



# Schlussbericht zum Forschungsprojekt EW/14/01

# "Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas zur Langzeitspeicherung von Energie"

Verfahrensentwicklung und Errichtung einer Laboranlage zur Aufreinigung von Biogas, dessen dezentraler Langzeitspeicherung als flüssiges Biomethan und zur Gewinnung von Trockeneis in hoher Produktreinheit

Projektpartner: Hochschule Landshut Hochschule Weihenstephan-Triesdorf

Autoren: Hochschule Weihenstephan-Triesdorf Dr. Sebastian Baum, Dr. Mate Fuchsz, Prof. Dr. Oliver Falk,

> Hochschule Landshut M. Eng. Korbinian Nachtmann, Prof. Dr. Josef Hofmann

Fördermittelgeber: Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie

Prinzregentenstraße 28, 80538 München

## Projektübersicht

#### Projektbezeichnung

Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas zur Langzeitspeicherung von Energie **Projekt-Nr.** EW/14/01

#### Projektdurchführung

- Biogasbereitstellung und -reinigung Hochschule Weihenstephan-Triesdorf, Prof. Dr.-Ing. Oliver Falk, Am Staudengarten 1, 85354 Freising, Tel. 08161/71-0, E-Mail: oliver.falk@hswt.de
- Kryogene Trennung des gereinigten Biogases
   Hochschule Landshut, Prof. Dr. rer. nat. Josef Hofmann,
   Am Lurzenhof 1, 84036 Landshut, Tel. 0871/506-0, E-Mail: josef.hofmann@haw-landshut.de

#### Verbundkoordination

Prof. Dr. Josef Hofmann , Hochschule Landshut, Fakultät Maschinenbau Am Lurzenhof 1, 84036 Landshut, Email: josef.hofmann@haw-landshut.de Tel.: +49 871/506-218, Fax: +49 871/506-9218

#### Kurzzusammenfassung des Projekts:

Das Verbundprojekt entwickelt und optimiert eine Laboranlage, die Biogas nach einer individuell angepassten Gasreinigung über einen Kryoprozess in flüssiges Biomethan (LBM) und Trockeneis umwandelt. So wird eine mobile Langzeitspeicherung und eine effizientere und flexiblere Nutzung der im Rohgas enthaltenen Energie ermöglicht. Gleichzeitig entsteht aus dem abgetrennten Kohlendioxid qualitativ hochwertiges und vermarktbares Trockeneis.

Projektlaufzeit: 01. April 2014 bis 31. März 2017

**Fördersumme:** 621.906 €

#### Fördermittelgeber:

Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie Prinzregentenstraße 28, 80538 München

# Inhaltsverzeichnis

Ζι	usamme	enfas	sung5			
Рс	osterku	rzdar	stellung			
Da	anksagu	ung				
1	Aufg	gaber	nstellungen im Projekt 10			
	1.1 Gasbei	Entv reitst	vicklung, Bau und Betrieb einer Laborbiogasanlage mit nachfolgender Gasreinigung zur ellung für das kryogene Trennverfahren10			
	1.2 Trocke	Entv neis	vicklung, Bau und Betrieb einer kryogenen Labortrennanlage zur Herstellung von und flüssigem Biomethan11			
	1.3	Ene	rgie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse12			
2	Dok	umer	ntation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur			
	2.1	Gas	analyse und Gasreinigung13			
	2.2	Kryc	ogene Gastrennung16			
3	Vora	ausse	tzungen, unter denen die Arbeit durchgeführt wurde			
4	Plan	ung	und Ablauf der Arbeiten			
	4.1	Fina	nzplanung (Soll-/Ist-Vergleich)24			
	4.2	Abla	auf der Arbeiten zur Gasanalyse und Gasreinigung24			
	4.3	Abla	uf der Arbeiten zur kryogenen Gastrennung26			
5	Ang	ewar	dte wissenschaftliche und technische Methoden sowie Auslegung der Laboranlagen 27			
	5.1	Gas	analyse und Gasaufbereitung27			
	5.2	Auslegung, Bau und Betrieb der Laboranlagen				
	5.2.3	1	Gasbildungsversuche im Batchverfahren 29			
	5.2.2	2	Experimente zur Gasreinigung und Gastrocknung			
	5.3	Kryc	ogene Gastrennung			
	5.3.3	1	Thermodynamische Grundlagen			
	5.3.2	2	Modellbildung			
	5.3.3	3	Übertrag der Bemessungstheorie auf eine Laboranlage			
	5.3.4	4	Versuchsdurchführung			
	5.4	Ene	rgie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse42			
	Wirt	scha	ftlichkeit der Feinentschwefelung mit Aktivkohlen 42			
6	Neu	erun	gen von Dritten			
	6.1	Gas	reinigung und -aufbereitung44			
	6.2	Kryc	gene Gastrennung45			

7	Erg	Ergebnisse und Bewertung				
7.1		Gas	aufbereitung und Gasanalyse	46		
	7.1	.1	Gasanalytik	46		
	7.1	.2	Batchtests	46		
	7.1	.3	Grobentschwefelung	47		
	7.1	.4	Gasreinigung und -trocknung	48		
	7.1	.5	Analyse der Eisenhaltigen Pellets	53		
	7.2	Kryc	ogene Gastrennung	55		
	7.2	.1	Vorversuche	55		
	7.2	.2	Ausfrierversuche	57		
	7.3	Ene	rgie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse	64		
	7.4	Kon	sequenzen für praktische Anwendbarkeit und Umsetzung	69		
8	Lite	eratur	verzeichnis	72		
9	Abl	bildun	ngsverzeichnis	79		
10	ר כ	Fabelle	enverzeichnis	81		
1:	1 4	Anlage	en	82		
	11.1	Verä	öffentlichungen und Vorträge im Rahmen des Forschungsprojekts	82		
	11.2	Liste	e der Projekt- und Abschlussarbeiten	84		
	11.3	Verf	fahrensfließbild	103		

## Zusammenfassung

Im vorliegenden Projekt wird Biogas aus einer Laborbiogasanlage durch eine von der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf (HSWT) entwickelte und optimierte Verfahrenstechnik aufbereitet. Dabei werden Wasser sowie Spurengase wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff entfernt. Dieses vorgereinigte Gasgemisch wird anschließend dem von der Hochschule Landshut entwickelten kryogenen Trennverfahren zugeführt. Kernstück der konstruierten und gefertigten Laboranlage mit einer Durchsatzleistung von 60 Normliter pro Stunde sind drei in Reihe geschaltete Wärmeübertrager mit einer Betriebstemperatur von ca. 200 bis 110 K. Diese Anordnung ermöglicht die Abscheidung des im gereinigten Biogas enthaltenen CO<sub>2</sub> in Form von Trockeneis und von flüssigem Biomethan.

Zur Abschätzung der benötigten Reinigungsleistung wurden in einem ersten Schritt an der HSWT Gasbildungsversuche im Batchverfahren mit elf unterschiedlichen Substratkombinationen der Einsatzstoffvergütungsklassen 1 und 2 durchgeführt. Diese Versuche zeigten, dass keine größeren Mengen an Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder anderer störender Minorkomponenten produziert werden. So lag die höchste Schwefelwasserstoffkonzentration bei 600 ppm, die höchste Ammoniakkonzentration bei 3 ppm im Biogas. Im Folgenden wurden in Weihenstephan Verfahren zur möglichst vollständigen Entfernung dieser Störstoffe entwickelt. Durch direkt in den kontinuierlich arbeitenden Technikumsfermenter eingebrachte Eisenpräparate konnte in einer Grobentschwefelung die Schwefelwasserstoffkonzentration dauerhaft auf ca. 100 ppm gesenkt werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch geschickte Kombination verschiedener Reinigungsverfahren und -produkte in einer Feinreinigung eine vollständige Entfernung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und weiterer schwefelhaltiger Minorkomponenten (Mercaptane) technisch möglich und ökonomisch umsetzbar ist. Insbesondere eine Kombination aus Eisenpellets und Aktivkohle zeigte dabei sehr gute Ergebnisse. Vor allem die Möglichkeit einer mehrmaligen Regeneration der Eisenpellets mit Luft bietet Perspektiven für Kostensenkungspotenziale.

Das entwickelte Feinreinigungsverfahren ermöglicht für Biogas aus Nawaro-Anlagen die von Seite der kryogenen Gastrennung geforderte Reinheit und kann auch bei niedrigen Gasströmen von 25 m<sup>3</sup>/h mit überschaubaren Kosten betrieben werden.

Die nachfolgende kryogene Gastrennanlage im Labormaßstab ist wie folgt aufgebaut:

In der ersten Stufe erfolgt eine Vorkühlung des Gasgemisches auf 200 K mit der Option, eventuell vorhandene Restkonzentrationen an störenden Bestandteilen wie NH<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>O abzuscheiden. Der zweite Wärmeübertrager ermöglicht die Abscheidung des gasförmigen Kohlendioxids in einem Temperaturbereich von 190 K bis ca. 130 K durch Resublimation als Feststoff. Je nach Wahl der Betriebs- und Versuchsparameter bilden sich an der Wandung entweder gut haftende

Kohlendioxidkristalle oder mikrokristalliner Trockeneisschnee. Der Trockeneisschnee haftet auch bei längerem Anlagenbetrieb nicht an der Wandung und wird aus dem beschichteten Wärmeübertrager ausgetragen.

Die Verflüssigung des im Restgas enthaltenen Methans erfolgt im dritten Wärmeübertrager bei einer Temperatur von 120 K. Das entstehende flüssige Methan - LBM (Liquefied Biomethane) - wird in einem Kryobehälter gesammelt und aus der Anlage diskontinuierlich entfernt. Dann verbleibende Restgasbestandteile wie geringe Mengen an Sauerstoff oder Stickstoff werden in Atmosphäre ausgeleitet. Abbildung 1 zeigt ein Blockschaltbild des Verfahrens mit den wesentlichen Stoffströmen.



Abbildung 1: Blockschaltbild des Verfahrens im Projekt "LBM aus Biogas"

Die thermodynamischen Eigenschaften des vorbehandelten Biogases garantieren eine Reinheit von über 99,6 % CH<sub>4</sub> in der Flüssigphase, ohne dabei auf hohe Drücke oder giftige Chemikalien zurückgreifen zu müssen. Hinzu kommt der sehr geringe Methanschlupf, der dazu beiträgt, die im Rohgas enthaltene Energie fast vollständig nutzbar zu machen. Die benötigte Kälteleistung wird in der Laboranlage mittels eines Gifford-Mc-Mahon-Kühlers unter Vakuumisolierung für die drei kryogenen Wärmeübetrager bereitgestellt.

Durch das Abtrennen des CO<sub>2</sub> und der Verflüssigung des Methans entsteht ein hochwertiger tiefkalter und flüssiger Energieträger. Dieser besitzt bei einer Temperatur von 110 K einen Heizwert von 5,87 kWh/l (Vergleich: Biogas bei 300 K ca. 0,0055 kWh/l). Das Aufbereitungsverfahren eignet sich daher besonders bei Biogasanlagen, bei denen das Erdgasnetz als Energiespeicher nicht zur Verfügung steht. Durch die Verflüssigung erhöht sich die Energiedichte um den Faktor 1000 und somit wird der Transport von großen Energiemengen mittels LKW ermöglicht. Im Gegensatz zu anderen Biogasaufbereitungsverfahren kann eine Anbindung an Biogasanlagen mit einem Volumenstrom kleiner 250 m<sup>3</sup>/h sinnvoll sein.

Ziele des Projekts sind der Nachweis einer dezentralen kryogenen Langzeitspeicherung großer Energiemengen als LBM, das Skizzieren alternativer Verwertungswege für Biogas und somit das Aufzeigen von Perspektiven für eine effizientere Nutzung von Biogas. Die zusätzlichen Vermarktungsmöglichkeiten von Trockeneis und LBM sollen einen wirtschaftlichen Betrieb von Biogasanlagen außerhalb des deutschen Erneuerbaren-Energien-Gesetzes (EEG) sicherstellen. Der Einsatz von LBM als Substitut von fossilem Kraftstoff für den Schwerlastverkehr oder als hochreiner Rohstoff für die chemische Industrie ist möglich. Einen zusätzlichen finanziellen Benefit verspricht die Vermarktung von Trockeneis für Kühlzwecke oder zur Oberflächenbehandlung.

# Posterkurzdarstellung





# Novel laboratory scale pressureless cryogenic conversion of biogas into liquefied biomethane and solid carbon dioxide

Korbinian Nachtmann<sup>2</sup>; Máté Fuchsz<sup>1</sup>; Sebastian Baum<sup>1</sup>; Josef Hofmann<sup>2</sup>; Oliver Falk<sup>1</sup>

Purified biogas is converted into liquefied biomethane (LBM) by a pressureless gas cleaning and cooling process. The innovative cryiogenic process, already working well on a laboratory scale (60 I/h upgrading capacity), has a number of advantages:

- pureness of 99.9 % CH<sub>4</sub> in the liquid phase
- decentralized long-term storage of energy (5,87 kWh/l)
- provision of easily transportable energy for mobility use
- more efficient usage of the energy contained in the raw biogas
- production of high quality dry ice (solid CO<sub>2</sub>)
- technique is suitable for small biogas plants





An adapted gas cleaning system fulfills the precondition (0 ppm  $H_2S$  and  $NH_3$ ) for the cryo-process and the high quality of the dry ice.

Several activated carbons and iron sponge solid bed materials were tested for an efficient and economical desulphurization. Core pieces of the system are two heat exchangers connected in series with operating temperatures of about 110 Kelvin.





By cutting off CO<sub>2</sub> and liquefying biomethane a valuable source of energy and dry ice are created.



1: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 2: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 2: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 2: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preising, Germany 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences 3: University of Applied Sciences Weiheastephan Triesdorf, Preison Sciences 3: University of Applied Sciences

Supported by "Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie"



## Danksagung

Besonderer Dank gilt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fördermittelgebers, des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie, für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während der Antragstellung und Projektdurchführung. Besonders erwähnen möchten wir an dieser Stelle Herrn Ltd. MR i.R. Dr. Rupert Schäfer, ehemaliger Leiter des Referats Bioenergie und Biokraftstoffe, der dieses Projekt von Beginn als positiv und zukunftsweisend angesehen sowie unterstützt hat.

Unser persönlicher Dank gilt vor allem unseren geschätzten Kolleginnen und Kollegen in diesem Projekt, ohne deren persönliches Engagement, Fachkompetenz und Unterstützung ein erfolgreicher Abschluss dieser Arbeiten nicht möglich gewesen wäre:

Hochschule Weihenstephan-Triesdorf:

Dr. Sebastian Baum Dr. Mate Fuchsz Carmen Marin-Perez

Hochschule Landshut

M. Eng. Korbinian Nachtmann

Ferner danken wir auch allen Studierenden der beiden Hochschulen, die im Rahmen von Projektarbeiten, Bachelor- oder Masterarbeiten an diesem Projekt mitgearbeitet und somit zu dessen Gelingen beigetragen haben, sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern an den beiden Hochschulen, die dieses Projekt durch ihre Arbeit unterstützten.

Außerdem danken wir allen Firmen, die uns durch ihre Diskussionsbereitschaft sowie durch kostenlose Sachmittel in diesem Projekt unterstützt haben.

Prof. Dr. Oliver Falk, Hochschule Weihenstephan-Triesdorf Prof. Dr. Josef Hofmann, Hochschule Landshut

## 1 Aufgabenstellungen im Projekt

# 1.1 Entwicklung, Bau und Betrieb einer Laborbiogasanlage mit nachfolgender Gasreinigung zur Gasbereitstellung für das kryogene Trennverfahren

Die Hauptaufgabe des Projektteils Gasreinigung und Gasanalyse, der von der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf bearbeitet wurde, war die Sicherstellung einer konstanten und ausreichenden Biogasproduktion, sowie die Installation von geeigneten Aufbereitungs- und Trocknungsmaßnahmen, um die geforderte Gasreinheit dauerhaft zu erfüllen. Die entsprechenden Anforderungen bezüglich Menge und Qualität wurden durch die Vorgaben der kryogenen Gastrennungseinheit an der Hochschule Landshut bestimmt. Im Laufe der ersten Projektmonate konnte fixiert werden, dass für eine konstante und ausreichende Biogasproduktion ein Biogas-Volumenstrom von 0,5 Litern/min (jeden Tag über mindestens acht Stunden) gewährleistet sein muss. Da ein Puffersystem in Form von Gassammelsäcken mit einem Volumen von 600 Litern zur Verfügung stand, war bei der Biogasproduktion eine gewisse Flexibilität gegeben, solange pro Woche mindestens 1200 Liter Biogas erzeugt wurden. Die exakten Vorgaben zur Gasreinheit konnten erst im Laufe des Projekts durch Versuche ermittelt und festgelegt werden. Auf Grund der physikalischen Eigenschaften (insbesondere Dampfdruckkurven) der einzelnen Gaskomponenten war jedoch bereits zu Beginn vorgegeben, dass das Biogas vor dem Schritt der kryogenen Gastrennung insbesondere frei von Schwefelwasserstoff und Ammoniak sein muss sowie nur noch sehr kleine Restmengen an Wasserdampf enthalten darf (Nachtmann, 2012). Andernfalls droht eine Kontamination des Trockeneises beziehungsweise ein Zufrieren der Wärmeübertrager. Damit die geforderte Gasreinheit dauerhaft sichergestellt werden kann, sind adäquate und verlässliche Analysemethoden auszuwählen und einzusetzen.

Ein weiteres Ziel des Projekts ist es, den gewählten Reinigungs- und Aufbereitungsprozess möglichst kosteneffizient zu gestalten, damit er auch für kleinere Biogasanlagen mit einer Rohgasproduktion von deutlich weniger als 250 m<sup>3</sup>/h ökonomisch sinnvoll darstellbar ist. Das bedeutet, dass z.B. die eingesetzten Verbrauchsmaterialien wie etwa Aktivkohleprodukte so untersucht werden, dass Reinigungsleistung, Beladungskapazität und Langlebigkeit kostenoptimal aufeinander abgestimmt werden können. Kosteffizienz heißt in diesem Fall aber auch, dass das produzierte Trockeneis den Ansprüchen der Industrie entsprechen muss (frei von Geruchs- und Schadstoffen), um dort erfolgreich vermarktet werden zu können. Zu den Aufgaben des Projektteils gehörte außerdem, neben bekannten Reinigungstechnologien auch neuartige, alternative Möglichkeiten zu eruieren und diese gegebenenfalls in die Untersuchungen zu integrieren.

# 1.2 Entwicklung, Bau und Betrieb einer kryogenen Labortrennanlage zur Herstellung von Trockeneis und flüssigem Biomethan

In diesem Teil des Projektes wurden die Auslegung und die Dimensionierung sowie die Errichtung und der Betrieb einer Laboranlage zur Gewinnung von flüssigem Biomethan (LBM) und Trockeneis durchgeführt. Nach der Entwicklung und dem Bau der kryogenen Trenneinheit und deren Inbetriebnahme kamen zunächst synthetische Biogasgemische mit variablen Methan-Kohlenstoffdioxid-Verhältnissen (CH<sub>4</sub> 30...70 Vol.-%, CO<sub>2</sub> 30...70 Vol.-%) zum Einsatz. Nach der Installation des Laborfermenters der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf im April 2016 konnte in der kryogenen Laboranlage auch vorgereinigtes Rohbiogas – welches durch die anaerobe Vergärung organischen Substrats erzeugt wurde – untersucht werden.

Infolge einer ausführlichen Literaturrecherche zu den Themen Rauchgasreinigung, Trockeneisproduktion und Tieftemperatur-Biogasaufbereitung konnte ein neuartiges dreistufiges Wärmeübertragersystem entwickelt werden. Neben dem Wärmeübertragersystem waren ein Gasmanagement- und -versorgungs-system sowie eine für den Nachweis einer funktionsfähigen Aufbereitung nötige Gasmessanlage aufzubauen. Außerdem musste neben einem Sicherheitskonzept ein Hochvakuumsystem und eine Tieftemperatureinheit in das bestehende Verfahren integriert werden. Um eine Funktionsfähigkeit der Aufbereitungsanlage nachweisen zu können, musste die Laboranlage mit Druck-, Temperatur- und Volumenstromsensoren erweitert werden. Dies beinhaltete für eine vollständig automatisch arbeitende Messdatenerfassung und Steuerung der Gesamtanlage die Erweiterung der Laboranlage mit einer Steuerungseinheit. Neben einer Ausschleuseeinheit für festes Kohlendioxid wurde eine Ausschleuseeinheit sowie ein Transport- und Lagerbehälter für flüssiges Methan entwickelt, gefertigt und getestet.

Die zu Beginn der Arbeit favorisierten Wärmeübertrageroberflächen wurden in einer Versuchsreihe in einem speziell entworfenen Vorversuchsreaktor auf deren Eignung untersucht. Neben dem Versuchsgas CO<sub>2</sub> mit einer Reinheit von 4.5 wurde flüssiger Stickstoff für die Bereitstellung der benötigten thermischen Leistung eingesetzt. Mehr als 20 unterschiedliche Kombinationen aus verschiedenen Oberflächenbeschichtungen und Wärmeübertragermaterialien konnten so praktisch untersucht werden.

Das Hauptaugenmerk der Versuche lag auf dem Kristallbildungsprozess des resublimierenden Kohlendioxids. So wurde dieser Prozess durch Variation der Versuchsparameter (z. B. Gaszusammensetzung, Abkühlgeschwindigkeit, Volumenstrom...) in der kryogenen Laboranlage im Detail untersucht. Durch geschickte Prozesssteuerung und Materialwahl am mehrstufigen Wärmeübertragersystem gelingt es, das Kohlendioxid als Schnee abzutrennen um damit einen kontinuierlichen Prozess zu etablieren. Das Ausbilden fest anhaftender Eisschichten, welche aufgrund der schlechten Wärmeleiteigenschaften direkt zu einer schlechten Abtrennrate von CO<sub>2</sub> führen würde, kann verhindert werden. Das in der Fachliteratur beschriebene Abtauen der Wärmeübertrager durch Temperatur- oder Druckerhöhung lässt sich damit umgehen.

## **1.3 Energie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse**

Die entwickelten Prozesse zur Gasreinigung und kryogenen Gastrennung sollen hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit einer späteren Umsetzung im Realmaßstab beurteilt werden. Als Basis für eine sinnvolle dezentrale Anlagengröße wurde eine Gasreinigungs- und Trennungsleistung von 25 m<sup>3</sup>/h erachtet.

Neben einer Berechnung der laufenden Betriebskosten auf Grundlage der von Laborergebnissen hochskalierten Stoff- und Energieströme bei der Gasreinigung wurden auch erste Abschätzungen von zu erwartenden Kapitalkosten durchgeführt. Durch die baulichen Gegebenheiten im Labor der Hochschule Landshut wurde die Kältebereitstellung für die kryogene Gastrennanlage aus verschiedenen Aspekten (u.a. Sicheres Arbeiten im Labor) anders als ursprünglich angedacht realisiert. Daher ist ein Scale Up aus den Laborergebnissen zu einer Anlage im Technikumsmaßstab (Biogasdurchsatz 1 m<sup>3</sup>/h) bzw. Demonstrationsmaßstab (Biogasdurchsatz 25 m<sup>3</sup>/h und mehr) nicht zielführend. Deshalb wurde für den kryogenen Trennprozess im Labormaßstab auf eine Energieanalyse verzichtet. Es wurde eine theoretische Betrachtung des Energiebedarfs für den Trennprozess durchgeführt. Da für die Wirtschaftlichkeit einer Demonstrationsanlage die Kältebereitstellung sowie das Anlagendesign den bestimmenden Einflussfaktor darstellt, ist eine Wirtschaftlichkeitsanalyse der Laboranlage hierfür nicht sinnvoll. Daher wurde das Marktpotenzial des entwickelten kryogenen Trennverfahrens betrachtet und Kennzahlen für eine Marktfähigkeit ermittelt.

# 2 Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur

## 2.1 Gasanalyse und Gasreinigung

Neben den Hauptbestandteilen Methan (CH<sub>4</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) sind im Biogas vor allem Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) in kleinen Mengen enthalten. Das aus dem Fermenter strömende Biogas ist außerdem mit Wasser gesättigt (100% Feuchtegehalt), das heißt, es enthält abhängig von seiner Temperatur erhebliche Mengen dampfförmigen Wassers (z.B. bei 38°C ca. 46 g/m<sup>3</sup>). Des Weiteren können über die biologische Entschwefelung oder Fütterung die Bestandteile der normalen Atemluft also Stickstoff (N<sub>2</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und in Kleinstmengen Argon und weitere Edelgase ins Biogas gelangen. Nicht-Schwefelkomponenten in Biogas wurden im Rahmen des Projekts "Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle" untersucht (Dietrich et al. 2012). Sämtliche untersuchten Silane und Siloxane waren unter der Erfassungsgrenze von 0,002 bzw. 0,004 mg/m<sup>3</sup> des GC-MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung). Mit Analysen mittels PFPD-GC (Gaschromatographie mit Flammenphotometrischem Detektor) wurden in der selben Studie (Dietrich et al. 2012) geringe Mengen zweier Mercaptane festgestellt: Methylmercaptan (auch Methanthiol, CH<sub>4</sub>S) und Dimethylsulfid (auch Methylthiomethan, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S). In einer Studie des Fraunhofer UMSICHT (Urban et al. 2008) wurden folgende Minorkomponenten in Mengen größer als 1 ppm nachgewiesen (Maximalwerte): Propen, Cyclopropen, 2-Methy-1-Propen, Pentan, 2-Methyl-2-Buten, 1,4-Pentadien, Hexan, 2-Propanthiol, Toluol, Butan, 3-Hydroxy-2-Butanon und 1-Methyl-3,1-Methylethylbenzol.

Bei der exakten Analyse von Spurengasen im Biogas treten vor allem zwei Probleme auf. Zum einen ist dies eine Querempfindlichkeit von vielen Sensoren auf bestimmte Gasbestandteile (z.B.  $H_2S / H_2$ ), so dass selbst moderne CuO-basierte Sensoren eine schwache Selektivität aufweisen (Huang et al. 2017). Zum anderen kann die Nachweisgrenze von bestimmten Spurengasen, das gilt insbesondere für  $H_2S$ , auch mit hohem technischen Aufwand nicht in den empfindlichen Bereich der menschlichen Nase vorstoßen (Powers 2004).

In aktuellen Fachartikeln, bei denen die chemische Analytik von Schwefelwasserstoff in sehr kleinen Konzentrationen maßgeblich ist wurden vor allem drei Gasanalytik-Methoden verwendet: Gasröhrchen, Gaschromatografie (GC) und elektro-chemische Sensoren (Tabelle 1:). Eine zusätzlich durchgeführte Markt-Recherche und direkte Kontaktaufnahmen mit Herstellern bestätigten die Eignung dieser Verfahren bei Kleinstkonzentrationen (Guggenberger et al. 2014). Einige Verfahren wie die Bestimmung über eine Silber-Nitrat-Lösung (Micoli et al. 2014) sind für Biogas nicht geeignet. Eine interessante Methode stellt die kolorimetrische Gasanalyse dar, bei der die Schwefelwasserstoff-Konzentration über den Schwärzungsgrad des Indikatorpapiers z.B. nach Reaktion mit Bleiacetat gemessen wird (Wiegleb 2016). Die typischen Ansprechzeiten von etwa 9 Minuten lassen sich für eine Laboranlage mit kontinuierlicher Gasproduktion aber nicht realisieren. Aus Gesprächen mit Herstellern und Anwendern geht hervor, dass für alle H<sub>2</sub>S-Analyseverfahren eine Nachweisgrenze unter 0,2 ppm als kritisch gesehen wird: eine Messung, die eine solch hohe Genauigkeit darstellen soll, sei ohnehin nur "offline" also nicht im laufenden Gasstrom möglich. Dadurch ergeben sich eine Vielzahl von Fehlerquellen wie beispielsweise Adsorptionseffekte in den Behältergefäßen (Dietrich et al. 2012).

Tabelle 1:Überblick über in aktuellen wissenschaftlichen Veröffentlichungen verwendete Analysemethoden zur Detektion<br/>von geringen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen. (k.A: = keine Angaben; GC = Gaschromatographie; 1 mg H<sub>2</sub>S<br/>entspricht unter Standardbedingungen etwa 0,71 ppm).

Autoren	Verfahren	Einsatzbereich
Rasi et al. 2007	Gasröhrchen	1-30 ppm
Su et al. 2013	Gasröhrchen	0 - 62 mg/m <sup>3</sup>
Hernández et al. 2011	GC mit PFPD (Flammenphotometr. Detektor)	k. A.
Micoli et al. 2014	0.01 M AgNO₃ Lösung	> 100 ppb
Lin et al. 2013	Gasröhrchen	k. A.
Monteleone et al. 2011	GC mit DMD (Differential-Mobilitäts-Detektor) und TCD (Wärmeleitfähigkeits Detektor)	> 200 ppb
Monteleone et al. 2011	Elektro-chemische Sensoren	0-1 ppm
Piechota et al. 2013	Gasröhrchen	16-600 mg/m <sup>3</sup>
Ramos et al. 2013	Micro GC	k. A.
Namgung et al. 2012	Elektro-chemische Sonsoren	k. A.
Dietrich et al. 2012	GC mit PFPD (Flammenphotometr. Detektor)	> 100 ppb
Chiodo et al. 2016	GC mit TCD (Wärmeleitfähigkeits Detektor)	k. A:

In einer aktuellen Studie werden immerhin erste Erfolge mit einem H<sub>2</sub>S-Sensor vorgestellt, der auf BaTiO<sub>3</sub> Nanopartikel basiert: er soll eine Nachweisgrenze von <0,4 ppm für online-Messungen erreichen, über eine schnelle Reaktionszeit verfügen sowie eine kurze Erholungsphase aufweisen (Huang et al. 2017). Für das aktuelle Projekt stand dieser Sensortyp noch nicht zur Verfügung. Ein weiteres neues Analyse-Instrument kam im Jahr 2016 durch die Firma Los Gatos Research, Inc. (USA), auf den Markt. Das Gerät basiert auf einer Laser Absorptionstechnologie nach dem Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy Verfahren (OAICOS). Vom Hersteller wird ein Messbereich

von 5 ppb (also 0,005 ppm) bis 5 ppm und eine maximale Abweichung von 2 ppb für die H<sub>2</sub>S-Analyse des "High Sensitivity"-Modells angegeben. Auch dieses Gerät konnte nicht für das Projekt berücksichtigt werden (Markteintritt, Lieferzeit, Preis).

Es gibt eine Reihe von etablierten und neuen Verfahren zur Gasreinigung. Für Biogasanlagen ist im Normalfall nur eine Grobreinigung vorgesehen, die den Anteil von Schwefelwasserstoff auf einen für das BHKW verträglichen Anteil (meist <150 ppm) reduziert. Eine zusätzliche Feinreinigung ist für Biogasanlagen relevant, die Biomethan ins Erdgasnetz einspeisen. Die Reinigung von anderen Spurengasen nahm in der Biogaspraxis bisher selten eine wichtige Rolle ein. Allenfalls für Anwendungen des Biogas in einer Brennstoffzelle wurden höhere Reinigungsanforderungen gestellt (Arespacochaga et al. 2014; Monteleone et al. 2011; Sisani et al. 2014).

Die Grobreinigung erfolgt in der Praxis aus ökonomischen Gründen fast immer über eine biologische Entschwefelung, die eine Zufuhr von Luft in den Fermenter bedeutet und dort über aerobe Bakterien zur Abscheidung von elementarem Schwefel führt. Auch andere Verfahren wie Biowäscher sind geeignet, benötigen aber eine separate Apparatur (ATZ Entwicklungszentrum 2004). Eine Grobentschwefelung im Fermenter selbst ist durch eine Ausfällung mit Eisenhydroxid oder Eisen-II-Chlorid möglich (Otto et al. 2008) und Stand der Technik. Eine starke Reduktion der H<sub>2</sub>S-Gehalte sowie anderer Störstoffe konnte auch über eine Adsorption an Material aus Altreifen nachgewiesen werden (Siefers et al. 2010). Diese bisher wenig angewandte Technik bietet somit die Möglichkeiten des Abfall-Recyclings.

Eine Feinreinigung bis zur kompletten Entfernung von Schwefelwasserstoff ist durch eine Adsorption an Aktivkohlen getrennt von der Vergärung in der Gasphase möglich. Für Biogas werden speziell imprägnierte oder dotierte Aktivkohlen angeboten, die Schwefelwasserstoff, aber z.T. auch Ammoniak oder andere Spurengase adsorbieren (Lubenau 2011). Einige Aktivkohlen sind in der Lage neben H<sub>2</sub>S auch andere Schwefelkomponenten wie Methylmercaptan und Dimethylsulfid zu adsorbieren (Lubenau 2011). Ganz allgemein scheint das für AOX (Halogene) und Siloxane zu gelten (ATZ Entwicklungszentrum 2004). Aktivkohlen zeigen eine unterschiedliche Reinigungs- bzw. Beladungskapazität abhängig von den Konzentrationen der zu entfernenden Substanzen, der Temperatur, der Zusammensetzung des Gasgemisches und der relativen Feuchte bei der Adsorption in der Gasphase (Abatzoglou und Boivin 2009). Viele Aktivkohlen benötigen Sauerstoff für ihre Funktionalität. Liegt während der Kontaktzeit zu wenig Sauerstoff vor, können diese irreparabel geschädigt werden (Donau Carbon GmbH 2015). Einige Autoren kommen nach Auswertung ihrer Experimente zu dem Schluss, dass eine ausreichende Entschwefelung in Abwesenheit von Sauerstoff gar nicht möglich sei (Köchermann et al. 2015). Diese pauschale Aussage trifft aber offenbar nicht auf alle Produkte zu, denn es gibt Aktivkohlen, die mit der Aussage beworben werden, ohne Sauerstoff auszukommen, wenn auch auf Kosten einer geringeren Beladungskapazität. Auch die Gasfeuchte spielt eine wichtige Rolle bei der Beladungskapazität: so können Aktivkohlen aus trockenem Gas in der Regel weniger H<sub>2</sub>S aufnehmen als aus feuchtem Gas (Sigot et al. 2016; Monteleone et al. 2011). Von Herstellerseite wird meist ein Feuchtespektrum von 40...80% für einen idealen Betrieb angegeben, was über Fachliteratur auch bestätigt wird (Xiao et al. 2008; Sisani et al. 2014), wobei je nach Produkt und Hersteller sehr unterschiedliche Gasfeuchte empfohlen werden.

Alternativen zur Feinentschwefelung und Feingasreinigung mit Aktivkohle werden immer wieder entwickelt und getestet: Beispielsweise verliefen Versuche erfolgreich, Schwefelwasserstoff mit Hilfe einer regenerierbarer Kombination aus Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und Zeoliten abzutrennen (Liu et al. 2015) oder Zeolithe für getrocknetes Biogas einzusetzen (Sigot et al. 2016). Aber sowohl die geringere Aufnahmekapazität als auch die Beeinträchtigung des Prozesses durch CO<sub>2</sub>, das bei der Adsorption in Konkurrenz zu den H<sub>2</sub>S-Molekülen trat (Liu et al. 2015), sprechen gegen eine Anwendung im Biogasbereich. Beim Vergleich neuer Adsorptions-Materialien zur H<sub>2</sub>S Reduktion in Biogas zeigte eine aktuelle Studie, dass mit Aktivkohlen generell bessere Adsorptionsleistung gelingen als mit Zeolithen in unmodifizierter wie auch in modifizierte Form (Micoli et al. 2014). Die Eignung von Vanadium-Ceria Katalysatoren zur H<sub>2</sub>S-Feinreinigung konnte ebenfalls nachgewiesen werden, jedoch sind hohe Prozesstemperaturen erforderlich (Palma und Barba 2016). Ähnliches gilt für eine Entschwefelung mit Zinkoxid, für die H<sub>2</sub>S-Reinheiten von bis zu < 15 ppb angegeben werden, allerdings bei Temperaturen von 100...400 °C (Urban et al. 2008).

Ammoniak lässt sich sehr gut in Wasser lösen (907 g NH<sub>3</sub> pro Liter Wasser bei 0°C) und bildet dabei Ammonium-Ionen, wobei das Reaktions-Gleichgewicht bei einem pH-Wert unter 7 fast vollständig auf Seiten des Ammoniums liegt. Da größere Ammoniak-Mengen im Fermenter hemmend wirken, kann es sinnvoll sein, einen erheblichen Teil der Ammoniak-Belastung bereits im Fermenter abzutrennen. So konnte nachgewiesen werden, dass eine Gaszirkulation im Kopfraum des Fermenters in Kombination mit einem geeigneten Adsorber in einer starken Reduzierung der NH<sub>3</sub>-Mengen resultiert und gleichzeitig die Bakterien zu einer größeren Methan-Produktion anregt (Nielsen et al. 2013).

#### 2.2 Kryogene Gastrennung

Die Aufbereitung von Biogas mittels tiefer Temperaturen wird seit vielen Jahren diskutiert. Dafür entwickelten Verfahren und Versuchsaufbauten unterscheiden sich hauptsächlich in Bezug auf die Prozesstemperatur und den Prozessdruck. So kann nach Abbildung 2 bei einem Druck von ca. 4 MPa und einer Temperatur von 253 K neben gasförmigem Methan auch flüssiges  $CO_2$  als zweites Produkt der Biogasaufbereitung gewonnen werden. Sind die Vorteile von flüssigem Biomethan, wie die hohe Energiedichte oder die guten Speichereigenschaften in isolierten Kryobehältern, zu nutzen, so ist die Temperatur bis zum Erreichen der Siedelinie von Methan abzusenken (ca. 185 K bei 4 MPa). Das stetige Abkühlen des Biogases führt unweigerlich zum Durchschreiten des Fest-Dampf-Gebietes wodurch sich festes Kohlendioxid in den Rektifikationskolonnen bildet, was zu Problemen während der Aufbereitung führt (Agsten 1992). Das Arbeiten bei einem Prozessdruck unterhalb des Triplepunktes von Kohlendioxid (T = 216,4 K; p = 0,52 MPa) verhindert das Durchschreiten des Flüssig-Dampf-Gebietes vollständig. Eine Unterscheidung zwischen Rektifikationsverfahren (Arbeiten im Flüssig-Dampf-Gebiet) und Ausfrierverfahren (Arbeiten im Fest-Dampf-Gebiet) ist zweckmäßig.



Abbildung 2: Schematisches Phasendiagramm für das System Kohlendioxid - Methan. Verändert nach (Donnelly 1954; Allamagny 2002; Davis 1962; Agrawal und Laverman 1975). A = kritischer Punkt CH<sub>4</sub>; B = kritischer Punkt CO<sub>2</sub>; C = Tripelpunkt CH<sub>4</sub>; D = Tripelpunkt CO<sub>2</sub>. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

**Rektifikationsverfahren**: Aufgrund des gleitenden Partialdruckes kann die Phasenumwandlung auch nur bei gleitenden Temperaturen stattfinden. Erst unter einer Temperatur von 217 K ist das Auftreten von festem Kohlendioxid zu erwarten, dies wird so gut wie möglich vermieden. Abhilfe kann auch das regelmäßige Abtauen der Kolonnen schaffen. Durch Zugabe von Alkanen wie Propan oder Butan könnte die Trennleistung von Methan und anderer sauren Gasen ebenfalls gesteigert werden (Jonsson 2011). Ab einem Volumenstrom von ca. 50 m<sup>3</sup> Biogas pro Stunde scheint diese Art der Biogasreinigung trotz eines hohen apparativen Aufwandes verfahrenstechnisch beherrschbar und vor allem wirtschaftlich darstellbar zu sein (Seime 1997).

**Ausfrierverfahren:** Das gezielte Arbeiten im Fest-Dampf-Phasengebiet ist bei Ausfrierverfahren vorgesehen. Die Sublimationslinien des Gasgemisches sind für die Ermittlung der Reinheit des Methananteils genauer zu betrachten. Denn nach Abbildung 3 steigen die Sublimationslinien von Kohlendioxid ab einem Druck von ca. 0,5 MPa stark an. Dies hat zur Folge, dass eine Druckerhöhung bezüglich der Reinheit keine oder nur eine geringe Verbesserung mit sich bringt. Die Aufbereitung eines Gasgemisches auf eine CO<sub>2</sub>-Restgaskonzentration von 0,5 Vol.-% ist als Beispiel zu nennen. Entweder ist dafür ein Druck von 1,5 MPa und eine Temperatur von 165 K oder ein Druck von 0,15 MPa sowie eine Temperatur von 150 K erforderlich. Die Verflüssigung des nach der Abtrennung erhaltenen Methananteils ist bei kryogenen Aufbereitungsverfahren sinnvoll.



Abbildung 3: Sublimationslinien im Feststoff-Dampf-Gebiet von CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Gemisch in Vol.-%. Über die Dampfdruckkurve von CO<sub>2</sub> neu berechnet und verändert nach (Donnelly 1954; Allamagny 2002; Davis 1962; Agrawal und Laverman 1975; Nachtmann noch nicht veröffentlicht)

Die Möglichkeit der Kältebereitstellung beim Ausfrierprozess ist gegenüber Rektifikationsverfahren von Vorteil. Ein bei weitem nicht so störanfälliger äußerer Kältekreislauf kann im Gegensatz zu einem inneren Kältekreislauf angewendet werden. Ein weiterer Vorteil äußere Kältekreisläufe ist der höhere Gesamtwirkungsgrad. Außerdem weisen Ausfrierverfahren gegenüber Rektifikationsverfahren einen geringeren Energiebedarf für die Aufbereitung von Biogas zu flüssigem Methan auf. (Agsten 1992)

Die Tieftemperatur-Aufbereitung von Biogas gewinnt zunehmend an Bedeutung. Während bei früheren Untersuchungen die Verwertung von Kohlendioxid noch nicht angestrebt wurde (Seime, 1997), ist zum Erreichen eines wirtschaftlichen Anlagenbetriebs diese mittlerweile unumgänglich. Derzeit gewinnen neben Wärtsilä (Jakobsen 2016), Acrion Technologies (Acrion Technologies 2015, 2013) und Biofrigas (Biofrigas AB 02.05.2013) weitere spezialisierte Unternehmen mit ihren Aufbereitungsanlagen Kohlendioxid und Methan als Produkte der Biogasaufbereitung. Die am häufigsten eingesetzten Verfahren und deren unterschiedliche Konzepte, Funktionsweisen und Umsetzungsstrategien sind im Folgenden dargestellt.

**GtS** (Gastreatment Services bv) aus den Niederlanden bietet Komplettlösungen zur Biogasaufbereitung zu komprimiertem Biomethan oder sogar flüssigem Biomethan an. Im "GPP-System" wird durch das kombinierte Verflüssigen und Ausfrieren flüssiges CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt gewonnen. Das Kaskadenkühlsystem arbeitet mit verschiedenen Druck- und Temperaturstufen bis zu ca. 2,6 MPa und 178 K (Guzali 2015a).

**Pentair Haffmans** verwendet zum Abtrennen der  $CO_2$ -Komponente zweistufige Druckmembransysteme. Nachgeschaltet ist die kryotechnische Aufbereitung zu flüssigem  $CO_2$ , welche es in Kombination mit einem Aktivkohlefilter ermöglicht,  $CO_2$  in Lebensmittelqualität zu erzeugen. Erfolgreich sind mehrere Anlagen in den Niederlanden, Großbritannien und Deutschland im Betrieb (Guzali 2015b)

**Prometheus energy** optimiert derzeit ein Verfahren der LNG-Gewinnung für die Biogasaufbereitung. Eine seit 2006 kommerziell arbeitende Anlage produziert flüssiges Biomethan, das überwiegend aus Deponiegas hergestellt wird. Eine Flotte mit mehr als 2000 Bussen im Orange Country, Kalifornien wird so mit LBM aus Deponiegas versorgt. Für die Aufbereitung wird das Kohlendioxid ausgefroren. Die Kühlleistung wird durch flüssigen Stickstoff bereitgestellt (Guzali 2015c).

**Cryo Pur**. Die Herstellung von flüssigem CO<sub>2</sub> (Reinheit 99,9 Vol.-%) und flüssigem Methan (99,4 Vol.-%) gelingt mittels eines dreistufigen Verfahrens. Der angegebene Energiebedarf von 0,5 kWh<sub>el</sub>/m<sup>3</sup><sub>Biogas</sub> für Auftrennung und Verflüssigung ist als niedrig einzustufen (Cryo Pur 2016).

In den letzten Jahren haben sich immer wieder einzelne Forschungsinstitute wie u. a. die Technische Universität Dresden oder die Universität Eindhoven mit Projekten zur Entwicklung kryogener Biogasaufbereitungsverfahren im Labormaßstab beschäftigt. Die Weiterentwicklung der im kleinen Maßstab getesteten Versuchsaufbauten zur industriellen Einsetzbarkeit geht nur langsam oder gar nicht voran. Tieftemperaturverfahren, welche gleichzeitig Trockeneis und flüssiges Biomethan gewinnen, sind bisher weder auf dem Bereich der großtechnischen Umsetzung noch auf dem Bereich der Forschung bekannt (Schicktanz, 2013). Als fundierte praktische Grundlage sind die nachfolgenden Forschungsergebnisse dennoch für die Entwicklung einer neuen Tieftemperaturaufbereitungstechnik von Interesse.

**Martin Hagen** vom Institute of Technology in Lund/Schweden befasste sich 2001 mit einem Forschungsprojekt zur Aufbereitung von Biomasse zu Biomethan und flüssigem Kohlendioxid. Das Verfahren, welches mit einem Druck von bis zu 8 MPa und Temperaturen oberhalb 163 K arbeitet, ist eine Kombination aus Kondensatabscheider- und Ausfrierverfahren. Das Verfahren wurde nicht für einen kommerziellen Zweck weiterentwickelt. Der wirtschaftliche Betrieb ist erst bei größeren Anlagen darstellbar (Hagen 2001).

**Simon Jonnsson,** Chalmers University of Technology/Schweden, hat 2011 mit Tieftemperatur-Plattenwärmeübertragern an einer neuartigen und effizienten Biogasaufbereitung geforscht. Während der erste Wärmeübertrager für die Resublimation von CO<sub>2</sub> bei niedrigem Druck genutzt wurde, konnte im zweiten Wärmeübertrager das Kühlmedium Propan durch flüssigen Stickstoff vorgekühlt werden. Die geringe Versuchsdauer von nur neun Minuten lässt wenige Rückschlüsse auf die Langzeitstabilität und damit auf die Dauerbetriebsfähigkeit des Versuches zu. Hohe Methanreinheiten von mehr als 99 Vol.-% und eine gleichmäßige Eisschichtbildung über die ganze Wärmeübertrageroberfläche hinweg ließen sich nachweisen (Jonsson 2011).

J. de Hullu hat mit Kollegen an der Eindhoven University of Technology/Niederlande bereits 2008 ein mehrstufiges Tieftemperaturtrennverfahren für Biogas entwickelt. Das mit einem Maximaldruck von 4 MPa und der tiefsten Temperatur von 183 K arbeitende Verfahren stellte als Produkt Methan, welches durch weiteres Abkühlen bereit für die Verflüssigung ist, zur Verfügung. Das Rektifikationsverfahren beschäftigt sich in den nächsten Entwicklungsschritten hauptsächlich mit der Steigerung der Methankonzentration und dem Senken des Methanschlupfes. Aufgrund der hohen Verdichterleistung konzentrieren sich derzeit die Entwicklungen hin zu einer Durchsatzleistung je Modul von 2250 m<sup>3</sup><sub>Biogas</sub>/h (Hullu et al. 2008).

**Detlef Seime** konnte mit seiner Dissertation 1997 an der Technischen Universität Dresden Vorarbeiten bei der Konstruktion des in der vorliegenden Arbeit geplanten Wärmeübertragerkonzeptes liefern. Ebenso umfasst die Arbeit wichtige Grundinformation bezüglich des Phasenverhaltens variabler CO<sub>2</sub>-Methan-Gemische. Die Versuchsanordnung friert CO<sub>2</sub> in festem Zustand aus. Der Betrieb zweier im Wechsel arbeitender Wärmeübertrager wird empfohlen. Das Verwerten des vorhandenen CO<sub>2</sub>-Anteils stand nicht im Vordergrund der Arbeit und wurde daher durch Sublimieren aus dem Wärmeübertrager entfernt (Seime 1997).

**M. J. Tuinier** stellte ein an der Universität Twente (Niederlande) entwickeltes Verfahren 2009 vor. Grundlage dafür ist der dynamische Betrieb mehrerer Festbettreaktoren. Biogas wird dabei auf ca. 150 K abgekühlt. Die Resublimation des Kohlendioxids erfolgt nur diskontinuierlich, da das Abtauen der Ausfrierreaktoren zur Regeneration unumgänglich ist. Zu hohe Methanverluste und der sehr hohe Energieverbrauch sind verantwortlich dafür, dass das Verfahren momentan nicht weiterentwickelt wird (Tuinier et al. 2010).

Johann Reichl (Escola Biosolar / Brasilien) und Yongzhi Dai (Anhui Yongzhi Huanneng Technology/China) entwickelten derzeit mit **Prof. Zifu Lee** (University of Science and Technology Beijing) eine Anlage zur Tieftemperaturaufbereitung von Biogas (Reichl et al. 2015). Nach der Vorreinigung mit Aktivkohlefiltern wird das Biogas der zweistufigen Druckeinheit zugeführt. Es folgt die Verdichtung auf 0,8 MPa mit anschließender Entspannung auf 0,5 MPa. Die zweite Kompressorstufe verdichtet das Biogas auf den Prozessdruck von ca. 2,0 MPa. Die anschließende Kaskadenkühlung ermöglicht eine Temperatur von ca. 230 K, welche für die Biogasaufbereitung noch nicht tief genug ist. Derzeit wird der Umbau des Reaktors auf eine minimale Prozesstemperatur von 170 K vorbereitet. Durch den Einsatz kostengünstiger Bauteile und der Gewinnung von flüssigem Kohlendioxid als zweites Produkt neben gasförmigem Biomethan wird großes Potenzial in dem hier beschriebenen Forschungsprojekt gesehen.

**Chun-Feng Song** von der Universität Tsukuba (Japan) erforscht seit ca. 2011 das Ausfrierverhalten von Kohlendioxid aus Rauchgasen. Die Kältebereitstellung übernimmt eine SC-1 Stirling-Kältemaschine der Fa. Stirling-Cryogenics. Im Detail wurde die Reinigungsleistung in Abhängigkeit zu den Parametern Kühltemperatur und Volumenstrom untersucht. Die maximale Rückgewinnungsrate betrug dabei 96 Vol.-% des im Rauchgas eines Kohlekraftwerks enthaltenen Kohlendioxids. Auf die bei den Versuchen erstellte Energiebilanz ist aufgrund der schlechteren Übertragbarkeit von Rauchgasen auf Biogas nicht weiter einzugehen. Um den Prozess der Reifbildung besser verstehen zu können, folgten im Jahr 2013 numerische Berechnungen. Die direkte Beeinflussung des Wärmeübergangs durch die stetig anwachsende Eisschicht wurde sowohl experimentell als auch numerisch nachgewiesen. Gezielte Energieanalysen rundeten das bisherige Versuchsprogramm im Jahre 2014 ab (Song et al. 2014; Song et al. 2013; Song et al. 2012).

In einer SWOT-Analyse wurden nicht nur intern die Stärken und Schwächen der Verfahren analysiert, sondern es wurden auch Chancen und Gefahren durch die externe Analyse miteinander verglichen und abgewogen (Nachtmann et al. 2015). Der Erfolg von Biogasverflüssigungsverfahren wird nicht allein von der Verwertung des flüssigen Biomethans, sondern vielmehr auch von der wirtschaftlichen Verwertung des gewonnenen Trockeneises abhängen. Gelingt die vollständige CO<sub>2</sub>-Abtrennung, sind noch zwei weitere ausschlaggebende Faktoren zu berücksichtigen: Lagern sich problematische Inhaltsstoffe aus dem Biogas wie Schwefelwasserstoff oder Ammoniak im Trockeneis ab, wird die Veräußerungsmöglichkeit eher unwahrscheinlich, zumindest aber als problematisch gesehen. Der dritte erfolgsbestimmende Faktor ist der Trockeneisabsatz, d. h. es war zu klären, ob es gelingt, das anfallende Trockeneis vollständig gewinnbringend zu veräußern (Nachtmann, 2012).

# 3 Voraussetzungen, unter denen die Arbeit durchgeführt wurde

Die umfassenden Vorarbeiten legen nahe, dass Spurengase im Biogas, welche ähnliche Dampfsättigungskurven wie Kohlendioxid besitzen, bei der Abtrennung von Kohlendioxid ins Trockeneis gelangen können (Nachtmann, 2012). Es wird vorausgesetzt, dass Trockeneis, welches auch nur in Kleinstmengen mit giftigen oder übel riechenden Fremdbestandteilen verunreinigt ist, nicht zu Markt üblichen Preisen veräußert werden kann. Für die Verwendung von CO<sub>2</sub> in Lebensmitteln und Getränken wird vom Verband der "European Industrial Gases Association AISBL" eine maximale Belastung mit H<sub>2</sub>S von 0.1 ppm (v/v) vorgeschrieben (EIGA 2008).

Die Gasreinigung erfolgt unter der Voraussetzung, dass für die Biogasproduktion gemäß der Projekt-Auflagen des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie, nur Substrate der Einsatzstoffvergütungsklasse 1 und 2 verwendet werden. Die Abscheidung von Spurengasen, die bei der anaeroben Vergärung von anderen Stoffen (z.B. biogene Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie, organische Haushaltsabfälle) zusätzlich entstehen können (z.B. Siloxane), wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

# 4 Planung und Ablauf der Arbeiten

# 4.1 Finanzplanung (Soll-/Ist-Vergleich)

In der nachfolgenden Tabelle sind die tatsächlichen Projektkosten der beiden Hochschulen (Ist) den zum Zeitpunkt der Beantragung des Projekts veranschlagten Projektkosten (Plan) gegenübergestellt.

Tabelle 2: Soll-/Ist Vergleich Projekt in € (Stand: Ende April 2017)							
	HSWT - IST	HSWT - Plan	HAW LA - Ist	HAW LA Plan	lst Gesamt	Plan Gesamt	
Personal	163 932,01	155 052,00	204 505,70	155 254,00	368 437,71	310 306,00	
Reisekosten	3766,30	13 000,00	13 647,14	25 000,00	17 413,44	38 000,00	
Sachmittel	53 961,38	81 600,00	128 294,92	192 000,00	182 256,30	273 600,00	
Summe	221 659,69	249 652,00	346 447,76	372 254,00	568 107,45	621 906,00	

Die höheren Personalkosten ergeben sich aus Umschichtungen nach kostenneutraler Projektverlängerung. Die deutlich niedrigeren Kosten bei den Geräten resultieren daher, dass die beiden 300 L Fermenter in Eigenregie unter Beteiligung von zwei studentischen Projektgruppen an der HSWT selbst gefertigt wurden.

Der deutliche geringere Sachmittelverbrauch an der Hochschule Landshut resultiert bei der Fertigung der Laboranlage aus kostengünstiger Eigenfertigung von Anlagenteilen sowie aus der Unterstützung durch Gewerbebetriebe (z.B. kostenfreie Fertigung des Resublimationswärmeübertragers durch Firmenunterstützung).

## 4.2 Ablauf der Arbeiten zur Gasanalyse und Gasreinigung

Im Projektantrag ist für den Bereich Gasanalyse und Gasreinigung ein umfangreiches Arbeitsprogramm dargestellt. In den vier Unterpunkten "Substratauswahl und Gasbildungsversuche", "Gasreinigungsverfahren", "Überprüfung und Erweiterung des Laborfermenters" sowie "Gasproduktion und Qualitätskontrolle" sind die geplanten Versuche und Teilziele beschrieben. Das aufgestellte Arbeitsprogramm wurde vollständig durchgeführt. Einige Anpassungen und Besonderheiten sollen hier kurz erläutert werden:

**Substratauswahl und Gasbildungsversuche:** Bei der Substratauswahl für die kontinuierlich betriebenen Labor-Biogasanlagen (Labor-BGA) standen die pro Zeiteinheit produzierbare Gasmenge sowie die kontinuierliche Gasproduktion in gleichbleibender Qualität im Vordergrund. Später wurde

eine Anpassung der Substratwahl erforderlich, um zumindest einen Teil der Substrate auch automatisiert zu beschicken und dadurch Lücken in der Fütterung an Wochenenden und Feiertage überbrücken zu können. In Batchtests wurden weitere typische Biogassubstrate der Einsatzstoffvergütungsklassen 1 und 2 (gem. EEG 2012) bzw. deren Mischungen eingesetzt, womit die Anwendbarkeit der untersuchten Anlagentechnik auf eine möglichst breite Basis gestellt werden konnte.

**Gasreinigungsverfahren:** Ursprünglich war geplant, die Vorgaben für die Gasqualitäten aus der Landshuter Laboranlage für die Auslegung der Gasreinigung als Standard zu übernehmen. Als absehbar war, dass diese Arbeiten erst spät im Projektverlauf vorliegen werden, wurden die Vorgaben wie sie aus Voruntersuchungen und theoretischen Betrachtungen hervorgehen (Nachtmann 2012) als vorläufige Referenz übernommen. Vor Fertigstellung der 250-Liter Labor-BGA wurden die ersten Versuchsreihen zur Feinentschwefelung mit kleinen Adsorptions-Kolonnen durchgeführt, die ein rasches und effektives Scanning der breiten Palette von Aktivkohle-Produkten ermöglichte. Im weiteren Projektverlauf wurden alle Versuche nochmals mit Gasströmen und Gefäßvolumina wiederholt und validiert, die der verbreiteten ASTM Norm D6646 – 03 entsprechen (D6646 – 03). Die Versuche zur Gasreinigung wurden standardmäßig für eine Sauerstofffreie Atmosphäre getestet, um so einen weiterer Abtrennschritt am Prozessende (Ausschleusen von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>) zu vermeiden. Außerdem müssten bei Luftzumischung größere Gasmengen gekühlt werden, was die Energieeffizienz des Gesamtverfahrens verschlechtert. Da in der Biogaspraxis aber der Großteil der Anlagen mit biologischer Entschwefelung (und damit mit Eintrag von Sauerstoff in den Fermenter) betrieben wird, wurden beispielhaft auch Versuche mit Luftzumischung durchgeführt.

Überprüfung und Erweiterung des Laborfermenters: Die Gasreinigungseinheit an der Labor-Biogasanlage wurde im Laufe des Projekts immer wieder angepasst und umgebaut. Dies führte auch zur Deinstallation von Anlagenteilen, die für die Erreichung der Qualitätsvorgaben nicht nötig waren. Durch den parallelen Betrieb der "Zwillingsfermenter" (siehe unten) konnte die Gasreinigungseinheit in Weihenstephan bis zum Schluss optimiert werden ohne die Versuche mit der kryogenen Gastrennung in Landshut zu beeinträchtigen. Bis zum Projektende konnten alle Vorgaben zur Gasreinheit erreicht und analytisch nachgewiesen werden.

**Gasproduktion und Qualitätskontrolle:** Auf Grund der Anhebung der benötigten Gasmengen für die kryogene Gastrenneinheit (veränderte Vorgaben aus dem Kryoprozess) musste der ursprüngliche Plan aufgegeben werden, ausschließlich die bereits vorhandene Labor-BGA (2 x 30 Liter) zur Gasproduktion zu verwenden. So wurden zwei neue 250-Liter Labor-Biogasanlagen identischer Bauweise geplant und gebaut. Die Gasqualität konnte durch eine automatisierte Messung über den gesamten Versuchszeitraum kontrolliert werden. Eine Validierung der Ergebnisse wurde durch einen Abgleich verschiedener Gasmessmethoden ermöglicht.

#### 4.3 Ablauf der Arbeiten zur kryogenen Gastrennung

Das im Projektantrag geschilderte Arbeitsprogramm wurde im Bereich der Tieftemperatur-Biogasaufbereitung vollumfänglich durch die Hochschule Landshut abgearbeitet. Während die Entwicklung und Planung des Versuchsaufbaues nach der im Ablaufplan definierten Zeit abgeschlossen war, konnte bei der Konstruktion, dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Versuchsanlage im Labor Energie- und Umwelttechnik nur mit teils erheblichen Verzögerungen das zweite Arbeitspaket erfolgreich abgeschlossen werden. Dabei waren es nicht nur Lieferverzögerungen der Systemkomponenten (z. B. der Gifford-Mc-Mahon-Kaltkopf aus den USA) sondern auch administrative Vorgänge der Hochschulverwaltung, welche dazu geführt hatten. Nichtsdestotrotz konnte auch der zweite Meilenstein "Inbetriebnahme Laboranlage" in hoher Arbeitsqualität erreicht werden. Die nach der Inbetriebnahme der Laboranlage stattfindenden Optimierungsund Erweiterungsmaßnahmen mit weiteren und neuartigen Wärmeübertragerkonzepten war eingeplant und wurden dem entsprechend in enger Abstimmung mit den Versuchsergebnisse aus dem dritten Arbeitspaket "Ermittlung der optimalen Wärmeübertrageroberflächen und -materialien" umgesetzt. Für die Ermittlung der optimalen Wärmeübertrageroberfläche war es nötig, die Einflüsse von Faktoren wie Chemi- und Physisorption, Oberflächenenergie oder Kohäsion und Adhäsion im Detail zu untersuchen. Die dadurch erforderlichen Untersuchungen mit dem Kontaktwinkelmessgerät und dem Rasterelektronenmikroskop an der Hochschule Landshut konnten parallel zu Arbeitspaket 2 und 4 durchgeführt werden und beeinflussten somit den Zeitplan des Forschungsprojektes nicht. Die vom Team der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf entwickelte Gasreinigung entfernt die im vierten Arbeitspaket definierten Spurengase wie Wasser und Schwefel nahezu vollständig. Daher schien es im weiteren Verlauf des Forschungsprojektes sinnvoll, die Auswirkungen und die Abtrennung anderer Spurengase wie Sauerstoff und Stickstoff zu untersuchen. Im Besonderen wurde die Beeinflussung des Kristallbildungsprozesses des resublimierenden Kohlendioxid im zweiten der drei Wärmeübertrager untersucht. Um die Spurengase Stickstoff und Sauerstoff final von der Methanfraktion zu trennen, fand die Verflüssigung des Methananteils im dritten Wärmeübertrager statt. Die gasförmig verbleibenden Reste der Störstoffe konnten so hinter dem letzten Wärmeübertrager aus der Laboranlage geschleust werden.

# 5 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden sowie Auslegung der Laboranlagen

## 5.1 Gasanalyse und Gasaufbereitung

Die verwendeten Materialien und angewandten Methoden werden in die Bereiche Auslegung, Bau und Betrieb der Laboranlagen (Biogaserzeugung und Gasreinigungseinheiten), anaerobe Gasbildungsversuche im Batchverfahren (diskontinuierliche Kurzversuche über wenige Wochen) sowie die Versuche zur Gasreinigung in den kontinuierlichen Laborfermentern (Grob- und Feinreinigung, Trocknung) untergliedert.

#### 5.2 Auslegung, Bau und Betrieb der Laboranlagen

Die Auslegung der Landshuter Einheit zur kryogenen Gastrennung ergab zu verarbeitende Rohgas-Volumenströme von maximal 0,5 Litern pro Minute. Gemäß dieser Vorgaben wurden in Freising zwei Labor-Biogasanlagen geplant und errichtet, die jeweils über ein Fermenter-Füllvolumen von 250 Litern (Nutzvolumen ca. 200 Liter) verfügen und die Produktion einer täglichen Gasmenge von etwa 200 Litern Biogas sicherstellen können. Einer der beiden "Zwillingsfermenter" (beide Labor-BGA haben die gleiche Größe, Bauweise und technische Ausstattung) wurde in Landshut für die Gasproduktion und Durchführung der Gastrennungsversuche benötigt. Die zweite Labor-Biogasanlage verblieb in Freising und wurde für die verschiedenen Versuche zur Gasreinigung und analyse eingesetzt (Kapitel 5.2.2). Bei den Fermentern handelt es sich um gasdicht verschlossene, zylinderförmige Edelstahlbehälter. Die Fermenter sind für die Temperierung doppelwandig gefertigt (Wasserkreislauf im Außenmantel) und auf der Außenseite mit Synthese-Kautschuk-Isolierfolie beklebt (Abbildung 4). Die Temperaturführung bzw. -anzeige erfolgt über ein Umwälzthermostat (Julabo SE 6) und einen seitlich mit Tauchschaft eingeschraubten Messfühler. Es existieren jeweils ein Fütterrohr zur Beschickung der Anlage (mit passendem Stopfrohr als Einbringhilfe) sowie Schauglas (oben) und Füllstandsichtglas (außen) zur Beurteilung des Fermenterinneren (Schaum, Blasenbildung). Die Anlagen sind mit Druckanzeige (Überprüfung des Gasdrucks), Überdrucksicherung (100 cm Wassersäule), Auslassventil zur Komplettentleerung und Auffangwanne ausgestattet. Motor und Rührwerk stellen eine homogene Vermischung sicher (Vermeidung von Sink- und Schwimmschichten). Der Schaltschrank dient zur Steuerung des im Fermenters befindlichen Rührwerkes: hier können Betriebsart (Dauer- oder Intervallbetrieb), Drehrichtung und Motorfrequenz eingestellt werden (Abbildung 4).



Abbildung 4: 250-Liter Labor-Biogasanlage in Gesamtansicht (links) sowie Details von Fermenterdeckel (unten) und Schaltschrank (oben)

Ergänzend wurden kontinuierliche Versuche auch mit einem deutlich kleineren Doppelfermenter (Füllvolumen von 2 x 30 Litern) durchgeführt, der eine parallele Fahrweise und damit einen direkten Vergleich von Behandlungsvarianten ermöglicht. Alle Laboranlagen wurden über die überwiegende Zeit mit einer Substratmischung aus Maissilage (Herkunft: BGA Bader, Buch a. Erlbach) und Melasse (Herkunft: CropEnergies AG, Zeitz) gefüttert. Die Melasse wurde über ein Pumpsystem (Heidolph Pumdrive 5201) kontinuierlich zugegeben, um eine ausgeglichene Gasproduktion und insbesondere hohe Konzentrationen des Spurengases Schwefelwasserstoff zu erreichen. Solch hohe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen waren notwendig, um die entsprechenden Gasreinigungsversuche innerhalb eines sinnvollen Zeitrahmens durchführen zu können.

Angepasst an die Anforderungen und Volumenströme der Landshuter Gastrennung wurde eine Gasreinigungs- und Trocknungseinheit konzipiert (siehe Abbildung 5), bestehend aus:

- doppelwandiger Gaswaschflasche mit Fritte zur Entfernung von Ammoniak; Temperierung über Umlaufkühler FL300 (Julabo GmbH)
- doppelwandigem Wärmebad mit Adsorptionskolonnen zur Feinentschwefelung (siehe auch Kapitel 5.2.2); Temperierung über Umwälzthermostat SE 6 (Julabo GmbH)
- weiteren nachgeschalteten Adsorptionskolonnen ("Polizeifilter")
- Messgaskühler mit Kondensationspumpe zur Taupunktherabsetzung auf 5 °C (Pronova Analysentechnik GmbH & Co. KG)

- Trocknungskolonne mit Silicagel (Roth, Ø 2...5 mm)
- Trocknungskolonne mit Molekularsieben (Roth, 3Å, Ø 1,6...2,5 mm)



Abbildung 5: Versuchseinrichtung zur Gasreinigung (Ausschnitt) mit (von links nach rechts) Gaswaschflaschen, Wärmebad (mit Adsorptionskolonnen), Trommelgaszählern und Messgaskühler.

Mit Hilfe von Trommelgaszählern (Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG) für Roh- und Reingasmengen, Temperaturfühlern und Gasfeuchtesensoren wurden Messdaten ermittelt und aufgezeichnet (Almemo-Messdatenerfassung; Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH). Die automatisierte Quantifizierung der Gaszusammensetzung erfolgte in 30...240 Minuten-Intervallen über ein Awi-Flex-7-Gasanalysesystem (Awite Bioenergie GmbH) mit elektro-chemischen Sensoren (0...20 ppm für Reingas, 0...2000 ppm für Rohgas). Zusätzlich wurden einzelne Gaskomponenten über Dräger-Röhrchen (Drägerwerk AG & Co. KGaA) und Gaschromatografie (extern durchgeführt über Agrolab Labor GmbH) quantifiziert. Das gereinigte Gas wurde in zwei je 300 Liter fassende Gassammelsäcken gespeichert.

#### 5.2.1 Gasbildungsversuche im Batchverfahren

Die Batchversuche richteten sich nach der VDI-Richtlinie 4630 (Verein Deutscher Ingenieure, 2014). Es wurde ein Eudiometersystem mit Wasserbad verwendet. Als Inokulum (Impfkultur) dienten Gärreste aus dem Endlager der Biogasanlage "Pellmeyer" bei Freising. Die Versuche wurden im mesophilen Temperaturbereich (311 K) mit jeweils drei Wiederholungen durchgeführt. Das entstehende Biogas wurde in Gasbeuteln gesammelt und zum Versuchsende analysiert. Dabei wurden die Gasanalysegeräte *Awi-Flex-7-Gasanalysesystem* (Awite Bioenergie GmbH), *Combimass Gasanalyser* (Binder Engineering GmbH) sowie *Dräger Gasröhrchen* (Drägerwerk AG & Co. KGaA) verwendet (siehe Kapitel 5.2.2). Es wurden insgesamt elf verschiedene Substrat-Kombinationen getestet (siehe nachfolgende Tabelle) Die dabei eingesetzten Substrate Maissilage, Grassilage, Kleesilage, Rindergülle, Hühnerkot, LKS (Liesch-Kolben-Schrot), Heu und Stroh wurden von verschiedenen landwirtschaftlichen Betrieben aus der Umgebung von Freising zur Verfügung gestellt.

	Substrat 1	Anteil 1	Substrat 2	Anteil 2	Substrat 3	Anteil 3
		[%]		[%]		[%]
[1]	Maissilage	50	Grassilage	40	Rindergülle	10
[2]	Maissilage	20	Grassilage	30	Rindergülle	50
[3]	Maissilage	20	Grassilage	50	Rindergülle	30
[4]	Kleesilage	25	Stroh	25	Rindergülle	50
[5]	Kleesilage	70	Stroh	20	Rindergülle	10
[6]	Hühnerkot	50	Maissilage	50		
[7]	Hühnerkot	30	Maissilage	70		
[8]	LKS	30	Heu	70		
[9]	LKS	70	Heu	30		
[10]	Rindergülle	30	Heu	70		
[11]	Rindergülle	70	Heu	30		

#### 5.2.2 Experimente zur Gasreinigung und Gastrocknung

Die Experimente zur Grobentschwefelung wurden im 2\*30 Liter Doppelfermenter durchgeführt. Dabei wurde das Eisenhydroxid-Präparat Ferrosorp DG (HeGo Biotec GmbH, Berlin) direkt in den Fermenter gegeben und die Auswirkungen auf die H<sub>2</sub>S-Gehalte im Biogas mit der Kontrollvariante (ohne Zugabe) verglichen. Die Dosierung wurde im 2-Wochen-Turnus erhöht, wobei die Messungen jeweils nach einer Adaptionsphase von sieben Tagen stattfanden. Die Experimente zur Feinentschwefelung, zur Reinigung von Ammoniak, Mercaptanen und anderen Störstoffen sowie zur Entfeuchtung wurden über die Gasreinigungs- und Trocknungseinheit durchgeführt, die direkt an die 250-Liter Labor-Biogasanlage angeschlossen wurde. Die Gasfeuchte wurde dazu über Umlaufkühler und Wärmebad auf das gewünschte Niveau (in der Regel 75...80 %) eingestellt, um in den Adsorptionskolonnen auch bei schwankenden Außentemperaturen ein konstantes Feuchte-Level zu halten. Die Versuche zur Aufnahmefähigkeit von Schwefelwasserstoff durch Aktivkohlen bzw. andere adsorptive Füllmaterialien richteten sich überwiegend nach der US-amerikanischen ASTM-Norm D6646 – 03 (D6646 – 03), auf die sich auch die meisten Herstellerangaben der Aktivkohleprodukte beziehen. Allerdings wurden solche Vorgaben der Norm nicht umgesetzt, die dem Hintergrund des Forschungsprojekts widersprechen. So wurde natürlich das eigens produzierte Rohbiogas eingesetzt und nicht das in der Norm vorgeschriebene H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>-Gemisch mit Schwefelanteilen von 10 000 ppm und auch auf eine Luftbeimischung verzichtet. Im Vorfeld wurden zusätzlich Reinigungsversuche mit Kleinst-Kolonnen (Aktivkohle-Füllmengen von ca. 5 g) durchgeführt. Insgesamt wurden 14 unterschiedliche Aktivkohle-Präparate von sieben Herstellern sowie fünf Adsorptions-Pellets auf Eisenbasis getestet (siehe Tabelle 4).

Taballa 4. Eingacotata	Matorialion 700	- Eainantschwafalung ir	Adcorntionskolonnon
Tabelle 4. Lingesetzte	ivialenallen zui	rementschweielung i	i Ausoi ptionskoionnen

Herstellerfirma	Produktname	Тур
Jacobi Carbons GmbH	AddSorb VA12	Aktivkohle
Chemviron Carbon	Solcarb C3	Aktivkohle
Chemviron Carbon	Solcarb KS3	Aktivkohle
Desotec	Airpel 1DA-1	Aktivkohle
Desotec	Airpel Ultra DS5	Aktivkohle
Cabot Norit Activated Carbon	RGM3	Aktivkohle
CarboTech GmbH	DGF 4KI 2 Bio	Aktivkohle
CarboTech GmbH	CGF 4KI 2 Bio	Aktivkohle
Carbon Service & Cons. GmbH & Co. KG	НСК І	Aktivkohle
Carbon Service & Cons. GmbH & Co. KG	H2S-CatCh	Aktivkohle
Donau Carbon GmbH	Desorex PI 50 K	Aktivkohle
Donau Carbon GmbH	Desorex K 43	Aktivkohle
Donau Carbon GmbH	Desorex G 70	Aktivkohle
Necatec AG	Neca active sulfo pro	Aktivkohle
Betaquimica S.A.	Betasorb	eisenhaltige Tonpellets
UGN-Umwelttechnik GmbH	UGN CleanPellets S 3.5	Eisenoxidhydrat-Pellets
Necatec AG	Neca feps	Eisenoxid-Pellets
Hongchang (China)	Hongchang Desulfurizer	Eisenoxid-Pellets
HeGo Biotec GmbH	Ferrosorp S	Eisenhydroxid-Pellets

Zusätzlich zu den oben beschriebenen streng sauerstofffreien Experimenten wurde eine Versuchsvariante durchgeführt, bei der dem Gasstrom vor der Adsorptionskolonne Luft zudosiert wurde. Diese Variante soll die Gegebenheiten in Biogasanlagen simulieren, in denen durch biologische Entschwefelung im Fermenter kleinere Sauerstoffanteile im Biogas enthalten sind. Die Luftdosierung erfolgte über einen GFC 171 Massendurchflussregler der Firma Aalborg, USA, welcher dem Rohgasstrom Raumluft (O<sub>2</sub>-Gehalt ca. 21 Vol-%) mit einem Volumenstrom von 2ml /min zuführte. Beispielhaft wurde dieses Experiment mit den Aktivkohle-Produkten *DGF 4KI 2 Bio* und *Desorex K43* (siehe Tabelle 4) durchgeführt.

Für die Analyse von adsorptiven Eisenpräparaten wurden beispielhaft neue, gebrauchte und regenerierte Pellets des Herstellers Betaquimica S.A. mit einem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Merlin Compact VP der Firma Zeiss untersucht. Die gebrauchten Probe-Pellets wurden nach dem Adsorptionsprozess in der Gasreinigung

ohne Sauerstoff-Kontakt zur Analyse gebracht. Bei den regenerierten Proben handelte es sich um bereits mehrfach in der Gasreinigung eingesetzte und zwischenzeitlich mit Luftzufuhr wieder aufbereitete Pellets. Die Proben wurden unmittelbar vor der Analyse von Hand gebrochen und an den Bruchstellen untersucht. Mit Hilfe des voll-fokussierendem EDX-Spectrometers (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) von Oxford Instruments wurden Element-Analysen für ausgewählte Bereiche der Proben vorgenommen und ausgewertet.

Zur Gastrocknung wurden nach der obligatorischen Taupunktherabsetzung durch den Messgaskühler die Adsorptionskapazitäten der Varianten Silicagel (Roth, Ø 2...5 mm) und Molekularsieb (Roth, 3Å, Ø 1,6...2,5 mm) getestet. Dabei erfolgte ein Durchströmen der entsprechend befüllten Adsorptions-Kolonnen mit einer Ausgangsfeuchte von ca. 6,8 mg/l und einem Volumenstrom von etwa 6...10 l/h. Die erreichten Wassergehalte wurden mit Dräger-Röhrchen jeweils nach 5 Litern Gasdurchsatz ermittelt.

#### 5.3 Kryogene Gastrennung

#### 5.3.1 Thermodynamische Grundlagen

Zuerst sind die thermodynamischen Grundlagen und Einflussfaktoren auf die Tieftemperaturabscheidung von Kohlendioxid zu ermitteln und darzustellen. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren konnte ein theoretisches Modell des Ausfrierprozesses abgebildet werden. Neben Strömungsform und Strömungsgeschwindigkeit mussten die Auswirkungen von Viskosität und Dichte des Gasgemisches, des Prozessdruckes und der Kühltemperatur untersucht werden. Außerdem galt es für eine vollständige Analyse der Theorie der kristallinen Keimbildung den Sättigungsgrad des Gemisches sowie die Materialkonstante (Lewis-Zahl) genauer zu untersuchen. Bei der Auslegung der optimalen Strömungsform und Strömungsgeschwindigkeit konnte auf Arbeiten von Linde, Hilz und Rische zurückgegriffen werden (Linde 1950; Rische 1957; Hilz 1940). Als Ergebnis dieser Untersuchung sind eine erforderliche Reynoldszahl kleiner 1150 sowie ein minimaler Volumenstrom von ca. 1000 ml/min anzugeben. Vorausgesetzt wurde eine nahezu laminare Rohrströmung sowie ein Gasanalysator, welcher ab einem Volumenstrom von 500 ml/min an Prozessgas mit ausreichender Genauigkeit zu betreiben ist. Mit vorhandener Fachliteratur (Lucas und Luckas 2002) lässt sich die Änderung der Viskosität und Dichte in Abhängigkeit zur Temperatur beschreiben. Vorauszusetzen ist ein binäres Gasgemisch bestehend aus  $CH_4$  und  $CO_2$  (VDI 1991). Die direkte Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von den Prozessparametern Druck und Temperatur wurde bereits in Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellt. Unter Berücksichtigung bekannter Literatur (Kuprianoff 1953; Seime 1997; Agsten 1992; Titov 1976; Ullmann 1962) ist die Abhängigkeit der entstehenden Kohlendioxidreifdichte vom Partialdruckgefälle des Kohlendioxids beschrieben. Bestimmend für die Bildung von Schnee oder Eis ist die Reifdichte (Krüpper 2014). Während eine hohe Dichte unweigerlich zur Eisbildung führt, bewirkt eine geringe Dichte die Bildung von Schnee<sup>1</sup> (Schydlo 2010). Sander stellte bei Untersuchungen mit Stickstoff-Kohlendioxid-Gemischen folgendes fest: *"Ist aber das Gas übersättigt, dann können grundsätzlich im gesamten Querschnitt Ausscheidungen in Form von Nebel oder Schnee auftreten, sofern genügend Kondensationskerne vorhanden sind"* (Sander 1943). Der Sättigungsgrad des Gemisches scheint daher als weiterer wesentlicher Einflussfaktor zu gelten. Unter Berücksichtigung bereits gesammelter Erkenntnisse kann folgender – erstmals von Ullmann formulierter – Zusammenhang bezüglich der Übersättigungserscheinungen in binären Gasgemischen getätigt werden: Die Übersättigung ist umso größer,

- je größer die Oberflächenspannung des zu kondensierenden Stoffes,
- je größer das Molekulargewicht des zu kondensierenden Stoffes,
- je kleiner die Dichte im kondensierten Zustand,
- je kleiner der Partialdruck,
- je niedriger die Temperatur,
- je niedriger die Strömungsgeschwindigkeit ist. (Ullmann 1962)

Weiterhin ist bekannt, das die Lewis-Zahl – das Verhältnis aus Wärmeleitzahl a und Diffusionszahl D bzw. aus Wärmeübertragungskoeffizient  $\alpha$  und Stoffübertragungskoeffizient  $\beta$  – erheblichen Einfluss auf die Ausbildung von Schnee, Nebel oder Reifschichten hat (Hausen 1948). Da sowohl  $\alpha$  als auch  $\beta$ Stoffwertkennzahlen sind, so ist auch das Verhältnis der beiden als solches anzusehen. Weiterhin kann die Lewis-Zahl auch als Verhältnis aus Prandtl- und Schmidt-Zahl beschrieben werden (Mersmann et al. 2005). Die vereinfacht nach Gleichung 1 bestimmte Lewis-Zahl weist mit 1,91 einen Wert größer als 1 auf. Dies bedeutet, dass sich theoretisch Schnee im Gasstrom an Stelle fest anhaftender Eisschichten bilden kann.

$$\frac{a}{D} = \left(1,25 - \frac{1,75}{M_2}\right) \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\frac{2}{3}}$$
 Gl. 1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bei H<sub>2</sub>O kommt es etwa bei einer Reifdichte ab 800...900 kg/m<sup>3</sup> zur Eisbildung. Eine geringere Dichte führt zur Bildung von Schnee (Krüpper 2014).

#### 5.3.2 Modellbildung

Die Verwendung von auf jeden Teilprozess optimierte Wärmeübertrager wird beim Aufbereiten von Biogas empfohlen (Seime 1997). Daraus lässt sich ableiten, dass für Versuche mit durch Vergärung erzeugtem Biogas im Gegensatz zu synthetischem Biogas (50 Vol.-% CO<sub>2</sub> / 50 Vol.-% CH<sub>4</sub>) nicht, wie geplant, ein Wärmeübertrager sondern drei Wärmeübertrager mit speziellen Aufgaben zu entwickeln sind:

- Wärmeübertrager 1: Vorkühlen des Biogases bis zur Sublimationstemperatur von CO<sub>2</sub>,
   Abscheiden von Störstoffen wie Wasser oder Ammoniak
- Wärmeübertrager 2: Resublimation des im Biogas enthaltenen CO<sub>2</sub>
- Wärmeübertrager 3: Verflüssigung des im Biogas enthaltenen CH<sub>4</sub>, Ausschleusung von Restgasen wie Sauerstoff und Stickstoff

Da im Wärmeübertrager 1 keine Phasenumwandlung des CO<sub>2</sub> bzw. CH<sub>4</sub> stattfindet und Wärmeübertrager 3 nach Empfehlungen aus vorhandener Fachliteratur einfach zu dimensionieren ist, soll der Schwerpunkt weiterer Erklärungen auf dem zweiten Wärmeübertrager – dem Ausfrierwärmeübertrager – liegen. Die schematische Prozessauslegung ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 6: Grundfließbild Biogasaufbereitung. Drei Wärmeübertrager mit Betriebstemperaturen von jeweils 190 K, 120 K und 110 K sind in Reihe geschaltet. Das von links einströmende Edukt Biogas wird zu den rechts austretenden Produkten flüssiges CH<sub>4</sub> und festes CO<sub>2</sub> schrittweise aufbereitet. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

Bei der Wahl des Materials des Ausfrierwärmeübertragers ist nachfolgend nur Edelstahl (1.4404 bzw. 316L) und Kupfer (CW024A bzw. CU-DHP) berücksichtigt. Für Details der Untersuchungen ist auf weiterführende Arbeiten zu verweisen (Nachtmann et al. 2014; Nachtmann et al. 2015). Während

Kupfer nach Tabelle 5 bezüglich der Wärmeleitfähigkeit Materialien wie Edelstahl oder Aluminium gerade bei tiefen Temperaturen überlegen ist, spricht die besondere Resistenz gegenüber Ammoniak und Schwefelwasserstoff für die Verwendung von Edelstahl. Um sowohl die Vorteile von Kupfer und Edelstahl zu nutzen, ohne aber negative Aspekte wegen deren Nachteile berücksichtigen zu müssen, scheint eine Kombination beider Materialien sinnvoll. Erst beim dritten Wärmeübertrager kann durch geschickte Auswahl der Prozess- und Steuerungsparameter auf eine komplizierte Materialauswahl verzichtet werden. Die ausgeschlossene Anwesenheit von Störstoffen im Methanverflüssigers ermöglicht die Fertigung dessen vollständig aus Kupfer (Fischer 2015).

 Tabelle 5: Ausgewählte Eigenschaften verschiedener Werkstoffe im Vergleich. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

Material	Wärmeleitfähig- keit bei 300 K <sup>c)</sup>	Wärmeleitfähig- keit bei 73 K <sup>c)</sup>	Wärmedeh- nung	Streckgrenze	Beständigkeit
	[W/(m·K)]	[W/(m·K)]	$[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	[N/mm <sup>2</sup> ]	gegen NH <sub>3</sub>
Edelstahl (X8CrNiMn18-10)	15	8	16,016,5 <sup>a)</sup>	190240 <sup>°)</sup>	gut
Kupfer (Kupfer, ofhc)	400	520	16,8 <sup>b)</sup>	250340 <sup>b)</sup>	schlecht
Aluminium (kommerziell)	220	290	23,1 <sup>b)</sup>	100190 <sup>b)</sup>	schlecht

<sup>a)</sup> (Informationsstelle Edelstahl Rostfrei 2014)

<sup>b)</sup> (Aigner 2014)

<sup>c)</sup> (Haberstroh 2014)

Bei der Betrachtung der Bauform der Wärmeübertrager standen vor allem die Maße Durchmesser, Länge und Wandstärke im Vordergrund. Gerade das Verhältnis aus Durchmesser und Länge wurde dabei besonders genau untersucht. So ist die Abkühlrate des Gasgemisches nicht nur abhängig von der Oberfläche des Wärmeübertragers sondern auch von der Strömungsgeschwindigkeit, welche wiederum direkt vom Durchmesser des Wärmeübertragers abhängt. Einflussfaktoren wie das Verstopfen der Wärmeübertrager durch herabfallende CO<sub>2</sub>-Kristalle bei der Wahl eines zu geringen Durchmessers wurden ebenso wie konstruktive Einschränkungen (z. B. Durchführungen für Temperatursensoren und Leuchtdioden oder Anschlussflansche für Gasleitungen) berücksichtigt. Die Wandstärke der Wärmeübertrager definiert sich über den jeweils abzuführenden Wärmestrom. Als Zusammenfassung der Bauformbetrachtung kann Abbildung gelten. Der im Zuge dieser Auslegung erforderliche Gesamtwärmestrom für einen Volumenstrom von einem Liter Biogas pro Minute ist darin grafisch dargestellt.


Abbildung 7: Aufteilung der benötigten thermischen Leistung für die Aufbereitung von Biogas mit einem Methangehalt von 57 Vol.-% durch schrittweises Abkühlen. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

#### 5.3.3 Übertrag der Bemessungstheorie auf eine Laboranlage

Die für die Versuche notwendige Kältebereitstellung wurde nach Untersuchungen von Hreczuch mit einer Kaltkopf-Helium-Kühleinheit realisiert (Hreczuch 2014). Ein Gifford-Mc-Mahon Kaltkopf entspannt das zuvor mittels Kompressoreinheit auf 20 bar verdichtete Helium, um so eine thermische Leistung von 200 W auf einem Temperaturniveau von ca. 77 K zur Verfügung zu stellen. Die Kühlung der Kompressoreinheit erfolgt mittels Luft-Wasser-Rückkühler.

Zur Reduzierung von Wärmeverlusten konnte ein Isolationssystem bestehend aus Superisolation, Turbomolekular- und Drehschieberpumpe und Teflon- und Edelstahlisolatoren entwickelt werden. Da die Wärmeverluste durch Konvektion um den Faktor 100 durch den Einsatz eines Vakuums kleiner als 1 x 10<sup>-4</sup> mbar möglich ist (Brams 2016; Neumann 21.03.2014), wurden die drei Wärmeübertrager von einer Hochvakuumglocke umschlossen. Vor dem Beginn von Versuchen fand jeweils die vollständige Evakuierung des Systems statt. Strahlungsverluste konnten durch die Verwendung aluminiumbedampfter Kunststofffolie als Strahlungsschild auf ca. 30 W reduziert werden. Um Verluste durch Wärmeleitung so weit als möglich zu reduzieren, kam neben PEEK und PTFE auch Edelstahl zum Einsatz. Denn neben der Verwendung von Material mit möglichst geringer Wärmeleitfähigkeit kann außerdem die Querschnittsfläche der Isolationseinheit auf ein Minimum reduziert und gleichzeitig die Länge auf ein Maximum erhöht werden (Kaganer 1969).

Zur Verbindung der Systemkomponenten wurde eine Grundplatte mit Anschlüssen und Durchführungen für Kaltkopf, Vakuumpumpe, Gaszu- und -abfluss, Messtechnik, Methan- und Kohlendioxidaustrag, Kameraeinheit, Überdruckventile, Belüftungsventil und Drucksensor gefertigt. Der Einsatz genormter Teile erlaubt neben einer minimalen Temperatur von 30 K einen minimalen Druck von 1 x 10<sup>-7</sup> mbar innerhalb der Vakuumglocke. Die Montage der Grundplatte auf ein schwingungsgedämpftes Gestell war zweckmäßig. Für Fertigungszeichnungen und detailliertere Beschreibungen ist wiederum auf weiterführende Arbeiten zu verweisen (Schwinghammer 2015; Wagner 2015; Licht 2016).

Neben dem entwickelten Gasmanagementsystem (Rohrbach 2015) – dargestellt in Abbildung 8 wurde ein umfassendes Messsystem in Abstimmung mit der Steuerung der Gesamtanlage entwickelt (Betz 2014; Kammermaier 2014). Abbildung 8 zeigt den vollständigen Aufbau der kryogenen Gastrenneinheit. Neben den bereits beschriebenen Anlagenkomponenten wurden Gasspeichersäcke und Biogasanalysatoren zur Bestimmung der Gaszusammensetzung verbaut. Der Einsatz zweier Ventilinseln erlaubt 19 definierte Prozesszustände während der Versuchsdurchführung. Während die beiden Biogasanalysatoren SWG 100 der Firma MKS das eingesetzte Biogas vor und nach der Aufbereitung vermessen konnten, fand eine Überprüfung derer mit den ebenfalls in Abbildung 8 Für abgebildeten Sensoren der Firma Dynament statt. die Konstanthaltung der Wärmeübertragertemperaturen kamen je nach Versuchsdurchführung verschiedene Kombinationen aus Pulsweitenmodulation und PID-Regeleinheiten zum Einsatz (Heimberger 2016). Von besonderer Herausforderung war dabei die hohe Wärmekapazität der aus Kupfer gefertigten Ummantelungen der Wärmeübertrager 1 und 2.



Abbildung 8: Übersicht über das Gasmanagementsystem der Laboranlage (ohne Elektroleitungen für die Ansteuerung von Aktoren und Sensoren). Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

Messgerät	Einsatzgebiet	Messbereich	Genauigkeit <sup>a)</sup>	Besonderheit
SWG 100 Biogas	Commentation	CO <sub>2</sub> 0100 %	+/- 1,2 %	
NDIR-Sensoren	am Eingang der	CH <sub>4</sub> 0100 %	+/- 1,8 %	Elektrochemische Sensoren
(MRU Messgeräte für	Laboranlage (Gas aus	O <sub>2</sub> 010 %	+/- 0,2 %	für die Messung von Sauerstoff und Wasserstoff
Rauchgase und Umweltschutz GmbH)	dem Fermenter)	H <sub>2</sub> 0100 %	+/- 2,0 %	
SWG 100 Biogas	Gaszusammensetzung	CO <sub>2</sub> 0100 %	+/- 1,0 %	Tägliche Kalibrierung mit:
NDIR-Sensoren	am Ausgang der Laboranlage (Reines Methan und reines Kohlendioxid))	CH <sub>4</sub> 0100 %	+/- 1,0 %	100 % CH <sub>4</sub> ;100 % CO <sub>2</sub> ; 100 % N <sub>2</sub> ;1000 ppm/1000
(MRU Messgeräte für		CO <sub>2</sub> 05000 ppm	+/- 40 ppm	ppm $CH_4/CO_2$ vor
Rauchgase und Umweltschutz GmbH)		CH <sub>4</sub> 05000 ppm	+/- 40 ppm	Versuchsbeginn, um Genauigkeit sicherzustellen
Digitaler Mass Flow Controller (MKS	Einstellen des Massenstroms bzw.	0500 sccm/min	+/- 0,7 %	Volumenstrom wird anhand der Messwerte des
Instruments	Volumenstroms am	0500 sccm/min	+/- 0,7 %	SWG 100 Biogas
Deutschland GmbH)	Eingang des Reaktors			automatisch geregelt
IR OEM CO <sub>2</sub> -High &	Überprüfung	CO <sub>2</sub> 0100 %	+/- 2,0 %	Analysieren
IR OFM CH4-High	Funktionsfähigkeit	CH <sub>4</sub> 0100 %	+/- 2,0 %	Gasvolumenstrom Fingang/Ausgang
Dynament Limited	SWG 100 Biogas	CO <sub>2</sub> 05 %	+/-0,1%	Kryoanlage im Wechsel

 Tabelle 6:Verwendete Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

<sup>a)</sup> %: bezogen auf den maximalen Messbereich; ppm: Absolutfehler

#### 5.3.4 Versuchsdurchführung

Die an der Hochschule Landshut durchgeführten Versuche können in zwei Kategorien aufgeteilt werden. Die Aufteilung in Vorversuche zur Bestimmung der idealen Wärmeübertragermaterialien und Ausfrier- und Verflüssigungsversuche zur Definition idealer Prozesszustände erscheint hier zweckmäßig.

#### 5.3.4.1 Vorversuche zur Materialauswahl für die Wärmeübertragerbeschichtung

Neben den bereits beschriebenen Faktoren – welche den Kristallbildungsprozess von Kohlendioxid beeinflussen – sind an dieser Stelle die Auswirkungen der Eigenschaften der Wärmeübertragermaterialien zu untersuchen. Neben Rauheit, Struktur und Benetzbarkeit ist besonderes Augenmerk auf die Oberflächenenergiedichte des Trägermaterials zu legen. Die untersuchten Proben sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Träger- material	Beschichtung	Träger- material	Beschichtung	Träger- material	Beschichtung
1.4404	Gold	1.4404	Hochdruckplasma ADP1	CW024A	Safecoat 571
1.4404	Silber	1.4404	Hochdruckplasma ADP2	CW024A	Keramik
1.4404	Nanofinish N752	1.4404	Blähgraphitummantelung	CW024A	Niederdruckplasma
1.4404	elektropoliert	1.4404	Graphitummantelung	CW024A	SolGel
1.4404	Safecoat 571	CW024A	Gold	CW024A	Hochdruckplasma ADP1
1.4404	Keramik	CW024A	Silber	CW024A	Hochdruckplasma ADP2
1.4404	Niederdruckplasma	CW024A	Nanofinish N752	CW024A	Blähgraphitummantelung
1.4404	SolGel	CW024A	elektropoliert	CW024A	Graphitummantelung

Tabelle 7:Übersicht über die Materialkombinationen der analysierten Proben. Quelle: Dissertation Nachtmann, K.<br/>(noch nicht veröffentlicht)

Bei der Versuchsdurchführung waren zweierlei unterschiedliche Anforderungen zu berücksichtigen. Auf Grund der sehr niedrigen Temperaturen bei der Versuchsdurchführung werden die Oberflächen auf Rissbildung und eventuelles Abblättern der Beschichtungen untersucht. Ebenso werden die Rauheit und das Gefüge unter dem REM betrachtet

#### 5.3.4.2 Ausfrierversuche

In den Tabellen 8 bis 12 sind die Ausfrierversuche dargestellt. Neben den Einflüssen der Gaszusammensetzung des Gasgemisches und den des veränderten Volumenstromes wurden ebenfalls die Auswirkungen von Störstoffen bzw. ein Vergleich von Biogas und synthetischem Biogas durchgeführt. Nachdem das Ausfrierverhalten der Laboranlage und des Biogasgemisches bekannt waren, rundeten Versuche mit der Verflüssigung des Methananteils und Langzeitversuche das umfangreiche Versuchsprogramm zum Frühjahr 2017 ab. Gerade die durch die Konstruktionseigenschaften gegebene konstante Steuerung der Wärmeströme ermöglichte Untersuchungen bei gleichbleibender Kälteleistung. Diese Versuche stellten eine völlig neuartige Methode zur Untersuchung des Resublimationsprozesses von CO<sub>2</sub> dar und konnte so in noch keiner anderen Untersuchung wiedergefunden werden.

 Tabelle 8: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Quelle: Dissertation Nachtmann, K.

 (noch nicht voröffnatlicht)

	it veromentlicht,				
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Anteil CH₄ [Vol%]	90	80	70	60	50
Anteil CO <sub>2</sub> [Vol%]	10	20	30	40	50
Volumenstrom [ml/min]	556	625	714	833	1000

 Tabelle 9: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem

 Gesamtvolumenstrom. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Anteil CH₄ [Vol%]	90	80	70	60	50
Anteil CO <sub>2</sub> [Vol%]	10	20	30	40	50
Volumenstrom [ml/min]	500	500	500	500	500

 Tabelle 10: Übersicht Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstroms bei gleichbleibender Gaszusammensetzung des Synthesegases. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

	Versuch 1 / Simulation 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4 / Simulation 2	Simulation 3	Simulation 4
Anteil CH₄ [Vol%]	50	50	50	50	50	50
Anteil CO <sub>2</sub> [Vol%]	50	50	50	50	50	50
Volumenstrom [ml/min]	167	333	667	1000	1667	8333

 Tabelle 11: Übersicht Versuchsreihe für den Vergleich von Bio- und Synthesegas.

 Quelle: Dissertation Nachtmann K (noch nicht veröffentlicht)

Quelle. Di				·)	
	Anteil CH₄ [Vol%]	Anteil CO₂ [Vol%]	Anteil N <sub>2</sub> <sup>a)</sup> [Vol%]	<b>Anteil O₂</b> [Vol%]	Volumenstrom [ml/min]
Versuchsreihe 1 Synthesegas	55	45	0	0	1000
Versuchsreihe 2 Biogas	5155	3744	1,44,9 <sup>b)</sup>	0,41,4 <sup>b)</sup>	1000

<sup>a)</sup> Berechnet aus 1 - Anteil CH<sub>4</sub> - Anteil CO<sub>2</sub> - Anteil O<sub>2</sub>

<sup>b)</sup> Die hohen Anteile von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind auf die Verweilzeit des Biogases in nicht diffusionsdichten Gasspeichersäcken zurückzuführen. Das direkt aus dem Laborfermenter strömende Biogas war frei von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>.

70

30

692

Anteil CH<sub>4</sub>

[Vol.-%] Anteil CO<sub>2</sub>

[Vol.-%] Volumenstrom

[ml/min]

Versuch	1 Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Quelle: Dissertation N	achtmann, K. (noch	nicht veröffentli	cht)	
(Referenzyolumenstro	m 500 ml/min hei <sup>r</sup>	50 Vol -% CH, und	150 Vol -% CO2)	
Gaszusammensetzung	; ohne anschließend	le Verflüssigung o	les Methananteil	S

Tabelle 12: Ubersicht Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder
Gaszusammensetzung ohne anschließende Verflüssigung des Methananteils
(Referenzvolumenstrom 500 ml/min bei 50 Vol% $CH_4$ und 50 Vol% $CO_2$ ).
Quelle: Dissertation Nachtmann. K. (noch nicht veröffentlicht)

60

40

581

# 5.4 Energie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse

#### Wirtschaftlichkeit der Feinentschwefelung mit Aktivkohlen

Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse der Feinentschwefelung mittels Aktivkohlen wurden die Einkaufspreise für eine Mindestabnahmemenge von 1000 kg von den Herstellern angefragt. Die Hersteller bieten die Aktivkohlen als Big Bag (1 m<sup>3</sup>) oder in 25 kg Säcken an. Eine einfache Handhabung bietet die 25 kg Sack Variante an, da dies der Menge entspricht, die für eine Aktivkohlebehälter-Füllung mit mindestens 10 Sekunden Verweilzeit notwendig ist, wenn man 25 m<sup>3</sup>/h Biogas entschwefeln möchte.

50

50

500

40

60

439

30

70

392

Um eine Vergleichbarkeit bei der Kostenanalyse zu erreichen wurden die Preise der Aktivkohlen mit ihrer Fähigkeit zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff verrechnet. (Die Entfernung von 1 ppm H<sub>2</sub>S aus 1  $m^3$  Rohgas bedeutet eine Bindung von 0,001521 g H<sub>2</sub>S.) Als Grundlage diente die H<sub>2</sub>S Abtrennungsrate der Feinentschwefelungsversuche. Die berechneten OPEX (OPerating EXpenses) Betriebskosten für die H<sub>2</sub>S-Abtrennung mit Aktivohle oder Eisenpräparat und Trocknung mit Silicagel beinhalten die laufenden Aufwendungen, hauptsächlich Materialkosten (Aktivkohle, Eisenpräparat und Silicagel), Energieverbrauch (Strom) und Arbeitsaufwand. Als Annahme dienen ein Betrieb von 8000 h/Jahr und die Durchsatzmenge von 25  $m^3/h$ . Das insgesamt gereinigte Rohbiogas beträgt 200 000 m<sup>3</sup>/Jahr. In den Materialkosten sind die berechneten Aktivkohle- oder Eisenpräparat-Kosten für die Entfernung von 20, 50 und 100 ppm H<sub>2</sub>S je m<sup>3</sup> Rohbiogas, bzw. ein Silicagelverbrauch für die Reduktion des Wassergehalts von 6 auf 1 g/m<sup>3</sup> enthalten. Der Betrieb der Rohgasvorbereitung benötigt laut Berechnungen ca. 1000 kWh/a Strom für die Regenerierung des Silicagels und eine Elektroheizung als Frostschutz. Für den Austausch des Füllmaterials wurde ein durchschnittlicher Arbeitsaufwand Stunden/Jahr berechnet. Bei von zehn einer vollautomatisierten Rohgasvorbereitung, müsste das Silicagel nur einmal im Jahr ausgetauscht werden (ca. 25 kg), falls eine maximale Anzahl von 100 Regenerierungszyklen durchgeführt werden kann. Abhängig vom H<sub>2</sub>S Gehalt im Rohbiogas braucht man zur Feinentschwefelung 3-10 Neubefüllungen pro Jahr mit je 25 kg.

Die Ermittlung der Investitionskosten( CAPEX - Capital expenditure) für eine Feinentschwefelungsund Adsorptionstrocknungsanlage mit ca. 25 m<sup>3</sup>/h Rohbiogasdurchsatz gestaltet sich schwieriger, da die marktüblichen Aktivkohle-Behälter und Adsorptionstrockner für mindestens 250 m<sup>3</sup>/h Biogas dimensioniert sind. Eine Abfrage von Investitionskosten war somit nicht möglich. Auf Basis von Erfahrungswerten im Anlagenbau wurden Investitionskosten der Feinentschwefelungs- und Adsorptionstrocknungsanlage abgeschätzt und die daraus resultierenden CAPEX Kosten bezogen auf 1 m<sup>3</sup> Rohgasreinigung berechnet (Tabellen s. Kapitel 7).

Den Berechnungen der CAPEX liegen folgende Annahmen zugrunde:

- 10 Jahre Abschreibungsdauer
- jährliche Instandhaltungskosten 2% der Investitionssumme
- Verzinsung Kapital: 2%
- Kosten Arbeitsaufwand: 25 €/AKh
- Energiekosten Strom: 0,25 €/kWh

Bezüglich der kryogenen Gastrennung wird auf die Ausführungen unter Kap. 1.3 verwiesen.

## 6 Neuerungen von Dritten

## 6.1 Gasreinigung und -aufbereitung

Eine Aufbereitung von Biogas zu Biomethan für Anlagen mit einer Produktionskapazität von unter 250 m<sup>3</sup>/h galt noch zu Beginn des Projekts als unwirtschaftlich (Adler et al. 2014). In den Jahren der Projektdurchführung sind jedoch einige Projekte und Verfahren bekannt geworden, die das Ziel verfolgen, auch Kleinanlagen mit weitaus geringeren Rohgas-Volumenströmen Lösungsvorschläge zur Gasreinigung und - aufbereitung zu bieten. Bei einigen dieser Projekte sind bereits Labor- oder Pilotanlagen in Betrieb genommen worden:

"Bio-Up" ist ein von einem niederländischen Konsortium konzipiertes Verfahren, das speziell für Klein-Biogasanlagen entwickelt wurde, die Gülle und Erntereste vergären. Die Aufbereitungsanlagen sollen schon ab einer Rohgasmenge von 20 Nm<sup>3</sup>/h kosteneffizient betrieben werden können, wenn das Biomethan in das Niederdruck-Gasnetz (100 mbar) in den Niederlanden eingespeist wird (Jong et al. 2015). Für einen Gasstrom von etwa 60 m<sup>3</sup>/h werden Vollkosten von 2,25 Cent pro kWh angegeben. Das Verfahren beruht auf einer Aminwäsche mit niedrigem Druck. Durch den Wegfall von teuren Bauteilen wie Gebläse und Kompressor konnten erhebliche Einsparungen realisiert werden. Vorteile bestehen in geringem Methanschlupf und einer günstigen Regenerierung des Lösungsmittels über Wärme. Seit April 2015 wird in einem Pilotprojekt Biomethan ins niederländische Gasnetz eingespeist und die Anforderungen an die Gasqualität durchgehend erfüllt (Jong et al. 2015).

Beim Schweizer Projekt "Blue Bonsai" wird Biogas aus landwirtschaftlichen Kleinanlagen aufbereitet und direkt vor Ort als Kraftstoff vertrieben (Oester und Duttwiler 2016). Die Gasreinigung und CO<sub>2</sub>-Abtrennung funktioniert mit Gaskompression und Gastrennung über Hohlfaser-Membranen (Evonic Fibres GmbH). Durch den Verkauf als Treibstoff können vergleichsweise hohe Erlöse erzielt werden, so dass die Entwickler davon ausgehen, dass ein wirtschaftlicher Betrieb bereits bei Rohgasvolumenströmen von 6 m<sup>3</sup>/h erreicht werden kann (Oester und Duttwiler 2016). Über die Apex AG wurden bereits erste Anlagen installiert: Eine Pilotanlage mit einer Biomethanproduktion von 15 m<sup>3</sup>/h in Bachenbülach (CH) ging 2014 in Betrieb, in Reiden (CH) wird derzeit eine nochmals erheblich kleinere Anlage (1,5 m<sup>3</sup>/h) getestet.

Die "Metener Biogas upgrading unit", welches in Finnland entwickelt wurde, setzt ebenfalls auf den Verkauf von aufbereitetem Biomethan über eine angeschlossene Tankstelle. Die Aufbereitungstechnologie ist eine optimierte Form der Druckwasserwäsche bei 4 bis 8 bar mit der Rohgasvolumenströme ab 10 bis 20 m<sup>3</sup>/h verarbeitet werden können (Läntelä und Luostarinen 2016). Einsparungen werden u.a. durch einen VSD-drive (variable speed control) bei Pumpe und Kompressor erreicht. Der Wasserverbrauch ist dank Recycling minimal, Chemikalien werden gar nicht benötigt. Ein Vorteil der Metener Entwicklung ist die Flexibilität des Systems, das z.B. jahreszeitliche Schwankungen im zu verarbeitenden Biogasstrom gut abfedern kann (Läntelä und Luostarinen 2016).

## 6.2 Kryogene Gastrennung

War zu Beginn des Projektes noch keine Marktdurchdringung von Tieftemperatur-Biogasaufbereitungsverfahren feststellbar, so ist mittlerweile gerade in den skandinavischen Ländern der erfolgreiche Betrieb von einzelnen Anlagen zu beobachten. Auch die Forcierung in den Bau und Betrieb von Prototyp- und Versuchsanlagen ist feststellbar. Ein wesentliches Merkmal dieser Projekte ist die finanzielle Förderung durch staatliche Einrichtungen, welche im Moment noch unabdingbar ist.

Als ein Beispiel kann das Projekt "EffiSludge for LIFE" – ein Gemeinschaftsprojekt der Scandinavian biogas, Biokraft und Norske Skog – welches mit ca. 1.8 Millionen € aus Fördergeldern der EU finanziert wird, gelten. Auch die in Lidköping/Schweden betriebene Biogasverflüssigungsanlage produziert derzeit genug flüssiges Biomethan um rechnerisch 200 Nutzfahrzeuge mit regenerativem Kraftstoff zu versorgen. Für die detaillierte Darstellung weiterer Projekte wie Bio GNVAL (EREIE) oder EGE BIOGASS (Wärtsilä) oder dem Albury Projekt der Firma Linde ist auf Kapitel 2.2 sowie weiterführende Literatur zu verweisen (Nachtmann et al. 2015; Vincent 2015; Bauer et al. 2013; Schicktanz 2013; Simon 2012).

# 7 Ergebnisse und Bewertung

# 7.1 Gasaufbereitung und Gasanalyse

## 7.1.1 Gasanalytik

Der Einsatz und Vergleich verschiedener Messmethoden zeigte für Schwefelwasserstoff eine gute Übereinstimmung der Resultate von elektrochemischen Sensoren (Awite) und Gasröhrchen (Dräger). Im Bereich nahe der Nachweisgrenze (H<sub>2</sub>S-Konzentrationen 0,2 bis 1 ppm) war festzustellen, dass die Dräger-Röhrchen etwas früher eine Anwesenheit von Schwefelwasserstoff detektieren. Im Bereich 1 ppm - 20 ppm H<sub>2</sub>S waren die Resultate nahezu identisch. Die Ergebnisse aus den GC-Messungen (extern vergeben an die Agrolab Labor GmbH) zeigten im Versuchsverlauf eine deutlich spätere Reaktion auf die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S als die beiden anderen Analysemethoden. Im unteren Messbereich (bis 10 ppm) betrug das Verhältnis der GC-Messwerte zu denen von Gasröhrchen und elektro-chemische Sensoren etwa 1:3. Die Problematik einer tendenziellen Unterschätzung von H<sub>2</sub>S-Messwerten durch Adsorptionseffekte an der Innenseite von Transportgefäßen ist bekannt (Dietrich et al. 2012). Eine Querempfindlichkeit der H<sub>2</sub>S-Bestimmung insbesondere bei elektro-chemischer Erfassung wurde ebenfalls immer wieder beobachtet. Aufgrund vergleichsweise geringer Wasserstoffkonzentrationen im Biogas nach der Gasaufbereitung, die fast ausnahmslos unter 3 ppm, in allen Fällen aber unter 20 ppm lagen, dürfte ein solcher Effekt jedoch bei den vorliegenden Versuchsreihen nicht relevant sein. Insgesamt ist eine Kombination von mehreren Analyseverfahren für die Bestimmung von niedrigen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen für Forschungszwecke sinnvoll. Für Betreiber kleiner landwirtschaftlicher Biogasanlagen, die die Gasreinigung in der Praxis durchführen sollen, ist aber weder eine Mehrfachmessung noch regelmäßige händische Probename zumutbar. Nach den Projekt-Erfahrungen dürften hochwertige, regelmäßig geprüfte und kalibrierte elektrochemische Sensoren in Kombination mit einer regelmäßigen Qualitätskontrolle des Trockeneises ausreichend sein.

#### 7.1.2 Batchtests

Für alle in den Batchtests untersuchten Substratmischungen wurden Schwefelwasserstoffkonzentrationen unter 600 ppm festgestellt. Die höchste H<sub>2</sub>S-Konzentration erzielte eine Mischung aus Maissilage, Grassilage und 50 % m/m Rindergülle. Alle gemessenen H<sub>2</sub>S-Werte lagen etwas unter den erwarteten (berechneten) Werten. Der maximale Ammoniak-Wert lag bei 3 ppm und wurde in einer Mischung aus Rindergülle, Stroh und Kleesilage festgestellt. Andere Spurengase (z.B. Mercaptane) konnten in den Batchversuchen nicht nachgewiesen werden. Damit konnte kein Anhaltspunkt gefunden werden, der darauf hinweist, dass bei der anaeroben Vergärung von Substraten der Einsatzstoffvergütungsklassen 1 und 2 größere Mengen an Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder anderer Minorkomponenten des Biogases produziert werden. Die praktischen Versuche im kontinuierlichen Betrieb zeigten, dass selbst die vierfachen Konzentrationen der in den Batchtests maximal erreichten Spurengas-Anteile problemlos entfernt werden können. Es spricht also alles dafür, dass das entwickelte Gasreinigungsverfahren unabhängig von den in der Biogasanlage verwendeten Substraten und Substratmischungen funktioniert. Damit dürfte das Gasreinigungsverfahren sowie die anschließende Verflüssigung in unterschiedlichen Biogasanlagen einsetzbar sein. Klar ist aber auch, dass stark schwefelhaltige Substrate zu einem höheren Betriebsmittelverbrauch in der Gasreinigung und somit zu höheren Kosten führen.

#### 7.1.3 Grobentschwefelung

Beim Versuch zur Bindung von Schwefelwasserstoff durch direkt in den Fermenter eingebrachte Eisenpräparate (FerroSorp DG auf der Basis von Eisenhydroxid) zeigte sich der erwartete starke Zusammenhang zwischen Dosiermenge und daraus resultierender Minderung der H<sub>2</sub>S-Konzentration im Rohgas (Abbildung 9). Es mussten 36 g FerroSorp DG pro g H<sub>2</sub>S eingesetzt werden, um die Schwefelwasserstoffkonzentration von ursprünglich über 700 ppm auf etwa 100 ppm abzusenken.



Abbildung 9: Grobentschwefelungsversuch mit dem Produkt "FerroSorp DG" bei direkter Zugabe in den Fermenter 2. Die angegebenen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen sind jeweils Mittelwerte (mit Standardabweichung) der Tage 8 bis 14 nach Umstellung der Dosierung.

In einer jüngst veröffentlichten Studie wurden verschiedene Produkte zur Grobentschwefelung miteinander verglichen (Nägele et al. 2017): Hier zeigte sich, dass Präparate vom Typ FeCl<sub>2</sub>, die schnellste Reaktion und auch den besten Absenkungsgrad der H<sub>2</sub>S-Konzentration bewirkten und den Eisenhydroxid-Produkten in der Entschwefelungsleistung überlegen waren.

### 7.1.4 Gasreinigung und -trocknung

Zentrales und wichtigstes Ergebnis der Gasreinigungsversuche ist die Tatsache, dass durch geschickte Kombinationen verschiedener Reinigungsverfahren und -produkte eine vollständige Entfernung von Ammoniak (Rohgaskonzentration etwa 5...15 ppm), Schwefelwasserstoff (Rohgaskonzentration etwa 600...2000 ppm) und weiterer schwefelhaltiger Minor-Gaskomponenten (Mercaptane) erreicht und dokumentiert werden konnte. Des Weiteren wurden Resultate erzielt, welche zur Optimierung der eingesetzten Verfahrensschritte und Verbrauchsmaterialien beitragen können, um eine möglichst hohe Kosteneffizienz der Gasaufbereitung zu erreichen.

Die Ammoniakanteile des Biogases konnten bereits überwiegend in der Gaswaschflasche gebunden werden. Dieses Ergebnis war auf Grund der guten Löslichkeit von Ammoniak in Wasser zu erwarten. Eventuell vorhandene minimale NH<sub>3</sub>-Restgehalte wurden in den Adsorptionskolonnen problemlos entfernt, so dass im Reingas kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte (NH<sub>3</sub>-Gehalt < 0,2 ppm). Die dauerhafte und vollständige Entfernung von Schwefelwasserstoff war wie erwartet die größere Herausforderung. Bei den Adsorptionsversuchen mit Biogas unter streng anaeroben Bedingungen konnte nur ein Teil der Aktivkohleprodukte die an sie gestellten Anforderungen erfüllen (Tabelle 13).

Aktivkohlefilter	Füllmenge	H₂S-Anteil im Rohgas (Mittel)	Zeit bis zum Durchbruch	Rohgas bis zum Durchbruch	H <sub>2</sub> S bis zum Durchbruch	Adsorptions- kapazität
	[g]	[ppm]	[min]	[Liter]	[g]	[g/g]
Airpel 1DA	112,36	1515	0	0	0	0
Airpel Ultra DS5	59,83	1413	0	0	0	0
CGF 4KI 2 Bio	62,71	1431	1920	332	0,72	0,012
DGF 4KI 2 Bio	53,3	1355	1530	280	0,58	0,011
Solcarb C3	71,02	1842	5520	1289	3,61	0,051
Solcarb KS3	64,26	1367	3540	558	1,16	0,018
H <sub>2</sub> S Catch	89,13	1596	1590	387	0,94	0,011
Desorex G70	56,38	1434	0	0	0	0
Desorex K43	59,49	1551	0	0	0	0
Desorex PI50K	72,34	1503	0	0	0	0
НСКІ	69,96	1492	0	0	0	0
AddSorb VA12 J	76,85	1553	1500	316	0,75	0,010
RGM3	79,36	1515	4322	915	2,11	0,027
Neca active sulfo pro	59,20	2705	1220	159	0,65	0,011

Tabelle 13: Adsorptionskapazitäten der Aktivkohleprodukte nach ASTM-Norm (D6646 – 03) unter sauerstofffreien Bedingungen.

Ein großer Teil der Aktivkohlen war bereits zu Beginn des Versuchs nicht in der Lage, den in der ASTM-Norm geforderten H<sub>2</sub>S-Durchbruch-Grenzwert von 50 ppm (D6646 – 03) einzuhalten. Die vier Aktivkohle-Filter mit der besten Adsorptionskapazität in dieser Versuchsreihe lagen im Bereich von 1,2...5,1%, benötigten also etwa das 20...80-fache an Aktivkohle-Masse, um die gleiche Menge an Schwefelwasserstoff abzutrennen (siehe auch Abbildung 10).



Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der H<sub>2</sub>S-Konzentration im "Reingas" während der Gasreinigungsversuche nach ASTM-Norm (D6646 – 03) unter sauerstoff-freien Bedingungen. Dargestellt sind die vier Aktivkohle-Filter mit der höchsten Absorptionskapazität unter sauerstoff-freien Bedingungen. Die Ausgangskonzentrationen an H<sub>2</sub>S im Rohgas und die AK-Füllmengen waren nicht identisch (vgl. Tabelle 13).

Ein Vergleich der Entschwefelungseffizienz bei unterschiedlich starken H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Rohgas zeigte, dass die Adsorptionskapazitäten bei geringeren Schwefelströmen deutlich zunehmen können: Die bei H<sub>2</sub>S-Anteilen von 1842 ppm erreichte Beladung von Solcarb C3-Kohlen von 0,051 g/g wurde bei 1100 ppm auf 0,067 g/g gesteigert. Dieses Verhalten wurde bereits in anderen Studien dokumentiert (Bagreev et al. 2005). Daraus lässt sich ableiten, dass der Grobentschwefelung eine entscheidende Rolle zukommt, weil so die Standzeiten in den Adsorptionskolonnen nicht nur durch die absolut geringeren Schwefelwasserstoffmengen, sondern auch durch die höhere Aufnahmekapazität deutlich gesteigert werden können.

Ein Teil der Eisenprodukte lieferte bei der Adsorption von H<sub>2</sub>S unter streng anaeroben Bedingungen deutlich bessere Resultate (Tabelle 14). Insbesondere die Produkte "Betasorb" und "Ferrosorp S" konnten mit Adsorptionskapazitäten von etwas unter bzw. etwas über 10 % (gebundenes H<sub>2</sub>S in g pro g Pellet Material) überzeugen. Damit übertreffen die besten getesteten eisenhaltigen Pellets die

Aufnahmekapazitäten der besten getesteten Aktivkohlen unter sauerstofffreier Atmosphäre um fast das Doppelte. Gleichzeitig werden diese Produkte deutlich günstiger angeboten.

Eisenprodukt	Füllmenge	H <sub>2</sub> S-Anteil im Rohgas (Mittel)	Zeit bis zum Durchbruch	Rohgas bis zum Durchbruch	H <sub>2</sub> S bis zum Durchbruch	Adsorptions- kapazität
	[g]	[ppm]	[min]	[Liter]	[g]	[g/g]
Betasorb	69,42	1662	14700	2513	6,35	0,091
UGN CleanPellets S 3.5	51,05	1606	-	-	-	-
Neca feps	59,06	2770	5760	767	3,16	0,054
Hongchang	45,00	1930	9840	484	1,41	0,031
Ferrosorp S	67,46	2549	12960	1785	6,76	0,100

Tabelle 14: Adsorptionskapazitäten der Eisenprodukte nach ASTM-Norm (D6646 – 03) unter anaeroben Bedingungen.

Ein weiterer Vorteil der Eisenprodukte ist ihre Regenerierung. Die Pellets vom Typ "Betasorb" wurden für wenige Stunden der Luft ausgesetzt, wodurch die anfängliche schwarze Verfärbung verschwand und der ursprüngliche, typisch orangene Farbeindruck zurückkehrte (Abbildung 11). Ein erneuter Einsatz der regenerierten Betasorb-Pellets in den Adsorptionsversuchen ergab, dass die Reinigungsqualität, also ein vollständige Entfernung der H<sub>2</sub>S-Anteile aus dem Rohgas (Nachweisgrenze < 0,2 ppm) wieder erreicht wurde, der Durchbruch jedoch deutlich früher als bei den neuen Pellets erfolgte. Auch eine zweite, dritte und vierte Regeneration der Betasorb-Pellets war erfolgreich, resultierte jedoch in immer kürzeren Standzeiten bis zum Durchbruch.



Abbildung 11: Regeneration von "Betasorb" Eisenpellets durch Luftkontakt. Bereits nach 30 Minuten zeigt ein Teil der Pellets wieder die ursprüngliche orangene Färbung.

Beim Vergleich mit eisenhaltigen Pellets zeigten die Aktivkohlefilter jedoch einen wichtigen Vorteil: "Solcarb C3" und andere Aktivkohlen waren in der Lage, auch andere Schwefelverbindungen als Schwefelwasserstoff also beispielsweise Mercaptane, vollständig zu binden. Dagegen gelang es mit keinem der Eisenprodukte Mercaptane vollständig zu entfernen. Im Gegenteil: die im Rohgas festgestellten Konzentrationen an Mercaptanen konnten mit den Eisenpellets nur geringfügig reduziert werden. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass Aktivkohlen in der Lage sind, eine breite Palette an Schwefelkomponenten, Halogenen und Siloxanen zu adsorbieren (Lubenau 2011; ATZ Entwicklungszentrum 2004). Es erscheint deshalb zweckmäßig, nicht völlig auf die teureren Aktivkohlen zu verzichten. Jedoch ist aus wirtschaftlichen Gründen eine Kombination mit den im Bereich der H<sub>2</sub>S-Entfernung sehr kostengünstig und stabil funktionierenden Eisenpellets empfehlenswert.

Die Resultate aus den ergänzenden Versuchen, für die eine Zudosierung von Luft in den Gasstrom erfolgte, sind in Tabelle 15 dargestellt. Wie erwartet, verbesserten sich die Standzeiten der Aktivkohlen deutlich. Für den Aktivkohlefilter *DGF 4KI 2 Bio* wurde im Vergleich zum strikt anaeroben Versuch eine Erhöhung der Adsorptionskapazität um den Faktor 30 erreicht. Mit dem Präparat *Desorex K43*, das die Gasreinigungsanforderungen bei sauerstofffreier Atmosphäre zu keiner Zeit erfüllen konnte, wurde eine Adsorptionskapazität von immerhin 0,084 g H<sub>2</sub>S pro g Aktivkohle erzielt.

Typische Beladungen für imprägnierte Aktivkohlen bei Anwesenheit von Sauerstoff werden in der Literatur mit 0,15 g/g angegeben (Abatzoglou und Boivin 2009). Viele Aktivkohlen benötigen Sauerstoff für ihre Funktionalität bzw. können bei vorübergehender Abwesenheit von O<sub>2</sub> irreparabel geschädigte werden (Donau Carbon GmbH 2015; Köchermann et al. 2015), so dass die deutlichen Unterschiede nicht weiter überraschen. Eine biologische Entschwefelung, die über eine gezielte Luftzumischung eine kostengünstige Grobreinigung des Rohgases bereits im Fermenter erlaubt, hätte also auch bei der Feinentschwefelung Vorteile. Für das vorgestellte Verfahren der kryogenen Abtrennung sind mit einer Luftzumischung aber auch erhebliche Nachteile verbunden (siehe 4.2).

Tabelle 15: Adsorptionskapazitäten	der Aktivkohleprodukte nach ASTM-Norm (De	6646 – 03) mit Luft-Zudosierung
(ca. 1%).		

Aktivkohlefilter	Füllmenge	H <sub>2</sub> S-Anteil im Rohgas (Mittel)	Zeit bis zum Durchbruch	Rohgas bis zum Durchbruch	H <sub>2</sub> S bis zum Durchbruch	Adsorptions- kapazität
	[g]	[ppm]	[min]	[Liter]	[g]	[g/g]
DGF 4KI 2 Bio	64,8	1264	62880	13234	22,4	0,345
Desorex K43	62,37	546	18720	6555	5,24	0,084

Es zeigte sich, dass im Verlauf der Gasreinigung auch andere Methoden und Materialien die Reduktion von Schwefelwasserstoff im Rohgas unterstützen. So ergab die Analyse der Experimente mit der Gaswaschflasche, dass nicht nur Ammoniak vollständig entfernt, sondern auch ein nicht unerheblicher Anteil der H<sub>2</sub>S-Mengen im Wasser gelöst werden kann. Bei einer Rohgas-Konzentration von 700 ppm wurden jeweils zu Versuchsbeginn etwa 25 % des H<sub>2</sub>S entfernt. Die Aufnahmekapazität nahm allerdings im Verlauf des Versuchs durch die Sättigungseffekte immer weiter ab. Mehrere Versuche zeigten, dass das für die Gastrocknung eingesetzte Silicagel ebenfalls in der Lage ist, H<sub>2</sub>S-Moleküle aus dem Biogas zu binden. Die aufgenommenen Mengen lagen im Bereich von etwa 0,7 bis 1 mg H<sub>2</sub>S pro g Silicagel. Auch für Zeolithe ist bekannt, dass sie H<sub>2</sub>S entfernen können (Ozekmekci et al. 2015; Liu et al. 2015; Stamatelatou et al. 2014). Insgesamt lässt sich sagen, dass Gaswaschflasche, Silicagel und Zeolithe alleine keine geeignete Maßnahme zur Entschwefelung darstellen, den Prozess aber signifikant unterstützen und die Durchbruchzeiten der Adsorptionskolonnen verlängern können. Bei der Berechnung der Standzeiten für die Eisenpellets und Aktivkohlefilter bzw. bei der Dosierung der Grobentschwefelung sind diese Faktoren auch aus wirtschaftlicher Sicht zu berücksichtigen.

Die Versuche zur Gastrocknung ergaben, dass mit den etablierten Methoden eine schnelle und effiziente Trocknung des Gases möglich ist. Dabei ist es sinnvoll, die Herabsetzung des Taupunkts den kostenintensiveren Adsorptionsmethoden vorzuschalten. Unabhängig von der Ausgangsfeuchte konnte der Rest-Wassergehalt durch die Abscheidung im Messgaskühler (Temperaturabsenkung auf + 5°C) auf etwa 6,8 g pro m<sup>3</sup> Biogas reduziert werden. Nach der Silikagel-Trocknung konnte der Wassergehalt weiter auf bis zu 1 g pro m<sup>3</sup> Biogas verringert werden. Lange Aufenthaltszeiten und frisches Silicagel-Material verbesserten die Adsorptionsleistung. Durch den alternativen Einsatz von Molekularsieben gelang es, den absoluten Wassergehalt auf Werte bis zu 0,3 g pro m<sup>3</sup> Biogas herabzusetzen. Die Molekularsiebe hatten eine höhere Wasseraufnahmekapazität (mg H<sub>2</sub>O/mg) und Schwankungsbreite als das Silicagel. Grundsätzlich beide eine geringere erzielten Trocknungsmethoden die erwünschte Wirkung ohne Probleme. Es kam während der Kryoversuche nie zu einem Zufrieren des ersten Wärmetauschers.

## 7.1.5 Analyse der Eisenhaltigen Pellets

Mit dem Rasterelektronenmikroskop gelang es, hochauflösende Aufnahmen von neuen, gebrauchten und (mit Luftsauerstoff) regenerierten Betasorb-Pellets anzufertigen, die die Adsorptionsabläufe beim Durchströmen mit stark schwefelwasserstoffhaltigem Biogas dokumentieren. Dabei konnten in den gebrauchten und regenerierten Pellets in großer Zahl Anlagerungen aus elementarem Schwefel festgestellt werden (Abbildung 12). Per Röntgenspektroskopie konnte zum einen verifiziert werden, dass es sich hierbei um reinen Schwefel handelt, zum anderen, dass auch die Bereiche zwischen den Anlagerungen erhebliche Anteile an Schwefel-Verbindungen aufweisen. Die neuen (noch nicht zur Gasreinigung verwendeten) Pellets wiesen keine reinen Schwefelanlagerungen auf. Die Elementaranalyse zeigte allerdings, dass auch die frischen Pellets neben Sauerstoff, Eisen und Calcium erhebliche Schwefelmengen enthalten.

Die genauen Prozesse, die bei der Regeneration der Pellets ablaufen, nachzuvollziehen, war nicht möglich. Vermutlich sind einige Schwefel-Verbindungen reversibel. Die Anlagerungen mit reinem Schwefel dagegen dürften beim Kontakt mit Sauerstoff nicht verschwinden und führen dazu, dass sich die offene Kontaktfläche der Pellets immer weiter reduziert, was erklärt, warum sich die Reinigungsleistung nach jedem Regenerationsprozess verringert.



50µm

Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines aufgebrochenen, regenerierten Betasorb-Pellets. Bereiche für die Elementar-Analyse sind markiert (Spektrum 1, 2 usw.). An verschiedenen Stellen hat sich elementarer Schwefel angelagert (glatt erscheinende Gebilde, z.B. im Bereich Spektrum 1 und Spektrum 4).

### 7.2 Kryogene Gastrennung

Die in Kapitel 0 getroffene Aufteilung in Vorversuche und Ausfrierversuche wird bei der Versuchsauswertung beibehalten

#### 7.2.1 Vorversuche

Der durch die Verwendung zweier Kameraeinheiten aufgezeichnete Ausfrierprozess von Kohlendioxid ist exemplarisch in den Abbildungen 13 bis 15 dargestellt. Die unterschiedliche Ausprägung der Kohlendioxidablagerungen in verschiedenen Formen und Konturen ist deutlich zu erkennen. Während sich der Schneebildungsprozess bei den hochdruckplasmabeschichteten Proben mit zunehmender Versuchszeit verschlechtert, kann dieser bei den mit Safecoat 571 beschichteten Proben nahezu konstant gehalten werden.



**Abbildung 13:** Versuchsdurchgang Nr. 14 bei t = 1,5 min. Eingesetzte Proben von links nach rechts: Edelstahl mit Hochdruckplasma ADP2, Edelstahl mit Safecoat 571, Kupfer mit Hochdruckplasma ADP2 und Kupfer mit Safecoat 571 beschichtet. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

**Abbildung 14:** Versuchsdurchgang Nr. 14 bei t = 10 min. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

**Abbildung 15:** Versuchsdurchgang Nr. 14 bei t = 20 min. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht) Mit den durch die Vorversuche erhaltenen Erkenntnissen können unter Zuhilfenahme bekannter Literatur und bereits veröffentlichter Arbeiten folgende Einflüsse der Faktoren Adsorption, Kohäsion und Oberflächenenergiedichte angegeben werden:

- Niedrige Adsorptionskräfte begünstigen die Schneebildung nicht
- Die direkte Abhängigkeit zwischen niedriger Oberflächenenergie und Wahrscheinlichkeit eines Abfallens der entstehenden CO<sub>2</sub>-Kristalle ist nachgewiesen.
- Die Kohäsionskräfte müssen höher als die Adhäsionskräfte sein, damit sich Trockeneis nicht als fest anhaftender Belag abscheidet.

Außerdem können die durch die Vorversuche gewonnenen Mengen an Trockeneis in Bezug auf die Reifbildungstheorie von Rische ausgewertet werden. Wiegt man die entstandenen Trockeneismassen am Ende der Versuchsdurchführung ab, kann in Abhängigkeit zum veränderten CO<sub>2</sub>-Volumenstrom die Menge an ausgefrorenem CO<sub>2</sub> bestimmt werden. Das nichtlineare Verhalten ist ähnlich zu einem Polynom zweiter Ordnung, die gewonnene Menge an CO<sub>2</sub> nimmt somit mit andauernder Versuchszeit ab. Tatsächlich wirkt die entstehende Eisschicht an den Wärmeübertragerproben mit zunehmender Versuchszeit als Isolator und verhindert somit die Kristallisation weiterer CO<sub>2</sub>-Mengen. Wird nicht der Volumenstrom sondern vielmehr die Versuchszeit variiert, ist das gleiche Verhalten festzustellen. Dies wiederum deckt sich mit bereits bekannten Ergebnissen, auch wenn nicht die gleichen Gasgemische (z. B. Benzol-Stickstoffgemisch) eingesetzt wurden (Rische 1957).

Außerdem konnten nicht geeignete Oberflächenbeschichtungen für den Ausfrierprozess identifiziert werden. In Abbildung 16 ist die poröse Keramikbeschichtung bei 200-facher Vergrößerung dargestellt. Die aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten auftretenden Spannungen führen beim Abkühlen und Erwärmen der Proben zur Rissbildung. Das Abblättern der Beschichtung ist die Folge. So können für die CO<sub>2</sub>-Schneebildung als zunächst geeignet befundene Proben trotzdem als ungeeignet erscheinen. Von besonderem Interesse scheinende Proben wurden für diese Untersuchungen im Detail untersucht. Die vollständige Auswertung ist weiterführenden Arbeiten zu entnehmen (Nachtmann noch nicht veröffentlicht; Nachtmann et al. 2015).



Abbildung 16: REM-Aufnahme Keramikbeschichtung auf Edelstahl nach den Versuchen. Deutlich zu erkennen ist bei 200-facher Vergrößerung ein langer Riss zwischen Trägermaterial und Beschichtung. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

Wird an Stelle der Grenzflächen (Fläche zwischen Trägermaterial und Oberflächenbeschichtung) die Oberfläche der Beschichtung untersucht, so sind nachfolgende Erkenntnisse von besonderer Bedeutung:

- Superhydrophobe Oberflächen sind zwar als Anti-Ice-Beschichtung geeignet (Wilken 2014), jedoch nur bedingt für den Einsatz zur Gewinnung von CO<sub>2</sub>-Schnee.
- Die Oberflächenrauheit der Wärmeübertragerproben hat keinen entscheidenden Einfluss auf den Schneebildungsprozess von Kohlendioxid
- Unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnungskoeffizienten hat das mehrmalige Abkühlen und Erwärmen der Proben keinen Einfluss auf die Oberflächengüte

#### 7.2.2 Ausfrierversuche

Die Validität aller Versuche ist von einer Vielzahl von Parametern – welche nahezu als konstant während der gesamten Versuchszeit vorliegen müssen – abhängig. Reproduzierbare Messwerte lassen sich nur erfassen, sobald der Prozessdruck im Rohrleitungssystem, das Hochvakuum im Reaktor, der Massenstrom am Eingang des Reaktors und die Temperatur an allen drei Wärmeübertragern nahezu konstant vorliegen. Alle nachfolgend betrachtete Versuche erfüllen diese Voraussetzungen. Außerdem sind die Berücksichtigung der Messabweichung mittels Fehlerrechnung und deren Fortpflanzung für den Erhalt belastbarer Messwerte unumgänglich. So sind die Gesamtfehler der verschiedenen Messungen (z. B. Temperatur-, Druck- und Durchflussmessung oder statistischen Fehlern sondern auch von Verstärkungsfehler oder Fehlern durch zu geringe Auflösung des Messgeräts abhängig. Dies ist zu berücksichtigen. Tabelle 16 ist die Ergänzung zu Tabelle . So enthalten beide Tabellen nicht nur den Messbereich sondern auch die Genauigkeit der eingesetzten Sensoren und Messgeräte.

Mossgorät	Eincotzgobiot	Massharaish	Conquiskoit	Pacandarhait
wiessgerat	Ellisatzgeblet	Wessbereich	Genauigkeit	Besonderneit
MKS Baratron	Druckmessung		+/- 0,25 % <sup>a)</sup>	Zur Erfassung des Prozessdrucks
626 B	Volumenbestimmung	00,13 MPa	+/- 50 cm³	Nur indirekt möglich (Betz 2014; Heimberger 2016)
Pt100 P0K1.232.6W.A .010	Temperaturmessung von Ausfrierer oben und unten, Vorkühler, Verflüssiger, Zuleitung Ausfrierer, Ausfrierer oben innen und unten innen, Kaltkopf, Raumtemperatur	73873 K	+/- 0,5 K	Signale der Temperatursensoren werden für die Regelung der Anlage sofort weiterverarbeitet
PENNINGVAG PTR 90	Überprüfung Isolationsvakuum	01000 mbar	+/- 30 % <sup>a)</sup>	Keine genaueren Werte nötig
MKS MF1	Durchflussmessung	01000 ml/min	+/- 5 ml/min	Nur für die Erfassung der Durchflussmenge an reinem Methan geeignet. Ansonsten Messabweichung von +/- 5 % des Absolutwert möglich
NI9215 NI9207 NI9217	A/D-Wandler	420 mA bzw. 010 V	siehe Fließtext	A/D-Wandler mit höchster verfügbarer Auflösung

 Tabelle 16: Zusätzliche verwendete Messgeräte an der Laboranlage.

 Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)

<sup>a)</sup> bezogen auf den maximalen Messbereich

Die in Tabelle 8 dargestellten Versuche dienen in erster Linie zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der gesamten Laboranlage. Mit Ausnahme der Messgaspumpe und der Gasspeichersäcke sind alle in Abbildung 8 gezeigten Systemkomponenten in Verwendung. So lässt sich nicht nur die Reinigungsleistung des Reaktors bei verschiedenen Gaszusammensetzungen, sondern auch ein Abhängigkeit zur Versuchszeit und zum Volumenstrom untersuchen. Es ist zu beachten, dass die Abkühlung der gesamten Anlage auf Prozesstemperatur ca. drei Stunden benötigt. Erst dann waren Gastrennversuche unter definierten Bedingungen möglich. Die in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellten Messkurven zeigen sowohl die gemessene Methanals auch Kohlendioxidkonzentration im Restgas nach der kryogenen Aufbereitung. Die Abbildung des gleitenden Durchschnitts von jeweils 60 Messwerten (fünf Minuten-Messintervall) wird zur besseren Darstellung gewählt. Auf die Darstellung der Fehlerindikatoren ist aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet. Weiterhin soll für diese ersten Versuche eine Versuchsdauer von drei Stunden ausreichen.



Abbildung 17: Methankonzentration nach der kryogenen Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)





Die Auswertung der Messkurven ermöglicht zusammen mit Beobachtungen während der Versuchsdurchführung folgende Rückschlüsse:

• Je höher der Anteil an Kohlendioxid im Versuchsgas, desto höher die Konzentration an Kohlendioxid im aufgereinigten Versuchsgas. Verantwortlich dafür ist entweder der zu hohe

Volumenstrom der mit dem höheren Kohlendioxidanteil einhergeht oder die Kälteleistung des Ausfrierwärmeübertragers ist über die Anzahl und den Durchmesser der eingesetzten Kupferlitzen zu stark limitiert.

 Die Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers steigt kontinuierlich an. Fehlen zu Beginn der Versuche noch Kondensationskeime in benötigter Zahl, so bilden sich diese mit fortschreitender Versuchszeit langsam aus. Dies wiederum führt direkt zu einer Vergrößerung der Wärmeübertrageroberflächen.

Nicht alle in Kapitel 5.3.4.2 dargestellten Versuche können bezüglich deren Ausfrierverhalten an dieser Stelle ausgewertet werden. Es ist auf weitere Veröffentlichungen zu verweisen (Nachtmann noch nicht veröffentlicht).

Ist das Ausfrierverhalten der Wärmeübertrager bzw. der Laboranlage bekannt, so kann die Untersuchung des Ausfrierverhaltens der verschiedenen Gasgemische beginnen. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluss der Störstoffe Stickstoff und Sauerstoff auf den Ausfrierprozess des Biogases. Neben der Auswertung der Messwerte der Kohlendioxid- und Methankonzentrationsbestimmung ist auch die beschriebene Fehlerrechnung an dieser Stelle durchzuführen.

**Messwertbetrachtung synthetisches Biogas:** In Abbildung 19 ist die Methanreinheit nach der Tieftemperaturaufbereitung in Abhängigkeit zur Versuchszeit dargestellt. Die Restkonzentration an Kohlendioxid beträgt nach Abbildung 20 zum Versuchsende weniger als 3500 ppm +/- 60 ppm bzw. 0,35 %. Die Methanreinheit beträgt 99,65 % + 0,35/- 1,5 %. Abfallende und daraufhin sublimierende Kohlendioxidkristalle erklären die Ausreißer in den einzelnen Messkurven. Geringere Volumenströme und eine längere Verweilzeit des Versuchsgases lassen noch höhere Reinheiten am Ausgang des Versuchsreaktors zu.



Abbildung 19: Methangehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit synthetischem Biogas (55 % CH<sub>4</sub> und 45 % CO<sub>2</sub>) (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)

Wird aber zu nahe am Verflüssigungspunkt von Methan gearbeitet, bzw. kühlt der Ausfrierwärmeübertrager zu tief ab, so ist die Einlagerung geringer Mengen an flüssigem Methan im gewonnen festen Kohlendioxid möglich. Das zu schnelle Durchströmen des Reaktors führt hingegen zu höheren CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im aufgereinigten Produktgas, da somit nicht mehr die vollständige Abkühlung des Gases auf die vorgegebene Temperaturen gelingt.



Abbildung 20: Kohlendioxidgehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit synthetischem Biogas (55 % CH<sub>4</sub> und 45 % CO<sub>2</sub>) (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)

**Messwertbetrachtung Biogas:** Nachweislich gelingt es, gereinigtes Biogas ohne messbare Anteile an Schwefelwasserstoff oder Ammoniak für die Tieftemperaturaufbereitung zur Verfügung zu stellen. Die verlustfreie Zwischenspeicherung in dauerhaft technisch dichten Gasbeuteln ist hingegen nicht möglich. Dies wiederum erlaubt die Untersuchung von Auswirkungen durch Störstoffe auf den Ausfrierprozess. Deutlich ist in Abbildung 21 der Einfluss von Stickstoff und Sauerstoff zu erkennen. Die Methankonzentration beträgt im Mittel nur noch 92 %. Eine Verflüssigung des Methananteils im dritten Wärmeübertrager – dem Verflüssiger – ist somit für die Erreichung eines höheren Methangehalts unumgänglich.



Abbildung 21: Methangehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit Biogas (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)

Von Vorteil hingegen ist der hohe Anteil an Störstoffen, betrachtet man die Restkonzentration an Kohlendioxid im Produktgas. Denn der niedrigere Gehalt an  $CO_2$  führt direkt zu weniger Kohlendioxid in der Methanfraktion. Im Mittel ist eine  $CO_2$ -Konzentration von 2200 ppm +/- 60 ppm zum Versuchsende anzugeben.



Abbildung 22: Kohlendioxidgehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit Biogas (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)

Am Ende der Versuchsdurchführung wird der Versuchsreaktor mehrfach zu evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach dem Abschalten der Kaltkopfeinheit sublimiert das ausgefrorene Kohlendioxid langsam, woraufhin es am nächsten Tag im gasförmigen Zustand auf dessen Reinheit zu prüfen ist. Neben einem durchschnittlichen Kohlendioxidgehalt von 98,5 Vol.-% wird ein mittlerer Methangehalt von 98 ppm angegeben. Die verbleibenden 1,5 Vol.-% Restgas sind dem Stickstoff der mehrfachen Spülvorgänge sowie Diffusionsverlusten der Gasspeicherbeutel zuzuschreiben. Als qualitätsbestimmender Faktor hat ohnehin der sehr niedrige Methananteil zu dienen. Um eine höhere Reinheit der CO<sub>2</sub>-Fraktion zu erreichen ist die Erweiterung der Laboranlage mit einem Absperrventil zwischen dem Ausfrierer und dem Verflüssiger geplant.

# 7.3 Energie- und Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die von den Herstellern angefragten Beschaffungskosten variieren pro kg Aktivkohle stark zwischen 3,0 - 20,25 €/kg, bei den Eisenpräparaten zwischen 1,5 – 4,0 €/kg (vgl. nachfolgende Tabelle).

Hersteller	Aktivkohleprodukt	Preis
		(€/kg)
Jacobi	AddSorb VA10	3,45
Jacobi	AddSorb VA12	3,65
Chemviron	Solcarb C3	9,25
Chemviron	Solcarb KS3	4,6
Desotec	Airpel 1DA-1	3
Desotec	Airpel Ultra DS5	4
Norit	RGM3	20,25
CarboTech	DGF 4KI 2 Bio	3,14
CarboTech	CGF 4KI 2 Bio	4,85
Corbonservice	НСКІ	k.a.
Corbonservice	H2S-CatCh	k.a.
Donau Carbon	Desorex PI 50 K	3,29
Donau Carbon	Desorex K 43 P 10	3,18
Donau Carbon	Desorex G 70	3,41
neca tec AG	Neca active sulfo pro	2,99
	Eisenpräparat	
	Betasorb	4
	Neca feps	1,8
	Ferrosorp S 2 mm	2,2
	Noname Fe2O3	1,5

 Tabelle 17: Preise für Aktivkohlen und Eisenpräparate

Es wurde für jedes Präparat die Feinentschwefelung ohne Zugabe von Luft/Sauerstoff berechnet. Für zwei Aktivkohlen wurde zusätzlich eine Variante mit Luftzugabe und der daraus resultierenden deutlich längeren Standzeit berechnet. Basis sind jeweils die OPEX. Dazu wurden noch die minimalen und maximalen CAPEX Kosten der Feinentschwefelungs- und Adsorptionstrocknungsanlage addiert. Wegen der großen Unsicherheit bei Investitionskosten und Personalaufwand ergeben sich erhebliche Schwankungsbreiten. Es ist davon auszugehen, dass bei höheren Anlagenstückzahlen die Kosten eher im unteren Bereich liegen werden.

Die OPEX Kostenberechnung für die Abtrennung von 1 kg H<sub>2</sub>S aus dem Biogas ohne Sauerstoffzugabe zeigt, dass die Nutzung von Aktivkohlen erhebliche Kosten verursachen kann. Neben der technischen Funktionalität ist deshalb auch der Preis ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl von Aktivkohlefiltern und Eisen-Pellets bzw. einer passenden Kombination von unterschiedlichen Entschwefelungsmaterialien.

Aktivkohlefilter	Adsorptionskapazität	Einkaufspreis	Abtrennungskosten H <sub>2</sub> S
	[g/g]	(€/kg)	(€/kg)
CGF 4KI 2 Bio	0,012	4,85	404,17
DGF 4KI 2 Bio	0,011	3,14	285,45
Solcarb C3	0,051	9,25	181,37
Solcarb KS3	0,018	4,6	255,56
AddSorb VA12 J	0,01	3,65	365,00
RGM3	0,027	20,25	750,00
Neca active sulfo pro	0,011	2,99	271,82

Tabelle 18: H<sub>2</sub>S Abtrennungskosten mit Aktivkohle, ohne Sauerstoffzugabe (€/kg H<sub>2</sub>S)

Eine wesentlich kostengünstigere Feinentschwefelungsmethode ist die Nutzung von eisenhaltigen Präparaten.

Eisenpräparat	Adsorptionskapazität	Einkaufspreis	Abtrennungskosten H2S
	[g/g H₂S]	(€/kg)	(€/kg)
Betasorb	0,091	4	43,72
Neca feps	0,053	1,8	33,60
Ferrosorp S 2 mm	0,100	2,2	21,97
Noname Fe2O3	0,031	1,5	47,71

Tabelle 19: H<sub>2</sub>S Abtrennungskosten mit Eisenpräparat, ohne Sauerstoffzugabe (€/kg H<sub>2</sub>S)

Die eisenhaltigen Feinentschwefelungspräparate sind durchweg günstiger als die Aktivkohlen. Das Granulat Ferrosorp S, welches sich als das kostengünstigste der getesteten Präparate erwies, zeigte eine hohe Hitzeentwicklung gleich nach dem Austausch, weswegen die Nutzung ohne Sauerstoffzugabe nicht zu empfehlen ist. Die anderen Eisenpräparate haben eine moderate Hitzeentwicklung, die den Austausch für Personal und Gerätschaften ungefährlich macht. Eine wirtschaftlich vertretbare Feinentschwefelungsmethode ohne Sauerstoffzugabe ist zweistufig, wobei die erste Stufe mit Eisenpellets befüllt ist, die zweite mit Aktivkohle für die Entfernung von Restmengen H<sub>2</sub>S und anderen Verunreinigungen. Zwei Aktivkohlen wurden mit Luftzugabe (Sauerstoffkonzentration 0,1 bis 0,2% im Rohgas) getestet. Diese Aktivkohlen haben unter sauerstofffreien Bedingungen kein H<sub>2</sub>S abtrennen können, unter den neuen Bedingungen konnten sie aber H<sub>2</sub>S in erheblichen Mengen entfernen und eine kostengünstige Feinentschwefelungsmethode darstellen.

Aktivkohlefilter	Adsorptionskapazität [g/g]	Einkaufspreis (€/kg)	Abtrennungskosten H₂S (€/kg)
DGF 4KI 2 Bio	0,345	3,14	9,11
Desorex K43	0,084	3,18	37,86

Tabelle 20: H<sub>2</sub>S Abtrennungskosten mit Aktivkohle und Sauerstoffzugabe (€/kg H<sub>2</sub>S)

Für eine Veranschaulichung der Gesamtkosten der Entschwefelung und Gasfeuchtereduktion wurden die Betriebskosten dieser Anlagen berechnet. Die berechneten Gesamtkosten beinhalten sowohl die kalkulierten OPEX als auch die CAPEX Kostenanteile. Für die CAPEX wurden jeweils minimale und maximale Investitionskosten berechnet. Hier ist eine mögliche Kostenreduktion (50 %) der Biogas-Vorbehandlungsanlagen berücksichtigt, falls diese in Serienproduktion hergestellt werden können. Diese Berechnungen ergeben eine sehr breite Spanne für die Gasreinigungskosten von 1 m<sup>3</sup> Rohbiogas. Ohne Sauerstoffzugabe liegen die Biogasvorbereitungskosten zwischen 2,37 - 16,94 €cent/m<sup>3</sup>, mit Sauerstoff zwischen 2,33 - 6,11 €cent/m<sup>3</sup>.

Ohne Luftzugabe			
	H <sub>2</sub> S Gehalt im Rohbiogas		
Aktivkohle	20 ppm	50 ppm	100 ppm
CGF 4KI 2 Bio	3,53 - 6,76	5,37 - 8,60	8,45 - 11,68
DGF 4KI 2 Bio	3,17 - 6,40	4,47 - 7,70	6,64 - 9,87
Solcarb C3	2,85 - 6,08	3,68 - 6,91	5,06 - 8,29
Solcarb KS3	3,08 - 6,31	4,24 - 7,47	6,19 - 9,42
AddSorb VA12 J	3,41 - 6,64	5,08 - 8,31	7,85 - 11,08
RGM3	4,58 - 7,81	8,01 - 11,24	13,71 - 16,94
Neca active sulfo pro	3,13 - 6,36	4,37 - 7,60	6,44 - 9,67
	H <sub>2</sub> S Gehalt im Rohbiogas		
Eisenpräparat	20 ppm	50 ppm	100 ppm
Betasorb	2,43 - 5,66	2,63 - 5,86	2,97 - 6,20
Neca feps	2,4 - 5,63	2,56 - 5,79	2,81 - 6,04
Ferrosorp S 2 mm	2,37 - 5,60	2,47 - 5,70	2,63 - 5,86
Noname Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,45 - 5,68	2,66 - 5,89	3,03 - 6,26
Mit Luftzugabe			
	H <sub>2</sub> S Gehalt im Rohbiogas		
Aktivkohle	20 ppm	50 ppm	100 ppm
DGF 4KI 2 Bio	2,33 - 5,56	2,37 - 5,60	2,44 - 5,67
Desorex K43	2,42 - 5,65	2,59 - 5,82	2,88 - 6,11

 Tabelle 21:
 Gesamtkosten der Rohbiogasaufbereitung (€cent/m³)

Die Ergebnisse zeigen, dass eine kostengünstige Biogasvorbehandlung vor der kryogenen Verflüssigung unter sauerstofffreien Bedingungen möglich ist. Die Nutzung von Eisenpräparaten kann unter sauerstofffreien Bedingungen die Entschwefelung günstiger machen, falls die Regenerierbarkeit der Pellets genutzt wird. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass bei den günstigsten Versionen der wesentlichen Teil der Biogasvorbereitung nicht aus Aktivkohle oder Eisenpelletsverbrauch kommt, sondern von Investitionskosten, Energiebedarf und Arbeitsaufwand verursacht wird.

Abhängig vom Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas variiert die Menge an eingeblasener Luft zur Entschwefelung des Gases im Fermenter. Neuste Entschwefelungsanlagen können die Luftzufuhr so regeln, dass in etwa 0,1 % Sauerstoff nach der Biogasaufbereitung im Biogas enthalten sind. Während der eingeblasene Sauerstoffanteil nahezu vollständig verbraucht wird, ist dies beim Stickstoffanteil nicht der Fall, sodass in etwa 2,5 bis 4 Vol.-% an Stickstoff im Biogas nach der Entschwefelung enthalten sind. Die wirtschaftlichen Auswirkungen bei einem Stickstoffanteil von 3,5 Vol.-% sind nachfolgend zu untersuchen.

Der theoretische Energiebedarf für die Auftrennung eines Modellgemisches von 1 m<sup>3</sup> pro Stunde (57 Vol.-% CH<sub>4</sub> und 43 Vol.-% CO<sub>2</sub>) kann gemäß Abbildung 7 zu 257,7 W bestimmt werden. Die Verflüssigung des Methananteils sowie das Ausfrieren und Unterkühlen des CO<sub>2</sub>-Anteils sind bereits berücksichtigt. Bei einem Gasgemisch, das 3,5 Vol.-% N<sub>2</sub> enthält, verringert sich der Methananteil auf 55 Vol.-%, der Kohlendioxidanteil auf 41,5 Vol.-%. Die zusätzlichen 2,3 W an Kälteleistung für den Stickstoff stehen einer Verringerung von 9 W durch den niedrigeren Volumenstrom von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gegenüber. Mit der dadurch entstehenden Differenz könnten in etwa 2,7 Vol.-% mehr an Biogas pro Stunde aufgereinigt werden. Dies wiederum würde zu einer erhöhten Pumpenleistung der Antriebsaggregate führen. Zusammenfassend ist die Aussage, dass ein Rückgang der Energieeffizienz von ca. einem Prozent feststellbar wäre, zielführend. Außerdem verringert sich im gleichen Maße die Menge an gewonnenem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> um in etwa ein Prozent. Die Tatsache, dass sich geringe Mengen an Stickstoff wie beschrieben gleich zweifach negativ auf den Ausfrierprozess auswirken, gilt es in weiterführenden Arbeiten zu berücksichtigen.

#### Marktpotenzial des kryogenen Trennverfahrens

An der Hochschule Landshut wurde das Marktpotenzial des kryogenen Trennverfahrens ermittelt und dabei mehrere Szenarien der Wirtschaftlichkeit betrachtet (Kolbinger 2016). Für die Gesamtrechnung der einzelnen Szenarien wurden dabei die nachfolgenden Variablen herangezogen:

- Herstellkosten für das Biogas in €/kWh (H<sub>i</sub>)
- Verarbeiteter Biogasstrom in m<sup>3</sup>/h
- Betriebsstunden in h/a
- Preis für flüssiges Biomethan in €/kWh Preis für Trockeneis in €/kg
- Logistikkosten für Trockeneis in €/kg
- Logistikkosten für flüssiges Biomethan in €/kWh (H<sub>i</sub>)
- Betriebskosten der TTD-Anlage in €/kWh (H<sub>i</sub>)
- Zusammensetzung des Biogases in %-CH<sub>4</sub> und %-CO<sub>2</sub>

Ausgangsbasis hierfür waren ermittelte Marktwerte in Höhe von 0,30 € je kg Trockeneis aus einer Marktanalyse und 0,12 € je kWh Heizwert für flüssiges Biomethan (bestimmt aus dem Mittelwert des durchschnittlichen Dieselkraftstoffpreises in Deutschland von 7.01.14 bis 12.04.16). Als Gaszusammensetzung wurden modellhaft 55 Vol.-% Methan und 45 Vol.-% Kohlendioxid angenommen (Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen). Mit Hilfe dieser Annahmen konnten sieben Szenarien zur Wirtschaftlichkeit der kryogenen Aufbereitung aufgestellt und berechnet werden.

Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ein wirtschaftlicher Betrieb einer kryogenen Trennanlage allein durch Vermarktung des flüssigen Biomethans lässt sich unter den derzeitigen energiewirtschaftlichen Rahmenbedingungen nicht realisieren (vgl. Kapitel 6).
- Der Absatzmarkt f
  ür festes Kohlendioxid wird derzeit als ges
  ättigt eingestuft und die Lebensmittelindustrie als wichtiges Anwendungsfeld ist gegen
  über Trockeneis aus Biogas eher skeptisch eingestellt. Dennoch wird durch die kosteng
  ünstige und vor allem regenerative Herstellung von Trockeneis mit der Verdr
  ängung anderer Marktteilnehmer gerechnet.

# Anmerkung: Nach dem in mehreren Anlagen im Einsatz befindlichen Verfahren von Pentair-Haffmanns wird derzeit aus Biogas gewonnenes flüssiges CO<sub>2</sub> im Lebensmittelbereich vermarktet.

- Als Haupteinsatzgebiet f
  ür fl
  üssiges Biomethan wird der Kraftstoffbereich f
  ür schwere Nutzfahrzeuge und Schiffe identifiziert. Die Beimischung 
  ähnlich wie derzeit bei Benzin (E5 bzw. E10) ist vorstellbar.
- Der Betrieb eines kryogenen Aufbereitungsmoduls mit Stirling-Kältemaschine und einer Biogasvolumenstrom von 25 m<sup>3</sup> je Stunde wird derzeit kaum als wirtschaftlich angesehen. Aufgrund der hohen Investitionskosten für diese Art der Kältebereitstellung sollten alternative Kälteaggregate für einen Einsatz zur Biogasaufbereitung miteinander verglichen werden.
- Die Erhöhung des Volumenstroms und die Umsetzung von Einsparpotenzialen könnten einen wirtschaftlichen Betrieb abhängig von der eingesetzten Kältemaschine gewährleisten.

## 7.4 Konsequenzen für praktische Anwendbarkeit und Umsetzung

Im Projekt wurde ein Verfahren entwickelt, dass eine Entfernung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und weiterer schwefelhaltiger Minorkomponenten bis unter die Nachweisgrenze ermöglicht. Erste Kalkulationen weisen darauf hin, dass dieses Verfahren schon bei kleinen dezentralen Anlagen ab Biogasströmen von ca. 25 m<sup>3</sup>/h wirtschaftlich betrieben werden kann. Ein Scale Up der Verfahrenstechnik von Laboranlagen- auf Technikumsmaßstab (1 m<sup>3</sup>/h) sollte unter bestimmten Vorraussetzungen möglich sein.

Neben dem Entwicklungsziel, Biogas mit hoher Reinheit für die kryogene Gastrennung bereitzustellen, sind weitere Anwendungsfelder für das Verfahren denkbar. So könnte zum Beispiel die Gasreinigung individuell auf die Anfordernisse lokal begrenzter Biogasnetze angepasst werden. Bei (kleinen dezentralen) Biomethan-Einspeiseanlagen kann eine kostengünstige Feinentschwefelung die Wirtschaftlichkeit erhöhen. Auch im Bereich Brennstoffzelle könnte das Verfahren zur Entfernung von Störgasen eingesetzt werden. Klärgase und Deponiegase können grundsätzlich auch mit dem beschriebenen Verfahren kryogen getrennt werden. Inwiefern in diesen Gasen enthaltene Siloxane mit der Feinreinigung entfernt werden, müsste in einem Folgeprojekt erforscht werden.

Im Projektteil "Kryogene Gastrennung" gelang erstmals der experimentelle Nachweis unter Laborbedingungen, dass eine kontinuierliche Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Biogas unter Bildung von Trockeneisschnee durch Resublimation an kalten Wärmeübertrageroberflächen bei Temperaturen von 120 K über einen längeren Versuchszeitraum (12 Stunden) ohne Zufrieren möglich ist. Die theoretische Modellbildung und Umsetzung der dort gewonnenen Erkenntnisse in die Errichtung einer Laboranlage zur Zerlegung eines vorgereinigten Biogasgemisches ermöglicht die Herstellung von festen Kohlendioxid und flüssigem Methan in hohen Produktreinheiten.

Die Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse aus dem Bau der Laboranlage in den praktischen Betrieb an Biogasanlagen und Klärgasanlagen sollte zunächst im Rahmen der Errichtung und des Betriebs einer mobilen Technikumsanlage mit einer Durchsatzleitung von 1m<sup>3</sup>/h Biogas erfolgen. Damit wäre ein Upscaling der Durchsatzleistung der Laboranlage von 60 l/h auf 1.000 l/h mit einem Skalierungsfaktor von ca. 17 gegeben, der eine Realisierungsmöglichkeit für die Übertragung der Erkenntnisse aus dem vorliegenden Projekt in den Technikumsmaßstab bietet. Allerdings sind vor dem Bau einer Technikumsanlage eine Reihe von Fragen zu klären, die eine stabile wirtschaftliche Basis für den Betrieb einer nachfolgend zu errichtenden Anlage im Demonstrationsmaßstab mit ca. 25 m<sup>3</sup>/h Durchsatzleistung an Biogas ermöglichen sollen:

- Welches Konzept und welche Anlagentechnik werden zur Kälteversorgung gewählt?
- Wie wird der kontinuierliche Austrag von Trockeneis und flüssigem Methan realisiert?
- Wie sieht das Sicherheitskonzept für die Technikumsanlage aus?
- Wie kann ein kostengünstiges Konzept zur Isolierung der kältebeaufschlagten Anlagenteile (Wärmeübertrager, Austragseinrichtungen) realisiert werden?
- Könnte ein Betrieb der Anlage unter Überdruck Vorteile beim Energiebedarf ermöglichen, da dann bei höheren Abscheidetemperaturen gearbeitet werden kann? Welche Konsequenzen

hat dies für die Resublimation von  $CO_2$  (Schnee- oder Eisbildung) an Wärmeübertrageroberflächen?

Ferner kann als weiteres Ergebnis des Projekts im Rahmen der darin erstellten studentischen Arbeiten festgehalten werden, dass derzeit als wirtschaftlich belastbares Geschäftsmodell nur der Einsatz des flüssigen Biomethans im Kraftstoffbereich oder als Rohstoff in der chemischen Industrie in Betracht gezogen wird. Gleichzeitig ist aber auch die Vermarktung des gewonnenen Trockeneises unabdingbare Voraussetzung, wenn eine stabile wirtschaftliche Basis für eine Demonstrationsanlage ermöglicht werden soll. Das weitere Vorgehen zur Umsetzung der Ergebnisse in eine wirtschaftlich nutzbare Technologie könnte wie folgt aussehen:

- Realisierung einer mobilen Technikumsanlage (Durchsatz: 1 m<sup>3</sup>/h Biogas) mit Partnern aus der Wirtschaft zur Erprobung an verschieden Standorten von Bio- und Klärgasanlagen
- Umsetzung der Erkenntnisse aus dem Betrieb der Technikumsanlage in einer Pilotanlage an einem auszuwählendem Standort (Modul mit einem Durchsatz von 25 m³/h Biogas) mit Einsatz des erzeugten flüssigen Biomethans bei Nutzfahrzeugen und Vermarktung des Trockeneises zusammen mit Partnern aus der Wirtschaft mit dreijähriger Betriebsphase
- Vermarktung der Anlagentechnolgie durch Partner aus der Wirtschaft

In einer Reihe von Gesprächen bei internationalen Konferenzen und Dienstreisen wurde von Gesprächspartnern aus dem Ausland großes Interesse für diesen Technologieansatz entgegengebracht, da nicht nur flüssiges Biomethan als regenerative, emissionsarme und kostengünstige Kraftstoffalternative zum Dieselkraftstoff gesehen wird, sondern auch in vielen Ländern großes Interesse und Bedarf an der dezentralen Erzeugung und Vermarktung von Trockeneis besteht.

# 8 Literaturverzeichnis

Abatzoglou, Nicolas; Boivin, Steve (2009): A review of biogas purification processes. In: *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 3 (1), S. 42–71. DOI: 10.1002/bbb.117.

Acrion Technologies (2013): Landfill Gas to Liquid Methane with Acrion's CO2 Wash™. Unter Mitarbeit von Mack Trucks, Inc., Air Products, Chart Industries and Brookhaven National Laboratory. Hg. v. Acrion Technologies. Online verfügbar unter http://www.acrion.com/Ingfromlfg.htm, zuletzt aktualisiert am 29.07.2013, zuletzt geprüft am 24.06.2015.

Acrion Technologies (2015): Technologies Acrion Technologies, Inc: Renewable Fuels and CO2. Unter Mitarbeit von U.S. DOE Midwest CHP Technical Assistance Partnership. Hg. v. Acrion Technologies. U.S Department of Energy. Online verfügbar unter

http://www.midwestchptap.org/Archive/pdfs/090407\_Ohio/Brown.pdf, zuletzt geprüft am 11.06.2015.

Adler, P.; Billig, E.; Brosowski, A.; Daniel-Gromke, J.; Falke, I.; Fischer, E. et al. (2014): Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. Herausg. durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. 5. Aufl., vollständig überarb. Aufl. Gülzow: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Agrawal, G. M.; Laverman, R. J. (1975): Phase Behaivor of the Methane-Carbon Dioxide System in the solid-vapor region. In: K. D. Timmerhaus (Hg.): Advances in Cryogenic Engineering, Bd. 19. Boston, MA, s.l.: Springer US (Advances in Cryogenic Engineering, 19), S. 327–338. Online verfügbar unter http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4613-9847-9\_40#page-1, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Agsten, R. (1992): Methanverflüssigung aus Biogas - Verfahrenskonzepte und Ökologiepotentiale. In: *Luft- und Kältetechnik* (4), S. 162–164.

Aigner, J. (2014): Vorkühlung von Biogas zur Gewinnung von flüssigem Biomethan und Trockeneis im Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.

Allamagny, P. (2002): Encycopedie des Gaz. 3. Aufl. Amsterdam: Elsevier.

Arespacochaga, N. de; Valderrama, C.; Mesa, C.; Bouchy, L.; Cortina, J. L. (2014): Biogas deep cleanup based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. In: *Chemical Engineering Journal* 255, S. 593–603. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.072.

ATZ Entwicklungszentrum (2004): Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas. Ergebnisbericht zum Forschungsvorhaben. Sulzbach-Rosenberg, zuletzt geprüft am 03.04.2014.

Bagreev, Andrey; Katikaneni, Sai; Parab, Sanjay; Bandosz, Teresa J. (2005): Desulfurization of digester gas. Prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide. In: *Catalysis Today* 99 (3-4), S. 329–337. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.10.008.

Bauer, F.; Hulteberg, C.; Persson, T.; Tamm, D. (2013): Biogas upgrading - Review of commercial technologies. Unter Mitarbeit von M. Ragnar. Malmö.
Betz, W. (2014): Aufbau und Inbetriebnahme eines Gasmisch- und Regelsystems: "Entwicklung eines Mess- und Steuerungssystems zur Größenparametrierung auf Basis von LabVIEW". Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.

Biofrigas AB (02.05.2013): Biofrigas AB initiates cooperation with Borås Energy and Environment AB. Gothenburg. CEO BioFrigas AB; CEO Borås Energy and Environment AB. Online verfügbar unter http://translate.googleusercontent.com/translate\_c?depth=1&hl=en&prev=search&rurl=translate.go ogle.de&sl=sv&u=http://biofrigas.se/onewebmedia/PM\_Biofrigas\_order\_fra%25CC%258An\_Bora%2 5CC%258As\_Energi\_och\_Milj%25C2%259A\_Swe\_130521%2520BEM.pdf&usg=ALkJrhin6gPoZfVzNxyZ n8gl-gGU9wdxwg, zuletzt geprüft am 04.07.2015.

Brams, A. (2016): Bau und Inbetriebnahme eines kryogenen Wärmetauschers zur Biogasaufbereitung. Abschlussarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Chiodo, V.; Maisano, S.; Zafarana, G.; Urbani, F. (2016): Effect of pollutants on biogas steam reforming. In: *International Journal of Hydrogen Energy. DOI:* 10.1016/j.ijhydene.2016.07.251.

Cryo Pur (2016): Valorize biogas with bio-LNG and bioCO2. A more efficient valorization of biogas. Cryo Pur. Palaiseau France. Online verfügbar unter http://www.cryopur.com/en/index.html, zuletzt geprüft am 08.09.2016.

Davis, J. A. (1962): Solid-liquid-vapor phase behavior of the methane-carbon dioxide system. American Institute of Chemical Engineers. In: *AIChE Journal* (Volume 8, Issue 3).

Dietrich, R.-U.; Oelze, J.; Spieker, C.; Spitta, C. (2012): Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Gemeinsamer Schlussbericht. Online verfügbar unter Kombinierte Reformierung von Biogas.pdf, zuletzt geprüft am 13.03.2014.

Donau Carbon GmbH (2015): Aktivkohle und ihre Anwendung, zuletzt geprüft am 02.06.2015.

Donnelly, H. G. (1954): Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System. In: *Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 46, No. 3), S. 511–517.

EIGA (2008): Carbon dioxide source qualification quality standards and verfication. IGC Coc 70/08/E. EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION AISBL. Brussels, zuletzt geprüft am 12.10.2016.

Fischer, J. (2015): Entwicklung einer Verflüssigungseinheit für Methan im Labormaßstab. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.

Guggenberger, M.; Strey, M.; Hock, C.; Stöckle, L.; Guilherme, L. B. (2014): Gas-Analytik: Messmethoden zur Erfassung von Spurengasen im Biogas. Projektarbeit. Hochschule Weihenstephan-Triesdorf.

Guzali, B. M. (2015a): Gts Scandinavian. Quartettkarte. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Guzali, B. M. (2015b): Pentair Haffmanns. Quartettkarte. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Guzali, B. M. (2015c): Prometheus energy. Quartettkarte. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Haberstroh, C. (2014): Stoffeigenschaften bei tiefen Temperaturen. Eigenschaften der Kältemittel. In: *VDI Seminar Kryotechnik 2014* (Kapitel 5).

Hagen, M. (2001): Adding gas from biomass to the gas grid. Report SGC 118. Unter Mitarbeit von Erik Polman.

Hausen, H. (1948): Einfluß des Lewisschen Koeffizienten auf das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen. In: *Angewandte Chemie* 20. Jahrgang (7), S. 177–183.

Heimberger, F. (2016): Inbetriebnahme eines Gasmanagementsystems und Durchführung von Gasanalysen an einem Versuchsreaktor zur kryogenen Biogasaufbereitung. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Hernández, S. P.; Scarpa, F.; Fino, D.; Conti, R. (2011): Biogas purification for MCFC application. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (13), S. 8112–8118. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.055.

Hilz, R. (1940): Verschiedene Arten des Ausfrierens einer Komponente aus binären, strömenden Gasgemischen. In: *Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie* 1940 (47), S. 34.

Hreczuch, J. (2014): Vergleich von Kältemaschinen zur Tieftemperaturerzeugung. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.

Huang, He-Ming; Li, Hua-Yao; Wang, Xiao-Xue; Guo, Xin (2017): Detecting low concentration of H2S gas by BaTiO3 nanoparticle-based sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 238, S. 16–23. DOI: 10.1016/j.snb.2016.06.172.

Hullu, J. de; Maassen, J.I.W.; van Meel, P. A.; Shazad, S.; Vaessen, J.M.P. (2008): Comparing different biogas upgrading techniques. Final report. Quartettkarte. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven. Online verfügbar unter https://de.scribd.com/document/46650259/Comparing-Different-Biogas-Upgrading-Techniques, zuletzt geprüft am 21.11.2016.

Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (Hg.) (2014): Merkblatt 821. Edelstahl Rostfrei - Eigenschaften 2014 (5. Auflage). Düsseldorf.

Jakobsen, A. (2016): Wärtsilä liefert richtungsweisende bioHybrid-Anlage nach Deutschland. Hg. v. Wärtsilä Corporation. Pressemitteilung. Online verfügbar unter

http://www.wartsila.com/deu/medien/veroffentlichung/veroffentlichung-lokale/20-12-2016w%C3%A4rtsil%C3%A4-liefert-richtungsweisende-biohybrid-anlage-nach-deutschland, zuletzt aktualisiert am 21.03.2017, zuletzt geprüft am 21.03.2017.

Jong, Berry de; van Rens, Geert; Cornelissen, Rene (2015): The Bio-Up: A new upgrading Technology. Progress in Biomethane Mobility. Schwäbisch Hall, 27.10.2015.

Jonsson, S. (2011): Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers. Sweden: Chalmers University of Technology.

Kaganer, M. G. (1969): Thermal Insulation in Cryogenic Engineering. Israel.

Kammermaier, M. (2014): Entwicklung und Umsetzung eines LabVIEW-basierten Messprogramms zum Erfassen von Gasqualitäten und -mengen. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.

Köchermann, Jakob; Schneider, Jens; Matthischke, Steffi; Rönsch, Stefan (2015): Sorptive H2S removal by impregnated activated carbons for the production of SNG. In: *Fuel Processing Technology* 138, S. 37–41. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.004.

Krüpper, D. (2014): Thermodynamische Untersuchungen eines variablen Kohlendioxid/Methan-Gemisches bei tiefen Temperaturen. Bachelorarbeit. Hochschule Kufstein Tirol, Kufstein. Kuprianoff, J. (Hg.) (1953): Die feste Kohlensäure. Herstellung und Verwendung. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 52).

Läntelä, Jussi; Luostarinen, Juha (2016): Water scrubbing technology suitable for small biogas plants. Progress in Biomethane Mobility. Schwäbisch Hall, 27.10.2016.

Licht, K. (2016): Optimierung eines Wärmeübertragers zum Ausfrieren von Kohlendioxid bei tiefen Tremperaturen. Bachelorarbeit. Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Lin, Wei-Chih; Chen, Yu-Pei; Tseng, Ching-Ping (2013): Pilot-scale chemical–biological system for efficient H2S removal from biogas. In: *Bioresource Technology* 135, S. 283–291. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.040.

Linde, H. (1950): Über das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen bei atmosphrischem Druck. In: *Zeitschrift für angewandte Physik* (2), S. 49–59.

Liu, Chunguang; Zhang, Rui; Wei, Song; Wang, Jing; Liu, Yang; Li, Man; Liu, Rutao (2015): Selective removal of H2S from biogas using a regenerable hybrid TiO2/zeolite composite. In: *Fuel* 157, S. 183–190. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.003.

Lubenau, U. (2011): Schwefeleintrag in das Erdgasnetz durch Biogasanlagen. Gaswirtschaftlicher Beirat der DBI. Hg. v. Gaswirtschaftlicher Beirat der DBI. DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg. Leipzig.

Lucas, K.; Luckas, M. (2002): Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag (VDI-Wärmeatlas).

Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J. (2005): Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Methoden. 2., wesentlich erw. und aktualisierte Aufl. Berlin: Springer (Chemische Technik Verfahrenstechnik). Online verfügbar unter http://lib.myilibrary.com/detail.asp?id=61713.

Micoli, Luca; Bagnasco, Giovanni; Turco, Maria (2014): H2S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (4), S. 1783–1787. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.126.

Monteleone, Giulia; Francesco, Massimo de; Galli, Stefano; Marchetti, Marcello; Naticchioni, Valentina (2011): Deep H2S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. In: *Chemical Engineering Journal* 173 (2), S. 407–414. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.078.

Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht): Mechanistische Untersuchung des Kristallbildungsprozesses von resublimierendem Kohlendioxid aus variablen Gasgemischen unter Atmosphärendruck an festen Oberflächen. Dissertation. Technische Universität München, München. Lehrstuhl Agrarsystemtechnik.

Nachtmann, K.; Merthan, M.; Birkeneder, F.; Krapf, M.; Schwinghammer, D.; Plettl, F. et al. (2014): Abschlussbericht Konstruktionsarbeit KAK. Konstruktionsarbeit Wärmeübertrager.

Nachtmann, K.; Voigt, M.; Thral, D.; Rüster, Y.; Ober, S.; Kirchmayr, C. et al. (2015): Inbetriebnahme einer Laboranlage zur Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas. Abschlussbericht Energietechnik Projektarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Nachtmann, Korbinian (2012): Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Analyse einer neuen Methode zur Herstellung von Flüssigerdgas aus Biogas. Masterarbeit. Hochschule Ansbach, Ansbach. Fakultät Ingenieurwesen, zuletzt geprüft am 10.06.2015.

Nägele, H. J.; Steinbrenner, J.; Hermanns, G.; Holstein, V.; Haag, N. L.; Oechsner, H. (2017): Innovative additives for chemical desulphurisation in biogas processes. A comparative study on iron compound products. In: *Biochemical Engineering Journal* 121, S. 181–187. DOI: 10.1016/j.bej.2017.01.006.

Namgung, Hyeong Kyu; Ahn, HaeYoung; Song, JiHyeon (2012): Development of a two-phase bioreactor for the biological removal of hydrogen sulfide from biogas. In: *Energy Procedia* 14, S. 1143–1148. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.12.1067.

Neumann, H. (21.03.2014): Technikforum Kryotechnik. VDI Seminar 05FO007025. VDI Wissensforum. Karlsruhe. Ordner.

Nielsen, Anders Michael; Christensen, Knud Villy; Møller, Henrik Bjarne (2013): Inline NH3 removal from biogas digesters. In: *Biomass and Bioenergy* 50, S. 10–18. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.06.041.

Oester, Ueli; Duttwiler, Sybille (2016): Blue Bonsai, Biogas upgrading with filling station smaller 50 Nm3/h. Progress in Biomethane Mobility. Schwäbisch Hall, 27.10.2016.

Otto, Andreas; Güßbacher, Detlef; Conrad, Jenny (2008): Möglichkeiten des Einsatzes von Eisenhydroxyd für die Bindung von Schwefelwasserstoff. In: *Report Mensch Umwelt Technik* (1), S. 4–7, zuletzt geprüft am 20.04.2015.

Ozekmekci, Mehtap; Salkic, Gozde; Fellah, Mehmet Ferdi (2015): Use of zeolites for the removal of H2S: A mini-review. In: *Fuel Processing Technology* 139, S. 49–60. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.08.015.

Palma, V.; Barba, D. (2016): Vanadium-ceria catalysts for H2S abatement from biogas to feed to MCFC. In: *International Journal of Hydrogen Energy. DOI:* 10.1016/j.ijhydene.2016.06.160.

Piechota, Grzegorz; Igliński, Bartłomiej; Buczkowski, Roman (2013): Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. In: *Energy Conversion and Management* 68, S. 219–226. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.01.011.

Powers, W. (2004): The Science of Smell Part 1: Odor perception and physiological response. Iowa University, University Extension, Ames, Iowa. Online verfügbar unter Odor perception and physiological response.pdf, zuletzt geprüft am 30.09.2014.

Ramos, I.; Pérez, R.; Fdz-Polanco, M. (2013): Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H2S from biogas. In: *Bioresource Technology* 142, S. 633–640. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.084.

Rasi, S.; Veijanen, A.; Rintala, J. (2007): Trace compounds of biogas from different biogas production plants. In: *Energy* 32 (8), S. 1375–1380. DOI: 10.1016/j.energy.2006.10.018.

Reichl, J.; Alber, K.; Bai, X.; Mang, H. P.; Li, Z.; Yin, F. (2015): Challenges in the development of a cryogenic biogas upgrading unit with CO2 recovery. In: IBBK Fachgruppe Biogas GmbH (Hg.): Progress in Biomethane Mobility. Decentralised production and direct utilisation. Schwäbisch Hall, 27-28.10.2015. Kirchberg an der Jagst.

Rische, E. A. (1957): Ausfrieren von Dämpfen aus Gas/Dampf-Gemischen bei erzwungener Rohrströmung. In: *Chemie-Ing.-Techn.* 29. Jahrg. (9), S. 603–615. Rohrbach, R. (2015): Entwicklung, Planung und Aufbau eines Gasmanagementsystems für eine Laboranlage zur kryogenen Aufbereitung von Biogas zu flüssigem Biomethan und festem Kohlendioxid. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.

Sander, A. (1943): Übersätigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf. In: *Die Naturwissenschaften* (31), S. 460–465. Online verfügbar unter DOI: 10.1007/BF01468311, zuletzt geprüft am 26.07.2016.

Schicktanz, A. (2013): Untersuchungen zur Tieftemperaturreinigung von Biogas. Bachelorarbeit. Technische Universität Dresden, Dresden. Fakultät Maschinenbau.

Schwinghammer, D. (2015): Konstruktion und Erstellung einer Laboranlage zur Biogasaufbereitung mittels Tieftemperaturdesublimation. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Schydlo, A. (2010): Reifbildung und -wachstum auf gekühlten Rohroberflächen. Doktorarbeit. TU Darmstadt, Darmstadt.

Seime, D. (1997): Biogasreinigung bei tiefen Temperaturen. Doktorarbeit. Technische Universität Dresden, Dresden. Fakultät Maschinenbau.

Siefers, Andrea; Wang, Ning; Sindt, Andrew; Dunn, John; McElvogue, James; Evans, Eric; Ellis, Tim (2010): A Novel and Cost-Effective Hydrogen Sulfide Removal Technology Using Tire Derived Rubber Particles. In: *proc water environ fed* 2010 (12), S. 4597–4622. DOI: 10.2175/193864710798182682.

Sigot, Léa; Fontseré Obis, Marta; Benbelkacem, Hassen; Germain, Patrick; Ducom, Gaëlle (2016): Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H2S removal from biogas to fuel an SOFC. Influence of water. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (41), S. 18533–18541. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.100.

Simon, R. (2012): Untersuchungen zur Tieftemperaturreinigung von Biogas. Technische Universität Dresden, Dresden. Institut für Energietechnik.

Sisani, Elena; Cinti, Giovanni; Discepoli, Gabriele; Penchini, Daniele; Desideri, Umberto; Marmottini, Fabio (2014): Adsorptive removal of H2S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (36), S. 21753–21766. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.173.

Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S. (2014): Energy analysis of the cryogenic carbon dioxide capture process based on Stirling coolers. In: *Energy* 65, S. 580–589. DOI: 10.1016/j.energy.2013.10.087.

Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S.; Jiang, W. (2013): Analysis of carbon dioxide frost formation properties in cryogenic capture process. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 13, S. 26–33. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.12.011.

Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S.; Ogasawara, K. (2012): Design of a cryogenic carbon dioxide capture system based on Stirling coolers. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7, S. 107–114. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.01.004.

Stamatelatou, K.; Symeonides, N.; Giantsiou, N. (2014): Effect of zeolithe on the anaerobic digestion of pig manure. In: G. M. Gübitz und A. Gronauer (Hg.): BiogasSciece 2014. Conference proceedings. International Conference on Anaerobic Digestion. 26th-30th October 2014. Wien: University of Natural Resources and Life Sciences Vienna, S. 27–28.

D6646 – 03, 2015: Standard test method for determination of the accelerated hydrogen sulfide breakthrough capacity of granular and pelletized activated carbon.

Su, J. J.; Chang, Y. C.; Chen, Y. J.; Chang, K. C.; Lee, S. Y. (2013): Hydrogen sulfide removal from livestock biogas by a farm-scale bio-filter desulfurization system. In: *Water Science & Technology* 67 (6), S. 1288–1293.

Titov, V. (1976): Studie zu Ausfrierprozessen von Kohlendioxid aus Rauchgasen. In: холодильная техника 1976 (10), S. 22–27.

Tuinier, M. J.; Annaland, v. S.; Kramer, G. J.; Kuipers, J. A. M. (2010): Cryogenic carbon dioxide capture using dynamically operated packed beds. In: *Chemical Engineering Science* 65 (1), S. 114–119. DOI: 10.1016/j.ces.2009.01.055.

Ullmann, W. (1962): Beitrag zum Problem der Übersättigung binärer Gasgemische im Bereich tiefer Temperaturen. Dissertation.

Urban, Wolfgang; Girod, Kai; Lohmann, Heiko (2008): Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008. Hg. v. Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik. Oberhausen. Online verfügbar unter Technologien-und-Kosten-der-Biogasaugbereitung-und-Einspeisung-in-das-Erdgasnetz.-Ergebnisse-der-Markterhebung-2007-2008.pdf, zuletzt geprüft am 11.03.2014.

VDI (1991): VDI-Wärmeatlas 1991. 6. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag.

Vincent, L. (2015): Verflüssigung von Biogas. eine wissen- und wirtschaftsbasierte Machbarkeitsstudie. Abschlussarbeit. Hochschule Nordhausen, Nordhausen.

Wagner, T. (2015): Konstruktion einer Forschungsanlage zur Abscheidung von festem Kohlenstoffdioxid und flüssigen Methan aus Biogas. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.

Wiegleb, Gerhard (2016): Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Messgeräte, Sensoren, Anwendungen. Wiesbaden: Springer Vieweg.

Wilken, R. (2014): Plasmapolymer. E-Mail.

Xiao, Yonghou; Wang, Shudong; Wu, Diyong; Yuan, Quan (2008): Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. In: *Journal of Hazardous Materials* 153 (3), S. 1193–1200. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.081.

#### 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Blockschaltbild des Verfahrens im Projekt "LBM aus Biogas"
Abbildung 2: Schematisches Phasendiagramm für das System Kohlendioxid - Methan. Verändert nach (Donnelly 1954; Allamagny 2002; Davis 1962; Agrawal und Laverman 1975). A = kritischer Punkt CH <sub>4</sub> ; B = kritischer Punkt CO <sub>2</sub> ; C = Tripelpunkt CH <sub>4</sub> ; D = Tripelpunkt CO <sub>2</sub> . Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 3: Sublimationslinien im Feststoff-Dampf-Gebiet von CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -Gemisch in Vol%. Über die Dampfdruckkurve von CO <sub>2</sub> neu berechnet und verändert nach (Donnelly 1954; Allamagny 2002; Davis 1962; Agrawal und Laverman 1975; Nachtmann noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 4: 250-Liter Labor-Biogasanlage in Gesamtansicht (links) sowie Details von Fermenterdeckel (unten) und Schaltschrank (oben)
Abbildung 5: Versuchseinrichtung zur Gasreinigung (Ausschnitt) mit (von links nach rechts) Gaswaschflaschen, Wärmebad (mit Adsorptionskolonnen), Trommelgaszählern und Messgaskühler29
Abbildung 6: Grundfließbild Biogasaufbereitung. Drei Wärmeübertrager mit Betriebstemperaturen von jeweils 190 K, 120 K und 110 K sind in Reihe geschaltet. Das von links einströmende Edukt Biogas wird zu den rechts austretenden Produkten flüssiges CH <sub>4</sub> und festes CO <sub>2</sub> schrittweise aufbereitet. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 7: Aufteilung der benötigten thermischen Leistung für die Aufbereitung von Biogas mit einem Methangehalt von 57 Vol% durch schrittweises Abkühlen. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 8: Übersicht über das Gasmanagementsystem der Laboranlage (ohne Elektroleitungen für die Ansteuerung von Aktoren und Sensoren). Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 9: Grobentschwefelungsversuch mit dem Produkt "FerroSorp DG" bei direkter Zugabe in den Fermenter 2. Die angegebenen H <sub>2</sub> S-Konzentrationen sind jeweils Mittelwerte (mit Standardabweichung) der Tage 8 bis 14 nach Umstellung der Dosierung
Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der H <sub>2</sub> S-Konzentration im "Reingas" während der Gasreinigungsversuche nach ASTM-Norm (D6646 – 03) unter sauerstoff-freien Bedingungen. Dargestellt sind die vier Aktivkohle-Filter mit der höchsten Absorptionskapazität unter sauerstoff- freien Bedingungen. Die Ausgangskonzentrationen an H <sub>2</sub> S im Rohgas und die AK-Füllmengen waren nicht identisch
Abbildung 11: Regeneration von "Betasorb" Eisenpellets durch Luftkontakt. Bereits nach 30 Minuten zeigt ein Teil der Pellets wieder die ursprüngliche orangene Färbung
Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines aufgebrochenen, regenerierten Betasorb-Pellets. Bereiche für die Elementar-Analyse sind markiert (Spektrum 1, 2 usw.). An verschiedenen Stellen hat sich elementarer Schwefel angelagert (glatt erscheinende Gebilde, z.B. im Bereich Spektrum 1 und Spektrum 4)
Abbildung 13: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei t = 1,5 min. Eingesetzte Proben von links nach rechts: Edelstahl mit Hochdruckplasma ADP2, Edelstahl mit Safecoat 571, Kupfer mit Hochdruckplasma ADP2

und Kupfer mit Safecoat 571 beschichtet. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 14: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei t = 10 min. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 15: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei t = 20 min. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 16: REM-Aufnahme Keramikbeschichtung auf Edelstahl nach den Versuchen. Deutlich zu erkennen ist bei
Abbildung 17: Methankonzentration nach der kryogenen Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 18: Kohlendioxidkonzentration nach der kryogenen Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Quelle: Dissertation Nachtmann, K. (noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 19: Methangehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit synthetischem Biogas (55 % $CH_4$ und 45 % $CO_2$ ) (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 20: Kohlendioxidgehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit synthetischem Biogas (55 % CH <sub>4</sub> und 45 % CO <sub>2</sub> ) (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 21: Methangehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit Biogas (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)
Abbildung 23: Kohlendioxidgehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit Biogas (Nachtmann noch nicht veröffentlicht)

#### **10 Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Überblick über in aktuellen wissenschaftlichen Veröffentlichungen verwendete         Analysemethoden zur Detektion von geringen Schwefelwessersteff Konzentrationen         14
Analysemethoden zur Detektion von geringen Schweielwasserston-Konzentrationen
Tabelle 2: Soll-/Ist Vergleich Projekt in € (Stand: Ende April 2017)
Tabelle 3: Substratkombinationen f
Tabelle 4: Eingesetzte Materialien zur Feinentschwefelung in Adsorptionskolonnen       32
Tabelle 5: Ausgewählte Eigenschaften verschiedener Werkstoffe im Vergleich
Tabelle 6: Verwendete Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung.
Tabelle 7: Übersicht über die Materialkombinationen der analysierten Proben
Tabelle 8: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem 41
Tabelle 9: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem 41
Tabelle 10: Übersicht Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstroms bei gleichbleibender Gaszusammensetzung 41
Tabelle 11: Übersicht Versuchsreihe für den Vergleich von Bio- und Synthesegas
Tabelle 12: Übersicht Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder 42
Tabelle 13: Adsorptionskapazitäten der Aktivkohleprodukte nach ASTM-Norm (D6646 – 03) unter . 49
Tabelle 14: Adsorptionskapazitäten der Eisenprodukte nach ASTM-Norm (D6646 – 03) unter 51
Tabelle 15: Adsorptionskapazitäten der Aktivkohleprodukte nach ASTM-Norm (D6646 – 03) mit Luft- Zudosierung
Tabelle 16: Zusätzliche verwendete Messgeräte an der Laboranlage
Tabelle 17: Preise für Aktivkohlen und Eisenpräparate 64
Tabelle 18: H₂S Abtrennungskosten mit Aktivkohle, ohne Sauerstoffzugabe (€/kg H₂S)65
Tabelle 19: H₂S Abtrennungskosten mit Eisenpräparat, ohne Sauerstoffzugabe (€/kg H₂S)65
Tabelle 20: H₂S Abtrennungskosten mit Aktivkohle und Sauerstoffzugabe (€/kg H₂S)66
Tabelle 21: Gesamtkosten der Rohbiogasaufbereitung (€cent/m <sup>3</sup> )67

#### **11 Anlagen**

#### 11.1 Veröffentlichungen und Vorträge im Rahmen des Forschungsprojekts

#### Begutachtete Publikationen (Peer-reviewed journals):

 Nachtmann, K., Hofmann, J., Paetzold, J., Baum, S., Marin-Perez, C., Falk, O. (2015). Dry Ice and Liquefied Biomethane — Two Products from Biogas for an Energetic and Economical Upgrading of Biogasplants. *Modern Agricultural Science and Technology* 1 (1):1-7.

#### Beiträge in Tagungsbänden (Conference proceedings):

- Nachtmann, K., Baum, S., Heimberger, F., Hofmann, J., Fuchsz, M., Falk, O. (2016). Cryogenic biogas upgrading: a low-emission approach to liquid biomethane (LBM) production. 2016 Beijing International Environmental Technology Conference, 21. – 24.11.2016, Beijing, China.
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Fuchsz, M., Falk, O. (2016). Umwandlung von Biogas zu flüssigem Biomethan einem tiefkalten, flüssigen Energieträger auf Basis erneuerbarer Energien.
  15. Forum Econogy 2016, 22.09.2016, Linz, Austria.
- Hofmann, J., Nachtmann, K., Falk, O., Baum, S., Fuchsz, M. (2016). Pressureless Cryogenic Conversion of Biogas into Liquefied Biomethane and Solid Carbon Dioxide. In: EU BC&E Conference Proceedings 2016:1067 - 1073. DOI: 10.5071/24thEUBCE2016-3CO.4.5, Amsterdam, Netherlands.
- Baum, S., Nachtmann, K., Hofmann, J., Paetzold, J., Falk, O., Fuchsz, M. (2015). Pressureless and cryogenic conversion of biogas into liquefied biomethane and solid carbon dioxide. In: IBBK, Conference proceedings Progress in Biomethane Mobility, ISBN 978-3-940706-08-9, Schwäbisch Hall, Germany.
- Nachtmann, K., (2015) Development of a laboratory plant to produce liquefied biomethane and dry ice from biogas, In: TU München, 1<sup>st</sup> HEZagrar PhD Symposium, DOI: 10.14459/2015md1252229, Weihenstephan, Germany.
- Nachtmann, K., Hofmann, J., Baum, S., Falk, O., (2015). Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen durch Umwandlung von Biogas zu flüssigem Biomethan zur Langzeitspeicherung von Energie, In: TU Wien Tagungsband 9. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, Vienna, Austria.
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Falk, O., Bernhardt, H. (2014). Liquefied biomethane derived from biogas for long-term energy storage. In: Universität für Bodenkultur, Wien, Conference proceedings Biogas Science 2014, ISBN 978-3-900932-21-3, Vienna, Austria.

#### Vorträge (Scientific lectures): Vortragende fett gedruckt

- **Baum, S.**, Nachtmann, K., Fuchsz, M., Hofmann, J., Falk, O. (2017). Novel small scale cryogenic biogas upgrading process for producing dry ice and liquefied biomethane. Progress in Biogas IV, 08. 11.03.2017, Hohenheim, Germany.
- Nachtmann, K., Baum, S., Heimberger, F., Hofmann, J., Fuchsz, M., Falk, O. (2016). Cryogenic biogas upgrading: a low-emission approach to liquid biomethane (LBM) production. 2016 Beijing International Environmental Technology Conference, 21. – 24.11.2016, Beijing, China.

- **Hofmann J. (2016).** Drucklose Tieftemperaturaufbereitung von Biogas in flüssiges Biomethan, Vortrag bei FIGAWA-Arbeitsgruppensitzung LNG, 29.09.2016, Köln, Germany
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Fuchsz, M., Falk, O. (2016). Umwandlung von Biogas zu flüssigem Biomethan einem tiefkalten, flüssigen Energieträger auf Basis erneuerbarer Energien. 15. Forum Econogy 2016, 22.09.2016, Linz, Austria.
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Fuchsz, M., Falk, O. (2016). Alternative Wertschöpfung von Biogasanlagen durch Tieftemperaturumwandlung von Biogas in flüssiges Biomethan und Trockeneis. Statusseminar Biogas 2020+, 13.-14.09.2016, Würzburg, Germany.
- **Fuchsz, M.,** Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Falk, O. (2016). Novel laboratory scale pressureless cryogenic conversion of biogas into liquefied biomethane and solid carbon dioxide. Biogas science 2016, 21.-24.08.2016, Szeged, Hungary.
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Fuchsz, M., Falk, O. (2016). Cryogenic conversion of biogas into liquefied biomethane and solid carbon dioxide. CIGR-AgEng, 26.-29.06.2016, Aarhus, Denmark.
- **Hofmann, J.**, Fuchsz, M., Nachtmann, K., Baum, S., Falk, O. (2016). Biomass-to-methane: innovative processes for resource efficiency and energy storage. EUBCE 2016, 24th European Biomass Conference & Exhibition, 06.-09.06.2016, Amsterdam, Netherlands.
- Baum, S., Nachtmann, K., Fuchsz, M., Hofmann, J., Falk, O. (2016). Drucklose, kryogene Konversion von Biogas in flüssiges Biomethan und Trockeneis (festes Kohlendioxid). FEE/BRM-Treffen "Mikrobielle und andere innovative Power-to-X-Technologien für Motoren und Brennstoffzellen", 07.03.2016, Allendorf, Germany.
- **Baum, S., Nachtmann, K.**, Hofmann, J., Paetzold, J., Falk, O., Fuchsz, M. (2015). Pressureless and cryogenic conversion of biogas into liquefied biomethane and solid carbon dioxide. Conference "Progress in Biomethane Mobility", 27.10.2015, Schwäbisch Hall, Germany.
- **Hofmann, J.**, Nachtmann K. (2015). LBM aus Biogas FuE-Projekt zur Erprobung der Gewinnung von Trockeneis und flüssigem Biomethan mittels eines Tieftemperaturdesublimationsverfahrens, Cluster-Forum des Umweltcluster Bayern, "Energie aus Biomasse", 21.10.2015, Rehau, Germany
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Paetzold, J., Falk, O., Marin-Perez, C. (2015). Liquefied biomethane derived from biogas for long-term energy storage. 9th International Renewable Energy Storage Conference (IRES), 11.-13.02.2015, Düsseldorf, Germany.
- Nachtmann, K., Hofmann, J., Baum, S., Marin-Perez, C., Falk, O., (2015). Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen durch Umwandlung von Biogas zu flüssigem Biomethan zur Langzeitspeicherung von Energie, 9. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, 09.-11.02.2015, Vienna, Austria.
- Nachtmann, K., Baum, S., Hofmann, J., Falk, O., Bernhardt, H. (2014). Liquefied biomethane derived from biogas for long-term energy storage. BiogasScience 2014, 26.-30.10.2014, Vienna, Austria.

#### andere Publikationen:

- Weid, J. (2016). Eiskalte Biogas-Aufbereitung, *energie aus pflanzen*, Fachmagazin für Biogas, Holzenergie und NawaRo 1/2016(20):27.
- Hofmann, J., Nachtmann, K., Pettinger, K., (2014). Kläranlagen als Energiespeicher. *wasserwirtschaft wassertechnik*, Das Praxismagazin für das Trink- und Abwassermanagement, Modernisierungsreport 2013/2014:36-40

#### **11.2 Liste der Projekt- und Abschlussarbeiten**

#### 1. Projektarbeiten

 Konstruktionsarbeit Wärmeübertrager, Nachtmann, K.; Merthan, M.; Birkeneder, F.; Krapf, M.; Schwinghammer, D.; Plettl, F.; Brunner, M.; Hütter, D.; Kronfeldner, S.; Kretschmann, G.; Maier, M.; Loidl, S.; Schafft, C.; Fährrolfes, M.; Seehofer, D.; Schallenburger, A.; Fischer, J.

Im Rahmen der Doktorarbeit von Herrn M.Eng. Korbinian Nachtmann entstand das Thema dieser Konstruktionsarbeit, welche sich mit dem Thema "Konstruktion eines Wärmeübertragers zum Ausfrieren von Kohlendioxid" beschäftigt.

In dieser Doktorarbeit geht es um die Herstellung von flüssigen Biomethan und Trockeneis, dass später die Rentabilität von Biogas Anlagen verbessern soll. Das Augenmerk liegt darauf, den Methananteil zu LBM (engl. liquefied Bio Methan) aufzubereiten. Die angedachten Vorteile wären dezentrale Nutzbarmachung von Biogasquellen als Energiespeicher, erneuerbaren Kraftstoff mit einem hohen Energiegehalt und die Biogasverwertung als Alternative zur Verstromung vor Ort. Als Beispiel wäre eine Tankstelle, mit einer beigestellten Biogasanlage zu nennen. Diese könnte sich durch die Biomasse selbst versorgen.

Im Biogas befinden sich jeweils zu 25 % bis 50 % Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)und 40 % bis 75 % Methan (CH<sub>4</sub>) und noch diverse Reststoffe (max 10 %). Um flüssiges Biomethan herzustellen, müssen Kohlendioxid und Methan getrennt werden. Dies soll durch ausfrieren von Kohlendioxid geschehen. Das abgeschiedene Trockeneis kann dann gesondert verkauft oder bei Großanlagen, teilweise zur Vorkühlung verwendet werden. Um die dem Verfahren zugrunde liegende Idee zu erläutern, wird auf die Masterarbeit von Herrn Nachtmann mit dem Titel "Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch Tieftemperatur-Desublimationsverfahren" verwiesen.

Die Aufgabe der Konstruktionsarbeit ist es, ein Wärmetauscherkonzept auszuarbeiten, welches es möglich macht  $CO_2$  auszufrieren ( desublimiert ) und  $CH_4$  abscheidet.

# 1.2. Umrüstung von Nutzfahrzeugen zum Betrieb mit LNG (Liquefied Natural Gas)/ CNG (Compressed Natural Gas) am Beispiel von Müllsammelfahrzeugen. Forstmaier, F.; Dichtl, F.; Hamon, P.; Huber, M.; Mayr, A.; Kempter, A.; Rauscher, F.; Riedl, C.; Elflein, T.; Haug, M.; Spendlinger, M

Die Hochschulen Landshut und Weihenstephan erforschen und entwickeln derzeit ein neuartiges Verfahren zur Biogasaufbereitung. Mit diesem Verfahren wird die Umwandlung von Biogas zu flüssigem Biomethan (LBM) und festem Kohlenstoffdioxid ermöglicht.

Dieses Potenzial des Biomethankraftstoffes kann nur genutzt werden, wenn die Umrüstung von Fahrzeugen und die Beschaffung der zugehörigen Infrastruktur unter ökonomischen Gesichtspunkten sinnvoll ist. Um die Rentabilität des Gesamtsystems "Gasantrieb" für industrielle Nutzfahrzeuganwendungen genauer zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit Heinz Entsorgung in Moosburg ein exemplarisches Projekt definiert. Ziel dieser Projektarbeit ist es, am Beispiel von einem Müllsammelfahrzeug ein mögliches Konzept zur Umrüstung für den Betrieb mit Erdgas, z.B. LNG (Liquefied Natural Gas bzw. verflüssigtes Erdgas) oder CNG (Compressed *Natural Gas bzw.* komprimiertes Erdgas) auszuarbeiten. Das Projekt soll neben den technischen Ausarbeitungen auch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung samt Kostenabschätzung umfassen. Auch die notwendigen Sicherheits- und Zulassungsaspekte müssen beleuchtet werden.

Weiterhin ist darzulegen, inwieweit sich die Umrüstung auf die Nutzbarkeit des Fahrzeugs auswirkt. Speziell gilt es festzustellen, wie sich durch die Umrüstung beispielsweise die Betankungszeit oder das Fahrzeuggewicht und damit die maximal zulässige Beladung verändert. Von Bedeutung ist auch, inwiefern die Gewährleistung vom Fahrzeughersteller in Bezug auf ein umgerüstetes LNG-Fahrzeug übernommen wird.

Für die Quantifizierung der Gas-Antriebskonzepte, werden im Folgenden unterschiedliche Motorund Kraftstoff-Lagerungskonzepte vorgestellt und relevante Parameter aufgezeigt. Bei den betrachteten Antriebskonzepten handelt es sich um die Dual-Fuel, High Pressure Direct Injection (HPDI)- und die konventionelle CNG-Technik, sowie um die tankseitige Kombination von CNG und LNG.

#### 1.3. Inbetriebnahme einer Laboranlage zur Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas. Nachtmann, K.; Voigt, M.; Thral, D.; Rüster, Y.; Ober, S.; Kirchmayr, C.; Heimberger, F.; Musadki, M.; Saari, A.; Guzali, B. M.; Halimi, F.; Baches, M.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Inbetriebnahme eines Laborreaktors zur Herstellung von flüssigem Biomethan an der Hochschule für angewandte Wissenschaften in Landshut. Dabei soll ein variables Kohlendioxid-/ Methan-Gemisch durch stufenweise Abkühlung der Gase voneinander getrennt werden. In einem Temperaturbereich von –88 °C bis –128 °C gefriert das gasförmige CO2 zu Trockeneis. Das reine Methan kann in einem zweiten Prozessschritt durch weiteres Abkühlen auf - 164 °C verflüssigt werden.

Die Projektarbeit baut auf den Erkenntnissen einer Konstruktionsarbeit unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Jan Köll (Schallenburger et al. 2014) sowie auf der Bachelorarbeit von Michael Blattenberger (Blattenberger 2014a) aus dem Sommersemester 2014 auf.

#### 2. Abschlussarbeiten

### **2.1.** Entwicklung eines Prototyps für den Austrag von Trockeneis aus einer Biogasverflüssigungseinheit. Ringard, P.

Ziel der Arbeit ist es ein Austragsystem für eine Laboranlage zur Erforschung des Verfahrens der Tieftemperatur-Desublimation (TTD), konstruktiv auszuarbeiten, um das CO<sub>2</sub> aus diesem Prozess auszuschleusen. Außerdem sollen hierzu Konstruktionszeichnungen und Stücklisten angefertigt werden. Besonderer Wert ist dabei auf die Isolierung, Dichtheit und Einbindung in ein Gesamtsystem zu legen.

### **2.2.** Erstellen eines Sicherheitskonzeptes für eine Laboranlage zur Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Blattenberger, M.

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojektes "Herstellung von flüssigem Biomethan" soll ein variables Kohlendioxid/Methan-Gemisch durch schrittweise Abkühlung der Gase getrennt werden. Dazu wird in einem Temperaturbereich von -88° bis -122°C das gasförmige  $CO_2$  zu Trockeneis ausgefroren. Das reine Methan kann dann in einem weiteren Prozessschritt durch weiteres Abkühlen auf -164°C verflüssigt werden.

Ziel der Arbeit ist es ein Sicherheitskonzept zu entwickeln, um das sichere und unfallfreie Arbeiten mit Methan in flüssigen und gasförmigen Zustand gewährleisten zu können.

Zuerst sollen bestehende Sicherheitsstandards bei der Verflüssigung von Methan und geltende Richtlinien sowie Normen aufgezeigt werden. Aus diesen ist das Sicherheitskonzept für die geplante Laboranlage zu entwickeln und umzusetzen. Des Weiteren sind Notfallpläne, Gefahrstoffdatenblätter und Gefährdungsanalysen zu erstellen.

So soll im Falle der unkontrollierten Freigabe von Energie oder schädlicher Substanzen richtig gehandelt werden. Schäden an Personen, Sachgegenständen oder der Umwelt können so vermieden werden.

#### 2.3. Marktanalyse für die Verwertung von Kohlenstoffdioxid in fester Form. Jäger, A.

Als Nebenprodukt wird traditionell alles bezeichnet, das bei der Herstellung eines Ziel- bzw. Hauptproduktes nebenbei und manchmal auch unerwünscht anfällt. Diese Marktanalyse beschäftigt sich mit dem Nebenprodukt Trockeneis, welches bei einer neuartigen Biogasaufbereitung anfällt.

Der Erfolg des Projektes "Herstellung von flüssigem Biomethan" ist abhängig von den zusätzlichen Vermarktungsmöglichkeiten von Trockeneis. Die Vermarktung soll einen wirtschaftlichen Betrieb außerhalb des deutschen Erneuerbaren-Energien-Gesetzes (EEG) sicherstellen.

In diesem Zusammenhang ist der sich stetig entwickelnde Absatzmarkt von Kohlendioxid genauer zu untersuchen. Im Rahmen dieser Abschlussarbeit gilt es eine Reihe von Punkten zu bearbeiten.

Angefangen bei den grundlegenden Eigenschaften von Kohlendioxid, müssen auch die verschiedenen Einsatzbereiche und Anforderungen an die benötigte Produktqualität identifiziert werden. Anschließend sind die verschiedenen Herstellungsverfahren mit seinen Vor- und Nachteilen aufzuzeigen. In weiteren Kapiteln ermittelt man den vorhandenen Kohlendioxidmarkt und stellt die jeweiligen Verteilungs- und Vermarktungswege dar. Darüber hinaus soll die Erlössituation vom Kohlendioxid offen gelegt werden. In der Schlussbetrachtung gilt es Prognosen über die zukünftige Marktentwicklung und Empfehlungen abzuleiten. Zwischen den Punkten werden auch Themen berücksichtigt, die auf den ersten Blick nicht mit dem Kohlendioxidmarkt in Verbindung stehen. Diese stellen einen zusätzlichen Beitrag für den Erfolg des Projektes.

Das Forschungs- und Entwicklungsprojekt der Hochschulen Landshut und Weihenstephan wird vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie gefördert. Dabei soll mithilfe des Tieftemperatur-Desublimationsverfahren ein variables Methan/Kohlendioxid-Gemisch durch schrittweise Abkühlung der Gase getrennt werden.

### 2.4. Entwicklung und Umsetzung eines LabVIEW-basierten Messprogramms zum Erfassen von Gasqualitäten und –mengen. Kammermeier, M.

Das Ziel der Abschlussarbeit ist es, ein computerbasiertes Mess- und Bediensystem zu schaffen, welches zur Steuerung der Apparatur zur Aufbereitung von Biogas dient. Die dafür benötigten Eingabe- und Ausgabegeräte (Temperatursensoren, Multimeter, Drucksensoren, einstellbare Ventile...) sollen durch die Anfrage bei den spezifischen Herstellern ausgewählt und verifiziert werden. Nach dem Erlangen dieser Informationen findet die Auswahl der geeigneten Sensoren bzw. Aktoren statt. Dieses System ist in LabVIEW zu programmieren. Das Programm steht für Studenten der Hochschule Landshut kostenlos zur Verfügung. Ferner lassen sich damit mehrere verschiedene Ein- und Ausgangsgeräte steuern, ohne die spezifische Software dieser Geräte installieren zu müssen. Mit diesem Kontrollsystem soll es möglich sein, sämtliche an den Prototypen eingesetzten Sensoren auszulesen und zu visualisieren. Außerdem muss das Programm die verschiedenen Eingangsdaten verarbeiten und entsprechende Signale an das Ausgabegerät liefern können. Somit soll nach der Fertigstellung des LabVIEW-Programms das System in der Lage sein, den Prototypen selbstständig über längere Zeiträume zu regulieren. Dabei ist die Steuerung des Temperaturregelkreises ein sehr wichtiger Faktor, der zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus dem Gasgemisch benötigt wird. Es muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur nur geringen Schwankungen unterliegt und somit ein ziemlich konstanter Wert von -140 °C erreicht wird. Es ist zweckmäßig, das komplette System in kleinere Teilsysteme aufzuteilen und diese Teilsysteme zu programmieren und zu testen. Anschließend können diese Teilprogramme zu einem Gesamtprogramm zusammengefasst werden. Dieses Vorgehen erhöht auch die Übersichtlichkeit des Programmes für spätere Benutzer. Eine weitere Anforderung für das zu erstellende Kontrollsystem besteht darin, dass die Daten, also sowohl die Eingänge als auch die eingestellten Ausgänge, in bestimmten Zeitintervallen (meist in Sekundenabständen) in Excel aufgezeichnet werden können. Diese Daten sollen es ermöglichen, das Verhalten von Kohlenstoffdioxid beim Vorgang des Ausfrierens nachvollziehen zu können. Das Bediensystem hat sich durch die einfache Bedienbarkeit für den Endnutzer auszuzeichnen. Daraus folgt, dass sämtliche Bedienelemente, auch die Kamera, durch ausschließlich ein LabVIEW-Programm ansteuerbar sind. Im besten Fall soll ein Bildschirm sämtliche Daten in einer geeigneten Form darstellen. So kann es sinnvoll sein, die Daten der Temperatursensoren aus dem Regelkreis in einem echtzeitfähigen Diagramm darzustellen. Dadurch ist durch einen Blick die Schwankung der Temperatur während eines bestimmten Zeitintervalls erkennbar. Die komplette Software wird nach der Fertigstellung einem umfassenden Funktionstest unterzogen.

### 2.5. Thermodynamische Untersuchen eines variablen CO2/CH4 Gemisches bei tiefen Temperaturen. Krüpper, D.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Thermodynamischen Untersuchung eines variablen  $CO_2/CH_4$  Gemisches bei tiefen Temperaturen. Im Zusammenhang der Biogasaufbereitung wird das Ausfrieren von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) aus einem Biogasgemisch genauer untersucht. Da bei bisherigen Versuchen ein Zufrieren des Wärmetauschers beobachtet wurde, beschäftigt sich diese Arbeit mit Faktoren, die ein Zufrieren verlangsamen oder gar verhindern können. Mittels dieser Kriterien werden Materialien untersucht, die eine Ablagerung von ausgefrorenem  $CO_2$  im Inneren des Wärmetauschers unterbinden. Diese Werkstoffe werden verglichen, ihre bisherigen Einsatzbereiche analysiert und ihre Eigenschaften mit den für eine Tieftemperatur-Abtrennung wichtigen Kennzahlen gegenübergestellt. So sollen Materialien gefunden werden, mit denen es möglich ist,  $CO_2$  dauerhaft in fester Form abzutrennen.

Als Ergänzung wird die Wichtigkeit von Erdgas bzw. Biomethan im Zeitalter der Energiewende erläutert, die Schritte der Biogasaufbereitung erklärt und bereits existierende Biogasaufbereitungsverfahren aufgezeigt.

Bei dem Einsatz von immer mehr regenerativen Energien zur Erzeugung von Strom und Wärme bedarf es einem sauberen, konventionellen Energieträger, um die fluktuierende Energieproduktion Erneuerbarer Energien auszugleichen. Weiter werden Möglichkeiten gezeigt, große, im Sommer durch Photovoltaik erzeugte Energiemengen zu speichern, um sie im Winter abzurufen.

### 2.6. Analyse technischer und wirtschaftlicher Rahmenbedingungen für die Markteinführung von flüssigem Biomethan. Otho, M.

Ziel dieser Arbeit ist es, die technischen und wirtschaftlichen Randbedingungen für die Produktion und die Marktsituation von LBM (Liquid Biomethane) in Deutschland und Europa zu untersuchen. Dazu wird die aktuelle Situation der LNG Infrastruktur in Europa und China dargestellt. Ausgehend von den Aktivitäten in China, Japan, Katar und Norwegen entwickelt sich eine LNG Infrastruktur. Im Gegensatz dazu, gibt es in Deutschland noch keine LNG Infrastruktur. Die Entwicklung und der Ausbau in Deutschland und Europa ist bis 2020 geplant. Das erleichtert den Vertrieb von LBM, da Infrastrukturen schon existieren und die Treibstoffe LNG/LBM mischbar sind. Das Interesse seitens der Versorger an einer LNG Infrastruktur, zeigen die Umsetzungspläne zur Betankung von Schiffen. Die Häfen Brunsbüttel, Hamburg, Lübeck und Rostock besitzen Zielsetzungen zum Ausbau der LNGVersorgung. Deutschland könnte über LNG-Import Terminals in Holland und Belgien, oder über Small Scale LNG, versorgt werden. Die Technologie zur Versorgung und die umfassende Erfahrung im Umgang mit LNG sind an China sichtbar.

Die Begrifflichkeit von LBM ist gesetzlich zu definieren und von anderen Gasen zu differenzieren. Ein Vergleich der Gasqualitäten und Gaszusammensetzungen grenzt flüssiges Biomethan ab. Anforderungen an die Sicherheit in der Produktion und Transport sind darzustellen. Weitere Merkmale zur Handhabung im Umgang mit flüssigem Biomethan zur Verwendung als regenerativer Rohstoff werden aufgezeigt.

Eine gezielte Analyse soll zeigen, unter welchen Randbedingungen die Produktion von LBM wirtschaftlich ist. Ein Excel-Tool, das einzelne Parameter berücksichtigt und in die Investitionsrechnung einfließen lässt, wird erstellt. Förderprogramme oder steuerliche Erleichterungen für LBM als regenerativer Kraftstoff, Rohstoff oder Speicher, stellen weitere Anwendungsgebiete dar. Spezifische Vorschriften an die Qualität und Reinheit von LNG/LBM werden im Rahmen der Kraftstoffverordnung aufgezeigt. Der Rohstoff Biomethan ist für viele Industriezweige wie die Chemieindustrie oder Agrar-Industrie, von großer Bedeutung. Methan, der Hauptbestandteil von LBM, ist Grundlage für Lösemittel oder Stickstoffdünger. Der ansteigende Verbrauch von Methan (CH<sub>4</sub>) zeigt die Vielfältigkeit unter den verschiedensten Anforderungen. Ein Netzdiagramm stellt die Stärken und Schwächen von flüssigem Biomethan dar und bewertet diese.

#### 2.7. Vergleich von Kältemaschinen zur Tieftemperaturerzeugung. Hreczuch, J.

Die fossilen Rohstoffe werden immer knapper! Die Energiewende drängt schon jetzt nach neuen Lösungen zum Umstieg auf erneuerbare Energien. Durch die steigende Nachfrage und die immer knapper werdenden Reserven wird das Erdöl immer teurer und für den Verbraucher immer unattraktiver. Der erneuerbare Energieträger flüssiges Biomethan (LBM) ist mit seinen positiven Eigenschaften eine Lösung, um eine nachhaltige und umweltfreundliche Zukunft sowohl im Landstreckenverkehr als auch am Deutschen Energiemarkt zu ermöglichen.

Gleichzeitig sucht die konventionelle Biogasbranche für Anlagengrößen unterhalb von 250 Nm<sup>3</sup>Biogas/h nach einer Möglichkeit, die bestehenden Probleme zu lösen. Leistungsverluste, überschüssiger Strom und keine Anbindung ans Erdgasnetz machen die konventionellen Methoden überschüssig und zu keinem lukrativen Geschäft. Deswegen drängt auch auf dem Biogasmarkt die Zeit nach einer Alternative, die zu der Steigerung der Wirtschaftlichkeit und Effizienz beitragen soll.

In einem gemeinsamen Projekt der Hochschule Landshut und Weihenstephan wird das Ziel verfolgt, Biogas in LBM umzuwandeln. Durch eine individuell angepasste Gasreinigung und eine kryogene Verflüssigungseinheit wird das Rohgas zu flüssigem Biomethan und Trockeneis aus Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Diese zwei Rohstoffe sollen danach energetisch und stofflich verwertet werden, damit ein Anreiz geschaffen wird, kryogene Anlagen im Biogasmarkt zu etablieren. Durch das Erstellen einer Laboranlage und einer Pilotanlage soll die Verfahrenskombination verwirklicht, weiterentwickelt und verbessert werden, um daraus ein marktreifes Produkt zu entwickeln.

Diese Bachelorarbeit vergleicht für die Labor- und Pilotanlage die marktetablierten Kälteanlagen zur Kältebereitstellung. Für das bessere Verständnis und für die Erleichterung der Auswahl werden die gängigen Kältebereitstellungsverfahren aufgezeigt und erklärt. Damit wird ein Überblick über die verfügbaren Möglichkeiten geschaffen und die Entscheidung bei der Auswahl der Anlagen erleichtert.

#### 2.8. Vorkühlung von Biogas zur Gewinnung von flüssigem Biomethan und Trockeneis im Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Aigner, J.

Die Tieftemperatur-Desublimation zur Gewinnung von flüssigem Biomethan und Trockeneis (festes Kohlenstoffdioxid) aus Biogas unterscheidet sich von Tieftemperatur-Trennverfahren im industriellen Maßstab dadurch, dass der Prozess bei Umgebungsdruck abläuft. Als Einsatzgebiet sind kleine Biogasanlagen ohne Anbindung zum Erdgasnetz im Fokus, da Trennverfahren, die mit Überdruck arbeiten, erst bei Normvolumenströmen ab 250 m<sup>3</sup>/h wirtschaftlich sind

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojekts "Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas zur Langzeitspeicherung von Energie" der Hochschule Landshut und der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf unter Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Josef Hofmann und Prof. Dr. Oliver Falk wird eine Laboranlage zur Erforschung der Tieftemperatur-Desublimation von Kohlenstoffdioxid entwickelt. Mit der Anlage sollen Erkenntnisse zum Ausfrier-Prozess des Kohlenstoffdioxids gewonnen werden, welche in die Entwicklung modularer Verflüssigungseinheiten einfließen sollen.

Ziel der Arbeit ist die Konstruktion eines Wärmetauschers zur Kühlung von Biogas vor der Tieftemperatur-Desublimation in der Laboranlage. Diese Vorkühlung soll eine stabile Eintrittstemperatur am nachgelagerten Wärmeübertrager gewährleisten, die Reinheit der Produkte verbessern und ein Zufrieren der Leitungen verhindern.

Als Erstes wird auf die Laboranlage eingegangen, welche im Rahmen einer Konstruktionsarbeit im Sommersemester 2014 von Studenten der HAW Landshut entwickelt wurde. Anschließend wird die Zusammensetzung des verwendeten Biogases behandelt. Die Gaskomponenten sollen nach ihrem Verhalten als Störstoff beurteilt werden, also inwiefern der Betrieb der Anlage und die Qualität der Produkte (Trockeneis und flüssiges Biomethan) durch die Gaskomponenten beeinträchtigt werden. Im darauffolgenden Kapitel gilt es, die Wirkung der Vorkühlung auf die Störstoffe aufzuzeigen. Dazu werden ihre Dampfdruckdiagramme herangezogen. Im zentralen Kapitel soll die konstruktive Ausführung unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse dokumentiert werden. Abschließend wird auf das vom Autor dieser Arbeit modifizierte Berechnungsprogramm, welches der Auslegung des Wärmeübertragers zur Vorkühlung dient, erläutert.

#### 2.9. Entwicklung einer Verflüssigungsanlage im Labormaßstab. Fischer, J.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung einer bestehenden Laboranlage um eine Gesamteinheit zum Verflüssigen, Ausschleusen und Transportieren von Biomethan. Das einstörmende Biogas wird in zwei vorgeschalteten Wärmetauschern gereinigt. Im ersten Schritt lassen sich alle Gasbestandteile mit einem Siedepunkt über -78,5 °C abscheiden. Dadurch friert im zweiten Wärmetauscher durch weitere Abkühlung auf -128 °C reines Kohlendioxid aus. In der dritten Einheit soll nun das gereinigte Methan verflüssigt werden. Die Versuchsreihen sollen etwa über zehn Stunden laufen. Bei einem maximalen Volumenstrom von einem halben Liter Methan pro Minute, bezogen auf Normbedingungen, fällt etwa ein halber Liter flüssiges Methan nach zehn Stunden Betrieb an. Am Ende einer Versuchsreihe muss eine Möglichkeit zum Ausschleusen des Flüssigmethans aus der Laboranlage bestehen.

### 2.10. Thermische Isolation einer kryogenen Aufbereitungsanlage für Biogas. Untersuchung zur Reduzierung von Wärmeverlusten im Tieftemperaturbereich. Jaufmann, M.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch intensive Untersuchungen die am besten geeignete thermische Isolation für eine Aufbereitungsanlage für Biogas zu finden. Die Anlage, welche von der Hochschule Landshut entwickelt und gebaut wird, arbeitet nach dem Tieftemperatur-Desublimationsverfahren, das die "Herstellung von flüssigem Biomethan [...] aus Biogas bei tiefen Temperaturen" (Nachtmann, 2012) bei ca. -164 °C gewährleistet. Bei einer Raumtemperatur von 26 °C liegt die Temperaturdifferenz damit bei ca. 190 K, die bei der Wärmeübertragung einen großen Faktor darstellt. Da die übertragene Wärmeleistung die elektrische Leistung der Kältemaschine stark beansprucht, gilt es die Wärmeverluste mithilfe geeigneter Isolierungen zu verringern.

Im ersten Teil der Arbeit sind verschiedene Isolierungsmöglichkeiten für den Tieftemperaturbereich, auch Kryotechnik genannt, zu vergleichen und anhand eines morphologischen Kastens und definierten Anforderungen zu bewerten. Bei den Untersuchungen wird besonderes Augenmerk auf die Realisierung bei vorhandener Geometrie sowie auf die Kostenoptimierung gelegt.

Die Anlage beinhaltet drei Wärmetauscher, die die Temperatur des Gases sukzessiv auf das gewünschte Niveau absenken. Um ausgefrorenen Stoffe aus dem ersten Wärmetauscher untersuchen zu können, wird der Reaktor ca. einmal pro Monat geöffnet. Folglich gilt es eine thermische Isolation zu finden, die leicht (de-)montiert werden kann.

Darüber hinaus ist im zweiten Abschnitt die Verlustleistung unter Zuhilfenahme verschiedener Modelle für die favorisierte Isolierung aus dem ersten Teil zu berechnen und mit der Verlustleistung der Anlage ohne Isolierung zu vergleichen.

## 2.11. Entwicklung, Planung und Aufbau eines Gasmanagementsystems für eine Laboranlage zur kryogenen Aufbereitung von Biogas zu flüssigem Biomethan und festem Kohlendioxid. Rohrbach, R.

Im Rahmen des Klimaschutzes wird das Streben nach erneuerbaren Energieträgern immer wichtiger für die Gesellschaft. Da Erdgas nicht in unbegrenzten Mengen vorhanden ist, ist hier ein Augenmerk auf einen Ersatzenergieträger zu legen. Hierbei eignet sich besonders Biomethan, welches durch die Aufbereitung von Klär-, Deponie- oder Biogas gewonnen wird. Dieses Gas ist CO<sub>2</sub>-neutral, da bei dessen Verbrennung die gleiche Menge an CO<sub>2</sub> freigesetzt wird, welche bei der Herstellung der organischen Masse der Umgebung entzogen wurde.

Biomethan besteht aus etwa 25 – 50 % Kohlendioxid, 40 – 75 % Methan und aus diversen Reststoffen von maximal 10 %. Um flüssiges Biomethan mit annähernd gleichen Eigenschaften wie Erdgas herzustellen, muss das Kohlendioxid vom Methan getrennt werden. Durch eine Abkühlung von Biogas auf etwa -160 °C desublimiert das gasförmige  $CO_2$  und trennt sich als Feststoff vom Methan.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Gasmanagementsystem für eine Laboranlage zu entwickeln, welche sich mit dem eben erläuterten Thema beschäftigt. Die ersten Ideen zu diesem Prozess wurden in der Konstruktionsarbeit "Wärmeübertrager", welche an die Masterarbeit von M.Eng. Korbinian Nachtmann "Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsvefahren" anknüpft, erläutert.

In diesem Gasmanagementsystem soll eine Gasinfrastruktur entwickelt werden, welche den Anforderungen der Laboranlage gerecht wird. Weiterhin sind Gasspeichereinheiten zu dimensionieren, um eine Analyse der verschiedenen Gaskomponenten, sowie dessen Speicherung und Transport zu ermöglichen. Um die Sicherheitsaspekte im Labor zu berücksichtigen, ist ein Konzept zum sicheren Ausschleusen von brennbaren Gasen zu entwickelt.

#### 2.12. Aufbau und Inbetriebnahme eines Gasmisch- und Regelsystems: "Entwicklung eines Messund Steuerungssystems zur Größenparametrierung auf Basis von LabVIEW". Betz, W.

An der Hochschule für angewandte Wissenschaften in Landshut wurde mit dem Aufbau einer Anlage zur Gewinnung von Liquified Biomethan (LBM) aus Biogas begonnen. In der Anlage, welche aus der Gasmisch-, sowie Regeleinheit, dem Reaktor mit der Ausfriereinheit und der anschließenden Gaslagerung besteht, wird das zugeführte Gas schrittweise aufbereitet. Das Ziel, flüssiges Methan und Trockeneis am Ende des Prozesses zu erhalten, wird mittels Kryogen-Verfahren erreicht. Das heißt, man nutzt die Eigenschaft, dass sich die Bestandteile des Biogases etappenweise bei tiefen Temperaturen voneinander trennen lassen.

Ziel der Bachelorarbeit ist es, den Aufbau der Gasmisch- und Regeleinheit zu behandeln und statische Versuche zur Volumenbestimmung inklusive einer Fehlerbetrachtung durchzuführen. Als weiteren Schritt sollen Besonderheiten bei einem dynamischen Betrieb des Versuchsreaktors aufgezeigt werden. Im Zuge der Realisierung des Projekts ist es nötig, die Reaktorsteuerung auf eine zuverlässige, kompakte Mess- und Steuerungseinheit mit integrierter Stromversorgung umzurüsten. Zur Bedienung der Anlage soll ein PC-Programm erstellt werden.

Die Gasmisch- und Regeleinheit (Ventilkrake) ist für den Betrieb einer Anlage zur Gewinnung von flüssigem Methan aus Biogas näher zu bestimmen. Dieses System bildet die Basis für eine genaue Datenerfassung und Steuerung des Prozesses. Daher soll der Aufbau dargestellt und die Funktion, sowie Aufgaben der Ventilkrake beschrieben werden. Im Zuge dessen ist es notwendig, alle Sensoren und Aktoren, welche zur Generierung von Versuchsdaten eingesetzt werden sollen, hinsichtlich ihres richtigen Gebrauchs, der technischen Funktionsweise und der Möglichkeit verschiedene Parameter zu messen, darzustellen.

Neben den Bestandteilen und Aufgaben der Ventilkrake soll diese in Betrieb genommen werden. Dazu sollen statische Versuche zur Volumenbestimmung aller Teilbereiche durchgeführt werden. Dies ist notwendig, damit bekannt ist, welche Menge eines jeweiligen Gases dem nachfolgenden Prozess zugeführt wird. Nur so sind spätere Prozessauswertungen möglich. Da die Genauigkeit der ermittelten Volumina bei der Prozessauswertung eine bedeutende Rolle einnimmt, ist es nötig die Messabweichung mit einer Fehlerrechnung und deren -fortpflanzung zu bestimmen. Erst dann sind etwaige Abweichungen vom Input zum Output erklärbar.

Des Weiteren sollen Besonderheiten während eines kontinuierlichen Anlagenbetriebs simuliert werden. Hier ist zu prüfen, wie sich Umwelteinflüsse wie beispielsweise Umgebungstemperatur, - druck oder eine Änderung des Effektivdrucks auf die Menge des eingespeisten Gases auswirkt. Hierbei soll das gemessene Volumen bei Versuchsbedingungen mit dem tatsächlichen Volumen bei Normalbedingungen verglichen werden. Ebenso soll ein Funktionstest der Temperatursteuerung mit den Heizpatronen durchgeführt werden.

Ein weiterer Teil der Abschlussarbeit ist die Anlagensteuerung zu realisieren. Hierbei ist die Erstellung einer Software, welche mit LabVIEW programmiert werden soll zu thematisieren. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Implementierung des CompactRIO-Systems zu legen. Auf der Hardwareseite soll ein Schaltschrank erstellt werden, welcher alle Mess- und Regelstellen, sowie die Stromversorgung aller Aktoren und Sensoren, beinhaltet.

### 2.13. Konstruktion einer Forschungsanlage zur Abscheidung von festem Kohlenstoffdioxid und flüssigen Methan aus Biogas. Wagner, T.

Die Aufgabe der vorliegenden Bachelorarbeit ist es, auf Basis der Ausarbeitung "Konstruktionsarbeit Wärmeübertrager" vom Sommersemester 2014 der Hochschule Landshut eine Vakuumabkapselung der Forschungslage zu entwickeln und diese anschließend zu konstruieren. Zudem wurden ein Hebesystem und ein Grundgestell für die Forschungsanlage benötigt. Abschließend wird diese in dem Labor für Energie- und Umwelttechnik an der Hochschule Landshut aufgebaut und in Betrieb genommen.

#### 2.14. Konstruktion und Aufbau einer Anlage zum Reinigen und Verflüssigen von Biomethan. Schwinghammer, D.

Biogas ist zu wesentlichen Teilen ein Gemisch aus den Gasen Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>). Ziel der Biogasaufbereitung ist es als Endprodukt Methan bzw. Biomethan zu erhalten. Biomethan ist eine gute regenerative Alternative zu Erdgas und nach der Verflüssigung transportierbar sowie speicherbar.

Zur Verflüssigung von Erdgas bei Atmosphärendruck sind äußerst niedrige Temperaturen von -162 °C nötig. Um als Endprodukt flüssiges Methan zu erhalten wird das im Gas enthaltene  $CO_2$  durch das Tieftemperatur-Desublimations-Verfahren vom gasförmigen in den festen Aggregatszustand überführt. Um dies zu erreichen muss das Gas auf eine Temperatur von -80°C gekühlt werden, worauf hin das Kohlendioxid ausfriert und sich Trockeneis-Schnee bildet.

Durch diesen Vorgang wird das CO<sub>2</sub> ebenfalls technisch nutzbar und verwertbar.

Ziel der Arbeit ist es eine Anlage zu konstruieren, die es ermöglicht in mehreren Schritten den regenerativen Energieträger Biogas zu reinigen und zu verflüssigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich auf die Konstruktion des Wärmetauschers, der Vakuumbereitstellung, der Kühlung, der Prozesskontrolle und deren Einbindung in das Gesamtsystem eingegangen. Die Konstruktion baut auf den Ergebnissen aus einer Konstruktionsarbeit der HAW Landshut aus dem Jahr 2014 auf. In dieser wurden erste grundlegende Designentscheidungen getroffen, welche in dieser Arbeit ausgearbeitet, erweitert und verbessert wurden.

Besonderes Augenmerk bei der Konstruktion muss auf die Dichtigkeit, Tieftemperaturbeständigkeit sowie Vakuumtauglichkeit gelegt werden.

Auf die Vorkühlung und die Methan-Verflüssigung wird vorerst verzichtet, da zuerst die Bildung des Trockeneises in der Anlage untersucht wird. Die Konstruktion ist so gestaltet, dass die Anlage jederzeit um die Vorkühlung und die Methanverflüssigung erweitert werden kann.

#### 2.15. Kalkulation, Fertigung, Montage und Inbetriebnahme einer kryogenen Versuchseinrichtung zur Verflüssigung von Biomethan im Labormaßstab. Schnell, R.

In dem Forschungs- und Entwicklungsprojekt "Herstellung von flüssigem Biomethan" soll ein variables Kohlendioxid/Methan-Gemisch durch schrittweise Abkühlung der Gase getrennt werden. In einem Temperaturbereich von -88 °C bis -125 °C gefriert das gasförmige CO2 zu Trockeneisschnee. Das im Restgas enthaltene Methan wird in einem weiteren Prozessschritt durch Abkühlen auf -162 °C verflüssigt.

Dieser Gesamtprozess ist in mehrere Stufen unterteilt. Dabei wird im ersten Schritt das einströmende vorgereinigte Biogas (dies erfolgt in der von der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf individuell angepassten Gasreinigung) von möglichen nicht erwünschten Spuren-gasen, wie z.B. Ammoniak, befreit. Dieser Ablauf findet im so genannten Vorkühlungs-wärmeübertrager statt. Somit ist eine hohe Reinheit des Restgases gewährleistet. Um reines Methan erzeugen zu können, durchströmt das Gas den zweiten Wärmeübertrager, der Koh-lenstoffdioxid in Form von Trockeneisschnee aus dem Gas desublimiert. Erst nach dem Aus-frieren des CO2 gelangt das hochreine Methan in die Verflüssigungseinheit.

Im Rahmen dieser Abschlussarbeit wird die Verflüssigungseinheit hergestellt und alle ent-stehenden Kosten wie die Kosten für Normteile oder Halbzeuge sowie Fertigungskosten werden dokumentiert und aufgelistet. Dadurch ergibt sich ein direkter Vergleich zwischen "Kosten bei Fremdvergabe" und "Kosten durch Eigenfertigung".

Zur Optimierung des Fertigungsprozesses ist es erforderlich, bereits vorhandene Fertigungszeichnungen zu überprüfen, gegebenenfalls abzuändern und zu ergänzen. Die Auswahl so-wie die Beschaffung der Halbzeuge/Normteile bei geeigneten Herstellern ist Teil der Aufga-benstellung.

Die Planung/Durchführung der Fertigungsprozesse ist ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Dabei ist sowohl auf das systematische Vorgehen als auch auf die Wahl der jeweils geeigneten Fertigungsverfahren bezüglich der Einzelteile einzugehen.

Durch anschließende fachgerechte Montage wird die Verflüssigungseinheit in das Gesamt-system integriert. Im Vorfeld muss eine Funktions- und Dichtheitsprüfung durchgeführt wer-den, so dass ein reibungsloser Betrieb der Versuchsanlage gewährleistet ist.

### 2.16. Bau und Inbetriebnahme einer Versuchseinrichtung zur Vorkühlung von Biogas im Labormaßstab. Brams, A.

In dem Forschungs- und Entwicklungsprojekt "Herstellung von flüssigem Biomethan" soll ein variables Kohlendioxid/Methan-Gemisch durch schrittweise Abkühlung der Gase getrennt werden. In einem Temperaturbereich von -88 °C bis -122 °C gefriert das gasförmige CO<sub>2</sub>. Weiteres Abkühlen auf -162 °C bewirkt die Verflüssigung des reinen Methans.

Die geplante Laboranlage basiert auf einem mehrstufigen Prozess, bestehend aus drei Wärmeübertragern. Der Vorkühlungs-Wärmeübertrager wird das einströmende Biogas von Störstoffen befreien und somit eine möglichst hohe Reinheit der Endprodukte (Biomethan und Trockeneis) gewährleisten. Bevor das reine Methan die Verflüssigungseinheit erreicht, entsteht im zweiten Wärmetauscher durch Desublimation von Kohlenstoffdioxid Trockeneisschnee.

Ziel dieser Abschlussarbeit ist es, die bereits bestehenden Konstruktionszeichnungen des Vorkühlungs-Wärmetauschers kritisch auf Fertigbarkeit und Logik zu prüfen und falls notwendig die Fertigungszeichnungen zu optimieren und zu erweitern. Die fehlenden Bauteile müssen konstruktiv gestaltet werden. Ferner befasst sich diese Arbeit mit der Auswahl und Beschaffung der notwendigen Halbzeuge sowie deren Überwachung während der Fertigungsprozesse. Daraufhin erfolgt die Montage der Baugruppen um den Aufbau und die Inbetriebnahme der Anlage zu ermöglichen. Die Funktionsprüfung stellt die abschließende Tätigkeit dar.

Im zweiten Teil der vorliegenden Bachelorarbeit sind mehrere Arten von thermischen Isolatoren zu entwickeln und in der Praxis zu testen. Ziel dabei ist, die in der Theorie mögliche Verlustreduzierung mit dem konzipierten Thermoschild zu vergleichen und anschließend das Bauteil zu optimieren. Auf eine schnelle Demontierbarkeit ist besonders zu achten. Da die Vermeidung der Wärmeleitung zwischen dem Strahlungsschild und den Wärmetauschern sehr wichtig ist, muss eine kontaktfreie Platzierung innerhalb der Glocke gewährleistet sein. Des Weiteren wird eine Messreihe durchgeführt, die die Beeinflussung des Vakuums durch 3D-Druckbauteile darstellt.

#### 2.17. Untersuchungen zur CO2-Abscheidung mithilfe der Tieftemperatur-Desublimation. Ober, S.

Im Forschungsprojekt "LBM aus Biogas" der HAW Landshut wird Biogas über ein kryotechnisches Verfahren in seine Bestandteile getrennt. Kryotechnische Verfahren zur Aufbereitung von Biogas sind derzeit nicht verbreitet, jedoch spricht die hohe Qualität der Endprodukte für diese Verfahren. Die wesentlichen Bestandteile von Biogas sind Methan und Kohlendioxid. Dabei soll Methan in flüssiger Form mit einer sehr hohen Reinheit als Endprodukt entstehen. Das Kohlendioxid soll sich in fester Form (sogenanntes Trockeneis) als Nebenprodukt bilden.

Diese Bachelorarbeit beschäftigt sich mit der Entstehung von festem Kohlendioxid mithilfe der Tieftemperatur-Desublimation. In einer vorangegangenen Projektarbeit wurde eine Empfehlung für das Material und die Oberfläche des Wärmeübertragers, an dem das Trockeneis entsteht, ausgesprochen. Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Beschaffenheit dieses Trockeneises. Am Wärmeübertrager soll festes Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) mit einer möglichst geringen Dichte entstehen. Trockeneis hat seine geringste Dichte, wenn es in Flockenform (Schnee) auftritt. Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, die unterschiedlichen Faktoren für die Schneebildung am Wärmeübertrager zu untersuchen und diese zu definieren.

Mögliche Einflussfaktoren sind:

- physikalisch-chemische Eigenschaften von CO<sub>2</sub>
- Volumen- und Massenstrom des Gases
- CO<sub>2</sub>-Konzentration am Wärmeübertrager
- Strömungsform
- Zusammensetzung des Gasgemisches
- Sättigung des Gasgemisches
- Druck im Reaktor
- Oberfläche und Material des Wärmeübertragers hinsichtlich jeglicher Oberflächenkräfte und Adsorptionsneigung

#### 2.18. Betrachtung des Marktpotenzials eines Verfahrens zur kryogenen Aufbereitung von Biogas. Kolbinger, Q.

Diese Arbeit betrachtet das Marktpotential eines Prozesses zur kryogenen Aufbereitung von Biogas. Dazu wird ein Überblick über das aktuelle Wissen gegeben und der Prozess sowie die Idee und das Konzept hinter diesem Prozess erläutert. Die wichtigsten Determinanten des Prozesses, Biogas, Trockeneis und verflüssigtes Biomethan, werden hinsichtlich ihres Einflusses auf den Prozess und sein Marktpotential analysiert. Das gewonnene Wissen fließt in eine ökonomische Analyse des Prozesses ein. Daher wird das maximale Investitionsvolumen in sieben Szenarien untersucht. Es ist beabsichtigt, diesem Investitionsvolumen die erwarteten Kosten für die Hauptkomponenten zur Durchführung des kryogenen Aufbereitungsprozesses entgegenzustellen. Schließlich werden die Ergebnisse der ökonomischen Analyse und die Analyse der Determinanten erneut erfasst und bewertet. Die Interpretation sowie eine kritische Reflexion schlussfolgern in einer Aussage über das Marktpotenzial des Vorhabens zur kryogenen Aufbereitung von Biogas.

### 2.19. Inbetriebnahme eines Gasmanagementsystems und Durchführung von Gasanalysen an einem Versuchsreaktor zur kryogenen Biogasaufbereitung. Heimberger, F.

Ziele dieser Bachelorarbeit sind die Inbetriebnahme des Gasmanagementsystems, sowie die Durchführung von Gasanalysen an einem Versuchsreaktor zur kryogenen Biogasaufbereitung. Dabei soll auch die benötigte Sensorik der Anlage in Betrieb genommen werden. Unter anderem betrifft dies die Temperatur-, die Volumenstrom- sowie die Drucksensoren. Ergänzend sind die Sensoren in das bestehende Softwareprogramm zur Anlagensteuerung einzubinden. Ein weiterer Teil der Bachelorarbeit befasst sich mit der Inbetriebnahme des Versuchsreaktors, mit der Erweiterung des Gasnetzes und Inbetriebnahme der Pumpensysteme für Biogaseinsatz. Der komplette Aufbau des Gasmanagementsystems im Zusammenspiel mit dem Reaktor soll in Fließbildern und Prozessablaufplänen visualisiert und deren Zusammenhang dargestellt werden. Außerdem sollen praktische Versuche am nachfolgend kurz beschriebenen Versuchsreaktor durchgeführt und ausgewertet werden. Diese Versuche sollen das Verhalten des Reaktors bei definierten Zuständen aufzeigen. So soll das Verhalten des Reaktors bei verschiedenen Gaszusammensetzungen getestet und die Reinigungsleistung des Reaktors bei unterschiedlichen Volumenströmen untersucht werden.

### 2.20. Optimierung eines Wärmeübertragers zum Ausfrieren von Kohlendioxid bei tiefen Temperaturen. Licht, K.

In dem bestehenden Forschungs- und Entwicklungsprojekt "Herstellung von flüssigem Biomethan" wird ein variables Kohlendioxid/Methan-Gemisch durch schrittweise Abkühlung der Gase getrennt. In einem Temperaturbereich von -88 °C bis -122 °C gefriert das gasförmige CO<sub>2</sub> zu Trockeneis. Das reine Methan kann in einem weiteren Prozessschritt durch Abkühlen auf -162 °C verflüssigt werden.

Ziel dieses Projekts ist es, den vorhandenen Wärmeübertrager konstruktiv zu überarbeiten, zu optimieren und zu erweitern.

Es ist ein neues Material auszuwählen, das für den Ring zur Wärmeisolierung nach außen zum Einsatz kommen wird. Dieses soll anwendungsgerecht ausgewählt und die neuen Maße nach isolationstechnischen Gesichtspunkten ausgelegt werden.

Weiter sind die bestehenden Komponenten des Wärmeübertragers zu überprüfen und die Konstruktionszeichnungen entsprechend zu erneuern. Für neue Bauteile sind eigene Zeichnungssätze anzufertigen.

Zusätzlich erhält der Wärmeübertrager eine neue Beschichtung der Rohrinnenflächen, die die Entstehung der Ablagerungen von kristallinem Trockeneis reduziert.

Außerdem wird der Wärmeübertrager durch Sensoren zur Temperaturmessung erweitert. Hier ist fachgerecht zu prüfen, welche Sensoren für diesen Anwendungsfall geeignet und wie sie sinnvoll zu platzieren sind.

#### 2.21. Entwicklung einer Simulation zur Entstehung fester Kohlensäure mit Ansys Fluent. Hütter, D.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Erstellung einer Simulation zur Visualisierung der Entstehung von fester Kohlensäure. Es stellt sich die Frage ob diese Simulation/Berechnung und die anschließende Visualisierung möglich ist. Zur Geometrieerstellung wird PTC Creo Parametric 3.0 M060 genutzt. Die Simulationssoftware ist Ansys Fluent 17.0. Zur Visualisierung wird das, von Ansys mitgelieferte CFD-Post, verwendet. Nach Erstellung und Vernetzung der Geometrie/Fluidzone wird diese in Ansys Fluent importiert und mit hergeleiteten Stoffdaten sowie Randbedingungen versehen und berechnet. Die Lösung wird anschließend im CFD-Post visualisiert. Positive Ergebnisse sind die Betrachtungsmöglichkeiten hinsichtlich Temperatur-, Geschwindigkeitsverlauf, und der molaren Stoffkonzentration. Des Weiteren ist eine Stromlinien- und Geschwindigkeitsvektorenbetrachtung möglich. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Bestätigung des Einflusses des Lewisschen Koeffizienten auf das Ausfrieren von CO<sub>2</sub>. Ohne Einbringung eines Population Balance Module ist es jedoch nicht möglich die Entstehung des Trockeneises zu sehen. Für die Weiterführung der Arbeit wäre die Einbringung dieses Modules empfehlenswert.

#### 2.22. Fehlerbetrachtung bei einer Laboranlage zur Gewinnung von Biomethan und Trockeneis. Prozessoptimierung durch Erweiterung der bestehenden Anlagen- und Messtechnik. Weber, C.

Im Rahmen des Forschungsprojektes "LBM aus Biogas" an der Hochschule Landshut soll ein variables Kohlendioxid/Methan-Gemisch durch schrittweise Abkühlung der Gase in einer Laboranlage getrennt werden. In einem Temperaturbereich von - 88 °C bis - 122 °C gefriert das gasförmige CO2 zu Trockeneis. Das reine Methan ist in einem weiteren Prozessschritt durch Abkühlen auf - 164 °C zu verflüssigen und zu unterkühlen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Messfehler aller Sensoren der Anlage zu ermitteln und mögliche Verbesserungsmaßnahmen für genauere Messergebnisse zu entwickeln. Darüber hinaus werden systematische und statistische Fehler erfasst und ausgewertet. Der Gesamtmessfehler der Laboranlage ist ein weiterer Punkt, welchen diese Bachelorarbeit behandelt, um die Genauigkeit der ermittelten bzw. gemessenen Werte im gesamten System angesichts der Fehlerfortpflanzung der Messwerte herauszufinden. Diese wichtig ist, um die Reinigungsleistung der Laboranlage bezüglich CO2-Abscheidung zu ermitteln.

Zu den relevanten Messinstrumenten der Anlage zählen Druck- und Temperaturaufnehmer, elektronisch angesteuerte Massenstromventile, sowie Sensoren zur Ermittlung der Gaszusammensetzung.

Ein weiterer Gliederungspunkt dieser Arbeit ist die Konstruktion einer Vorrichtung, die gefrorenes CO2 vom Ausfrierwärmeübertrager löst, um die Reinigungsleistung der Anlage zu steigern und die Versuchsdauer zu verlängern. Mittels mechanischen Impulsen soll sich deshalb das Trockeneis vom Ausfrierwärmeübertrager lösen. Welche Vorrichtung dafür unter Berücksichtigung der tiefen Temperaturen und der weiteren Anforderungen an die Laboranlage (Vakuum) am besten geeignet ist, wird in dieser Arbeit analysiert.

### 2.23. Technische Dokumentation zur Bedienung und Wartung des Flüssig-Biomethan-Reaktors der HAW Landshut. Voth, W.

Seit 2014 ist die Hochschule für Angewandte Wissenschaften Landshut in das Forschungs –und Entwicklungsprojekt "Herstellung von flüssigem Biomethan" involviert. Dieses Projekt fördert den Umstieg von fossilen auf erneuerbare Energieträgern. In dem Projekt gilt es ein variables Biogasgemisch, bestehend aus Kohlenstoffdioxid und Methan, durch graduelles Abkühlen, in seine Bestandteile zu separieren.

In einem Temperaturbereich zwischen – 88 °C und – 122 °C gefriert das gasförmige CO<sub>2</sub> zu Kristallen und setzt sich vorerst am Ausfrierwärmeübertrager des Flüssig-Biomethan-Reaktors ab, bis es schließlich zu Boden fällt. Im nächsten Schritt wird das übrige, gasförmige Methan bei einer *Temperatur* von – 164 °C verflüssigt.

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, für den bereits in Betrieb genommenen Flüssig-Biomethan-Reaktor und seine inneren, sowie äußeren Komponenten eine technisch dokumentierte Bedienungs, - sowie Wartungsanleitung zu erstellen. Die technische Dokumentation hat den vorhandenen Normen, wie z.B. der DIN EN 82079-1<sup>2</sup> zu entsprechen und soll den sicheren und richtigen Betrieb des Reaktors sicherstellen und gewährleisten.

Außerdem ist die in der Europäischen Union geltende Richtlinie für Explosionsschutz 94/9/EG "ATEX" <sup>3</sup> zu beachten und auf die Laboranlage anzuwenden. Mit der Umsetzung dieser Richtlinien sollen mögliche Gefahren und Risiken für das menschliche Leben verhindert werden.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Seit September 2012 geltende Europäische Norm für den Entwurf und das Erstellen von Anleitungen.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ableitung aus dem Französischen: Atmosphères Explosibles

#### 11.3 Verfahrensfließbild

Verfahrensfließbild der Anlage zur Tieftemperatur-Aufbereitung von Biogas (Heimberger 2016).





#### 11.4 Datenträger mit Projekt- und Abschlussarbeiten