die Volumenanteile von H₂, CO und CO₂ ab, allerdings kann nach 19 h immer noch ca. 90 % des Phenols umgesetzt werden. Deshalb wurden die Ascherückstände analysiert, um mögliche katalytisch aktive Substanzen zu ermitteln.



Abbildung 8-31: Vergasung mit gleichzeitiger Phenolumsetzung am Holzkoks bei $c_{Phenol,ein} = 5 \text{ g/m}^3 \text{ (NTP)}$ und T = 805 °C

Tabelle 8-13:EDX-Analyse der Holzkoks-Asche nach Vergasung +
Teerumsetzung

Molekül	Ma%	Molekül	Ma%
Na ₂ O	2,89	SiO ₂	71,20
MgO	1,16	K ₂ O	9,95
AI_2O_3	0,93	CaO	13,88

Die Ergebnisse der EDX-Analyse der Holzkoks-Asche in Tabelle 8-13 zeigen einen hohen Anteil an SiO₂ und CaO. SiO₂ kann im Holzkoks vorkommen, allerdings bestehen die Isolierung und das unter dem Koks liegende Bettmaterial ebenfalls zu großen Teilen aus SiO₂, sodass die Möglichkeit besteht, dass dieses nach dem Versuch nicht mehr vollständig von der Asche getrennt werden konnte. Daher wird CaO als Hauptbestandteil der Asche angenommen. Wie bereits zuvor erläutert und wie die Ergebnisse des ZSW (Kapitel 8.4.2) bestätigen, ist CaO, welches Teil des AER-Bettmaterials darstellt, katalytisch aktiv.



Abbildung 8-32: Vergasung mit gleichzeitiger Phenolumsetzung am AER-Koks bei T = 805 °C und $c_{Phenol,ein} = 10 \text{ g/m}^3$ (NTP)

Ähnlich den Versuchen mit Holzkoks wurden außerdem Langzeitversuche mit AER-Koks durchgeführt. In Abbildung 8-32 ist U_{Phenol}, bzw. U_{Teer} und die Volumenanteile der Hauptprodukte in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Auch hier kann nach Abreaktion des Kokses bis zu 19 h lang kaum Phenol im Produktgas detektiert werden. Während nach Abreaktion des Holzkoks der Anteil an Benzol ansteigt und U_{Teer} nach 19 h nur noch 80 % beträgt, weist AER-Koks immer noch Teerumsätze von ca. 95 % auf.

Element	Gew%	Molekül	Gew%
С	28,50		
0	35,03		
Mg	0,62	MgO	2,04
AI	0,34	AI_2O_3	1,27
Si	2,63	SiO ₂	10,8
Р	0,97	P_2O_5	4,32
CI	0,29	CI	0,54
К	2,35	K ₂ O	5,02
Са	28,94	CaO	75,10
Fe	0,34	Fe ₂ O ₃	0,9

Tabelle 8-14:	EDX-Analyse des AER-Koks

Da bekannt war, dass AER-Koks große Mengen des AER-Bettmaterials enthält, wurde vor Vergasungs- und Teerumsetzungsversuchen eine EDX-Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementarzusammensetzung und der Molekülzusammensetzung sind in Tabelle 8-14 zusammengefasst. Wie Tabelle 8-14 zeigt, ist der CaO-Anteil um ein vielfaches höher als beim Holzkoks. Die katalytische Aktivität des CaO sorgt auch nach längerer Verweildauer im Reaktor dafür, dass große Mengen von Phenol umgesetzt werden können. Ähnliches konnte auch bei Versuchen mit reinem CaO vom ZSW (siehe Kapitel 8.4.2.3) gezeigt werden.

8.4.2 Ergebnisse ZSW

Im Rahmen des Teilprojekts wurde am ZSW die katalytische Teerentfernung der Modellteere Phenol, Toluol, Naphthalin und Benzol an zwei verschiedenen Katalysatoren in einem Festbettreaktor untersucht. Als Katalysatoren kamen dabei zum einen ein neu entwickelter kommerziell verfügbarer Edelmetallkatalysator (EMK) und zum anderen das katalytisch aktive kalksteinbasierte AER-Bettmaterial (C58) zum Einsatz. Darüber hinaus wurde für die Prozess-Simulationssoftware IPSEpro eine Bibliothek mit Stoffdaten relevanter Teerkomponenten entwickelt und die Er-



gebnisse der Simulation des Teerabbaus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen gegenübergestellt.

Nachfolgend sind zunächst die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt, die sich in drei Teile gliedern. Im ersten Teil werden die Ergebnisse der Leerohrversuche dargestellt, in denen der rein thermische Umsatz des Reaktors ohne Katalysator ermittelt wurde. Im Anschluss folgen die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem EMK sowie mit AER-Bettmaterial. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte wie in Kapitel 8.3.2.2 beschrieben. Für eine repräsentative Darstellung der Messergebnisse wurden gezielt einzelne Messpunkte ausgewählt. In den dargestellten Diagrammen wurden die Messpunkte für eine bessere Darstellung durch eine Linie verbunden.

8.4.2.1 Leerrohrversuche

Im ersten Teil der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden zunächst die Leerrohrversuche vorgestellt, die der Ermittlung des thermischen Grundumsatzes und der katalytischen Aktivität der Reaktorwand (aufgrund der im Edelstahl enthaltenen Nickelanteile) dienten.

Leerrohrversuch mit Phenol

Die gewählten Versuchsparameter der H₂O-Reformierung von Phenol im Leerrohr sind in Tabelle 8-15 dargestellt.

Volumenströme			Volumenanteile			Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
V ges,in	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} 0,in	У _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,14	150	74,52	25	4763	20	8,74	2575

Tabelle 8-15:Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
Phenol im Leerrohr



Abbildung 8-33 zeigt die Anteile an Phenol, Benzol, Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und Wasserstoff bei der Wasserdampfreformierung von Phenol am Austritt des Leerrohrs bei Temperaturen von 320 °C bis 830 °C. Nicht dargestellt sind der N₂- und H₂O-Gehalt am Leerrohraustritt. Ab Reaktortemperaturen größer 625 °C fällt die Phenolkonzentration stetig und erreicht bei der maximalen Reaktortemperatur etwa ein Viertel der Ausgangskonzentration.



Abbildung 8-33: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Phenol im Leerrohr

Aus der Produktgaszusammensetzung lassen sich nach der in Kapitel 8.3.2.2 beschriebenen Versuchsauswertung der Teerumsatz und der korrigierte Teerumsatz berechnen.



Abbildung 8-34: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Phenol im Leerrohr

Ab einer Temperatur von ca. 625 °C steigen sowohl der Teerumsatz (X_{C6H6O}) als auch der korrigierte Teerumsatz ($X_{C6H6O+C6H6}$) an. Bei 830 °C wird ein Wert von 75 % erreicht. Bei der H₂O-Reformierung von Phenol wird kaum Benzol gebildet, da beide Umsätze kaum voneinander abweichen.

Leerrohrversuch mit Toluol

Der Leerrohrversuch zur H₂O-Reformierung von Toluol wurde analog zum Leerrohrversuch mit Phenol durchgeführt. Durch die Erhöhung der Anzahl an C-Atomen im Fall von Toluol im Vergleich zu Phenol reduziert sich das S/C-Verhältnis entsprechend, wie Tabelle 8-16 zeigt.

Die Gasanteile der Produkte sind in Abbildung 8-35 dargestellt. Entsprechend der Ergebnisdarstellung des Leerrohrversuchs mit Phenol werden die Anteile an N_2 und H_2O nicht aufgeführt.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Tabelle 8-16:	Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
	Toluol im Leerrohr

Volumenströme			Volumenanteile			Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
॑ Vges,in	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} О,in	У _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,08	150	74,51	25	4860	20	7,34	2575



Abbildung 8-35: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Toluol im Leerrohr

Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C erfolgt eine geringe thermische Zersetzung, was sich durch einen leichten Rückgang der Toluolkonzentration und einer Zunahme von CO₂ und H₂ zeigt. Es entstehen nur geringe Mengen an Benzol. Die entsprechenden Verläufe der Teerkonversion (X_{C7H8}, X_{C7H8+C6H6}) sind in Abbildung 8-36 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bereits ab Versuchsbeginn ein geringer thermischer Grundumsatz vorliegt, der jedoch erst bei Temperaturen ab 725 °C nennenswert ansteigt.





Abbildung 8-36: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Toluol im Leerrohr

Leerrohrversuch mit Naphthalin

In Tabelle 8-17 sind die Versuchsparameter der H₂O-Reformierung von Naphthalin im Leerrohr dargestellt. Durch eine wesentlich höhere molare Masse von 128,17 g/mol gegenüber Toluol (92,14 g/mol) und Phenol (94,11 g/mol) fällt der Volumenanteil bei der festgelegten Teerkonzentration von 20 g/m³ (NTP) mit 3839 ppm wesentlich geringer aus, als bei der Reformierung von Toluol und Phenol. Die höhere Anzahl an C-Atomen führt zudem zu einem geringerem S/C-Verhältnis als im Fall der Leerrohruntersuchungen mit Phenol und Toluol.

Tabelle 8-17:Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
Naphthalin im Leerrohr

Volumenströme			Vol	umenantei	le	Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
V _{ges,in}	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} О,in	У _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,89	150	74,62	25	3839	20	6,52	2575



Abbildung 8-37 zeigt die Produktgaszusammensetzung bei der H₂O-Reformierung von Naphthalin im Leerrohr im Temperaturbereich von 350 bis 840 °C. Entsprechend der Ergebnisdarstellung der zuvor aufgeführten Leerrohrversuche werden die Anteile an N₂ und H₂O nicht aufgeführt. Ein Abbau von Naphthalin findet erst ab Reaktortemperaturen von über 750 °C statt. Dabei entstehen geringe Mengen an Benzol.



Abbildung 8-37: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Naphthalin im Leerrohr



Abbildung 8-38: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H2O-Reformierung von Naphthalin im Leerrohr

Wie aus der Produktgaszusammensetzung bereits erkennbar ist, zeigt Naphthalin im Leerrohr geringe Umsätze (X_{C10H8} , $X_{C10H8+C6H6}$) (

Abbildung 8-38). Im Vergleich zu den Leerrohrversuchen mit Phenol und Toluol wird Naphthalin in geringerem Maße abgebaut.

Fazit Leerrohrversuche

Phenol wurde im Leerrohr unter den gewählten Versuchsbedingungen ab einem Temperaturbereich von 650 °C umgesetzt. Jedoch geht aus den nachfolgend dargestellten Ergebnisse der Wasserdampfreformierung hervor, dass der Temperaturbereich, in dem Phenol im Leerrohr reformiert wird, für die Umsatzberechnung nicht relevant ist, weil das Phenol in Anwesenheit eines Katalysators bereits bei niedrigeren Temperaturen umgesetzt wird.

Weiterhin zeigen die Leerrohrversuche, dass das Material des Reaktors bei Verwendung von Toluol und Naphthalin keine nennenswerte Aktivität bezüglich der Teerreformierung bei den angewandten Versuchsbedingungen besitzt und daher die Ergebnisse der nachfolgend durchgeführten Versuche am Edelmetallkatalysator und Kalkstein nur geringfügig beeinflussen.

8.4.2.2 Ergebnisse der katalytischen Teerreformierung am Edelmetallkatalysator

Im zweiten Teil der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden die Untersuchungen der katalytischen Aktivität des Edelmetallkatalysators hinsichtlich der Wasserdampfreformierung der Modellteere Phenol, Toluol, Naphthalin und Benzol dargestellt.

Wasserdampfreformierung von Phenol am EMK

Tabelle 8-18 zeigt die Versuchsparameter bei der H₂O-Reformierung von Phenol am Edelmetallkatalysator. Die eingesetzte Phenolbeladung lag bei diesem Versuch mit 24 g/m³ (NTP) geringfügig höher als im Rahmen der in Abs. 8.4.2.1 dargestellten experimentellen Ergebnisse der Leerrohrversuche.

Abbildung 8-39 zeigt die Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur bei der H₂O-Reformierung von Phenol am Edelmetallkatalysator. Entsprechend der Ergebnisdarstellung der Leerrohrversuche werden die Anteile an N₂ und H₂O nicht dargestellt.

Volumenströme			Volumenanteile			Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
$\dot{V}_{ges,in}$	₿v _{N₂,in}	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	y _{H2} 0,in	y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,14	150	74,45	25	5710	24	7,29	2575

Tabelle 8-18:	Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
	Phenol am EMK



Abbildung 8-39: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Phenol am EMK

Die Phenolkonversion begann deutlich früher als im Leerrohr bei einer Reaktoraustrittstemperatur von 400 °C. Bei Temperaturen größer 530 °C wurde bei den dosierten Eduktanteilen ein vollständiger Phenolumsatz zu den Konversionsprodukten H₂, CO und CO₂ erreicht. Eine Bildung von Benzol wurde bei Temperaturen größer 530 °C nicht detektiert. Für Benzol wurde im Temperaturbereich 450 °C bis 500 °C ein Maximum von 200 ppm-V gemessen. Bei ca. 500 °C erreichte die Methankonzentration einen maximalen Gehalt von 500 ppm-V., der mit zunehmender Reaktortemperatur wieder vollständig verschwand.



Abbildung 8-40: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Phenol am EMK

Auf Basis der Messdaten kann der Teerumsatz bei der Wasserdampfreformierung von Phenol berechnet werden. Der Phenolumsatz (X_{C6H6O}) und der korrigierte Phenolumsatz ($X_{C6H6O+C6H6}$) nahmen mit steigender Reaktoraustrittstemperatur stetig zu (Abbildung 8-40). Ab einer Temperatur von 530 °C stellte sich ein vollständiger Umsatz von Phenol ein. Da bei den Leerrohrversuchen Phenol erst bei Temperaturen von über 600 °C umgesetzt wurde, war dieses Ergebnis vom thermischen Umsatz unbeeinflusst.

Wasserdampfreformierung von Toluol am EMK

In Tabelle 8-19 sind die Versuchsparameter der Wasserdampfreformierung von Toluol am Edelmetallkatalysator dargestellt. Die Produktgaszusammensetzung bei der Wasserdampfreformierung von Toluol am Edelmetallkatalysator zeigte eine vollständige Toluolkonversion ab Reaktoraustrittstemperaturen von 550 °C (Abbildung 8-41). Bei dieser Temperatur reagierte der überwiegende Teil des eingesetzten Toluols zu Benzol (über 60 %). Bei weiterer Temperaturerhöhung stieg die Benzolkonzentration weiter auf über 80 % der Eduktkonzentration des Toluols.



Erst bei Temperaturen größer 650 °C sank die Benzolkonzentration stetig und erreichte bei knapp 800 °C die untere Nachweisgrenze.

Tabelle 8-19:Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
Toluol am EMK

Volumenströme		Vc	olumenante	eile	Teer- konzentration	Vers bedin	suchs- gungen	
V ges,in	$\dot{V}_{N_2,in}$	॑V _{H₂O,in}	y _{N2} ,in	y _{H2} 0,in	У _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,08	150	74,51	25	4866	20	7,34	2575



Abbildung 8-41: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Toluol am EMK

Die berechneten Verläufe zum Toluolumsatz (X_{C7H8} , $X_{C7H8+C6H6}$) sind in Abbildung 8-42 aufgeführt. Ab Temperaturen von 550 °C liegt eine vollständige Konversion von Toluol vor. Aufgrund der Bildung von Benzol beträgt der korrigierte Umsatz unter Berücksichtigung des Benzols bei der Umsatzberechnung lediglich 35 % und fällt mit dem Anstieg der Benzolkonzentration auf unter 20 % bei einer Reak-



toraustrittstemperatur von 650 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt der korrigierte Teerumsatz (Benzol und Toluol) auf letztendlich über 99 % bei 790 °C. Aufgrund der großen Mengen an entstandenem Benzol erfolgten im Rahmen von Teilprojekt VII zusätzlich Versuche mit Benzol als Modellteer (s.u.).



Abbildung 8-42: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Toluol am EMK

Wasserdampfreformierung von Naphthalin am EMK

Die Versuchsparameter der H₂O-Reformierung von Naphthalin am Edelmetallkatalysator sind in Tabelle 8-20 aufgeführt.

Tabelle 8-20:	Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
	Naphthalin am EMK

Volumenströme			Volumenanteile			Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
॑ V _{ges,in}	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} О,in	y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,08	150	74,51	25	4860	20	7,34	2575



Naphthalin zeigte mit zunehmender Reaktoraustrittstemperatur ab 420 °C einen nicht-monotonen Konzentrationsverlauf (Abbildung 8-43). So nahm die Naphthalinkonzentration bis zu einer Temperatur von 530 °C erst ab und steigt dann wieder auf über 80 % der Ausgangskonzentration. Dabei reagierte ein Teil zu Benzol. Die Umwandlung zu Benzol zeigte bei Temperaturen von ca. 500 °C ein erstes Maximum, wohingegen bei 600 °C nahezu kein Benzol detektiert wurde und sich ein zweites Maximum bei Temperaturen von 650 °C einstellte. Ab Erreichen von knapp 650 °C stellte sich eine zunehmende Umsetzung von Naphthalin bis zur vollständigen Naphthalinkonversion bei Temperaturen größer 780 °C ein. Im Gegensatz dazu wurden eine vollständige Reformierung von Benzol erst bei Temperaturen größer 810 °C und somit maximale Gehalte an H₂, CO und CO₂ erreicht.



Abbildung 8-43: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Naphthalin am EMK

Der berechnete Verlauf des Naphthalinumsatzes (X_{C10H8}) zeigt bei Temperaturen von 780 °C eine vollständige Konversion. (Abbildung 8-44). Bei 530 °C ist bereits ein Teerumsatz von 40 % erreicht, der mit zunehmender Temperatur wieder auf unter 20 % bei 640 °C zurückgeht. Im Temperaturbereich von 700 bis 810 °C steigt der korrigierte Naphthalinumsatz ($X_{C10H8+C6H6}$) auf über 94 %.



Abbildung 8-44: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Naphthalin am EMK

Wasserdampfreformierung von Benzol am EMK

Aufgrund der zuvor aufgeführten Ergebnisse, bei denen insbesondere große Mengen an Benzol bei der Wasserdampfreformierung von Toluol und Naphthalin entstanden, erfolgten zusätzlich Versuche zur Benzolreformierung als Modellteer. Tabelle 8-21 zeigt die Versuchsparameter bei der H₂O-Reformierung von Benzol am Edelmetallkatalysator, die mit Versuchsbedingungen der oben aufgeführten Edelmetallkatalysatoruntersuchungen vergleichbar sind.

Tabelle 8-21:Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
Benzol am EMK

Volumenströme			Vol	umenante	ile	Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
॑ Vges,in	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} О,in	Y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	446,56	150	74,43	25	5738	20	7,27	2575



Erfolgt keine Dosierung anderer Teerkomponenten, nimmt die Benzolkonzentration wider Erwarten bereits bei Temperaturen größer 350 °C ab (Abbildung 8-45). Oberhalb von 525 °C lag der Benzolgehalt am Austritt des Festbettreaktors bereits unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten FT-IR-Gasanalysators. Die Kohlenstoffatome des Benzols wurden dabei nahezu vollständig in CO₂ umgewandelt. Lediglich zwischen 450 und 550 °C entstanden geringe Mengen CH₄. Diese Beobachtung sowie der hohe H₂-Gehalt legen nahe, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen ein hoher Umsatz der homogenen Wassergas-Shift-Reaktion vorlag.



Abbildung 8-45: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Benzol am EMK

Ähnlich wie beim Modellteer Phenol steigt auch bei Benzol der berechnete Umsatz (X_{C6H6}) ab 375 °C deutlich an und erreicht ab etwa 550 °C eine vollständige Benzolkonversion (Abbildung 8-46).



Abbildung 8-46: Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Benzol am EMK

Fazit der Wasserdampfreformierung am Edelmetallkatalysator

Die Ergebnisse bei der Wasserdampfreformierung der Modellteere am Edelmetallkatalysator zeigen, dass bei Reaktortemperaturen von über 800 °C eine nahezu vollständige Konversion der untersuchten Modellteere Phenol, Toluol, Naphthalin und Benzol zu den Synthesegaskomponenten H₂, CO und CO₂ möglich ist.

- Phenol als Vertreter Lignin-stämmiger Primärteer weist unter den untersuchten Modelteeren die beste Reformierbarkeit am Edelmetallkatalysator auf, da es schon bei Reaktortemperaturen von 550 °C vollständig zu H₂, CO und CO₂ reagiert und kein Benzol als unerwünschtes Konversionsprodukt entsteht. Phenol musste während der Versuchsdurchführung nur auf maximal 60 °C beheizt werden, um eine störungsfreie Dosierung zu erreichen. Die Auswertung der Messergebnisse war angesichts der direkten Konversion zu Synthesegaskomponenten einfach, da keine störenden Überlagerungen im Auswertebereich des FT-IR-Gasanalysators auftraten.
- Toluol als Vertreter alkylierter tertiärer Teere wird am Edelmetallkatalysator bei Temperaturen von 790 °C nahezu vollständig zu H₂, CO und CO₂ reformiert. Bei Temperaturen von 550 °C ist zudem kein Toluol mehr nachweisbar, da es größtenteils in die Teerkomponente Benzol umgewandelt wird. Aufgrund der großen Mengen an entstandenem Benzol erfolgten zusätzlich



Versuche mit Benzol als Modellteer. Toluol stellte sich innerhalb der durchgeführten Versuche als am einfachsten handhabbarer Modellteer heraus, da es unbeheizt, flüssig dosiert werden konnte. Die Auswertung der Messergebnisse gestaltete sich durch Überlagerungen von Toluol und Benzol im Absorptionsspektrum jedoch als anspruchsvoll.

- Naphthalin als Vertreter kondensierbarer tertiärer Teere stellte sich bei der Wasserdampfreformierung am Edelmetallkatalysator als am widerstandsfähigsten heraus. Erst bei Reaktortemperaturen von über 780 °C wurde Naphthalin vollständig konvertiert, jedoch unter Entstehung großer Benzolmengen, die erst ab Temperaturen von 810 °C auf Werte unter 150 ppm zurückgingen. Aufgrund der relativ hohen Schmelztemperatur von über 80 °C, war die Dosierung der flüssigen Naphthalinschmelze bei Temperaturen von 110 °C relativ schwierig. Im Temperaturbereich bis 700 °C, bei der Naphthalin nur teilweise umgesetzt wurde, traten an der Versuchsanlage produktseitig und somit auch beim eingesetzten FT-IR-Gasanalysator Probleme durch Kristallisation der Modellsubstanz auf, woraufhin es zu ungeplanten Versuchsunterbrechungen kam. Bei der Auswertung der Messergebnisse traten, ähnlich wie bei Toluol, Überlagerungen in den Auswertebereichen des FT-IR-Gasanalysators auf.
- Benzol wurde bei der Reformierung von Toluol und Naphthalin als wichtiges Zwischenprodukt identifiziert und aus diesem Grund ebenfalls als Modellteer untersucht. Benzol lässt sich jedoch, ähnlich wie Phenol, unter den gewählten Reaktionsbedingungen sehr gut am eingesetzten Edelmetallkatalysator umsetzen. Bereits ab 550 °C kann hier ein vollständiger Umsatz zu Synthesegaskomponenten erreicht werden. Da Benzol bei Zimmertemperatur flüssig vorliegt, konnte es ähnlich wie Toluol einfach gehandhabt und dosiert werden. Da die Umsetzung vollständig in Synthesegaskomponenten erfolgte, stellten Überlagerungen von IR-Spektren bei der Versuchsauswertung keine Probleme dar.

8.4.2.3 Ergebnisse der katalytischen Teerreformierung an CaO

Zusätzlich zum Edelmetallkatalysator wurde im Rahmen der experimentellen Untersuchungen zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Modellteeren auch das katalytisch aktive Wirbelschicht-Bettmaterial der AER-Biomassevergasung auf CaO-Basis eingesetzt. Vor Versuchsstart wurde das AER-Bettmaterial bei etwa 800 °C im Festbettreaktor kalziniert (siehe Kapitel 8.3.2.3), um die katalytische Aktivität des AER-Bettmaterials zu erhöhen. Nachfolgend sind die Ergebnisse zur Modellteerkonversion in Anwesenheit von CaO als Katalysator dargestellt. Analog zu den Untersuchungen am Edelmetallkatalysator wurden die Modellteersubstanzen Phenol, Toluol, Naphthalin und Benzol verwendet.

Wasserdampfreformierung von Phenol an CaO

In Tabelle 8-22 sind die Versuchsparameter der H₂O-Reformierung von Phenol an CaO aufgeführt. Die gewählten Versuchsbedingungen sind mit denen im Leerrohr und in Anwesenheit des Edelmetallkatalysators vergleichbar.

Tabelle 8-22:Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
Phenol an CaO

Volumenströme			Vol	umenante	ile	Teer- konzentration	Versuchs- bedingungen	
V _{ges,in}	৾V _{N₂,in}	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	y _{H2} 0,in	У _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l\ (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,14	150	74,52	25	4770	20	8,74	2575

Im untersuchten Temperaturbereich von 525 bis 800 °C zeigte sich bei der Wasserdampfreformierung von Phenol an CaO bis 625 °C zunächst ein nahezu konstanter Grundumsatz von etwa 20 % (Abbildung 8-47). Erst ab Temperaturen von 625 °C sank die Phenolkonzentration ab und erreichte bei der maximal möglichen Reaktortemperatur von 800 °C etwa 10 % des Ausgangswertes. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konnte keine Bildung des Zwischenabbauproduktes Benzol beobachtet werden und der Abbau erfolgte nahezu ausschließlich zu Synthesegaskomponenten. Oberhalb von 725 °C wurde Methan gebildet. Dabei kann Methan entweder durch direkte Abspaltung aus dem aromatischen Phenolring oder durch die Methanisierung von H₂ und CO oder CO₂ entstehen.

Die Berechnung des Teerumsatzes (X_{C6H6O}) und des korrigierten Teerumsatzes ($X_{C6H6O+C6H6}$) von Phenol an CaO zeigt, dass sich ab 625 °C ein stetiger Anstieg einstellt. Bei 800 °C werden Werte von 92 % bzw. 96 % erreicht (Abbildung 8-48).



Abbildung 8-47: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Phenol an CaO



Abbildung 8-48: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Phenol an CaO



Volumenströme

Ý_{N₂,in}

ן (NTP) כן

h

447,9

॑ Vges,in

l (NTP)

h

600

Wasserdampfreformierung von Toluol an CaO

. V_{H2}O,in

rl (NTP)⁻

h

150

 $y_{N_2,in}$

[Vol.-%]

74,55

Die Versuchsparameter der H₂O-Reformierung von Toluol an CaO zeigt Tabelle 8-23. Die gewählten Versuchsbedingungen sind mit denen im Leerrohr und in Anwesenheit des Edelmetallkatalysators vergleichbar.

Tabelle 8-23:	Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
	Phenol an CaO

Volumenanteile

y_{H2}O,in

[Vol.-%]

25

y_{Teer,in}

[ppm]

4859

Teer-

konzentration

c_{Teer,in}

g

 m^3 (NTP)

20

Versuchs-

bedingungen

GHSV

 $\left[\frac{1}{h}\right]$

2575

S/C

[mol/mol]

7,34

Die Toluolkonzentration nahm mit steigender Reaktoraustrittstemperatur stetig ab
und erreichte bei 820 °C einen minimalen Wert von unter 400 ppm-V (Abbildung
8-48). Die mit der Abnahme der Toluolkonzentration einhergehende Zunahme der
Benzolkonzentration weist auf einen Konversionspfad von Toluol über das Zwi-
schenabbauprodukt Benzol hin. Ein Effekt der bereits im Rahmen der Edelmetall-
katalysatoruntersuchungen beobachtet wurde. Im Gegensatz zu allen vorherigen
Untersuchungen stieg mit abnehmender Toluol- und steigender Benzolkonzentra-
tion der Methangehalt im Produktgas. Dies deutet darauf hin, dass Toluol unter
Abspaltung der CH_3 -Gruppe zu Benzol und Methan reagiert. Im Gegensatz zum
Edelmetallkatalysator weist das eingesetzte CaO jedoch eine geringere katalyti-
sche Aktivität auf, weshalb der Methangehalt stärker anstieg. Der CO2-Gehalt
nahm bis zur Maximaltemperatur stetig zu, wohingegen der CO-Gehalt nur gering-
fügig anstieg.

Der Toluolumsatz (X_{C7H8}) verläuft über den Temperaturbereich nahezu linear und erreicht bei einer maximalen Reaktoraustrittstemperatur von 820 °C über 92 % (Abbildung 8-50). Durch die Bildung von Benzol verläuft der korrigierte Umsatz von Toluol ($X_{C7H8+C6H6}$) wesentlich flacher und erreicht bei 820 °C knapp 40 %.



Abbildung 8-49: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung Toluol an CaO



Abbildung 8-50: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Toluol an CaO

Wasserdampfreformierung von Naphthalin an CaO

Tabelle 8-24 zeigt die Versuchsparameter bei der H₂O-Reformierung von Naphthalin an CaO. Die gewählten Versuchsbedingungen sind mit denen im Leerrohr und in Anwesenheit des Edelmetallkatalysators vergleichbar.

Tabelle 8-24:Übersicht der Versuchsparameter bei der H2O-Reformierung von
Naphthalin an CaO

Volumenströme			Vol	lumenantei	le	Teer- konzentration	Vers beding	uchs- gungen
V _{ges,in}	$\dot{V}_{N_2,in}$	॑V॑ _{H₂O,in}	y _{N2} ,in	y _{H2} 0,in	y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l (NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol] mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	447,9	150	74,65	25	3498	20	7,15	2575

Erst bei Temperaturen oberhalb von 700 °C konnte Naphthalin katalytisch an CaO umgesetzt werden (Abbildung 8-51). Eine Reduktion auf etwa 45 % der Ausgangskonzentration wurde bei einer Temperatur von 825 °C erreicht. Bei der Umsetzung entstanden sowohl Benzol als auch Methan als Abbauprodukte.



Abbildung 8-51: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung Naphthalin an CaO



Der geringe Anstieg des berechneten Teerumsatzes (X_{C10H8}) auf 55 % und des korrigierten Umsatzes auf 25 % ($X_{C10H8+C6H6}$) zeigen, dass Naphthalin an CaO deutlich schwerer umzusetzen ist als Toluol bzw. Phenol.



Abbildung 8-52: Teerumsatz und korrigierter Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Naphthalin an CaO

Wasserdampfreformierung von Benzol an CaO

Die Versuchsparameter der H₂O-Reformierung von Benzol an CaO sind in Tabelle 8-25 aufgeführt. Die gewählten Versuchsbedingungen sind mit denen in Anwesenheit des Edelmetallkatalysators vergleichbar.

Tabelle 8-25:	Übersicht der Versuchsparameter bei der H ₂ O-Reformierung von
	Benzol an CaO

Vol	umenströ	òme	Volumenanteile			Teer-konzentration	Versuchs-bedingungen		
$\dot{V}_{ges,in}$	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} О,in	y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV	
$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l (NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$	
600	446,5	150	74,43	25	5739	20	7,26	2575	



Die Benzolkonzentration sank ab größer 675 °C langsam vom Ausgangswert auf etwa 4000 ppm-V. bei 820 °C ab (Abbildung 8-53). Wie schon bei den Untersuchungen der anderen Modellteere ist zu erkennen, dass im Vergleich zum Edelmetallkatalysator bei der Reformierung an CaO mehr Methan entstand.



Abbildung 8-53: Produktgaszusammensetzung der H₂O-Reformierung von Benzol an CaO

Der berechnete Teerumsatz von Benzol (X_{C6H6}) bei der Wasserdampfreformierung an CaO steigt ab 675 °C an und erreicht bei der maximal möglichen Reaktortemperatur von 825 °C einen Wert von knapp 20 % (Abbildung 8-54).



Abbildung 8-54: Teerumsatz der H₂O-Reformierung von Benzol an CaO

Fazit der Wasserdampfreformierung an CaO

Die Ergebnisse der Wasserdampfreformierung der Modellteere Phenol, Toluol, Naphthalin, Benzol an CaO zeigen, dass die katalytische Aktivität von CaO deutlich geringer ist als die des EMK bzw. deutlich höhere Temperaturen notwendig sind, um nennenswerte Umsätze zu erreichen. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass bei der Reformierung deutlich mehr Methan entsteht, da CaO hinsichtlich der Methanreformierung nahezu keine katalytische Aktivität aufweist.

- Phenol weist unter den untersuchten Modelteeren an CaO, ebenso wie bereits am Edelmetallkatalysator, die beste Reformierbarkeit auf. Bereits ab Temperaturen von 500 °C ist ein Umsatz nachweisbar. Bei Reaktortemperaturen von 800 °C kann es nahezu vollständig zu Synthesegaskomponenten umgesetzt werden und es entsteht kaum Benzol als Zwischenprodukt.
- Der Umsatz von Toluol beginnt oberhalb von 625 °C. Bei 825 °C kann es an CaO zwar zu 90 % umgesetzt werden, allerdings entsteht bei der Reformierung eine große Menge des Zwischenabbauproduktes Benzol, so dass der korrigierte Umsatz bei 825 °C nur etwa 40 % beträgt.
- Erst ab Temperaturen von 700 °C kann Naphthalin an CaO umgesetzt werden. Im untersuchten Temperaturbereich konnte ein maximaler Umsatz von etwa 50 % bei 825 °C ermittelt werden.

 Benzol wurde bei der Reformierung von Toluol und Naphthalin als wichtiges Zwischenprodukt identifiziert und aus diesem Grund ebenfalls als Modellteer untersucht. Im Gegensatz zum Edelmetallkatalysator, der Benzol ähnlich gut wie Phenol reformieren kann, kann Benzol an CaO kaum umgesetzt werden. Ab 675 °C steigt der Umsatz an CaO zwar leicht an, erreicht jedoch bei 825 °C nur einen Wert von knapp über 20 %.

8.4.2.4 Vergleich der katalytischen Teerreformierung an CaO und EMK

Nachfolgend werden die rechnerisch ermittelten Teerumsätze (mit und ohne Korrektur durch die Berücksichtigung von Benzol) im Leerrohr (Kapitel 8.4.2.1), am Edelmetallkatalysator (EMK) (Kapitel 8.4.2.2) und am CaO-basierten AER-Wirbelschichtbettmaterial (Kapitel 8.4.2.3) für die einzelnen Modellteere gegenübergestellt.

Der Vergleich der Ergebnisse des Modellteers Phenol am EMK, an CaO und im Leerrohr zeigt, dass große Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Aktivität bzw. der notwendigen Reaktionstemperatur für einen bestimmten Umsatz (X_{C6H6O} , X_{C6H6O} + X_{C6H6}) existieren (Abbildung 8-55).



Abbildung 8-55: Vergleich der Teerumsätze und der korrigierten Teerumsätze der H₂O-Reformierung von Phenol an EMK, CaO und Leerrohr



Vollständiger Umsatz kann mit dem EMK bereits ab 550 °C erzielt werden, wohingegen mit CaO nahezu vollständiger Umsatz erst oberhalb von 800 °C erreicht wird. Der Umsatz an CaO liegt im gesamten untersuchten Temperaturbereich etwa 20 % oberhalb des Leerrohrs, was deutlich die katalytische Aktivität dieses natürlichen Materials zeigt. Die Tatsache, dass bei keinem Versuch nennenswerte Anteile an Benzol im Produktgas nachgewiesen werden konnten, verdeutlicht, dass Phenol generell sehr gut in Synthesegaskomponenten umgewandelt werden kann.

Im Gegensatz zur Reformierung von Phenol entstanden bei der katalytischen Reformierung von Toluol signifikante Mengen an Benzol, was sich am unterschiedlichen Kurvenverlauf des Teerumsatzes (X_{C7H8}) im Vergleich zum korrigierten Teerumsatz ($X_{C7H8+C6H6}$) in Abbildung 8-56 zeigt. Zwar kann ebenfalls ab 550 °C vollständiger Umsatz von Toluol am EMK erzielt werden, allerdings werden teilweise bis zu 80 % des Toluols in das Zwischenabbauprodukt Benzol umgewandelt. Dies gilt in ähnlicher Weise auch für die Umsetzung an CaO, was für die Umsetzung generell deutlich höhere Temperaturen benötigt (Umsatz über 90 % bei 820 °C) und wobei ebenfalls ein Großteil des Toluols zu Benzol umgewandelt wird. Der rein thermische Umsatz von Toluol liegt über den gesamten Temperaturbereich unter 20 % und damit insgesamt niedriger als bei Phenol. Insgesamt ist Toluol somit schwerer umsetzbar als Phenol.





Abbildung 8-56: Vergleich der Teerumsätze und korrigierten Teerumsätze der H₂O-Reformierung von Toluol an EMK, CaO und Leerrohr

Noch geringere Umsätze (X_{C10H8}, X_{C10H8+C6H6}) erreicht bzw. höhere Temperaturen benötigt werden bei der Reformierung von Naphthalin (Abbildung 8-57). Die Bildung des Zwischenabbauprodukts Benzol ist zwar erkennbar, aber weniger ausgeprägt als bei Toluol. Vollständiger Umsatz von Naphthalin kann mit dem EMK oberhalb von 810 °C erreicht werden. Bei dieser Temperatur erreicht CaO einen korrigierten Umsatz von etwa 25 %. Der Leerrohrversuch zeigt nahezu keinen thermischen Umsatz. Dies bestätigt die schwere Reformierbarkeit von Naphthalin.

Da bei der Reformierung von Toluol und Naphthalin Benzol als wichtiges Zwischenabbauprodukt identifiziert wurde, erfolgte eine separate Untersuchung der katalytischen Aktivität am EMK und an CaO. Die Umsatzkurve von Benzol (X_{C6H6}) am EMK verläuft sehr ähnlich zu der von Phenol und erreicht vollständigen Umsatz bereits oberhalb von 525 °C. Im Unterschied zu Phenol ist Benzol an CaO nur sehr schlecht reformierbar, da hier ein maximaler Umsatz von etwa 25 % bei 820 °C ermittelt wurde.



Abbildung 8-57: Vergleich der Teerumsätze und der korrigierten Teerumsätze der H_2 O-Reformierung von Naphthalin an EMK, CaO und Leerrohr



Abbildung 8-58: Vergleich der korrigierten Teerumsätze der H₂O-Reformierung von Benzol an EMK und CaO

8.4.2.5 Parametervariationen

In den Kapiteln 8.4.2.2 und 8.4.2.3 wurden die Ergebnisse der Wasserdampfreformierung der Modellteere Phenol, Toluol, Naphthalin und Benzol an einem Edelmetallkatalysator und einem natürlichen Katalysator auf CaO-Basis dargestellt. Die jeweiligen Versuche wurden dabei alle unter konstanten Randbedingungen durchgeführt. Das S/C-Verhältnis lag bei etwa 7 und die Teereingangskonzentration betrug 20 g/m³ (NTP). Um den Einfluss dieser beiden Parameter auf die katalytische Aktivität des EMK zu ermitteln, wurden Variationsversuche durchgeführt. Dabei wurde im Gegensatz zu den bereits dargestellten Versuchen die Reaktortemperatur konstant gehalten und jeweils ein Parameter variiert. Zum einen wurde das S/C-Verhältnis von etwa 7 schrittweise auf einen Wert von ca. 22 erhöht. Zum anderen erfolgte eine Variation der Teereingangskonzentration zwischen 2,5 und 40 g/m³ (NTP). Da bei den bereits dargestellten Untersuchungen Benzol als zentrales Zwischenabbauprodukt identifiziert werden konnte, wurden die Parametervariationen mit dem Modellteer Benzol durchgeführt. Als Ausgangspunkt der Variation diente jeweils eine Reaktortemperatur von ca. 450 °C.

Variation des S/C-Verhältnisses

Da der Wasserdampf als Oxidationsmittel bei der Teerreformierung fungiert, kann das S/C-Verhältnis (Verhältnis von verfügbarem Wasserdampf im Verhältnis zur Kohlenstoffmenge des Teers, VII-39) einen zentralen Einfluss auf den Umsatz haben. Aus diesem Grund wurde im Rahmen einer Versuchsreihe das S/C-Verhältnis von etwa 7 bis ca. 22 variiert. Tabelle 8-26 zeigt die Versuchsparameter der S/C-Variation.

Volumenströme			Vo	lumenantei	ile	Teer- konzentration	Versu beding	ıchs- ungen
V _{ges,in}	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{\rm H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} 0,in	Y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	446,6	149,9	74,43	25	5740	20	7,3	2575
600	371,6	224,9	61,93	37,5	5740	20	10,9	2575
600	297	297,5	49,7	50	5740	20	14,4	2575
600	146,6	449,9	24,43	75	5740	20	21,8	2575

Tabelle 8-26:Übersicht der Versuchsparameter bei der S/C-Variation der H_2O -
Reformierung von Benzol am EMK

Das Ergebnis der S/C-Variation der H₂O-Reformierung von Benzol am Edelmetallkatalysator bei ca. 460 °C zeigt Abbildung 8-59.



Abbildung 8-59: Variation des S/C-Verhältnisses bei der H₂O-Reformierung von Benzol am EMK

Es ist erkennbar, dass das S/C-Verhältnis im untersuchten Variationsbereich einen relativ geringen Einfluss auf den Umsatz von Benzol hat. Eine Verdreifachung des S/C-Verhältnisses von etwa 7 auf fast 22 bewirkt lediglich eine Umsatzsteige-



rung von 50 auf 65 %. Allerdings ist bereits der Ausgangswert von S/C = 7 als so hoch einzustufen, dass eine weitere Erhöhung nur geringen Einfluss auf den Umsatz hat. Bei einer weiteren Erniedrigung würde der Umsatz vermutlich stärker abnehmen. Dies wurde jedoch nicht untersucht, da im Produktgas einer Wasserdampfvergasung von Biomasse immer hohe S/C-Verhältnisse für die Teerreformierung vorliegen.

Variation der Teerbeladung

Eine entscheidende Rolle bei der katalytischen Umsetzung der Teere spielt die Teerbeladung des Gases, da die verfügbare Katalysatormenge nur eine begrenzte Anzahl an aktiven Zentren für eine Reaktion zur Verfügung stellen kann. Aus diesem Grund erfolgte eine Variation der Teerbeladung zwischen 2,5 und 40 g/m³ (NTP). Tabelle 8-27 zeigt die Versuchsparameter der S/C-Variation. Das S/C-Verhältnis wurde bei diesem Versuch durch Anpassung der Wasserdampfmenge konstant gehalten.

Volumer	nströme		Volumena	anteile		Teer- konzentration	Versuchs bedingun	- gen
॑ V _{ges,in}	$\dot{V}_{N_2,in}$	$\dot{V}_{H_2O,in}$	y _{N2} ,in	У _{Н2} 0,in	y _{Teer,in}	C _{Teer,in}	S/C	GHSV
$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	$\left[\frac{l(NTP)}{h}\right]$	[Vol%]	[Vol%]	[ppm]	$\left[\frac{g}{m^3 (NTP)}\right]$	[mol/mol]	$\left[\frac{1}{h}\right]$
600	580,8	18,1	96,9	3	718	2,5	7,3	2575
600	561,6	37,3	93,6	6,2	1435	5	7,3	2575
600	523,3	74,8	87,2	12,5	2852	10	7,3	2575
600	484,9	112,3	80,9	18,7	4306	15	7,3	2575
600	446,6	149,9	74,4	25	5740	20	7,3	2575
600	408,2	187,5	68	31,3	7174	25	7,3	2575
600	369,8	224,9	61,7	37,5	8609	30	7,3	2575
600	293,1	300	48,9	50	11480	40	7,3	2575

Tabelle 8-27:Übersicht der Versuchsparameter Variation der Teerbeladung der
 H_2 O-Reformierung von Benzol am EMK


Abbildung 8-60 zeigt das Ergebnis der Variation der Teerbeladung bei der Wasserdampfreformierung von Benzol am EMK bei ca. 460 °C. Bei der anfänglichen Teerbeladung von 2,5 g/m³ (NTP) kann bei den sonstigen gewählten Randbedingungen der Modellteer Benzol vollständig umgesetzt werden.



Abbildung 8-60: Variation der Teerbeladung bei der H₂O-Reformierung von Benzol am EMK ($T_R = 460$ °C)

Erst ab einer Beladung größer 10 g/m³ (NTP) sinkt der Umsatz bei der untersuchten Temperatur ab und beträgt bei einer Beladung von 40 g/m³ (NTP) noch etwa 45 %. Dieses Ergebnis zeigt, dass der eingesetzte EMK in der Lage ist bei der untersuchten Temperatur bis zu einer gewissen Teerbeladung vollständigen Umsatz zu erzielen. Die Teerbeladung im Verhältnis zur Reaktorgröße stellt also einen wichtigen Einflussfaktor auf den Teerumsatz dar.

8.4.2.6 Simulation der Teerkonversion mit dem Simulationstool IPSEpro und Abgleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten

Die energetische und stoffliche Modellierung der katalytischen Teerreformierung erfolgte mit der kommerziell verfügbaren Prozesssimulationssoftware IPSEpro (Integrated Process Simulation Environment) der Firma SimTech Simulation



Technology in Graz (Österreich) (siehe auch Kapitel 6.3.2). Dabei wurde von der offenen Architektur der Software Gebrauch gemacht, die die Implementierung neuer Stoffe sowie die Modellierung neuer Anlagenkomponenten erlaubt.

Standardmäßig erfolgt die Berücksichtigung von Teerkomponenten in IPSEpro lediglich in Form einer Elementarzusammensetzung (C, H, O) als Beladung eines Gasstroms und somit können keine Reaktionen mit einzelnen Teerkomponenten betrachtet werden. Aus diesem Grund erfolgte im Rahmen von TP VII die Programmierung einer Teerbibliothek in Form einer ausgelagerten Dynamik Link Library (DLL), die es ermöglicht ausgewählte Teerspezies als einzelne Gaskomponenten zu betrachten. In dieser Teerbibliothek sind die Bildungsenthalpien und die Standardentropien der einzelnen Komponenten hinterlegt, um daraus mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Gibbs´schen Reaktionsenthalpie das thermodynamische Gleichgewicht von Teerreformierungsreaktionen zu berechnen.

Bei der Programmierung der Teerbibliothek wurde analog zu [TPVII-66] vorgegangen. Auf Basis von bisherigen Untersuchungsergebnissen zur Teerzusammensetzung im AER-Produktgas wurden die Teersubstanzen Acetol ($C_3H_6O_2$), Benzol (C_6H_6), Phenol (C_6H_5OH), Toluol (C_7H_8), Styrol (C_8H_8), Inden (C_9H_8) und Naphthalin ($C_{10}H_8$) ausgewählt [TPVII-67][TPVII-68].

Die mathematische Beschreibung der Enthalpie bzw. Entropie erfolgte durch VII-46 und VII-47. Die für die jeweilige Komponente notwendigen Koeffizienten sowie die dazugehörige Quellen können Tabelle 8-28 entnommen werden.

$$H_{i}^{*}(T) = \Delta H_{f,298,i} + \int_{298}^{T} c_{p,i}(T) dT =$$

$$\Delta H_{f,298,i} + (A_{i} \cdot (T - 298) + B_{i} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} \cdot (T^{2} - 298^{2}) - C_{i} \cdot 10^{5} \cdot (T^{-1} - 298^{-1}) \qquad \text{VII-46}$$

$$+ D_{i} \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{3} \cdot (T^{3} - 298^{3})) / 1000$$

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$S_{i}^{0}(T) = S_{298,i}^{0} + \int_{298}^{T} \frac{c_{p,i}(T)}{T} dT =$$

$$S_{298,i}^{0} + A_{i} \cdot \ln \frac{T}{298} + B_{i} \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) - C_{i} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{5} \cdot (T^{-2} - 298^{-2}) \qquad \text{VII-47}$$

$$+ D_{i} \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{2} \cdot (T^{2} - 298^{2})$$

Tabelle 8-28:	Koeffizienten für die Berechnung thermodynamischer Stoffdaten der
	Teerbibliothek

Spezies	T _{min}	T _{max}	$\Delta H_{f,298,i}$	S ⁰ _{298,i}	A _i	B _i	Ci	D _i	Quelle
	[K]	[K]	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$\left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K}\right]$					
Acetol	298	1200	-365.913	343	33.610	219.060	-4.560	-70.696	[TPVII-69]
Benzol	298	1500	82.927	269.307	55.395	229.651	-31.865	-70.135	[TPVII-69] [TPVII-70]
Phenol	298	1500	-96.358	315.708	84.710	217.919	-36.642	-66.166	[TPVII-69] [TPVII-70]
Toluol	298	1500	49.999	320.771	59.606	294.139	-32.335	-88.950	[TPVII-69] [TPVII-70]
Styrol	298	1100	147.821	345.201	27.943	419.655	-14.443	-160.846	[TPVII-69]
la de a	298	1000	400.040	000.074	27.481	468.845	-23.745	-185.042	
Inden	1000	1500	163.242	336.871	30.990	414.918	-11.156	-135.953	[12011-69]
	100	400			-36.484	608.624	2.434	-177.546	
Naphthalin	400	800	150.582	333.267	41.335	489.440	-39.679	-201.519	[TPVII-69]
	800	1500			230.545	160.860	-235.066	-38.734	

Nach der Integration der Stoffdaten in IPSEpro erfolgte die Adaption von zwei bereits existierenden Teerreformierungsreaktoren (Festbettreaktor mit Edelmetallkatalysator und zirkulierender Wirbelschichtreaktor mit CaO) auf die neuen Teerkomponenten (s. auch Abbildung 8-61). Dabei konnte auf Vorarbeiten aus einem parallelen FuE-Projekt aufgebaut werden [TPVII-71].



Abbildung 8-61: Reaktormodelle: Festbettreaktor mit Edelmetallkatalysator (links), CaO-basierter Teerreformer (rechts, gedrehte Darstellung)

Die Adaption beinhaltete die Programmierung der Massenbilanzen und der thermodynamischen Reaktionsgleichgewichte der Wasserdampfreformierung der jeweiligen Teerspezies unter Berücksichtigung ihrer Stoffdaten. In VII-48 ist exemplarisch die Wasserdampfreformierung für Phenol dargestellt.

$$C_6H_6O + 5 H_2O \leftrightarrow 6 CO + 8 H_2 \qquad \qquad \forall II-48$$

Bereits integriert waren die homogene Wassergas-Shift-Reaktion, das thermodynamische Gleichgewicht der Methan-Synthese bzw. -Reformierung sowie eine mögliche Einbindung von CO₂ in das AER-Wirbelschicht-Bettmaterial.

Mit Hilfe der adaptierten Reaktoren erfolgte die Simulation der in Kapitel 8.4.2 beschriebenen experimentellen Untersuchungen zur katalytischen Teerreformierung und der Abgleich mit den experimentellen Daten. Dabei wurde dem Reaktormodell des Festbettreaktors mit Edelmetallkatalysator analog zu den experimentellen Untersuchungen ein identisches Eduktgas zugeführt. Das Modell berechnet in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des experimentell ermittelten Teerumsatzes die Produktgaskonzentrationen der Synthesegaskomponenten durch die Minimierung der freien Enthalpie. Diese berechneten Werte können nun mit den experimentell ermittelten Werten verglichen werden. Exemplarisch ist nachfolgend der Vergleich der Simulation mit den Daten der Phenolreformierung am Edelmetallkatalysator (vgl. Abbildung 8-39) dargestellt.

Wie aus Abbildung 8-62 hervorgeht stimmen die modellierten Werte gut mit den experimentellen Daten überein, so dass mit diesem Vergleich gezeigt werden konnte, dass der Edelmetallkatalysator eine Produktgaszusammensetzung nahe am thermodynamischen Gleichgewicht bewirkt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen experimentellen und simulierten Daten ist, dass auf Basis des thermody-



namischen Gleichgewichts Phenol vollständig zu Synthesegaskomponenten umgesetzt sein sollte, in der Praxis jedoch relevante Benzolkonzentrationen gemessen werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit der Programmierung der Teerbibliothek die am ZSW eingesetzte Simulationssoftware IPSEpro dahin gehend erweitert werden konnte, dass von nun an für den AER-Prozess relevante Teerkomponenten sowohl im Vergasungsreaktor als auch in einer nachgeschalteten katalytischen Teerreformierung unter Berücksichtigung ihrer Stoffdaten betrachtet werden können.



Abbildung 8-62: Vergleich experimenteller (gestrichelt) und modellierter (durchgezogen) Daten der Wasserdampfreformierung von Phenol am Edelmetallkatalysator

8.4.3 Eingliederung in den Gesamtprozess (DVGW-EBI, ZSW)

Mit dem Ziel, die im Rahmen der experimentellen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zur Teerkonversion im Kontext einer großtechnischen AER-Biomassevergasungsanlage einzuordnen, erfolgte die Konzeption verschiedener Anlagenkonfigurationen. Bei der Einbindung wurden die experimentell gemessenen Mindesttemperaturen für eine vollständige Teerumsetzung in Anwesenheit von CaO (AER-Bettmaterial) und Biomassekoks sowie des Edelmetallkatalysators

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

berücksichtigt. In Abbildung 8-63 sind exemplarisch für Phenol die Verläufe der Teerumsätze (X_{Teer}) an den verschiedenen untersuchten Katalysatormaterialien über der Prozesstemperatur aufgetragen. In X_{Teer} ist bei der Konversion gebildetes, aber unerwünschtes Benzol berücksichtigt.



Abbildung 8-63: Vergleich der Phenolumsetzungsversuche in beiden Versuchsapparaturen mit Holzkoks, AER-Koks, Edelmetallkatalysator (EMK), CaO und der thermische Umsatz

$$X_{\text{Teer}} = \frac{\dot{N}_{\text{Teer, ein}} - \dot{N}_{\text{Teer, aus}} - \dot{N}_{\text{Benzol, aus}}}{\dot{N}_{\text{Teer, ein}}}$$
VII-49

Dargestellt werden die Versuchsergebnisse zur Phenolkonversion im Festbettreaktor des ZSW (gestrichelte Graphen) und im Koksbettreaktor des DVGW-EBI (durchgezogene Graphen). Die Verläufe der Messdaten des DVGW-EBI wurden gemäß der in 8.3.1.2 erläuterten mathematischen Beschreibung berechnet.

Die schwarzen Graphen zeigen den rein thermischen Umsatz ohne Anwesenheit eines Katalysatorbettes in den eingesetzten Reaktoren. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind in diesem Fall Temperaturen von mindestens 900 °C notwendig, um einen vollständigen Teerumsatz zu erreichen. Wurde hingegen der EMK (violetter Graph) eingesetzt, erfolgte ein vollumfänglicher Teerumsatz im Festbettreak-



tor des ZSW bei 550 C. Im Vergleich dazu wurden deutlich höhere Temperaturen in Anwesenheit von Holzkoks (roter Graph) benötigt. Bei einer Reaktortemperatur von 850 °C werden 95 % des Phenols umgesetzt. Eine Verbesserung der Teerkonversion zu wiederum geringeren Temperaturen wurde durch Einsatz von AER-Bettmaterial (CaO) mit oder ohne Koksbeladung erreicht. Wurde ausschließlich AER-Bettmaterial eingesetzt, konnte Phenol bereits bei Temperaturen kleiner 850 °C weitgehend umgesetzt werden. Durch die Kombination von AER-Bettmaterial und Koks (blauer Graph) wurde eine weitere Reduktion der erforderlichen Temperatur für eine vollständige Phenolkonversion auf 800 °C erzielt.

Durch eine geschickte Verfahrensintegration können bei der AER-Biomassevergasung sowohl AER-Bettmaterial ohne Koks als auch mit Koks für die Teerreformierung genutzt werden. Dabei ist beispielsweise eine Entnahme bei der Trennung des CO₂-reichen Rauchgases vom zirkulierenden, frisch regenerierten und erhitzten AER-Bettmaterial nach der Verbrennungswirbelschicht möglich. In diesem Fall besteht das Bettmaterial hauptsächlich aus CaO. Wird AER-Bettmaterial nach dem Austritt der Vergasungswirbelschicht (vor Eintritt in die Verbrennung) entnommen, weist der zirkulierende Feststoffstrom eine entsprechende Koksbeladung auf.

Bei der Konzeption der Eingliederung in eine großtechnische AER-Biomassevergasungsanlage wurde die für die Teerentfernung notwendige Temperatur in der einzubindenden Teerkonversionsstufe sowie die erforderliche Mindesttemperatur in der AER-Vergasungswirbelschicht berücksichtigt. Dabei hat die Anlagenkonfiguration und Dimensionierung beider Wirbelschichten einen entscheidenden Einfluss auf die Verweilzeiten und dadurch auf den Biomasseumsatz. Weiterhin spielt die Mindesttemperatur, die für eine ausgeglichene Energiebilanz zwischen beiden Wirbelschichten erforderlich ist, bei der Konzeptionierung eine wichtige Rolle.



Abbildung 8-64: AER-Biomassevergasung mit nachgeschalteter Gaswäsche und Rückführung von teerbeladener Waschflüssigkeit und Synthesegas

Die Prozesssimulation der AER-Biomassevergasung wurde im Rahmen von TP V durchgeführt. Festgelegte Rahmenbedingungen und die Standardanlagenkonfiguration sind in Kapitel 6 genau erklärt. Zur Erläuterung zeigt an dieser Stelle Abbildung 8-64 die simulierte Standardanlagenkonfiguration während in Tabelle 8-29 wesentliche Simulationsdaten aufgeführt sind.

Tabelle 8-29:	Daten für den Betrieb des Vergasers im Standartfall mit
	anschließender Gasreinigung mit organischem Waschmittel (RME)

Vergasungs-	Leistung	Leistung	Leistung	Heizwert Org.	Kaltgas-	Wärme nach
temperatur in	(thermisch)	(thermisch)	(thermisch)	Waschmittel	wirkungs-	integrierter
°C	Biomasse vor	Biomasse	H ₂ -reiches	RME in	grad in %	Wärme-
	Trockner in	nach Trock-	Gas nach	kW		verschiebung in
	kW	ner in kW	Vergaser in			kW
			kW			
690	10.000	10.599	7.685	205	71,13	940



Die Biomasse wird vor Eintritt in den Vergaser getrocknet und dann bei 690 °C vergast. Das H₂-reiche Produktgas wird mittels Gewebefilter und RME-Wäscher gereinigt. Dabei werden Flugkoks und Teere aus dem Produktgas abgetrennt und RME verbraucht. Für die simulierte Anlagenkonfiguration und die festgelegten Betriebsparameter ist für eine ausgeglichene Energiebilanz nicht nur die energetische Verwertung von Flugkoks, Teeren und verbrauchtem Biodiesel in der Verbrennungswirbelschicht erforderlich, sondern auch eine partielle Verbrennung des so gereinigten Produktgases. Auf Basis der gewählten Rahmenbedingungen ergab sich ein Kaltgaswirkungsgrad von 71,13 %. Nach integrierter Wärmeverschiebung können aus dem Produktgas- und Rauchgasstrom noch 940 kW Wärme (Vorlauf: 300 °C; Rücklauf: 150 °C) ausgekoppelt werden.

Tabelle 8-30:Teer- und Koksbeladung des H2-reichen Rohgases und
Synthesegas

	H ₂ -reiches Rohgas	Synthesegas
Teerbeladung in g/m ³ (NTP)	2	0,02
Koksbeladung in g/m ³ (NTP)	25	

In Tabelle 8-30 sind die Beladungen der Störstoffe im H₂-reichen Rohgas direkt nach dem Vergaser und des Synthesegas aufgeführt. So hat das H₂-reiche Rohgas eine Teerbeladung von 2 g/m³ (NTP), nach der RME-Wäsche verbleiben nur noch 0,02 g/m³ (NTP) im Gasgemisch. Im H₂-reichen Rohgas sind zudem 25 g/m³ (NTP) Flugkoks enthalten.



Abbildung 8-65: AER-Biomassevergasung mit nachgeschalteter Teerreinigung mit Edelmetallkatalysator (EMK)

Im Gegensatz zur Standardanlagenkonfiguration in Abbildung 8-64 zeigt Abbildung 8-65 ein Schema der Anlagenkonfiguration mit integriertem Festbettreaktor zur Teerreformierung mittels Edelmetallkatalysators. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, ist in diesem Fall eine Rückführung von gereinigtem AER-Synthesegas nicht zwingend erforderlich. Eine ausgeglichene Energiebilanz ergibt sich für die simulierte Anlagenkonfiguration bei einer Vergasungstemperatur von ca. 640 °C. Da die Umsetzung von Phenol mit einem EMK bereits bei Temperaturen von ca. 500 °C gelingt, kann aus dem AER-Synthesegasnach dem Festbettreaktor sogar Wärme ausgekoppelt werden. Allerdings ist die Abscheidung von Partikeln und H₂S vor Eintritt in den Festbettreaktor unabdinglich.

In Abbildung 8-66 ist eine weitere Möglichkeit dargestellt, ein heißes Gasreinigungsverfahren in den AER-Prozess zu integrieren. Dabei wird ein Teil des kalzinierten AER-Bettmaterials vor Wiedereintritt in die Vergasungswirbelschicht abgezogen und steht für eine nachgeschaltete Teerumsetzung im AER-



Rohsynthesegasstrom zur Verfügung (z.B. in einem Wanderbettreaktor). Da die Vergasungstemperatur für eine ausgeglichene Energiebilanz ebenfalls ca. 640 °C beträgt und für die Teerumsetzung mit CaO Temperaturen von ca. 850 °C benötigt werden, ist die Integration eines zusätzlichen Wärmeübertragers zum Aufheizen des AER-Rohsyntheses erforderlich. Allerdings entfällt in diesem Fall eine vorherige H₂S-Entfernung.



Abbildung 8-66: AER-Biomassevergasung mit nachgeschalteter Teerreinigung mit CaO

Die in Abbildung 8-67 dargestellte Integration in den Gesamtprozess ist bei der Verwendung von Holzkoks und AER-Koks möglich. Für den zur Teerreinigung notwendigen Koksmassenstrom muss der AER-Vergaser so betrieben werden, dass Koks im Überschuss anfällt und vor Eintritt in die Verbrennung ein Teil abgezogen werden kann. Ähnlich zu Abbildung 8-66 liegt das Temperaturniveau der Vergasung unter den benötigten Temperaturen zur Heißgasreinigung. Sofern keine partielle Rückführung von AER-Synthesegas erfolgen soll, beträgt die simulierte Vergasungstemperatur ca. 620 °C. Zur Teerumsetzung mit AER-Koks sind al-



lerdings Temperaturen von mindestens 800 °C notwendig. Somit wird ein zusätzlicher Wärmeübertrager benötigt, um das AER-Rohsynthesegas vor Eintritt in den Wanderbettreaktor aufzuheizen. Allerdings kann aber auch hier die H₂S-Entfernung entfallen, um dazu genauerer Aussagen treffen zu können sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig, die in einem möglichen Folgeprojekt durchgeführt werden könnten. Ähnlich der Teerentfernung mit CaO kann auch hier auf die Partikelabscheidung eventuell verzichtet werden, da das Koksbett als Barrierefilter wirken kann.



Abbildung 8-67: AER-Biomassevergasung mit nachgeschalteter Teerreinigung in Anwesenheit von Holzkoks bzw. AER-Koks

8.5 Erkenntnisse anderer Stellen während des Projektes

Die katalytische Entfernung von Teeren aus Produktgasen der Biomassevergasung stellt ein weit verbreitetes Forschungsthema dar. Bei den Untersuchungen im Rahmen dieses Teilprojekts kamen jedoch drei spezielle Katalysatoren zum Einsatz, die nach derzeitigem Kenntnisstand der Autoren in keinem anderen Projekt eingesetzt und untersucht wurden.

8.6 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Die Teerreformierung kann durch Wirkungsgraderhöhung und Verminderung von umweltbelastenden Abwässern die CO₂- und die Ökobilanz von Biomassevergasungsanlagen verbessern.

Laut Projektplan sollte die Teerumsetzung mit Hilfe unterschiedlicher Katalysatoren bei vergasernahen Temperaturen untersucht werden. Dazu wurde zuerst die Zusammensetzung des Rohgases ermittelt um ein Modellrohgas mischen zu können. Außerdem wurde das mit Koks beladene und regenerierte AER-Bettmaterial aus der AER-Vergasung analysiert.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Modellteerkomponenten und verschiedenen Katalysatoren (Edelmetallkatalysatoren und natürliche Katalysatoren) durchgeführt sowie kinetische Daten zur Koksvergasung von Holzkoks und AER-Koks (Gemisch aus Koks und AER-Bettmaterial) bestimmt.

Nachdem die Vergasung mit CO₂ und H₂O beschrieben werden konnte, wurden kinetische Daten zur Teerumsetzung ermittelt und ein geeignetes Temperaturfensters identifiziert. Mit Hilfe der kinetischen Daten ist ein Scale Up möglich.

Alle in TP VII gesammelten Erkenntnisse und Ergebnisse wurden in der Simulation (TP V) verwendet, sodass AER-Vergasung & Heißgasreinigung gekoppelt abgebildet werden konnten.

Eine kontinuierliche Koksdosierung konnte auf Grund der kleinen Abmessungen und der geringen Dosiermengen nicht mit der notwendigen Zuverlässigkeit realisiert werden. Die hohe spezifische Wärmebelastung auf Grund der kleinen Anlagengröße führte zu "Verbackungen" des Kokses und damit zu unzuverlässiger Dosierung. Bei größeren Anlagen wären konstruktive Maßnahmen möglich, um die Wärmebelastung zu verringern, so dass das Verfahren nichts desto trotz für die technische Anwendung geeignet wäre.

8.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

8.7.1 Konferenzbeiträge

Bär, K.; Buchholz, D.; Steiert, S.; Brellochs, J.; Ergebnisse Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung, Abschlussworkshop B2G, 20./21.11.2013, Bonn

8.7.2 Veröffentlichungen

- Diehl, A.; Experimentelle Untersuchung der Reformierung von Teeren an katalytisch aktiven Substanzen, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2012
- Bär, K.; Buchholz, D.; Steiert, S.; Brellochs, J.; Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung, energie|wasser-praxis, Schwerpunktbericht Biomass-to-Gas, Ausgabe 1/2014, S. 70-72
- Auderer, P.: Untersuchungen zur Teerreformierung an Biomassekoksen unter den Bedingungen der AER-Vergasung von Biomasse, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013

8.8 Literaturverzeichnis

- [TPVII-1] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Informationsblatt: Thermochemische Biomassekonversion – Das AER-Verfahren, Stand August 2009
- [TPVII-2] P.J. Woolcook, R.C. Brown: A review of cleaning technologies for biomass derived syngas – biomass and bioenergy 52, Iowa State University, 3122 Biorenewables Research Laboraty, Ames, IA 50011, USA 2013
- [TPVII-3] A. Bandi: Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren Fachtagung Regenerative Kraftstoffe, Stuttgart, Tagungsband 14.11.2003
- [TPVII-4] W. Köppel, S. Bajohr, R. Reimert: Rohgasreinigung bei hohen Temperaturen – Stand der Technik, eine Übersicht, DGMK Tagungsbericht, Velen 2004
- [TPVII-5] Turn S., Kinshita C., Ishimura D., Zhou J., Hiraki T., Masutani S.: Control of alkali species in gasification systems – final report" NREL/SR-570-26160 (2000)

// Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVII-6] Dou B., Shen W., Gao J., Sha X.: Adsorption of alkali metal vapor from high-temperature coal derived gas by solid sorbents" Fuel Processing Technology 82 S. 51-60 (2003)
- [TPVII-7] S. Klensch: Verhalten von Schwermetallen bei der thermischen Umwandlung von Sägespänen im Flugstrom, Dissertation Universität Karlsruhe, 2001
- [TPVII-8] L. Alonso, J.M. Palacios, R. Molinies: The performance of some ZnObased regenerable sorbents in hot coal gas desulfrization long-termest using graphite as a premodifier addition, Energy & Fuels 15, 2001
- [TPVII-9] Y. Neubauer: Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassensprektroskopie, Dissertation Universität Berlin, 2008
- [TPVII-10] S. Herrmann: Selektivoxidation von Naphthalin in CO/H₂ Mischungen an Mo/V/W – Mischoxiden – Ein Beitrag zur Biomassevergasung, Dissertation Universität Darmstadt, 2007
- [TPVII-11] D.C. Dayton: A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction, Forschungsbericht, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Colorado 2002
- [TPVII-12] J. Neeft, H. Knoef, U. Zielke et al.: Guidline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases, Final Report documenting the guidline – R&D Work and dissemination, 2002
- [TPVII-13] C. Unger, M. Ising: Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger, Frauenhofer - Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, 2002
- [TPVII-14] J. Fjellerup, J. Ahrenfeldt, U. Hendriksen, B. Gobel: Formation, decomposition, and cracking of biomass tars in gasification, Technical University of Denmark, 2000
- [TPVII-15] K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kunimori: Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor, Catalysis Today 89, University of Tsukuba, Japan 2004
- [TPVII-16] H. Zhao, D. J. Draelants, G. V. Baron: Performance of a Nickel-Activated Candle Filter for Naphthalene Cracking in Synthetic Biomass Gasification Gas, Vrije Universiteit Brussel, Belgien 2000
- [TPVII-17] A. C. Emonts: Kinetik der katalytischen Teerreformierung unter den Bedingungen der AER-Vergasung von Biomasse, Diplomarbeit am Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) 2011
- [TPVII-18] S. Gellert: Thermochemische Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Rohgasreformierung, Dissertation Universität Hamburg-Harburg, 2013
- [TPVII-19] M. Stemmler: Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen, Dissertation Universität Aachen, 2010

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVII-20] J. Han, H. Kim: The reduction and control technology of tar during biomass gasification / pyrolysis – Toyohashi Institut of Technology, Japan 2008
- [TPVII-21] Z.A. EI-Rub: Biomass Char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems, Dissertation Twente University, Enschede, Niederlande 2008
- [TPVII-22] Graf F., Bajohr S.: Biogas: Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung, Oldenbourg Industrieverlag, München 2011
- [TPVII-23] A. Orio, J. Corella, I. Narvaz: Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3800-3808
- [TPVII-24] J. Corella, J.M. Toledo, M.P. Aznar: Improving the Modeling of the Kinetics of the Catalytic Tar Elimination in Biomass Gasification, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 3351-3356
- [TPVII-25] Süßwarentechnik.de: Effizient dosiert Technik und Wirtschaft, Süßwarentechnik, 11.2002, Zugriff: August 2013
- [TPVII-26] Backwelt.de: Echte Genauigkeit selbst bei der Prise Salz, Brot+Backwaren, 11.2002, Zugriff: August 2013
- [TPVII-27] G. Eming, E. Kemm: Technische Chemie Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, Springer – Verlag, 5. Auflage, Berlin Heidelberg, 2005
- [TPVII-28] Moser, A.: Berechnungsgrundlagen der Reaktionstechnik, Springer, Wien 1981
- [TPVII-29] Jakubith, M.: Grundoperationen und chemische Reaktionen, Wiley, Weinheim 1998
- [TPVII-30] Odrich, P.; <u>http://www.ingenieur.de/Themen/Klima-Umwelt/China-plant-gigantisches-Programm-Kohlevergasung</u>, 27.09.2013, 09:12 Uhr
- [TPVII-31] Abu El-Rub Z.; Bramer E. A.; Brem G.: Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004), S. 6911 – 6919
- [TPVII-32] Köppel, W-.; Bajohr, S.; Reimert, R.: Teerreformierung ein schon gelöstes Problem; DGMK-Tagungsbericht 2006-2; Velen April 2006; S. 99 - 106
- [TPVII-33] Klensch S.: Verhalten von Schwermetallen bei der thermischen Umwandlung von Sägespänen im Flugstrom. Dissertation Universität Karlsruhe (2001)
- [TPVII-34] Köppel, W.: Gasreinigung Stand der Technik, am Beispiel der Konditionierung von Synthesegas zu SNG; Internationale Konferenz "Thermo-chemische Biomasse- Vergasung für eine effiziente Strom-/Kraftstoffbereitstellung – Erkenntnisstand 2007"; Leipzig 27.02.2007

- [TPVII-35] Roussel M.; Norsic S.; Lemberton J.-L.; Guisnet M.; Cseri T.; Benazzi E.: Hydrocracking of n-decane on a bifunctional sulfided NiW/ silica-Alumina catalyst: effect of the operating conditions. Applied Catalysis A: General 279 (2005); S. 53 - 58
- [TPVII-36] Zhang J.; Yanhui Wu W.; Wu D.: Hydrogen Production from Partial Oxidation and Steam Reforming of N-octane over Alumina-supported Ni and Ni-Pd Catalysts. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 81 (2003)
- [TPVII-37] Wang L.; Murata K.; Inaba M.: Conversion of Liquid Hydrocarbons into H2 and CO2 by Integration of Reforming and the Water-Gas Shift Reaction on Highly Active Multifunctional Catalysts. American Chemical Society (2004)
- [TPVII-38] Ishisara A.; Qian E. W.; Finahari I. N.; Suturisna I. P., Kabe T.: Addition effect of ruthenium on nickel steam reforming catalysts. Fuel 84 (2005), S. 1462-1468
- [TPVII-39] Narváez I.; Corella J.; Orió A.: Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), S. 317-327
- [TPVII-40] Caballero M. A.; Aznar M. A.; Gil J.; Martin J. A.; Frances E. Corella J.: Commercial Steam Reforming Catalysts to improve biomass gasification with steamoxygen mixtures. 1. Hot gas upgrading by the catalytic reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), S. 5227 – 5239
- [TPVII-41] Caballero M.A.; Corella J.; Aznar M.-A.; Gil J.: Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel- Based Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), S. 1143-1154
- [TPVII-42] Bajohr S.; Reimert R.: Katalytische Reinigung von Rohgasen aus der Pyrolyse und der Vergasung von Biomasse und Müll. Chemie Ingenieur Technik (73) (2001)
- [TPVII-43] Corella J.; Toledo J. M.; Padilla R.: Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds. 1. The Effectiveness for Tar Elimination. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004), S. 2433 -2445
- [TPVII-44] Simell P.; Kurkela E.; Stahlberg P.; Hepola J.: Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. Catalysis Today 27 (1996), S. 55 – 62
- [TPVII-45] Zhao H.; Draelants D. J.; Baron G. V.: Performance of a Nickel-Activated Candle Filter for Naphthalene Cracking in Synthetic Biomass Gasification Gas. Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), S. 3195 - 3201

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVII-46] Draelants D. J.: High Temperature Removal of tars From Biomass Gasifiction Gas With a catalytic Candle Filter. Dissertation Vrije Universiteit Brussel (2001)
- [TPVII-47] Corella J.; Orio A.; Aznar P.: Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with Commercial Steam Reforming Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998), S. 4617 - 4624
- [TPVII-48] Depner H.: Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung flüchtiger Schwe produkte in Rohgasen der Verkokung und Vergasung fester Brennstoffe. Dissertation Universität Karlsruhe (1998)
- [TPVII-49] Carvalho L.S.; Pieck C.L.; Rangel M.C.; Fígoli N.S.; Grau J.M.; Reyes P.; Parera L.M.: "Trimetallic naphta reformierung catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/Gamma-Al2O3-Cl. Applied Catalysis A: General 269 (2004), S. 91 – 103
- [TPVII-50] Epron F.; Carnevillier C.; Marécot P.: Catalytic properties in n-heptane reforming of Pt-Sn and Pt-Ir-Sn/Al2O3 catalysts prepared by surface redox reaction. Applied Catalysis A: General 295 (2005), S. 157 - 169
- [TPVII-51] Tomishige K.; Asadullah M.; Kunimori K.: Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO2/SiO2 catalysts and fluidized bed reactor"; Catalysis Today 89 (2004); S. 389 - 403
- [TPVII-52] González-Marcos M.P.; Inarra B.; Guil J.M.; Gutiérrez-Oriz M.A.: Develoment of an industrial characterisation method for naphtha reforming bimetallic Pt-Sn / Al2O3 catalysts through n-heptane reforming test reaction. Catalysis Today 107/108 (2005) S. 685 - 692
- [TPVII-53] Ballarini A. D., de Miguel S. R., Jablonski E. L., Scelza O. A., Castro A. A.; "Reforming of CH₄ with CO₂ on Pt-supported catalysts effect of the support on the catalytic behaviour"; Catalysis Today 107/108 (2005); S. 481 486
- [TPVII-54] Mazzieri V.A.; Grau J.M.; Vera C.R.; Yori J.C.; Parera J.M.; Pieck C.L.: "Pt-Re-Sn/Al2O3 trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfidingstep"; Applied Catalysis A: General 296 (2005), S. 216 - 221
- [TPVII-55] Abu El-Rub Z.Y.; Bramer E.A.; Brem G.: Tar Reduction in Biomass Fuelled Gasification Using Biomass Chars As A Catalyst. Second World Biomass Conference; Biomass for energy, Industry and climate protection, 10. - 14. May 2004; Rome, Italy (2004)
- [TPVII-56] Delgado J.; Aznar M. P.; Corella J.: "Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning"; Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997), S. 1535 - 1543
- [TPVII-57] Devi L.; Ptasinski K. J.; Janssen F. J. J. G.: Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene

 $\widetilde{\mathbb{Z}}$ Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

as model biomass tar. Fuel Processing Technology 86 (2005), S. 707 – 730

- [TPVII-58] Devi L.: Catalytic removal of biomass tars; Olivine as prospective inbed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers. Dissertation Technische Universiteit Eindhoven (2005)
- [TPVII-59] Köppel, W.: Holzkohle als Element der Gasreinigung von Holzgasanlagen; RENEXPO 2007, 3. Fachtagung kleine und mittlere Holzvergasung, Augsburg 29.09.2007
- [TPVII-60] Abu El-Rub Z.; Bramer E. A.; Brem G.: Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. Fuel 87 (2008), S. 2243 - 2252
- [TPVII-61] van der Drift, A.; Carbo, M.C.; van der Meijden, C.M.: The TRECmodule: Integration of tar reduction and high-temperature filtration. 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris 2005
- [TPVII-62] Oppenheimer, O.: Untersuchungen zum Abbrand- und Vergasungsverhalten von Wirbel-schichtpyrolysekoksen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1998
- [TPVII-63] Michel, M. (2008). Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases aus Biomasse durch in-situ CO2-Abscheidung. Stuttgart: Universität Stuttgart.
- [TPVII-64] Poling, B. (2008). Physical and Chemical Data. New York: McGraw-Hill.
- [TPVII-65] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). (2011). List of MAK and BAT Values 2011: Maximum Concentrations and Biological Tolerance Values at the Workplace. John Wiley & Sons Inc.
- [TPVII-66] Pröll, T.; Hofbauer, H.; "Development and Application of a Simulation Tool for Biomass Gasification Based Processes", International Journal of Chemical Reactor Engineering, Bd. 6, A89
- [TPVII-67] Soukup, G.; "Der AER-Prozess, Weiterentwicklung in einer Technikumsanlage und Demonstration an einer Großanlage"; Dissertation Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, 2009
- [TPVII-68] Michel, M.; "Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases aus Biomasse in einem Wirbelschichtvergaser durch insitu CO₂-Abscheidung", Dissertation Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, 2009
- [TPVII-69] Outotec Research Oy; HSC Chemistry 6.12: Database for H, S and c_p Data

- [TPVII-70] Barin, I.; "Thermochemical data of pure substances", 2nd Edition, Vols. 1&2, Weinheim: VCH; 1993
- [TPVII-71] Steiert, S.; Sichler, P.; Marquard-Möllenstedt, T.; Brellochs, J.; Stürmer, B.; Specht, M. FuE-Plattform 'Biomass-to-Gas (BtG)` - Energetische Nutzung biogener Reststoffe mit AER-Technologie. Stuttgart : Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), 2013. Schlussbericht zum BMU-Forschungsvorhaben 03KB011A
- [TPVII-72] Harris, D.J.: Intrinsic reactivity of coke and char to carbon dioxid. Preprints of papers, American society, Division of fuel Chemistry, 1989 S. 56
- [TPVII-73] Henrich, E.: Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 49, 1999
- [TPVII-74] Li, J.: Kinetics of carbon dioxide gasification of fast pyrolysis black liquor char. Industrial and Engineering Chemistry Research 29, 1990
- [TPVII-75] Risnes, H.; Sorensen, L.H.; Hustad, J.E.: Reactivity of chars from wheat, spruce and coal. Progress in thermochemical biomass conversion. London, Blackwell, 2001, S. 61-72
- [TPVII-76] Park, H.Y.; Ahn, D.A.: Gasification kinetics of five coal chars with CO2 at elevated pressure. Korean Journal Of Chemical Engineering, 24 (2007), 24-30
- [TPVII-77] Worringer G.; Engler-Bunte-Institut, 2012
- [TPVII-78] Bürkle, S.: Reaktionskinetische Charakterisierung abfalltypischer Stoffe und deren. Verbrennung in einem Drehrohrofen unter Sauerstoffanreicherung. Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, 1998
- [TPVII-79] Wölki, M.: Über die wahre Reaktionsgeschwindigkeit von Biomassepyrolysat mit Kohlendioxid und Wasserdampf. Universität Kassel, Dissertation, 2004
- [TPVII-80] Higman C.: Van der Burgt M.: Gasification. New York, Elsevier Science, 2003
- [TPVII-81] Krämer T.: Analyse der technischen Realisierbarkeit der Co-Vergasung von Petrolkoks mit Biomasse. Universität Karlsruhe, Diplomarbeit, 2007
- [TPVII-82] S. Bajohr: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Umsetzung von Naphthalin und Benzol an Koks in einer H₂- und H₂O-reichen Atmosphäre, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1996
- [TPVII-83] C. Herrmann: Untersuchung von Teer Reformierungsverhalten von Edelmetallkatalysatoren, Studienarbeit Universität Karlsruhe



- [TPVII-84] A. Emonts: Kinetik der katalytischen Teerreformierung unter den Bedingungen der AER-Vergasung von Biomasse, Diplomarbeit am Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) 2011
- [TPVII-85] Krämer T.: Analyse der technischen Realisierbarkeit der Co-Vergasung von Petrolkoks mit Biomasse, Diplomarbeit am Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) 2007
- [TPVII-86] Wölki M.: Über die wahre Reaktionsgeschwindkeit der Vergasung von Biomassepyrolysat mit Kohlenstoff und Wasserdampf, Dissertation, Universität Kassel, 2004

8.9 Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen:

Symbol	Name	Definition	Einheit
А	Flächeninhalt	∬dxdy	<i>m</i> ²
AG	Aschegehalt des Kokses	Messgröße nach DIN 51719	-
C _i	Konzentration einer Komponente i	$rac{n_i}{V}$ bzw. $rac{m_i}{V}$	$\frac{mol}{m^3}$ bzw. $\frac{g}{m^3}$
D	Durchmesser	siehe L	m
d ₃₂	Sauterdurchmesser	$\frac{6}{S_V}$	m
D _{ax}	axialer Diffusionskoeffizient	$-\frac{J_i}{(dc_i/dx)}$	$\frac{m^2}{s}$
D _{AB}	binärer molekularer Diffusionskoeffi- zient	$-\frac{J_i}{(dc_i/dx)}$	$\frac{m^2}{s}$
F	Kraft	$m \cdot \frac{dw}{dt}$	Ν
FB	Gehalt an flüchtigen Bestandteilen	Messgröße nach	-

Symbol	Name	Definition	Einheit
	im Koks	DIN 51720	
E _A	Aktivierungsenergie	$-\frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}} \cdot R$	$\frac{kJ}{mol}$
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie	$\sum V_i \cdot \Delta_B H$	$\frac{J}{mol}$
$\Delta_{B}H^{0}$	Standardbildungsenthalpie	Basisgröße	$\frac{J}{mol}$
Ji	flächenspezifischer Stoffstrom	$\frac{\dot{n}}{A}$	$\frac{mol}{s \cdot m^2}$
k _m	massenbezogene Reaktionsge- schwindigkeitskokstante bei der Koksvergasung	$k_{m,0} \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{R \cdot T}\right\}$	mol kg s
k _{m,0}	Häufigkeitsfaktor	$\lim_{T\to\infty}\ln(k_m(T))$	mol kg s
L	Länge	Basisgröße	т
М	Masse	Basisgröße	g
Ĩ	molare Masse	$\frac{m}{n}$	$\frac{g}{mol}$
\dot{M}_i	Massenstrom einer Komponente i	$\frac{dm_i}{dt}$	$\frac{g}{s}$
N	Stoffmenge	Basisgröße	mol
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom einer Komponen- te i	$rac{dn_i}{dt}$	$\frac{mol}{s}$
Р	Druck	$\frac{F}{A}$	^{bar} bzw. Pa

Symbol	Name	Definition	Einheit
r _m	massenbezogene Reaktionsge- schwindigkeit	$-\frac{1}{m_c}\cdot\frac{dm_c}{dt}$	mol kg s
S	Oberfläche	∬dxdy	<i>m</i> ²
S∨	spezifische Oberfläche	$rac{S_{ges}}{V_{ges}}$	$\frac{1}{m}$
Т	Zeit	Basisgröße	S
Т	Temperatur	Basisgröße	°C _{bzw.} K
Ui	Umsatzgrad einer Komponente i	$1 - \frac{n_{i,aus}}{n_{i,ein}}$	-
V	Volumen	∭dxdydz	m^3
Vm	molares Volumen	$\frac{V}{n}$	$\frac{m^3}{mol}$
$\dot{V_i}$	Volumenstrom einer Komponente i	$\frac{dV_i}{dt}$	$\frac{m^3}{s}$
\overline{V}_A	molares Volumen eines idealen Ga- ses bei 1,013 bar und 0 °C	$22,41 \cdot 10^{-3}$	$\frac{m^3}{mol}$
w	Geschwindigkeit	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{m}{s}$
w	mittlere Fluidgeschwindigkeit im Leerrohr	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{m}{s}$
WG	Wassergehalt des Kokses	Messgröße nach DIN 51718	-
X	Ortskoordinate	siehe L	m
Y	Ortskoordinate	siehe L	m

Symbol	Name	Definition	Einheit
yi	Volumenanteil einer Komponente i	$\frac{n_i}{n_{ges}}$	-
Z	Ortskoordinate	siehe L	m

Naturkonstanten

П	Kreiszahl	3,14159	-
R	universelle Gaskonstante	8,314	$\frac{J}{mol \cdot K}$

Griechische Formelzeichen:

Symbol	Name	Definition	Einheit
α	Kohlenstoffabbrand / Koksabbrand	$\frac{m_C(t_0) - m_C(t)}{m_C(t_0)} \cdot 100$	%
δ	Reaktionsordnung Teerumsatz	-	-
ε	Reaktionsordnung Teerumsatz	-	-
ρ	Schüttdichte	$\frac{m}{V}$	$\frac{kg}{m^3}$
τ	Verweilzeit	$rac{V}{\dot{V}}$	S
$ au(t_0)$	Leerrohrverweilzeit des Gases in der Koksschüt- tung	$\frac{V_{Koks}}{\dot{V}(p,T)}$	S
$ au_{ m mod}(t_0)$	modifizierte Verweilzeit	$ au(t_0)\cdot ho_S$	$\frac{\text{kg} \cdot \text{s}}{\text{m}^3}$



υ	Reaktionsordnung Teerumsatz	-	-
ω	Reaktionsordnung Koks- umsatz	-	-

Einheitenlose Kennzahlen

Symbol	Name	
Во	Bodensteinzahl	$Bo = \frac{\overline{w} \cdot L_R}{D_{ax}} = Pe_{ax} \cdot \frac{L_R}{d_{Rohr}}$
Pe _{ax}	axiale Pécletzahl	$Pe_{ax} = \frac{\overline{w} \cdot d_{Rohr}}{D_{ax}}$

Indizes (hochgestellt)	Bedeutung
0	Standardwert für Druck oder Temperatur
	(1,013 bar und 273,15 K)
®	registrierte Marke, Markenschutz

Indizes (tiefgestellt)	Bedeutung
0	Start-/ Anfangswert
aus	am Reaktorausgang
С	Kohlenstoff
C_6H_6	Benzol
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
ein	am Reaktoreingang
G	Gas bzw. Fluid



ges	gesamt	
H ₂	Wasserstoff	
H ₂ O	Wasser	
i	Komponente i des Gasgemisches	
j	Komponente j des Teeres	
mod	modifiziert	
N ₂	Stickstoff	
R	Reaktor	
S	Schüttung	
tr.	trocken	
verbr.	verbraucht, abreagiert	
VM	Vergasungsmedium	

Abkürzungen	Bedeutung
AER	Absorption Enhanced Reforming
ВНКШ	Blockheizkraftwerk
CSTR	Continuously Operated Stirred Tank Reactor / idealer, kontinuierlich betriebener Rührkessel
GC	Gaschromatograph
Kat	Katalysator
NTP	Norm Temperature and Pressure
OLGA	Oil Based Gas Washer
Org.	organisch
PFR	Plug Flow Reactor / idealer Pfropfenstromre-



│ Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

	aktor
RME	Rapsmethylester
SNG	Substitute Natural Gas
waf	wasser- und aschefrei

9 Teilprojekt VIII: Systemanalyse

Dr. Russell McKenna, Tobias Heffels, Prof. Dr. Wolf Fichtner, Pascal Schlagermann, Nicola Julian Seidenspinner, T. Döbele,

9.1 Aufgabenstellung des Teilprojekts

Im Rahmen der Systemanalyse sollen die verschiedenen Verschaltungskonzepte und Nutzungspfade unter ökonomischen, ökologischen und sozialen Gesichtspunkten untersucht werden. Hierbei sollen verschiedene Szenarien (z.B. Einbindung in die Energieversorgung eines regionalen Energieversorgers, Zielprodukt Wasserstoff für chemische Prozesse oder Petrochemie, Schwerpunkt mobile Anwendung) betrachtet werden. Dabei werden die zukünftige Entwicklung des Energiesystems sowie die Entwicklung der Energiemärkte (Strom, Gas, Wärme) als auch die Rolle von Informations- und Kommunikationstechnologien bei der Einbindung der Anlagen berücksichtigt. Die Analyse beinhaltet somit auch eine Diskussion von politischen Instrumenten (u.a. EEG, KWK, etc.) in einem fortschrittlichen Energiesystem. Ziel der Systemanalyse ist somit, das Gesamtsystem ökonomisch und ökologisch zu betrachten, um Aussagen über die Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit zu treffen und um damit die Marktchancen der Technologien abzuschätzen. Zudem kann Entscheidungsträgern in Politik und Wirtschaft ein umfassendes Orientierungs- und Entscheidungswissen zur Planung nachhaltiger Nutzungsstrategien der Biomassevergasungsverfahren zur Verfügung gestellt werden.

Das aktuelle Kapitel ist folgendermaßen gegliedert. Die nächsten Unterkapitel 9.1.1 und 9.1.2 stellen die Aufgabenstellungen der zwei an diesem Teilprojekt beteiligten Partner, das IIP bzw. die EnBW, dar. Im Anschluss (Abschnitt 9.1.3) werden die Abgrenzungen bzw. die Synergien zwischen diesen Arbeitsbereichen kurz präsentiert. Der Rest des Kapitels wird nach den Arbeitspaketen der einzelnen Partner strukturiert.

9.1.1 Aufgaben des Instituts für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP)

Zur Bearbeitung des Teilprojekts Systemanalyse sind drei Hauptarbeitspakete vorgesehen:

- 1. Biomasseaufkommen, -bereitstellung und -logistik
- Ökonomische und ökologische Bewertung der Teilprozesse und des Gesamtkonzeptes
- 3. Energiesystemanalyse und Integration in das Energiesystem

In einem ersten Schritt werden die geeigneten Biomasse-Eingangsstoffe definiert und das technische Potenzial ermittelt. Grundsätzlich können dabei die beiden Arten Rückstände und Energiepflanzen unterschieden werden. Rückstände und Abfälle umfassen vorhandene Stoffe, die einer energetischen Verwertung zugeführt werden. Beispiele sind Abfall- und Restholz, Stroh und organische Abfälle. Energiepflanzen zählen zu den nachwachsenden Rohstoffen und werden direkt für eine energetische Nutzung auf landwirtschaftlichen Flächen angebaut. Bei der Ermittlung des technischen Potenzials zur energetischen Nutzung von Biomasse für das hier skizzierte Verfahren wird im Wesentlichen auf einschlägige Studien zurückgegriffen. Für das im Gesamtvorhaben skizzierte Verfahren werden die Biomasse-Eingangsstoffe anhand relevanter Parameter charakterisiert (bspw. Zusammensetzung, Heizwert, Aschegehalt, Preise). Die Konkurrenz um Nutzungsflächen lässt sich durch die Berücksichtigung der Herkunft der Eingangsstoffe analysieren. Für die Abschätzung des Potenzials sind dabei Aussagen zu treffen, welche Anbauflächen für die Energiepflanzenproduktion zur Verfügung stehen. Dabei müssen sowohl Flächenkonkurrenzen zur Nahrungsmittelproduktion als auch zur sonstigen, nicht-landwirtschaftlichen Flächennutzung berücksichtigt werden.

Die Systemanalyse des Verfahrenskonzeptes ermöglicht anschließend die Berechnung der Nettoenergieeffizienz, den Vergleich zu anderen Biomassenutzungspfaden, die Ermittlung der CO₂-Bilanz sowie eine Abschätzung der Herstellungskosten. Dabei werden alle relevanten technischen Aspekte berücksichtigt. Um die Wettbewerbsfähigkeit des Konzeptes zu analysieren, werden die ver-



schiedenen Nutzungspfade des gasförmigen Brennstoffes mit Marktpreisen bewertet bzw. den Herstellkosten gegenübergestellt. Dabei werden verschiedene Einflussfaktoren wie bspw. mögliche Vergütungen (EEG und KWK) und der CO₂-Emissionshandel berücksichtigt. Aufbauend auf diesen Analysen wird das wirtschaftliche Potenzial des Verfahrenskonzeptes mit den verschiedenen Eingangsstoffen abgeschätzt.

Zur Gewährleistung der Nachhaltigkeit der entwickelten Technologien werden diese unter wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkten analysiert. Deshalb wird eine vorläufige Bewertung der betrachteten Einzeltechnologien in einem frühen Stadium des Projekts erarbeitet. Dabei sollen wertvolle Anregungen für eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit der vorgesehenen Verfahren generiert und mit den Projektpartnern der entsprechenden Teilarbeitspakete diskutiert werden.

Aufbauend auf den Analysen für die Einzeltechnologien wird in einer Systembetrachtung das integrierte Nutzungskonzept analysiert. Die gesamte Systembetrachtung (vom Eingangsstoff bis zur Nutzung) ermöglicht eine wirtschaftliche und ökologische Kosten-Nutzen-Analyse des verfolgten Verfahrenskonzeptes insbesondere in Hinblick auf die Nettoenergieeffizienz, die Konkurrenz um Nutzungsflächen, die CO₂-Bilanz und den Klimaschutz sowie den Beitrag zur Rohstoffversorgung.

Dabei sollen die gewonnen Erkenntnisse zur Energiesystemanalyse, zur Technikbewertung und zur Biomassenutzung genutzt werden. Im Einzelnen sollen die aus den Teilprojekten gewonnen Daten eingebunden werden, um das Gesamtsystem ökonomisch und ökologisch zu bewerten. Zur Betrachtung der Effizienz von Wertschöpfungsketten zur energetischen Nutzung von Biomasse sind hierzu die Ausgestaltungsmöglichkeiten unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten zu bilanzieren. Dabei sind die Prozessschritte von der Rohstoffgewinnung über die verfahrenstechnische Realisierung bis zum Endprodukt zu betrachten.

Die Energiesystemanalyse zeigt darauf basierend auf, welche Strategien unter Berücksichtigung der langfristigen Entwicklung von Energiesystemen und der Rohstoffbeschaffung die am erfolgversprechendsten sind. Hierfür wird die Ener-



gieeffizienz und die Wirtschaftlichkeit bei den unterschiedlichen Verfahren (Fermentation, Gärrestaufbereitung, Vergasung, ...) analysiert und mit anderen (konventionellen) Optionen verglichen. Dabei werden die verschiedenen Handlungsalternativen zur Nutzung der Energie auf Wärme-, Gas-, Kraftstoff- und Elektrizitätsmärkten berücksichtigt. Auf dieser Basis kann dann die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des Gesamtsystems für die zu betrachtenden Verfahren abgeschätzt werden (siehe auch Arbeitspaket 2). Hierbei werden insbesondere die Kenntnisse aus der Energiesystemanalyse, d.h. zur Entwicklung des deutschen Energiesystems inkl. Fördermechanismen etc., berücksichtigt. Hierbei wird auf ein am IIP entwickeltes Modell zurückgegriffen, welches den europäischen Strom- und Wärmemarkt detailliert abbildet. In diesem Modell sind neben den konventionellen Energieumwandlungstechnologien auch detaillierte Potenziale an erneuerbaren Energien hinterlegt, um den Einfluss verschiedener Fördersysteme zu quantifizieren. Eine detaillierte Betrachtung der Biogasaufbereitung und -einspeisung in dem Modellansatz ermöglicht somit eine detaillierte Bewertung der skizzierten Einzeltechnologien und des Gesamtkonzeptes im Rahmen der vorhandenen erneuerbaren Energieressourcen im Hinblick auf ihre nachhaltige Nutzung als Energieträger in einem künftigen innovativen Energiesystem. Mit der detaillierten Analyse des Energiesystems können die Nachfrage und die Preise für Energie in den verschiedenen Sektoren (Wärme, Strom, Kraftstoff) ermittelt und somit die verschiedenen Nutzungspfade von Biomasse besser eingeschätzt werden. Dieser Ansatz ermöglicht eine vollständige Kosten-Nutzen-Bewertung der verschiedenen Biomassenutzungspfade. Mittels der modellgestützten Energiesystemanalyse kann die regionale Energiepolitik bei der Entwicklung von angepassten politischen Instrumente und Anreizsystemen beraten und unterstützt werden.

Der Erfolg des Biomassekonzeptes hängt sowohl von technischen als auch von organisatorischen Faktoren ab. Die Erkenntnisse aus der Energiesystemanalyse und die Diskussion mit verschiedenen Akteuren helfen innovative Projektstrukturen (Finanzierungssysteme, Geschäftsmodelle, …) für die Biogaserzeugung zu erstellen. Dabei fließen die Erfahrungen aus durchgeführten europäischen Analysen zu Projektstrukturen von europäischen regenerativen Energieprojekten ein.

9.1.2 Aufgaben der Energie Baden-Württemberg (EnBW) GmbH

Die Aufgaben von EnBW in TP VII umfassten im Einzelnen:

- 1. Abschätzung des verfügbaren und darüber hinaus erforderlichen Einsatzstoffgemisches und des Einzugsgebietes für die Biomasse für einen Pilotstandort mit thermischer Biomassevergasung in Karlsruhe und Obrigheim.
- Definition eines Basisfalls f
 ür die Erzeugung von Methan und/oder Wasserstoff durch Biogasfermentierung oder thermische Vergasung und Ermittlung der Gaserzeugungskosten beider Basisfälle.
- 3. Analyse der Konkurrenzfähigkeit anhand des Marktwertes der Produkte und des technisch-wirtschaftlichen Verbesserungsbedarfs.
- 4. Analyse des wirtschaftlichen Verbesserungspotentials der in den Teilprojekten entwickelten Verfahrensschritte beim Einsatz in den Basisfällen.

Im Rahmen des ersten Arbeitspaketes wurde das Potential für Stroh und Gras im Umkreis von 10 km, 30 km und 50 km um die Städte Karlsruhe und Obrigheim sowie das Potential von Altholz abgeschätzt. Als Beispielstandorte wurden Standorte im Karlsruher Rheinhafen und in Obrigheim betrachtet. Der Grund für die Wahl dieser Standorte ist, dass beim Standort in Karlsruhe Wärmeabnehmer und Abnehmer für erzeugten Wasserstoff benachbart sind und beim Standort in Obrigheim entsprechende Flächen zur Verfügung stehen.

Im Rahmen des zweiten Arbeitspaketes soll jeweils ein Basisfall für die Fermentierung und Herstellung von Biogas sowie für die Vergasung und Produktion von Synthesegas definiert werden. In diesem Bericht wird der Basisfall für einen möglichen Biomassevergaser nach dem AER-Verfahren sowie die fermentative Biogaserzeugung und die Aufbereitung durch das Verfahren der Druckwechseladsorption dargestellt.

Das dritte Arbeitspaket beinhaltet die technische Darstellung und Wirtschaftlichkeitsberechnungen, die einen Vergleich mit Marktpreisen oder individuell eruierten Vergleichspreisen (sofern keine Marktpreise verfügbar) ermöglichen.

Die Analyse des wirtschaftlichen Verbesserungspotentials gemäß Arbeitspaket vier der in den Teilprojekten entwickelten Verfahrensschritte hing stark vom dorti-



gen Fortschritt der Arbeiten ab. Hierbei stand die zweistufige Druckfermentation aus Teilprojekt 1 im Fokus. Hierzu wurde als Referenzfall die drucklose Fermentation in Biogasanlagen mit Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität dargestellt und wirtschaftlich bewertet.

9.1.3 Abgrenzung und Synergien der durchgeführten Arbeiten

Die Arbeiten der beiden Partner IIP und EnBW ergänzen sich im Teilprojekt VIII durch den gewählten und durchgeführten Ansatz. Somit wurden die Arbeiten am IIP mit einer top-down Methodik durchgeführt, wohingegen eine Bottom-up Methodik durch die EnBW Anwendung gefunden hat. Diese Vorgehensweise ist für das erste und zweite Arbeitspaket (am IIP) anhand von Tabelle 9-1 und

Tabelle 9-2 dargestellt.

Tabelle 9-1:Methodik zur Potentialermittlung.

	Top-down	Bottom-up
Methodik	Auswertung existierender Potentialstudien für Deutschland und Einordnung im Rahmen energiepolitischer Ziele	Auswertung für zwei Modellregionen

Tabelle 9-2:Methodik zur Bewertung der Verfahrenskonzepte.

	AER-Vergasung	Druckfermentation
	Ökonomische Bewertung	
Top-down	Globale Ermittlung von Geste- hungskosten für drei betrachteten Prozessketten	Globale Ermittlung von Geste- hungskosten
Bottom-up	Detaillierte Ermittlung der Geste- hungskosten für eine konkrete Fallstudie	Detaillierte Ermittlung der Geste- hungskosten für eine Referenz- anlage
Ökologische Bewertung	Ökobilanz mit drei Indikatoren	Kurzdarstellung

9.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Die Systemanalyse erarbeitet Wissen zur Bewertung des Einsatzes von neuen Technologien und unterstützt damit Politik, Wirtschaft, Wissenschaft und Öffentlichkeit, Zukunftsentscheidungen auf der Basis des erarbeiteten und verfügbaren Wissens transparent und rational zu treffen. Ebenso werden zur Biogaserzeugung die Verfahrensentwicklungen in der Regel durch Systemanalysen unterstützt, so dass bereits zahlreiche Studien zu diesem Thema existieren. Dabei ist anzumerken, dass die Systemanalysen jeweils die Verschaltungskonzepte und Nutzungspfade innerhalb eines Projektes (d.h. eines Verfahrens) unter verschiedenen Gesichtspunkten untersuchen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass sich die technischen Systeme und insbesondere deren Kopplung bzw. Verschaltung von Projekt zu Projekt in der Regel stark unterscheiden. Auch in diesem Projekt soll deshalb die Systemanalyse die verschiedenen Verschaltungskonzepte und Nutzungspfade unter ökonomischen, ökologischen und sozialen Kriterien analysieren und damit einen Beitrag zur Entscheidungsunterstützung leisten.

Die Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz stellt eine zukunftsfähige Alternative der energetischen Nutzung von Biogas dar, so dass bereits einige Biogasanlagen in Deutschland realisiert sind, die aufbereitetes Biomethan ins Erdgasnetz einspeisen, wie bspw.:

Straelen am Niederrhein: In einem Druckwechseladsorptionsverfahren wird das Biogas gereinigt und mit einem Methananteil von über 95% auf Erdgasqualität gebracht. Um den speziellen Anforderungen des örtlichen Netzes gerecht zu werden, wird vor der Einspeisung noch ein geringer Anteil Flüssiggas (LPG) beigemischt.

Pliening: Das Biogas wird vor Einspeisung zunächst entschwefelt, entfeuchtet und per Druckwechseladsorbtion auf einen Methangehalt von rund 53 % auf etwa 96 % angereichert.

Könnern: Im Nassfermentationsverfahren verarbeitet die Anlage ca. 30.000 Tonnen Gülle, Getreide und Maissilage jährlich. Das Biogas wird vor der Einspeisung mit Hilfe der Druckwasserwäsche aufbereitet.



Schwandorf: In Schwandorf wird in einer zweistufigen Fermentation und einer Monoethanolaminwäsche Biogas mit einer jährlichen Produktion von 16 Mio. m³ erzeugt und ins Erdgasnetz eingespeist.

Im Folgenden sollen kurz relevante Arbeiten der Systemanalyse im Bereich Biogaserzeugung zusammengefasst werden. Die Systemanalyse beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Energie- und Stoffstrommodellierung (Sachbilanz), der Ökobilanzierung (Wirkungsabschätzung), der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und der Integration in das Gesamtenergiesystem (Energiesystemanalyse). Die Integration in das Energiesystem (Energiesystemanalyse) wird allerdings häufig nicht ausreichend betrachtet. Die Biomasse-Potenziale wurden in verschiedenen Studien (siehe bspw. [TPVIII-1-3]) für verschiedene Biomassearten detailliert analysiert, so dass im Rahmen des hier vorgesehenen Projektes keine detaillierte Potenzialermittlung durchgeführt werden soll. In [TPVIII-1] wird ein Überblick zu den Biomasse- und Biogaspotenzialen in Deutschland geliefert und die Perspektiven der Biogasnutzung im Vergleich zu anderen Biomassepfaden und konventionellen Referenztechnologien beschrieben. Die Kosten für eingespeistes Biogas werden je nach Verfahrensvariante mit 6 - 8 Cent / kWh_{therm} angegeben. Die Einspeisung ins Erdgasnetz führt laut [TPVIII-1] nur zu vergleichsweise geringen Emissionsminderungen, falls ausschließlich die energetische Nutzung des aufbereiteten Biogas zur Wärmebereitstellung genutzt wird. In [TPVIII-2] werden die Biogaspotenziale in Deutschland mit ca. 260 PJ/a angegeben, wobei ein Hauptanteil im landwirtschaftlichen Bereich anfällt. Die Kosten zur Biogaserzeugung und -einspeisung werden zwischen 4 und 8 Cent / kWh_{therm} ermittelt. Dabei hängen die Herstellkosten laut [TPVIII-2] hauptsächlich am Durchsatz der Anlagen. Die Herstellkosten hängen einerseits von der Größe der Anlage ab (Größendegression) und andererseits von den Transportkosten der Biomassebereitstellung. Bei sehr kleinen Biogasanlagen sind die Herstellkosten laut [TPVIII-2] eher am oberen Ende des Intervalls, während bei Anlagen mit einem Durchsatz von 500 m³/h die Herstellkosten am unteren Ende des Intervalls liegen. Zusammenfassend wird allerdings in allen Studien festgehalten, dass die dezentrale Verstromung im BHWK mit Vergütung nach EEG auch weiterhin in den meisten Fällen die lukrativste Nutzungsvariante von Biogas ist.

In [TPVIII-4] werden die verfahrenstechnischen Grundlagen und Herausforderungen der SNG (Synthetic Natural Gas)-Erzeugung beschrieben. In den Arbeiten werden die Emissionen bei der SNG-Erzeugung im Vergleich zur Nutzung von Holz in Kleinfeuerungsanlagen (Pelletheizung, Scheitholzfeuerung) als deutlich geringer angegeben. Ebenso wird die Vorteilhaftigkeit der SNG-Erzeugung aus energetischer Sicht im Vergleich zu Fischer-Tropsch-Diesel hervorgehoben. Die Gestehungskosten für SNG werden mit ca. 5 bis 11 Cent/kWh beziffert, welche somit im günstigen Fall mit den Gestehungskosten von CNG (Compressed Natural Gas) konkurrieren können. In [TPVIII-5] werden die Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz dargestellt. Der wirtschaftliche Erfolg eines Einspeiseprojektes wird in [TPVIII-5] im Wesentlichen auf drei Faktoren zurückgeführt: die Anlagengröße, die Substratpreise und der Wärmenutzungsgrad. Insbesondere bei Substratpreise über 35 €/t können die Anlagen in der Regel nicht mehr wirtschaftlich betrieben werden. Ferner muss die Abwärme der Anlagen in erheblichem Maße genutzt werden, um ein positives Ergebnis zu erzielen.

[TPVIII-6] analysieren das Prozessdesign einer SNG-Erzeugungsanlage auf der Basis von Holz. Hierzu bilden Sie die drei einzelnen Prozessschritte Vergasung, Methanisierung, und Gasreinigung in einer kommerziellen Software (BELSIM-VALI) ab und führen diese in einer Gesamtsystemintegration zusammen. Die Parameter zur Prozessbeschreibung lehnen sie an empirischen Werten der Anlage in Güssing an, um damit auch die Modellgüte evaluieren zu können. Mit der verfahrenstechnischen Systemanalyse errechnen Sie einen thermischen Gesamtwirkungsgrad von 57,9 % (unterer Heizwert des SNG in Bezug auf den unteren Heizwert (trocken und aschefrei) des Holzes). [TPVIII-7] sehen ebenso wie [TPVIII-4] die Vorteile der SNG-Erzeugung auf Basis von Holz aufgrund der geringeren Kosten im Vergleich zu Fischer-Tropsch. In ihrer Arbeit führen Sie ein Lifecycle-assessment (LCA) für die Produktion von SNG auf Basis von Holz durch. Wenn der Verbrauch von fossilen Energieträgern und die Entstehung von Treibhausgasen in der LCIA (Life-cycle-impact-assessment)-Methodik stark gewichtet werden, schneidet die SNG-Erzeugung auf Basis von Holz bei der LCA-Bewertung am besten ab. Im Falle einer geringeren Gewichtung des Ressourcenverbrauchs wird nur Erdgas besser bewertet. Generell kommen Sie zu dem Ergebnis, dass
das Gas vorzugsweise im mobilen Sektor genutzt werden sollte. Es ist allerdings anzumerken, dass [TPVIII-7] ihre Analyse nur auf ökologische Kriterien stützen und insbesondere ökonomische Kriterien nicht berücksichtigten. [TPVIII-8] analysieren die ökonomischen Rahmenbedingungen für das schweizerische Energiesystem in denen die SNG-Erzeugung auf Basis von Holz wettbewerbsfähig wird. Sie kommen zu dem Schluss, dass die SNG-Erzeugung auf Basis von Holz bei einem Ölpreis ab 110 US\$/bbl ab dem Jahr 2025 wirtschaftlich ist und damit auch im Energiesystem eine Rolle spielen wird. Allerdings werden technische Rahmenbedingungen in der Analyse stark vernachlässigt.

In [TPVIII-3] wurde eine systemanalytische Untersuchung zur Bereitstellung von Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz durchgeführt. Dabei werden eine einstufige und eine zweistufige Verfahrensvariante unterschieden. In der zweistufigen Variante wird die Biomasse in dezentralen Pyrolyseanlagen zu Slurry – einer Mischung aus Pyrolyseöl und Pyrolysekoks – aufgearbeitet und anschließend zu einer zentralen Vergasungs- und Syntheseanlage zur Weiterverarbeitung transportiert. Die ökonomische Abschätzung des Gesamtkonzeptes zeigt, dass der Kraftstoff (über Fischer-Tropsch (FT)) bei einer Nutzung von Stroh und Waldrestholz zu Kosten von ca. einem Euro pro Liter bei einer Verfahrensgröße von 1 Mio. Jahrestonnen bereitgestellt werden könnte. Die abgeschätzten CO_2 -Minderungskosten des Konzeptes in Höhe von ca. 200 \in / t CO_2 verdeutlichen, dass die CO_2 -Minderungsstrategie nur ein schwaches Argument für diese Aktivitäten im Bereich FT-Kraftstoffe sind.

Im Rahmen dieses Projektes wird auf den bisherigen Studien zur Biogaseinspeisung aufgebaut. Zentrales Element der Systemanalyse wird in diesem Projekt die detaillierte Analyse des Verfahrenskonzeptes sein, d.h. die ökonomische und ökologische Bewertung der Verschaltungskonzepte und Nutzungspfade. Dies beinhaltet die Berechnung der Nettoenergieeffizienz, den Vergleich zu anderen Biomassenutzungspfaden, die Ermittlung der CO₂-Bilanz eine Abschätzung der Herstellkosten sowie die Analyse der SNG-Varianten in unserem zukünftigen Energiesystem. Ferner spielt die Anbindung bzw. die Integration in das Energiesystem bei der Energiesystemanalyse eine zentrale Rolle.

9.3 Biomasseaufkommen, -bereitstellung und -logistik

Eine der wesentlichen aktuellen Herausforderungen der Energiewirtschaft stellt die Integration regenerativer Energiequellen in die Energieversorgung dar. Die Einspeisung von Biomethan, d.h. zu Erdgasqualität aufbereitetes Gas aus Biomasse, bietet die Möglichkeit, Erdgas im Energiesystem zu substituieren. Das erste Arbeitspaket der Systemanalyse untersucht nacheinander die verfügbaren Biomethanpotentiale in der EU und in Deutschland sowie das verfügbare Biomassepotential für zwei ausgewählte Modellstandorte.

Um Klarheit zu schaffen, was für eine Art von Potential in den nachfolgenden Ausführungen betrachtet wird, sollen im Folgenden zunächst die gängigen Definitionen für Potentialbegriffe erläutert werden [TPVIII-9]. In der Literatur zu Biomassepotentialen werden zumeist theoretische, geografische, technische und ökonomische Potentiale unterschieden. Das theoretische Potential beschreibt das in einer Region zu einem Zeitpunkt physikalisch vorhandene Energieangebot. Es markiert die Obergrenze des realisierbaren Beitrages zur Energiebereitstellung. Aufgrund grundsätzlicher unüberwindbarer technischer, ökologischer, struktureller und administrativer Schranken kann es zumeist nur zu sehr geringen Anteilen erschlossen werden. Es ist daher zur Beurteilung der tatsächlichen Nutzbarkeit des Angebots im Allgemeinen nicht geeignet. Das geografische Potential berücksichtigt, dass aufgrund anderweitiger Nutzungszwecke (Infrastruktur, Gebäude, etc.) nicht die gesamte zur Verfügung stehende Fläche genutzt werden kann,. Das technische Potential beschreibt den Anteil des theoretischen Potentials, der unter Berücksichtigung der derzeitigen technischen Möglichkeiten nutzbar ist. Zur Berechnung werden die verfügbaren Nutzungstechniken, strukturelle und ökologische Beschränkungen sowie gesetzliche Rahmenvorgaben berücksichtigt. Das wirtschaftliche Potential beschreibt den Anteil des technischen Potentials, der wirtschaftlich konkurrenzfähig genutzt werden kann. Aufgrund zahlreicher Einflussfaktoren und Wechselwirkungen mit anderen Energieträgern ist das wirtschaftliche Potential sehr großen Schwankungen im Zeitverlauf unterworfen. Das Verhältnis der dargestellten Potentiale zueinander lässt sich Abbildung 9-1 entnehmen.





Abbildung 9-1: Überblick Potentialbegriffe.

Alle Potentialangaben unterliegen einer Veränderung in Abhängigkeit des Betrachtungszeitpunktes. Das Potential ändert sich aufgrund klimatischer Bedingungen, technischem Fortschritt, wirtschaftlicher und energiepolitischer Rahmenbedingungen. Im Folgenden wird stets das technische Potential angegeben, welches sich bei Berücksichtigung derzeitiger Nutzungstechniken, struktureller und ökologischer Restriktionen ergibt [TPVIII-10]. Hierbei wird der Anteil der Biomasse, der bereits genutzt wird, mit im technischen Potential aufgeführt. Das technische Potential stellt die Obergrenze für das ökonomische Potential dar. Alle Potentialangaben, bis auf das theoretische Potential, unterliegen einer zeitlichen Abhängigkeit, da das Potential sich aufgrund klimatischer Bedingungen, technischen Fortschritts, sowie wirtschaftlicher und energiepolitischer Rahmenbedingungen ändern kann.

9.3.1 Biomethanpotentiale in der EU

Die 27 Mitgliedsländer der Europäischen Union haben in der Richtlinie 2009/28/EC vereinbart, den Anteil erneuerbarer Energien an der erzeugten Gesamtenergie auf 20 %, im Stromsektor auf 21 % und im Verkehrssektor auf 10 % bis zum Jahr 2020 zu heben [TPVIII-11]. Um diese Anteile zu erreichen, hat sich jedes Land individuelle Ziele gesetzt [TPVIII-12]. Deutschland hat als einziges Land in der EU explizite Einspeiseziele für Biomethan in § 31 der Gasnetzzugangsverordnung festgelegt. Die Nettoimporte von Erdgas in der EU stiegen seit 1994 auf 270 Mtoe in 2009. Dadurch ergibt sich eine Nettoimportabhängigkeit bei Erdgas von 64,2 % [TPVIII-13-15]. Eine gesteigerte Biomethanproduktion ist aus



diesem Grund neben Umweltschutz-Gesichtspunkten auch politisch attraktiv, um die Importabhängigkeit zu reduzieren. Die größte Biomethaneinspeisekapazität ins Ergasnetz ist aktuell mit über 55.000 m³/h i.N. in Deutschland zu finden [TPVIII-16]. Seit 2006 ist in Deutschland ein anhaltend starker Zubau von Anlagen zu beobachten, was zum einen an dem bereits gut ausgebauten Gasnetz, zum anderen an den ehrgeizigen deutschen Biomethanzielen und der über das EEG gegebenen, indirekten Förderung liegt.

9.3.1.1 Potentialberechnung

Die Produktion und Einspeisung von Biomethan eröffnet zum einen energiepolitisch durch die Senkung der Importabhängigkeiten und CO₂-Emissionen, und zum anderen auch wirtschaftlich durch die Schaffung von Arbeitsplätzen und der Sicherung der eigenen Agrarwirtschaft viele Entwicklungschancen. Für die Berechnung des technischen Gesamtpotentials an Biomethan für die EU27 werden die folgenden Biomassequellen betrachtet: Energiepflanzen, landwirtschaftliche Nebenprodukte (Gülle, Stroh, holzähnliche Materialien), Abfälle, Holz und Nebenprodukte der Holzwirtschaft. Unter Berücksichtigung einer zeit- und rohstoffabhängigen Konversionsrate wird aus der verfügbaren Energiemenge die erzeugbare Menge Biomethan errechnet. Für verschiedene Musteranlagen und Jahre wird der Energiegehalt ermittelt, welcher nach der Bereitstellung der Rohstoffe an der Konversionsanlage und nach der Umwandlung im Biomethan enthalten ist. Grundsätzlich werden die Konversionsanlagen in zwei Typen unterschieden. Die erste Möglichkeit Biomethan herzustellen ist es, über thermochemische Vergasung ein Synthesegas (SNG) zu erhalten, welches anschließend methanisiert wird. Die zweite Möglichkeit ist eine biochemische Vergärung über das Zwischenprodukt Biogas mit anschließender Aufbereitung zu Biomethan. Für die Zeithorizonte 2012 und 2020 werden jeweils zwei Konzepte angewendet, die unterschiedliche Inputströme, Outputleistungen, Arten der Biogasaufbereitung und verschiedene Behandlungen der Gärreste beinhalten. Unter der Erwartung von Optimierungen der biochemischen Konzepte nimmt der Restenergiegehalt der Biomasse ab und die Wirkungsgrade über die Zeit zu [TPVIII-17]. Bei der Auswahl der zeitabhängigen Konversionsraten für die Berechnung des Biomethanpotentials werden jeweils beide Konzepte berücksichtigt, da eine komplette Umstellung einer bereits vorhandenen Anlage auf einen neuen Prozess ökonomisch nicht sinnvoll ist. Da eine Marktreife für thermochemische Vergasungsanlagen erst ab dem Jahr 2015 erwartet wird, werden die Rohstoffpotentiale aus Stroh, holzähnlichen Materialien, Holz und Nebenprodukten der Holzwirtschaft erst ab dem Jahr 2015 berücksichtigt. Um trotz mangelnder Daten für die Jahre 2012 und 2015 eine realistische Potentialabschätzung zu erhalten, werden für alle Rohstoffe die Potentiale für das Jahr 2010 errechnet, da für dieses Jahr eine ausreichende Datenbasis vorhanden ist. Unter der Annahme eines linearen Wachstums werden dann die Potentiale für die Jahre 2012 und 2015 errechnet. Zunächst werden die einzelnen Biomassequellen einzeln betrachtet. Anschließend wird das sich hieraus ergebende Gesamtpotential abgeleitet und mit Werten aus der der Literatur verglichen, um die berechneten Potentiale einordnen zu können.

Die Berechnung des Potentials aus Energiepflanzen basiert auf den Daten von [TPVIII-18, 19]. Die angegebenen Werte setzen sich zusammen aus der verfügbaren Fläche und dem Energiepflanzenmix je Mitgliedsland. Es wird dabei von einer jährlichen Steigerung der Hektarerträge ausgegangen, welche je nach Pflanzenart und Jahr zwischen 1 und 2,5 % liegt. Energiepflanzen werden mit höheren Wachstumsraten bedacht, da ihr Potential im Gegensatz zu traditionellen Pflanzenarten erst kürzlich genutzt wird und weitere Züchtungserfolge zu erwarten sind. Um die Energiemenge nach der Umwandlung der Energiepflanzen zu Biomethan zu berechnen, werden die Konversionsraten der biochemische Vergärung genutzt, da sich dieser Prozess besser für Energiepflanzen eignet, als die thermochemische Vergasung. Für Bulgarien, Zypern, Luxemburg, Malta und Rumänien sind keine konsistenten Daten vorhanden, weshalb für diese Länder ihr relativer Anteil am Getreideanbau in der EU verwendet wird, um ihr Potential für Energiepflanzen abzuschätzen [TPVIII-19]. Die aus Energiepflanzen generierbaren Mengen an Biomethan sind in Abbildung 9-2 für die einzelnen Länder aufgezeigt. Polen besitzt im Jahr 2012, als auch im Jahr 2020 das größte Potential zum Anbau von Energiepflanzen. Ein Viertel der gesamten Potentiale aus Energiepflanzen lässt sich in Polen, Spanien und Deutschland finden. Der Anteil der EU15-Staaten beträgt 56 % (2012) und 58 % (2020).



Abbildung 9-2: Biomethanpotential aus Energiepflanzen.

Für die Berechnung des Gülleaufkommens [TPVIII-20] werden die Quellen [TPVIII-21-23] herangezogen. [TPVIII-21] gibt nur eine Schätzung des gesamten Gülleaufkommens für die EU27 an. Daher werden für das Jahr 2012 die Daten aus [TPVIII-22] genutzt, da hier eine Aufschlüsselung des Gülleaufkommens nach den einzelnen Ländern vorgenommen wird. Für das Jahr 2020 existiert keine Aufschlüsselung nach Ländern, weshalb für dieses Jahr [TPVIII-21] genutzt wird. Da die Datenquelle auf Zahlen von 2003 beruht, wurde eine Anpassung vorgenommen, um die Abschätzung des Gülleaufkommens für das Jahr 2012 zu erhalten. Gülle wird hauptsächlich aus der Schweine- und Rinderzucht gewonnen. Deshalb wurden die Änderungsraten der Haltung für beide Zuchttiere ausgehend vom Basisjahr 2004 bis zum Jahr 2010 ermittelt und benutzt, um das aktuelle Gülleaufkommen von Rinder und Schweinen in Tonnen abzuschätzen. Unter der Annahme eines linearen Wachstums werden die Werte für das Jahr 2012 bestimmt. [TPVIII-21] gibt nur eine Schätzung für das Gülle-Gesamtaufkommen an, nicht jedoch eine Aufschlüsselung nach Mitgliedsland. Um diese zu erhalten, werden die aktuellen relativen Anteile der Länder an der Schweine- und Rinderzucht verwendet. Die größten Potentiale sind wie in Abbildung 9-3 gezeigt, in Deutschland, Frankreich, Spanien, Großbritannien und Polen zu erwarten.



Abbildung 9-3: Biomethanpotential aus Gülle.

Für Stroh ist eine Schätzung für das Biomassepotential für die EU27 für die Jahre 2004 und 2020 in [TPVIII-21] zu finden. Um das Potential für das Jahr 2012 zu erhalten, werden die Änderungsraten der Getreideerzeugung für jedes Land von 2004 bis 2010 genutzt. Für eine länderindividuelle Aufteilung wird als Schlüssel der relative Anteil eines Landes an der aktuellen Getreidegesamtmenge in der EU verwendet [TPVIII-19]. Das Biomethanpotential aus Stroh ist in der EU27 sehr ungleich verteilt (Vgl. Abbildung 9-4). Deutschland und Frankreich verfügen im Jahr 2015 und 2020 gemeinsam über fast 40% des Gesamtpotentials.



Abbildung 9-4: Biomethanpotential aus Stroh.

Holzähnliche Materialien umfassen hauptsächlich Gehölzschnitt von Weinanbau, Frucht-, Zitrus- und Olivenplantagen. Das Vorgehen zur Potentialberechnung folgt der Methodik zur Berechnung des Biomethanpotentials aus Stroh. Als Schlüssel zur Aufteilung des angegebenen Gesamtpotentials auf die einzelnen Länder wurde der relative Anteil der Länder an der Weinproduktion genutzt [TPVIII-24]. Das Biomethanpotential aus holzähnlichen Rohstoffen ist in der EU sehr ungleich verteilt. Über 80% des Gesamtpotentials konzentrieren sich über den gesamten Zeitraum auf Italien, Frankreich und Spanien, was auf die gute geographische Lage der Länder bezüglich des Plantagenanbaus zurückzuführen ist. Dementsprechend hoch ist auch der Anteil der EU15-Staaten mit 95%. Bei der Berechnung des Biomethanpotentials aus Holz spielt der in Europa vorhandene Wald die entscheidende Rolle. Die Waldfläche in Europa hat in den vergangenen 20 Jahren kontinuierlich zugenommen und kann teilweise zur Biomethanherstellung genutzt werden, ohne andere Nutzungsarten einzuschränken. Etwa 40% der EU sind bewaldet, wovon ca. ¾ bewirtschaftet werden können. Das Gesamtpotential der Biomasse aus Holz setzt sich aus zwei Quellen zusammen. Erstens der möglichen zusätzlichen Holzproduktion, deren Nutzung keine bisherigen Verwendungsarten einschränken würde. Zweitens aus Holzabfällen, deren Verfügbarkeit proportional zur Rundholzproduktion ist. Holzabfälle werden in primäre (z.B. Baumstümpfe, Holz aus Abhieb, Ausdünnung) und sekundäre Abfälle unterschieden. Sekundäre Holzabfälle fallen bei der Verarbeitung des Rundholzes an und werden meist benutzt, um Holzprodukte mit Ausnahme von Möbeln herzustellen (z.B. Kork, geflochtene Produkte, Papier, Musikinstrumente, Spielsachen und Werkzeuge). Das Ausmaß der Nutzung von Holz für energetische Zwecke ist schwer abschätzbar, da es von den Holzpreisen, Energiepreisen und den Preisen für Sägemehl, Zellstoff, Papier und CO₂-Zertifikaten abhängt. Für die Berechnung des Biomethanpotentials werden das zusätzlich erntefähige Holz zu 100 % und die primären und sekundären Holzabfälle zu je 30 % berücksichtigt. Da für das Jahr 2020 keine Schätzung verfügbar ist, wird die Veränderung der Waldfläche in der Vergangenheit analysiert, um einen Trend ableiten zu können. Die prognostizierte Veränderung wird für jedes Land einzeln ermittelt und setzt sich zu einem Drittel aus der Veränderungsrate 2000/2005 und zu zwei Drittel aus der Veränderungsrate 2005/2010 zusammen [TPVIII-25]. Insgesamt wird mit einer Steigerung der Waldfläche und somit auch des zur Verfügung stehenden Energiepotentials aus Holz in der EU27 von 1,6 % gerechnet. Für den Euroraum ist auf Grund der Steigerung des Energiepotentials und der Verbesserung der Konversionsrate mit einer Steigerung des Potentials aus Holz von 7,9% bis zum Jahr 2020 zu rechnen. Die Ergebnisse nach einzelnen Ländern zeigt Abbildung 9-5. Das Land mit dem größten Potential im Jahr 2015 ist Deutschland. Zusammen mit Italien, Schweden, Finnland und Frankreich stellt die Gruppe 65% des Gesamtpotentials dar, was sich auch im Jahr 2020 nicht ändern wird. Der Anteil der EU15-Staaten beträgt im Jahr 2015 und 2020 etwa 80 %.

Als Datengrundlage zur Berechnung des Potentials aus kompostierbaren Abfällen wird [TPVIII-26, 27] verwendet. Das Aufkommen der kompostierbaren Abfälle wird zum einen durch die Entwicklung der Kompostierungsrate, als auch durch die Entwicklung des Abfallaufkommens beeinflusst. Um das Potential für das Jahr 2020 abzuschätzen, wird bezüglich des erzeugten Abfalls pro Kopf der Trend der vergangenen 10 Jahre betrachtet. Um von den Vorhersagen pro Kopf auf das Gesamtaufkommen zu schließen, wird auf eine Bevölkerungsprojektion für das Jahr 2020 zurückgegriffen [TPVIII-28]. Da nur eine Bevölkerungsvorhersage für das Jahr 2035 gegeben ist, wird ein lineares Wachstum unterstellt um Bevölkerungszahlen für das Jahr 2020 zu erhalten. Um den zweiten Faktor, die Entwicklung der Kompostierungsrate, abzuschätzen, wird davon ausgegangen, dass die 5 stärksten Länder (Niederlande, Italien, Österreich, Spanien und Belgien) ihre Rate um 5% und die restlichen Mitgliedsstaaten ihre Kompostierungsrate um 10 % steigern. Italien und Deutschland besitzen das größte Potential. Die Spitzenstellung von Deutschland im Jahr 2020 liegt an der erwarteten Steigerung der Kompostierungsrate um 10 %, was auf Grund der hohen Einwohnerzahl zu einer ungleich höheren Gesamtmenge führt. Die durchschnittliche Kompostierungsrate in der EU27 liegt bei 12 %. Knapp die Hälfte der Mitgliedsstaaten kompostieren weniger als 10 % ihres Abfalls. Österreich hat mit 40 % die mit Abstand höchste Kompostierungsrate. Die schlechte Abfallinfrastruktur der neuen Mitgliedsstaaten zeigt sich auch an einem Potentialanteil von nur 5 %.



Abbildung 9-5: Biomethanpotential aus Holz.

Die vorausgegangenen Ausführungen werden nun als Gesamtergebnis betrachtet. Insgesamt wird mit einer Steigerung des Biomethanpotentials von 69,2 Mrd. m³ im Jahr 2012 auf 198,7 Mrd. m³ im Jahr 2020 gerechnet. Es ist zu beachten, dass diese Steigerung auch durch die zusätzlichen nutzbaren Rohstoffe verursacht wird, welche erst ab dem Jahr 2015 durch thermochemische Vergasung genutzt werden können. Durch Biomethan könnten im Jahr 2012 etwa 12 % des Gasverbrauches der EU substituiert werden. Bis zum Jahr 2030 erhöht sich der Anteil auf knapp 30 %. Der Anteil der Rohstoffe, welche durch bio-chemische Vergärung behandelt werden, liegt im Jahr 2015 bei 59 % und steigt bis zum Jahr 2020 auf 64 %. Das stärkste Wachstum über den gesamten Zeitraum verzeichnen Energiepflanzen. Kompostierbarer Abfall und Gülle folgen. Die relativen Anteile der Ressourcenklassen am Gesamtpotential werden in Abbildung 9-6 dargestellt.



Abbildung 9-6: Biomethanpotentiale nach Ressourcenklassen in der EU 27.

Die mögliche Nutzung der thermochemischen Vergasung ermöglicht es besonders Schweden, Slowenien, der Slowakei und Finnland, das Potential deutlich zu steigern. Die durch die neue Technologie zusätzlich nutzbaren Rohstoffmöglichkeiten machen in Dänemark, Polen und Irland hingegen nur einen geringen Unterschied (Vgl. Abbildung 9-7). Über den gesamten Zeitraum steigt das Potential in Griechenland, der Slowakei und Schweden am stärksten. Das geringste Wachstum wird für Irland und Luxembourg erwartet. Auf Länderebene hat aktuell Polen, gefolgt von Deutschland und Spanien das größte Biomethanpotential. Im Jahr 2020 wird Deutschland jedoch Polen an der Spitze ablösen und Frankreich und Italien ein ähnlich hohes Potential von knapp 20 Mrd. m³ wie Spanien erreichen. Die stärksten 6 Staaten repräsentieren aktuell 77 % (2020: 67 %) des Gesamtpotentials der EU.



Abbildung 9-7: Biomethanpotentiale nach Mitgliedsland in absteigender Reihenfolge.

9.3.1.2 Vergleich mit anderen Studien

Es existieren nur wenige Studien, die das Biomethanpotential der EU27 nach einzelnen Ländern und Biomassefraktionen aufgeschlüsselt untersuchen. Daher wird auch auf Studien zurückgegriffen, welche das Biomassepotential für die EU27 aggregiert untersuchen und das Potential nach Biomassefraktionen aufschlüsseln. Das Institut für Energetik und Umwelt gGmbH ermittelt für das Jahr 2010 und 2020 das Biomethanpotential für die EU27 und die Türkei [TPVIII-29]. In den Ergebnissen ist, anders als bei der eigenen Berechnung, das Potential aus Rohstoffen, welche für eine thermochemische Vergasung geeignet ist, bereits im Jahr 2005 enthalten. Daher wird für den Vergleich das entsprechende Potential aus den Ergebnissen der Studie herausgerechnet. Außerdem wird ein lineares Wachstum unterstellt, um aus dem Ergebnis für das Jahr 2010 und 2020 das Potential des Jahres 2012 abzuleiten. Die relativen Unterschiede zu den eigenen Berechnungen betragen 31 % (2012) und 26 % (2020). Eine Studie von McKinsey [TPVIII-30] gibt in der Untersuchung keine Quellen an und erläutert nur sehr allgemein die angewandte Methodik. Die angegebenen Werte beschreiben das Biomassepotential im Jahr 2020. Um das Potential für Biomethan vergleichen zu können, werden rohstoffabhängige Konversionsraten genutzt. Die Studie der European Environment Agency [TPVIII-31] untersucht das Biomassepotential der EU25 in den Jahren 2010 und 2020. Die Potentiale aus thermochemischer Konversion werden erst ab dem Jahr 2020 berücksichtigt. Bei der Untersuchung werden unter der Energie-



quelle kompostierbarer Abfall sowohl Holzreste, Abwässer und Gülle zusammengefasst. Da die Abfälle jedoch teilweise über thermo- oder biochemische Konversion verarbeitet werden und somit unterschiedliche Konversionsraten besitzen, wird deshalb der relative Anteil der Konversion via Biogas/Synthesegas errechnet, um eine durchschnittliche Konversionsrate zu erhalten. Biomass Energy Europe [TPVIII-32], ein von der Europäischen Kommission finanziertes Projekt, hat eine Bestandsaufnahme für Studien durchgeführt, welche auch die zuvor definierten Kriterien dieses Vergleiches erfüllen. Der Großteil der untersuchten Studien verfolgt einen ressourcenbasierten Ansatz. Die verschiedenen Ressourcen wurden zu drei Hauptklassen: Energiepflanzen, holzartige Biomasse sowie Essensreste und organischer Abfall zusammengefasst. Für einen Vergleich mit den eigenen Berechnungen werden für das Jahr 2010 die Rohstoffklassen Energiepflanzen und Essensreste und organischer Abfall mit dem für biochemische Vergärung genutzten Konversionsfaktor zu Biomethan umgewandelt. Für das Jahr 2020 werden alle Klassen berücksichtigt. Um die Potentiale für das Jahr 2012 zu erhalten, werden die sich ergebenden Biomethanpotentiale im Jahr 2010 mit den durchschnittlichen Wachstumsraten der jeweiligen Rohstoffklassen im Zeitraum 2010 bis 2012 multipliziert. In Tabelle 9-3 ist der Ergebniskorridor für die Biomethanpotentiale dargestellt. Die untersuchten Studien weisen teils große Abweichungen auf. Die eigenen Berechnungen stellen jedoch im Vergleich keine Ausreißer dar und können im Schnitt als leicht konservativ eingestuft werden (Tabelle 9-3).

[Mrd. m ³]	EEA Briefing 2007	B90	McKinsey	BEE untere Grenze	BEE obere Grenze	Eigene Berech- nung
2012	82,0	92,6	-	58,9	170,4	70,6
2020	129,0	249,9	197,6	69,3	442,5	198,7

 Tabelle 9-3:
 Vergleich der Biomethaneinspeisepotentiale.

Ergänzend zu der detaillierten Potentialbetrachtung- und Einordnung auf EU-Ebene werden im folgenden Kapitel die nationalen Biomethanpotentiale genauer analysiert.

9.3.2 Biomethanpotentiale in Deutschland

In Deutschland wird in §31 der Gasnetzzugangsverordnung das Ziel formuliert, bis 2020 sechs und bis 2030 zehn Mrd. m³ Erdgas p.a. durch Biomethan zu ersetzen [TPVIII-33]. Aktuell betragen der gesamte Erdgasverbrauch Deutschlands rund 90 Mrd. m³/a und die Biomethaneinspeisung näherungsweise 600 Mio. m³/a [TPVIII-34]. Um die Einspeiseziele zu erfüllen, ist daher eine erhebliche Steigerung der Einspeiseleistung erforderlich, wofür in großem Umfang Biomasse benötigt wird. Im Rahmen dieses Arbeitspakets soll ermittelt werden, welcher Anteil des technischen Biomassepotentials zur Erreichung der Einspeiseziele erforderlich ist und wie sich diese Nutzung mit anderen politisch geförderten Anwendungen der Biomassenutzung verträgt.

Als Eingangsstoffe zur Erzeugung biogener Gase stehen grundsätzlich Substrate aus der Landwirtschaft, der Forstwirtschaft, aus Industrie und Gewerbe sowie der kommunalen Abfallwirtschaft zur Verfügung [TPVIII-1]. Da Abfallfraktionen nur punktuell anfallen und das aus ihnen generierbare Biomethanpotential nur schwer einschätzbar ist, werden die hieraus resultierenden Mengenströme nicht in die Betrachtung miteinbezogen. Im Folgenden werden die Fraktionen der Biomasse ausgewählt, aus denen über 90 Prozent des Biomethanpotentials resultieren [TPVIII-35]. Das in Deutschland vorhandene Biomassepotential lässt sich in Reststoffe und Energiepflanzen einteilen. Zu den Reststoffen zählen Waldrest- und Schwachholz, Industrierest- und Altholz, Landschaftspflegematerial, kommunale Reststoffe, Stroh, Grünlandbiomasse und Exkremente. Das Potential wird durch speziell angebaute Energiepflanzen wie Mais, Getreide oder Raps ergänzt.

Zunächst werden Studien zur Ermittlung des Biomassepotentials in Deutschland vorgestellt, die anhand der Kriterien räumliche Abgrenzung, Untersuchungsumfang und Aktualität ausgewählt worden sind. Die diesen zugrundeliegenden Annahmen und Methodiken werden erläutert, die Ergebnisse einander gegenübergestellt und die wesentlichen Einflussfaktoren auf das Ergebnis identifiziert. Anschließend werden zwei Szenarien entworfen, um aufzuzeigen, wie viel Biomethan aus der vorhandenen Biomasse in Zukunft technisch bereitgestellt werden kann, unter Berücksichtigung von Verlusten bei der Konversion sowie konkurrie-



renden Nutzungsoptionen. Weiter wurde gezeigt, dass der heute noch wenig genutzte thermo-chemische Konversionsweg wesentlich zu einer Hebung der Potentiale und einer Reduktion der Flächennutzungskonkurrenz beitragen kann.

Schließlich werden die Erkenntnisse aus den hier gegenübergestellten Studien zusammengefasst und ein Ausblick bezüglich der Verwirklichung dieser Ziele gegeben. Die in Kapitel 9.3.2 beschriebenen Inhalte sind auch in Heffels et al. (2011) [TPVIII-36] zu finden.

9.3.2.1 Vorstellung ausgewählter Studien

In den letzten Jahren sind zahlreiche Studien zum aktuellen und zukünftig zu erwartenden Potential an Biomasse durchgeführt worden. Die einzelnen Studien unterscheiden sich in Methodik, Untersuchungsraum und den im Fokus stehenden Biomassefraktionen. Ausgewählt wurden Studien, deren Bilanzraum Deutschland umfasst, die möglichst aktuell sind und einen hohen Detaillierungsgrad (Potentiale nach einzelnen Biomassefraktionen aufgeschlüsselt) aufweisen. Im Folgenden soll eine Kurzübersicht über die genutzten Studien (Tabelle 9-4) sowie den jeweiligen zentralen zugrundeliegenden Annahmen (

Tabelle 9-5) gegeben werden.

Bei den in den Studien erstellten Szenarien lässt sich die grundsätzliche Vorgehensweise erkennen, dass in der Regel ein Szenario zur Abschätzung des Mindestpotentials gebildet wird, welches eine starke Berücksichtigung natur- und umweltschutzfachlicher Richtlinien aufweist. Diesem wird dann ein Szenario gegenübergestellt, welches die maximal möglichen Erträge unter einer Politik ermittelt, die auf eine Maximierung der Biomassepotentiale zielt. Ergänzend wird oft noch ein Szenario entwickelt, welches einen Mittelweg einschlägt und aufzeigt, wie sich die Potentiale bei einer lediglich teilweisen Berücksichtigung von natur- und umweltschutzrechtlichen Vorgaben entwickeln.



Kürzel/Quelle	Referenzstudie
Thrän et al. 2005	Nachhaltige Biomassenutzungsstrategien im europäischen Kontext, BMU
[TPVIII-37]	Verbundprojekt, 2005.
Fritsche et al. 2004 [TPVIII-38]	Stoffstromanalyse zur nachhaltigen energetischen Nutzung von Biomasse, BMU Verbundprojekt, 2004.
Nitsch et al. 2004	Ökologisch optimierter Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutsch-
[TPVIII-39]	land, BMU Verbundprojekt 2004.
EEA 2006	How much bioenergy can Europe produce without harming the environ-
[TPVIII-31]	ment?, European Energy Agency, 2006.
Ericsson et al. 2005 [TPVIII-40]	Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource focused approach, Lund University, 2005.
Aretz et al. 2007 [TPVIII-41]	Biomassepotentiale in Deutschland - Übersicht maßgeblicher Studiener- gebnisse und Gegenüberstellung der Methoden, Dendrom- Diskussionspapier, 2007.
Leible et al. 2003	Energie aus biogenen Rest- und Abfallstoffen, Institut für Technikfolgen-
[TPVIII-3]	abschätzung und Systemanalyse, 2003.
Knappe et al. 2007	Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimie-
[TPVIII-42]	rung der Verwertung organischer Abfälle, BMU Verbundprojekt, 2007.

Tabelle 9-4: Ausgewählte Potentialstudien.

Studie	Szenario	Methodik	Zentrale Annahmen
Thrän et al. 2005 [TPVIII-37]	Current Policy (CP)	Modellierung der Entwick- lung von Angebot und Nachfrage von Biomasse. Die angebotsseitige Po- tentialentwicklung wird mittels eines auf Zeitrei- hen basierenden Modells abgebildet und die Markt- nachfrage mittels des Modells EFISCEN.	Fortsetzung aktueller politischer Ziel- setzungen in der Agrarpolitik und bei der Förderung der erneuerbaren Energien. Brachflächen stehen voll- ständig dem Energiepflanzenanbau zur Verfügung. Abbau der Über- schussproduktion für Marktordnungs- produkte und Freisetzung der Flächen zum Energiepflanzenanbau. Umwid- mung von Flächen für Siedlung, Ver- kehr und Naturschutz nach derzeiti- gem Trend.



Studie	Szenario	Methodik	Zentrale Annahmen
	Environment Plus (E+)		Es erfolgt eine verstärkt umweltorien- tierte Landschaftsnutzung und eine umfassende Förderung der erneuer- baren Energien. Brachflächen stehen nur zu 70 % dem Energiepflanzenan- bau zur Verfügung. Abbau der Über- schussproduktion für Marktordnungs- produkte und Freisetzung der Flächen zum Energiepflanzenanbau. Zusätzli- che Umwidmung von bis zu 5 % der Ackerflächen zu Naturschutzzwecken. Ertragssteigerungen aus Grünlandflä- chen um 50 % reduziert im Vergleich zum CP Szenario.
Fritsche et al. 2004 [TPVIII-38]	Referenz	Berücksichtigung aller Biomasseressourcen. Modellierung der Entwick- lung des technischen Po- tentials unter Berücksich- tigung der Landnutzungs- konkurrenz für die Nah- rungs- und Futtermittel- produktion.	Die aktuellen politischen Zielsetzun- gen werden verfolgt. Aktuelle natur- und umweltschutzfachliche Anforde- rungen werden in 2020 zu 50 % und in 2030 vollständig berücksichtigt.
	Umwelt		Der energiepolitische Fokus liegt auf Effizienzsteigerungen und einem ver- stärkten Ausbau der erneuerbaren Energien. Aktuelle natur- und umwelt- schutzrechtliche Anforderungen wer- den bereits ab 2020 vollständig be- rücksichtigt.
	Biomasse		Aktuelle natur- und umweltschutz- rechtliche Anforderungen werden nur zu 50 % im Vergleich zu den beiden anderen Szenarien berücksichtigt.
Nitsch et al. 2004 [TPVIII-39]	Basis	Zur Ermittlung des Poten- tials unter verstärkter Be- rücksichtigung von Natur- schutzbelangen wird die Studie von Fritsche et al. 2004 als Grundlage ge- nutzt und um weitere An- nahmen ergänzt.	Es werden nur naturschutzfachliche Mindestanforderungen berücksichtigt. Diese umfassen Zuschläge zur Be- rücksichtigung von Raps- und Mais- stroh, die Berücksichtigung von zu- sätzlich erschließbarem Waldholz und eine weniger umfassende Berücksich- tigung von Ausgleichs- und Natur- schutzflächen. Außerdem wird der Umbruch von Grünland nicht ausge- schlossen.
	Naturschutz Plus		Hierzu zählen eine verstärkte Nutzung land- und forstwirtschaftlicher Flächen als Biotopverbund, eine Erhöhung des Grünlandanteils mit vermehrt extensi- ver Nutzung sowie die Berücksichti- gung von Zuschlägen aus der Offen- landnutzung.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Studie	Szenario	Methodik	Zentrale Annahmen
EEA 2006 [TPVIII-31]	Keine Unter- scheidung in Szenarien	Ermittlung des techni- schen Potentials unter umfangreicher Berück- sichtigung umweltschutz- fachlicher Kriterien, so dass keine verstärkte Umweltbelastung auftritt.	Es werden ein hoher Anteil an ökolo- gischer Landwirtschaft berücksichtigt, eine Stilllegung von 3 % bislang in- tensiv landwirtschaftlich bewirtschafte- ter Fläche, der Erhalt extensiv bewirt- schafteter Kulturen wie Grünland, die Nutzung von Energiepflanzen mit ge- ringen Umweltauswirkungen sowie eine nachhaltige orstwirtschaft.
Ericsson et al. 2005 [TPVIII-40]	High biomass harvest	Basierend auf der Agrar- fläche wird von den Hek- tarerträgen auf das Bio- massepotential geschlos- sen.	Angenommen wird eine hohe Ber- gung an Waldrestholz je Tonne Stammholz, eine Steigerung der jähr- lichen Kornerträge, eine starke Stei- gerung bei den Erträgen von Energie- pflanzen und eine Ausweitung des nutzbaren Landanteils für Energie- pflanzen.
	Low biomass harvest		Angenommen werden eine moderate Bergung an Waldrestholz je Tonne Stammholz, ebenfalls eine Steigerung der jährlichen Kornerträge, eine mo- derate Steigerung der Erträge bei Energiepflanzen und eine im Ver- gleich niedrigere Zunahme der Flä- chen zum Anbau von Energiepflan- zen.
Aretz et al. 2007 [TPVIII-41]	Keine Unter- scheidung in Szenarien	Literaturüberblick der bis zum Jahr 2003 durchge- führten Biomassepotenti- alstudien.	Darstellung von Ergebnissen und Me- thodik. Darauf basierend werden ei- gene Einschätzungen vorgenommen.
Leible et al. 2003 [TPVIII-3]	Keine Unter- scheidung in Szenarien	In der Studie werden Ab- schätzungen zum Auf- kommen und zur Zusam- mensetzung der für eine energetische Nutzung verfügbaren biogenen Reststoffe und Abfälle in Deutschland durchge- führt.	Ausgangsbasis bilden Werte aus der Literatur, die um eigene Konsistenz- prüfungen und Abschätzungen er- gänzt werden. Diese betreffen die ausgewählten Biomassereststofffrak- tionen: Getreidestroh, Gülle, Schwach- und Waldrestholz, Indust- rierest- und Altholz, Bio- und Grünab- fall, Schlachtnebenprodukte und Tiermehl, Restmüll und Klärschlamm.
Knappe et al. 2007 [TPVIII-42]	Keine Unter- scheidung in Szenarien	Für die Bereiche Land- wirtschaft, Forstwirtschaft und Abfallwirtschaft wer- den die Biomasseströme erfasst.	Für die relevanten zu optimierenden Biomasseströme werden Optimie- rungsmaßnahmen identifiziert und anhand verschiedener umweltbezo- gener Kriterien bewertet. Abschätzun- gen bezüglich aller Reststofffraktio- nen, um das technische Potential zu ermitteln.

9.3.2.2 Ergebnisse der Studien

Die Angaben der Studien zum technischen Biomassepotential in Deutschland zeigen ein sehr breites Spektrum. Dies ist auf die zahlreichen Annahmen und die Unterschiede in den methodischen Vorgehensweisen zurückzuführen. Im Folgenden wird ein Korridor aufgezeigt, innerhalb dessen die Ergebnisse und somit das verfügbare Biomassepotential liegen. Anschließend werden die wesentlichen Einflussfaktoren zur Bestimmung des technischen Potentials herausgestellt. Aufgrund der methodischen Vorgehensweise der Szenariobetrachtungen ist das real anzunehmende technische Potential innerhalb des Korridors zu finden, da jeweils minimale und maximale Potentiale bestimmt wurden.

Die meisten Studien verfolgen einen ressourcenorientierten Ansatz zur Bestimmung des angebotsseitigen Potentials, wobei zahlreiche unterschiedliche Methoden innerhalb der Studien angewandt werden. Hierzu zählt die Auswertung von Literatur, die Nutzung statistischer Daten und die Modellierung der Entwicklung von Nachfrage und Angebot. Ein noch detaillierterer Vergleich der Studien untereinander, um gezielt den Einfluss einzelner Annahmen auf das Ergebnis zu analysieren, stellte sich als nicht zielführend heraus. Eine grundsätzliche Herausforderung für alle Studien ist die unzureichende Verfügbarkeit verlässlicher Primärdaten. So wird die Nutzung biomassebasierter Brennstoffe von den nationalen Statistiken nicht in dem Maße erfasst, wie dies bei fossilen Brennstoffen der Fall ist [TPVIII-43]. Gekoppelt mit den unterschiedlichen Ansätzen in der Potentialermittlung, den Unterschieden in der verwendeten Methodik, zahlreichen Annahmen und zu berücksichtigenden Einschränkungen ergibt sich eine Ergebnisvielfalt, die nur eingeschränkte Schlussfolgerungen zulässt.

Die nachfolgenden Ergebnisse werden in PJ/a ausgewiesen. Dabei beziehen sich die Angaben für die vorwiegend in Biogasanlagen eingesetzten Substrate auf das hieraus produzierbare Biogas und für Eingangsstoffe, die vorwiegend der Vergasung zugeführt werden, auf den Heizwert H_i des Brennstoffs. Aufgrund des hohen Wassergehalts der in Biogasanlagen eingesetzten Substrate sind hierfür keine sinnvollen Angaben zum Heizwert anzugeben [TPVIII-35]. Die Ergebnisse werden getrennt nach Reststoffen und Energiepflanzen ausgewiesen.



In Abbildung 9-8 ist der Ergebniskorridor für die Potentiale der Reststofffraktionen dargestellt. Für jede Fraktion werden der Mittelwert (rot) und die Spannweite der Größen aus den Studien aufgezeigt. Bei der Bezeichnung der Reststofffraktion werden zwei Werte in Klammern angezeigt. Der erste bezieht sich auf die Anzahl eingehender Studien, der zweite auf die Anzahl eingehender Szenarien, die bei der Ermittlung des arithmetischen Mittelwertes Berücksichtigung finden. Bei der Bestimmung des Mittelwertes wird jede Studie gleich gewichtet, d.h.: Hat eine Studie beispielsweise zwei Szenarien, wird jedes Szenario nur zu 50 Prozent gewichtet.



Abbildung 9-8: Bandbreiten der Potentiale biogener Reststoffe und Energiepflanzen.

Aus Abbildung 9-8 geht hervor, dass ein wesentlicher Anteil des technischen Potentials der Reststoffe auf die ligninreichen Reststoffe zurückzuführen ist. Insbesondere Waldrest- und Schwachholz weisen ein hohes Potential auf. Der Wert schwankt jedoch bei den ausgewerteten Studien um den Faktor vier. Die ausgewiesenen Potentiale für Industrierest- und Altholz werden bereits vollständig genutzt, weswegen hiervon nur ein geringer Teil kurzfristig nutzbar sein dürfte [TPVIII-42]. Stroh und Exkremente weisen ebenfalls erhebliche Potentiale auf, die bislang nur in geringem Umfang genutzt werden. Aus Landschaftspflegematerial und Grünschnitt von Dauergrünland stehen nur geringe Potentiale zur Verfügung, deren Nutzung mit logistischen Schwierigkeiten verbunden ist und die daher bislang auch nur wenig zum Tragen kommen.

Die technischen Potentiale für Energiepflanzen sind stark von der zur Verfügung stehenden Anbaufläche sowie den Erträgen je Hektar abhängig. Im Zeitverlauf spielen weiterhin die politischen Vorgaben (insb. hinsichtlich Biokraftstoffe), der Anbau-Mix der Energiepflanzen sowie die Entwicklung der Ertragssteigerungen eine wesentliche Rolle. Um das energetische Potential aus Energiepflanzen zu berechnen, muss zunächst das verfügbare Flächenpotential ermittelt werden. Angaben für die verfügbare Fläche in 2030 zeigen aufgrund der eingehenden Studien keinen weiteren Anstieg gegenüber den Flächen in 2020. Tendenziell ist aber von einer in 2030 gegenüber 2020 größeren verfügbaren Fläche auszugehen, so dass langfristig mit drei bis vier Millionen Hektar Agrarfläche zum Anbau von Energiepflanzen gerechnet werden kann. Die Flächen werden frei, da bis 2030 von einer abnehmenden Bevölkerungszahl sowie Ertragssteigerungen bei der Lebensmittelproduktion ausgegangen wird und daher Ackerflächen für die Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln nicht mehr benötigt werden. Durch Reformen auf den Agrarmärkten könnten aufgrund steigender Importe ebenfalls zusätzliche Flächen verfügbar werden. Bei Energiepflanzen besteht ein großes Potential an Ertragssteigerungen, die einerseits durch Züchtungserfolge und andererseits durch den Einsatz neuer, ertragreicher Kulturen oder die Entwicklung innovativer Anbausysteme erzielt werden können. Eine weitere Möglichkeit, den Hektarertrag zu erhöhen, kann durch den Anbau von Zweikultursystemen erzielt werden. Die aus den verfügbaren Flächen ableitbaren Potentiale werden in der nachfolgenden Szenarioanalyse verdeutlicht.

Als wesentliche Einflussfaktoren konnten in den Studien die Randbedingungen hinsichtlich politischer Vorgaben, Intensität der angenommenen Land- und Forstwirtschaft, Anteil der energetischen Holznutzung, angesetzter Naturschutzrestriktionen sowie methodischer Unterschiede (Interpolation statistischer Daten, Modellierung der angebots- und nachfrageseitigen Entwicklung) identifiziert werden. Aufgrund der großen Unterschiede in den diskutierten Studien sind für die Zukunft weitere Potentialstudien empfehlenswert. Hierbei sollten die bereits vorhandenen



Ansätze zu einer Methodenharmonisierung, die einerseits auf europäischer Ebene von der europäischen Kommission gefördert durch das Biomass Energy Europe (BEE) Projekt und andererseits auf nationaler Ebene im Förderprogramm zur energetischen Biomassenutzung bereits bestehen, Berücksichtigung finden [TPVIII-44, 45].

9.3.2.3 Szenarienbildung und Vergleich

Die den Potentialstudien entnommenen Erkenntnisse hinsichtlich der in Deutschland vorhandenen Biomasse werden in diesem Kapitel mit den von der Bundesregierung vorgegebenen Zielen der Biomethaneinspeisung verglichen. Dazu werden zwei Szenarien gebildet: In einem ersten Szenario (Szenario Extrem) wird eine Obergrenze der aus der in Deutschland vorhandenen Biomasse erzeugbaren Menge an Biomethan bestimmt. Demgegenüber wird ein zweites Szenario (Szenario Moderat) gebildet, welches eine nur teilweise Verfügbarkeit der Biomasse zur Biomethanerzeugung unterstellt.

Biomethan ist die Bezeichnung für ein Gas, das aus biogenen Quellen stammt und in Zusammensetzung und Qualität mit Erdgas vergleichbar ist. Biomethan kann über bio-chemische (anaerobe Vergärung) und über thermo-chemische (Vergasung) Konversion erzeugt werden. Für die anaerobe Vergärung eignen sich insbesondere die ligninarmen Eingangsstoffe, während für die Vergasung auch die ligninreichen Eingangsstoffe geeignet sind [TPVIII-10]. In beiden Varianten sind für die Verfahrensschritte der Aufbereitung Verluste zu berücksichtigen. Bei der anaeroben Vergärung wird Biomasse mithilfe von Mikroorganismen umgewandelt. Es entsteht ein Gas, das etwa zwei Drittel Methan enthält. Um das entstehende Gas zu einem Austauschgas mit Erdgasqualität aufzubereiten, muss das im Biogas vorhandene Kohlendioxid abgetrennt werden. Bei der hierbei erforderlichen CO2-Abscheidung gehen bei den üblichen Verfahren in der Regel etwa 5 Prozent des Methangehalts nicht in das Produktgas über. Daher muss das resultierende Potential um 5 Prozent reduziert werden [TPVIII-35]. In den folgenden Berechnungen wird davon ausgegangen, dass 95 Prozent der im Rohbiogas enthaltenen Energie im Biomethan enthalten sind.

Bei der Vergasung wird durch thermo-chemische Umwandlung ein Brennstoff mit einem Vergasungsmedium wie Luft oder Wasserdampf partiell oxidiert. Bei der erforderlichen nachfolgenden Methanisierung und Gasreinigung wird ein Erdgas-Substitut erzeugt [TPVIII-46]. Bei Vergasungsverfahren, die dem Stand der Technik entsprechen, können etwa 70 Prozent des Heizwertes der Eingangsstoffe in das Produktgas überführt werden [TPVIII-47].

9.3.2.4 Methodik und Annahmen der Szenariengestaltung

Bei der Berechnung der in beiden Szenarien generierbaren Menge an Biomethan wird die gleiche Methodik angewandt, die im Folgenden erläutert wird. Anschließend werden die unterschiedlichen Annahmen, die zu den Abweichungen in den Ergebnissen führen, dargestellt.

Das über die thermo-chemische Konversion aus Reststoffen generierbare Biomethanpotential wird mit dem angenommenen Wirkungsgrad von 70 Prozent aus den Fraktionen Waldrest- und Schwachholz, Industrierest- und Altholz, Stroh und Landschaftspflegematerial bestimmt. Das über die bio-chemische Konversion aus Reststoffen generierbare Biomethanpotential wird aus den Fraktionen Exkrementen und Grünschnitt berechnet. Für die Potentiale der Reststofffraktionen wird von den in Kapitel 9.3 bestimmten Mittelwerten der Studienauswertung ausgegangen. Das aus den freiwerdenden Flächen für Nawaro generierbare Potential an Biomethan wird über einen Anbaumix für Energiepflanzen, die der bio-chemischen Konversion zugeführt werden, berechnet. Dabei wird bei der für Nawaro insgesamt zur Verfügung stehenden Fläche, wie bei den Reststofffraktionen, von den Mittelwerten der in Kapitel 9.3 bestimmten Studienauswertung ausgegangen. Hinsichtlich der zu erwartenden Ertragssteigerungen im Energiepflanzenanbau wird in beiden Szenarien ein Zuwachs von 2 Prozent p.a. angenommen [TPVIII-1, 37].

In Szenario Extrem wird eine Obergrenze der aus den betrachteten Reststofffraktionen und Energiepflanzen generierbaren Biomethanmenge bestimmt. Daher wird angenommen, dass alle Reststofffraktionen in vollem Umfang (unabhängig von ihrer derzeitigen Nutzung) diesem Verwertungsweg zur Verfügung gestellt werden können. Zusätzlich wird angenommen, dass auf allen für den Anbau von Nawaro zur Verfügung stehenden Flächen Energiepflanzen mit dem Ziel, Biomethan zu erzeugen, angebaut werden können. Beim Anbaumix wird davon ausgegangen, dass diese Flächen vollständig mit der Energiepflanze Mais bestellt werden können, wobei für Mais für das Jahr 2010 ein Ertrag von 180 GJ/Ha angenommen wird [TPVIII-48]. Diese Annahmen sind in der Praxis nicht umsetzbar, da erstens eine gewisse Diversität bei Nawaro gewährleistet werden soll und zweitens die derzeitigen Nutzungswege der Reststofffraktionen nicht vollständig verdrängt werden können. Dennoch stellt es eine im Rahmen dieser Potentialeinschätzung zulässige Vereinfachung dar, um die Obergrenze des Biomethanpotentials zu bestimmen.

Im Szenario Moderat soll die im Szenario Extrem ermittelte Obergrenze durch Restriktionen reduziert werden und so ein realistischeres Abbild der zukünftig zu erwartenden Nutzung von Reststoffen und Energiepflanzen zur Biomethanerzeugung vermitteln. Daher wird nur eine anteilige Nutzung von Reststoffen und Energiepflanzen unterstellt. Bei den Reststoffen wird eine mögliche Nutzung von einem Drittel aller Fraktionen angenommen, um über die technischen Restriktionen hinaus logistische und wirtschaftliche Einschränkungen zu berücksichtigen. Zur Bestimmung des Anteils der zur Verfügung stehenden Fläche für Pflanzen der Biomethanerzeugung soll zunächst einmal die derzeitige Flächenbelegung für Energiepflanzen kurz analysiert werden. Aktuell werden auf 2,2 Mha Nawaro angebaut. Davon werden 1,2 Mha für die Bioethanol und Biodiesel Produktion genutzt. Weitere 317 kHa werden für stoffliche Zwecke genutzt. Auf den verbleibenden 650 kHa werden Pflanzen für die Biogasproduktion angebaut [TPVIII-49]. Dies entspricht rund einem Drittel der Anbaufläche und soll in diesem Szenario den Referenzwert an Ackerfläche, der für einen Anbau von Energiepflanzen zur Erzeugung von Biomethan genutzt werden kann, dienen. Bei den auf den Flächen angebauten Energiepflanzen soll in diesem Szenario nicht von einem ausschließlichen Maisanbau ausgegangen werden. Vielmehr soll eine Mischung aus gängigen Nawaro, die in Biogasanlagen zum Einsatz kommen (Maissilage, Getreidekörner, Grassilage, Getreide GPS, Grünroggensilage) angenommen werden [TPVIII-48]. Aus diesen Substraten, ihrer Anbauhäufigkeit und ihren spezifischen Hektarerträgen berechnet sich für das Jahr 2010 ein zu erwartender Energieertrag von 144 GJ/Ha.



9.3.2.5 Ergebnisse und Diskussion

Die in den entworfenen Szenarien generierten jährlichen Mengen an Biomethan sind in Abbildung 9-9 dargestellt. Die Ziele der Biomethaneinspeisestrategie der Bundesregierung beziehen sich auf den Ersatz von 6 bzw. 10 Mrd. m³ Erdgas durch Biomethan. Angenommen wird ein durchschnittlicher Heizwert H_i von 10 kWh/m³. Die Zielvorgabe der Bundesregierung wird durch die schwarze horizontale Linie in Abbildung 3 dargestellt.



Abbildung 9-9: Biomethanpotential und Einspeiseziele der Bundesregierung.

In Abbildung 9-9 ist klar erkennbar, dass im Szenario Extrem das Biomethanpotential die von der Bundesregierung geforderte Einspeisemenge um ein Vielfaches übertrifft. Im Jahr 2020 stehen mit über 30 Mrd. m³/a mehr als fünfmal und im Jahr 2030 mit über 35 Mrd. m³/a noch mehr als dreimal so viel Biomethan wie gefordert zur Verfügung. Bereits das Biomethanpotential, das aus Reststoffen zur Verfügung steht, kann die anvisierte Nachfrage decken. Berücksichtigt man die Restrik-



tionen, die für das Szenario Moderat gelten, ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Nun kann das Einspeiseziel nicht mehr allein über die Reststofffraktionen erfüllt werden. Vielmehr müssen nun auch Energiepflanzen für diesen Nutzungsweg bereitgestellt werden. Im Jahr 2020 übertrifft das Biomethanpotential mit 8,5 Mrd. m³/a noch das geforderte Ziel von 6 Mrd. m³/a, in 2030 liegen das Potential mit 9,4 Mrd. m³/a und das Ziel mit 10 Mrd. m³/a in etwa gleichauf. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass es also zur Deckung der Einspeiseziele der Bundesregierung einer Nutzung von einem Drittel aller Reststofffraktionen und einem Drittel der Flächenpotentiale bedarf.

Wie bereits erwähnt, kann ein großer Teil des Biomassepotentials nur über den thermo-chemischen Konversionsweg zu Biomethan aufbereitet werden. Um die Bedeutung der Vergasung zur Erfüllung der Ziele bei der Biomethangestehung aufzuzeigen, wird im Folgenden der Vergleich zwischen Zielen und Potential bei einer reinen bio-chemischen Umwandlung untersucht. Dieser Vergleich ist relevant, da die Vergasung in Deutschland aktuell noch ein Nischendasein fristet und die spezifischen Gestehungskosten noch nicht durch das EEG gedeckt werden können [TPVIII-50]. Zu einer Mobilisierung der holzartigen Potentiale wäre also eine verstärkte Förderung nötig. In Abbildung 9-10 ist dargestellt, welche Mengen an Biomethan rein über die bio-chemische Konversion erzeugt werden können. Ausgangsbasis der Berechnungen bildet das Szenario Moderat. Das Biomethanpotential aus Energiepflanzen bleibt konstant, da der gleiche Flächenanteil und der gleiche Anbaumix angenommen werden. Bei den Reststoffen finden die Fraktionen, die sich nur über den thermo-chemischen Konversionsweg nutzen lassen, keine Berücksichtigung zur Biomethanpotentialbestimmung.

In Abbildung 9-10 ist erkennbar, dass sich gegenüber Szenario Moderat das Biomethanpotential aus Reststoffen deutlich reduziert. Ohne die Nutzung des thermochemischen Konversionsweges können nur etwa 0,8 Mrd. m³/a Biomethan aus Reststoffen bereitgestellt werden. Im Jahr 2020 ergibt sich eine Lücke zwischen Biomassepotential und Ziel von knapp einer Mrd. m³/a und diese erhöht sich bis zum Jahr 2030 auf knapp vier Mrd. m³/a.



Abbildung 9-10: Biomethanpotential ohne Nutzung des thermo-chemischen Konversionswegs.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, dass diese nicht als Prognosen zu verstehen sind, sondern als mögliche Entwicklungen unter den getroffenen Annahmen. Durch die methodische Vorgehensweise, dass als Ausgangspunkt zur Berechnung des Biomethanpotentials die Mittelwerte der untersuchten Studien herangezogen werden, soll aber der Fehler minimiert werden. Dennoch ist es möglich, dass aus Waldrestholz oder freiwerdenden Flächen ein wesentlich höheres Biomethanpotential resultiert, wie dies in einzelnen Studien als Maximalwert auch ausgewiesen wird. Weiter ist die Unterstellung des zukünftigen Anbau-Mix mit zahlreichen Unsicherheiten behaftet und die ermittelten Werte sind lediglich als Richtwerte zu verstehen. Dazu kommt auch die Tatsache, dass bestehende Umwandlungsanlagen in dieser Potentialbetrachtung keinerlei Berücksichtigung finden.

Es ist eine Diskussion erforderlich, wie die zur Verfügung stehenden Flächen und Reststoffpotentiale energetisch genutzt werden sollen. Insbesondere die für Biodiesel und Bioethanol benötigten Flächen stellen eine starke energetische Konkurrenz zur Biomethannutzung dar. Dabei sollte auch die energetische Vorteilhaftigkeit, aufgrund höherer spezifischer Flächenerträge, etwa von CNG aus Biomethan gegenüber Biodiesel oder Bioethanol Berücksichtigung finden. Hinsichtlich der Möglichkeit einer europaweiten Biomethanproduktion und -einspeisung bieten sich ebenfalls weitergehende Analysen an. Für Energiepflanzen ergeben sich unterschiedliche Formen der Nutzungskonkurrenz. Ein Eingangsstoff kann drei Arten von Konkurrenz begegnen. Er kann einer stofflichen, einer energetischen und einer Konkurrenz mit der Nahrungs- bzw. der Futtermittelindustrie gegenüberstehen. Neben dieser Nutzungskonkurrenz ergibt sich für Energiepflanzen noch eine Konkurrenz bei der Erzeugung über das knappe Flächenangebot. Dieses kann im Inland oder im Ausland bereitgestellt werden. Beispielsweise kann der Rohstoff Weizen als Nahrungsmittel eingesetzt werden, energetisch als Ethanol oder stofflich zur Stärkeherstellung und in der chemischen Industrie eingesetzt werden. Ähnliche Nutzungsmöglichkeiten ergeben sich auch für Mais, Gerste und Raps. Neben Flächennutzungskonkurrenzen kann es jedoch auch bei Reststoffen zu einer Nutzungskonkurrenz kommen. Thrän (2007) [TPVIII-35] formuliert in einer Studie zu Biomassekonkurrenzen ein Szenario, wonach es im Jahr 2020 zu einer Versorgungslücke beim Holz kommt, die entweder über eine Ausweitung der Produktion durch den Anbau schnellwachsender Baumarten, Holzimporte oder Substitution durch Stroh und andere Brennstoffe gelöst werden kann. Neben der energetischen Verwendung spielt auch die stoffliche Nutzung eine, wenn auch kleine, Rolle. Hier werden insbesondere Ölfrüchte, Getreide und Hackfrüchte eingesetzt. Die gesamte Fläche für den stofflichen Nawaro Einsatz beschränkte sich 2007 auf 0,2 Mio ha, und nach Thrän wird auch für 2020 nur eine Steigerung auf 0,26 Mio ha erwartet.

9.3.3 Abschätzung lokaler Biomassepotentiale

Die Abschätzung des verfügbaren Einsatzstoffgemisches und des Einzugsgebietes für die Biomasse für einen Pilotstandort mit thermischer Biomassevergasung in



Karlsruhe und Obrigheim führt zum Ergebnis, dass für die lignocellulosehaltigen Biomassen Stroh und Gras im betrachteten Umkreis von 20 km ein ausreichendes Potential für eine Vergaseranlage mit 50 MW Brennstoffleistung verfügbar ist. Die Biomasse Altholz wäre zwar ebenfalls ausreichend verfügbar, hier sind die Potentiale jedoch bereits im Markt untergebracht und wäre somit nur im Wettbewerb und daher zu hohen Preisen beziehbar.

9.3.3.1 Potential von Stroh und Gras

Die Potentiale von Stroh und Gras von überschüssigem Grünland wurden in Umkreisen von 10, 20, 30 und 50 km für die EnBW Standorte Karlsruhe und Obrigheim untersucht. Für die Untersuchung wurde das EIFER-Institut beauftragt, der Ergebnisbericht der Untersuchung ist diesem Bericht als Anlage beigefügt (Anhang 1). Außerdem wurde der Lieferungsumkreis ermittelt, der zur Deckung des voraussichtlichen Biomassebedarfes von einem möglichen Anlagenstandort benötigt würde. Zusätzlich wurden auch die Transportkosten der erschließbaren Biomassepotentiale berechnet.

Als Datengrundlage dienten die statistischen Angaben zu Getreide- und Grünlandflächen sowie zum Viehbesatz auf Gemeindeebene. Das Aufkommen von Stroh wurde auf Basis der Getreideflächen auf Gemeindeebene 2007, den durchschnittlichen kreisspezifischen Hektarerträgen aus den Jahren 2003-2007 sowie aus dem Stroh-Korn-Verhältnis ermittelt. Unter der Berücksichtigung des Humusbedarfes des Bodens wurde der nutzbare Anteil des Strohaufkommens von 50 % als Strohpotential definiert. Das Grasaufkommen von überschüssigem Grünland wurde auf Grundlage der Grünlandflächen und der Viehanzahl auf der Gemeindeebene sowie dem Viehbesatz für intensive Viehhaltung ermittelt.

Im Ergebnis kann die zunächst für eine großtechnische Verwertungsanlage angenommene Biomassemenge von ca. 120.000 t/a aus einem Umkreis von 20 km um die beiden betrachteten Standorte geliefert werden, wenn Potentiale von Stroh und Gras aufsummiert betrachtet werden. Zur Herleitung der Mengen wird auf die Studie im Anhang verwiesen.

9.3.3.2 Altholzpotential

Auf dem Altholzmarkt konkurrieren vor allem Unternehmen, welche das Altholz für die stoffliche Verwertung gewinnen wollen, mit Unternehmen aus dem Bereich der energetischen Verwertung.

Nach der Altholzverordnung (Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, § 2, Begriffsbestimmung) lässt sich das nachgefragte Altholz in vier Kategorien einteilen:

- Kategorie A I: Naturbelassenes oder lediglich mechanisch bearbeitetes Altholz.
- Kategorie A II: Verleimtes, gestrichenes, lackiertes oder anderweitig behandeltes Altholz ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung und ohne Holzschutzmittel.
- Kategorie A III: Altholz mit halogenorganischen Verbindungen in der Beschichtung aber ohne Holzschutzmittel.
- Kategorie A IV: Altholz, das mit Holzschutzmittel behandelt wurde (z. B.: Eisenbahnschwellen, Leitungsmasten, Hopfenstangen).

Für die weitere Verarbeitung von Altholz ist die Kategorie A I am unproblematischsten, die Kategorien II - IV sind hingegen mit teilweise hohen Anforderungen an den Immissionsschutz belegt. Laut dem Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung (BVSE) fallen jährlich 8 Mio. t Altholz (alle Altholzkategorien) in Deutschland an [TPVIII-51]. Diese Größe ergibt sich aus dem geschätzten, konjunkturbereinigten Pro-Kopf Altholzaufkommen von 100 kg/(Bürger*a). Da nicht alle Altholzmengen in Statistiken erfasst werden, lässt sich das tatsächliche Altholzvorkommen nicht genau bestimmen. In Baden-Württemberg fallen jährlich etwa 1,08 Mio. t Altholz an. Nach Unterlagen der EnBW Biomasse GmbH gibt es in Baden-Württemberg bereits eine Nachfrage von 1,188 Millionen t/a. Das bedeutet, dass das technisch vorhandene Potential bereits ausgeschöpft ist. Ein Bezug von Altholz ist daher schwierig und voraussichtlich nur auf der Basis von deutlich über Marktpreisen liegenden Vergütungen möglich. In erster Näherung wird davon ausgegangen, dass im Umkreis von 10 km um Karlsruhe lediglich der Stadtkreis Karlsruhe enthalten ist. Daraus ergibt sich ein theoretisches Altholzpotential von 30.000 t/a. Wird der Bereich auf 30 km erweitert, sind die Landkreise Karlsruhe, Enzkreis, Rastatt und Calw, sowie die Stadtkreise Karlsruhe, Pforzheim und Baden-Baden komplett oder zumindest teilweise enthalten. Dies würde zu einem Altholzaufkommen von 106.000 t/a führen. Da Holz eine hohe Schüttdichte hat, sind die Transportkosten geringer als beispielsweise von Stroh, daher ist eine Transportentfernung von 50 km möglich, ohne zu hohe Kosten zu generieren. Im Umkreis von 50 km um Karlsruhe liegen zusätzlich zu den vorherigen Kreisen die Landkreise Rhein-Neckar-Kreis, Heilbronn, Ludwigsburg und Böblingen und Teile des Stadtkreises Heidelberg. Das potentielle Altholzvorkommen liegt bei rund 215.000 t/a.

Zum Potential um Obrigheim: Im Umkreis auf 30 km fallen jährlich 88.000 t an. Im Umkreis von 50 km um Obrigheim wird ein theoretisches Potential von 220.000 t/a erreicht. Abschließend lässt sich erkennen, dass sowohl im Umkreis von Karlsruhe, wie auch um Obrigheim theoretisch genügend Altholz vorhanden wäre, um einen AER Vergaser mit einer Leistung von 50 MW und einem Brennstoffverbrauch von ca. 88.000 t/a zu betreiben. Es muss allerdings beachtet werden, dass diese Masse nur erreicht werden kann, wenn andere Teilnehmer vom Markt verdrängt werden würden, z. B. durch Zahlung eines höheren Preises. Nach Angaben der EnBW Biomasse GmbH könnte dadurch der Preis für Altholz der Klasse A I auf ungefähr 100 €/t ansteigen (Stand 2011).

9.4 Ökonomische und ökologische Bewertung der Teilprozesse und des Gesamtkonzeptes

Das zweite Arbeitspaket der Systemanalyse beschäftigte sich mit der ökologischen und ökonomischen Analyse der Teilprozesse und des Gesamtsystems. Die Bewertung der Vergasungsvarianten wird hierbei ausführlich dargestellt. Die Bewertung der entworfenen und simulierten Varianten wird dabei nach dem jeweiligen Zielprodukt differenziert. Bei der Druckfermentation handelt es sich um ein Verfahren, das sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium befindet. Erste Daten aus den Laborversuchen und Simulationen konnten daher erst spät im Laufe der Bearbeitungszeit bereitgestellt werden. Trotzdem wurde in TP VIII eine erste Bewertung durchgeführt. Teile der nachfolgend dargestellten Inhalte zur AER-Vergasung sind bereits Bestandteil einer Veröffentlichung von Heffels et al. (2014) [TPVIII-52].

9.4.1 AER-Vergasung

Der Energieträger Biomasse ist eine vielseitig einsetzbare Ressource, der eine wichtige Rolle in einem zukünftigen, nachhaltig geprägten Energiesystem einnehmen könnte. Insbesondere die Möglichkeit, Biomasse in verschiedene Sekundärenergieträger umzuwandeln, erlaubt es dem Energieträger, eine bedeutende Energiequelle mit Anwendungsgebiet in verschiedenen Sektoren und Formen (Elektrizität, Wärme, Transport) zu werden [TPVIII-53]. Daneben bietet Biomasse die Möglichkeit der chemischen Energiespeicherung, wodurch sie sich von anderen erneuerbaren Energien unterscheidet. Aktuell wird die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien durch einen festen Einspeisetarif gefördert; Änderungen am EEG haben zuletzt Flexibilitäts- und Managementprämien enthalten, so dass die marktorientierte Erzeugung an Attraktivität gewonnen hat, wie in den Studien [TPVIII-52] und [TPVIII-54] untersucht.

Aktuell wird die Mehrheit der Endenergie aus Biomasse in Deutschland als feste Biomasse (58 %), biogener Kraftstoff (16 %), Biogas (16 %) sowie als biogener Reststoff (10 %) bereitgestellt[TPVIII-55]. Stand der Technik ist die Erzeugung von Biogas mittels Fermentation aus einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate. Biogas kann zum einen genutzt werden, um vor-Ort Strom und Wärme in einem BHKW zu erzeugen oder es kann zum anderen zu Biomethan, beziehungsweise Substitute Natural Gas (SNG) veredelt und anschließend ins Erdgasnetz eingespeist werden [TPVIII-56]. Da es nur ein begrenztes Potential für Energiepflanzen und biogene Reststoffe gibt, wurde in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit besonders auf lignozellulosereiche Biomasseressourcen wie Holz oder Stroh gerichtet. Diese Ressourcen bieten ein erhebliches Potential und können mittels verschiedener Prozesse, u.a. Vergasung in vielseitig einsetzbare Energieträger umgewandelt werden [TPVIII-36, 57]. Die Vergasung von Biomasse verspricht die Steigerung der Effizienz und eine Reduzierung der spezifischen Investitionen [TPVIII-58]. Diese sogenannten Biomasseanwendungen der zweiten Generation, die flüssige oder gasförmige Energieträger bereitstellen, haben den Vorteil gegenüber den Verfahren der ersten Generation, dass sie vielseitig einsetzbare Energieträger liefern und in keiner Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen. Eine dieser vielversprechenden Technologien ist die AER-Vergasung. Um neuartige, erneuerbare Technologien fundiert zu beurteilen, müssen ihre ökologischen und ökonomischen Implikationen im Detail untersucht werden um festzustellen, welche Vorteile aber auch Nachteile diese in Bezug auf konventionelle Technologien bieten. Steubing et al. [TPVIII-59] haben eine Ökobilanz der Umwandlung von Holz in SNG über den Weg der Vergasung und anschließender katalytischer Methanisierung durchgeführt. Mit einem Vergleich des SNG Systems gegenüber den fossilen und konventionellen Systemen konnten die Auswirkungen auf die Umwelt abgeschätzt werden. Es wurde gezeigt dass die Biomasse-Vergasung Vorteile bietet in Hinblick auf das Treibhausgaspotential, während diese Wirkungen teilweise kompensiert werden von anderen Umweltauswirkungen, insbesondere der Versauerung. Daraus wird die Schlussfolgerung gezogen, dass SNG vorzugsweise im Verkehrssektor einzusetzen sei, da effizientere Verfahren zur Strom- und Wärmebereitstellung aus Holz und Stroh existierten. Hennig und Gawor [TPVIII-60] haben den Einsatz von flüssiger, fester und gasförmiger Biomasse zur Stromerzeugung in Deutschland sowie die ökonomischen und ökologischen Auswirkungen untersucht. Ihre Resultate zeigen, dass feste und gasförmige Biomasse die günstigsten Umweltauswirkungen und Stromgestehungskosten aufweisen. Tremel et al. [TPVIII-61] analysierten die Wirtschaftlichkeit von Wirbelschicht- und Flugstromvergasern in verschiedenen Größen mittels Prozesssimulation. Sie schlussfolgern, dass beide Verfahren geeignet und ökonomisch konkurrenzfähig im kleineren Maßstab sind. Ein Überblick über den Stand der Technik und neuere Entwicklungen der Biomassevergasung wird in [TPVIII-62] gegeben. Die einzige bekannte Studie, die sich direkt mit der AER-Vergasung beschäftigt, ist die von Brellochs et al. [TPVIII-63], die die Wirtschaftlichkeit der AER-Vergasung unter dem deutschen Regelwerk untersucht. Die Resultate zeigen, dass es aktuell schwierig ist, eine AER-Vergasung wirtschaftlich zu betreiben, wenn das Zielprodukt Elektrizität sein soll. Jedoch untersuchen sie in ihrer Studie weder die Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten des wasserstoffreichen Produktgases der AER-Vergasung, welches in vielen Sektoren Anwendung finden kann, noch werden die Umweltauswirkungen untersucht.

9.4.1.1 Ausgewählte Anlagenkonzepte

Das Produktgas der AER-Vergasung kann je nach Konfiguration des Verfahrenskonzeptes genutzt werden um entweder Strom und Wärme (Kette 1), SNG und Wärme (Kette 2), Wasserstoff, Strom und Wärme (Kette 3) oder Wasserstoff, SNG und Wärme (Kette 4) bereitzustellen. Bei Kette 1 wird ein BHKW eingesetzt um vor-Ort Strom und Wärme aus dem wasserstoffreichen Produktgas der AER-Vergasung zu erzeugen. Bei Kette 2 ist an den Vergasungsvorgang eine Methanisierung angeschlossen, um SNG zu erzeugen. Bei dieser Variante ist der Wärmeanfall am Standort verringert. Das Zielprodukt SNG kann dann in das bestehende Erdgasnetz eingespeist und anschließend weiter verwendet werden, beispielsweise in kleinen, dezentralen BHKWs an Orten wo entsprechende Wärmesenken bestehen. Die dritte und vierte Kette produzieren beide Wasserstoff in hoher Qualität und unterscheiden sich in den Nebenprodukten je nachdem ob Elektrizität oder SNG erzeugt wird. Ziel der Systemanalyse ist es, die günstigsten Verschaltungsvarianten zu identifizieren, die Bewertung der Anlagen wird dabei nach dem jeweiligen Zielprodukt differenziert. In Abstimmung mit den Projektpartnern wurden die in Abbildung 9-11 dargestellten vier Prozessketten ausgewählt. In der Abbildung ist auch die Systemgrenze, die insbesondere für die ökologische Bewertung von Bedeutung ist, eingezeichnet.





Abbildung 9-11: Ausgewählte Prozessketten der AER-Vergasung.

Um die verschiedenen Ketten zu untersuchen, müssen sämtliche Energie- und Massenströme in die Analyse einfließen. Die Analyse für die AER-Vergasung wird auf der Basis einer Anlage mit einer Brennstoffwärmeleistung (BWL) von 10 MW durchgeführt. Alle Annahmen bezüglich der Eingangsparameter sind in Tabelle 9-6 zusammenfassend dargestellt. Hinsichtlich der benötigten Biomasse wird angenommen, dass Holzhackschnitzel verwendet werden, die jeweils zur Hälfte aus Waldrestholz und Landschaftspflegematerial stammen. Weiter wird angenommen, dass nur der Teil der Biomasse verwendet wird, der nicht primär zu energetischen Zwecken geerntet wird. Daher werden die Emissionen, die während der Prozessschritte der Ernte anfallen, nicht dem AER-Prozess zugerechnet. Dem Verfahrensschritt Biomasse-Behandlung werden nur die Emissionen zugeordnet, die während des Hackens entstehen, welches erforderlich ist, um die Biomasse der Vergasung dosiert zuführen zu können. Dies kann als angemessen betrachtet werden, da die Holzreste bei der Stammholzernte zur materiellen Nutzung oder der Landschaftspflege anfallen ob sie nun genutzt werden oder nicht. Weiter wird bezüglich der Biomasse angenommen, dass diese mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 40% zur Anlage geliefert wird und dass durch die eigentliche Verbrennung der Bio-



masse nur so viel CO2 freigesetzt wird, wie während des Wachstums der Biomasse aus der Atmosphäre gebunden wurde. Aufgrund der Größe der betrachteten Anlage, wird davon ausgegangen, dass die Biomasse mittels LKW geliefert wird. Als durchschnittliche Entfernung wird ein Umkreis von 50 km betrachtet. Dies entspricht der Annahme, dass sich die Anlage in der Nähe zu größeren Wäldern oder der holzverarbeitenden Industrie befindet [TPVIII-64]. Das nötige Bettmaterial des Prozesses, Kalkstein, wird ebenfalls per LKW angeliefert, wobei eine durchschnittliche Transportentfernung von 200 km zugrunde gelegt wird. Weiter wird das während des Prozesses freigesetzte CO2, welches aus dem Kalkstein stammt, als nichterneuerbar gewertet. Zum Betrieb der AER-Anlage sind Pumpen, Kompressoren, etc. erforderlich, die mit einem Elektrizitätsverbrauch einhergehen. Aus ökonomischen Überlegungen (die Kosten für den Strombezug liegen über denen der Eigenerzeugung) wird davon ausgegangen, dass dieser dem allgemeinen deutschem Stromnetz entnommen wird. Daher werden die hiermit einhergehenden Emissionen dem deutschen Strommix entsprechend angenommen [TPVIII-65]. Weiter benötigt der Prozess kleinere Mengen an Biodiesel. Um den Biodiesel in der ökologischen Analyse zu berücksichtigen, wird davon ausgegangen, dass die Emissionen, die während der Herstellung und der Lieferung anfallen berücksichtigt werden, während die CO2-Emissionen der Verbrennung nicht betrachtet werden, da davon ausgegangen wird, dass es sich um nachhaltig produzierten Biodiesel handelt. Der Wasserverbrauch der Anlage wird vernachlässigt, da der ökologische und ökonomische Einfluss nur sehr gering ist.

Alle vier Ketten basieren auf demselben Grundprozess und unterscheiden sich in der Behandlung des Rohgases, wodurch sich sowohl leicht unterschiedliche Investitionen als auch unterschiedliche laufende Kosten ergeben. Für die ökonomische Analyse wird von einem Kalkulationszinssatz von 8 % ausgegangen. Versicherungs-, Personal- und Wartungskosten werden in Abhängigkeit der Investition berechnet. Es wird davon ausgegangen, dass die technische Lebensdauer aller Anlagenelemente 20 Jahre beträgt und nach 20 Jahren kein Restwert verbleibt. Hinsichtlich der Brennstoffkosten wird von 85 €/t ausgegangen, inklusive Transport und Lieferung zur Anlage [TPVIII-63]. Es wird weiter von stetig steigenden Brennstoffund Betriebskosten sowie Wärmeerlösen ausgegangen.
Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

		Kette 1	Kette 2	Kette 3	Kette 4
Investition	€/kW _{BWL}	2.000	2.000	2.100	2.100
Wartung	%/a Investition	3	3	3	3
Versicherung	%/a Investition	1	1	1	1
Personal	%/a Investition	1,3	1,3	1,3	1,3
Biomasse	kW	10.000	10.000	10.000	10.000
Stromverbrauch	kW	470	671	972	951
Biodiesel	kg/h	20	20	20	20
Bettmaterial	kg/h	200	200	200	200
Stromerzeugung	kW	3.278	-	2.130	-
Wärmeerzeugung	kW	4.748	2.094	3.201	1.620
SNG-Produktstrom	kW	-	6.756	-	5.150
H2-Produktstrom	kW	-	0	2.830	1.800
Betriebsstunden	h/a	7.000	7.000	7.000	7.000
Technische Lebensdauer	а	20	20	20	20
EEG-Vergütung	€ct/kWh _{el}	16	-	16,8	-
Wärmevergütung	€ct/kWh _{th}	3	3	3	3
Brennstoffpreis	€/t _{atro}	85	85	85	85
Strombezug	€ct/kWh	17	17	17	17
Biodiesel	€/kg	0,9	0,9	0,9	0,9
Bettmaterial	€⁄t	30	30	30	30
Sonstige Positionen	€/h	20	20	20	20
Brennstoffpreissteigerung	%/a	3	3	3	3
Betriebskostensteigerung	%/a	2	2	2	2
Wärmepreisentwicklung	%/a	2	2	2	2
Kalkulationszinssatz	%/a	8	8	8	8

Tabelle 9-6: Annahmen. (Quelle: Projektpartner, [TPVIII-63, 66-68])

9.4.1.2 Ökonomische Analyse

Während andere Formen der erneuerbaren Energien, beispielsweise Windenergie und Photovoltaik, nur geringe Betriebskosten aufweisen, da ihre Kostenstruktur von den investitionsabhängigen Kosten bestimmt wird, weist die Energieumwandlung von Biomasse hohe Betriebskosten auf. Hierbei stechen die Brennstoffkosten hervor, die im Laufe der Zeit ansteigen (können). Da in der jetzigen Form des EEG jedoch konstante Einspeisetarife garantiert werden, kann leicht das Problem auftreten, dass Anlagen in den ersten Jahren rentabel sind, aufgrund steigender Preise für die Biomasse, sich der Betrieb in späteren Jahren jedoch nicht mehr lohnt. Die spezifischen Gestehungskosten werden daher hier auf Basis der Annuität berechnet und spiegeln die insgesamt anfallenden Kosten für die Umwandlung von Biomasse zu entweder Elektrizität, SNG oder Wasserstoff wider. Im ersten Schritt wird daher der Kapitalwert (C₀) gemäß Gleichung VIII-1 ermittelt. Hierbei bezeichnet I_0 die Investition für die Gesamtanlage, *i* den Kalkulationszinssatz, E_t die jährlichen Einnahmen und A_t die jährlichen Ausgaben eines Jahres *t* über den Betrachtungszeitraum *T*.

$$C_0 = -I_0 + \sum_{t \in T} \frac{E_t - A_t}{(1+i)^t}$$
 VIII-1

Der Kapitalwert gibt an, ob eine Investition wirtschaftlich attraktiv ist oder nicht. Im zweiten Schritt wird die Annuität (r) gemäß Gleichung VIII-2 bestimmt. Im dritten Schritt wird die Gesamt-Annuität auf eine kWh des Zielproduktes verteilt. Um die Ergebnisse einordnen zu können, werden sie mit den ökonomischen Werten von ausgewählten Referenzprozessen verglichen. Die Werte der Referenzprozesse werden in Bandbreiten angegeben. Bei der angegebenen Bandbreite ist die Obergrenze bestimmt durch eine nicht vorhandene Nutzung der Wärme, die Untergrenze durch eine vollständige Nutzung. Bei den Referenzprozessen ergibt sich die Bandbreite zusätzlich durch eine Streuung der Literaturwerte.

$$r = C_0 * \frac{(1+i)^T * i}{(1+i)^T - 1}$$
 VIII-2

spez. Gestehungskosten
$$\left(\frac{\epsilon}{kWh}\right) = \frac{r\left(\frac{\epsilon}{a}\right)}{Zielprodukt\left(\frac{kWh}{a}\right)}$$
 VIII-3



Zunächst werden die Ergebnisse für Kette1 betrachtet. Abbildung 9-12 zeigt links die einzelnen Elemente der Gestehungskosten für die Kette eins und rechts die Gestehungskosten im Vergleich zu Referenztechnologien. Die spezifischen Gestehungskosten betragen ohne Berücksichtigung des Verkaufs der überschüssigen Prozesswärme 22,0 €ct/kWh_{el}, mit Berücksichtigung der Wärme 18,9 €ct/kWh_{el}. Die hier betrachtete Anlagenkette hat laut EEG einen Anspruch auf eine feste Einspeisevergütung in Höhe von 16,4 €ct/kWh_{el}. Folglich kann sie aktuell nicht wirtschaftlich betrieben werden. Abbildung 9-12 zeigt auch, dass Kette 1 nur bei einer Wärmeausnutzung über 50 % mit herkömmlichen Biomasseanlagen, insbesondere mit einer Biogas-Anlage auf Maisbasis und einem Holzheizkraftwerk, wirtschaftlich konkurrenzfähig ist.



Abbildung 9-12: Spezifische Produkt-Gestehungskosten Kette 1 und Referenzprozesse. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])

Da die funktionale Einheit eine kWh Elektrizität ist, sollte das Primärprodukt der Referenzprozesse ebenfalls Elektrizität sein. Es werden sowohl konventionelle als



auch erneuerbare Prozesse zum Vergleich herangezogen. Bei den erneuerbaren Technologien werden zwei Prozesse mit demselben Brennstoff berücksichtigt. Zusätzlich werden zwei Prozesse auf Basis der Fermentation von Biomasse betrachtet. Die folgenden Prozesse wurden zum Vergleich herangezogen:

- Braunkohlekraftwerke (Lignite-PS-ST),
- Gas-und Dampfkraftwerke (Gas-PC-CC).
- Gegendruck KWK-Anlage (Wood-CHP) und
- kondensierende Dampfturbine (Wood-PS).
- Biogas-Anlage auf Mais-Basis (Biogas-Corn-CHP) und
- Biogas-Anlage auf Gülle-Basis (Biogas-Manure-CHP).

Die Referenzprozesse entsprechen dem Stand der Technik. Im Vergleich mit den Referenztechnologien liegt der Prozess damit am oberen Ende der Preisskala, wobei zu berücksichtigen ist, dass es sich um eine neuartige, innovative Technologie handelt. Die Ergebnisse sind stark abhängig von den gewählten Eingangsparametern, weshalb sie einer Sensitivitätsanalyse unterzogen wurden. Die Ergebnisse werden in Abbildung 9-13 dargestellt. Es zeigt sich eine hohe Abhängigkeit der Ergebnisse von der Effizienz des gesamten Umwandlungsprozesses und des angesetzten Kalkulationszinssatzes. Dagegen ist der Einfluss des Energieverbrauchs, der Wärmevergütung und der sonstigen Kosten deutlich geringer.



Abbildung 9-13: Sensitivitätsanalyse Kette 1.



Die Ergebnisse für Kette 2 sind hinsichtlich der spezifischen Gestehungskostenstruktur denen der Kette 1 recht ähnlich und in Abbildung 9-14 dargestellt. Die rechte Seite von Abbildung 9-14 zeigt die Gestehungskosten des Prozesses im Vergleich zu ausgewählten Referenztechnologien. Die dazugehörige Sensitivitätsanalyse zeigt Abbildung 9-15. Ohne Berücksichtigung der Wärme-Vergütung, betragen die spezifischen Gestehungskosten 11,1 €ct/kWh_{SNG}, mit Berücksichtigung 10,5 €ct/kW_{nSNG}. Typische Gestehungskosten für SNG auf Basis der Biomasse-Vergärung liegen im Bereich von 6 bis 10 €ct/kWh [TPVIII-70]. Verglichen mit Erdgaspreisen ist auch dieser Wert nicht wettbewerbsfähig [TPVIII-71]. Daher ist der Preis auch für SNG in Deutschland abhängig von der EEG-Vergütung, da SNG zur Umwandlung in Nutzenergie typischerweise in KWK-Anlagen verstromt oder zu Heizzwecken eingesetzt wird. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für Kette 2 ergeben ein ähnliches Bild wie für Kette 1. Die größte Abhängigkeit zeigt das Ergebnis vom Gesamtwirkungsgrad der Verfahrens, des Kalkulationszinssatzes und der Kosten für die Biomasse.



Abbildung 9-14: Spezifische Produkt-Gestehungskosten Kette 2. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])





Abbildung 9-15: Sensitivitätsanalyse Kette 2.

Da es sich bei dem Ziel-Produkt SNG nicht um Nutzenergie handelt, wurde weitergehend untersucht, welche spezifischen Kosten sich bei der Umwandlung und Nutzung in Elektrizität, Wärme bzw. der Nutzung als Kraftstoff ergeben. Die Werte wurden in Abbildung 9-16 entsprechenden Referenzprozessen gegenübergestellt. Die folgenden Referenzprozesse werden herangezogen:

- eine Gas- und Dampfkraftanlage (-CC),
- eine KWK-Anlage mit Berücksichtigung der erzeugten Wärme (-CHP) und
- eine Erdgasheizung (-Boiler),
- ein kleines Heizwerk (-HS).

Für die Umwandlung in Endprodukte zeigt sich also, dass in Kette 2 die AER-Vergasung aktuell noch deutlich teurer ist als der Einsatz von Erdgas.

Für die beiden Ketten 3 und 4 werden in Abbildung 9-17 die spezifischen Gestehungskosten zusammenfassend abgebildet. Bei Kette 4 wird dabei eine energetische Allokation der Kosten zu den beiden Zielprodukten vorgenommen. Die Gestehungskosten der beiden Ketten werden keinen Referenzprozessen gegenübergestellt, da es keine Marktpreise für Wasserstoff gibt, sondern die lokalen Preise von der Reinheit des Wasserstoff-Produktes, der Menge, dem Druck bei dem der Wasserstoff zur Verfügung steht, sowie der erforderlichen Menge abhängen. Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 9-16: Endnutzungsoptionen Kette 2. (Quelle: eigene Berechnungen, [TPVIII-65, 69])



Abbildung 9-17: Spezifische Produkt-Gestehungskosten Ketten 3 und 4. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])



Die Kostenstruktur aller vier Prozessketten ist in Abbildung 9-18 übersichtlich dargestellt. Erkennbar machen die kapitalabhängigen Kosten stets den größten Anteil aus. Der zweitgrößte Block sind die Brennstoffkosten. Das letzte Drittel der Kosten setzt sich aus den verschiedenen Komponenten für Personal, Bettmaterial, Elektrizität zusammen, die sich im Zeitverlauf ändern.



Abbildung 9-18: Kostenstruktur der vier Ketten.

9.4.1.3 Ökologische Analyse

Die ökologische Analyse untersucht die potentiellen Auswirkungen des AER-Prozesses auf die Umwelt unter Anwendung der Ökobilanz (LCA) [TPVIII-72, 73]. LCA ist eine weitverbreitete Methode, um die Auswirkungen eines Produktes auf die Umwelt entlang des gesamten Lebenszyklus, von der Wiege zur Bahre, zu untersuchen. Eine Methode, die die Anforderungen der ISO-Richtlinien erfüllt, ist die CML-Methode, die am Centruum voor Milieukunde (CML) an der Leiden Universität in den Niederlanden entwickelt wurde. Um die CML-Indikatoren zu bestimmen, wurden die Datenbanken EcoInvent und GEMIS genutzt [TPVIII-65, 69]. Es wurden die Indikatoren Treibhauspotential (engl. GWP), Eutrophierungspotential (engl. EP) und Versauerungspotential (engl. AP) verwendet. Zusätzlich wurde der kumulierte nicht-erneuerbare Energieaufwand bestimmt (engl. CED). Dieser reflektiert die gesamten Primärenergieaufwendungen [TPVIII-74]. Aufgrund dieser



Indikatoren kann ein detailliertes Bild der Umweltauswirkungen des Systems ermittelt werden [TPVIII-60]. Um Co-Produkte berücksichtigen zu können, ist es erforderlich, die Energie- und Stoffströme zu allokieren. Hier wurde ein Gutschriftenbasierter Ansatz gewählt. Emissionen, die in einem fossilen Energieprozess anfallen würden, der durch den AER-Prozess ersetzt wird, werden dem AER-Prozess gutgeschrieben. Dies ist insbesondere für die Berücksichtigung der Prozesswärme relevant, die als Co-Produkt anfällt. Die Ergebnisse für die vier Ketten werden im Detail ermittelt und Referenzprozessen gegenübergestellt.

Treibhausgasemissionen werden charakterisiert in Anlehnung an das Vorgehen des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [TPVIII-75]. Bei der Ermittlung des Effekts der Treibhausgasemissionen wurde von einem Zeitraum von 100 Jahren ausgegangen. Alle Faktoren beziehen sich dabei auf CO₂. Dabei besteht ein Unterschied zwischen CO₂ fossilen und biogenen Ursprungs, da bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen zusätzliches Kohlendioxid freigesetzt wird, während bei der Verbrennung von biogenen Brennstoffen nur soviel Kohlendioxid freigesetzt wird, wie während des Pflanzenwachstums der Atmosphäre entzogen wurde. Neben Kohlendioxid werden auch weitere Treibhausgase, wie etwa Methan und Stickoxide berücksichtigt. Die charakterisierenden Faktoren für weitere Treibhausgase sind in Tabelle 9-7 zusammengefasst. Der Wirkungsindikator Versauerungspotential (AP) summiert die Emissionen, die zu einer H⁺-Konzentrationserhöhung im Boden führen. Diese Reduktion des pH-Wertes führt zu Auswaschungen und stört das Pflanzenwachstum. Versauernde Schadstoffe werden in Bezug auf SO₂ charakterisiert. Das spezifische Versauerungspotential [kg SO₂-Eq./kWh_{OutputEnergy}] wird ebenfalls gemäß Gleichung 3 berechnet. Der Wirkungsindikator Eutrophierungspotential (EP) kennzeichnet die Überdüngung bzw. Eutrophierung, also die Anreicherung von Nährstoffen in einem Ökosystem. Diese Überdüngung führt einerseits zu einer Verringerung der Pflanzenresistenz gegenüber Umwelteinflüssen und andererseits zu einer Nitratanreicherung im Grundund Trinkwasser, wo es als Nitrit für Menschen giftig wirken kann.

Der nicht-erneuerbare Energieaufwand (CED) repräsentiert die gesamten Primärenergieaufwendungen entlang der Prozesskette. Konversionsfaktoren berücksich-



tigen die gesamte vorgelagerte Prozesskette sowie alle Energie- und Stoffströme hinsichtlich der Bereitstellung der Energieträger, einschließlich technologiespezifischer Effizienz und Verlusten entlang der Energieumwandlung. Primärenergieaufwand aus Biomasse findet hier keine Berücksichtigung, da der Fokus auf dem fossilen CED liegt. Der spezifische CED [kWh_{fossil}/kWh_{OutputEnergy}] wird gemäß Gleichung drei berechnet.

Treibhausgas	GWP
CO ₂ , fossil	1
CO ₂ , biogen	0
CH ₄	23
N ₂ O	296
CF ₄	5,700
C_2F_6	11,900
SF ₆	22,200
Schadstoff	AP
SO ₂	1
NO _x	0,7
NH ₃	1,88
HCL	0,88
HF	1,6
H_2S	1,88
H ₂ S Nährsubstanz	1,88 EP
H ₂ S Nährsubstanz	1,88 EP 0,7

Tabelle 9-7:Wirkungs-Indikatoren sowie charakterisierende Faktoren der
einzelnen Schadstoffe.

Der spezifische Wirkungsindikator wird gemäß Gleichung VIII-4 berechnet, wobei die folgenden Abkürzungen verwendet werden: i für den einzelnen Prozessschritt, e für Emission [kg/a], c für Gutschrift [kg/a] und das Zielprodukt (AEO) in kWh [Elektrizität, SNG or H2] pro Jahr.

$$Wirkungsindikator = \frac{\sum Umweltauswirkung_i * (e_i - c_i)}{AEO}$$
 VIII-4



Die vier Ketten haben unterschiedliche Zielprodukte, wobei in allen Varianten davon ausgegangen wird, dass die erzeugte Wärme einen fossilen Prozess ersetzt (Erdgas-Therme), wofür Gutschriften verteilt werden. Diese Gutschriften ergeben sich aus den Emissionen, die durch den Referenzprozess erzeugt würden. Hinsichtlich der erzeugten bzw. der eingesetzten Elektrizität wird davon ausgegangen, dass diese andernfalls dem Netz der öffentlichen Versorgung entnommen würde.

In Abbildung 9-19 ist die ökologische Bewertung von Kette 1 hinsichtlich der drei genutzten Wirkungsindikatoren abgebildet. In Bezug auf das GWP werden nur 150 g CO₂-Eq. je kWh_{el} emittiert, wobei der Hauptanteil dieser Emissionen daher stammt, dass die benötigte Elektrizität zum Betrieb der Anlage aus dem Netz der öffentlichen Versorgung entnommen wird und daher Emissionen gemäß dem durchschnittlichen Strommix entstehen. Unter der Voraussetzung, dass die Karbon-Intensität des Strommixes in der Zukunft sinkt, sinkt auch der Anteil der Emissionen von Kette 1, die dem Strombezug zugeschrieben werden. Berücksichtigt man in der Bewertung des GWP nun auch die Gutschriften für die erzeugte Wärme, ist das GWP sogar negativ, d.h. der Prozess vermeidet rund 200 g CO₂-Eq. per kWh_{el}. Hinsichtlich der Wirkungskategorie CED, ist ebenfalls der Bezug von Elektrizität für den Hauptteil des Einsatzes von fossiler Energie verantwortlich. Berücksichtigt man die Gutschriften für die erzeugte Wärme, ist der CED sehr niedrig mit nur 0,02 kWh verbrauchter fossiler Energie je erzeugter kWh Elektrizität. Hinsichtlich des Versauerungspotentials sind die beitragenden Energie- und Stoffströme breiter verteilt. Ein größerer Teil der Schadstoffe stammt aus dem Abgas des Blockheizkraftwerks, mit Anteilen an SO_2 und NO_X .

Abbildung 9-20 zeigt die ökologische Performance von Kette 1 im Vergleich zu konventionellen und erneuerbaren (Biomasse-basierten) Referenzprozessen. Die Ergebnisse hinsichtlich der Referenzprozesse stammen aus GEMIS und Ecolnvent. Die Resultate werden in Spannen angezeigt. Die Maximalwerte entsprechen dabei einer Bewertung ohne Gutschriften für die erzeugte Wärme, während die Minimalwerte annehmen, dass die gesamte erzeugte Wärme genutzt



werden kann. Folglich zeigt die Spanne den gesamten Bereich an, in dem Wärme eine Erdgastherme ersetzen kann.



Abbildung 9-19: Ökologische Bewertung Kette 1. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])

Für die Prozessketten, die keine Wärme erzeugen, entsprechen die Spannen unterschiedlichen Werten aus den Datenbanken. Die folgenden Prozesse werden berücksichtigt:

- der deutsche Strommix (EL-PS-PARK),
- Braunkohlekraftwerke (Lignite-PS-ST),
- Gas-und Dampfkraftwerke (Gas-PC-CC)
- Gaskraftwerke (Gas-PS-GT)
- Gegendruck KWK-Anlage (Wood-CHP) und
- kondensierende Dampfturbine (Wood-PS).

Hinsichtlich GWP zeigt sich, dass der AER Prozess vorteilhaft gegenüber sämtlichen betrachteten konventionellen Prozessen zur Stromerzeugung abschneidet. Der Einsatz von Holz zur direkten Verbrennung und anschließenden Erzeugung von Elektrizität ist vergleichbar effizient in Bezug auf das GWP. Hinsichtlich des CED erreichen einige der erneuerbaren Prozessketten niedrigere Werte, wobei unter Berücksichtigung der Wärme der Wert des AER-Prozesses nahezu null erreicht. Hinsichtlich des AP schneidet der AER-Prozess am besten ab.



Abbildung 9-20: Kette 1 und Referenzprozesse. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])

Abbildung 9-21 zeigt die Resultate hinsichtlich GWP, CED und AP für die Kette 2. Die Erzeugung von einer kWh SNG ist mit sehr geringen CO₂-Emissionen behaftet, nur 23 g werden emittiert bei Berücksichtigung der Gutschriften für die Wärme. Wie bei Kette 1 ist die Mehrheit der Emissionen auf den Einsatz von Elektrizität aus der allgemeinen Versorgung zurückzuführen. Da SNG keine Nutzenergie darstellt, werden die Anwendungen, in denen SNG letztlich zu Strom oder Wärme konvertiert wird, wieder fossilen und erneuerbaren Prozessen gegenübergestellt (Abbildung 9-22). Folgende Referenzprozesse werden betrachtet:

- eine Gas- und Dampfkraftanlage (-CC),
- eine KWK-Anlage mit Berücksichtigung der erzeugten Wärme (-CHP)
- eine KWK-Anlage ohne Berücksichtigung der erzeugten Wärme (-CHPnoHB)
- eine Erdgasheizung (-Boiler),
- eine Erdgas-Heizung mit Brennwertnutzung, (-Boiler (Co.))
- ein kleines Heizwerk (-Heat Plant / -HS).



Abbildung 9-21: Ökologische Bewertung Kette 2.(Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])

Daher entstehen je nach Nutzungspfad weiter Auswirkungen auf die Umwelt. In den oberen drei Abbildungen ist die funktionale Einheit eine kWh Elektrizität. Die Auswirkungen, wenn das SNG aus Kette zwei verwendet wird um Elektrizität zu erzeugen im Vergleich zum Einsatz von Erdgas werden einander gegenübergestellt. Bezüglich des Erdgases wird davon ausgegangen, dass es sich um Erdgas entsprechend dem deutschen Mix handelt, das zum Teil aus Russland, Norwegen, den Niederlanden und heimischer Produktion stammt. Drei verschiedene Endnutzungsoptionen werden berücksichtigt. Die Ergebnisse zeigen, dass der AERbasierte SNG Einsatz vorteilhaft ist in Bezug auf das GWP und den CED, während die Erdgas-basierten Prozesse niedrigere AP aufweisen. In den unteren drei Abbildungen ist die funktionale Einheit eine kWh Wärme. Wieder kann beobachtet werden, dass der AER Prozess vorteilhaft ist in Bezug auf GWP und CED, während er Nachteile in Bezug auf das Versauerungspotential aufweist.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse



Abbildung 9-22: Kette 2 und Referenzprozesse.(Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])

In Abbildung 9-23 und Abbildung 9-24 werden die Emissionen für die Ketten drei und vier dargestellt. Aufgrund der Gutschriften für die erzeugte Wärme als auch für die erzeugte Elektrizität ist die Erzeugung von einer kWh Wasserstoff direkt mit einer Emissionsminderung behaftet. Aus dem gleichen Grund ist der CED negativ. Hinsichtlich des AP kann ebenfalls eine Reduktion erreicht werden. Da Wasser-



stoff keine Commodity darstellt, ist es nicht möglich, die Werte entsprechenden Referenzprozessen gegenüberzustellen.



Abbildung 9-23: Ökologische Bewertung Kette 3. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])



Abbildung 9-24: Ökologische Bewertung Kette 4. (Quelle: eigene Berechnungen,[TPVIII-65, 69])

Die Ergebnisse der Bewertung basieren auf Simulationen einer AER-Vergasungsanlage, die gebaut werden sollte, aufgrund erschwerter ökonomischer Randbedingungen aber nicht wurde. Daher sind die Daten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Zusätzlich sind die Entwicklungen entscheidender Parameter in der Zukunft mit großer Unsicherheit behaftet, hierzu zählen insbesondere die



Biomasse Brennstoffkosten, die Betriebskosten und die Erlöse für die verkaufte Wärme. Bereits kleine Änderungen dieser Parameter können einen großen Einfluss auf die langfristigen wirtschaftlichen Aussichten der Anlagen haben. Aktuell beeinflusst der Grad der Wärmenutzung die Wirtschaftlichkeit der Anlagen so, dass der Standortwahl eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Nähe der Anlagen zu einer solchen Senke ist eine bestimmende Standortbedingung. Den genannten Unsicherheiten wurde im Projekt durch Sensitivitätsanalysen und die Betrachtung von Bandbreiten in den Ergebnissen begegnet.

Die dargestellten Investitionen basieren auf einer jeweils vorgegebenen festen Anlagengröße (Kap_{ref}). Üblicherweise wird jedoch davon ausgegangen, dass die spezifischen Investitionen bei einer Vergrößerung der Anlagenleistung (Kap) sinken. Ausgehend von der Investition für eine Basis-Anlage (I_{Invest,ref}) und einem Größendegressionskoeffizient (b), der analgentypisch bzw. aus Erfahrung festgelegt wird, kann die Investition für eine vergleichbare Anlage anderer Größe (I_{Invest}) berechnet werden. Typische Werte für Größendegressionsfaktoren liegen im Bereich zwischen 0,6 und 0,7. Das bedeutet, dass einer Verdoppelung der Anlagenleistung eine nur in etwa 1,5-1,6-fache Erhöhung der Investition gegenübersteht [TPVIII-76, 77].

$$I_{Invest} = I_{Invest,ref} \left(\frac{Kap}{Kap_{ref}}\right)^b$$
 VIII-5

Bei der Bewertung der möglichen Potentiale zur Kostensenkung ist zu beachten, dass die Skaleneffekte nur die Investition betreffen. Da bei den betrachteten Anlagen die Investitionen einen wesentlichen Anteil der spezifischen Gestehungskosten ausmachen, ist eine möglichst große Anlagengröße anzustreben. Die Betriebskosten, die gerade bei Biomasse Anlagen eine wesentliche Rolle spielen, können hierdurch jedoch nicht reduziert werden. Durch den biogenen Brennstoff sind den Skaleneffekten Grenzen gesetzt, denn die Logistik des Transports des Brennstoffs mit einer relativ niedrigen Energiedichte kann nicht über allzu lange Distanzen transportiert werden [TPVIII-78].

Neben den bereits angesprochenen Größendegressionseffekten, spielen auch Lerneffekte, wie sie in der Theorie der Erfahrungskurve beschrieben werden, bei



der Kostenschätzung zukünftiger Biomasse-Vergasungsanlagen eine Rolle. Hierbei sind verschiedene Typen von Lerneffekten zu unterscheiden: Lernen durch Erfahrung, Forschung und Entwicklung sowie durch Interaktion. Der Zusammenhang zwischen Investition, kumulierter installierter Leistung und Fortschrittsfaktor wird in den Gleichungen 5 und 6 dargestellt [TPVIII-57, 77, 79].

$$I_N = I_1 * X^d$$
 VIII-6

$$d = \frac{\ln(N)}{\ln(2)}$$
 VIII-7

Hierbei beschreibt I_N die Investitionen für die N-te Anlage, I₁ die Investitionen für die erste Anlage, N ist der Index der Anlagen und X ist der Fortschrittsfaktor. Der Fortschrittsfaktor beschreibt den Prozentsatz, auf den die Investitionen bei einer Verdoppelung der Kapazität fallen. Der Theorie und Erfahrung zufolge sinken die anlagenspezifischen Investitionen bei einer Verdopplung der kumulierten installierten Kapazität um 10% bis 20%. Speziell für die betrachteten Anlagen, die nicht am freien Markt konkurrenzfähig sind, sondern über die Subventionen des EEG gefördert werden, ist jedoch zu beachten, dass Preisvorteile, die aus Lern- und Skaleneffekten generiert werden können, keine langfristige Einkommensmöglichkeit darstellen, da bei der Erstellung der spezifischen Vergütungssätze diese Effekte antizipiert werden.

9.4.2 Entwicklung eines Pilotstandorts

In diesem Unterkapitel wird ein Basisfall für die Erzeugung von Wasserstoff durch thermische Vergasung mittels AER-Verfahren definiert und das Layout einer großtechnischen Anlage mit 50 MW bzw. 10 MW Brennstoffleistung entwickelt. Die logistischen Bedingungen zur Anlieferung, Lagerung und ggf. Aufbereitung des Brennstoffs werden hierbei plakativ aufgezeigt.

9.4.2.1 Logistische Aspekte

Bei der Verwertung von biogenen Reststoffen ist zu beachten, dass diese nicht kontinuierlich über das Jahr anfallen. So fällt beispielsweise Stroh nur in einem Zeitraum von 3 Monaten an (Juli bis September), die restliche Zeit muss es gelagert werden. Die Lagerung von biogenen Reststoffen ist mit mehreren Risiken behaftet. Beispiele dafür sind Substratverluste aufgrund von biologischen Vorgängen, die Gefahr der Selbstentzündung, Geruchsbelästigung sowie Pilzwachstum. Bei den Techniken zur Lagerung von Biomasse wird zwischen der Bodenlagerung im Freien, der Lagerung in Gebäuden und der Kurzzeitlagerung unterschieden.

Ein unter Umständen beachtlicher Kostenpunkt ist der Transport des festen Biobrennstoffs. Je nach Transportentfernung und physikalisch-mechanischen Eigenschaften wie Schüttdichte, Gewicht wird ein anderes Transportmittel bevorzugt verwendet. Grundsätzlich ist der Transport mit dem Traktor oder LKW sowie Schienen- und Wasserverkehr möglich. Der Transport mit einem Traktor ist nur für Kurzstrecken bis ungefähr 30 km wirtschaftlich. LKW-Transporte sind sowohl bei lokalen, wie auch bei überregionalen Distanzen aufgrund der geringen Be- und Entladekosten lohnenswert. Ein Transport mit Zügen ist ebenfalls denkbar, wird jedoch nur selten eingesetzt. Ist die Brennstofferzeugungsstelle in der Nähe von Bundeswasserstraßen oder Kanälen, so ist der Transport mit Schiffen möglich. Ein weiteres Kriterium bei der Entscheidung für ein Transportmittel ist die Auslastung des Transportmittels. Diese ist abhängig von der Beschaffenheit des Brennstoffs. Beispielsweise sind Quaderballen einfacher und mit einer größeren Dichte zu stapeln als Rundballen. Aus den verschiedenen Varianten der Lagerung und des Transportes ergeben sich mehrere Möglichkeiten von Logistikketten. Nachfolgend sind mögliche Logistikketten für Stroh abgebildet. Abbildung 9-25 bietet einen Überblick der Kombinationsmöglichkeiten von Erstellung, Transport und Lagerung.

Diese Fülle an Varianten bedeutet, dass es für jeden Standort die optimale Lösung zu finden gilt [TPVIII-80]. Dabei lassen sich die effizientesten Logistiksysteme mit Substraten, die einen geringen Wassergehalt sowie eine hohe Schüttdichte aufweisen, erreichen.



Abbildung 9-25: Logistikketten für Stroh. ([TPVIII-80])

Lagerkonzept für Stroh

Unter der Prämisse, eine Biomassevergasungsanlage mit einer Brennstoffleistung von 50 MW zu konzipieren, ergäbe sich ein Brennstoffverbrauch an Holz und/oder Stroh von insgesamt knapp 90.000 t/a. Diese an einem Ort zu lagern wird besonders für Stroh wegen der rohstoffspezifischen Eigenschaften (geringe Energiedichte, Gefahr der Selbstentzündung) nur schwer realisierbar sein. Aufgrund der geringen Schüttdichte von Stroh wäre bei dieser Anlagengröße ein Volumen von 820.000 m³ für Rundballen und 620.000 m³ für Quaderballen notwendig. Unter der Annahme, dass eine 15 m hohe Lagerhalle gebaut wird, wäre immer noch eine quadratische Grundfläche von 235 x 235 m für Rundballen und 205 x 205 m für Quaderballen notwendig. Aufgrund dieser enormen Hallengrößen empfiehlt sich die Pelletierung des Strohs, womit eine deutlich höhere Lagerdichte erreicht wird, wofür nachfolgen Lagerkonzepte erstellt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Lagermengen am Standort ist die Umsetzung eines Logistikkonzeptes gemeinsam mit den umliegenden Landwirten. Diese werden dabei an der Zwischenlagerung beteiligt, so dass lediglich eine Lagerfläche ausreichend für 6 Tage auf dem Grundstück der Vergasungsanlage bereitgestellt werden muss. Somit



würde die zu lagernde Masse auf 1.700 t zurückgehen, wofür bei einer Lagerraumhöhe von 14 m eine Fläche von 65 x 50 m ausreicht. Ein mögliche Lagerung und Lagerlogistik ist in Abbildung 9-26 dargestellt (eigene Darstellung). Für die verbleibende Menge Stroh bestünde die Möglichkeit diese dezentral bei den Landwirten zu lagern.



Abbildung 9-26: Grundriss eines Strohlagers.

Sowohl im Umkreis von Karlsruhe, wie auch um Obrigheim ist theoretisch genügend Altholz vorhanden, um einen AER-Vergaser mit einer Leistung von 50 MW zu betreiben. Aufgrund des Mangels an verfügbarem Altholz ist es anstrebenswert, Holz durch andere Biomassen (z. B. Stroh) zu substituieren, auch wenn dies beispielsweise beim Brennstoff Stroh zu anderen Schwierigkeiten (Lagerung aufgrund der geringen Schüttdichte) führen wird. Möglich wäre auch, eine Kombination mehrerer Brennstoffe einzusetzen, beispielsweise ein Holz-Stroh-Gemisch. Da Stroh ein frei zugänglicher Stoff auf dem Agrarmarkt ist und zumeist auf den Äckern verbleibt ohne weiterverwendet zu werden, ist dieser Brennstoff von großem Interesse. Stroh hat jedoch den Nachteil eines niedrigen Ascheschmelz- und Verformungspunktes. Zudem kann es im Prozess zu einer im Vergleich zu Holz stärkeren Teerbildung kommen [TPVIII-81]. Beim Einsatz von Stroh in der Wirbelschicht besteht die Gefahr des Aufschwimmens in der Wirbelschicht. Durch eine dem Verfahren vorgeschaltete Pelletierung kann dies vermieden werden, zudem verbessert sich das Handling des Materials. Durch die Pelletierung wird auch Lagervolumen eingespart im Vergleich zur konventionellen Lagerung von Strohballen. Die Strohpelletierung kann in die Brennstoffannahme und Brennstofflagereinheit integriert werden. Dies ist auch deshalb sinnvoll, da für Strohpellets derzeit kein ausreichender Markt für derart hohe Mengen besteht. HHS hingegen werden eingekauft und entsprechend gelagert. Im Folgenden werden die verschiedenen Lagerkonzepte näher betrachtet.

Variante 1: 100 % Stroh als Einsatzstoff

Auf Basis der Annahme, dass der Einsatzstoff für die AER-Vergasungsanlage mit 50 MW Leistung zu 100 % aus Stroh bestehen soll (ungeachtet der technischen Gesichtspunkte hinsichtlich der Machbarkeit im AER-Prozess), sieht die Situation hinsichtlich Logistik und Lagerung wie folgt aus. Es werden ungefähr 600 Landwirte mit einer durchschnittlichen Strohmenge von 300 Ballen benötigt, um 90.000 t Stroh pro Jahr bereitzustellen. Aufgrund der brennstoffspezifischen Eigenschaften wie die geringe Schüttdichte oder die Gefahr der Eigenentzündung, ist es schwer realisierbar die gesamte Jahresmenge an einem Ort zu lagern. Da Stroh jedoch lediglich in einem Zeitraum von drei Monaten anfällt (Juli bis September), ist es notwendig ein Lager- und Lieferkonzept mit den umliegenden Landwirten zu entwickeln. Bei den Landwirten besteht die Möglichkeit, das zunächst in Ballen gebundene Stroh, entweder frei am Rande der Feldflächen oder in vorhandenen Scheunen zu lagern. Bei einer freien Lagerung muss jedoch besonders darauf geachtet werden, dass es nicht zu einer Selbstentzündung oder Schimmelbildung kommt. Zusätzlich wird vertraglich geregelt, wie viele Ballen pro Woche oder Monat geliefert werden müssen. Wie bereits erwähnt, muss das in Ballen komprimierte Stroh zunächst zu Pellets verarbeitet werden. Zusätzlich verringert die Pelletierung den benötigten Platzbedarf, da der Großteil des Strohs in Pelletform gelagert wird. Dadurch ist lediglich eine Fläche von 21 x 14 m für die Lagerung von Qua-



derstrohballen als Feed für die Pelletierung notwendig. Die zunächst zwischengelagerten Strohballen werden mit einem Zweiträger-Laufkran, welcher 12 Ballen transportieren kann, auf ein Förderband gesetzt und zu den Ballenaufreißern transportiert. Diese besitzen eine Leistung von jeweils 20 Ballen/h bzw. 10 t/h (Dichte ca. 150 kg/m³). Nach den Ballenaufreißern müssen die Strohstängel vor der Verarbeitung in den Pelletierpressen in Zerkleinerern zermahlen werden. Von den Zerkleinerern aus werden diese über eine pneumatische Förderung zu einem Auffangbecken oberhalb der Pressen transportiert. Damit genügend Pellets hergestellt werden können, werden drei Pressen mit einer jeweiligen Leistung von 8 t/h berücksichtigt. Von den Pressen werden die fertigen Pellets über pneumatische Förderstationen (alternativ Förderbänder) zu Silos transportiert, die ein Speichervolumen ausreichend für z. B. 5-7 Tage aufweisen sollten. Das benötigte Lagervolumen entspricht bei einer angenommenen Schüttdichte von 500 kg/m³ ca. 392 m³/d und damit ca. 2.000-3.000 m³. Für die Konzeption werden für die Lagerung der Stroh-pellets 2 Silos à 2.000 m³ berücksichtigt. In Abbildung 9-27 ist die Handhabung und Lagerung von Stroh als Brennstoffs dargestellt. Die Lagerhalle befindet sich auf einer Fläche von knapp 70 x 22 m. Innerhalb dieses Areals werden sowohl unbearbeitete Strohballen als auch Pellets in Silos gelagert.



Abbildung 9-27: Schematische Darstellung des Brennstofflagers mit 100% Stroh als Brennstoff.

Variante 2: 50 % Stroh und 50 % Holz als Einsatzstoff

In diesem Fall kann die Strohbehandlungsanlage kleiner ausgeführt werden. Ergänzend zur Annahmestation für Strohballen und den Lagersilos für Strohpellets wären eine Annahmestation und Lagersilos für Holzhackschnitzel zu errichten. Der Einsparung der aufgelisteten Komponenten steht jedoch ein HHS-Lager gegenüber. Pro Tag werden etwa 112 t HHS benötigt, welche ungefähr ein Volumen von 507 m³ einnehmen (Annahme: Schüttdichte der Holzhackschnitzel ca. 220 kg/m³). Es wird eine Lagermenge ausreichend für etwa 5 - 7 Tage angenommen, dies entspricht einem Lagervolumen von ca. 2.500 - 3.500 m³. Für die Konzeption werden für die HHS 2 Silos à 2.000 m³ berücksichtigt. Zur homogenen Mischung des Brennstoffgemisches werden die Brennstoffe mit Schnecken aus den Silos ausge-



tragen und auf einer Förderbandanlage zusammengeführt. Abbildung 9-28 stellt schematisch die Lagerung von 50 % Stroh und 50 % Holz als Brennstoff dar.



Abbildung 9-28: Schematische Darstellung des Brennstofflagers mit 50 % Stroh / 50 % Holz als Brennstoff.

Variante 3: 100 % Holz als Einsatzstoff

Soll ausschließlich Holz als Brennstoff eingesetzt werden, werden für die Lagerkapazität ebenfalls 4 Silos à 2.000 m³ verwendet. In diesem Fall kann die Strohannahme und Strohbehandlungsanlage entfallen.

9.4.2.2 Anlagendesign

Die benötigen Grundstücksflächen inklusive aller erforderlichen Verkehrswege etc. betragen ca. 120 m x ca. 90 m für die 50 MW-Anlage bzw. ca. 90 m x ca. 70 m für die 10 MW-Anlage. Für die Grobauslegung der Anlage mit einer Brennstoffleistung von 50 MW wird ein Brennstoffeinsatz von 100 % Holz zugrunde gelegt, da nur hierfür eine Energiebilanz vorhanden ist [TPVIII-82]. Bezüglich der Ausstattung wird dennoch eine Annahmestation für Strohballen, eine Lagerhalle sowie die Strohpelletierung berücksichtigt. Die Anzahl der Lagersilos ist gemäß der vorgenannten Beschreibung der Lagerkonzepte mit 4 Silos à 2.000 m³ für alle Mischungsverhältnisse von Holz und Stroh ausreichend dimensioniert.

Die AER-Vergaseranlage stellt den zentralen verfahrenstechnischen Kern der großtechnischen Anlage dar. Die Vergaseranlage besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten

- Vergaser
- Regenerator
- Beschickung (Fördereinrichtungen) für Brennstoff und Kalkstein
- Interne Einrichtungen für den Stofftransport
- Filter
- Dampferzeuger

Der Vergaseranlage sind die Brennstofflagerung und Brennstoffzuführung, sowie die Versorgung mit weiteren benötigten Betriebsmitteln wie z.B. Kalk vorgeschaltet. Als Produkt der Vergasung entsteht ein Synthesegas, das einer weiteren Verwendung zugeführt wird. Hierfür gibt es grundsätzlich verschiedene Wege.

Für das Anlagendesign der 50 MW-AER-Anlage wird zunächst zur Gasnutzung eine Gasmotor-BHKW-Anlage mit ORC-Anlage berücksichtigt. Als Grundlage für das Anlagendesign werden Daten der 200 kW-Versuchsanlage und der bestehenden 8 MW-Vergaseranlage in Güssing (Österreich) verwendet, die ermittelten Größen der Komponenten werden mit Daten aus dem Bericht "Brennstoffflexibilisierung 2010" abgeglichen, in dem Daten für eine konzipierte Anlage in der Größe 200 kW Brennstoffleistung aufgeführt sind [TPVIII-82]. Auf Basis der Daten der 200 kW-



Versuchsanlage ergibt sich für die Anlage mit 50 MW Brennstoffleistung ein Scaleup-Faktor von ca. 230. Dieser hohe Faktor verdeutlicht die Unsicherheit bezüglich der Komponentenauslegung. Aus diesem Grund werden zum Vergleich auch veröffentlichte Bilder des Vergasers in Güssing herangezogen. Tabelle 9-8 gibt einen Überblick über die Anzahl der benötigten Komponenten und deren Größe.

Dimension	nierungei	n	
Schornstein-Durchmesser			
Angenommene Rauchgasdichte	1,06	kg/m³	120 °C
Rauchgasvolumenstrom	11.264	m³/h	
Austrittsgeschwindigkeit Kamin	5,0	m/s	
Durchmesser erf.	0,9	m	
Durchmesser Vergaser	2,6	m	
Durchmesser Regenerator	1,7	m	
Kalziumkarbonatlager			
Schüttdichte Körnung 0-20mm	1,5 t/m³	4.400 m³/a	12 m³/d
Umschlagsmenge	12 m³/d		
Lagerkapazität	10 d		
Lagermenge max	121 m³		
durchschn. Lagerhöhe	2 m		
Lagerfläche	60 m²		
Verkehrswege + 50 %	90 m²		
Breite	16 m		
Länge	6 m		
Umfang wesentlich	ner Kom	oonenten	
Komponente	Anzahl	Gr	öße
Beschickung	1	ca. 223 t/d *)	
Biomasse-Vergaser	1	Durchmesser: 5,00 m	
		Höhe:	12,0 m
Biomasse-Regenerator	1	Durchmesser: 3,0 m	
		Höhe: 25,0 m	
Dampferzeuger	1		
Filter	2 bis 4		
Förderbänder	2		

Tabelle 9-8:Anlagendimensionierung 50 MW Anlage.



Kalksteinlager	1	Lagerkapazität 10 Tage
Kamin	1	Durchmesser: 1,8 m
Purge-Container	4	

Die Größe des Vergasers wird mit einem Höhe/Durchmesser-Verhältnis von ca. 2,5:1 angenommen. Das Reaktorvolumen wird mit 3,5 m³/MW Brennstoffleistung angenommen (In Annäherung an [TPVIII-82]). Die Größe des Regenerators wird mit einem Höhe/Durchmesser-Verhältnis von ca. 8:1 angenommen. Das Reaktorvolumen wird mit 3,5 m³/MW Brennstoffleistung gleich angesetzt wie beim Vergaser (in Annäherung an Bericht Brennstofflexibilisierung 2010, dort für 20 MW-Anlage). Die zur Dampferzeugung benötigte Wärme wird vollständig aus dem Prozess entnommen und erfordert daher keine eigene Erzeugungsanlage. Der Kamindurchmesser wird aus der Rauchgasmenge ermittelt. Die Kaminanlage der optionalen BHKW-Anlage steht separat.

Die für die Verstromung zur Verfügung stehende Synthesegasmenge ergibt sich aus der Energiebilanz. In erster Näherung wird angenommen, dass eine separate Gasaufbereitung vor der Nutzung in BHKW-Motoren nicht erforderlich ist. Eine weitere Annahme ist, dass das Synthesegas in den BHKWs nutzbar ist, unter Erwähnung der beim Einsatz von Wasserstoff in Ottomotoren bekannten Probleme wie der unregelmäßigen Verbrennungsabläufe durch Glühzündung in der Kompressionsphase, klopfende Verbrennung, Wasseranlagerungen an der Zündkerze beim Kaltstart, geringe Leistungsdichte infolge von Liefergradverlusten, schlechte Schmiereigenschaften von Wasserstoff etc.

Durch die hohe Flammenfrontgeschwindigkeit – Flammen breiten sich in Wasserstoff viel rascher aus als in anderen brennbaren Gasen – schlägt die Flamme aus dem Verbrennungsraum leicht in das Ansaugrohr zurück. Daneben entzündet sich wegen der sehr geringen Zündenergie der einströmende Wasserstoff oft schon an heißen Stellen im Brennraum oder an heißen Restgasen. Abhilfe gegen solche Früh- und Fehlzündungen schafft die Kühlung des Ansauggemisches durch Einspritzen von Wasser aus einem separaten Behälter. Gegen das durch den unregelmäßigen Verbrennungsablauf hervorgerufene Klopfen hilft die Zurücknahme



der Verdichtung, was sich wiederum in verminderter Motorleistung niederschlägt. Hier wurde in Anlehnung an Literaturwerte 5 ein Ansatz von etwa 25 % gegenüber einem hubraumgleichen Benzinmotor gewählt. Für die Gasverwertungsanlage wird angenommen, dass die Leistung der BHKW beim Betrieb mit Wasserstoff 75 % der Leistung mit Erdgas entspricht. In Summe werden damit 5 BHKW-Module der derzeit marktgängigen größten Gasmotor-Module (z. B. Produkte der Firmen Jenbacher oder MWM) benötigt. Die elektrische Leistung der einzelnen Module liegt bei ca. 4 MW bei Erdgasbetrieb und angenommenen ca. 3 MW beim Betrieb mit Wasserstoff. Überschüssige Restwärme wird mit einem Temperaturniveau bis herunter auf 250 °C in einer ORC-Anlage genutzt, darunter ist eine andere thermische Nutzung erforderlich (Fernwärme o.ä.).

Die Gasnutzungsanlage besteht somit aus folgenden Hauptkomponenten:

- 5 Gasmotor-BHKW à 4 MWel (Erdgas) bzw. 3 MWel (Synthesegas)
- 1 ORC-Anlage
- Fernwärmestation
- Umspannanlage

Die sich aus dieser Betrachtung ergebende Aufstellungssituation ist in Abbildung 9-29 dargestellt. Die 50 MW-Anlage war für einen speziellen Standort gedacht, der jedoch nicht mehr zu Verfügung steht. Deshalb wurde im Laufe des Projektes in Abstimmung mit den Projektpartnern die weitere Betrachtung auf eine kleinere Anlage mit einer Größe von 10 MW konzentriert. Auf der Basis des Layouts für die 50 MW–Anlage wird das Layout für die 10 MW-Anlage entwickelt und als 3D-Modell dargestellt. Das Layout ist in Abbildung 9-30 abgebildet. Die benötigte Grundstücksfläche der Anlage reduziert sich gegenüber der Anlage mit 50 MW Leistung von ca. 120 m x 90 m auf ca. 80 m x 70 m. Die nicht leistungsproportionale Verkleinerung der Fläche ist mit großteils gleich bleibenden Flächen für Verkehrswege und Brennstofflogistik begründet.



Abbildung 9-29: Gesamtaufstellung 50 MW Anlage



Abbildung 9-30: 3D-Layout 10 MW AER-Anlage

9.4.2.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Basierend auf der 10 MW-Anlage werden die Produktgaserzeugungskosten als Vollkosten, d.h. unter Berücksichtigung aller zur Erzeugung anfallenden Kosten ermittelt. Auf Basis der erstellten Energie- und Massenbilanzen (Anhang 2) wird die ökonomische Analyse mittels einer statischen Wirtschaftlichkeitsrechnung durchgeführt. Es folgt die Investitions- und Betriebskostenabschätzung. Dies ermöglicht die Bewertung der Konkurrenzfähigkeit der Produkte und damit Wirtschaftlichkeit der Systemvarianten.

Die Basis für die Schätzung der Investitionen sind Richtpreisangebote und Extrapolationen hieraus, sowie Massenabschätzungen und der Ansatz von Erfahrungswerten. Neben der Schätzung der Investitionen werden auch die Betriebsund Verbrauchskosten geschätzt sowie der zu erwartende Gaspreis und bei der ergänzenden Gasverwertung die Wirtschaftlichkeit unter Ansatz von Stromerlösen gemäß EEG und unter Annahme von Wärmeerlösen ermittelt. Die weiteren Annahmen entsprechen den Werten aus Tabelle 9-6.

Zur Berechnung der Produktgaskosten werden zunächst die Investitionen ermittelt. Sie umfassen die baulichen Maßnahmen sowie die gesamte Anlagentechnik. Die Investitionen fließen als kapitalgebundene Kosten in die Wirtschaftlichkeitsberechnung ein und werden über 20 Jahre als konstante jährliche Zahlung zur Jahresmitte fällig. Die betriebsgebundenen Kosten umfassen u. a. das Personal sowie andere Kosten wie Versicherungen. Sie fallen jährlich an und sind unabhängig davon, wie stark die Anlage ausgelastet wird. Ein weiterer Kostenblock sind die verbrauchsgebundenen Kosten. Diese umfassen sämtliche Betriebsmittel wie Brennstoff, diverse Hilfsmittel und den Eigenstrombedarf der Anlage. Die Summe aus kapitalgebundenen, betriebsgebundenen und verbrauchsgebundenen Kosten ergibt die jährlichen Gesamtkosten. Die Produktgaskosten ergeben sich letztlich aus dem Quotienten aus den jährlichen Gesamtkosten und der jährlich erzeugten Produktgasmenge. Die in der Rechnung zugrunde gelegten Werte sind in Tabelle 9-9 dargestellt.



Übersicht der Berechnung der Produ	uktgaserzeugu	ngskosten	
1. Investitionen			
Siehe separate Aufstellung			
Summe 100 - Grundstück			0€
Summe 200 - Herrichten und Erschließung			50.000 €
Summe 300 - Bauwerk-Baukonstruktionen			2.138.241 €
Summe 400 - Bauwerk-Technische Anlagen			17.356.006 €
Summe 500 - Außenanlagen			540.000 €
Summe 600 - Ausstattung und Kunstwerke			0€
Summe 700 - Baunebenkosten			2.610.952 €
Gesamtinvest neu			22.695.199 €
pro MW install. Leistung			2.269.520 €
2. Kapitalgebundene Kosten	8,0%	20 a	
Grundstück	0	20 a	0 €/a
Herrichten und Erschließen	50.000	20 a	4.904 €/a
Bauwerk-Baukonstruktionen	2.138.241	20 a	209.718 €⁄a
Bauwerk-Technische Anlagen			
Lager und Logistik			
Zwischensilos	50.000	20 a	4.904 € /a
Lagersilo Strohpellets+HHS	0	20 a	0 €/a
Annahmebunker Holzhackschnitzel	150.000	20 a	14.712 €/a
Lager Holzhackschnitzel	600.000	20 a	58.848 € /a
Austragseinrichtung	50.000	20 a	4.904 € /a
Sonstige Förderer	50.000	20 a	4.904 € /a
Periphere Technik			
Dampferzeuger	0	20 a	0 €/a
Wasseraufbereitung	30.000	20 a	2.942 €⁄a
AER-Vergaseranlage 10 MW			
Vergaser	3.012.499	20 a	295.466 € /a

Tabelle 9-9: Berechnung der Produktgaserzeugungskosten.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Übersicht der Berechnung der Produ	ıktgaserzeugu	ngskosten	
Gasreinigung	1.400.874	20 a	137.398 € /a
Rauchgasreinigung	805.813	20 a	79.034 €⁄a
Aschesystem	495.885	20 a	48.636 €⁄a
Wärmerückgewinnung	1.797.582	20 a	176.307 €⁄a
Brennstoffversorgung	805.813	20 a	79.034 €⁄a
EMSR	2.452.429	20 a	240.534 €⁄a
Stahlbau	805.813	20 a	79.034 €⁄a
внкм	0	20 a	0 €/a
Trafostation BHKW	0	20 a	0 €/a
ORC-Anlage	0	20 a	0 €/a
Verrohrung	2.117.927	20 a	207.726 €⁄a
Containerverschiebeanlage	70.000	20 a	6.866 €/a
Brandschutz	200.000	20 a	19.616 €⁄a
Außenanlagen			
Geländeflächen	0	20 a	0 €/a
Befestigte Flächen	480.000	20 a	47.078 €/a
Waage	30.000	20 a	2.942 €⁄a
Zaun, Tor	30.000	20 a	2.942 €/a
Baunebenkosten			
Bauherrenaufgaben	200.842	20 a	19.699 € /a
Vorbereitung der Objektplanung	0	20 a	0 €/a
Architekten- und Ingenieurleistungen	2.410.110	20 a	236.383 €⁄a
Förderung		20 a	0 €/a
Summe	20.233.827 €	9,81%	1.984.532 ∉ a
3. Betriebsgebundene Kosten			
Personal			
Schichten	3		
Personal/schicht	1,5	60.000	270.000 €⁄a
KW-Leiter	0	80.000	
Sekretariat	0	40.000	0 €/a
Tagespersonal	1	60.000	60.000 €/a
			330.000 ∉ a



Übersicht der Berechnung der Produ	Iktgaserzeugu	ingskosten	
Versicherung 1,0 % Gesamtanlage	0,50%	20.084.247	100.421 €/a
Sonstiges	1,00%	20.084.247	200.842 €⁄a
Gesamtsumme betriebsgeb. Kosten			631.264 € a
4. Verbrauchskosten	Menge	Spez. Kos- ten	
aus Energiebilanz			
Brennstoff Stroh	0 t/a	40.00 €/t	0 €/a
Brennstoff Holz	16.298 t/a		
	70.080 MWh/a	22 €/MWh	1.541.760 €⁄a
Brennstoff gesamt	16.298 t/a		1.541.760 €/a
Bettmaterial	1.400 t/a	30,00 €⁄t	42.000 €⁄a
Filterhilfsmittel			0 €/a
Waschflüssigkeit (RME-Wäscher)			0 €/a
Reststoffentsorgung	1.459 t/a	35,00 €/t	51.052 €⁄a
Sonstige			0 €/a
Eigenstrombedarf	3.290 MWh/a	170 €/MWh	559.300 €⁄a
Gesamtsumme verbrauchsgeb. Kosten			2.194.112 € a
Summe Kosten 2.+3.+4.=Gesamtbetriebskosten			4.809.908 € a
Produktgaskosten	53.856 MWh/a		89,31 € /MWh

Die sich ergebenden Kosten für das Produktgas liegen bei 89,31 €/MWh bzw. ca. 9 ct/kWh. Nachfolgend werden für alle Ketten die Gestehungskosten der Endprodukte berechnet. Die hierbei berücksichtigten Verfahrensketten entsprechen den in Kapitel 9.4.1.1 vorgestellten. Detaillierte Verfahrensbilder der für den Pilotstandort erstellten Verfahrensschemen sind in Kapitel 9.11.2 zu finden.



Zur Ermittlung der Wärmegestehungskosten von Kette 1 werden die Stromerlöse von den Jahreskosten abgezogen und durch die erzeugte Wärmemenge dividiert (Siehe Anhang 9.11.3). Zur Ermittlung der SNG-Gasgestehungskosten von Kette 2 werden die Wärmeerlöse von den Jahreskosten abgezogen und durch die erzeugte SNG-Menge dividiert (Siehe Anhang 9.11.3). Zur Ermittlung der Wasserstoff 5.0-Gestehungskosten von Kette 3 werden die Strom- und Wärmeerlöse von den Jahreskosten abgezogen und durch die erzeugte Wasserstoffmenge dividiert (Siehe Anhang 9.11.3). Zur Ermittlung der Wasserstoff 5.0-Gestehungskosten von Kette 3 werden die Strom- und Wärmeerlöse von den Jahreskosten abgezogen und durch die erzeugte Wasserstoffmenge dividiert (Siehe Anhang 9.11.3). Zur Ermittlung der Wasserstoff 5.0-Gestehungskosten von Kette 4 werden die SNG und Wärmeerlöse von den Jahreskosten abgezogen und durch die erzeugte Wasserstoffmenge dividiert (Siehe Anhang 9.11.3).

Hier werden nun die entsprechenden Ergebnisse vorgestellt (Tabelle 9-10).

	Zusammenstellung der Ergebnisse				
Kette 1	Produkt	Menge	Spez. Preis	Anmerkung	
	Strom	26.059.374 kWh/a	16,4 ct/kWh	EEG	
	Fernwärme	31.982.585 kWh/a	3,3 ct/kWh	Berechnungsergebnis	
Kette 2	Produkt	Menge	Spez. Preis	Anmerkung	
	Fernwärme	15.995.760 kWh/a	2,0 ct/kWh	Annahme	
	SNG	47.349.552 kWh/a	12,5 ct/kWh	Berechnungsergebnis	
Kette 3	Produkt	Menge	Spez. Preis	Anmerkung	
	Strom	17.300.660 kWh/a	16,4 ct/kWh	EEG	
	Fernwärme	26.190.210 kWh/a	2,0 ct/kWh	Annahme	
	Wasserstoff5.0	19.839.648 kWh/a	16,2 ct/kWh	Berechnungsergebnis	
Kette 4	Produkt	Menge	Spez. Preis	Anmerkung	
	Fernwärme	13.593.418 kWh/a	2,0 ct/kWh	Annahme	
	SNG	36.063.518 kWh/a	8,0 ct/kWh	Annahme	
	Wasserstoff5.0	12.619.936 kWh/a	31,8 ct/kWh	Berechnungsergebnis	

Tabelle 9-10:	Zusammenstellung der Ergebnisse.
---------------	----------------------------------
Auf Basis eines angenommenen Zielpreises für Fernwärme von 2 ct/kWh liegt die Verfahrenskette 1 oberhalb der Wirtschaftlichkeitsgrenze, d. h. wird die Wirtschaftlichkeit ist nicht erreicht. Je nach dem im Einzelfall individuell erzielbaren Wärmeerlös ist eine Wirtschaftlichkeit evtl. gegeben. Verfahrenskette 2 führt zu SNG-Kosten, die oberhalb des Marktpreises für SNG aus anderen Quellen liegen. Auch hier wird daher die Wirtschaftlichkeitsgrenze nicht erreicht. Bei Verfahrenskette 3 ist das Ergebnis ein Wasserstoff 5.0-Preis von 16,2 ct/kWh entsprechend 48,6 ct/m³. Aus Gesprächen mit großen Wasserstoffabnehmern (Raffinerie) wurde ein Zielwert von 25 ct/m³ Wasserstoff 5.0 definiert. Auch hier wird somit die Wirtschaftlichkeitsgrenze nicht erreicht. Gleiches gilt für Verfahrenskette 4, mit der die Wasserstofferzeugung unter den getroffenen Annahmen zu Kosten von 31,8 ct/kWh führt.

Die Wirtschaftlichkeit der betrachteten Verfahrensketten wurde unter Zugrundelegung von Annahmen für erzielbare Erlöse der Produkte ermittelt. Die Annahmen wurden allgemein und marktgerecht gewählt, wobei im Einzelfall möglicherweise deutlich bessere wirtschaftliche Bedingungen vorliegen können. Somit kann ggf. im Einzelfall eine Wirtschaftlichkeit erreicht werden. Des Weiteren wurde als Förderung nur die Förderung des eingespeisten Stromes nach EEG berücksichtigt. Zusätzliche Fördermittel können die Wirtschaftlichkeit natürlich verbessern.

9.4.3 Druckfermentation

9.4.3.1 Anlagenkonzept

Das Konzept der Druckfermentation (Abbildung 9-31, vereinfacht) erlaubt die Bereitstellung eines hochwertigen Produktgases bei reduzierten Kosten und vermindertem Energieeinsatz. Der hier betrachtete Fall untersucht die Variante des Betriebs von Hydrolyse und Methanogenese bei 10 bar und anschließender Verdichtung auf 16 bar und Einspeisung in das Erdgasnetz. Dabei werden alle dabei entstehenden Aufwendungen im Zuge einer Vollkostenrechnung berücksichtigt. Der Referenzfall der konventionellen Biogaserzeugung basiert auf einer Fermenterstufe die bei Umgebungsdruck betrieben wird und anschließender Verdichtung auf ebenfalls 16 bar. Als Einsatzstoff beider Anlagen wurde im Projekt Maissilage gewählt. Die betrachtete Anlagengröße basiert auf einem Substrateinsatz von rund 7 t/h. Für



den Methanogenesereaktor der Druckfermentation, der bei 10 bar betrieben wird, wird daher davon ausgegangen, dass bei einem Gesamt-Reaktionsvolumen von 1540 m³, sieben Reaktoren zum Einsatz kommen, die je einen Durchmesser von 3,6 m und eine Länge von 22 m haben.



Abbildung 9-31: Verfahrensschema Druckfermentation.

9.4.3.2 Ökonomische Analyse

Die ökonomische Bewertung wird ebenfalls mit der im Kapitel 0 beschriebenen Methode zur Berechnung der spezifischen Gestehungskosten durchgeführt. Um ein unmittelbar vergleichbares Ergebnis zu erhalten, wird parallel eine konventionelle Druckfermentation mit den gleichen Annahmen gerechnet, um eine über Literaturwerte hinausgehende Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Eine Übersicht der Annahmen findet sich in Tabelle 9-11.

Da die Literaturwerte einiger Parameter bereits vor einigen Jahren veröffentlicht wurden, sind sie gemäß [TPVIII-83] an das heutige Preisniveau angepasst worden. Die Investitionen für die Biogasanlagen, die Druckfermenter die Aminwäsche, die Konditionierung, die Verdichter und das BHKW stammen aus [TPVIII-45, 84-87] sowie von den Projektpartnern. Für die Investition in die Biogasanlage wurde davon ausgegangen, dass die Druckfermentation ebenfalls alle typischen Elemente beinhaltet, zusätzlich jedoch der Methanogenesereaktor erforderlich wird, die vorgelagerte Biogasanlage jedoch aufgrund der geringeren Verweilzeit kleiner dimensioniert werden kann. Ebenso kann die Aminwäsche kleiner dimensioniert werden. Die betrachtete Anlagenkette benötigt ebenfalls zwei Verdichter, diese



können aufgrund des geringeren Volumenstroms und des geringeren Verdichtungsverhältnis kleiner dimensioniert werden. Unter den genannten Annahmen stellen sich die Investitionen und die Betriebskosten wie in Abbildung 9-32 dargestellt dar.

		Druckfermentation	Konventionelle Fermentation
Investition Biogasanlage	€	5.004.000	6.283.680
Investition Aminwäsche	€	1.763.174	2.177.520
Investition Verdichter	€	800.000	1.066.400
Investition Konditionierung	€	200.000	200.000
Investition Druckreaktor	€	2.600.000	-
Investition BHKW	€	400.000	-
Investition Gaseinspeisung, Mess/Regelanlage	€	100.000	100.000
Infrastrukturfaktor Investition	%	10	10
spezifische Substratkosten	€t _{FM} ⁻¹	30	30
Wassergehalt	%	65	65
Substratbedarf	kg h⁻¹	7.220	7.220
Personal, Wartung, Versicherung, BHKW, Hilfsstoffe, Sonstiges	€a⁻¹	360.000	360.000
Betrieb Aminwäsche	€a⁻¹	165.144	377.313
Strom	€a⁻¹	165.144	203.953
Wärme	€a⁻¹	-	173.360
Betrieb Verdichter	€a⁻¹	16.000	160.000
Betrieb Konditionierung	€a⁻¹	40.000	40.000
Preissteigerung Betriebskosten	% a⁻¹	-	-
Vollaststunden	h a⁻¹	8.000	8.000
Produktgas	Nm _{CH4} ³ h⁻¹	520	655
Hydrolysegas	$Nm_{H2}^{3}h^{-1}$	540	-
BHKW-Strom	kWh _{el}	610	-
BHKW-Wärme	kWh _{th}	790	-
EEG-Vergütung	€ct kWh _{el} ⁻¹	18,2	-

Tabelle 9-11: Annahmen. Quelle (Projektpartner, [TPVIII-45, 83-87]



Abbildung 9-32: Investition und Betriebskosten der Druckfermentation.

Die Betrachtung der Investitionen zeigt, dass bei der zweistufigen Druckfermentation die Einsparungen bei der vorgelagerten klassischen Biogasanlage und der Aminwäsche durch die zusätzlichen Aufwendungen für den Druckreaktor und das BHKW kompensiert und sogar übertroffen werden. Insgesamt ergeben sich Investitionen, die etwa 10 % über denen einer klassischen Biogasanlage liegen. Bei den Betriebskosten haben beide Anlagen definitionsgemäß den gleichen Substratbedarf. Die Kosten für die Substrate sind hierbei der entscheidende Kostenfaktor. Einsparungen zeigen sich bei den Betriebskosten der Aminwäsche sowie der erforderlichen Verdichtung des Gases. Dieser Vergleich von Investition und Betriebskosten zeigt bereits das mögliche Optimierpotential auf. So sind für die Druckfermentation höhere Investitionen in die Anlagentechnik erforderlich, dem stehen allerdings geringere Betriebskosten gegenüber. In Abhängigkeit der für die Bewertung relevanten Annahmen, insbesondere des Zinssatzes ergeben sich daher unterschiedliche Vorteilhaftigkeiten der beiden Technologien.

Bei der Berechnung der spezifischen Gestehungskosten der Druckfermentation wird angenommen, dass die aus dem Schwachgas der Fermentation in einem BHKW erzeugte Strommenge gemäß EEG verkauft werden kann. Weiter kann die Wärme zum Betrieb der Aminwäsche eingesetzt werden. Somit sind die spezifi-



schen Gestehungskosten mit 6,2 €ct/kWh niedriger als die der zum Vergleich gerechneten konventionellen Fermentation (siehe Abbildung 9-33). Eine Sensitivitätsanalyse soll die wesentlichen Parameter der Wirtschaftlichkeitsanalyse identifizieren (siehe Abbildung 9-34). Großen Einfluss haben der Gesamtanlagenwirkungsgrad, die Substratpreise und die Investitionshöhe. Ein ansteigender Zinssatz relativiert den Vorteil der Druckfermentation.



Abbildung 9-33: Spezifische Gestehungskosten der Druckfermentation für den Referenzfall.



Abbildung 9-34: Ökonomische Sensitivitätsanalyse der Druckfermentation.

9.4.3.3 Ökologische Analyse

Bei der Ökobilanzierung der Druckfermentation sind noch große Unsicherheiten gegeben. Generell ist davon auszugehen, dass durch die Konzentration der Nährstoffe in der Leaching Flüssigkeit eine bessere Pflanzenverfügbarkeit gegeben ist als bei der Ausbringung des gesamten Gärrestes. Dieser unterliegt außerdem den Grenzen der Düngemittelverordnung, wonach nur begrenzte Mengen ausgebracht werden können. Weiter sind deutliche Wärme-Gutschriften zu erwarten, da die festen Gärreste verbrannt werden können und dadurch konventionelle Heizsysteme/KWK ersetzen.

Im Folgenden wird vereinfacht nur eine Abschätzung des CO₂-Minderungspotentials gegenüber einer konventionellen Anlage berechnet, da die bei der Vergasung berechneten Parameter THG, KEA, AP wegen mangelnder Daten noch nicht abschließend berechnet werden können. Bei der Beurteilung des CO2-Minderungspotentials im Vergleich zu einer konventionellen Anlage werden den zusätzlichen Emissionen, die durch den zusätzlichen Stahlbedarf für den Bau des Druckreaktors entstehen, die vermiedenen Emissionen durch den verringerten Einsatz an Prozessenergie gegenübergestellt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass für die sieben Druckreaktoren ein Stahleinsatz von knapp 24 t erforderlich ist. Je nach Stahltyp ist von Emissionen in Höhe von 1,3 gCO₂-Äq./g_{Stahl} (einfacher Stahl) bis zu 5 gCO₂-Äq./g_{Stahl} (hochlegierter Edelstahl) auszugehen. Damit erge-



ben sich maximale Emissionen als CO2-Äquivalente von 144 t CO₂-Äq. Demgegenüber stehen die Einsparungen bei der Prozessenergie. Es bestehen ein um 26,2 kW niedriger elektrischer Bedarf und ein um 588 kW niedrigerer thermischer Bedarf. Für den Strombedarf werden Emissionen entsprechend des deutschen Strommix von ca. 560 g CO₂-Äq je kWh und für die thermische Energie Emissionen in Höhe von 202 g CO₂-Äq. je kWh angenommen. Bei 8.000 Vollaststunden pro Jahr kann hierdurch jährlich eine Einsparung von 1.046 t CO₂-Äq. erreicht werden. Über eine Laufzeit von 20 Jahren belaufen sich die Emissionen für den zusätzlichen Stahlbau damit auf 0,2 bis 0,7 Prozent der durch den verminderten Prozessenergieeinsatz eingesparten Emissionen. Allerdings könnte auch für die konventionelle Anlage ein anderes Design gewählt werden, indem ein Teil des Produktgases ebenfalls vor-Ort in einem BHKW eingesetzt wird, wodurch sich eine andere CO₂-Bilanz einstellen würde.

9.4.4 Fermentation-Referenzfall

In diesem Kapitel wird der Basisfall zur Fermentation dargestellt. Er soll als Vergleichsreferenz aktuelle marktreife Technologien der von der Universität Hohenheim neu entwickelten Druckfermentation gegenüber stellen können. Die Anlage wird auf eine Biogasmenge von 1.000 m³/h ausgelegt. Bei der BGA wird ein einstufiges Durchflussverfahren betrachtet, da dies zurzeit am meisten verbreitet ist. Für den Basisfall werden zur Biogasaufbereitung die PSA und alternativ Druckwasserwäsche (DWW) ausgesucht. Zur Einhaltung der Richtlinie DVGW G 260 einzuhalten, muss das Biogas in beiden Fällen vor der Einspeisung getrocknet und entschwefelt werden.

Die Kostenschätzung und Wirtschaftlichkeitsberechnung führt zu Kosten der Biogaserzeugung in Höhe von ca. 4,4 ct/kWh und der Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität in Höhe von 1,4 ct/kWh. Die Gesamtkosten belaufen sich somit auf ca. 5,8 ct/kWh. Dies ist gleichzeitig der Maßstab für die Erzeugungskosten der Druckfermentation aus Teilprojekt 1. Hier wird jedoch ein anderer Substratmix angenommen, sowie eine leicht geänderte Größen der Anlage. Insgesamt stimmt das Ergebnis aber gut mit den in Kapitel 9.4.3.2Ökologische Analyse berechneten Werten überein, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass bei der Bewertung



des Referenzfalls die Investition für den Referenzfall nur zu 25 % in die Investition miteinbezogen wird.

Das bei der Druckfermentation erzeugte Biogas hat einen, im Vergleich zu herkömmlichen Biogasanlagen, wesentlich höheren Methangehalt. Aufgrund dessen ist es notwendig, für den Vergleich eine komplette Prozesskette beginnend bei der Biogasfermentation inkl. Biogasaufbereitung und Einspeisung zu betrachten.

9.4.4.1 Anlagendesign

Die zu entwerfende Biogasanlage (BGA) soll 1.000 m³/h produzieren, welches in einer Biogasaufbereitungsanlage (BGAA) auf Erdgasqualität aufbereitet und in einer Biogaseinspeiseanlage (BGEA) ins Erdgasnetz eingespeist wird. Unter der Annahme von ca. 55 Vol.-% Methan im Biogas, entspricht dies für den Fall, dass das Biogas in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 35 % verstromt wird, einer elektrischen Leistung von ca. 2 MW. Abbildung 9-35 zeigt das Fließschema der untersuchten Anlage. Die Teilbereiche werden in den folgenden Unterkapiteln genauer beschrieben und ausgelegt.



Abbildung 9-35: Fließschema der Gesamtanlage (BGA, BGAA, BGEA).

In Absprache mit der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim werden für die zu betrachtende BGA Randbedingungen festgelegt, welche in Tabelle 8 zusammengefasst sind. Bei der BGA wird ein einstufiges Durchflussverfahren angewandt, da dies zurzeit am meisten verbreitet ist. Die An-



lage wird im mesophilen Bereich betrieben, d. h. die Vergärung läuft bei einer Temperatur von 32 bis 42 °C ab [TPVIII-88]. Als Einsatzstoffe sollen Mais- und Grassilage im Verhältnis 2:1 verwendet werden. Es werden daher knapp 30.000 t Mais- und 16.000 t Grassilage pro Jahr benötigt. Die benötigte Silofläche beträgt demnach 2,7 ha. Die wesentlichen Kenndaten sind in Tabelle 9-12 zusammengefasst.

Randbedingungen		
Einsatzstoffe	65 % Mais, 35 % Gras	
Fermentervolumen	< 1.800 m³	
Fermenterbetriebsweise	drucklos	
Maximale Raumbelastung	4	
Minimale Verweilzeit	80 Tage	
Verweilzeit Nachgärer	100 – 120 Tage	
Einsatzstoffe	65 % Mais, 35 % Gras	

Tabelle 9-12: Kenndaten der betrachteten Beispielbiogasanlage.

Die Silage wird in einer Vorgrube mit Anmaischflüssigkeit angereichert und in den Fermenter gegeben. Bei dem Fermenter handelt es sich um einen stehenden, teilweise in der Erde versenkten Betonfermenter mit einem Volumen von max. 1.800 m³. Die Raumbelastung des Fermenters soll dabei den Wert 4 nicht übersteigen (Die Raumbelastung ist der Quotient aus zugeführter Substratmenge je Zeiteinheit mal Konzentration organischer Substanzen und dem Reaktorvolumen). Vom Fermenter wird einerseits das entstandene Biogas in ein Gaslager geleitet und andererseits die Gärrückstände in einen Nachgärer transportiert. Da nicht das gesamte Substrat im Fermenter vergoren wird, entsteht im Nachgärer weiterhin Biogas, welches in das Gaslager gefördert wird. Das Gaslager ist notwendig, um das schubweise anfallende Biogas kontinuierlich an die BGAA oder das BHKW weiterzuleiten.



Für den Fall, dass das Gaslager kein Biogas mehr aufnehmen kann (mögliche Gründe dafür können sein: Störungen bei der BGAA oder dem BHKW), muss eine Notfackel installiert werden. Diese verbrennt das überschüssige Biogas, damit nicht Methan, sondern hauptsächlich CO₂ in die Atmosphäre gegeben wird. Grund dafür ist das um 25-fach höheres Treibhauspotential von Methan im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid.

Aufgrund des hohen Nährstoffgehaltes werden die Gärreste zumeist als Dünger verwendet. Dies hat den Vorteil, dass die zuvor entnommenen Nährstoffe dem Boden wieder zugeführt werden. Es wird folglich ein geschlossener Nährstoffkreislauf erreicht, wenn die Ausbringung auf Anbauflächen der BGA-Substrate durchgeführt wird. Zusätzlich sind Gärreste im Vergleich zu unbehandelter Tiergülle weniger geruchsintensiv, da organische Schwefelverbindungen, Schwefelsäure und organische Säuren bei der Vergärung abgebaut werden. Lediglich ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Ammoniak bleibt in den Gärresten vorhanden.

Im Jahr 2006 hat das Landwirtschaftliche Technologiezentrum Augustenberg (LTZ) insgesamt 121 Biogasgüllen aus BGAs in Baden-Württemberg untersucht. In 102 Anlagen wurde eine Kombination aus Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft und Nachwachsender Rohstoffe als Substrat verwendet. In den weiteren 19 Anlagen wurden zusätzlich noch Stoffe nach der Bioabfallverordnung als Ausgangsstoffe verwendet. Auffällig war, dass die Gärreste sehr dünnflüssig waren, mit einem Trockensubstanzgehalt von durchschnittlich 6 %. Eine Zusammenfassung der Messergebnisse liefert Tabelle 9-13.

TS	рН	Nges	NH4-N	P2O5	К2О	MgO	CaO
In % FM				in kg/t	FM		
6,3	8,5	4,4	2,6	1,9	5	0,98	2,1

Tabelle 9-13:Mineralstoff-, Trockensubstanzgehalte und pH-Werte von
Gärrückständen.



Vor dem Abtransport können die Gärreste zunächst getrocknet werden. Durch die höhere Dichte der getrockneten Gärreste im Vergleich zu flüssigen wird der Transport erheblich günstiger. Darüber hinaus sind getrocknete Gärreste auch als Brennstoff interessant. Problematisch ist jedoch der hohe Schwefel- und Stickstoffgehalt in der Gülle. Dadurch kommt es zu einem hohen Schlackeanfall wie auch dem Auftreten von Kesselkorrosion und hohen NOx-Emissionen bei der Verbrennung.

Tabelle 9-14 gibt einen kurzen Überblick über die beschriebenen Aufbereitungsverfahren mit Hilfe ausgewählter Kenndaten. Daraus geht hervor, dass für eine DWW keine Vorreinigung notwendig ist. Im Vergleich zur PSA ist es nicht erforderlich, das Rohbiogas vor der CO₂-Abscheidung zu trocknen und zu entschwefeln. Um jedoch die Richtlinie der DVGW G 260 einzuhalten, muss das Biogas dennoch vor der Einspeisung getrocknet und entschwefelt werden. Ein weiterer Unterschied liegt im Methanverlust, welcher bei der PSA um 2 Vol.-% höher liegt als bei der DWW. Dies liegt vor allem daran, dass für den Ablauf der Schwachgasverbrennung bei der PSA ein Mindestmethangehalt vorhanden sein muss.



		PSA	DWW
Vorreinigung		Ja	Nein
Arbeitsdruck	bar (ü)	3-7	4 – 7
Methanverlust	Vol-%	< 3	< 1
Methananteil Produktgas	Vol-%	> 96 %	> 97 %
Stromverbrauch	kWh/ Nm³	< 0,25	< 0,25
Wärmebedarf		Nein	Nein
Regelbarkeit in % der Nennlast	Mg/m³	+/- 10 – 15 %	50 – 100 %
Taupunkt, atmosphärisch	°C	- 50	- 50
Vorreinigung		Ja	Nein

Tabelle 9-14: Verfahrensvergleich PSA und DWW anhand ausgewählter Kenndaten. [TPVIII-85]

Abhängig von dem angewandten Aufbereitungsverfahren und der Netzebene (Tabelle 11), in die eingespeist werden soll, muss das Biogas unter Umständen verdichtet werden. Dabei ist zu beachten, dass das Biogas nicht verunreinigt wird, weswegen meist trocken laufende Verdichter den ölgeschmierten vorgezogen werden. Nachteilig an einem trocken laufenden Verdichter ist allerdings der höhere Methanverlust und ein schnellerer Verschleiß der Verdichterkomponenten [TPVIII-89].

Zur Kontrolle der Gasbeschaffenheit und folglich der Einhaltung der Regelwerke des DVGW müssen vor der Einspeisung Gasbeschaffenheitsprüfungen durchgeführt werden, sowie das erforderliche Druckniveau eingestellt werden (Tabelle 9-15). Gemessen werden müssen der Brenn- und Heizwert, der Wobbe-Index, die Normdichte und die Gaszusammensetzung. Darüber hinaus ist der Wasserdampfund Kohlenwasserstofftaupunkt zu bestimmen.

	1. Ferntransportnetz	2. Regionalnetz	3. Endverteilnetz
Netzebene	> PN 16	PN 16	PN 1
Max. Betriebsdruck	55 bar	16 bar	1 bar

Tala Ma O AL	I lle a de l'al d'ile au	-l'a comme als la slave ave	NI- (
I and I Q_{-1} γ	I INARNIICK I INAR	ale verschiedenen	INIATZANANAN

Die in diesem Kapitel dargestellten Stoffströme umfassen die komplette Biogaserzeugungskette, d. h. Fermentation, Biogasaufbereitung und Biogaseinspeisung, wie in Abbildung 9-36 dargestellt ist. Die Biogasaufbereitung erfolgt aufgrund der besseren Datenlage mittels Druckwechseladsorption. Abbildung 9-36 stellt die Stoffströme von der Biogaserzeugung und Aufbereitung dar. Die für den Fermenter benötigte Wärme kann durch die Abwärme der BGAA gedeckt werden kann. Diese fällt vor der Trocknung beim Verdichten des Rohbio-gases, sowie nach der Druckwechseladsorption bei der Schwachgasverbrennung an. Für den Fall einer Störung der BGAA, ist eine Notfackel hinter dem Gasspeicher der BGA installiert, mit der das Rohbiogas abgefackelt werden kann.



Abbildung 9-36: Stoffströme BGA und BGAA



Abbildung 9-37: Stoffströme BGEA.

Abbildung 9-37 zeigt die Stoffströme der BGEA. Dort wird das von der BGAA aufbe-reitete Gas übernommen und an die Beschaffenheiten des Gasnetzes angepasst. Dazu wird hauptsächlich Strom zum Verdichten sowie Flüssiggas zum Anpassen des Brennwerts benötigt.

9.4.4.2 Kostenschätzung / Wirtschaftlichkeitsberechnung

Die Berechnung der Wirtschaftlichkeit erfolgt analog zur Berechnung der AER-Vergasung und die verwendete Methodik steht in Kapitel 9.4.2 beschrieben. Die im BHKW erzeugte Wärme wird nicht berücksichtigt, da diese zur Fermenterbeheizung genutzt wird.



Die Berechnung der Biogaserzeugungskosten ist in Tabelle 9-16 dargestellt.

Tabelle 9-17 zeigt die Wirtschaftlichkeitsrechnung der Biogasaufbereitung inkl. Netzanschluss.

Übersicht der Berechnung der Biogaserzeugungskosten Referenz Biogasanlage Größe ca. 1000 m³/h				
Kenndaten				
Biogaserzeugung		8.552.999	m³∕a	
Benötigte Fläche Mais - 25.000t		500	ha	
Benötigte Fläche Grünland - 16700t		557	ha	
Benötigte Fläche gesamt		1.057	ha	
1) Investitionen				
Biogasanlage (Durchsatz 42.0000 t/a)				
BGA		5.509.486	€	
BHKW 380kW el		250.000	€	
Baunebenkosten, Planung 10%		575.949	€	
Unvorhergesehenes 5%		287.974	€	
Summe		6.623.409	€	
2) Kapitalgebundene Kosten				
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)		624638	€a	
3) Betriebsgebundene Kosten				
Wartung, Instandhaltung	3,0%	198.702	€/a	
Betriebsführung	pauschal	30.000	€⁄a	
Verwaltung, Versicherung	1,5%	99.351	€⁄a	
Betriebskosten BHKW (ASUE)		19.000	€⁄a	
Sonstiges		10.000	€/a	
Summe		357.053	€a	
4) Verbrauchskosten				
Einkauf Maisslage (25.000 t/a)	35,0 €⁄t	875.000	€/a	
Einkauf Grassilage (16.700 t/a)	25,0 €⁄t	417.500	€⁄a	

Tabelle 9-16: Berechnung der Biogaserzeugungskosten.

Kosten Strombezug (220.000kWh)	15,0 ct/kWh	33.000	€⁄a
Erlös Strom BHKW (5000 Vbh)	19,4 ct/kWh	-368.600	€⁄a
Summe		956.900	€/a
Gesamtjahreskosten Summe 1 bis 4, 8% Zins		1.938.591	€a
Gasgestehungskosten, 8% Zins		0,23	€/m³
		0,044	€kWh

Tabelle 9-17: Berechnung der Biogasaufbereitungskosten inkl. Netzanschluss.

Übersicht der Berechnung der Biogasaufbereitungsko	sten	
Kenndaten		
Rohbiogasvolumenstrom:	1000	Nm³/h
Heizwert Rohbiogas:	5,2	kWh/Nm³
Betriebsdauer Aufbereitung:	8424	h/a
Bezogene Rohbiogasmenge p.a.	43.804.800	kWhHi p.a.
Aufbereitete Bioerdgasmenge p.a.	42.403.046	kWhHi p.a.
Eingespeiste Bioerdgasmenge p.a.	47.067.382	kWhHs p.a.
Investitionen BGAA		
Biogasaufbereitungsanlage		
Angebot PSA	3.048.000	€
Leitung BGA zu BGAA (100 m * 250€/m)	25.000	€
Planung, Gutachten, Genehmigung 10%	304.800	€
Unvorhergesehenes 10%	304.800	€
Summe	3.682.600	€
1) Kapitalgebundene Kosten BGAA		
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)	347.297	€a
2) Betriebs- und Verbrauchsgebundene Kosten BGAA		
Aufwendungen BGAA	381.623	€/a

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Übersicht der Berechnung der Biogasaufbereitungskos	sten	
Verwaltung, Versicherung	66.000	€⁄a
Unvorhergesehenes 10%	44.762	€⁄a
Personal	39.600	€⁄a
Summe	531.985	€a
Investitionen Netzanschluss		
Netzanschluss 16bar Hochdrucknetz	1.428.000	€
Planung und Bauaufsicht und Sonstiges 15%	214.200	€
Summe	1.642.200	€
Netzbetreiber übernimmt 75% der Kosten; GAS NZV	410 550	c
33311	410.550	e
3) Kapitalgebundene Kosten Netzanschluss		
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)	38.718	€/a
Gesamtjahreskosten Summe 1 bis 3, 8% Zins	918.000	€⁄a
Vermiedene Netzkosten GasNZV §41c (0,7 ct/kWh)	329.472	€⁄a
Gasgestehungskosten, 8% Zins	0,014	€/kWh

Die Gesamtkosten für das eingespeiste Biogas setzen sich aus den Kosten für Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung zusammen. Die Kostenschätzung und Wirtschaftlichkeitsberechnung führt zu Kosten der Biogaserzeugung in Höhe von ca. 4,4 ct/kWh und der Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität in Höhe von 1,4 ct/kWh. Die Gesamtkosten belaufen sich somit auf ca. 5,8 ct/kWh.

9.5 Energiesystemanalyse und Integration in das Energiesystem

Im dritten Arbeitspaket der Systemanalyse wurde untersucht, welchen Einfluss der Energieträger Biomethan auf die deutsche und europäische Erdgasversorgung gewinnen kann. Hierzu wurde unter Berücksichtigung der gesetzlichen Rahmenbedingungen die Biomethaneinspeisung analysiert und auf ein am IIP entwickeltes Modell zurückgegriffen, welches den europäischen Strom- und Erdgasmarkt fundamental abbildet.

9.5.1 Gesetzlicher Rahmen

Unter den Ländern der EU27 bestehen große Unterschiede bei der Förderung von erneuerbaren Energien. Das am häufigsten eingesetzte Instrument sind feste Einspeisetarife (FIT). Bei FIT werden dem Erzeuger feste Preise über einen bestimmten Zeitraum garantiert. Die Tarife orientieren sich dabei häufig neben den Herstellungskosten an der Anlagengröße und nehmen über den zugesicherten Zeitraum ab. [TPVIII-90] Bei FIT fällt die Erzeugerrente vergleichsweise gering aus. Dies liegt zum einen daran, dass die Förderhöhe technologie- und ertragsspezifisch festgesetzt ist und zum anderen daran, dass die Einspeisetarife jährlichen Senkungen unterliegen, die an den technologischen Fortschritt der verwendeten Technologie gekoppelt sind. Eine bedeutende, dauerhafte Erhöhung der Gewinnmarge durch technologische Fortschritte wird durch eine Absenkung der Einspeisetarife somit verhindert. Eine leichte Abwandlung dieses Systems bietet das Premiumsystem. Hierbei wird dem Erzeuger, zusätzlich zu seinen Verkaufserlösen am Markt, eine fixe Prämie für eine Einspeisung bezahlt.[TPVIII-90, 91] Ein anderes Instrument der Einspeiseförderung sind Quotensysteme. Quoten werden meist mit handelbaren grünen Zertifikaten kombiniert (TGC= Tradable Green Certificates) [TPVIII-92]. Bei diesem System wird jeder Energieerzeuger verpflichtet, eine bestimmte Quote aus erneuerbaren Energien zu produzieren. Für diese Produktion bekommt er Zertifikate ausgestellt, welche unabhängig vom Strommarkt handelbar sind. Ein Hersteller kann also entweder selbst die vorgeschriebene Quote aus erneuerbaren Energien herstellen oder sich entsprechende Zertifikate am Markt kaufen. Indem man Produzenten erneuerbarer Energie die Möglichkeit gibt Zertifikate zu verkaufen, erhalten sie hieraus eine zusätzliche finanzielle Unterstützung zu den erzielten Energiepreisen am Markt. Im Gegensatz zu Einspeisetarifen wird ein fester Anteil erneuerbarer Energie und somit indirekt die Menge der zu erzeugenden Energie vorgegeben. Dadurch entsteht auch eine Konkurrenz unter den Erzeugern erneuerbarer Energie, die ohne eine entsprechende Regelung immer auf die kostengünstigste Technologie zurückgreifen. Der Gewinn aus dem Verkauf der Zertifikate und der produzierten Energie wird durch die Wettbewerbssituation an beiden Märkten festgelegt, wohingegen ein Einspeisetarif ohne besondere Zusatzregelungen unabhängig von jeder Marktsituation konstante Gewinne generiert. Der Wettbewerb, besonders bei europaweiten Quoten trägt dazu bei, erneuerbare Technologien langfristig auf den Wettbewerb mit konventionellen Energieherstellern vorzubereiten [TPVIII-91, 93]. (Arne Klein, 2010) bietet eine Übersicht über die momentan eingesetzten Einspeisetarife und Quotensysteme in der EU [TPVIII-94].

In Deutschland existiert eine komplexe Gesetzeslage, welche unmittelbare Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit und den Absatz von Bioerdgas hat. Hier werden kurz die zentralen Gesetze, welche Auswirkungen auf die folgende Wirtschaftlichkeitsrechnung bzw. den Bioerdgasabsatz haben, vorgestellt. Das "Gesetz zur Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien" wurde am 30. Juni 2011 im deutschen Bundestag beschlossen und tritt zum 1. Januar 2012 in Kraft. Das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) wird hierdurch novelliert (EEG 2012). In das Gesetz wurden die im Energiekonzept vom 28. September 2010 beschlossenen Ausbauziele im Stromsektor als Mindestziele aufgenommen, wonach 35 Prozent der Stromerzeugung bis spätestens 2020 aus erneuerbaren Energien bereitgestellt werden sollen. Bis 2030 soll dieser Anteil auf 50 Prozent und bis 2050 auf 80 Prozent erhöht werden. Im Gesetz wurde am bestehenden Einspeisevorrang und an der gesetzlichen Einspeisevergütung festgehalten. Diese werden zukünftig jedoch ergänzt um Maßnahmen, welche die erneuerbaren Energien an den Markt heranführen und zu einer bedarfsgerechten Einspeisung beitragen sollen. Hierzu wurden zwei Prämiensysteme in das EEG 2012 aufgenommen: eine Markt- und eine Flexibilitätsprämie. Die Marktprämie erlaubt es den Betreibern von Biogasanlagen, ihren Strom selbst an der Börse zu vermarkten. Hierbei erhalten sie zusätzlich zum Verkaufs-



erlös eine Marktprämie, die sich als Differenz zwischen der jeweiligen Einspeisevergütung und dem durchschnittlichen Spotpreis an der Strombörse ergibt. Die Flexibilitätsprämie unterstützt die Investitionen in Generatoren und Speicher, die für eine flexible Stromerzeugung erforderlich sind, durch eine zusätzliche Vergütung je kWh direktvermarkteten Strom. Die einzelnen Boni sind an Bedingungen geknüpft; es müssen Nachweise und Gutachten erstellt werden, dass die jeweilige Anlage die Bedingungen erfüllt. Für den Technologie- Bonus gilt beispielsweise, dass er gewährt wird, wenn Biogas in einer Aufbereitungsanlage auf Erdgasqualität aufbereitet wird. Allerdings auch nur dann, wenn Methanemissionen und der Stromverbrauch auf bestimmte Grenzwerte minimiert wurden, die Prozesswärme für die Aufbereitung aus Erneuerbaren Energien stammt und eine maximale Kapazität der Aufbereitungsanlage von 700 Normkubikmetern pro Stunde nicht überschritten wird (Vgl. Anlage 1 EEG). Die jeweiligen Voraussetzungen für die Gewährung der Boni können in §27 sowie den Anlagen 1, 2 und 3 nachgelesen werden. Generell versucht der Gesetzgeber die Entwicklung dahingehend zu lenken, dass möglichst neue, effiziente und umweltschonende Technologien entwickelt werden. In §65 wird geregelt, dass zum 31.12.2011 dem Deutschen Bundestag ein Erfahrungsbericht vorgelegt wird und nach diesem Datum alle vier Jahre erneut. Damit soll sichergestellt werden, dass Fehlentwicklungen erkannt werden und die Förderinstrumente den Marktentwicklungen angepasst werden können.

Der gesetzlich festgelegte Vergütungsanspruch für Strom aus Biomasse besteht auch im novellierten EEG weiterhin aus einer Grundvergütung sowie zusätzlichen Boni. Dabei ist der Vergütungsanspruch abhängig von der Anlagengröße und den Einsatzstoffen. In

Tabelle 9-18 sind die neuen, für die Untersuchung relevanten, Vergütungssätze zusammengefasst:

Bemessungsleistung ¹ der Anlage	Grundvergütung	Einsatzstoff- vergütung I	Einsatzstoff- vergütung II	Gasaufbereitungs- bonus	
[kW _{el}]		[€ct/kWh _{el}]			
≤150	14,3	6 8 ≤ 700 Nm³/h:3	0		
≤500	12,3		δ	\leq 700 Nm ³ /h:3	
≤750	11	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0/02	≤1.000 Nm³/n:2 ≤1.400 Nm³/h:1	
≤5000					
1) Bemessungsleistung einer Anlage ist der Quotient aus der Summe der in dem jeweiligen Kalenderjahr erzeugten					

1) Bemessungsleistung einer Anlage ist der Quotient aus der Summe der in dem jeweiligen Kalenderjahr erzeugten Kilowattstunden und der Summe der vollen Zeitstunden des jeweiligen Kalenderjahres abzüglich der vollen Stunden vor der erstmaligen Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien durch die Anlage und nach endgültiger Stilllegung der Anlage

2) Strom aus Gülle (nur Nr.3, 9, 11, 15 der Anlage 3 BiomasseV) über 500 kW 6 €ct/kWh

Die Grundvergütung wurde im Vergleich zum EEG 2009 leicht angehoben, und die zahlreichen substratabhängigen Vergütungen wurden in zwei Einsatzstoffvergütungsklassen überführt. Eine wesentliche Änderung wurde im EEG 2012 hinsichtlich der Vorgaben zur Wärmenutzung vorgenommen.

- So wurde der KWK-Bonus abgeschafft, und Biogasanlagen müssen zukünftig eine Wärmenutzung von mindestens 60 Prozent nachweisen oder ihren Strom direkt vermarkten.
- Für Anlagen mit einer elektrischen Leistung größer als 750 kW_{el} wird die Direktvermarktung ab 2014 zwingend.
- Daneben wurde im neuen EEG die j\u00e4hrliche Degression der Verg\u00fctungss\u00e4tze auf 2 Prozent angehoben, wobei sich diese nur noch auf die Grundverg\u00fctung bezieht. Die Einsatzstoffverg\u00fctung dagegen bleibt zuk\u00fcnftig konstant.
- Der Einsatz von Mais und Getreidekorn wird durch das neue EEG auf 60 Prozent Masseanteil bei den Substraten beschränkt.

Neben den oben beschriebenen festen Vergütungsansprüchen besteht für die Betreiber von Biogasanlagen im neuen EEG die Möglichkeit, ihren Strom selbst zu vermarkten. Der direkt vermarktete Strom muss jedoch vergütungsfähiger Strom



im Sinne der festen Einspeisevergütung sein. Es gelten daher weitgehend die gleichen Auflagen und Voraussetzungen wie bei der festen Einspeisevergütung, mit dem Unterschied, dass die Anlage für den Zeitraum der Direktvermarktung vom Nachweis der Mindestwärmequote befreit ist. Für den Strom aus der Direktvermarktung erhält der Anlagenbetreiber, neben dem Verkaufserlös an der Strombörse, eine Markt- sowie eine Flexibilitätsprämie. Die Marktprämie (MP), in €ct/kWh_{el}, wird für jeden Kalendermonat (t) im Nachhinein nach Gleichung VIII-8 berechnet.

$$MP_t = EV - MW_t^{EPEX} + P_{M(Steuerbare)}$$
VIII-8

EV bezeichnet dabei die anlagenspezifische EEG-Vergütung, die eine Anlage gemäß den Vergütungssätzen aus

Tabelle 9-18 bekommen würde. MWEPEX entspricht dem tatsächlichen Monatsmittelwert der Stundenkontrakte am Spotmarkt der Strombörse EPEX SPOT SE in Leipzig in €ct/kWh_{el}. P_{M(Steuerbare)} ist eine Prämie für die notwendigen Kosten der Börsenzulassung, der Handelsanbindung etc., kurz Managementprämie. Sie beträgt im Jahr 2012 für Strom aus Biogas 0,3 €ct/kWh_{el} und sinkt bis 2015 auf 0,225 €ct/kWh_{el}. Die Marktprämie soll die Differenz zwischen festen Vergütungssätzen und den Spotpreisen an der Strombörse ausgleichen. Gelingt es einen Preis für den Strom zu erzielen, der über dem durchschnittlichen Börsenpreis liegt, kann gegenüber den festen Vergütungssätzen ein Zusatzerlös realisiert werden. Auf diese Weise wird ein Anreiz geschaffen, Strom aus Biomasse bedarfsorientiert einzuspeisen. Der beschriebene Zusammenhang wird in Abbildung 9-38 grafisch dargestellt.

Um die Stromerzeugung aus Biomasse entsprechend der Nachfrage zu verschieben, sind zusätzliche Investitionen in Gasspeicher und größere Generatoren erforderlich. Diese Investitionen sollen durch die Flexibilitätsprämie unterstützt werden. Die Höhe der Flexibilitätsprämie (FP), in €ct/kWh_{el}, berechnet sich nach den Gleichungen VIII-9 und VIII-10.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

$$FP = \begin{cases} 0 & \text{wenn } P_{Bem} < 0.2 * P_{inst} \text{ und } 0 \le P_{Zusatz} \\ \frac{P_{Zusatz} * KK * 100}{P_{Bem} * 8760} & \text{wenn } P_{Bem} \ge 0.2 * P_{inst} \text{ und } P_{Zusatz} \le 0.5 * P_{inst} & \text{VIII-9} \\ 0.5 * P_{Zusatz} & \text{wenn } P_{Bem} \ge 0.2 * P_{inst} \text{ und } P_{Zusatz} > 0.5 * P_{inst} \\ P_{Zusatz} = P_{inst} - (f_{kor} * P_{Bem}) & \text{VIII-10} \end{cases}$$



Abbildung 9-38: Zusammenhang von Spotpreis und Marktprämie.

 P_{Zusatz} ist die zusätzlich bereitgestellte installierte Leistung für die bedarfsorientierte Erzeugung von Strom, die über den Korrekturfaktor (*fkor*) zur Berücksichtigung der Auslastung der Anlage berechnet wird. Dabei hat der Korrekturfaktor fkor bei Biogas den Wert 1,1 und bei Biomethan den Wert 1,6. Die Bemessungsleistung (P_{Bem}) muss mindestens 20 Prozent der installierten Leistung (P_{inst}) betragen, und beträgt P_{Zusatz} mehr als 50 Prozent der installierten Leistung, wird P_{Zusatz} von obiger Formel abweichend mit 50 Prozent der installierten Leistung angesetzt. *KK* ist die Kapazitätskomponente für die Bereitstellung zusätzlicher installierter Leistung und beträgt bei Strom aus Biomasse 130 €/kW_{el}. Die Flexibilitätsprämie wird vom Netzbetreiber für maximal 10 Jahre gewährt, sofern der gesamte in der Anlage erzeugte Strom direkt vermarktet wird.



In Abbildung 9-39 ist dargestellt, wie sich für eine Anlage mit einer Bemessungsleistung von 500 kW_{el} die Flexibilitätsprämie in Abhängigkeit der installierten Leistung entwickelt. Aufgrund der beschriebenen Restriktionen muss bei einer mit Biogas betriebenen Anlage eine Leistung größer als 550 kWel installiert werden, damit überhaupt ein Anspruch auf die Flexibilitätsprämie erhoben werden kann. Bei einer mit Biomethan betriebenen Anlage müssen mindestens 800 kWel installiert werden um einen Anspruch auf die Flexibilitätsprämie erheben zu können. Bis zu einer Leistung von 1100 kWel folgt die Entwicklung der Flexibilitätsprämie für die Biogasanlage und bis 1600 kW_{el} für die Biomethananlage dem in Gleichung VIII-9 und VIII-10 beschriebenen Zusammenhang. Bei einer höheren Leistung wird der Wert P_{Zusatz}, wie beschrieben mit dem 0,5-fachen Wert der installierten Leistung angenommen, wodurch die Kurve für beide Varianten abflacht. Eine installierte Leistung größer als 2500 kW_{el} berechtigt nicht mehr zum Erhalt der Flexibilitätsprämie, so dass die maximale Flexibilitätsprämie in diesem Fall bei einer installierten Leistung von 2500 kW_{el} mit 3,72 €ct/kWh_{el} erreicht wird. Der Verlauf der Flexibilitätsprämie in Abhängigkeit der installierten Leistung bei einer konstanten Bemessungsleistung wird in Abbildung 9-39 dargestellt.



Abbildung 9-39: Flexibilitätsprämie in Abhängigkeit der installierten Leistung bei einer Bemessungsleistung von 500kW_{el}.

Anhand von vier unterschiedlichen Betreibermodellen soll untersucht werden, ob sich der Betrieb von Biogasanlagen mit einer Direktvermarktung des erzeugten Stroms wirtschaftlich darstellen lässt und wie die Wirtschaftlichkeit der Direktvermarktung im Vergleich mit einer Vergütung nach festen Vergütungssätzen zu beurteilen ist. Mit Hilfe eines hierfür entwickelten Optimiermodells kann die optimale Fahrweise einer Biogasanlage mit Direktvermarktung bestimmt werden.

Es sollen vier verschiedene Konfigurationen miteinander verglichen werden. Unter einem Betreibermodell ist hierbei eine Kooperation von einem Unternehmen der Energiewirtschaft, welches für Speicherung und Verstromung des Biogases verantwortlich ist, und einem Landwirt, der Biogase erzeugt (Betrieb der Fermenter, Substratlager etc.), zu verstehen. Dieses Betreibermodell sieht eine partnerschaftliche Beziehung zwischen Unternehmer und Biogaserzeuger vor. Für den Biogaserzeuger ist eine solche Kooperation dann attraktiv, wenn er die Wärme bei einer Vor-Ort-Verstromung nicht oder nur unzureichend nutzen kann, wie gerade im ländlichen Bereich oft der Fall, oder nicht über das nötige Wissen zu einer erfolgreichen Direktvermarktung verfügt [TPVIII-95]. Der Biogaserzeuger beschickt die Fermenter und übergibt das erzeugte Biogas an das Unternehmen. Weiter werden die folgenden Annahmen getroffen:

- Alle vier Betreibermodelle werden mit der gleichen kontinuierlichen Menge an Biogas (äquivalent zu einer elektrischen Leistung von 500 kW) beliefert.
- Alle Anlagen können das Jahr über ohne Ausfälle betrieben werden. Wie in der Literatur bereits untersucht, kann davon ausgegangen werden, dass durch unterschiedliche Verfügbarkeiten keine signifikanten Vor- oder Nachteile der Direktvermarktung gegenüber der Einspeisung mit festen Vergütungssätzen entstehen [TPVIII-96].
- Jedes Betreibermodell kann das Biogas zu einem Preis von 6 €ct/kWh beziehen. Damit gehen die Kapitalkosten für den Fermenterbau, die Beschickung und die Substrate über diese Kenngröße in die Berechnungen ein. Der Bezugspreis wird über die Betrachtungsdauer als konstant angenommen.
- Bei der Biomethaneinspeisung ist bis zum Ende des Jahres die eingespeiste Biomethanmenge aus dem Netz zu entnehmen, da ansonsten weitere Ausgleichszahlungen fällig werden [TPVIII-33].

Die verschiedenen Betreibermodelle werden in Abbildung 9-40 schematisch dargestellt.



Betreibermodell 1 repräsentiert die aktuell noch in Deutschland vorherrschende Biogasnutzung mittels eines vor Ort installierten BHKWs. Die erzeugte elektrische Energie wird bei diesem Modell kontinuierlich eingespeist und mit den festen Vergütungssätzen des EEG 2012 vergütet. Daher muss die Anlage über das Jahr eine mindestens 35-prozentige Wärmenutzung, neben der Fermenterbeheizung, aufweisen. Da es gerade im ländlichen Bereich kaum geeignete Nutzungsmöglichkeiten der Wärme gibt, wird diese nur zu einem Drittel berücksichtigt.



Abbildung 9-40: Betrachtete Betreibermodelle.

Bei Betreibermodell 2 wird die Möglichkeit der Direktvermarktung des erzeugten Stroms untersucht. Die Konfiguration muss daher mit einem größeren Biogasspeicher sowie einem leistungsstärkeren BHKW ausgestattet werden, um Strom verstärkt in Zeiten hohen Bedarfs erzeugen zu können. Hierdurch werden zusätzliche Investitionen fällig. Da der Strom selbst vermarktet wird, ist nach EEG 2012 keine jährliche Wärmenutzungspflicht vorgeschrieben; es wird die gleiche Wärmenutzung wie bei Betreibermodell 1 angenommen. Betreibermodell 3 verfügt ebenso wie Betreibermodell 4 über eine Biogasaufbereitungsanlage, die es ermöglicht, das bezogene Rohbiogas auf Erdgasqualität aufzubereiten und über eine Einspeisestation in das Erdgasnetz einzuspeisen. Bei Betreibermodell 3 wird das Biome-



than an einer Stelle mit vorhandener Wärmesenke dem Erdgasnetz entnommen und kontinuierlich in einem BHKW verstromt. Daher können wie bei Betreibermodell 1 feste Vergütungssätze in Anspruch genommen werden, die durch den Gasaufbereitungsbonus ergänzt werden. Betreibermodell 4 bereitet das Rohbiogas ebenfalls auf, die Verstromung erfolgt allerdings nicht kontinuierlich, sondern wird wie bei Betreibermodell 2 nach den Vorgaben der Direktvermarktung getätigt. Voraussetzung ist daher eine flexible Wärmesenke oder ein Wärmespeicher am Ort der Verstromung. Sowohl bei Betreibermodell 3 als auch bei Betreibermodell 4 ist eine wärmegeführte Verstromung Voraussetzung für den Erhalt der Vergütungen des EEG2012¹. Im Fall der Biomethaneinspeisung wird kein Biogasspeicher vor Ort benötigt, da das aufbereitete Biomethan ins Erdgasnetz eingespeist wird. Im Hochdrucknetz liegen für die im Verhältnis geringen Volumenströme an Biomethan keine Einspeisebeschränkungen vor. In Mittel- und Niederdrucknetzen muss das eingespeiste Gas dagegen zeitnah physisch aus der Leitung entnommen werden, da keine ausreichende Puffermöglichkeit zur Zwischenspeicherung gegeben ist [TPVIII-2]. Die Einspeisung unterliegt Restriktionen, die in der GasNZV vorgegeben werden. Neben der Einhaltung der erforderlichen Qualitätsrichtlinien ist zu beachten, dass die ins Erdgasnetz eingespeiste und nicht entnommene Menge Biomethan zu keinem Zeitpunkt mehr oder weniger als 25 Prozent der über den Jahresverlauf eingespeisten Menge betragen darf. Ansonsten entstehen zusätzliche Kosten, die im Rahmen dieser Betrachtung ausgeschlossen werden sollen. Die Konfiguration der einzelnen Betreibermodelle ist in Tabelle 9-19 zusammengefasst. Für die Investitionen in die BHKWs, die neben den Speichern und der Biogasaufbereitung sowie dem Anschluss zur Gaseinspeisung die wesentlichen, die Konfigurationen differenzierenden Parameter darstellen, wird auf Literaturwerte zurückgegriffen [TPVIII-97]. Die spezifischen Richtpreise in €/kWel für die BHKWs wurden auf Basis von Anbieterdaten erstellt und durch Ausgleichsfunktionen jeweils für BHKWs, die mit Erdgas, sowie BHKWs, die mit Biogas betrieben werden können, aufgestellt. Hier werden Betreibermodell 1 und 2 mit Bio-

¹ Anlagen, die Biomethan zur Stromerzeugung einsetzen, haben gemäß EEG 2012 nur dann Vergütungsansprüche, wenn der Strom in Kraft-Wärme Kopplung erzeugt wird.



gas-BHKWs betrieben, Betreibermodell 3 und 4 dagegen mit einem Erdgas-BHKW. Für alle Modelle wird ein elektrischer und ein thermischer Wirkungsgrad von jeweils 40 Prozent angenommen.

Betreibermodell	1	2	3	4
Installierte Leistung [kW _{el}]	500	1.000	500	1.000
Investition BHKW (Biogas/Erdgas) 500 kW _{el} [€]	279.757	-	265.918	-
Investition BHKW (Biogas/Erdgas) 1000 kW _{el} [€]	-	559.514	-	531.836
Wartungskosten BHKW (Biogas/Erdgas) [€/kWh _{el} *a]	34.975	69.950	38.046	76.092
Wirtschaftliche Lebensdauer BHKW [a]	7	7	7	7
Investition Gasaufbereitung [€]	-	-	853.920	853.920
Wartungskosten Gasaufbereitung [€/a]	-	-	40.110	40.110
Betriebskosten Gasaufbereitung [€/a]	-	-	57.350	57.350
Wirtschaftliche Lebensdauer Gasaufbereitung [a]	-	-	15	15
Investition Einspeiseanlage (anteilig) [a]	-	-	82.423	82.423
Investition Biogasspeicher [€]	-	90.000	-	-
Wirtschaftliche Lebensdauer Biogasspeicher [a]	-	20	-	-
Vermiedene Netznutzungsentgelte [€/a]	-	-	12.877	12.877
Nutzung Flexibilitätsrahmen [€/a]	-	-	-	110
Grundvergütung [ct/kWh _{el}]	12,9	-	12,9	-
Einsatzstoffvergütung [ct/kWh _{el}]	6	-	6	-
Flexiblitätsprämie [ct/kWh _{el}]	-	0,594	-	-
Managementprämie [ct/kWh _{el}]	-	0,3	-	0,3
Gasaufbereitungsbonus [ct/kWh _{el}]	-	-	3	3
Erlös für Wärme [ct/kWh _{el}]	4	4	4	4

Tabelle 9-19:Parameter der Betreibermodelle. Quelle: Eigene Berechnungen,
Herstellerinformationen und [TPVIII-97, 98]

Das Optimiermodell berechnet für die Varianten 2 und 4 den deckungsbeitragsmaximalen Betrieb einer Stromerzeugung aus Biomasse bei Verkauf des erzeugten Stroms am Spotmarkt. Der gemäß der Zielfunktion (Gleichung 11) zu maximierende Deckungsbeitrag setzt sich aus den durch den Stromverkauf zu erzielenden Erlösen und den Anfahrkosten des BHKW zusammen. Die Erlöse ergeben sich dabei als das Produkt von elektrischer Leistung des BHKW (L) und der Summe von Spotmarktpreis (EEX) und Marktprämie (MP). Anfahrkosten, als Produkt von Lastunterschied (RampUp) und spezifischen Laständerungskosten (RampUpCost), werden angesetzt, um ständige Schaltvorgänge des BHKWs zu vermeiden. Sie sorgen dafür, dass es sich im Regelfall nicht lohnt, das BHKW für weniger als vier Stunden anzustellen. Die Anfahrkosten werden in der anschließenden wirtschaftlichen Bewertung des Betreibermodells herausgerechnet, da sie sich nicht hinreichend genau quantifizieren lassen.

$$MAX DB = \sum_{h=1}^{8760} \begin{pmatrix} (EEX(h) + MP(h)) * L(h) \\ -RampUp(h) * RampUpCost \end{pmatrix} \quad VIII-11$$

Mit den stündlichen Marktpreisen der EEX aus dem Jahr 2010 wird das Optimiermodell zur Bewertung der Betreibermodelle 2 und 4 angewandt. Bei Betreibermodell 1 und 3 ist keine Betriebsoptimierung erforderlich, da sie kontinuierlich Strom aus Biomasse erzeugen. Die Zielfunktion unterliegt einschränkenden Nebenbedingungen. Hierzu zählen die Speicherfüllstandsrestriktion sowie die maximalen und minimalen Leistungen der Stromgestehung. Die Generatoren können nur in einem gewissen Leistungsbereich betrieben werden, daher werden Minimal- und Maximalleistungen vorgegeben. Der Betrieb des BHKWs unterliegt der einschränkenden Bedingung, dass die Leistung des BHKWs nur in gewissen Grenzen regelbar ist, wie in Gleichung VIII-12 dargestellt. Das BHKW kann also nur zwischen 50 und 100 Prozent seiner installierten Leistung betrieben werden oder muss ausgeschaltet werden.

$$L(h) = 0 \lor 0.5 * L_{Max} \le L(h) \le L_{Max} \lor h \qquad \qquad \forall H \qquad \qquad \forall III-12$$

Eine weitere Nebenbedingung stellt der Speicherfüllstand dar. Der Speicherzustand darf seine maximale Auslastung nicht überschreiten (Gleichung VIII-13).

$$S_{Min} \le S(h) \le S_{Max} \quad \forall h$$
 VIII-13

Die Größe des Speichers wurde dabei bei Betreibermodell 2 so gewählt, dass die Stromerzeugung aus Biomasse entsprechend der Nachfrage zeitlich um bis zu zwölf Stunden verschoben werden kann. Bei Betreibermodell 4 dagegen wurde die Speichergröße so gewählt, dass die im Netz verbleibende Menge an Biomethan zu keinem Zeitpunkt mehr als 25 Prozent der über das ganze Jahr eingespeisten Menge entspricht. Damit verfügt Betreibermodell 4 über einen großen Zwischenspeicher, der eine sehr variable Betriebsweise zulässt.

Die vier Modelle werden ökonomisch über das Kapitalwertkriterium miteinander verglichen. Dabei wird den anfänglichen Investitionen (I_0) der jährlich erzielte Deckungsbeitrag (DB) sowie die kontinuierlichen Ausgaben (A_{fix}) gegenübergestellt. Der Deckungsbeitrag wird dabei als über die Jahre konstant angesehen, so dass der Kapitalwert (C_0) in Abhängigkeit des angesetzten Kalkulationszinssatzes (i) nach folgender Formel (GI. VIII-13) berechnet werden kann.

$$C_0 = -I_0 + (DB - A_{fix}) * \frac{(1+i)^T - 1}{(1+i)^T * i}$$
 VIII-14

Bei dem beschriebenen Modell handelt es sich um eine gemischt-ganzzahlige lineare Problemstellung. Das Modell ist in der GAMS Modellierungsumgebung [TPVIII-99] geschrieben und benutzt zur Ein- und Ausgabe der Daten ein Tabellenkalkulationsprogramm. Das sich ergebende Optimierungsproblem ist mit rund 35.000 kontinuierlichen, knapp 9.000 ganzzahligen Variablen, rund 35.000 (Un-)Gleichungen und etwa 96.000 Nicht-Null-Elementen auf einem aktuellen PC in wenigen Minuten lösbar. Zur Lösung wird der kommerziell verfügbare Solver CPLEX 12.1 eingesetzt.

Mit Hilfe des oben beschriebenen Optimiermodells und der Kapitalwertmethode können neue Betreibermodelle zur Stromerzeugung aus Biomasse bewertet und verglichen werden. Die Ergebnisse sollen zunächst für die Referenzkonfigurationen dargestellt und anschließend einer Sensitivitätsanalyse unterzogen werden.

Um den Effekt des Optimiermodells auf den Einsatz des BHKWs zu illustrieren, werden in Abbildung die Stromerzeugung (L), der Speicherstand (S) sowie der EPEX SPOT Preis exemplarisch über einen Zeitraum von zwei Tagen dargestellt.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

Diese zwei Tage sind stellvertretend für den Betrieb eines Jahres. In der Abbildung 9-41 wird der Betrieb von Betreibermodell 2 dargestellt, jedoch sieht der Betrieb von Betreibermodell 4 ganz ähnlich aus. Hinsichtlich der Betreibermodelle 1 und 3 ist keine Optimierung notwendig, da die BHKWs durchlaufen, da sie über keine zusätzliche Speicherkapazität verfügen.



Abbildung 9-41: Stromerzeugung, Speichernutzung und EPEX Spot Preise.

Es zeigt sich, dass das BHKW zumeist bei hoher Auslastung betrieben oder abgeschaltet wird. Über den Zeitraum des Betrachtungsjahres läuft das BHKW 4692 Stunden bei einer durchschnittlichen Auslastung von 85%, wenn es läuft. Es wird 487 Mal an- bzw. abgeschaltet. Die Speicherkapazität wird intensiv genutzt. Daneben zeigt die Abbildung, dass der Betrieb dem vorgegebenen Preissignal gut folgt.

Hauptuntersuchungsgegenstand bei der vergleichenden wirtschaftlichen Bewertung der Anlagen ist die Erlösstruktur, die sich durch den Verkauf von Strom am Spotmarkt im Betrachtungsjahr 2010 gegenüber der Vergütung mit einer festen Einspeisevergütung erzielen ließe [TPVIII-100]. In Abbildung 9-42 sind die Erlöse dargestellt, die die einzelnen Betreibermodelle generieren. Betreibermodell 1 erzielt mit einem festen Vergütungssatz einen Erlös für die eingespeiste Strommen-



ge von ca. 828.000 €/a. Demgegenüber kann Betreibermodell 2 durch den Verkauf von Strom an der Börse, unter Berücksichtigung von Markt- und Flexibilitätsprämie, im Referenzjahr 2010 Erlöse von ca. 937.000 € realisieren. In 2010 kann für die gewählten Konfigurationen also bei der vor Ort-Verstromung durch die Direktvermarktung maximal ein Mehrerlös von knapp 109.000 €/a gegenüber den festen Vergütungssätzen erzielt werden. Der Anteil der direkt durch den Stromverkauf an der Börse erzielten Erlöse ist erkennbar geringer als die durch die Marktprämie erzielten Erlöse. Die Erlöse für die verkaufte Wärme spielen bei Betreibermodel 1 und 2 nur eine untergeordnete Rolle. Bei der Betrachtung der Erlösstruktur von Betreibermodell 3 und 4 fällt auf, dass die Erlöse rein für den verkauften Strom ein ähnliches Bild wie bei Betreibermodell 1 und 2 abgeben, jedoch lassen sich deutliche Zusatzerlöse aufgrund von Gasaufbereitungsbonus und Wärmeverkauf erzielen. Interessant ist dabei zu sehen, dass Betreibermodell 4 gegenüber Betreibermodell 2 keine signifikanten Mehrerlöse bei der reinen Direktvermarktung durch die größere Speicherkapazität des Gasnetzes erzielen kann. Dies soll in Kapitel 9.5.2noch genauer untersucht werden bei Variation der installierten Leistung.



Abbildung 9-42: Zusammensetzung der Erlöse der Betreibermodelle.

Neben der Betrachtung der Erlöse sollen auch die Kapitalwerte der verschiedenen Betreibermodelle verglichen werden. Die Resultate sind in Abbildung 9-43 über



dem Kalkulationszinssatz dargestellt. Betreibermodell 3 und 4 sind attraktiver bei Zinsraten unter 10,5 %, während Betreibermodell 1 und 2 aufgrund der geringeren Investition weniger sensibel auf den Kalkulationszinssatz reagieren.



Abbildung 9-43: Kapitalwerte der Betreibermodelle 1-4².

Für die gewählten Parameter der Konfiguration der Betreibermodelle lassen sich alle vier Varianten über ein Kalkulationszinssatzintervall von sechs bis zwölf Prozent wirtschaftlich darstellen. Beim Vergleich des Kapitalwertes der Modelle 1 und 2 zeigt Modell 2 einen höheren Kapitalwert als Modell 1. Daher lassen sich, trotz der erforderlichen Investition in einen Biogasspeicher und ein größeres BHKW, Zusatzerlöse generieren, die zu einem höheren Kapitalwert führen. Ein anderes Ergebnis zeigt sich bei der Betrachtung des Kapitalwertes von Modell 3 und 4. Hier liegt der Kapitalwert von Modell 3 über dem von Modell 4, da die Erlöse aus der Direktvermarktung und den vermiedenen Netzentgelten die zusätzlichen Investitionen in ein größeres BHKW sowie die Kosten der Nutzung des Bilanzaus-gleichs nicht ausgleichen. Der Kapitalwert der Modelle 3 und 4 ist stark vom erzielbaren Wärmepreis abhängig. Wird der angesetzte Verkaufspreis der Wärme

² Betreibermodell 1: Biogas-BHKW und fester Vergütungssatz, Betreibermodell 2: Biogas-BHKW und Direktvermarktung, Betreibermodell 3: Biomethan-BHKW und fester Vergütungssatz, Betreibermodell 4: Biomethan-BHKW und Direktvermarktung



von 4 €ct/kWh [TPVIII-45] auf 2 €ct/kWh reduziert, sinken die Kapitalwerte von Modell 3 und 4 unter das Niveau der Modelle 1 und 2. Deutlich erkennbar ist auch die größere Abhängigkeit der Modelle 3 und 4 vom angesetzten Kalkulationszinssatz aufgrund der höheren erforderlichen Investitionen.

Abschließend soll am Beispiel des zweiten Betreibermodells der Einfluss des Referenzjahres auf die Erlösstruktur untersucht werden. Die Zusammensetzung dieses Erlöses aus Marktprämie, Börsenstromverkauf und Flexibilitätsprämie ist in Abbildung 9-44 für verschiedene Referenzjahre dargestellt.



Abbildung 9-44: Zusammensetzung der Erlöse in verschiedenen Jahren.

Die insgesamt an der Börse erzielbaren Erlöse variieren in den betrachteten Jahren nur geringfügig, jedoch ändert sich die Zusammensetzung. Diese lässt sich durch das Preisniveau der Spotpreise an der Börse erklären. Ist das Preisniveau an der Börse gering, steigt die Marktprämie im Verhältnis, da sie als Differenz von fester Einspeisevergütung und durchschnittlichem Börsenstrompreis berechnet wird. Ist das Preisniveau an der Börse dagegen hoch, sinkt die Marktprämie; es lässt sich ein größerer Teil der Erlöse direkt an der Börse realisieren, und die Ausgleichszahlung durch die Marktprämie fällt geringer aus. Das leicht schwankende absolute Niveau der Erlöse der Direktvermarktung ist dagegen auf unterschiedlich große Spreads der Strompreise zurückzuführen. Im Extremfall eines über das Jahr konstanten Börsenstrompreises wären, unter Vernachlässigung der Flexibilitätsprämie, die mit der Direktvermarktung erzielten Erlöse mit denen aus der Vergütung über die flexible Einspeisevergütung identisch. Je größer die Spreads an der Börse sind, umso höhere Erlöse lassen sich durch die Direktvermarktung erzielen, da diese Preisdifferenzen bei der variablen Stromgestehung genutzt werden können. Eine detaillierte Analyse der fundamentalen Einflussfaktoren auf Elektrizitätspreise ist zu finden in Genoese (2010) [TPVIII-101]. Mit der Direktvermarktung lassen sich also bei optimierter Anlagenfahrweise geringe Zusatzerlöse gegenüber der Vergütung mit festen Vergütungssätzen generieren. Allerdings müssen die Betreiber hierzu zusätzliche Investitionen tätigen und ein aktives Management der Vermarktung betreiben.

Die angewendete Methodik unterliegt im Wesentlichen drei Kritikpunkten. Der Erste betrifft die Abhängigkeit der Resultate von den Annahmen hinsichtlich der Abwärmenutzung. Für die ersten beiden Betreibermodelle wurde angenommen, dass 30% der Abwärme genutzt werden können und die spezifische Vergütung für die Wärme wurde mit 4 €ct /kWh_{th} angenommen. Eine Variation des Levels der Abwärmenutzung oder der spezifischen Vergütung hat einen entscheidenden Einfluss auf den Vergleich der Alternativen untereinander. Der zweite Punkt betrifft die Annahme der perfekten Voraussicht, die in der Realität nicht gegeben ist. In der Realität müssen sich die Betreiber auf Preisprognosemodelle verlassen, die stets mit einem gewissen Fehler behaftet sind, wodurch das hier berechnete Ergebnis als Obergrenze der erzielbaren Erlöse zu verstehen ist. Der dritte Punkt betrifft die gewählten Anlagengrößen, die hier nicht Bestandteil der Optimierung sind. Diese hängen jedoch in der Realität auch stark von den jeweils vor-Ort verfügbaren Einsatzstoffen ab.

Da die jährlichen Erlöse aus der Direktvermarktung schwanken und von der Marktentwicklung abhängen, ist eine Risikoprämie erforderlich. Diese kann, da sie von der persönlichen Risikoeinstellung abhängt, nicht leicht ermittelt werden. In Ragwitz (2007) wurde gezeigt, das die spezifische Vergütung unter einem Prämien-


system im Gegensatz zu einem System mit festen Einspeisetarifen um 0,5 - 4 €ct/kWh_{el} höher ausfallen muss [TPVIII-90]. Daher ist es gut möglich, dass die zusätzliche Risikoprämie nicht ausreicht, um eine effektive Direktvermarktung von Elektrizität aus Biogas anzuregen.

Es konnte festgestellt werden, dass sich mit der Direktvermarktung Zusatzerlöse realisieren lassen und zwar sowohl bei der Nutzung von Biogas als auch bei der Aufbereitung zu Biomethan. Die zusätzlichen Erlöse betragen ca. 100.000 €/a und spiegeln damit den Risikoaufschlag wider für den Wechsel von einem FIT zur Direktvermarktung. Dabei hängen die Erlöse der Direktvermarktung nur zu einem kleinen Teil an den Erlösen auf dem Spotmarkt und zu einem größeren Teil an den Vergütungen aus der Marktprämie. Daher bleibt die Wirtschaftlichkeit bei der Stromerzeugung aus Biogas und Biomethan abhängig von den Subventionen durch Markt- und Flexibilitätsprämie.

Werden die vorgestellten Anlagenkonfigurationen nicht aus Sicht des Betreibers, sondern aus dem Blickwinkel der Versorgungssicherheit des Betriebs der elektrischen Netze betrachtet, ist der Beitrag, den die Anlagen zur Energieversorgung leisten können, nicht mit dem entwickelten Optimiermodell bewertbar. Aus dieser Betrachtungsperspektive ist zu bedenken, dass die Biogasanlagen, die ihren Strom flexibel und dezentral einspeisen, einen Beitrag zur Spannungshaltung leisten. Mit der Zunahme der fluktuierenden Stromerzeugung kann die flexible Stromerzeugung aus Biomasse an Bedeutung gewinnen, denn eine steigende Preisvolatilität begünstigen die Erlössituation beim Betrieb dieser Biogasanlagen. Anlagen, die zusätzlich mit einer Biogasaufbereitung verbunden werden, bieten den Vorteil, dass die vorhandene Erdgas-Infrastruktur genutzt werden kann und somit die am Ort der Verstromung des Gases entstehende Wärme energieeffizient und verbrauchernah eingesetzt werden kann.

9.5.2 Modellgestützte Analysen

Um die Auswirkungen einer erhöhten Biomethaneinspeisung in das Erdgasnetz in den nächsten Jahren abschätzen zu können, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse einer Modellierung des Strom- und Gasmarktes analysiert. Zuerst wird das genutzte Modell in Hinblick auf seinen generellen Aufbau und der für die Modellierung relevanten Strom- und Gasinfrastruktur erläutert. Die nötigen Erweiterungen des Modells, um eine Biomethannutzung auf europäischer Ebene abbilden zu können, werden gesondert behandelt. Aufbauend auf einem Referenzfall wurden verschiedene Szenarien erstellt, um den Einfluss der Biomethannutzung analysieren zu können.

9.5.2.1 Modellbeschreibung

Für die Modellierung wurde das Program Package for Emission Reduction Strategies in Energy Use and Supply (PERSEUS) in der Version PERSEUS-EEM genutzt, das am Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP) des Karlsruher Instituts für Technologie entwickelt wurde [TPVIII-102]. Ein Alleinstellungsmerkmal des PERSEUS-EEM-Modells ist die Berücksichtigung wechselseitiger Abhängigkeiten von Erdgas-, Strom-, und CO₂-Zertifikatemärkten. Damit hebt es sich ab von anderen Modellen, die ebenfalls Erdgasmärkte untersuchen, jedoch andere Schwerpunkte setzen (Untersuchung von Marktmacht [TPVIII-103], weltweite Erdgasmärkte [TPVIII-104], Infrastrukturentwicklung [TPVIII-105]). Das Modell PERSEUS-EEM berechnet periodenbasiert die kostenminimale Entwicklung des europäischen Energiesystems. Dazu werden die diskontierten Systemgesamtausgaben unter Berücksichtigung vorgegebener Nebenbedingungen minimiert. Die zentrale Nebenbedingung des Modells ist die Befriedigung der Nachfrage nach Energieträgern. Weitere Nebenbedingungen betreffen beispielsweise die CO₂-Emissionsgrenzen, den Betrieb der Kraftwerke (Vollaststunden, Lastwechselkosten, etc.) und die Einspeisung der Erneuerbaren Energien. Die mathematische Modellierung des Modells wird detailliert in Perlwitz (2007) vorgestellt [TPVIII-102]. Betrachtet werden die Länder der EU-25 plus Norwegen und Schweiz. Malta und Zypern wurden auf Grund ihrer geringen Marktgröße und Abgeschlossenheit nicht berücksichtigt. Lettland, Litauen und Estland sind zu einer Region zusammengefasst. Der Gassektor Russlands und Norwegens wurde auf Grund der geographisch großen Entfernungen zwischen den Förderstätten in 4 und 2 Produzenten unterteilt. Das Modell ist in 5 unterschiedliche Ebenen aufgeteilt. Die oberste Ebene ist durch 45 inner- und 22 außereuropäische Regionen (z.B. Deutschland) dar-



gestellt. Eine Region ist ein geografisch festgelegtes System mit jeweils analoger Sektorstruktur, welche den Strom- oder Erdgasmarkt eines Landes darstellen. Für die 22 Regionen außerhalb Europas, welche Transit- oder Angebotsländer sind, wurde nur der Gasmarkt modelliert. Die Regionen bestehen aus Sektoren. Diese stellen Gruppierungen von Produzenten gleicher Aktivität dar. Produzenten (z.B. regenerative Kraftwerke) bilden die nächste hierarchische Ebene unter den Sektoren und können Anlagen (Referenzanlagen z.B. Kohlekraftwerk) enthalten. Die Anlagen enthalten Prozesse (z.B. KWK-Prozess) mit techno-ökonomischer Parametrisierung alternativer Fahr-/Betriebsweisen. Das gesamte Energiesystem ist durch einen gerichteten Graphen abgebildet. Produzenten stellen die Knoten des Graphen dar und sind durch Kanten, welche Energie- und Stoffflüsse des Systems beschreiben, verbunden. Die regionale Grundstruktur des PERSEUS-EEM Modells besteht aus 4 Sektoren: dem internationalen Weltmarkt für Brennstoffe, dem Erdgasversorgungssystem, dem Kraftwerkssektor und dem Energienachfragesektor (Vgl. Abbildung 9-45). Erdgas wird über Inputflüsse in das System eingeführt. Über die regionale Infrastruktur wird es zum Erdgasspeicher transportiert, welcher die endogene und exogene Nachfrage bedient. Die exogene Nachfrage wird als Rahmenbedingung vorgegeben, wohingegen die endogene Nachfrage aus dem Strom- und Wärmeknoten des Energienachfragesektors resultiert. Diese wiederum ist abhängig von der Nutzung erdgasbetriebener Kraftwerke. Nachfrageschwankungen werden durch länderspezifische Lastprofile simuliert. Dazu wird jedes Jahr in 36 Zeitscheiben aufgeteilt, welche jeweils einen unterschiedlichen Teil der Nachfrage enthalten. Als Datenbasis für Nachfrageprognosen wird [TPVIII-106] genutzt. Da die vorgegebene Nachfrage nach Erdgas, Strom und Wärme zwingend erfüllt werden muss, stellt sie die treibende Größe des Modells dar. Bei der Optimierung wird die Lösung gewählt, welche eine Befriedigung dieser exogen vorgegebenen Nachfrage bei minimalen Gesamtausgaben unter Einhaltung aller Randbedingungen bietet.

Der regionale Kraftwerkpark wird durch die Optimierung des Gesamtsystems bedingt. Der Zubau ist jedoch Restriktionen bezüglich der zeitlichen Verfügbarkeit der Technologien, bereits bestehenden Anlagen und den maximalen Zubauraten unterworfen. Einzelne Technologien sind durch repräsentative Anlagen mit unter-



schiedlichen Prozessparametern modelliert. Der Atomausstieg Deutschlands bis zum Jahr 2022 wurde im Modell durch eine Anpassung der Kapazitätsbeschränkungen für PWR (Pressurized Water Reactors) und BWR (Boiling Water Reactors) –Anlagen abgebildet [TPVIII-107].



Abbildung 9-45: Modellstruktur des Modells PERSEUS-EEM. (Quelle [TPVIII-102])

Erdgas wird über landesspezifische Kosten-Potentialkurven bereitgestellt. Die Erdgaskontingente sind dabei in ihrer absoluten Höhe pro Zeiteinheit begrenzt und mit Förderkosten verbunden. Die Angebotskurven berücksichtigen neben technoökonomischen auch politische und wirtschaftliche Gesichtspunkte, welche die maximale Fördermenge beschränken können. Für Kernregionen, mit Ausnahme der großen Förderländer Norwegen, Großbritannien und den Niederlanden, werden Mindestfördermengen vorgegeben. Erdgas kann über Pipelines oder LNG transportiert werden. Beide Möglichkeiten sind als gerichteter Graph im Modell integriert. Beim Transport über das Pipelinesystem fallen je nach Entfernung, Geografie und Kapazität, Kosten für den Transport an, welche in hinterlegten Flusskosten abgebildet werden. Bei der LNG-Transportkette sind alle LNG-Export und LNG-Importterminals miteinander verbunden. Für einen möglichen Ausbau der LNG-Infrastruktur sind entsprechende Kosten und Kapazitäten im Modell hinterlegt. Transportkosten setzten sich aus den Kosten der Verflüssigung, dem eigentlichen Transport und der Verdampfung zusammen. Die Übertragungskapazität ist durch die maximale Pipelinekapazität und dem maximalen Zubau von LNG-Anlagen beschränkt. Jedes Land der EU25 besitzt im Modell einen Erdgasspeicher, welcher saisonale Nachfrageschwankungen ausgleichen kann. Das gesamte verwendete Erdgas eines Landes fließt im Modell durch diesen Speicher. Die Speicherkapazität begrenzt dabei die Differenz aus Erdgaszu- und abflüssen. Im Modell erzeugen fossile Energieträger CO₂ Emissionen, wohingegen regenerative Energieträger (z.B. Biomethan) keine Emissionen verursachen. Je nach Technologie und Energieträger entstehen unterschiedliche Emissionen, welche auf regionaler Sektor-Ebene addiert werden. Bei der Optimierung beinhaltet das Modell im Jahr 2005 Emissionsrechte, welche es den Kernregionen erlauben, CO₂ zu emittieren. In jeder Periode werden die verteilten Emissionsrechte vermindert, so dass im Jahr 2030 nur noch ca. 60 % der ursprünglichen Menge emittiert werden darf.

Das beschriebene Modell wurde bereits genutzt, um die Auswirkungen der Biomethaneinspeisung auf die Entwicklung speziell der deutschen Energieversorgung zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in [TPVIII-108] beschrieben. Daher werden diese Untersuchungen hier um den europäischen Fokus ergänzt. Um die Biomethannutzung europaweit adäquat abzubilden, müssen folgende Anforderungen vom Modell erfüllt werden:

- Biomethan muss die Möglichkeit haben, Erdgas zu substituieren. Dazu muss es über die bestehenden Transportnetzte übertragen werden können.
- Sowohl der exogene Bedarf, als auch der Bedarf zur Stromerzeugung muss berücksichtigt werden und auf ein einheitliches maximales Potential zurückgegriffen werden.
- Die Bereitstellungskosten von Biomethan müssen für jedes Land individuell festgelegt sein.
- Die Stromerzeugung aus Biomethan erzeugt keine CO₂-Emissionen.
- Es müssen verschiedene Preisniveaus auf europäischer und Länderebene implementiert werden können.

Abbildung 9-46 stellt den gewählten Ansatz zur Integration von Biomethan in das bestehende Modell dar. Die Abbildung stellt die Struktur für ein Land dar. Die übrigen Länder werden analog zur Abbildung ausgehend vom Euro-Import-Knoten mit Biomethan 1-3 versorgt. Um im Modell drei unterschiedliche Preisniveaus je Land modellieren zu können, wird Biomethan parallel durch drei Flüsse befördert, welche die Rohstoffe Biomethan 1-3 befördern. Die Flusskosten entsprechen dabei den länderabhängigen Gestehungskosten. Nach dem Transport von Biomethan, wird es vor dem eigentlichen Verbrauch zu (Erd-)Gas umgewandelt, um die Biomethannutzung vollständig in das Modell zu integrieren. Nach der Umwandlung findet keine Unterscheidung des Gases mehr statt. Biomethan wird über Importflüsse am Produzenten (Knoten) Euro-Import-Biomethane bereitgestellt, von wo aus es an die einzelnen Länder der EU verteilt wird. Der Empfängerknoten wird als x-import-biomethane bezeichnet, wobei x als Platzhalter für das jeweilige Länderkürzel steht. Sowohl der übergeordnete, als auch der länderspezifische Knoten gehören zum eigens für Biomethan angelegten Sektor Import, welcher der Region Worldmarket zugeordnet ist. Von den x-import-biomethane Knoten wird das Biomethan zu zwei weiteren Knoten weitergeleitet. X-biomethane-toElecUse modelliert die Nutzung von Biomethan zur Stromerzeugung eines Landes. Bei der Stromerzeugung aus Gas entsteht CO₂ (+56kt/PJ bzw. 202 g/kWh_{th}). Da Biomethan bei der Stromerzeugung jedoch als regenerative Energiequelle eingestuft wird, erzeugt die Umwandlung zu Gas negative CO₂ Emissionen (-56 kt/PJ). Diese neutralisieren die Emissionen aus der späteren Stromerzeugung des hergestellten Gases. Da auf Sektor-Ebene eine Nicht-Negativitätsbedingung gilt, ist der Produzent dem Sektor der Stromproduzenten zugeordnet. Die Umwandlungsprozesse haben die Bezeichnung x-biomethane-convElec 1-3 und sind den Anlagen xbiomethane-ElecUse zugeordnet. Biomethan, welches nicht zur Stromerzeugung eingesetzt wird (z.B. Haushalte, Verkehrssektor), wird im Knoten X-biomethanetoOtherDem zu regulärem (Erd-)Gas umgewandelt (ohne negative Emissionen). Analog zur Stromerzeugung haben die Umwandlungsprozesse die Bezeichnung x -biomethane-convDem und gehören zu den Anlagen x-biomethane-OtherDem. Das zu Erdgas "gewandelte" Biomethan fließt in die jeweiligen Gasspeicher der



Länder und wird nicht von normalem Erdgas unterschieden. Dieser Ansatz erfüllt die Anforderungen zur Modellierung der Biomethan-Nutzung.

Um die in AP 1 errechneten Potentiale korrekt in einem Modell implementieren zu können, müssen den länderspezifischen Potentialen auch entsprechende Gestehungskosten zugeordnet werden. Analysen der Gestehungskosten finden sich in [TPVIII-1, 5, 17, 109]. Die verwendeten Kosten setzen sich zusammen aus den Bereitstellungkosten (Verfügbarmachung, Umschlag, Konditionierung und Transport der Biomasse), kapitalgebundenen Kosten, Instandhaltungskosten, Kosten für Hilfsstoffe und Hilfsenergien, Versicherungs- und Verwaltungskosten der Produktionsanlage und Erlöse aus Kuppelprodukten.



Abbildung 9-46: Integration der Biomethan-Nutzung in PERSEUS EEM für ein Land.

Aus diesen Basiskosten werden unter Berücksichtigung zeitlicher, geographischer und verfahrenstechnischer Einflüsse die länderspezifischen Gestehungskosten der EU27-Staaten errechnet. Die Erwartung von Verbesserungen im Bereich der Konversionstechnologien und der Zusammensetzung der Substrate führen zu insgesamt sinkenden Preisen in der Zukunft. Weitere preissenkende Faktoren sind ein Anstieg der Durchschnittserträge von Energiepflanzen und eine Optimierung der Bereitstellungstechnologie und der Verwertung von Gärresten. Da keine Kostenschätzungen für 2012/2015 existieren, wird zur Berechnung eine lineare Kostenentwicklung zwischen den Jahren 2010, 2020 und 2030 angenommen. Die Gestehungskosten werden vor allem durch die Kapital-, Personal- sowie durch Rohstoffkosten dominiert, während die Erlöse für Kuppelprodukte eine untergeordnete Rolle spielen. Bei der länderspezifischen Berechnung der Kosten wird der relative Anteil der verwendeten Konversionstechnologien in einem Land berücksichtigt und die Gestehungskosten dementsprechend als Kombination der Konzepte berechnet. Da die thermochemische Vergasung erst ab 2015 bereitsteht, wird in der Kostenkalkulation für das Jahr 2010 von einer 100 % Nutzung der biochemischen Vergärung ausgegangen. Für das Jahr 2030 existieren keine eigenen Berechnungen oder Studien mit den benötigten Informationen, weshalb von einem ab dem Jahr 2020 gleichbleibendem Verhältnis von thermochemischer Vergasung zu biochemischer Vergärung ausgegangen wird.

Des Weiteren werden die Länder in zwei Gruppen eingeteilt. Da bestimmte Kostenfaktoren regionalen Schwankungen unterliegen, werden die im Modell berücksichtigten Staaten in die EU15 und in die seit 1995 bis 2007 beigetretenen 12 neuen Mitgliedsstaaten unterteilt. Die zwei Gruppen besitzen durch regionale Besonderheiten Unterschiede in der Höhe einzelner Kostenfaktoren [TPVIII-29]. Der Verlauf der Kosten der Biomethanproduktion in den zwei Ländergruppen ist in Abbildung 9-47 gezeigt. Insgesamt ist die Produktion in den 12 neu zur EU beigetretenen Staaten bei einer Biomethanproduktion durch biochemische Vergärung um ca. 1,1 % und durch thermochemische Vergasung um ca. 3,6 % günstiger als in den EU15 Staaten. Die durchschnittlichen Gestehungskosten in der EU27 sinken von 2012 bis 2030 um ca. 25 %. In den neuen Mitgliedsstaaten ist die Biomethanproduktion im Schnitt günstiger als in der EU15. Im Jahr 2012 ist die Differenz mit ca. 1,64 Cent/kWh am größten. Die leicht steigenden Gestehungskosten im Jahr 2020 sind auf eine Kostensteigerung der Erzeugung via Biogas zurückzuführen, da mit einem geringeren Erlös der Kuppelprodukte und leicht höheren Betriebskosten gerechnet wird.



Abbildung 9-47: Entwicklung der durchschnittlichen Gestehungskosten.

Zu den Ländern mit den niedrigsten durchschnittlichen Gestehungskosten zählen Polen (ca. 8,01 ct/kWh), Dänemark (ca. 8,12 ct/kWh) und Ungarn (ca. 8,19 ct/kWh). Am teuersten ist die Biomethanherstellung in Zypern (ca. 9,1 ct/kWh), Schweden (ca. 9,07 ct/kWh) und Finnland (9 ct/ kWh). Die größte Senkung der Gestehungskosten wird in Dänemark und Spanien (-29 %) erwartet. In Zypern bleiben die Kosten am stabilsten in der EU (ca. -19 %). Deutschland liegt mit Durchschnittskosten von ca. 8,51 ct/kWh in alle Perioden im Durchschnitt. Es ist nicht möglich, die errechneten Gestehungskosten mit anderen Studien zu vergleichen, da keine verfügbare Studie eine ähnlich genaue Berechnung für jeden Staat der EU, verschiedene Zeitebenen und unter Berücksichtigung der genutzten Rohstoffe vornimmt. Da es bei mehreren Anlagen in einem Land in Abhängigkeit der Anlagengröße, des verwendeten Rohstoffmixes und des unterschiedlichen Beschaffungsaufwandes auch unterschiedlich hohe Produktionskosten gibt, werden im PERSEUS-Modell für jedes Land 3 Preisniveaus für Biomethan implementiert. Das untere Preisniveau jedes Landes orientiert sich an dem mengenmäßig gewichteten Durchschnitt von ca. 6,2 Cent/kWh (biochemische Vergärung), welcher in einer Umfrage unter 44 deutschen Anlagenbetreibern bestimmt wurde [TPVIII-110]. Dieser Wert wird für jedes Land als untere Preisgrenze verwendet, da die befragten Anlagebetreiber je nach Anlagenkonzeption die Rohmaterialien nahezu kostenlos beziehen. Vom theoretisch angenommenen Wert von ca. 10,4 Cent/kWh für eine Erzeugung via Biogas in Deutschland stellt dies eine Abweichung von ca. 40 % dar. Diese Spanne wird auch verwendet, um das obere Preisniveau jedes Landes zu definieren. Jedem Preisniveau wird ein Drittel des Biomethanpotentials des Landes zugeordnet.

9.5.2.2 Szenarien

Als maximal zur Verfügung stehende Gesamtpotentiale werden die in AP1 ermittelten Potentiale verwendet. Auf Grund verbesserter Prozessverfahren, optimierter Energiepflanzen und besserer Logistik und Infrastruktur wird von einer Erhöhung des Biomethanpotentials von 5 % bis zum Jahr 2025 und nochmals 5 % bis zum Jahr 2030 ausgegangen. Je nach Szenario werden verschiedene Abnahmemengen des Gesamtpotentials vorgegeben. In den ersten vier Szenarien wird über alle europäischen Länder hinweg eine Mindestproduktionsmenge an Biomethan vorgegeben. Diese kann unter den Mitgliedsstaaten optimal aufgeteilt werden. Für die Vorgabe der Biomethanmenge werden die unteren Grenzen der Importflüsse genutzt. Es kommen weiterhin die länderspezifischen Kosten zu tragen. Die Biomethanproduktion beträgt in den ersten drei Szenarien mindestens: 0 %, 20 % und 50 % des europäischen Potentials. Da bei Szenario 1 mit einer minimalen Abnahmemenge von 0 % kein Land Biomethan produziert, dient Szenario 1 als Referenzszenario. In den weiteren Szenarien wird, um die Auswirkungen einer möglichen Biomethanerzeugung zu analysieren, eine Mindest-Einspeisemenge fest vorgegeben. Im 4. Szenario wird für jedes Land eine spezifische Einspeisemenge an Biomethan vorgegeben. Um dabei realistische Werte zu erhalten, werden die deutschen Zielen bezüglich Biomethan auf die anderen Länder übertragen. Deutschland hat als einziges Land in der EU explizite Ziele für Biomethan festgelegt. Für die Jahre 2015 und 2025 werden die Werte interpoliert. Somit ergeben sich die in Tabelle 9-20 dargestellten Ziele. Eine Übersicht der untersuchten Szenarien gibt Tabelle 9-21.



	2012	2015	2020	2025	2030
Anteil am Biomethan- potential des Landes	11%	12%	18%	23%	28%

Tabelle 9-20:	Mindestproduktionsmenge	n in Szenario 5.

Tabelle 9-21: Übersicht der untersuchten Szenarien.

Szenario	Beschreibung
Szenario 1: 0 Zwang	Referenzfall, keine vorgegebene Biomethanproduktion
Szenario 2: 20 Zwang	Min. 20 % der gesamteuropäischen Potentiale müssen erzeugt werden
Szenario 3: 50 Zwang	Min. 50 % der gesamteuropäischen Potentiale müssen erzeugt werden
Szenario 4: Länderspez.	Individuelle Zielvorgabe je EU27 Land

9.5.2.3 Modellergebnisse

Abbildung 9-48 stellt die Entwicklung der Stromerzeugung in der EU für den Referenzfall dar. Die Nettostromproduktion steigt im Modell um ca. 786 TWh_{el} bis zum Jahr 2030 an. Die wichtigsten Energiequellen im Jahr 2012 sind Gas, Uran und die erneuerbaren Energien. Neben der Stromproduktion aus Erdgas steigt auch die Stromproduktion aus der Kernkraft an. Es ist zu beachten, dass der Zubau von Kernkraftwerken im Modell nur in Finnland, Frankreich, Großbritannien, Litauen, Polen, Tschechien, Schweiz, Slowakei, Slowenien und Ungarn erlaubt ist. Der Anteil von Kohle und Erdöl sinkt auf Grund der sich verteuernden CO₂-Zertifikate sehr stark. Ein hoher Zubau von Gaskraftwerken erfolgt insbesondere in Deutschland und Spanien. Die Kernkraft wird vor allem in Frankreich und Großbritannien ausgebaut.

Durch den CO₂-Zertifikatehandel werden Energieträger mit einer im Vergleich geringeren CO₂-Emission bei der Verbrennung günstiger. Die Stromerzeugung aus Biomethan kann einen Beitrag zur Minderung der CO₂-Emissionen leisten. In den Modellrechnungen zeigt sich jedoch, dass sich die Aufteilung der Kraftwerkstypen nach Energieträger durch den steigenden Anteil der Stromerzeugung aus Biomethan nur geringfügig verändert. Gaskraftwerkskapazitäten werden bei hohen Biomethananteilen verstärkt eingesetzt und zugebaut, die Kernkraft verliert an Bedeutung. Der Ausbaupfad für neue Biomasse-, Biogas-, Solar-, Wind- und Wasserka-



pazitäten ist im Modell fest vorgegeben, da die Kosten der regenerativen Erzeugungsmöglichkeiten zu hoch sind, als dass ein modellendogener Ausbau stattfindet.



Abbildung 9-48: Stromproduktion nach Energieträgerklassen im Referenz-Szenario.

Der vorgegebene Rückgang der CO₂-Emissionen von 2010 bis 2030 wird in allen Szenarien eingehalten. Dies liegt an den günstigeren Optionen zur Senkung der Emissionen im Vergleich zur im Modell vorgegebenen Strafzahlung von 1000 \notin /t_{CO2}. Die größten CO₂-Emissionen verursacht Deutschland, kann diese jedoch um 40 % und damit überdurchschnittlich stark senken. Ebenfalls starke Verringerungen in den Modellrechnungen erzielen Polen, Großbritannien und Tschechien. Diese Staaten erreichen die Senkung durch einen zunehmenden Ausbau der Kernenergie, dabei hängt die Auswahl der verschiedenen Technologien zur Strom- und Wärmebereitstellung im Modell von den angesetzten Prozessparametern (spezifische Investitionen, Wirkungsgrade, Lebesndauer, etc.) ab. Der Zertifikatspreis steigt im Referenzszenario im Betrachtungszeitraum auf ca. 43 \notin /t_{CO2} im Jahr 2030 an. Abbildung 9-49 zeigt den Verlauf der CO₂-Zertifikatepreis bei zunehmender Verwendung von Biomethan zur Stromerzeugung.



Abbildung 9-49: Relative Abweichung der CO₂-Emissionen in den Szenarien 2-5 zum Referenzfall.

Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die CO₂-Zertifikate mit steigender Biomethanproduktion weniger nachgefragt werden, da die Biomethannutzung zur Stromerzeugung im Modell als klimaneutral betrachtet wird. Die Zertifikatspreise für das Länderspez.- und das 20Zwang-Szenario entwickeln sich fast identisch und liegen im Schnitt ca. 16,5 % unter den Preisen des Referenzszenarios. Beim 50Zwang-Szenario beträgt der durchschnittliche Preisunterschied bereits ca. 43 %.

Die Grenzkosten der Stromerzeugung (Stromgroßhandelspreis) haben unabhängig von der Intensität der Biomethannutzung eine steigende Tendenz. Insgesamt verteuern sich die Stromgroßhandelspreise um ca. 42 % von 2012 bis 2030, dies entspricht einer jährlichen Teuerung von ca. 2 %. In Slowenien, Norwegen und Frankreich ist der Strom in allen Perioden überdurchschnittlich günstig, weshalb diese Staaten zu den Stromexporteuren in der EU gehören. Höher sind die Grenzkosten der Stromerzeugung im Modell hingegen in Portugal und Spanien, was zum Teil an den steigenden Gaspreisen liegt, da beide Staaten einen sehr hohen relativen Gasanteil an der Stromerzeugung haben. Das produzierte Biomethan in den Szenarien 2-4 wird fast vollständig zur Stromproduktion genutzt. Eine Erhöhung der Biomethanproduktion bewirkt also, dass der Biomethananteil an der Stromproduktion steigt. Dabei verdrängt Biomethan das günstigere Erdgas. Neben den Kosten für die eingesetzten Rohstoffe setzt sich der Stromgroßhandelspreis



aus den Kosten für CO₂-Zertifikate zusammen. Wie erläutert, hat die Biomethanproduktion einen senkenden Einfluss auf die Zertifikatspreise. Bei einer Steigerung der Biomethanherstellung wirken dementsprechend zwei einander entgegengesetzte Trends auf den Stromgroßhandelspreis: steigende Gaspreise und sinkende Kosten für CO₂-Zertifikate. Mehr als 70 % der zur Stromproduktion bis zum Jahr 2030 genutzten Menge Biomethan wird in den EU15 Staaten produziert. Bei der Betrachtung der Kosten für Biomethan wird der Einfluss der unterschiedlichen Preisniveaus deutlich.

Im Referenzszenario wird kein Biomethan modellendogen eingespeist. Da das Modell die Gesamtkosten der Elektrizitäts- und Erdgasversorgung minimiert würde nur dann eine modellendogene Förderung auftreten, wenn die Biomethanerzeugung unter Berücksichtigung der Emissionsgrenzen günstiger ist als die Kosten für den Erdgasbezug. Daher kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der CO₂-Zertifikatspreis von ca. 43 €/tCO₂ im Jahr 2030 nicht ausreichend ist um die zusätzlichen Kosten der Biomethanerzeugung zu kompensieren.

Im 20Zwang-Szenario produzieren 5 Länder ca. 88 % der gesamten Biomethanmenge im Betrachtungszeitraum: Polen, Deutschland, Spanien, Italien und Großbritannien (Vgl. Tabelle 9-22). Die restlichen Länder speisen mit Werten bis zu ca. 1,6 Mrd. m³ nur 14 % der Gesamtmenge ein.

Um die Produktionskosten möglichst niedrig zu halten, wird jeweils im günstigsten Land produziert. Bei der Auswahl spielen jedoch nicht nur die Biomethanproduktionskosten, sondern ebenso die in jedem Land verschiedenen restlichen Kraftwerkskapazitäten, CO₂-Emissionen und die Last eine Rolle.

Mrd. m ³	2012	2015	2020	2025	2030
Polen	1,95	6,73	9,06	9,51	9,99
Deutschland	0	6,24	10,35	5,88	11,96
Spanien	3,03	4,85	6,43	6,84	7,18
Italien	2,01	5,27	3,84	7	7,35
Ver. Königreich	1,99	3,34	4,46	4,69	0,52

Tabelle 9-22:	Hauptproduktionsländer von	Biomethan im 20Zwang-Szenario.
		U

Aus diesem Grund schwanken die Produktionsmengen in den einzelnen Ländern. Im Länderspezifischen-Szenario richtet sich die minimale Produktion von Biomethan nach den maximalen Potentialen und den deutschen Einspeisezielen Vgl. Tabelle 9-23). Dadurch haben die relativen Unterschiede in den Gestehungskosten keinen Einfluss mehr auf den Produktionsort. Die Gesamtmenge des von 2012 bis 2030 hergestellten Biomethans summiert sich auf ca. 634,92 Mrd. m³ auf. Verglichen mit dem 20Zwang.-Szenario stellt dies nur eine Abweichung von ca. -0,032 % dar. Die restlichen Länder produzieren über den gesamten Zeitraum nur ca. 12,2 % des Biomethans, was auf die ungleiche Verteilung der Potentiale hindeutet.

Mrd. m ³	2012	2015	2020	2025	2030
Deutschland	0,76	2,82	6	7,91	10
Polen	1,09	2,38	4,98	6,57	8,31
Frankreich	0,54	1,9	3,66	4,83	6,11
Italien	0,48	1,87	3,67	4,84	6,11
Spanien	0,72	1,72	3,59	4,73	5,98
Ver. Königreich	0,47	1,18	2,45	3,24	4,09

Tabelle 9-23:	Hauptproduktionsländer von Biomethan im LänderspezSzenario.

Beim 50Zwang-Szenario werden insgesamt ca. 1642 Mrd. m³ Biomethan produziert. Die stärksten Länder bleiben dieselben wie im 20Zwang-Szenario, jedoch produziert nun Frankreich anders als zuvor mit ca. 33,4 Mrd. m³ bzw. ca. 8,1 %



der Gesamtmenge einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung der Mindestmenge (Vgl. Tabelle 9-24). Die 6 stärksten Länder produzieren zusammen etwa 75 % der Gesamtmenge. Die Aufteilung der Herstellung ist somit gleichmäßiger als im 20Zwang-Szenario. Jedes Land produziert nun in jeder Periode Biomethan.

Im Referenz-Szenario steigt der Gasverbrauch in der EU im Betrachtungszeitraum um ca. 35 % (Vgl. Abbildung 9-50). Dies entspricht einer jährlichen Steigerung von etwa 1,7 %. Deutschland, Italien und Großbritannien stellen 20 % der EU-Bevölkerung und beziehen mit ca. 48 % fast die Hälfte der gesamten Gasmenge. Länder, in denen die Nachfrage stark ansteigt, sind Portugal, Schweden und Polen. Eine leicht sinkende Nachfrage entwickelt sich lediglich in Großbritannien und Dänemark.

Mrd. m ³	2012	2015	2020	2025	2030
Deutschland	3,21	7,96	18,76	11,45	12,02
Spanien	3,03	9,69	13,03	13,69	14,37
Frankreich	3,05	6,72	6,66	9,61	7,34
Italien	4,03	10,53	6,67	12,61	14,7
Polen	9,14	13,45	18,12	19,03	19,98
Ver. Königreich	3,99	6,67	8,92	9,37	9,83

Tabelle 9-24:Hauptproduktionsländer von Biomethan im 50Zwang-Szenario.



Abbildung 9-50: Verwendung von Erdgas in der EU im Referenz-Szenario.



In der EU wird im Jahr 2012 knapp 40 % des Erdgases zur Stromerzeugung genutzt. Bis zum Jahr 2030 erhöht sich dieser Anteil deutlich. Während die Nachfrage aus den Nicht-Stromsektoren exogen gegeben ist, ergibt sich die Nachfrage aus dem Stromsektor endogen als Ergebnis der Modelloptimierung.

Abbildung 9-51 zeigt die Entwicklung der Bezugsstruktur für das Referenzszenario. Das Fördervolumen aller betrachteten Regionen steigert sich um ca. 27 %. Russland ist mit einem Anteil von ca. 51 % bezogen auf die gesamte Zeitspanne der mit Abstand wichtigste Produzent von Erdgas. Algerien (ca. 12,3 %) und Norwegen (ca. 8,8 %) folgen mit großem Abstand. Großbritannien produziert bis 2030 insgesamt ca. 48 % weniger Erdgas, was jedoch durch eine Steigerung anderer europäischer Staaten ausgeglichen wird, sodass die innereuropäische Produktion insgesamt um ca. 4 % steigt. Der relative Anteil europäischer Länder sinkt jedoch von ca. 22 % auf ca. 17 %. Insgesamt erhöht sich die Abhängigkeit der EU von Importen aus Nicht-EU-Staaten auf etwa 70 %. Der Bezug diversifiziert sich jedoch zunehmend durch eine überproportionale Erhöhung der Liefermengen aus kleineren Staaten. So kann der Posten "Sonstige", der Aserbaidschan, Nigeria, Libyen, Trinidad und Tobago, Oman, Ägypten, Katar, die Vereinigten Arabischen Emirate, den Irak, Venezuela und den Jemen umfasst, deutlich zunehmen. Besonders der Import von LNG trägt zu einer Diversifizierung des Erdgasbezuges bei (Vgl. Abbildung 9-52). Die LNG-Importe steigen im Modell deutlich an und machen im Jahr 2030 bereits einen Anteil von knapp 20 % des Verbrauches aus.



Abbildung 9-51: Entwicklung der Erdgasproduktion aller Regionen für das Referenzszenario.

Vor allem Frankreich, Spanien, Großbritannien und Italien bauen ihre LNG-Importe zunehmend aus (Vgl. Abbildung 9-52). Zu den größten Lieferländern entwickeln sich Algerien und Nigeria mit einem gemeinsamen Anteil von fast 40% der Lieferungen im Jahr 2030. In allen Szenarien wirkt sich die Biomethanproduktion senkend auf die Importe aus, da Biomethan als Substitut für Erdgas fungiert. Eine Produktion aus Biomasse hat dabei dieselbe Auswirkung auf Importe wie eine Erhöhung der eigenen Produktion, da nach der Herstellung im Modell keine Unterscheidung mehr zwischen den Gasen vorgenommen wird. Erdgaslieferungen via Pipeline haben typischerweise einen sehr langfristigen Charakter und reagieren auf Grund von Mindestabnahmemengen nur sehr zeitverzögert auf Nachfrageänderungen Die Betrachtung der flexibleren LNG-Lieferungen ist daher aufschlussreicher um die Marktreaktionen auf eine Änderung der energiewirtschaftlichen Rahmenbedingungen zu untersuchen.



Abbildung 9-52: Entwicklung der LNG-Nachfrage in der EU für den Referenzfall.

Eine steigende Produktion von Biomethan wirkt sich dämpfend auf den LNG-Bezug der EU aus (Vgl. Abbildung 9-53). Im Länderspez.-Szenario steigen die LNG-Importe geringer als im 20Zwang-Szenario, da auch Länder, welche sich zuvor mit günstigem LNG-Gas versorgen konnten, unabhängig von ihren relativen Produktions- und Bezugskosten Biomethan herstellen.



Abbildung 9-53: Bezug von LNG in den verschiedenen Szenarien.

Der durchschnittliche Erdgaspreis steigt moderat auf 1,21 ct/kWh im Jahr 2030. Dieser Wert stellt die im Modell ermittelten Grenzkosten der Ausgaben dar und ist unter der Annahme vollständigen Wettbewerbs ermittelt. Die realen, oligopolistisch geprägten Strukturen der Erdgaslieferanten sowie Preisbindungen aus Langfristlieferverträgen finden keine Berücksichtigung. Daher bildet der Wert vielmehr die fundamental abgeleiteten Förder- und Transportkosten ab und unterschätzt tendenziell die tatsächliche Entwicklung der Erdgasbezugskosten [TPVIII-108]. Da Gaskraftwerke oft die Grenzkosten der Stromerzeugung definieren, wird auch der Grenzkostenpreis der Stromerzeugung im Modell tendenziell unterschätzt. Trotzdem liefert das Modell aufgrund seiner fundamentalen Marktdaten Erkenntnisse hinsichtlich einer Untergrenze für die realen Preise. Deutlich höhere Anstiege als die im Modell berechneten, lassen sich daher aus fundamentaler Sicht nicht begründen.

Am günstigsten ist der Erdgaspreis in Norwegen, den baltischen Staaten, Griechenland und Finnland. Das höchste Preisniveau findet sich in Irland und Italien. Erwartungsgemäß steigen die Mehrkosten mit zunehmender Biomethanproduktion, da die Gestehungskosten von Biomethan die normalen Gaspreisen übersteigen. Durch die Abstufung der Gestehungskosten in mehrere Preisniveaus und durch den zunehmenden Verlust der Möglichkeit einer kostenoptimalen Allokation der Produktion steigen die Mehrkosten überproportional. Die Biomethanproduktion senkt durch die Substitution die Ausgaben für normales Erdgas. Dadurch erhöht sich der relative Kostenanteil von Biomethan einerseits durch einen höheren Anteil am Gesamtverbrauch und andererseits durch höhere durchschnittliche Gestehungskosten der gestiegenen Herstellungsmenge. Jedoch sind, da Biomethan Erdgas substituiert nur geringe positive Preiseffekte bei den Importen zu erwarten. Dagegen steigen die Gesamtkosten der Versorgung nahezu vollständig um die zusätzlichen Kosten der Biomethanerzeugung.

Um die Auswirkungen eines erhöhten Erdgaspreises auf den Strom- und Gassektor sowie auf die Biomethanproduktion zu untersuchen, wurde ein zusätzliches Szenario erstellt: *50Zwang+*. Dieses baut auf dem 50Zwang-Szenario auf und hat einen um 100 % erhöhten Erdgaspreis. Trotz der Verdopplung des Erdgaspreises tritt keine freiwillige Biomethanproduktion ein, sodass weiterhin nur die vorgeschriebenen 50 % des Biomethanpotentials in Europa hergestellt werden. Durch den höheren Erdgaspreis wächst jedoch der Gasanteil an der Stromproduktion



weniger stark (ca. 20 % geringer im Vergleich zum 50Zwang-Szenario). Profitieren können vor allem Kern- und Kohlekraftwerke. Der Anteil des Biomethans an der Stromproduktion aus Gas bleibt konstant, da auch schon zuvor fast das gesamte Biomethan zur Stromproduktion genutzt wurde und die Biomethanmenge unverändert bleibt. Ebenso verändern sich die Mehrkosten durch Biomethan kaum. Jedoch steigen die Stromkosten durch das teurere Erdgas deutlich an.

Die Erzeugung von Biomethan bietet eine Möglichkeit, die Bezugsstruktur zu diversifizieren und die Umweltschutzziele der EU zu erreichen. Momentan zeigt sich eine starke Konzentration der Biomethanaktivitäten sowohl bei den Zielsetzungen als auch bei den Einspeiseleistungen auf Deutschland. Das Modell zeigt einen starken Anstieg der Stromerzeugung aus Erdgas, wobei der Hauptgrund für den steigenden Erdgaseinsatz in den CO₂-Minderungspflichten liegt. Durch den steigenden Preis für CO₂-Zertifikate wird die Erzeugung von Strom aus Erdgas und Kernkraft relativ zu Stein- und Braunkohle günstiger. Die Kosten der Zertifikate von ca. 43 \notin /t_{CO2} reichen jedoch nicht aus, um die Mehrkosten einer Produktion von Biomethan auszugleichen, sodass keine modellendogene Produktion stattfindet. Die Einspeisung von Biomethan kann daher rein über den Emissionshandel nicht ausgelöst werden oder nur bei extremen Minderungsvorgaben [TPVIII-108]. Daher sind weitere wirksame Förderinstrumente notwendig, um die Produktion von Biomethan anzukurbeln.

Die berechneten Modellergebnisse sind aus mehreren Gründen mit Unsicherheiten behaftet. So wird die Entwicklung der Kapazitäten zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energieträgern dem Modell fest vorgegeben auf Basis exogener Ziele. Gerade die Entwicklung dieser Ziele unterliegt großen politisch-motivierten Schwankungen. Daneben erlaubt die geringe Anzahl an Zeitscheiben des Modells keine adäquate Abbildung der Volatilität der dargebotsabhängigen Einspeisung der erneuerbaren Energien aus Wind und Sonne. Im Modell basieren die Grenzkosten des Erdgasbezugs auf Ausgaben und nicht auf Marktpreisen, wie bei den anderen berücksichtigten fossilen Energieträgern. Die Ausgaben werden unter der Annahme vollständigen Wettbewerbs ermittelt, wodurch die realen Marktverhältnisse (oligopolistische Strukturen der Erdgasanbieter, langfristige Preisbindung in



Lieferverträgen) in der Optimierung des Gesamtsystems nicht berücksichtigt werden. Daher wird die tatsächliche Entwicklung der Erdgasbezugskosten tendenziell unterschätzt. Bei der Ausbauplanung der thermischen Kraftwerkskapazitäten spielen die hinterlegten Annahmen hinsichtlich der Prozessparameter (Wirkungsgrade, Investitionen, Verfügbarkeiten, Lebensdauer) eine entscheidende Rolle. Dies betrifft insbesondere die spezifischen Investitionen für Kernkraftwerke, Braun- und Steinkohlekraftwerke sowie Gaskraftwerke.

9.6 Zusammenfassung des Teilprojekts

Das erste Arbeitspaket der Systemanalyse untersuchte nacheinander die verfügbaren Biomethanpotentiale in der EU und in Deutschland sowie das verfügbare Biomassepotential für zwei ausgewählte Modellstandorte. Unter Berücksichtigung ausgewählter Biomassefraktionen und technologischen Entwicklungen ist für die Potentiale auf EU-Ebene eine Steigerung des maximal erzeugbaren Biomethanpotentials von ca. 69,2 Mrd. m³ im Jahr 2012 auf ca. 198,7 Mrd. m³ im Jahr 2020 vorstellbar. Die Auswertung der ausgewählten Biomassepotentialstudien für Deutschland zeigt eine große Bandbreite des zu erwartenden technischen Biomassepotenzials. Die für die Streuung der Ergebnisse verantwortlichen Unterschiede bei Methodik (Interpolation statistischer Daten, Modellierung der angebots- und nachfrageseitigen Entwicklung) und Annahmen (Politische Rahmenbedingungen, Intensität von Land- und Forstwirtschaft, Naturschutzrestriktionen) konnten identifiziert werden. Durch die Erstellung von zwei Szenarien konnten die Biomethanpotentiale und die Einspeiseziele der Bundesregierung verglichen werden. Es lässt sich festhalten, dass das Ziel der Bundesregierung, bis 2020 sechs und bis 2030 zehn Mrd. m³/a Bioerdgas bereitzustellen, aus Sicht des Angebots an Biomasse technisch realisierbar ist. Jedoch ist es hierfür erforderlich, einen erheblichen Teil der verfügbaren Eingangsstoffe zur Biomethanproduktion zu nutzen. Die Abschätzung des verfügbaren Einsatzstoffgemisches und des Einzugsgebietes für die Biomasse für einen Pilotstandort mit thermischer Biomassevergasung in Karlsruhe und Obrigheim führt zum Ergebnis, dass für die lignocellulosehaltigen Biomassen Stroh und Gras im betrachteten Umkreis von 20 km ein ausreichendes Potential für eine Vergaseranlage mit 50 MW Brennstoffleistung verfügbar ist. Die Biomasse Altholz wäre zwar ebenfalls ausreichend verfügbar, hier sind die Potentiale jedoch bereits im Markt untergebracht und wären somit nur im Wettbewerb und daher zu hohen Preisen beziehbar.

Das zweite Arbeitspaket der Systemanalyse beschäftigte sich mit der ökologischen und ökonomischen Analyse der Teilprozesse und des Gesamtsystems. Die Bewertung der Vergasungsvarianten wird hierbei ausführlich dargestellt. Die Bewertung der entworfenen und simulierten Varianten wird dabei nach dem jeweiligen Zielprodukt differenziert. Die ökonomische Bewertung von vier Prozessketten hat gezeigt, dass die AER-Vergasung nur in Grenzfällen, nämlich an sehr günstigen Standorten, an denen eine fast komplette Wärmeausnutzung gewährleistet ist, wirtschaftlich konkurrenzfähig wäre. Vor allem betrifft diese Aussage die Ketten 1 und 2, die Wärme und Strom bzw. Wärme und SNG bereitstellen. Die ökologische Bewertung der Verfahrensketten zeichnet ein überwiegend positives Bild. In Bezug auf das GWP werden bei Verfahrenskette 1 nur rund 150 g CO₂-Äquivalent je kWhel emittiert. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Gutschriften für die erzeugte Wärme, ist das GWP sogar negativ, d.h. der Prozess vermeidet rund 200 g CO₂-Eq. per kWh_{el}. Hinsichtlich des GWP zeigt sich, dass der AER Prozess vorteilhaft gegenüber sämtlichen betrachteten konventionellen Prozessen zur Stromerzeugung abschneidet, während sich für die anderen Wirkungskategorien ein differenzierteres Bild ergibt.

Weiterhin wurde ein Basisfall für die Erzeugung von Wasserstoff durch thermische Vergasung mittels AER-Verfahren definiert und das Layout einer großtechnischen Anlage mit 50 MW bzw. 10 MW Brennstoffleistung entwickelt. Die logistischen Bedingungen zur Anlieferung, Lagerung und ggf. Aufbereitung des Brennstoffs wurden hierbei plakativ aufgezeigt. Die Wirtschaftlichkeit der betrachteten Verfahrensketten wurde unter Zugrundelegung von Annahmen für erzielbare Erlöse der Produkte ermittelt. Die Annahmen wurden allgemein und marktgerecht gewählt, wobei im Einzelfall möglicherweise deutlich bessere wirtschaftlichkeit erreicht werden. Des Weiteren wurde nur die Förderung des eingespeisten Stromes nach EEG 2012 berücksichtigt.

Das Konzept der Druckfermentation erlaubt die Bereitstellung eines hochwertigen Produktgases bei reduzierten Kosten und vermindertem Energieeinsatz. Der hier betrachtete Fall untersucht die Variante des Betriebs von Hydrolyse und Methanogenese bei 10 bar und anschließender Verdichtung auf 16 bar und Einspeisung in das Erdgasnetz. Dabei werden alle dabei entstehenden Aufwendungen im Zuge einer Vollkostenrechnung berücksichtigt. Bei der Berechnung der spezifischen Gestehungskosten der Druckfermentation wird angenommen, dass die aus dem Schwachgas der Fermentation in einem BHKW erzeugte Strommenge gemäß EEG verkauft werden kann. Weiter kann die Wärme zum Betrieb der Aminwäsche eingesetzt werden. Somit sind die spezifischen Gestehungskosten mit ca. 6,2 €ct/kWh niedriger als die der zum Vergleich gerechneten konventionellen Fermentation. Mit einer Sensitivitätsanalyse werden die wesentlichen, die Wirtschaftlichkeit beeinflussenden Parameter bestimmt. Großen Einfluss haben der Gesamtanlagenwirkungsgrad, die Substratpreise und die Investitionshöhe. Ein ansteigender Zinssatz relativiert den Vorteil der Druckfermentation. Die Betrachtung der Investitionen zeigt, dass bei der zweistufigen Druckfermentation die Einsparungen bei der vorgelagerten klassischen Biogasanlage und der Aminwäsche durch die zusätzlichen Aufwendungen für den Druckreaktor und das BHKW kompensiert werden.

Im dritten Arbeitspaket der Systemanalyse wurde untersucht, welchen Einfluss der Energieträger Biomethan auf die deutsche und europäische Erdgasversorgung gewinnen kann. Anhand von vier unterschiedlichen Betreibermodellen wurde untersucht, ob sich der Betrieb von Biogasanlagen mit einer Direktvermarktung des erzeugten Stroms wirtschaftlich darstellen lässt und wie die Wirtschaftlichkeit der Direktvermarktung im Vergleich mit einer Vergütung nach festen Vergütungssätzen zu beurteilen ist. Mit Hilfe eines hierfür entwickelten Optimiermodells kann die optimale Fahrweise einer Biogasanlage mit Direktvermarktung bestimmt werden. Es konnte festgestellt werden, dass sich mit der Direktvermarktung Zusatzerlöse realisieren lassen und zwar sowohl bei der Nutzung von Biogas als auch bei der Aufbereitung zu Biomethan. Die zusätzlichen Erlöse betragen ca. 100.000 €/a und spiegeln damit den Risikoaufschlag für den Wechsel von einem FIT zur Direktvermarktung wider. Dabei hängen die Erlöse der Direktvermarktung nur zu einem



kleinen Teil an den Erlösen auf dem Spotmarkt und zu einem größeren Teil an den Vergütungen aus der Marktprämie. Daher bleibt die Wirtschaftlichkeit bei der Stromerzeugung aus Biogas und Biomethan abhängig von den Subventionen durch Markt- und Flexibilitätsprämie.

Ergänzend wurde unter Berücksichtigung der gesetzlichen Rahmenbedingungen die Biomethaneinspeisung analysiert und auf ein am IIP entwickeltes Modell zurückgegriffen, welches den europäischen Strom- und Erdgasmarkt fundamental abbildet. Die Erzeugung von Biomethan bietet eine Möglichkeit die Bezugsstruktur zu diversifizieren und die Umweltschutzziele der EU zu erreichen. Momentan zeigt sich eine starke Konzentration der Biomethanaktivitäten sowohl bei den Zielsetzungen als auch den Einspeiseleistungen auf Deutschland. Das Modell zeigt einen starken Anstieg der Stromerzeugung aus Erdgas, wobei der Hauptgrund für den steigenden Erdgaseinsatz in den CO₂-Minderungspflichten liegt. Durch den steigenden Preis für CO₂-Zertifikate wird die Erzeugung von Strom aus Erdgas relativ zu Stein- und Braunkohle günstiger. Die Kosten der Zertifikate reichen jedoch nicht aus, um die Mehrkosten einer Produktion von Biomethan auszugleichen, sodass keine modellendogene Produktion stattfindet. Die Einspeisung von Biomethan kann daher rein über den Emissionshandel nicht bzw. nur bei extremen Minderungsvorgaben ausgelöst werden.

9.7 Erfolgskontrolle und Verwertung der Ergebnisse

Alle in dem Antrag vorgesehenen Arbeiten wurden durchgeführt.

Die Ergebnisse der Biomasse-Potentialstudien zeigen für Deutschland eine große Bandbreite des zu erwartenden technischen Biomassepotenzials. Die für die Streuung der Ergebnisse verantwortlichen Unterschiede bei Methodik und Annahmen konnten identifiziert werden. Durch die Erstellung von zwei Szenarien konnten die Biomethanpotentiale und die Einspeiseziele der Bundesregierung verglichen werden. Es lässt sich festhalten, dass die Ziele der Bundesregierung hinsichtlich der Biomethaneinspeisung aus Sicht des Angebots an Biomasse technisch realisierbar sind. Die im Projekt entwickelten Prozessketten und Anlagenkonfiguration für die AER-Vergasung sowie die Druckfermentation wurden aus ökonomischer und ökologischer Sicht bewertet. Die ökonomische Bewertung hat gezeigt, dass die AER-Vergasung nur an sehr günstigen Standorten wirtschaftlich konkurrenzfähig sein kann. Bei der Berechnung der spezifischen Gestehungskosten der Druckfermentation wird angenommen, dass die aus dem Schwachgas der Fermentation erzeugte Strommenge gemäß EEG verkauft werden kann, wodurch ein wirtschaftlich konkurrenzfähiger Betrieb darstellbar ist. Die ökologische Bewertung der Verfahrensketten zeichnet ein überwiegend positives Bild. Als Kriterien wurden die Indikatoren Treibhauspotential, Eutrophierungspotential, Versauerungspotential sowie der kumulierte nicht-erneuerbare Energieaufwand verwendet. Somit konnte für jede Verfahrensvariante ein detailliertes Bild ihrer ökologischen Auswirkungen erstellt werden. Dieses wurde vergleichend konkurrierenden Technologien gegenübergestellt.

Für die Systemintegration wurde untersucht, ob sich der Betrieb von Biogasanlagen mit einer Direktvermarktung des erzeugten Stroms wirtschaftlich darstellen lässt und wie die Wirtschaftlichkeit der Direktvermarktung im Vergleich mit einer Vergütung nach festen Vergütungssätzen zu beurteilen ist. Es konnte festgestellt werden, dass sich mit der Direktvermarktung Zusatzerlöse realisieren lassen. Jedoch bleibt die Wirtschaftlichkeit bei der Stromerzeugung aus Biogas und Biomethan abhängig von den bestehenden Subventionen. Die Untersuchung der Einbindung der Biomethaneinspeisung mithilfe eines Modells, welches den europäischen Strom- und Erdgasmarkt fundamental abbildet, zeigte, dass keine kostengetriebene Produktion von Biomethan zu erwarten ist. Auch hohe Kosten für CO₂-Zertifikate reichen nicht aus, um die Mehrkosten einer Produktion von Biomethan auszugleichen.

Die Methoden und Ergebnisse des Projekts wurden, und werden auch weiterhin, durch ihre Vorstellung auf Fachtagungen der betroffenen Industriebereiche und Publikationen in wissenschaftlichen sowie industrienahen Zeitschriften bekannt gemacht (Liste der erfolgten Veröffentlichungen in Kapitel 10.8).

9.8 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

Balussou, D., Heffels, T., McKenna, R., Fichtner, W., 2011, Modellbasierte Analyse der Biogasnutzung im deutschen Energiesystem, Proceedings FNR/KTBL-Biogaskongress, 20.-21. September 2011, Göttingen

Veröffentlichungen

- 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
- Heffels, T., McKenna, R., Fichtner, W., Döbele, T., Seidenspinner, N., Schlagermann, P., 2014, Brennstoffe aus Biomasse - neue Verfahrenskonzepte weisen große Potenziale auf, Teilprojekt VIII: Systemanalyse, energie | wasser-praxis, 01/2014 (65), ISSN 1436-6134
- McKenna, R., Heffels, T., Merkel, E., Fehrenbach, D., Killinger, S., Fichtner, W., 2013, Selected approaches to integration management for renewable energies, uwf UmweltWirtschaftsForum, Springer Online First, DOI 10.1007/s00550-013-0297-9
- Heffels, T., McKenna, R., Fichtner, W., 2012, Direct marketing of electricity from biogas and biomethane: an economic analysis of several business models in Germany, Journal of Management Control: Volume 23, Issue 1 (2012), Page 53-70, DOI 10.1007/s00187-012-0153-z
- Heffels, T., McKenna, R., Fichtner, W., 2011, Biomethaneinspeisung in Deutschland: zur Rolle der Vergasung bei der Erreichung nationaler Ziele, BWK, Bd. 63, Nr.10
- Balussou, D., Heffels, T., McKenna, R., Möst, D., Fichtner, W., 2013, An
 Evaluation of Optimal Biogas Plant Configurations in Germany, Waste and
 Biomass Valorization, Springer Online First, DOI 10.1007/s12649-013-9284-

9.9 Literaturverzeichnis

[TPVIII-1] Ramesohl, S., Arnold, K., Kaltschmitt, F., Scholwin, F., Hofmann, A., Plättner, A., Kalies, S., Schröder, G., Althaus, W., Urban, W., Burmeister, F., *Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Band2: Biomassepotentiale in Deutschland, Nutzungstechniken und ökonomisch-ökologische Bewertung*



ausgewählter Nutzungspfade. 2005, BGW/DVGW, Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen.

- [TPVIII-2] Hoffmann, F., Plättner, A., Lulies, S., Scholwin, F., *Feed-in systems in Germany, Spain, Slovenia: A comparison*. 2007, Fraunhofer Institute & Energy Economics Group.
- [TPVIII-3] Leible L., A., A., Fürniß, B., Kälber, S., Kappler, G., Lange, S., Nieke, E., Rösch, C., Wintzer, D., Energie aus biogenen Rest- und Abfallstoffen. Bereitstellung und energetische Nutzung organischer Rest- und Abfallstoffe sowie Nebenprodukte als Einkommensalternative für die Land- und Forstwirtschaft. Möglichkeiten, Chancen und Ziele. 2003, BMVEL, Karlsruhe.
- [TPVIII-4] Köppel, W., Bajohr, S., Graf, F., Reimert, R., SNG aus Biomasse -Verfahrenstechnische Grundlagen und Herausforderungen. GWF Gas Erdgas, 2007. 148(2).
- [TPVIII-5] Urban, W., Girod, K., Lohmann, H., *Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung ind Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008.* 2009, Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik.
- [TPVIII-6] Duret, A., Friedli, C., Marechal, F., Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification. Journal of Cleaner Production, 2005. 13(15): p. 1234-1446.
- [TPVIII-7] Felder, R., Dones, R., Evaluation of ecological impacts of synthetic natural gas from wood used in current heating and car systems.
 Biomass and Bioenergy, 2007. 31(6): p. 403-415.
- [TPVIII-8] Schulz, T., Barreto, L., Kypreos, S., Stucki, S., Assessing woodbased synthetic natural gas technologies using the SWISS-MARKAL model. Energy, 2007. 32(10): p. 1948-1959.
- [TPVIII-9] Jochem, E., *The World Energy Assessment Report: Energy and the Challenge of Sustainability. Chapter 6. End-Use Efficiency.* 2000, UNDP, New York.
- [TPVIII-10] Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H., *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren.* 2009, Springer-Verlag, Leipzig, Hamburg, Staubing, Wien.
- [TPVIII-11] Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009. 2009, Amtsblatt der Europäischen Union, s. 16-62.



- [TPVIII-12] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Renewables 2011 Global Status Report. 2011 [24.03.2010]; abgerufen von: www.ren21.net/portals/97/documents/GSR/REN21_GSR2011.pdf.
- [TPVIII-13] EUROSTAT. Energy dependence. 2012 [24.03.2012]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugi</u> <u>n=0&language=en&pcode=tgis360</u>.
- [TPVIII-14] EUROSTAT. Gross inland energy consumption, by fuel. 2012 [24.03.2012]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&lang</u> <u>uage=en&pcode=tsdcc320&plugin=0</u>.
- [TPVIII-15] IEA, *World Energy Outlook 2011*. 2011, International Energy Agency, Paris: OECD/IEA.
- [TPVIII-16] DENA. *Eingesetzte Rohstoffe*. Deutsche Energie-Agentur 2012 [12.02.2012]; abgerufen von: <u>www.biogaspartner.de/index.php?id=13258&L=1%25255C%252527</u> <u>%~</u>.
- [TPVIII-17] DBFZ, Erdgassubstitute aus Biomasse für die mobile Anwendung im zukünftigen Energiesystem. 2009, Deutsches Biomasse Forschungs Zentrum gGmbH.
- [TPVIII-18] Petersen, J.-E., *EEA Technical report No 12/2007: Estimating the environmentally compatible potential from agriculture.* 2007, Office for official publicationa of the European Communities, Luxembourg.
- [TPVIII-19] EUROSTAT. *Eurostat Pressemitteilung 163/2011*. 2011 [24.03.2012]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_PUBLIC/5-09112011-</u> <u>AP/DE5-de&pcode=tag00042</u>.
- [TPVIII-20] EUROSTAT. *Fleischerzugung: Rinder*. 2011 [25.11.2011]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugi</u> <u>n=0&language=de&pcode=tag00044</u>.
- [TPVIII-21] AEBIOM. *AEBIOM Annual Statistical Report.* 2011 [20.03.2012]; abgerufen von: <u>http://form.jotform.com/form/12090607658</u>.
- [TPVIII-22] Nielsen, J.B. *Biogas a promising renewable energy source for Europe.* 2008 [21.03.2012]; abgerufen von: <u>www.aebiom.org/IMG/pdf/Nielsen_text.pdf</u>.



- [TPVIII-23] EUROSTAT. *Fleischerzeugung: Schweine*. 2011 [25.11.2011]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugi</u> <u>n=0&language=de&pcode=tag00044</u>.
- [TPVIII-24] EUROSTAT. *Wine, production.* 2012 [20.01.2012]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugi</u> <u>n=0&language=en&pcode=tag00034</u>.
- [TPVIII-25] EUROSTAT. *Waldflächen*. 2011 [30.11.2011]; abgerufen von: <u>http://appsso.eurostat.ec.europa/eu/nui/show.do?dataset=for_area&l</u> <u>ang=de</u>.
- [TPVIII-26] EUROSTAT. *EUROSTAT Pressemitteilung 37/2011*. 2011 [24.03.2012]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cahce/ITY_PUBLIC/8-08032011-BP/DE/3-08032011-AP-DE.pdf</u>.
- [TPVIII-27] EUROSTAT. Erzeugte und deponierte kommunale Abfälle, nach Behandlungsmethode. 2012 [24.03.2012]; abgerufen von: <u>http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugi</u> <u>n=0&language=en&pcode=tsien120&plugin=0</u>.
- [TPVIII-28] EUROSTAT. EUROSTAT Presemitteilung 80/2011. 2011 [24.03.2012]; abgerufen von: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cahe/ITY_PUBLIC/3-08062011-BP/DE/3-08062011-BP-DE.pdf.
- [TPVIII-29] IE, *Möglichkeiten einer europäischen Biogaseinspeisungsstrategie*. 2007, Institut für Energetik und Umwelt gGmbH, Berlin.
- [TPVIII-30] Denis, N., *McKinsey's Integrated Perspective on Bioenergy and Land Use*. 2008, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- [TPVIII-31] Wiesenthal, T., *EEA Report No 7/2006: How much bioenergy con Europe produce without harming the environment?* 2006, Office for official publications of the European Communities, Luxembourg.
- [TPVIII-32] Rettenmaier, N. *Status of Biomass Resource Assessments*. 2008 [19.12.2011]; abgerufen von: http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=Status+of+Biomass+Resourc e+Assessments&source=web&cd=1&ved=0CDEQFjAA&url=http%3A %2F%2Fwww.eubee.info%2FGetItem.asp%3Fitem%3Ddigistorefile%3B132813%3B8 37%26params%3Dopen%3Bgallery&ei=zwVuT5GpHILI4QSH_tm_A g&usg=AFQjCNH.



- [TPVIII-33] GasNZV, Gasnetzzugangsverordnung, Verordnung über den Zugang zu Gasversorgungsnetzen. 2010.
- [TPVIII-34] DENA. Deutsche Energie-Agentur (April 2014) ; abgerufen von: www.biogaspartner.de.
- [TPVIII-35] Thrän, D., Seiffert, M., Müller-Langer, F., Plättner, A., Vogel, A., *Möglichkeiten einer europäischen Biogaseinspeisungsstrategie, Teilbericht 1.* 2007, Institut für Energetik und Umwelt gGmbH, Leipzig.
- [TPVIII-36] Heffels, T., McKenna R., Fichtner, W., Biomethaneinspeisung in Deutschland: zur Rolle der Vergasung bei der Erreichung nationaler Ziele. BWK, 2011. 63(10): p. 20-26.
- [TPVIII-37] Thrän, D., Scheuermann, A., Falkenberg, D., Weber, M., Schneider, S., Witt, J., Bohnenschäfer, W., Zeddies, J., Henze, A., Thoroe, C., Dieter, M., Schweinle, J., Jenseit, W., Fritsche, U., Nachhaltige Biomassenutzungsstrategien im europäischen Kontext, Analyse im Spannungsfeld nationaler Vorgaben und der Konkurrenz zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Bioenergieträgern. 2005, BMU, Leipzig.
- [TPVIII-38] Fritsche, U., Dehoust, G., Jenseit, W., Hünecke, K., Rausch, L., Schüler, D., Wiegmann, K., Thamling, N., Heinz, A., Hiebel, M., Ising, M., Kabasci, S., Unger, C., Thrän, D., Fröhlich, N., Scholwin, F., Reinhardt, G., Gärtner, S., Patyk, A., Baur, F., Bemmann, U., Groß, B., Heib, M., Ziegler, C., Flake, M., Schmehl, M., Stoffstromanalyse zur nachhaltigen energetischen Nutzung von Biomasse, Anhangband zum Endbericht. 2004, BMU, Darmstadt, Berlin, Oberhausen.
- [TPVIII-39] Nitsch, J., Krewitt, W., Nast, M., Viebahn, P., Gärtner, S., Pehnt, M., Reinhardt, G., Schmidt, R., Uihlein, A., Barthel, C., Fischedick, M., Merten, F., Ökologisch optimierter Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland. 2004, BMU, Stuttgart, Heidelberg, Wuppertal.
- [TPVIII-40] Ericsson, K., Nilsson, L., Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach. Biomass and Bioenergy, 2005.
- [TPVIII-41] Aretz, A., Hirschl, B., *Biomassepotenziale in Deutschland Übersicht* maßgeblicher Studienergebnisse und Gegenüberstellung der Methoden. 2007, BMBF, Eberswalde.
- [TPVIII-42] Knappe, F., Böß, A., Fehrenbach, H., Giegrich, J., Voigt, R., Dehoust, G., Schüler, D., Wiegmann, K., Fritsche, U.,



Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle. 2007, UBA, Dessau.

- [TPVIII-43] SRU, *Klimaschutz durch Biomasse*, in *Sachverständigenrat für Umweltfragen*. 2007, Geschäftsstelle des SRU, Berlin.
- [TPVIII-44] BEE, Status of Biomass Resource Assessments, Version 1. Biomass Energy Europe 2008.
- [TPVIII-45] Thrän, D., Fischer, E., Fritsche, U., Hennenberg, K., Oehmichen, K., Pfeiffer, D., Schmersahl, R., Schröder, T., Zeller, V., Zeymer, M., Methodenhandbuch zur stoffstromorientierten Beurteilung für Vorhaben im Rahmen des BMU-Förderprogramms, Teil1: Technologiekennwerte, Gestehungskosten, Treibhausgasbilanzen, in BMU. 2010, Leipzig.
- [TPVIII-46] Brown, R.C., *Thermochemical Processing of Biomass*. 2011, West Sussex, Wiley.
- [TPVIII-47] Rönsch, S., Müller-Langer, F., Kaltschmitt, M., Produktion des Erdgassubstitutes Bio SNG im Leistungsbereich um 30 MW (BWL) eine techno-ökonomische Analyse und Bewertung. Chemie Ingenieur Technik, 2009(5).
- [TPVIII-48] KTBL, *Faustzahlen Biogas*. 2009, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt.
- [TPVIII-49] FNR. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 2011 [12.04.2011]; abgerufen von: <u>www.fnr.de</u>.
- [TPVIII-50] EEG2009, Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien. 2010.
- [TPVIII-51] BVSE. *Fachverband Ersatzbrennstoffe, Altholz und biogene Abfälle.* 2014; abgerufen von: <u>www.bvse.de/12/altholz</u>.
- [TPVIII-52] Heffels, T., McKenna R., Fichtner, W., Direct marketing of electricity from biogas and biomethane: an economic analysis of several business models in Germany. Journal of Management Control, 2012. 23(1): p. 17.
- [TPVIII-53] Leible L., K.S., Kappler G., Eltrop L., Stenull M., Lansche J., Poboss N., Stürmer B., Kelm T., Köppel W., *Perspektiven für Bio-Erdgas*, in *BWK*. 2012.
- [TPVIII-54] McKenna, R., Heffels, T., Merkel, E., Fehrenbach, D., Killinger, S., Fichtner, W., Selected approaches to integration management for renewable energies. uwf UmweltWirtschaftsForum, 2013.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVIII-55] AGEE-Stat, *Development of renewable energy sources in Germany* 2012. 2012, Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.
- [TPVIII-56] Balussou, D., Kleyböcker, A., McKenna, R., Möst, D. Fichtner, W., An Economic Analysis of Three Operational Co-Digestion Biogas Plants in Germany. Waste Biomass Valorization, 2012(3): p. 23-41.
- [TPVIII-57] Kerdoncuff, P., Modellierung und Bewertung von Prozessketten zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation. 2008, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- [TPVIII-58] Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H., Main routes for the thermoconversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. Energy Conversion and Management, 2009. 50: p. 3158-3168.
- [TPVIII-59] Steubing, B., Zah, B., Ludwig, C., Life cycle assessment of SNG from wood for heating, electricity, and transportation. Biomass and Bioenergy, 2011(35): p. 2950-2960.
- [TPVIII-60] Hennig, C., Gawor, M., *Bioenergy production and use: Comparative analysis of the economic and environmental effects.* Energy Conversion and Management, 2012. **63**: p. 130-137.
- [TPVIII-61] Tremel, A., Becherer, D., Fendt, S., Gaderer, M., Spliethoff, H., Performance of entrained flow and fluidised bed biomass gasifiers on different scales. Energy Conversion and Management, 2013. 69: p. 95-106.
- [TPVIII-62] Zhang, L., Xu, C., Champagne, P., Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. Energy Conversion and Management, 2010. 51: p. 969-982.
- [TPVIII-63] Brellochs J., M.-M.T., Steiert S., Specht M., *Wirtschaftlichkeit und Rahmenbedingungen der AER-Biomassevergasung*, in *DGMK-Fachbereichstagung 19.-21. März in Rotenburg an der Fulda*. 2012.
- [TPVIII-64] Wirth, S., Markard, J., Context matters: How existing sectors and competing technologies affect the prospects of the Swiss Bio-SNG system. Technological Forecasting and Social Change, 2011. 78: p. 635-649.
- [TPVIII-65] GEMIS, *Globales Emissions-Modell integrierter Systeme*. 2012, Internationales Institut für Nachhaltigkeitsanalysen und -strategien.
- [TPVIII-66] Marquard-Möllenstedt, T., Brellochs, J., Zuberbühler, U., Specht, M., Naab, M., Bernhardt, F., Graf, F. *Lighthouse project: 10MWth*

demonstration plant for biomass conversion to SNG and power via AER. in 17th European Biomass Conference & Exhibition. 2009. Hamburg.

- [TPVIII-67] *Statistisches Bundesamt, Daten zur Energiepreisentwicklung.* 2012; abgerufen von: <u>www.destatis.de</u>.
- [TPVIII-68] Poboß, N., Swiecki, K., Charitos, A., Hawthorne, C., Zieba, M., Scheffknecht, G., Experimental Investigation of the Absorption Enhanced Reforming of Biomass in a 20 kWth Dual Fluidized Bed System. International Journal of Thermodynamics, 2012. 1: p. 53-59.
- [TPVIII-69] Ecoinvent, *Ecoinvent database*. 2007, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Zürich.
- [TPVIII-70] Müller-Langer, F., Rönsch, S., Weithäuser M., Oehmichen, K., Seiffert, M., Majer, S., Scholwin, F., Thrän, D., *Erdgassubstitute aus Biomasse für die mobile Anwendung im zukünftigen Energiesystem*. 2009, DBFZ.
- [TPVIII-71] BAFA, Aufkommen und Export von Erdgas. Entwicklung der Grenzübergangspreise ab 1991. 2012.
- [TPVIII-72] ISO14040, Umweltmanagement Ökobilanz Grundsätze und Rahmenbedingungen. 2006.
- [TPVIII-73] ISO14044, Umweltmanagement Ökobilanz Anforderungen und Anleitungen. 2006.
- [TPVIII-74] VDI, VDI-Richtlinie 4600. Cumulative energy demand, terms, definitions, methods of calculation. 1997, Verein deutscher Ingenieure, Düsseldorf.
- [TPVIII-75] IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change: Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use, Chapter 11. 2006.
- [TPVIII-76] Rodrigues M., F., A., Walter, A., *Techno-economic analysis of cofired biomass integrated gasification/combined cycle systems with inclusion of economies of scale.* Energy, 2003. **28**: p. 1229-1258.
- [TPVIII-77] Peters, M., *Plant design and economics for chemical engineers*. 5 ed. 2003, New York, Mc-Graw Hill.
- [TPVIII-78] Caputo A.C., P.M., Pelagagge M., Scacchia F., Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. Biomass Bioenergy, 2004(28): p. 16.

Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse

- [TPVIII-79] Koch, M., Ökologische und ökonomische Bewertung von Co-Vergärungsanlagen und deren Standortwahl. 2009, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- [TPVIII-80] Kaltschmitt, M., Thrän, D., Logistik bei der Versorgung von Anlagen zur energetischen Nutzung biogener Festbrennstoffe -Anforderungen und Randbedingungen. 12. Thüringer Bioenergietag, 2006. 12.
- [TPVIII-81] Soukup, G., Pfeifer, C., Kreuzeder, A., Hofbauer, H., In Situ CO2 Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier - Bed Material and Fuel Variation. Chemical Engineering & Technology, 2009. 32(3): p. 348-354.
- [TPVIII-82] IFK, I., ZSW, DLR, Abschlussbreicht Brennstoffflexibilisierung für Kombi-Kraftwerke mit der Option eines CO2-freien Betriebes. 2010.
- [TPVIII-83] FNR, *Chemiewirtschaft in Zahlen 2012*. 2012, Verband der chemischen Industrie e.V., Frankfurt.
- [TPVIII-84] FNR. *Faustzahlen Biogas*. 2013 [20.07.2013]; abgerufen von: http://biogas.fnr.de/daten-und-fakten/faustzahlen/.
- [TPVIII-85] Girod, K., Unger, C., BMBF-Verbundprojekt "Biogaseinspeisung". Beseitigung technischer, rechtlicher und ökonomischer Hemmnisse bei der Einspeisung biogener Gase in das Erdgasnetz zur Reduzierung klimarelevanter Emissionen durch Aufbau und Anwendung einer georeferenzierten Datenbank. 2009, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, Leipzig, Wuppertal, Bochum, Essen, Magdeburg, Trier.
- [TPVIII-86] Chauvel, A., Fournier, G., Raimbault, C., *Manual of Process Economic Evaluation*. 2003, Paris, Editions Technip.
- [TPVIII-87] Eder, B., Biogas Praxis. 2012, Staufen bei Freiburg, ökobuch Verlag.
- [TPVIII-88] FNR. Anlagentechnik, Biogas-Gewinnung. abgerufen von: http://biogas.fnr.de/biogas-gewinnung/anlagentechnik.
- [TPVIII-89] Urban, W., Gasnetze der Zukunft, in Studie zu den Auswirkungen der Biogaseinspeisung in das Erdgasnetz auf den Netzbetrieb und Endverbraucher. 2010, Leipzig, Braunschweig, Oberhausen.
- [TPVIII-90] Ragwitz, M. Strategien und Politikoptionen zur Förederung erneuerbarer Energien in Europa. 2007 [20.04.2012]; abgerufen von: <u>www.tu-</u> <u>cottbus.de/fakultaet3/fileadmin/uploads/energiewirtschaft/files/ragwitz</u> <u>cottbus 20 02 07_final.pdf</u>.



- [TPVIII-91] Reece, G. Harmonisation and Coordination of European RES-E support mechanisms. 2008 [30.05.2012]; abgerufen von: <u>www.futures-e.de</u>.
- [TPVIII-92] Jaworski, L. *Deliverable D13: Characteristics of RES-E in Central and Eastern Europe*. 2008 [30.05.2012]; abgerufen von: <u>www.futures-e.de</u>.
- [TPVIII-93] IW. Förderung erneuerbarer Energien: Einspeisetarif versus Quotensystem. 2011 [20.01.2012]; abgerufen von: www.iwkoeln.de/de/infodienste/umweltservice/archiv/beitrag/52729?highlight=F%25C3.
- [TPVIII-94] Klein, A., Evaluation of different feed-in tariff design options Best practice paper for the Internationa Feed-In Cooperation, in International Feed-In Cooperation. 2010.
- [TPVIII-95] DBFZ, Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse. 2010, Deutsches Biomasse Forschungs Zentrum, Leipzig.
- [TPVIII-96] Lehnert, W., Held, B., Rehfeldt, K., Diekmann, J., Hofmann, L., *Flexible Stromproduktion aus Biogas und Biomethan*, IWES, BBH, DIW, BMU.
- [TPVIII-97] ASUE, *BHKW-Kenndaten 2011*. 2011, Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V., Berlin.
- [TPVIII-98] IE, Evaluierung der Möglichkeiten zur Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. 2005, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Institut für Energetik um Umwelt gGmbH, Leipzig.
- [TPVIII-99] McCarl, B., Meeraus, A., van der Eijk, P., *McCarl Expanden GAMS User Guide Version 23.3*, ed. G.D. Corporation. 2007, Texas.
- [TPVIII-100] EEX. *Electricity Market data 2008-2010.* 2010 [15.10.2011]; abgerufen von: <u>www.eex.com</u>.
- [TPVIII-101] Genoese, M., Genoese, F., Möst, D., Fichtner, W., *Price Spreads in Electriccity Markets: What are fundamental drivers?* EEM 2010 7th International Conference on the European Energy Market, 2010.
- [TPVIII-102] Perlwitz, H., Der Erdgasmarkt für den Kraftwerkssektor unter CO2-Minderungsverpflichtungen: Eine modellgestützte Analyse des europäischen Energiemarktes, in Universität Karlsruhe. 2007, Karlsruhe.


- [TPVIII-103] Holz, F., Hirschhausen, C., Kemfert, C., *Perspectives of the European Natural Gas Markets until 2025*, in *Discussion Papers 823*. 2008, DIW, Berlin.
- [TPVIII-104] Lochner, S., Bothe, D., The development of natural gas supply costs to Europe, the United States and Japan in a globalizing gas market a model-based analysos until 2030. Energy Policy, 2009. 37(4): p. 10.
- [TPVIII-105] Li, B., Simulation and capacity calculation in real German and European interconnected gas transport systems. 2012, Universität Clausthal.
- [TPVIII-106] *European Energy and Transport Trends to 2030 Update 2007.* 2008 [24.03.2011]; abgerufen von: <u>www.ec.europa.eu</u>.
- [TPVIII-107] Schultz, S. Risiko Kernkraft: Sieben deutsche Meiler sind verzichtbar. 2009 [25.03.2011]; abgerufen von: www.spiegel.de/wissenschaft/unternehmen/0,1518,750752,00.html.
- [TPVIII-108] Rieger, S., Möst, D., Fichtner, W., Zur Analyse der Auswirkungen der Biomethaneinspeisung auf die Entwicklung der deutschen Erdgasversorgung. Zeitschrift für Energiewirtschaft, 2011(35): p. 11.
- [TPVIII-109] Netherlands, E.R.C.o.t. *Green Gas on the Road*. 2011 [20.03.2011]; abgerufen von: <u>www.ecn.nl/docs/library/report/2011/11123.pdf</u>.
- [TPVIII-110] Bundesnetzagentur. *Biogas-Monitoringbericht 2011*. 2011 [24.03.2011]; abgerufen von: <u>www.bundesnetzagentur.de/sharedocs/downloads/DE/BNetzA/Press</u> <u>e/Berichte/2011/BioGasMonitoringbericht2011.pdf</u>.

9.10 Symbolverzeichnis

Bezeichnung	Symbol	Einheit
Kalkulationszinssatz	i	%
Kapitalwert	C ₀	€
Investition	I ₀	€
Einnahmen	Et	€⁄a
Ausgaben	A _t	€⁄a



Bezeichnung	Symbol	Einheit
Betrachtungszeitraum	т	а
Annuität	r	€⁄a
Treibhauspotential	GWP	kg CO ₂ -Äquivalent
Eutrophierungspotential	EP	mg PO ₄ ³⁻ -Äquivalent
Versauerungspotential	AP	mg SO ₂ -Äquivalent
Nicht-erneuerbarer	CED	kWh _{fossil}
Energieaufwand		
Elektrische Leistung	L	kW
Laständerungskosten	RampUpCost	€/kW
Laständerung	RampUp	kW
Speicherstand	S	kWh
Deckungsbeitrag	DB	€

9.11 Anhang TP VIII Systemanalyse

9.11.1 Anhang 1

Analyse ausgewählter Biomassepotentiale für die Standorte Karlsruhe und Obrigheim.

-pdf anbei-

9.11.2 Anhang 2

Stoff- und Energiebilanzen für die betrachteten Ketten.



Abbildung 9-54: Stoff- und Energiebilanz Kette 1





Abbildung 9-55: Stoff- und Energiebilanz Kette 2





Abbildung 9-56: Stoff- und Energiebilanz Kette 3





Abbildung 9-57: Energie- und Massenbilanz Kette 4

9.11.3 Anhang 3

Wirtschaftlichkeitsberechnungen für die betrachteten Ketten.

Tabelle 9-25: Berechnung der Wärmegestehungskosten für Kette 1

Berechnung der Kosten für Kette	1		
BHKW und ORC			
Kenndaten			
Laufzeit h/a		7008	h/a
AER Produktgas		53.856.000	kWh/a
внкш	2	1.537	kW
ORC		728	kW
Pel gesamt		3.802	kW
Produkte und Mengen	1		
Strom		26.059.374	kWh/a
Fernwärme		31.982.585	kWh/a
0) Investition AER		22.695.199	€
1) Investitionen BHKW & ORC			
Invest Asue; Pel*15648*Pel^(-0,536)			
BHKW 3074 kW el		942.118	€
Trafostation BHKW		150.000	€
ORC-Anlage		911.372	€
Gaseinbindung BHKW	5% BHKW Invest	47.106	€
Schornstein		40.000	€
Elektroeinbindung		100.000	€
Baunebenkosten, Planung 10%		219.060	€
Unvorhergesehenes 5%		62.424	€
Summe		2.472.079	€

2) Kapitalgebundene Kosten BHKW & ORC				
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)		233.136	€⁄a	
3) Betriebsgebundene Kosten BHKW & O	RC		1	
Wartung, Instandhaltung	3,0%	45.899	€/a	
Wartung, Instandhaltung BHKW		156.356	€/a	
Betriebsführung	pauschal	30.000	€⁄a	
Verwaltung, Versicherung	2,5%	56.325	€/a	
Betriebskosten BHKW (ASUE)		19.000	€⁄a	
Sonstiges		10.000	€⁄a	
Summe		317.581	€/a	
4) Verbrauchskosten BHKW & ORC	·			
Kosten Strombezug BHKW	17,0 ct/kWh	64.650	€⁄a	
5) Jahreskosten AER	·			
Gesamt Jahreskosten AER		4.809.908	€/a	
6) Erlöse Endprodukte: Strom nach EEG,	Wärme variabel		1	
Erlös Strom BHKW	16,4 ct/kWh	-3.532.985	€⁄a	
Erlös Strom ORC	16,4 ct/kWh	-836.699	€⁄a	
Erlös Wärme	31.982.585 kWh/a		€⁄a	
Summe		-4.369.684	€a	
Gesamtjahreskosten Summe 2 bis 5		5.425.274	€a	
Wärmegestehungskosten		3,3	ct/kWh	

Tabelle 9-26: Berechnung der Wärmegestehungskosten für Kette 2

Berechnung der Kosten für Kette 2 SNG

Kenndaten			
Laufzeit h/a		7008	h/a
AER Produktgas		53.856.000	kWh/a
SNG	1	6.757	kW
SNG Energie gesamt		47.353.056	kWh/a
Produkte und Mengen			
Strom		0	kWh/a
Fernwärme		15.995.760	kWh/a
SNG		47.349.552	kWh/a
0) Investition AER		22.695.199	€
1) Investitionen substitute natural gas (SNG)			
Aktivkohlefiler		200.000	€
Kompressor		120.000	€
Dampferzeuger		180.000	€
SNG Rohrreaktor		4.000.000	€
Gaskühler		200.000	€
Wasserkühler SNG		280.000	€
Kompressor SNG		100.000	€
Gaseinbindung BHKW	5% SNG Invest	200.000	€
Elektroeinbindung		100.000	€
Baunebenkosten, Planung 10%		538.000	€
Unvorhergesehenes 5%		259.000	€
Summe		6.177.000	€
2) Kapitalgebundene Kosten SNG			
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 6 %)		508.056	€⁄a
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)		582.538	€⁄a
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 10 %)		659.589	€a
3) Betriebsgebundene Kosten SNG			
Wartung, Instandhaltung	3,0%	185.310	€⁄a
Betriebsführung	pau-	33.000	€⁄a

	schal		
Verwaltung, Versicherung	2,5%	154.425	€⁄a
Betriebskosten		19.000	€⁄a
Sonstiges		10.000	€⁄a
Summe		401.735	€a
4) Verbrauchskosten SNG			
Kosten Strombezug	17,0 ct/kWh	449.143	€a
5) Jahreskosten AER			
Gesamt Jahreskosten AER		4.809.908	€a
6) Erlöse Endprodukte: Wärme nach Annahme, SNG variabel			
Frlös Wärme (16000 MWb/a)	2,0 ct/kWb	320.000	€⁄a
Summe		-320.000	€a
Gesamtjahreskosten Summe 2 bis 5		6.243.324	€a
SNG-Gasgestehungskosten		12.5	ct/kW h

Tabelle 9-27:	Berechnung der Wärmegestehungskosten für Kette 3

Berechnung der Kosten für Kette 3		
PSA		
Kenndaten	 	
Laufzeit h/a	7008	h/a
AER Produktgas	53.856.000	kWh/a
SNG	6.757	kW
SNG Energie gesamt	47.353.056	kWh/a
Produkte und Mengen		

Strom		17.300.660	kWh/a
Fernwärme		26.190.210	kWh/a
SNG		0	kWh/a
Wasserstoff5.0		19.839.648	kWh/a
0) Investition AER		22.695.199	€
1) Investitionen PSA	1		
Aktivkohlefiler		200.000	€
Kompressor PSA		150.000	€
Kompressor BHKW		60.000	€
Kompressor H2		150.000	€
PSA Anlage		2.573.000	€
внкw		519.757	€
ORC-Anlage		700.000	€
Gaseinbindung BHKW	5% SNG Invest	128.650	€
Elektroeinbindung		100.000	€
Baunebenkosten, Planung 10%		458.141	€
Unvorhergesehenes 5%		219.070	€
Summe		5.258.618	€
2) Kapitalgebundene Kosten PSA	1		
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 6 %)		432.519	€/a
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)		495.928	€⁄a
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 10 %)		561.523	€a
3) Betriebsgebundene Kosten PSA		1	
Wartung, Instandhaltung	3,0%	142.166	€⁄a
Wartung, Instandhaltung BHKW		138.405	€⁄a
Betriebsführung	pauschal	33.000	€⁄a
Verwaltung, Versicherung	2,5%	131.465	€⁄a
Betriebskosten		17.000	€⁄a
Sonstiges		10.000	€/a
Summe		472.037	€a
4) Verbrauchskosten Kette 3			

Kosten Strombezug	17,0 ct/kWh	798.688	€a
5) Jahreskosten AER			
Gesamt Jahreskosten AER		4.809.908	€a
6) Erlöse Endprodukte		•	
Erlös Strom	16,4 ct/kWh	-2.837.308	€⁄a
Erlös Fernwärme	2,0 ct/kWh	-523.804	
Summe		-3.361.112	€a
Gesamtjahreskosten Summe 2 bis 5		6.576.560	€a
Wasserstoff5.0-Gestehungskosten		16,2	ct/kWh

Tabelle 9-28: Berechnung der Wärmegestehungskosten für Kette 4

Berechnung der Kosten für Kette 4			
DWW PSA SNG			
Kenndaten			
Laufzeit h/a	7008	h/a	
AER Produktgas	53.856.000	kWh/a	
SNG 1	6.757	kW	
SNG Energie gesamt	47.353.056	kWh/a	
Produkte und Mengen			
Strom	0	kWh/a	
Fernwärme	13.593.418	kWh/a	
SNG	36.063.518	kWh/a	
Wasserstoff5.0	12.619.936	kWh/a	
0) Investition AER	22.695.199	€	

1) Investitionen substitute natural gas (SNG)			
Kompressor DWW		200.000	€
DWW		1.994.000	€
AK-Polizeifilter		200.000	€
Dampferzeuger		60.000	€
PSA		2.573.000	€
SNG-Reaktor		3.000.000	€
Gaskühler		170.000	€
Wasserkühler		200.000	€
Kompressor SNG		350.000	€
Gaseinbindung BHKW	5% SNG Invest	3.000	€
Elektroeinbindung		100.000	€
Baunebenkosten, Planung 10%		885.000	€
Unvorhergesehenes 5%		432.500	€
Summe		10.167.500	€
2) Kapitalgebundene Kosten SNG			
Kapitalgebundene Kosten (20 a, 8 %)		958.873	€a
3) Betriebsgebundene Kosten SNG			
Wartung, Instandhaltung	3,0%	305.025	€/a
Betriebsführung	pauschal	33.000	€/a
Verwaltung, Versicherung	2,5%	254.188	€/a
Betriebskosten		17.000	€/a
Sonstiges		10.000	€/a
Summe		619.213	€a
4) Verbrauchskosten SNG			
Kosten Strombezug SNG (377kWel*7000h/a)	17,0 ct/kWh	783.200	€a
5) Jahreskosten AER			
Gesamt Jahreskosten AER		4.809.908	€a
6) Erlöse Endprodukte: Strom EEG, Wärme nach Annahme, Wasserstoff variabel			

Erlös Fernwärme	2,0 ct/kWh	-271.868	€⁄a
Erlös SNG	8,0 ct/kWh	-2.885.081	€⁄a
Summe		-3.156.950	€a
Gesamtjahreskosten Summe 2 bis 5		7.171.193	€a
Wasserstoff5.0-Gestehungskosten		31,8	ct/kWh

9.11.4 Anhang 4