

Effiziente Speicherung und mobile Nutzung von Biogas als flüssiges Biomethan

Korbinian Nachtmann, Sebastian Baum, Máté Fuchsz, Oliver Falk, Josef Hofmann

Ein neues Aufbereitungskonzept soll Biogasanlagen flexibler und energieeffizienter machen und neue Vermarktungsmöglichkeiten aufzeigen. Möglich wird das durch eine innovative Tieftemperatur-Verflüssigungseinheit, die den Kohlendioxidanteil als Trockeneis abtrennt und das energiereiche Methan bei Normaldruck verflüssigt. Im Labormaßstab konnte das Prinzip erfolgreich umgesetzt und optimiert werden: Eine angepasste, mehrstufige Gasreinigung, die auch in Abwesenheit von Sauerstoff funktioniert, eliminiert den Anteil von Schwefelwasserstoff und anderen Störstoffen mithilfe von Eisenpräparaten und Aktivkohlefiltern komplett. Durch geschickte Prozesssteuerung und Materialwahl am mehrstufigen Wärmeübertragungssystem gelingt es, das Kohlendioxid als Schnee abzutrennen um damit einen kontinuierlichen Prozess zu etablieren. Das dadurch gewonnene Trockeneis kann sowohl energetisch als auch stofflich als zweites Produkt der Gasaufbereitung veräußert werden. Im abschließenden Verflüssigungsschritt werden neben einer Energiedichte von ca. 6,44 kWh pro Liter flüssiges Biomethan (bezogen auf den Brennwert H_s) je nach Anwendungsfall Methanreinheiten von bis zu 99,9 Vol.-% erzielt.

Schlüsselwörter

Kryogene Gastrennung, Trockeneis, Gasreinigung, Biomethan

Auf dem Höhepunkt des deutschen Biogasbooms zwischen 2004 und 2012 lockten hohe Vergütungen für die Stromeinspeisung, die das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) für zwanzig Jahre garantiert. So wurden auch Standorte für Biogasanlagen ausgewählt, an denen Abnehmer für die Wärme fehlen, die bei der Verstromung entsteht. Denn diese Anlagen konnten auch mit reiner Stromproduktion wirtschaftlich betrieben werden. Somit entstanden landwirtschaftliche Biogasanlagen, die das energetische Potenzial der verarbeiteten Biomasse nur unzureichend ausnützen. Neben der mangelnden Energieeffizienz ist auch eine unzureichende Flexibilität solcher Anlagen bezüglich einer Strombereitstellung nach Bedarf festzustellen, da diese Anlagen auf Volllastbetrieb (Grundlastbereitstellung) ausgelegt wurden. Ein Lastwechselbetrieb mit positiver (Leistungserhöhung) bzw. negativer (Leistungsabsenkung) Regelenergie, heute bekannt als doppelte Überbauung, war damals noch nicht vorgesehen. Die Möglichkeiten Biogas zu speichern, sind aufgrund der geringen Energiedichte bei Normaldruck begrenzt. Wünschenswert ist es aber, Biogas vor allem dann zu verstromen, wenn der Strombedarf hoch ist oder Sonnen- und Windenergie nicht verfügbar sind (Ausgleich volatiler Energieerzeuger). Die Option Biogas zu reinigen und ins Gasnetz einzuspeisen und somit flexibel speichern zu können, bestand lange Zeit nur für Großanlagen. Für kleinere Anlagen mit Gasströmen von weniger als 250 m³ pro Stunde, wie sie in Süddeutschland typisch sind, war die Aufbereitung zu teuer (ADLER et al. 2014).

Mittlerweile gibt es neue und innovative Ideen wie man eine Aufbereitung auch für kleine Gas-mengen umsetzen und auf diesem Weg landwirtschaftlichen Kleinanlagen zu einer besseren Energieeffizienz verhelfen kann (FÖRDERGESELLSCHAFT FÜR NACHHALTIGE BIOGAS- UND BIOENERGIENUTZUNG 2015). Ein vielversprechender Lösungsweg soll hier vorgestellt werden: Das Prinzip basiert auf der Abtrennung von Störstoffen sowie einer drucklosen kryogenen Verflüssigungseinheit, die das Rohgas der Biogasanlage zu verflüssigtem Biomethan (englisch: Liquefied Biomethane, LBM) und industriell einsetzbarem Trockeneis (festes Kohlendioxid) umwandelt. Das flüssige Biomethan ist wegen des stark reduzierten Volumens – das Speichervolumen reduziert sich im Vergleich zum Biogas etwa um den Faktor 1.000 – ein flexibel einsetzbarer, gut transportabler und langzeitspeicherbarer Energieträger. Aufgrund der hohen Energiedichte des flüssigen Biomethans ($H_s = 6,44$ kWh pro Liter gegenüber ca. 0,0064 kWh p Liter Biogas) ist ein Transport zu einem energieeffizienten Kraftwerk ebenso darstellbar wie eine Nutzung als Treibstoff für LKW (BAUER et al. 2013). In den USA haben sich LBM-Trucks bereits etabliert. Lebensmitteltransporte könnten dabei gleichzeitig die tiefen Temperaturen des LBM für die Kühlung ihrer Ladung nutzen. Das als „Nebenprodukt“ entstehende Trockeneis ist ein wertvolles Zusatzprodukt des kryogenen Prozesses, das in verschiedenen Industriezweigen zu guten Preisen vermarktet werden kann (KOLBINGER 2016).

Das Konzept der Aufbereitungsanlage

Das hier vorgestellte Konzept der drucklosen kryogenen Biogasaufbereitung fußt auf einer speziell angepassten, vorgeschalteten Gasreinigung und einer daran anschließenden Tieftemperaturbehandlung, die zuerst den Kohlendioxidanteil des Gases in Form von Trockeneis abscheidet und dann das verbleibende Methan verflüssigt (Abbildung 1). Der Gasreinigung kommen zwei wichtige Aufgaben zu: Zum einen sollen Bestandteile entfernt werden, die die technische Funktionalität und den energetischen Wirkungsgrad des Kryoprozesses beeinträchtigen. Zum anderen soll verhindert werden, dass das als Trockeneis abgeschiedene Kohlendioxid Verunreinigungen enthält, die seine Vermarktung erschweren.

Bei der Gastrennung liegt der Fokus auf stabil und konstant arbeitenden Wärmeübertragern. Zum einen soll ein störungsfreier Langzeitbetrieb erreicht, also das Zufrieren der Wärmeübertrager verhindert werden. Dazu muss sich das ausfrierende Kohlendioxid in Form von Schnee und nicht von Eis bilden. Zum anderen müssen energieeffiziente Kreislaufsysteme den Energieinput klein halten. Die für diese Anwendung konstruierte Laboranlage ist eine Eigenfertigung der Hochschule Landshut.

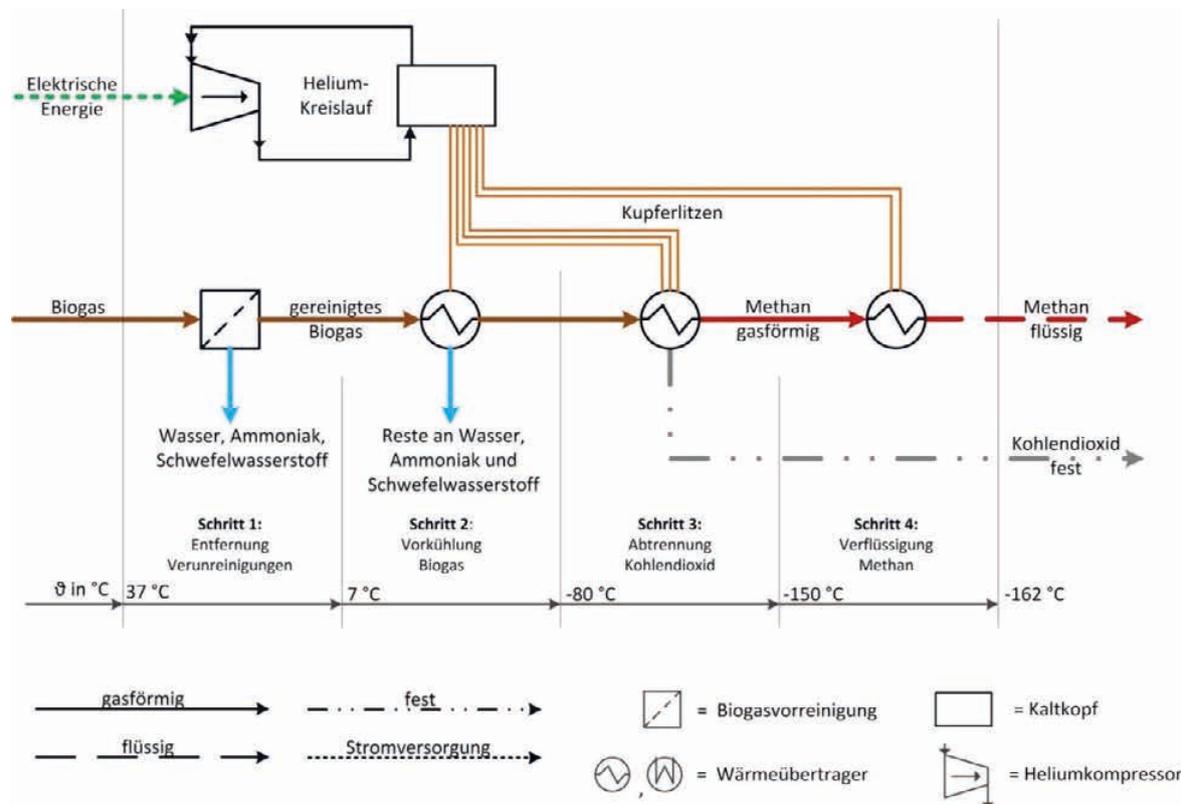


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Gasreinigung und kryogener Gastrennung

Neben den Hauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid, aus denen (trockenes) Biogas im Regelfall zu über 99 % besteht, sind in kleinen Mengen vor allem Wasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten. Weitere mögliche Minorkomponenten in Biogas wurden in anderen Studien bereits untersucht: In einer groß angelegten Studie (DIETRICH et al. 2012) lagen sämtliche Silane und Siloxane bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen unter der Erfassungsgrenze. Sie wurden mithilfe von Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung ermittelt. Sehr geringe Konzentrationen an Propan, Butan, Toluol und anderen brennbaren Gasen konnten analytisch nachgewiesen werden (URBAN et al. 2008). Bei Schwefelverbindungen wurden geringe Mengen zweier Mercaptane festgestellt (DIETRICH et al. 2012). Eine Analyse zur Relevanz aller möglichen Spurengase für den Gesamtprozess zeigte, dass nur Schwefelwasserstoff und Ammoniak als problematisch angesehen werden müssen, weil sie Dampfdruckkurven aufweisen, die mit jener des abzuscheidenden Kohlendioxids nahezu identisch sind. Das hat zur Folge, dass auch kleinste Verunreinigungen durch diese toxischen und geruchsintensiven Gasbestandteile das Trockeneis massiv entwerten würden. Beide Komponenten müssen deshalb vollständig entfernt werden. Für Ammoniak bietet sich durch seine gute Wasserlöslichkeit (907 g NH₃ pro Liter Wasser bei 0 °C) die kostengünstige Abscheidung über eine Wasserwäsche an. Der toxische Schwefelwasserstoff dagegen lässt sich nur mit viel Aufwand vollständig abtrennen: Das kostengünstigste und deshalb in den meisten Biogasanlagen angewandte Verfahren einer biologischen Grobentschwefelung ist für den Gesamtprozess ungeeignet, da das mit Sauerstoff und Stickstoff verdünnte Gas mehr Kühlenergie verbraucht. Durch die Abwesenheit von Sauerstoff im Biogas ergibt sich für die Aktivkohleadsorption eine besondere Herausforderung, denn

für die Funktionalität und Effizienz der Schwefelwasserstoffbindung an die Aktivkohle wird in der Regel eine Mindestkonzentration in Höhe der 1,5-fachen stöchiometrischen Sauerstoffmenge oder 0,1–0,5 Vol.-% gefordert (ARNOLD 2009). Liegt während der Kontaktzeit zu wenig Sauerstoff vor, können die Aktivkohlen irreparabel geschädigt werden (DONAU CARBON GMBH 2011) oder deutlich geringere H_2S -Mengen binden (SITTHIKHANKAEW et al. 2014). Folgerichtig zielendie Gasreinigungsversuche auf eine effiziente, sichere und möglichst kostengünstige Abtrennung von Schwefelwasserstoff.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, der Technik der Gasanalyse einen hohen Stellenwert beizumessen. Eine vollständige Entfernung von H_2S bedeutet nämlich, dass diese Entfernung auch dauerhaft dokumentiert und sichergestellt werden muss. Bei der exakten Analyse von Schwefelwasserstoffanteilen treten vor allem zwei Probleme auf. Zum einen ist dies eine Querempfindlichkeit von vielen Sensoren auf bestimmte Gasbestandteile (z. B. Schwefelwasserstoff und Wasserstoff), zum anderen ist es die Nachweisgrenze von Spurengasen, die für einige Komponenten wie Schwefelwasserstoff auch mit hohem technischen Aufwand nicht in den empfindlichen Bereich der menschlichen Nase vorstoßen kann (POWERS 2004). Es erschien deshalb als zielführend mehrere Analyseverfahren parallel durchzuführen und diese gegenseitig zu validieren.

Kryogene Biogasaufbereitung

Die Machbarkeit von Tieftemperaturverfahren zur Aufbereitung von Biogas wird seit vielen Jahren diskutiert. Diese Verfahren unterscheiden sich bezüglich Prozesstemperatur und -druck. Beispielsweise kann bei einem Druck von ca. 4 MPa und einer Temperatur von -20 °C (Abbildung 2) neben gasförmigem Methan auch flüssiges CO_2 als zweites Produkt der Biogasaufbereitung gewonnen werden.

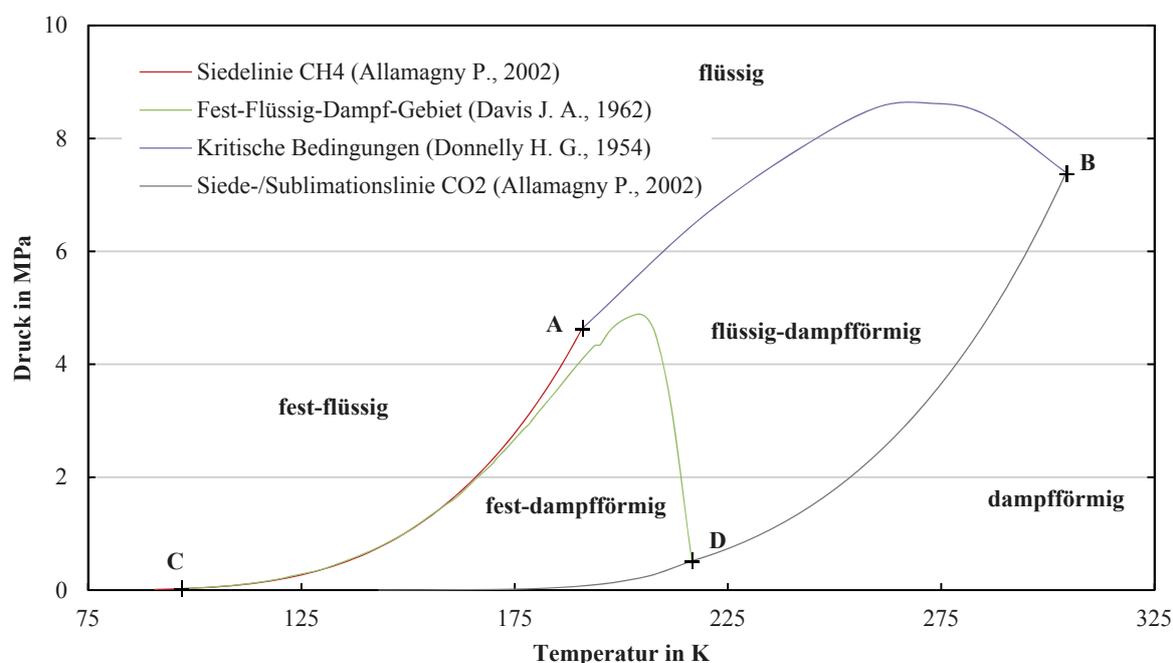


Abbildung 2: Schematisches Phasendiagramm für das System Kohlendioxid - Methan. Verändert nach DONNELLY (1954), DAVIS (1962), AGRAWAL und LAVERMAN (1975), ALLAMAGNY (2002). A = kritischer Punkt CH_4 ; B = kritischer Punkt CO_2 ; C = Tripelpunkt CH_4 ; D = Tripelpunkt CO_2

Sollen hingegen die bereits angesprochenen Vorteile von flüssigem Biomethan genutzt werden, so ist die Temperatur bis zum Erreichen der Siedelinie von Methan weiter abzusenken (ca. -88 °C). Dies führt unweigerlich zum Durchschreiten des Fest-Dampf-Gebietes, wodurch sich festes Kohlendioxid in den Rektifikationskolonnen bildet, was wiederum zu Problemen während der Aufbereitung führt (AGSTEN 1992).

Rektifikationsverfahren arbeiten gezielt im Flüssig-Dampf-Phasengebiet. Die Phasenumwandlung kann aufgrund des gleitenden Partialdrucks auch nur bei gleitenden Temperaturen stattfinden. Das Auftreten von festem Kohlendioxid ist erst unter einer Temperatur von -56 °C zu erwarten und 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 anderen sauren Gasen ebenfalls gesteigert werden (JONSSON 2011). Ab einem Volumenstrom von ca. 50 m^3 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 arbeiten im Fest-Dampf-Phasengebiet. Für die Reinheit des Methananteils sind die Sublimationslinien des Gasgemisches genauer zu betrachten. Dabei steigen die Sublimationslinien von Kohlendioxid ab einem Druck von ca. $0,5\text{ MPa}$ stark an (Abbildung 3). Eine Druckerhöhung bringt bezüglich der Reinheit keine oder nur eine geringe Verbesserung. Als Beispiel ist die Aufbereitung eines Gasgemisches auf eine CO_2 -Restgaskonzentration von $0,5\text{ Vol.-%}$ zu nennen. Dafür ist entweder eine Temperatur von -108 °C und ein Druck von $1,5\text{ MPa}$ oder ein Druck von $0,15\text{ MPa}$ und eine Temperatur von -123 °C erforderlich. Die Verflüssigung des nach der Abtrennung erhaltenen Methananteils ist bei einem kryogenen Aufbereitungsverfahren bei $-161,5\text{ °C}$ und einem Druck von $0,1\text{ MPa}$ sinnvoll.

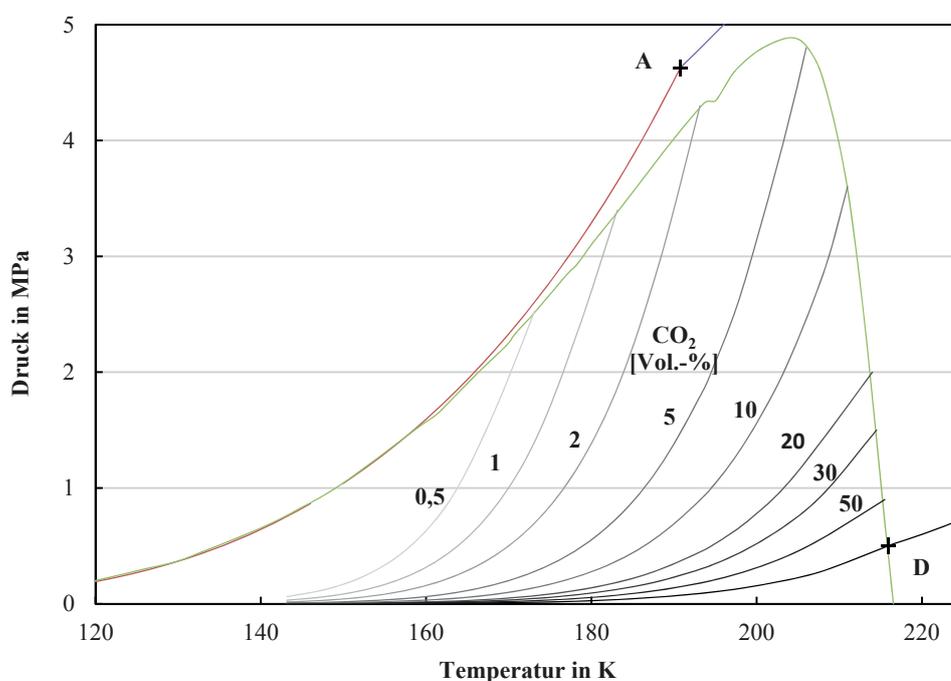


Abbildung 3: Sublimationslinien im Feststoff-Dampf-Gebiet von CO_2 - CH_4 -Gemisch in Vol.-%. Über die Dampfdruckkurve von CO_2 neu berechnet und verändert nach DONNELLY (1954), DAVIS (1962), AGRAWAL und LAVERMAN (1975), ALLAMAGNY (2002)

Vorteilhaft gegenüber Rektifikationsverfahren ist die Möglichkeit der Kältebereitstellung beim Ausfrierprozess. Hierbei kann ein äußerer Kältekreislauf angewendet werden, welcher bei weitem nicht so störanfällig ist wie ein innerer. Ebenso weisen äußere Kältekreisläufe höhere Gesamtwirkungsgrade auf. Ein weiterer Vorteil ist, dass Ausfrierverfahren gegenüber Rektifikationsverfahren einen geringeren Energiebedarf für die Aufbereitung von Biogas zu flüssigem Methan aufweisen (AGSTEN 1992).

Stand der Technik

Derzeit gewinnen neben den Firmen Wärtsilä (JAKOBSEN 2016), Acrion Technologies (ACRION TECHNOLOGIES 2013, 2015) und Biofrigas (LARSSON 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.

Die Firma 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 CO₂ als Nebenprodukt gewonnen. Das Kaskadenkühlsystem arbeitet mit verschiedenen Druck- und Temperaturstufen bis zu ca. 2,6 MPa und -95 °C (KRAMER 2011). Die Firma Pentair Haffmans hingegen verwendet zum Abtrennen der CO₂-Komponente zweistufige Druckmembrantrennkörper. Nachgeschaltet ist die kryotechnische Aufbereitung zu flüssigem CO₂, welche es ermöglicht, in Kombination mit einem Aktivkohlefilter CO₂ in Lebensmittelqualität zu erzeugen. Anlagen sind in den Niederlanden, Großbritannien und Deutschland im Betrieb (HEIJER 2014, PENTAIR HAFFMANS 2015). Die Firma Prometheus energy optimiert derzeit ein Verfahren der LNG-Gewinnung (liquefied natural gas) für die Biogasaufbereitung. Eine seit 2006 kommerziell arbeitende Anlage produziert flüssiges Biomethan, das überwiegend aus Deponiegas hergestellt wird. Eine Flotte von mehr als 2.000 Bussen im Orange County (Kalifornien) wird so mit LBM aus Deponiegas versorgt. Für die Aufbereitung wird das Kohlendioxid ausgefroren. Die Kühlleistung wird durch flüssigen Stickstoff bereitgestellt (GREEN CAR CONGRESS 2007, BARCLAY 2015). Die Firma Cryo Pur beantragte das erste Patent zur Abtrennung von CO₂ aus Biogas bereits im Januar 2001. Die Herstellung von flüssigem CO₂ (Reinheit 99,9 Vol.-%) und flüssigem Methan (99,4 Vol.-%) gelingt mittels eines dreistufigen Verfahrens. Der angegebene Energiebedarf von 0,5 kWh_{el}/m³Biogas für Auftrennung und Verflüssigung ist als niedrig einzustufen (CRYO PUR 2016).

Diese kommerziell verfügbaren Verfahren gewinnen als Produkte der Biogasaufbereitung flüssiges Kohlendioxid und gasförmiges oder flüssiges Methan durch das Arbeiten bei hohem Druck und tiefen Temperaturen. Das hier vorgestellte Verfahren verzichtet auf eine Verdichtung des Biogases, um so flüssiges Methan und festes Kohlendioxid als Aufbereitungsprodukte zu erhalten.

Stand der Wissenschaft und Forschung

In den letzten Jahren haben sich immer wieder einzelne Forschungsinstitute wie 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. Neben den Forschungsergebnissen von HAGEN (2001), Jonsson (2011) und TUINIER et al. (2010) sind besonders folgende Entwicklungen von Interesse:

HULLU et al. (2008) haben mit Kollegen an der Eindhoven University of Technology/Niederlande ein mehrstufiges Tieftemperaturtrennverfahren für Biogas entwickelt. Das mit einem Maximaldruck von 4 MPa und der tiefsten Temperatur von -90 °C arbeitende Verfahren stellte als Produkt Methan zur Verfügung, welches für die Verflüssigung bereit ist. In den nächsten Entwicklungsschritten wird beim Rektifikationsverfahren hauptsächlich die Steigerung der Methankonzentration und das Senken des Methanschlupfs angestrebt. Aufgrund der hohen Verdichterleistung konzentrieren sich derzeit die Entwicklungen auf ein Modul mit einem Volumenstrom von $2.250\text{ m}^3/\text{h}$. REICHL et al. (2015) entwickelten eine Anlage zur Tieftemperauraufbereitung von Biogas. 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. -50 °C , welche für die Biogasaufbereitung noch nicht niedrig genug ist. Derzeit läuft der Umbau des Reaktors auf eine minimale Prozesstemperatur von -100 °C . Im Einsatz kostengünstiger Bauteile und in der Gewinnung von flüssigem Kohlendioxid als zweitem Produkt neben gasförmigem Biomethan wird in diesem Forschungsprojekt großes Potenzial 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 Firma 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. Die Energiebilanz für Rauchgase lässt sich allerdings nicht auf Biogas übertragen. 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. 2012, SONG et al. 2013, SONG et al. 2014).

Der Ausfrierprozess

Beim Aufbereiten von Biogas wird die Verwendung von Wärmeübertragern empfohlen, die auf jeden Teilprozess optimiert sind (SEIME 1997). Die Teilprozesse gliedern sich (Abbildung 1) dabei wie folgt:

- Wärmeübertrager 1: Vorkühlen des Biogases bis zur Sublimationstemperatur von CO_2 , Abscheiden von Störstoffen wie Wasser oder Ammoniak
- Wärmeübertrager 2: Desublimation des im Biogas enthaltenen CO_2
- Wärmeübertrager 3: Verflüssigung des im Biogas enthaltenen CH_4

Zuerst folgt die Vorkühlung des Biogases auf bis zu -80 °C . Hier besteht die Möglichkeit, etwaige Restkonzentrationen von Spurengasen sowie von Wasser zu kondensieren bzw. auszufrieren. Das dadurch entstehende binäre Gasgemisch aus Kohlenstoffdioxid und Methan wird anschließend auf ca. -150 °C abgekühlt, um das gasförmige CO_2 vollständig auszufrieren und dadurch Trockeneis zu gewinnen. Im letzten Schritt erfolgt die Abkühlung des Restgases auf unter -162 °C und die Kondensation des gasförmigen Methananteils zu flüssigem Biomethan. Mögliche Anteile an Stickstoff oder Sauerstoff wären an dieser Stelle dem Reaktor gasförmig zu entnehmen.

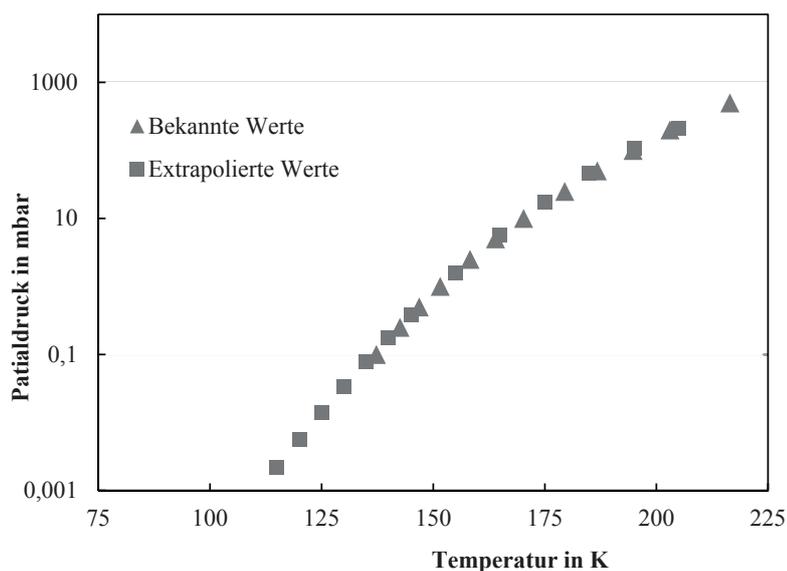


Abbildung 4: Dampfdruckkurve von Kohlendioxid mit durch „e-Quadrat-Funktion“ extrapolierte Werten

Abbildung 4 zeigt die Dampfdruckkurve von Kohlendioxid im Detail (VDI 2013), die durch Extrapolation der bekannten Werte mittels Gleichung 1 erweitert wurde. Abhängig von der gewünschten Reinheit des zu erhaltenden Methans sind auch hier durch Variation der Prozessparameter verschiedene Ergebnisse möglich. Soll eine CO_2 -Restgaskonzentration von weniger als 50 ppm im Methangas erreicht und das Methan nahe dem Atmosphärendruck verflüssigt werden, so ist das Biogas auf ca. $-158\text{ }^\circ\text{C}$ abzukühlen. Ist eine CO_2 -Restkonzentration von 1.000 ppm CO_2 ausreichend, so reicht die Abkühlung des Gasstroms auf ca. $-136\text{ }^\circ\text{C}$. In der Thermodynamik ist dieser Effekt als fraktionierte Sublimation in Abhängigkeit zum Gasdruck bekannt (KUPRIANOFF 1953). Versuche sollen das aus Diagrammen und Tabellen abgeleitete theoretische Verhalten der Gase im weiteren Verlauf dieser Arbeit praktisch bestätigen.

$$\text{Dampfdruck}_{\text{TX}} = 7367,82186 \cdot e^{-0,00074 \cdot (T-246,16809)^2} \quad (\text{Gl. 1})$$

Schnee oder Eis

Das Vereisen der Wärmeübertrager steht einem kontinuierlichen Langzeitbetrieb der Aufbereitungsanlage im Weg. Es kann durch Arbeiten im Flüssig-Dampf-Gebiet verhindert werden, jedoch mit den gerade beschriebenen Nachteilen. Auf der anderen Seite scheint die Alternative eines regelmäßigen Abtauens der Wärmeübertrager aus energetischer und wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll. Das Zufrieren kann aber auch dann verhindert werden, wenn sich das Kohlendioxid statt als Eis in Schneeform verfestigt. Die Dichte des entstehenden Trockeneises ist hier der entscheidende Parameter (ТИТОВ 1976). So führt eine geringe Trockeneisdichte zu locker anhaftenden Schneeschichten, während eine hohe Trockeneisdichte für das Vereisen der Wärmeübertrager verantwortlich gemacht werden kann (RUDENKO 1986). Neben den Auswirkungen der physikalischen Eigenschaften der Wärmeübertrager wie Oberflächenenergiedichte und -rauigkeit auf die Schnee- bzw. Eisbildung sind auch die Einflüsse der Prozessparameter wie Volumenstrom, Strömungsgeschwindigkeit, gleitende Temperaturdifferenz, Gaszusammensetzung usw. zu untersuchen und darzulegen.

Material und Methoden

Auf Basis der Vorgaben der Tieftemperatureinheit wurde eine Laborbiogasanlage mit einem Fermenterfüllvolumen von 250 Litern gebaut, mit der eine tägliche Gasmenge von etwa 200 Litern produziert werden kann. Zusätzlich war ein deutlich kleinerer Doppelfermenter mit einem Füllvolumen von 2 x 30 Litern im Einsatz, der eine parallele Fahrweise und damit einen direkten Vergleich von Behandlungsvarianten ermöglichte. Die Anlagen wurden mit einer Substratmischung aus Maissilage und Melasse gefüttert, um eine kontinuierliche Gasproduktion und insbesondere hohe Konzentrationen des Spurengases Schwefelwasserstoff zu erreichen.

Die Untersuchungen zur Gasreinigung bestanden aus Versuchen zur Grobentschwefelung, bei denen Eisenpräparate (Ferrosorp DG) direkt in einen der beiden 30-Liter-Fermenter gegeben wurden, sowie aus einer Reihe von Versuchen zur Feinreinigung des produzierten Gases mithilfe von Adsorptionskolonnen und Gaswaschflaschen. Der Gasstrom von Roh- und Reingas wurde jeweils mit einem Trommelgaszähler gemessen. Im 30-Minuten-Intervall erfolgte eine automatisierte Quantifizierung der Gasbestandteile über ein Gasanalysesystem der Awite Bioenergie GmbH (Awi-Flex Serie 7). Das Biogas wurde zuerst über einen Umlaufkühler abgekühlt (Wassersättigung) und die Gasfeuchte anschließend per Wärmebad auf das gewünschte Niveau (75–80 %) abgesenkt, um in den mit Aktivkohle befüllten Behältern auch bei schwankenden Außentemperaturen ein konstantes Feuchtelevel zu halten. Zum Schluss wurde der Reingasstrom mit einem Messgaskühler auf 5 °C gebracht, die entsprechende Wassermenge kondensiert und Versuche mit Trocknungsmitteln durchgeführt. Messung und Data-Logging wurden über ein Almemo-System (Fa. Ahlborn) realisiert (Abbildung 5).



Abbildung 5: Versuchseinrichtung zur Gasreinigung (Ausschnitt) mit Adsorptionskolonnen im Wasserbad (links), Messgaskühler (hinten rechts) und Trocknungskolonnen (hinten links) (© Hochschule Weihenstephan)

Es wurden insgesamt 13 unterschiedliche Aktivkohle-Präparate von sieben Herstellern (Cabot Norit Activated Carbon, CarboTech GmbH, Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG, Chemviron Carbon, Desotec, Donau Carbon GmbH, Jacobi Carbons GmbH) sowie zwei Adsorptionsmittel auf Eisenbasis getestet. Bei den Aktivkohlen handelte es sich um teils unbehandelte, teils imprägnierte und teils dotierte Produkte, die speziell für den Einsatz im Biogasbereich geeignet sind. Für die Trocknungsversuche wurden Silicagel (Roth, Ø 2–5 mm) und Zeolithe (Roth, 3 Å, Ø 1,6–2,5 mm) eingesetzt. Neben der Messung mit elektro-chemischen Sensoren des Awite-Systems (0–20 ppm für Reingas, 0–2.000 ppm für Rohgas) wurden zusätzliche Messungen über Dräger-Gasröhrchen (für Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Mercaptane) sowie Messungen per Gaschromatographie vorgenommen und miteinander abgeglichen.

Die Versuche zur Aufnahmefähigkeit von Schwefelwasserstoff durch Aktivkohlen bzw. andere adsorptive Füllmaterialien richteten sich nach der US-amerikanischen ASTM-Norm D6646 – 03 (ASTM INTERNATIONAL 2015), auf die sich auch die meisten Herstellerangaben der Aktivkohleprodukte beziehen. Allerdings wurden diejenigen Vorgaben der Norm nicht umgesetzt, die dem Hintergrund des Forschungsprojekts widersprachen. So wurde das eigens produzierte Rohbiogas eingesetzt und nicht das in der Norm vorgeschriebene H_2S/N_2 -Gemisch mit Schwefelanteilen von 10.000 ppm; außerdem wurde aus oben genannten Gründen auf eine Luftbeimischung verzichtet.

Tiefemperaturversuche

Um die für die Aufbereitung nötigen tiefen Temperaturen von bis zu -162 °C dauerhaft gewährleisten zu können und um die Wärmeverluste auf ein Minimum zu reduzieren, war der Bau eines kryogenen Versuchsreaktors (Abbildung 6) zweckmäßig, dessen Aufbau nachfolgend erläutert wird.

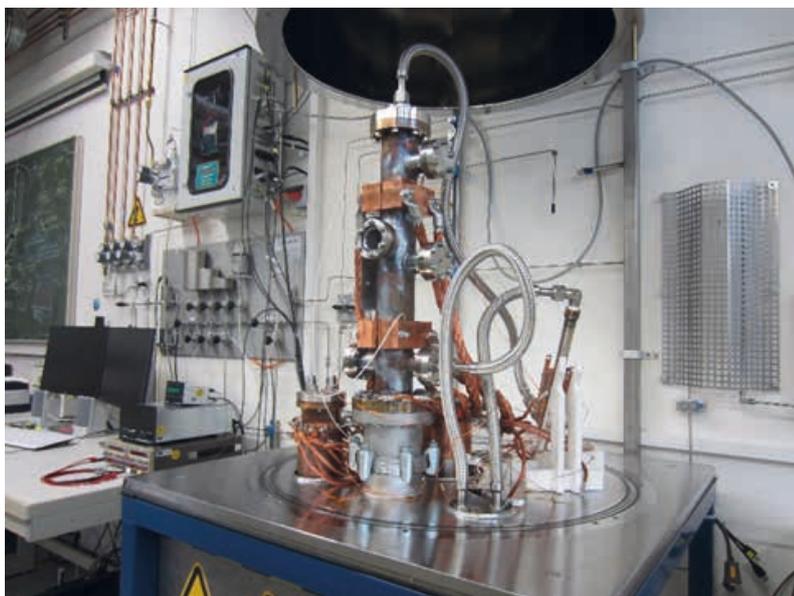


Abbildung 6: Wärmeübertrager unter der Hochvakuumglocke (© HAW Landshut)

Zur Kälteversorgung der Laboranlage wurde ein Gifford-McMahon-Kalkopf eingesetzt. Dieser kann bei Temperaturen von bis zu -240 °C eine Kälteleistung von ca. 200 Watt dauerhaft zur Verfügung stellen. Die Kühlung des benötigten Heliumkompressors (8 kW_{el}) übernahm ein Wasser-Luft-Rückkühler (6 kW_{el}). Für einen kontinuierlichen Betrieb der Wärmeübertrager sind die Wärmeverluste so weit wie möglich zu verringern. Wärmeverluste durch Konvektion können durch das Arbeiten im Hochvakuumbereich nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Wärmeverluste durch Strahlung sind mittels elektropolierter Oberflächen und der Verwendung einer Multi-Layer-Thermofolie (Vielfachreflexion/Thermoschild) weitestgehend zu reduzieren. Wärmeleitungsverluste lassen sich durch geeignete Materialien wie PTFE, PEEK oder sehr dünnwandige Bauweise der Wärmeübertrager fast vollständig vermeiden.

Die über das Softwareprogramm LABView aufgebaute Steuerung ermöglichte durch Kombination von Pulsweitenmodulation und PID-Regelungen eine konstante Temperaturhaltung von $\pm 1\text{ °C}$ bei allen drei Wärmeübertragern. Für die Abkühlung der Wärmeübertrager wurde die Wärme durch Kupferlitzen (Abbildung 6) zum Kalkopf abgeleitet. Der Rohrwärmeübertrager aus korrosionsfreiem Stahl 1.4404 (A4L) wurde auf einem konstanten Temperaturniveau von ca. -150 °C gehalten, um durch Tieftemperaturdesublimation den CO_2 -Anteil annähernd vollständig als Trockeneis abzuscheiden. Das auf -80 °C bereits vorgekühlte Gasgemisch aus CO_2 und CH_4 wurde vom oberen Ende in das Rohr eingeleitet und kristallisierte an der mit PTFE (Safecoat 571 der Firma Impreglon) beschichteten Innenseite des Wärmeübertragers als festes CO_2 aus. Das verbleibende Restgas, das vorwiegend aus Methan bestand, wurde am Ende des Rohrwärmeübertrager seitlich zum nachfolgenden Wärmeübertrager zur Verflüssigung abgeleitet. Ferner wurde in der Mitte des Rohrwärmeübertragers ein vakuumdichtes Schauglas eingebaut, um die Bildung der CO_2 -Kristalle visuell nachzuweisen und zu dokumentieren. Der Hochvakuumreaktor ist darüber hinaus für jegliche Versuche bis zu einem Bereich von $p = 1 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ und $t = -240\text{ °C}$ ausgelegt und durch Verwendung genormter ISO-K- und ISO-CF-Flansche geeignet.

Die Ausfriereinheit ist für einen maximalen Gasvolumenstrom von 60 Liter Biogas pro Stunde ausgelegt, erweiterbar auf einen Volumenstrom von bis zu 300 l/h. Mittels Massenstromventilen lässt sich synthetisches Gas aus reinem CH_4 und reinem CO_2 in beliebigen Konzentrationsverhältnissen mischen. Zur Messdatenerfassung (Druck, Temperatur, Volumenstrom, Gaszusammensetzung usw.) und Anlagensteuerung bzw. -regelung wurde eine Ventilinsel und eine National-Instruments-Compact-Rio-Einheit eingesetzt. Die für die Bestimmung der Gasreinheit eingesetzten und somit für den Beleg einer funktionsfähigen Aufbereitung wichtigsten Sensoren sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Verwendete Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung

Messgerät	Einsatzgebiet	Messbereich	Genauigkeit ¹⁾	Besonderheit
SWG100biogas NDIR-Sensoren (MRU Messgeräte für Rauchgase und Umweltschutz GmbH)	Gaszusammensetzung am Eingang der Kryo- anlage (Gas aus dem Fermenter)	CO ₂ : 0–100 % CH ₄ : 0–100 % O ₂ : 0–10 % H ₂ : 0–100 %	± 1,2 % ± 1,8 % ± 0,2 % ± 2,0 %	Elektrochemische Sensoren für die Messung von Sauer- stoff und Wasserstoff
SWG100biogas NDIR-Sensoren (MRU Messgeräte für Rauchgase und Umweltschutz GmbH)	Gaszusammensetzung am Ausgang der Kryo- anlage (Reines Methan und reines Kohlendioxid)	CO ₂ : 0–100 % CH ₄ : 0–100 % CO ₂ : 0–0,5 % CH ₄ : 0–0,5 %	± 1,0 % ± 1,0 % ± 40 ppm ± 40 ppm	Tägliche Kalibrierung mit: 100 % CH ₄ ; 100 % CO ₂ ; 100 % N ₂ ; 1.000 ppm/ 1.000 ppm CH ₄ /CO ₂ vor Versuchsbeginn nötig um Genauigkeit zu gewährleisten
Digitaler Mass Flow Cont- roller (MKS Instruments Deutschland GmbH)	Einstellen des Massen- stroms bzw. Volumen- stroms am Eingang des Reaktors	0–500 sccm/min 0–500 sccm/min	± 0,7 % ± 0,7 %	Volumenstrom wird anhand der Messwerte des SWG- 100biogas automatisch geregelt
IR OEM CO ₂ -High & Low IR OEM CH ₄ -High Dynament Limited	Überprüfung Funktionsfähigkeit SWG100biogas	CO ₂ : 0–100 % CH ₄ : 0–100 % CO ₂ : 0–5 %	± 2,0 % ± 2,0 % ± 0,1 %	Analysieren Gasvolumenstrom Eingang/Ausgang Kryoanlage im Wechsel

¹⁾ Bezogen auf den maximalen Messbereich.

Die Durchführung eines Versuchs sah beispielsweise wie folgt aus: Zu Beginn wurden die beiden Vakuumpumpen sowie die Kalkopfeinheit in Betrieb genommen. Anschließend wurde die Vakuumlampe und das gesamte Rohrleitungssystem evakuiert. Nach einer Abkühlzeit von ca. drei Stunden konnte mit den Tieftemperatur-Trennversuchen gestartet werden. Eine Bühler-Messgaspumpe förderte aus den Gasspeichersäcken das zuvor in der Biogasanlage erzeugte Biogas zum ersten Messgerät (SWG100biogas, Firma MRU). Nach Ermittlung der Gaszusammensetzung wurde das Gas direkt zu den beiden digitalen Massenstromventilen (Firma MKS) weitergeleitet. Das in LABView erstellte Programm übernimmt automatisch die Regelung des Volumenstroms von exakt einem Liter Biogas pro Minute in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Bei einem veränderten CH₄-CO₂-Verhältnis im Biogas erfolgt aufgrund der stark unterschiedlichen Gasdichten von Methan und Kohlendioxid eine Massenstrom-Anpassung.

Nach der Bestimmung des Eingangsdrucks und der Temperatur des mittlerweile konditionierten Biogases wird dieses zur schrittweisen Abkühlung in die drei Wärmeübertrager geleitet. Um die Reinheit des entstehenden Methans zu messen, wurde die Zusammensetzung des Gases bei vorübergehend ausgeschaltetem Verflüssiger mithilfe des zweiten SWG100biogas-Messgeräts untersucht. Nach einer Versuchszeit von 6 bis 8 Stunden wurden die Massenstromventile und der Kalkopf abgeschaltet und der Reaktor mit reinem Stickstoff gespült. Daraufhin wurde das ausgefrorene Kohlendioxid sublimiert und wiederum dem zweiten MRU-Messgerät zugeführt, um Methaneinlagerungen zu erfassen.

Um den Einfluss der Prozessparameter auf den Ausfrierprozess zu ermitteln, wurden zahlreiche Versuche mit wechselnden Gaszusammensetzungen, Strömungsgeschwindigkeiten, Abkühlgeschwindigkeiten und -temperaturen ausgewertet.

Ergebnisse und Diskussion

Die auftretenden Ammoniakmengen schwankten zwischen 0 und 9 ppm und konnten mithilfe der Gaswaschflasche schnell, kostengünstig und vollständig aus dem Gasstrom entfernt werden. Wie erwartet, erwies sich die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs auf ein konstantes Niveau von 0 ppm als die schwierigere Aufgabe. Die Ausgangswerte des H_2S im Rohgas unterlagen abhängig von der Fütterung mit 600–1.900 ppm größeren Schwankungen. Die Grobreinigung im Fermenter mittels des Eisenhydroxidmittels Ferrosorp DG auf einen H_2S -Wert von etwa 100 ppm gelang problemlos. Die dafür einzusetzenden Produktmengen bei Ausgangskonzentrationen von rund 700 ppm sind in Abbildung 7 ersichtlich. Die Reduktion auf das gewünschte 100-ppm-Niveau war auch bei höheren Ausgangskonzentrationen von etwa 1.400 ppm erfolgreich.

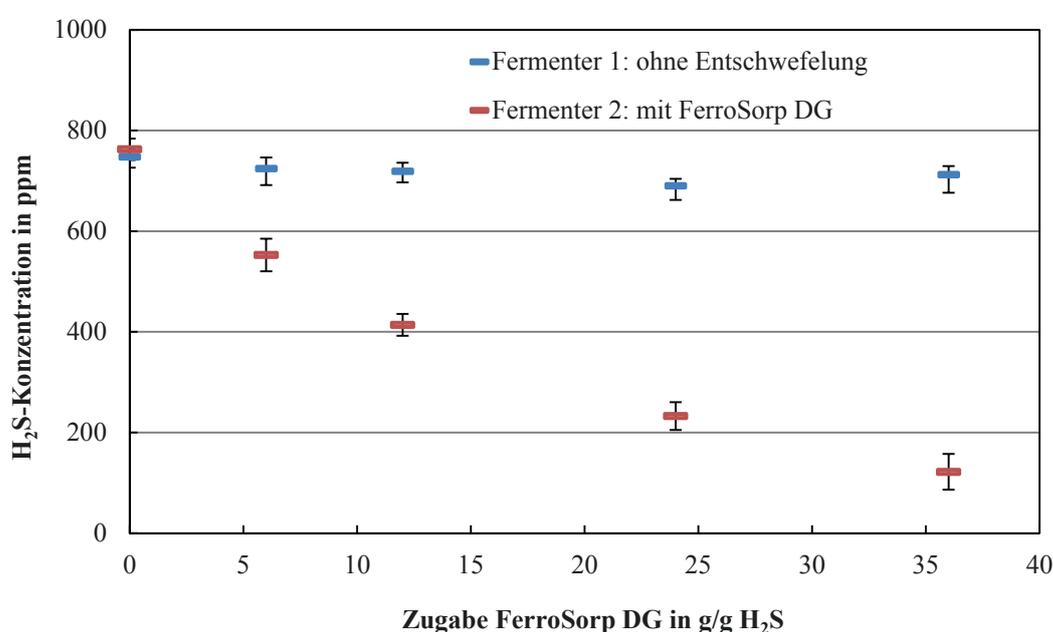


Abbildung 7: Schwefelwasserstoffreduktion im Doppelfermenter. Die Zugabe von FerroSorp in Fermenter 2 führt zu einer Absenkung auf 100 ppm H_2S , während die Kontrolle (Fermenter 1) auf dem Niveau von 700 ppm verbleibt (Mittelwerte jeweils 8–14 Tage nach Umstellung der Dosierung)

Die aufwendigen Tests zur Feinreinigung zeigten eine große Bandbreite der Eignung der untersuchten Aktivkohlen bzw. der Präparate auf Eisenbasis. Einige Produkte (Aktivkohlen A, B, H, I ...) waren bei den vorherrschenden schwierigen Bedingungen gar nicht in der Lage, die H_2S -Konzentrationen auf das in der ASTF-Norm festgelegte Ziel von < 50 ppm, geschweige denn auf die für den Kryoprozess nötigen 0 ppm, abzusenken. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Abwesenheit von Sauerstoff dazu führt, dass gängige Adsorptionsprinzipien beeinträchtigt oder gar nicht möglich sind (SITTHIKHANKAEW et al. 2014). Einige wenige Produkte (Aktivkohlen E & M, Eisenprodukt N) konnten dennoch überzeugen. Die Tabelle 2 zeigt die einzelnen Messergebnisse beim Durchlauf mit hohen Rohgaskonzentrationen von 1300–1.800 ppm H_2S . Der Kernparameter der Versuche, die Adsorptionskapazität, die angibt, wieviel Schwefelwasserstoff pro Gramm Adsorbens gebunden werden kann, bleibt vor dem Hintergrund hoher Aktivkohlepreise für alle getesteten Produkte auf einem unbefriedigend niedrigen Niveau.

Tabelle 2: Adsorptionskapazitäten der Aktivkohle- und Eisenprodukte nach ASTM-Norm

Adsorbens	Füllmenge	H ₂ S-Anteil im Rohgas (Mittel)	Zeit bis zum Durchbruch (> 50 ppm)	Rohgas bis zum Durchbruch	H ₂ S bis zum Durchbruch	Adsorptions- kapazität
	in g	in ppm	in min	in Liter	in g	in g/g
Aktivkohle A	112,36	1.515	0	0	0	0
Aktivkohle B	59,83	1.413	0	0	0	0
Aktivkohle C	62,71	1.431	1.920	332	0,72	0,012
Aktivkohle D	53,3	1.355	1.530	280	0,58	0,011
Aktivkohle E	71,02	1.842	5.520	1.289	3,61	0,051
Aktivkohle F	64,26	1.367	3.540	558	1,16	0,018
Aktivkohle G	89,13	1.596	1.590	387	0,94	0,011
Aktivkohle H	56,38	1.434	0	0	0	0
Aktivkohle I	59,49	1.551	0	0	0	0
Aktivkohle J	72,34	1.503	0	0	0	0
Aktivkohle K	69,96	1.492	0	0	0	0
Aktivkohle L	76,85	1.553	1.500	316	0,75	0,010
Aktivkohle M	79,36	1.515	4.322	915	2,11	0,027
Eisenprodukt N	69,42	1.662	1.4670	2.513	6,35	0,091
Eisenprodukt O	51,05	1.606	0	0	0	0

Zielerreichung durch Produktkombination

Bei H₂S-Konzentrationen von etwa 1.100 ppm gelang es mit einigen Produkten, die enthaltenen Schwefelwasserstoffmengen komplett abzuscheiden (bis zum Durchbruch dauerhaft 0 ppm im Reingas). Keines der untersuchten Produkte zur Entschwefelung war in der Lage, die H₂S-Konzentration bei noch höherer Belastung (ca. 1.300–1.800 ppm H₂S im Rohgas) konstant auf 0 ppm zu halten (Abbildung 8). Vielmehr schwankten die Werte meist im einstelligen Bereich (0–9 ppm), was zu den Resultaten von KÖCHERMANN et al. (2015) passt, die künstliche Gasgemische mit Aktivkohlen unter sauerstofffreien Bedingungen ebenfalls nicht vollständig von H₂S befreien konnten. Erst ein Absenken der H₂S-Werte durch Grobentschwefelung im Fermenter bzw. durch das Vorschalten eines Grobfilters vor die Aktivkohle-Feinreinigung hatte Erfolg und führte gleichzeitig zu einer deutlichen Verbesserung der Adsorptionskapazität. Damit bestätigen sich frühere Studien, die bei geringeren Ausgangskonzentrationen des Spurengases eine erhöhte Aufnahmekapazität und Reinigungsleistung der Aktivkohlen feststellten (BAGREEV et al. 2005). Als Grobfilter vor der Aktivkohle eignete sich für die sauerstofffreie Entschwefelung das Eisenprodukt N im besonderen Maße: Es zeigte eine den anderen Produkten überlegene Reinigungsleistung, ist preislich günstiger als die hochwertigen Aktivkohlen und konnte durch eine einfache Lagerung an der Luft problemlos regeneriert werden. Die Reinigungsleistung mit dem regenerierten Produkt unterschied sich nur unwesentlich von derjenigen bei der Erstverwendung.

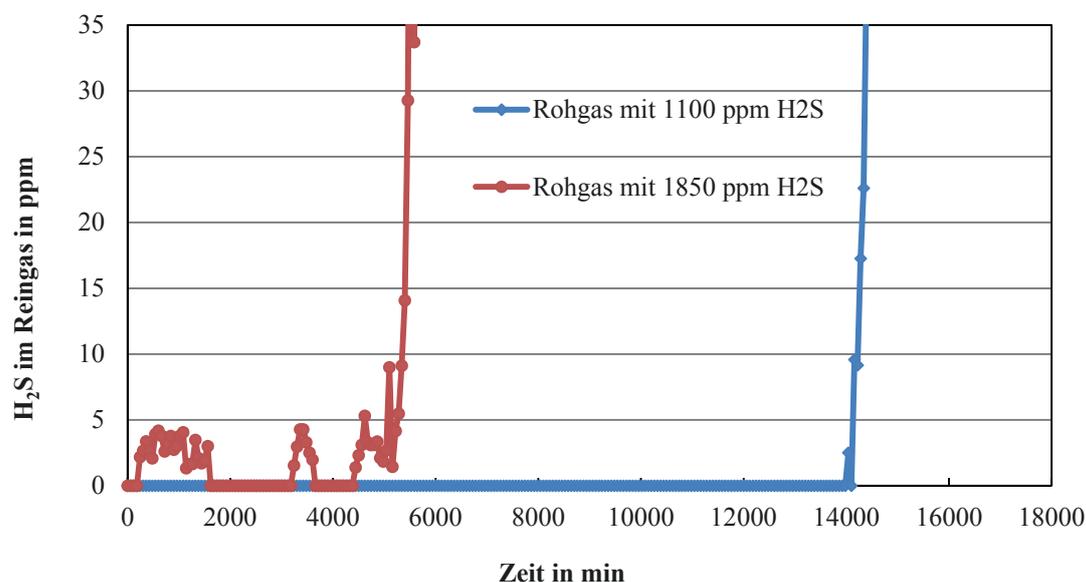


Abbildung 8: Vergleich der Reinigungsleistung von „Aktivkohle E“ bei unterschiedlichen H₂S-Ausgangskonzentrationen. Während das Reingas bei 1.100 ppm H₂S im Rohgas bis zum Durchbruch auf 0 ppm verbleibt (Beladungskapazität 0,067 g H₂S/g), schwankt die Reingaskonzentration bei 1.850 ppm im Rohgas im niedrigen einstelligen ppm-Bereich (Beladungskapazität 0,051 g H₂S/g).

Weitere Versuche zur Optimierung der Schwefelwasserstoffabtrennung durch geeignete Anpassung der Parameter (Gasfeuchte, Temperatur) führten zu merklichen spezifischen Verbesserungen beim Einsatz einzelner Aktivkohleprodukte. Aufgrund dieser Erkenntnisse können keine allgemeingültigen Empfehlungen ausgesprochen werden. Die teils widersprüchlichen Resultate – einige Produkte benötigen beispielsweise eine niedrige, andere eine hohe Gasfeuchte für eine optimale Ausbeute – finden sich auch in der Fachliteratur (HERDIN et al. 2000, SITTHIKHANKAEW et al. 2014). Die Gasfeuchte konnte im Anschluss an die Reinigung durch Messgaskühler und Silikagel auf 2 g Wasser pro Normkubikmeter abgesenkt werden. Der Einsatz von Zeolithen (Molekularsiebe) ist geeignet, noch mehr Wasser aus dem Gasstrom abzutrennen und Trocknungsgrade zu erreichen, die Taupunkttemperaturen von unter -20 °C entsprechen (ARNOLD 2009). Da dies für einen reibungslosen Betrieb der Kryoeinheit nicht notwendig war, wurde aus wirtschaftlichen Gründen darauf verzichtet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die gewünschte Gasqualität von 0 ppm NH₃ und H₂S auch bei hohen Konzentrationen im Rohgas dauerhaft und kostengünstig erreicht werden kann, wenn eine Grobentschwefelung im Fermenter mit zwei hintereinander geschalteten geeigneten Adsorptionseinheiten mit Aktivkohle- bzw. Eisenpräparaten kombiniert wird. Im Reingas sind dann weder H₂S und andere Schwefelverbindungen (Mercaptane) noch Ammoniak in messbaren Mengen (< 0,2 ppm) vorhanden. Die Auswahl der Adsorbentien sollte sorgfältig vorgenommen werden, da technisch erhebliche Unterschiede bestehen und auch wirtschaftlich große Einsparungen möglich sind.

Produktreinheit Methan und Kohlendioxid

In Abbildung 9 ist die Reinheit von CH_4 nach der kryogenen Aufbereitung grafisch dargestellt. Bei der abgebildeten Versuchsdauer beträgt die CO_2 -Restkonzentration nach Abbildung 10 zu Versuchsende im Mittel weniger als 3.500 ppm bzw. 0,35 Vol.-%. Die Methanreinheit beträgt 99,65 % und mehr. Die Ausreißer der Messkurven können durch abfallende und anschließend sublimierende Kohlendioxidkristalle erklärt werden. Weitere Versuche zeigen, dass bei geringeren Volumenströmen noch höhere Reinheiten erreicht werden können, da mit der Abnahme des Volumenstroms die Verweilzeit und somit auch die Abkühlzeit steigt. Wird zu nahe am Verflüssigungspunkt von Methan gearbeitet, so scheiden sich ebenfalls geringe Mengen an flüssigem Methan im Ausfrierwärmeübertrager ab. Die Reinheit des erhaltenen Trockeneis verringert sich entsprechend. Ein schnelleres Durchströmen des Reaktors hingegen führt zu höheren CO_2 -Konzentrationen im aufgereinigten Produktgas, da somit nicht mehr die vollständige Abkühlung des Gases auf die vorgegebenen Temperaturen gelingt.

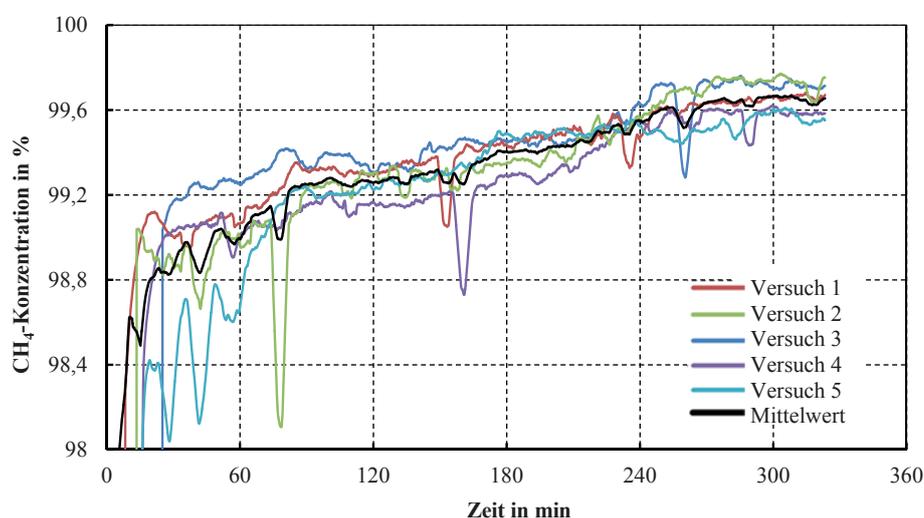


Abbildung 9: Methangehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit synthetischem Biogas (55 % CH_4 und 45 % CO_2)

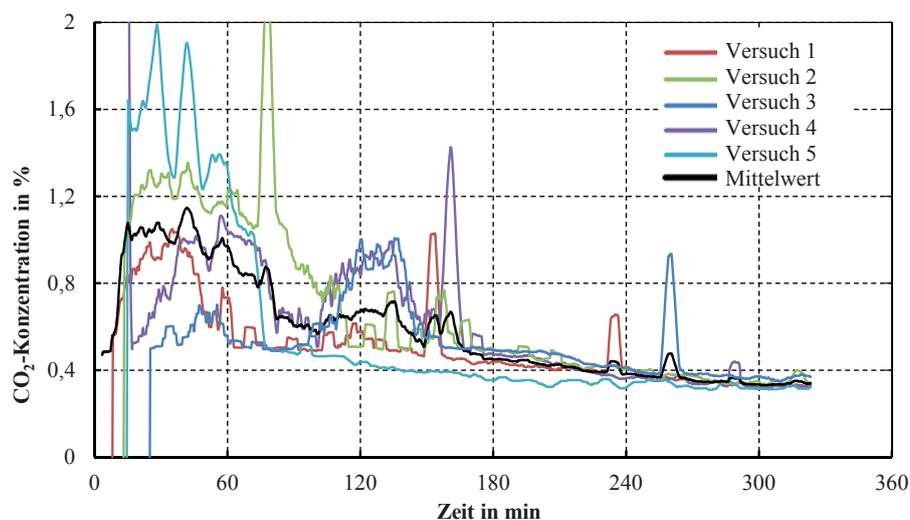


Abbildung 10: Kohlendioxidgehalt des Produktgases nach der kryogenen Aufbereitung. Dargestellt ist ein Auszug einer Messreihe mit synthetischem Biogas (55 % CH_4 und 45 % CO_2).

Am Ende des Versuchs wurde der Versuchsreaktor mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach dem Abschalten der Kaltkopfheit sublimierte das ausgefrorene Kohlendioxid langsam und wurde am nächsten Tag im gasförmigen Zustand auf dessen Reinheit geprüft. Neben einem durchschnittlichen Kohlendioxidgehalt von 98,5 Vol.-% wurde ein mittlerer Methangehalt von 98 ppm angegeben. Die verbleibenden 1,5 Vol.-% sind dem Stickstoff der mehrfachen Spülvorgänge sowie Diffusionsverlusten der Gasspeicherbeutel zuzuschreiben. Als qualitätsbestimmender Faktor diente ohnehin der sehr niedrige Methananteil. Um eine höhere Reinheit der CO₂-Fraktion zu erreichen, ist die Erweiterung der Laboranlage mit einem Absperrventil zwischen dem Ausfrierer und dem Verflüssiger geplant.

Mithilfe der Schauglaseinheit konnte die Kristallbildung des im Reaktor verbleibenden CO₂ visuell nachgewiesen und ausgewertet werden. Diese Auswertung führte zur Bestätigung der Bemessungstheorie (HILZ 1940, HAUSEN 1948), wonach bei laminarer Strömung lokale Übersättigung auftreten kann. Schnee- oder Eckenbildung im Gasstrom bzw. locker anhaftender CO₂-Schnee an der inneren Oberfläche des Wärmeübertragerrohrs sind die Folgen. Die Erklärung dieses Phänomens liefert der Lewis'sche Koeffizient, das Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit bzw. Wärmeübergangszahl und Diffusionszahl bzw. Stoffaustauschzahl. Es scheint folgendes Phänomen vorzuliegen (ÜLLMANN 1962):

- Bis zu Beginn der Ausscheidung des Kohlendioxids besteht keine Veranlassung für eine unterschiedliche Konzentrationsverteilung
- Scheiden sich Kohlendioxidkristalle an der gekühlten Wandung aus, so vermindert sich die Kohlendioxidkonzentration an der betreffenden Stelle. Somit herrscht ein Konzentrationsgefälle zwischen Rohrwandung und Rohrmitte
- Kohlendioxid diffundiert quer zur Strömungsrichtung hin zur Wand
- Der Beginn der Kohlendioxidausscheidung führt zu einer Verminderung der Kohlendioxidkonzentration des gesamten Gemischstroms
- Lokale Übersättigungserscheinungen sind dadurch möglich

Geht nun der Stofftransport schneller vor sich als der Wärmetransport, so tritt Untersättigung ein, im umgekehrten Fall Übersättigung (LINDE 1950). In Abbildung 11 ist dieses Phänomen bildlich über den Verlauf der Zeit für einen Versuch mit synthetischem Biogas (50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂) festgehalten.

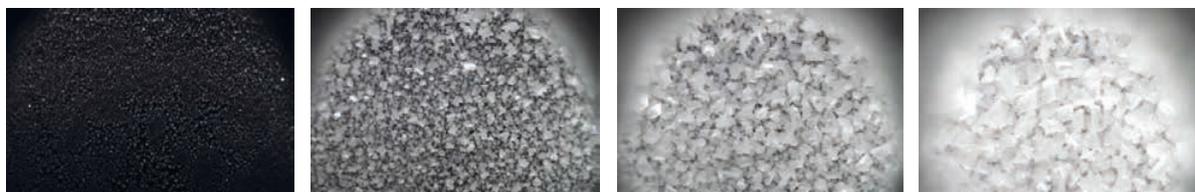


Abbildung 11: CO₂-Kristalle an der Wärmeübertragerwand nach 1 h, 2 h, 3 h, 4 h Versuchsdauer (© HAW Landshut)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Vereisen der Wärmeübertrager durch den Betrieb im laminaren Strömungsbereich mit hoher Wahrscheinlichkeit temporär vermeiden lässt. Der Umschlag von laminarer hin zu turbulenter Rohrströmung findet bei einer Reynoldszahl von ca. 2.300 statt. Unter Berücksichtigung weiterer Faktoren wie der Wandrauigkeit, der Rauigkeit der Schneeschichten oder den Verwirbelungen am Gaseintritt des Wärmeübertragers sind noch Abschläge bezüglich der zu verwendenden Reynoldszahl vorzunehmen. „Aus den gesamten Überlegungen

heraus empfiehlt es sich bei laminaren Versuchen die Geschwindigkeit möglichst unter dem halben Wert der kritischen einzustellen, wenn man trotz evtl. Schneeablagerung noch eine gewisse Zeit mit Sicherheit turbulente Strömung vermeiden will“ (HILZ 1940). Ein Langzeitbetrieb der kryogenen Ausfriereinheit (mehr als 20 h) ist nachgewiesen. Der Nachteil des niedrigen Volumenstroms gleicht sich mit dem Vorteil der sehr hohen Reinheit nahezu aus (RISCHE 1957). Das Trockeneis ist in regelmäßigen Abständen am Boden des Wärmeübertragers zu entnehmen.

Pro Normkubikmeter Rohbiogas mit einem Kohlendioxidanteil von 45 % lassen sich etwa 0,9 kg Trockeneis gewinnen. Die Nutzungsmöglichkeiten sind auch hier vielfältig: Neben der Kühlung von Lebensmitteln oder dem Einsatz in der Getränketechnologie sind auch innovative technische Anwendungen wie das Abstrahlen von Motoren oder anderen technischen Bauteilen möglich. Der große Vorteil der Trockeneisstrahlmethode ist die rückstandsfreie Sublimation des Kohlendioxids (SPUR et al. 1999). Vor allem die nachfolgenden Eigenschaften des festen Kohlendioxids sind von besonderem Interesse (KUPRIANOFF 1953):

- Sehr niedrige Sublimationstemperatur von 195 K
- Wegfall des Schmelzwassers (Wassereis)
- Großer Kältevatrat je Volumeneinheit (das 2,5-Fache von Wassereis)
- Antibakterielle Wirkung des CO₂-Gases auf das Kühlgut

Energieeffizienz

Ein Beispielszenario zeigt abschließend ein mögliches Einsatzgebiet des Verfahrens: In den Sommermonaten lässt sich nicht die vollständige, bei der Stromerzeugung durch Biogas entstehende, Wärme nutzen (Abbildung 12, A). Außerdem ist der Ertrag an regenerativ erzeugtem Strom durch Photovoltaikanlagen zu dieser Zeit sehr hoch. Ein zuvor berechneter Anteil des im Sommer entstehenden Biogases kann nun der Weiterverarbeitung zu Trockeneis und flüssigem Biomethan zugeführt werden (Abbildung 12, B). Somit ist die Trennung von Erzeugung und Verbrauch großer Energiemengen sowohl zeitlich als auch örtlich entkoppelt. Dies ermöglicht eine Verstromung des flüssigen Biomethans bei gleichzeitig vollständiger Wärme- und Kältenutzung in wärmegeführten dezentralen BHKW auch dann, wenn die entsprechende Nachfrage gegeben ist. Das dabei entstehende Trockeneis kann energetisch oder stofflich genutzt werden. Aufgrund der hohen Energiedichte des flüssigen Methans und der guten Isolationseigenschaften der Transport- und Lagerbehälter sind die Verluste bei Transport und Speicherung als vernachlässigbar einzustufen (NACHTMANN 2012). Die energetische Nutzung der Speicher- bzw. Abdampfverluste (Boil-of-Gase) ist Stand der Technik, so werden z.B. Transportfahrzeuge einfach mit einem Gasmotor ausgestattet.

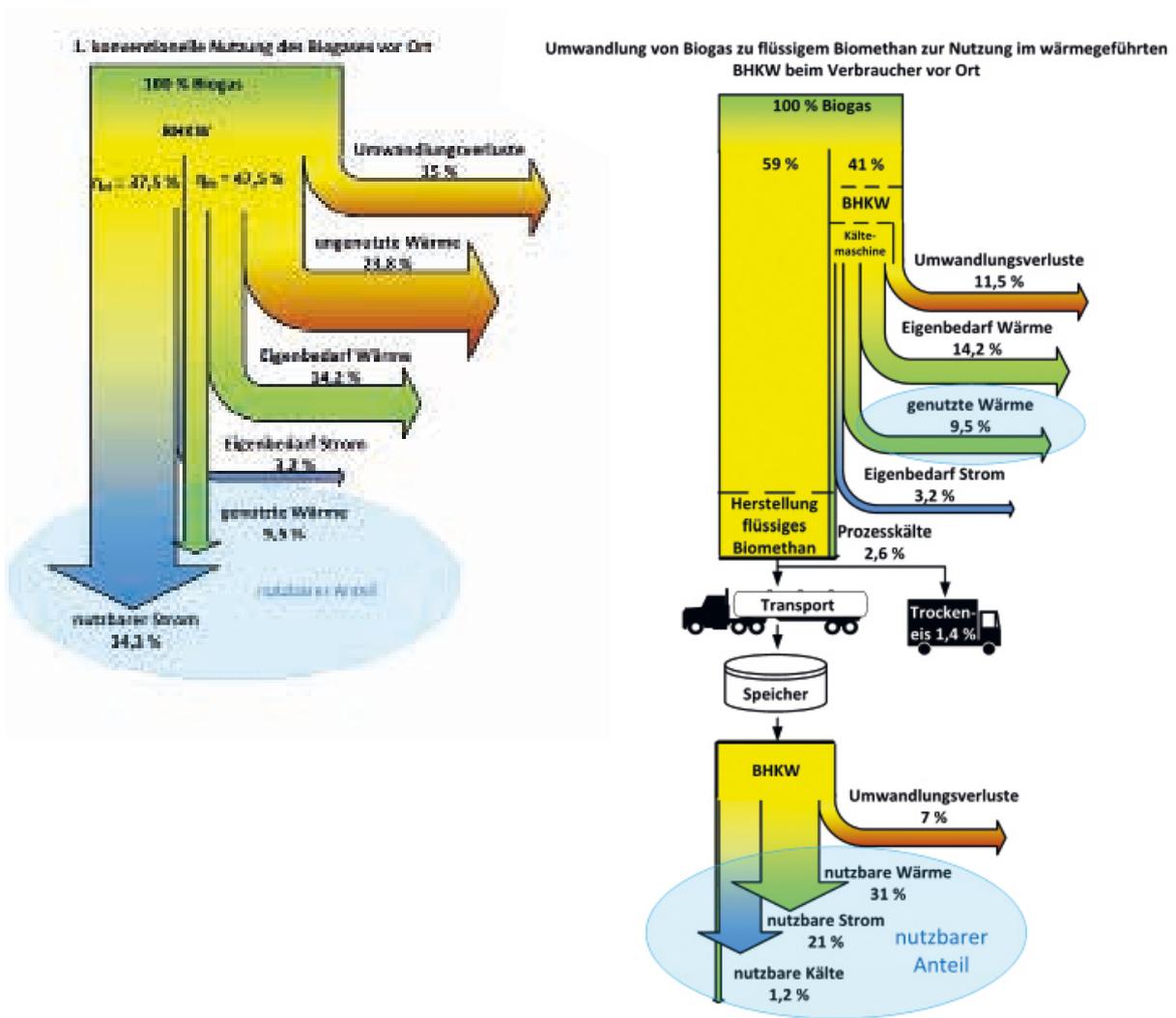


Abbildung 12: A) Theoretischer Wirkungsgrad Biogasnutzung Stand der Technik, stromgeführtes BHKW; B) Theoretischer Wirkungsgrad Biogasnutzung mit Flüssigbiomethanherstellung und -speicherung, wärmegeführt und entkoppelt zur dezentralen Nutzung in einem BHKW. Die Wirkungsgrade der eingesetzten BHKW sowie der Eigenstrom- und -wärmebedarf wurden wie folgt angenommen: stromgeführtes BHKW $\eta_{el} = 37,5\%$ und $\eta_{th} = 47,5\%$; wärmegeführtes BHKW $\eta_{el} = 35,0\%$ und $\eta_{th} = 52,0\%$; Eigenbedarf Strom/Wärme Biogasanlage 9 % und 30 %. Genutzte Wärme = Wärme zur Beheizung von Wohn- und Betriebsgebäuden (abhängig von der Anlagengröße).

Schlussfolgerungen

Im Labormaßstab wurde gezeigt, dass sowohl die angepasste Gasreinigung als auch die anschließende Gastrennung mittels eines drucklosen Tiefkühlverfahrens funktionieren. Die Produkte, flüssiges Biomethan in hoher Reinheit sowie Trockeneis in marktfähiger Qualität, können kontinuierlich erzeugt werden. Die zahlreichen Laborversuche ermöglichten eine technische und wirtschaftliche Optimierung des Aufbereitungskonzepts und dienen als Grundlage für eine großtechnische Umsetzung. Aufgrund von Skalierungseffekten zieht ein Scale-up aber auch Anpassungen am technischen Konzept und damit weiteren Forschungsbedarf nach sich. In vielen Bereichen lässt sich dabei wohl auf vorhandene Technik zurückgreifen: Beispielsweise ist es ratsam, die benötigte Kälte statt mit Heliumkompressor-Kaltkopf Kühlung über eine Boil-off-Kältemaschine zu erzeugen und so die Effizienz der Anlage noch einmal deutlich zu erhöhen. Es scheint sinnvoll, das Konzept modular auszuführen,

also eine feste Größeneinheit der Aufbereitungsanlage zu entwickeln, die dann bei Bedarf mehrfach parallel installiert wird. Ein solches Modul mit einer Verflüssigungsleistung von 25 m³ Rohgas pro Stunde entspricht etwa der elektrischen Leistung eines Biogas-BHKW von 50 kW_{el}. Bei einer typischen Biogasanlagengröße von 500 kW_{el} könnte mit einem Modul also 10 % der Gasmenge aus der Verstromung verwendet und zu Biomethan verflüssigt werden. Bei Bedarf könnten aber auch deutlich mehr Module und eine Verflüssigung von 30, 50 oder auch 80 % sinnvoll sein. Die Verwertungswege (Regelenergiebereitstellung, Kraftstoffnutzung, Chemierohstoff) sind vielfältig und sind an die Infrastruktur und die Bedürfnisse der Betreiber anzupassen. Idealerweise entsteht ein intelligentes System, das regenerativen Überschussstrom aus Wind- oder Sonnenenergie flexibel für die Umwandlung von Biogas in LBM nutzt. Teile davon könnten als Treibstoff für den Eigenbedarf, andere Teile bei Stromknappheit im BHKW eingesetzt werden. Durch die hohe Energiedichte des LBM von 6,44 kWh/l ist auch der Transport zu einem modernen und effizienten Gaskraftwerk eine mögliche Option (BAUER et al. 2013). Nur eines der oben beschriebenen Module würde pro Tag mehr als eine halbe Tonne Trockeneis produzieren. Mit einer geschickten Vermarktung lassen sich mit dem Nebenprodukt Trockeneis interessante Zusatzerlöse von bis zu 25 Cent/kg erwirtschaften (JÄGER 2014, KOLBINGER 2016).

Ab 2020 läuft für die ersten Biogasanlagen die zwanzigjährige EEG-Förderung aus. Um die sonnen- und windunabhängige Leistung der deutschen Biogasanlagen zumindest auf dem heutigen Niveau konstant zu halten, müssen innovative Anlagenkonzepte wie die hier beschriebene kryogene Umwandlung von Biogas in flüssiges Biomethan vorliegen und eingesetzt werden. Eine Zukunft von Biogasanlagen auf der Basis von Grundlaststromerzeugung wird es aus Sicht der Autoren nicht geben. Denn bereits heute bieten Errichtungskonsortien PV-Strom für 0,03 USD/kWh und weniger an (BLOCHE-DAUB et al. 2016). Die Wettbewerbsfähigkeit mit elektrischem Strom aus anderen erneuerbaren Energien wie Windkraft oder Photovoltaik ist auf dieser Basis mittel- bis langfristig nicht gegeben. Wirtschaftlich tragfähige und energieeffiziente Konzepte, die nicht nur Strom, sondern auch Wärme, Mobilität und die Bereitstellung von Rohstoffen für die chemische Industrie im Blick haben, können den Betreibern von Biogasanlagen Perspektiven außerhalb staatlicher Förderprogramme aufzeigen.

Literatur

- Acrion Technologies (2013): Landfill Gas to Liquid Methane with Acrion's CO₂ Wash™. <http://www.acrion.com/Ingfromlfg.htm>, Zugriff am 05.06.2015
- Acrion Technologies (2015): Technologies Acrion Technologies, Inc: Renewable Fuels and CO₂. http://www.midwestchptap.org/Archive/pdfs/090407_Ohio/Brown.pdf, Zugriff am 11.06.2015
- Adler, P.; Billig, E.; Brosowski, A.; Daniel-Gromke, J.; Falke, I.; Fischer, E.; Grope, J.; Holzhammer, U. (2014): Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. Hg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow
- Agrawal, G.M.; Laverman, R.J. (1975): Phase Behavior of the Methane-Carbon Dioxide System in the solid-vapor region. In: Advances in Cryogenic Engineering. Ed. Timmerhaus, K.D., Boston, MA/s.l., Springer US, pp. 327–338
- Agsten, R. (1992): Methanverflüssigung aus Biogas – Verfahrenskonzepte und Ökologiepoteziale. Luft- und Kältetechnik 4, S. 162–164
- Allamagny, P. (2002): Encyclopedie des Gaz. Amsterdam, Elsevier
- Arnold, M. (2009): Reduction and monitoring of biogas trace compounds. VTT Tiedotteita Research Notes 2496, pp. 1–84
- ASTM International (2015): Standard test method for determination of the accelerated hydrogen sulfide breakthrough capacity of granular and pelletized activated carbon, West Conshohocken, PA (USA) (D6646 – 03), D6646 – 03

- Bagreev, A.; Katikaneni, S.; Parab, S.; Bandosz, T.J. (2005): Desulfurization of digester gas. Prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide. *Catalysis Today* 99(3-4), pp. 329-337, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.10.008>
- Barclay, J.A. (2015): Biogas to LNG of Prometheus Energy. *Natural Gas Vehicle Technology Forum*. http://www1.eere.energy.gov/cleancities/pdfs/barclay_nov08.pdf, Zugriff am 05.07.2015
- Bauer, F.; Persson, T.; Hulteberg, C.; Tamm, D. (2013): Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 7(5), pp. 499-511, <http://dx.doi.org/doi.org/10.1002/bbb.1423>
- Bloche-Daub, K.; Kaltschmitt, M.; Witt, J.; Janczik, S. (2016): Erneuerbare Energien. *Globaler Stand 2015*. BWK Das Energie-Fachmagazin 68(7/8), S. 60-80
- Cryo Pur (2016): Valorize biogas with bio-LNG and bioCO₂. A more efficient valorization of biogas. <http://www.cryopur.com/en/index.html>, Zugriff am 08.09.2016
- Davis, J.A. (1962): Solid-liquid-vapor phase behavior of the methane-carbon dioxide system. *AIChE Journal* 8(4), pp. 537-539
- 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*, http://www.zbt- Duisburg.de/fileadmin/user_upload/01-aktuell/05-publikationen/06-Projektberichte/AiF16126N-Abschlussbericht_Kombiref.pdf, Zugriff am 13.03.2014
- Donau Carbon GmbH (2011): Aktivkohle zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff, Frankfurt. <http://www.donau-carbon.com/downloads/h2s-abscheidung.aspx>, Zugriff am 02.06.2015
- Donnelly, H.G. (1954): Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System. *Industrial and Engineering Chemistry* 46(3), pp. 511-517
- Fördergesellschaft für nachhaltige Biogas- und Bioenergienutzung (Hg.) (2015): Progress in Biomethane Mobility. Decentralised production and direct utilisation. *Proceedings of the International Conference in Schwäbisch Hall, 27.-28.10.2015, Kirchberg an der Jagst, IBBK*
- Green Car Congress (2007): Prometheus Produces World's First Commercial LNG from Landfill Gas; Targeted for Public Transit Fuel. http://www.greencarcongress.com/2007/01/prometheus_prod.html, Zugriff am 05.06.2015
- Hagen, M. (2001): Adding gas from biomass to the gas grid, Swedish Gas Center
- Hausen, H. (1948): Einfluß des Lewisschen Koeffizienten auf das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen. *Angewandte Chemie* 20(7), S. 177-183
- Heijer, N.d. (2014): Haffmans Biogas Upgrading. Turning Biogas Into Biomethane & Green CO₂. <http://groengas.nl/wp-content/uploads/2012/12/1.3-BIOGAS-UPGRADING-TURNING-BIOGAS-INTO-BIOMETHANE-GREEN-CO2.pdf>, Zugriff am 25.06.2015
- Herdin, G.; Gruber, F.; Kuffmeier, R.; Brandt, A. (2000): Solutions for siloxane problems in gas engines utilizing landfill and sewage gas. *ICE (American Society of Mechanical Engineers), Alternative Fuels, Dimethyl Ether and Natural Gas Engines* 3, pp. 101-110
- Hilz, R. (1940): Verschiedene Arten des Ausfrierens einer Komponente aus binären, strömenden Gasgemischen. *Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie* 47, S. 34
- Hullu, J. de; Maassen, J.; van Meel, P.A.; Shazad, S.; Vaessen, J. (2008): Comparing different biogas upgrading techniques. Final report. Quartettkarte, Technische Universiteit Eindhoven
- Jäger, A. (2014): Marktanalyse für die Verwertung von Kohlenstoffdioxid in fester Form. Bachelorarbeit, Hochschule Landshut
- Jakobsen, A. (2016): Wärtsilä liefert richtungsweisende bioHybrid-Anlage nach Deutschland. <http://www.wartsila.com/deu/medien/veroeffentlichung/veroeffentlichung-lokale/20-12-2016-w%C3%A4rtsil%C3%A4-liefert-richtungsweisende-biohybrid-anlage-nach-deutschland>, Zugriff am 21.03.2017
- Jonsson, S. (2011): Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers. Sweden, Chalmers University of Technology
- Köchermann, J.; Schneider, J.; Matthischke, S.; Rönsch, S. (2015): Sorptive H₂S removal by impregnated activated carbons for the production of SNG. *Fuel Processing Technology* 138, pp. 37-41, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.004>

- Kolbinger, Q. (2016): Betrachtung des Marktpotenzials eines Verfahrens zur kryogenen Aufbereitung von Biogas. Abschlussarbeit, Hochschule Landshut
- Kramer, S. (2011): Biogas Upgrading. Greenhouse as energy source, Netherlands, <http://www.gastreatmentservices.nl/en/Zugriff> am 15.05.2015
- Kuprianoff, J. (Hg.) (1953): Die feste Kohlensäure. Herstellung und Verwendung, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag
- Larsson, M. (2013): Biofrigas AB initiates cooperation with Borås Energy and Environment AB., Gothenburg
- Linde, H. (1950): Über das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen bei atmosphärischem Druck. Zeitschrift für angewandte Physik 2, S. 49–59
- Nachtmann, K. (2012): Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Analyse einer neuen Methode zur Herstellung von Flüssigerdgas aus Biogas. Masterarbeit, Hochschule Ansbach
- Pentair Haffmans (2015): Haffmans Biomethane & Green CO2. from Biogas to Biomethane. <http://www.haffmans.nl/resources/images/267.pdf>, Zugriff am 05.06.2015
- Powers, W. (2004): The Science of Smell Part 1: Odor perception and physiological response., Iowa University, University Extension, Ames, Iowa
- 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: Progress in Biomethane Mobility. Decentralised production and direct utilisation, Ed. IBBK Fachgruppe Biogas GmbH, Kirchberg an der Jagst
- Rische, E.A. (1957): Ausfrieren von Dämpfen aus Gas/Dampf-Gemischen bei erzwungener Rohrströmung. Chemie-Ing.-Techn. 29(9), S. 603–615
- Rudenko, N.Z. (1986): Einfluß der Ausfrierbedingungen von Kohlendioxid aus Gasgemischen auf die Dicke und Dichte der sich bildenden Reifschicht. холодильная техника 5, S. 21–26
- Seime, D. (1997): Biogasreinigung bei tiefen Temperaturen. Dissertation, Technische Universität Dresden
- Sitthikhankaew, R.; Chadwick, D.; Assabumrungrat, S.; Laosiripojana, N. (2014): Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. Fuel Processing Technology 124, pp. 249–257, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.010>
- Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S. (2014): Energy analysis of the cryogenic CO₂ capture process based on Stirling coolers. Energy 65, pp. 580–589, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.10.087>
- Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S.; Jiang, W. (2013): Analysis of CO₂ frost formation properties in cryogenic capture process. International Journal of Greenhouse Gas Control 13, pp. 26–33, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.011>
- Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S.; Ogasawara, K. (2012): Design of a cryogenic CO₂ capture system based on Stirling coolers. International Journal of Greenhouse Gas Control 7, pp. 107–114, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.01.004>
- Spur, G.; Uhlmann, E.; Elbing, F. (1999): Dry-ice blasting for cleaning. Process, optimization and application. Wear 233–235, pp. 402–411, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00204-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00204-5)
- Titov, V. (1976): Studie zu Ausfrierprozessen von Kohlendioxid aus Rauchgasen. холодильная техника 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. Chemical Engineering Science 65(1), pp. 114–119, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.055>
- Ullmann, W. (1962): Beitrag zum Problem der Übersättigung binärer Gasgemische im Bereich tiefer Temperaturen. Dissertation, TU Dresden
- Urban, W.; Girod, K.; Lohmann, H. (2008): Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007–2008, http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-948875.pdf, Zugriff am 11.03.2014
- VDI (2013): VDI-Wärmeatlas 2013. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag

Autoren

Korbinian Nachtmann und **Prof. Dr. Josef Hofmann** sind an der Hochschule Landshut, Am Lurzenhof 1, 84036 Landshut, tätig.

Dr. Sebastian Baum, **Máté Fuchsz** und **Prof. Dr. Oliver Falk** arbeiten an der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf im Bereich Technik Erneuerbarer Energien der Fakultät Land- und Ernährungswirtschaft, Am Staudengarten 1, 85354 Freising, Email: sebastian.baum@hswt.de.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie für die Finanzierung des Forschungsprojekts.