

Session II Gaserzeugung aus Biomasse / Gasreinigung

Verfahrensübersicht: Synthesegaserzeugung aus Biomasse

Zusammenfassung

R. Berger,
K.R.G. Hein
Universität Stuttgart,
Institut für
Verfahrenstechnik und
Dampfkesselwesen,
berger@ivd.uni-stuttgart.de

Die Erzeugung von Synthesegasen aus Biomasse ist bisher nicht kommerziell zu betreiben. Während für die Brennstoffe Kohle und Petrol-Koks großtechnische Verfahren in der Praxis eingesetzt werden, sind Verfahren auf Basis fester Biomasse erst in der Entwicklung. Ein wichtiger Grund hierfür sind die biomasse-typischen kleinen Anlagengrößen und der hierdurch entstehende Kostendruck.

Bei fossilen Brennstoffen werden meist Druck-Flugstrom- oder Festbettvergaser eingesetzt, in Deutschland wurde aber auch ein Druck-Wirbelschichtverfahren entwickelt und dessen Eignung demonstriert. Diese Verfahren eignen sich grundsätzlich auch für den Einsatz von Biomassen. Wegen des dezentralen Anfalls der Biomassen zielt die Entwicklung jedoch auf kleinere Anlagen. Es werden sowohl kleine Flugstromvergaser, wie z.B. das Carbo-V Verfahren der Firma Choren, als auch die Wasserdampfvergasung in der Wirbelschicht (TU-Wien/Austrian Energy) hierfür entwickelt. Eine weitere Variante stellt das Verfahren der gestuften Reformierung (DMT, Blauer Turm) und das AER-Verfahren (IVE, ZSW, IVD) dar. Mit Ausnahme des Carbo-V Verfahrens setzen alle Prozesse auf die Erzeugung wasserstoffreicher Produktgase, die dann in verschiedenen Syntheseprozessen zur Erzeugung von Kraftstoffen eingesetzt werden können.

Einleitung

Die Erzeugung von Synthesegasen aus festen Brennstoffen für die Petrochemie oder andere chemische Prozesse ist Stand der Technik. In den meisten Fällen wird der bei der Rektifikation des Erdöls anfallende feste Rückstand Petrolkoks eingesetzt, unter bestimmten Randbedingungen kann jedoch auch Kohle oder Abfall wirtschaftlich zum Einsatz kommen. Dahingegen ist die Verarbeitung von Biomassen wegen des dezentralen Anfalls und der damit verbundenen hohen Ernte- und Transportkosten bei Anlagengrößen von mehreren 100 MW nicht wirtschaftlich. Ziel der Forschung und Entwicklung ist es deshalb, wirtschaftliche Anlagen mit einem Durchsatz von ca. 100.000 t/a zu entwickeln.

In diesem Beitrag werden die zur Verfügung stehenden Anlagenprinzipien dargestellt und unter dem Aspekt Ihrer Eignung zur Erzeugung von Synthesegas aus Biomasse bewertet. Es werden jeweils auch vergleichbare Prozesse aus der Kohle- und Petrol-Koks-Technik erläutert [1], um aufzuzeigen, was sich dort als Stand der Technik herausgebildet hat, und um die Unterschiede zwischen den beiden Ansätzen klarzumachen.

Vorbemerkungen zur Wahl des Vergasungsmediums

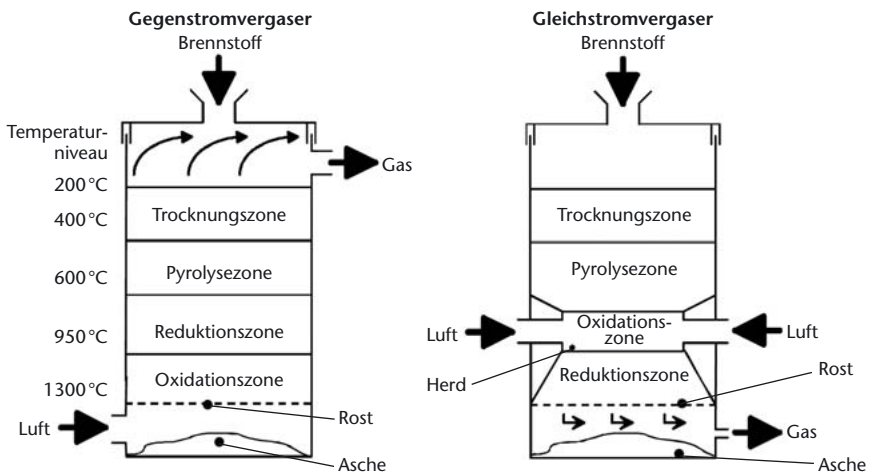
Synthesegas sollte grundsätzlich frei von Begleitstoffen wie Stickstoff sein. Diese können bei den nachfolgenden Syntheseschritten nicht in das gewünschte Wertprodukt umgesetzt werden und erfordern eine Abtrennung. Aus diesem Grunde werden für die Synthesegaserzeugung in der Praxis meist ausschließlich Sauerstoff und Wasserdampf eingesetzt. Die Zugabe von Wasserdampf hat den Vorteil, dass zusätzlich Wasserstoff produziert wird, der bei der Synthese von

Nutzen sein kann. Sauerstoff liefert durch partielle Oxidation des Brennstoffs die erforderliche Energie für die endothermen Vergasungs- und Reformierungsreaktionen.

Festbett-Vergasungsverfahren

Abb. 1 zeigt die beiden grundsätzlichen Varianten der zum Einsatz kommenden Festbettvergasungsverfahren. Beim so genannten Gegenstromvergaser werden Oxidationsmittel bzw. Produktgase und Feststoffstrom in entgegengesetzter Richtung geführt. Dadurch geben die Produktgase ihre Wärme an den neu zuströmenden Brennstoff ab, die fühlbare Wärme wird also zur Brennstoffvorwärmung genutzt. Da die Gase nach Passieren der Pyrolysezone aber gekühlt werden, ist der Teergehalt eines solchen Vergasers sehr hoch. Dahingehend passieren die Produktgase beim Gleichstromvergaser als letzte Zone die Reduktionszone mit sehr heißem Koks. Dort werden die Teere abgebaut, so dass deutlich geringere Teerkonzentrationen auftreten. Allerdings um den Preis einer geringeren Vergasereffizienz.

Abbildung 1:
Funktionsschema von
Gegenstrom- und
Gleichstrom-
Festbettvergasern



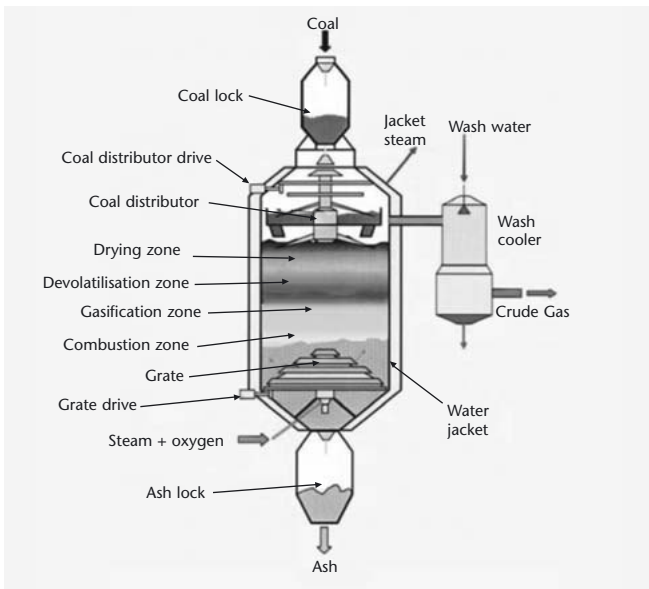


Abbildung 2:
Lurgi trocken
entschender
Gegenstrom
Festbettvergaser

Bei kleineren Anlagen, wie sie zur Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) auf Basis fester Biomasse entwickelt werden, kommt Luft als Oxidationsmittel zum Einsatz. Bei Anlagen zur Synthesegaserzeugung, wie z.B. die Anlage in Schwarze Pumpe (SVZ) oder die Anlagen zur Kraftstofferzeugung aus Kohle in Südafrika, wird Sauerstoff als Oxidationsmedium eingesetzt. Hier hat sich der trocken entschender Lurgi-Vergaser (vgl. Abb. 2) und der nass entschender British Gas Lurgi (BGL) Vergaser durchgesetzt.

Der BGL-Vergaser arbeitet ebenfalls unter Druck (25 bar). Durch den Einsatz von reinem Sauerstoff werden die Temperaturen so hoch, dass die Asche schmilzt und flüssig abgezogen werden kann. Zur Einstellung der gewünschten Vergasungstemperatur (800-1.300°C) wird bereits im Reaktor Wasserdampf zugegeben. Das heiße Synthesegas wird dann durch Zugabe von Wasserdampf direkt nach der

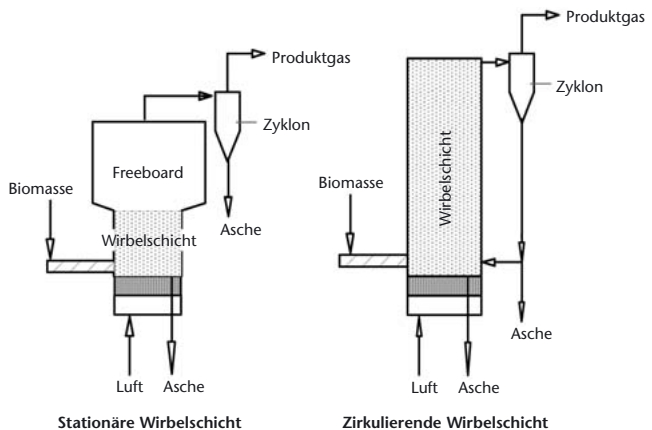
Anlage weiter reformiert, bevor es den notwendigen Gasreinigungsschritten unterzogen wird. Beim BGL-Vergaser in Schwarze Pumpe, aber auch bei ähnlichen Vergasern in Genland, kommt Klärschlamm mit zum Einsatz. Beim SVZ wird direkt im Anschluss an die Vergasung Methanol erzeugt. Obwohl das Brennstoffsortiment dort durch Abfälle preislich attraktiver wird, kann die Anlage im Moment nicht wirtschaftlich betrieben werden.

Dies legt den Schluss nahe, dass die Erzeugung eines Synthesegases in Festbettvergasern in der typischen Biomassevergasungsgröße, zumindest mit der bekannten Technologie, nicht wirtschaftlich zu betreiben ist.

Wirbelschicht-Vergasungsverfahren

Man unterscheidet das stationäre und das zirkulierende Wirbelschichtverfahren. *Abb. 3* zeigt die beiden Verfahren schematisch. Bei beiden Verfahren wird eine Sandschicht von Luft oder Dampf mit einer Geschwindigkeit durchströmt, die ausreicht die Sandpartikel in der Schwebe zu halten.

Abbildung 3:
Schematische
Darstellung der beiden
gebräuchlichen
Wirbelschichtverfahren



Bei der Stationären Wirbelschicht ist die Gasgeschwindigkeit so gewählt, dass das Sandmaterial in dem sich im oberen Bereich erweiternden Reaktor verbleibt, bei der Zirkulierenden ist die Gasgeschwindigkeit weiter erhöht, so dass das Bettmaterial (Sand und Brennstoff) ausgetragen wird. Der Feststoff wird dann in einem Zyklon abgeschieden und wieder in den Reaktor zurückgeführt.

Das stationäre Wirbelschichtprinzip wird bisher nur für kleine Luftvergaser bei KWK-Anlagen eingesetzt. Zirkulierende Wirbelschichtvergaser für Biomasse befinden sich kommerziell in Betrieb. Aber auch diese werden mit Luft als Vergasungsmittel betrieben. Die Gasnutzung erfolgt meist in Kesselanlagen durch direkte Zufeuerung. Zu nennen ist der Vergaser der Firma Foster-Wheeler in Lahti, dessen aus Biomasse und Abfällen gewonnenes Gas in einem Kohle-Heizkraftwerk verbrannt wird. Ähnliche Anlagen, auch von anderen Herstellern, befinden sich in verschiedenen Zellstoffwerken in Betrieb.

Abb. 4 zeigt den HTW-Wirbelschicht-Vergaser (10 bar, 1.050°C) der sich von 1985-1997 in Berrenrath in Betrieb befand und sein Gas in eine Methanolsynthese speiste. Er war als Demonstrationsanlage für 600.000 t/a Braunkohle ausgelegt, also deutlich größer als die typische Biomassebaugröße. Trotz der gut funktionierenden Technik konnte aber auch dieser Vergaser nicht wirtschaftlich betrieben werden. Und dies obwohl die preiswerte Braunkohle als Brennstoff eingesetzt wurde.

Ein anderes viel versprechendes System stellt das Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB) System dar, das an der TU Wien entwickelt wurde und von der Firma Austrian Energy in Güssing, Österreich, als Demonstrationsanlage verwirklicht wurde. In Güssing wurde zwar auf die Kraft-

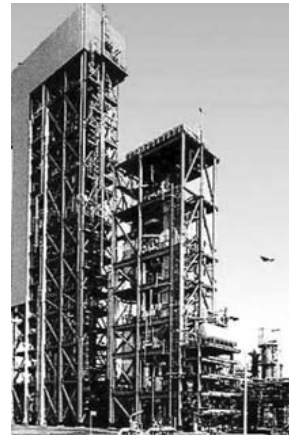
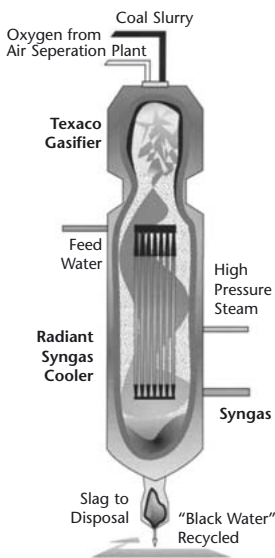


Abbildung 4:
HTW Vergaser in
Berrenrath

Wärme-Kopplung gesetzt, das Verfahren eignet sich aber grundsätzlich auch zur Synthesegaserzeugung, da Wasserdampf als Vergasungsmittel eingesetzt wird. Durch die geschickte Verschaltung einer zirkulierenden und einer stationären Wirbelschicht wird die Energie für den Vergasungs- und Reformierungsprozess über aufgeheizten Sand eingebracht, weshalb kein Sauerstoff notwendig ist. Ein Prinzip, das auch beim US-Ferco-Vergaser so ähnlich genutzt wird. Die durch diese Verfahrensweise vermiedene Luftzerlegung wirkt sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit der Anlage aus. Der Beitrag der TU-Wien geht näher auf das Prinzip und dessen Vor- und Nachteile ein.

Abbildung 5:
Texaco Flugstromvergaser



Flugstromvergaserverfahren

Neben den Festbettvergäsern sind Flugstrom-Vergasungsverfahren jene Techniken, die am häufigsten kommerziell zur Synthesegaserzeugung eingesetzt werden. Abb. 5 zeigt den Texaco-Vergaser mit Wärmetauscher zur Nutzung der fühlbaren Wärme. Kommerziell wird er meist ohne Wärmenutzung, also nur mit Quenchesystemen betrieben. Dadurch ergibt sich ein schlechterer Wirkungsgrad aber eine verbesserte Zuverlässigkeit im Betrieb. Auch andere Hersteller haben derartige Vergaser im Programm, so z.B. Krupp-Uhde und Shell. Diese Vergaser werden mit einer Mischung aus Sauerstoff und Wasserdampf betrieben. Die Sauerstoffmenge wird so eingestellt, dass die Vergasungstemperatur ausreicht den partikulären Kohlenstoff komplett umzusetzen. Da die Brennstoffe Petrol-Koks und Steinkohle hohe Kohlenstoffanteile haben, sind z.T. Temperaturen von deutlich oberhalb 1.500°C nötig. Dadurch ist die Asche schmelzflüssig. Das am Vergaserende eingedüste Wasser schreckt zum einen die Schlacke ab, zum anderen dient es zur Reformierung des entstandenen Produktgases. Nach einer Gasreinigung wird je nach Prozessanforderungen

noch eine katalytische Shiftreaktion, eine Methanisierung oder direkt die entsprechende Synthese abgeschlossen.

Diese Vergaser arbeiten mit hoher Zuverlässigkeit in verschiedenen Raffinerien und chemischen Industrien weltweit. Typische Anlagengrößen sind mehrere hundert MW. Es sind aber auch mehrere GW machbar, da der Druckbetrieb (bis 80 bar) sehr kleine Baugrößen erlaubt. Das Forschungszentrum Karlsruhe schlägt die Nutzung dieser bestehenden Technik vor, in dem die vorher dezentral in einen Slurry aus Teeröl und Koks mit hoher Energiedichte umgewandelte Biomasse per Kesselwagen zum zentralen Vergaser geliefert wird.

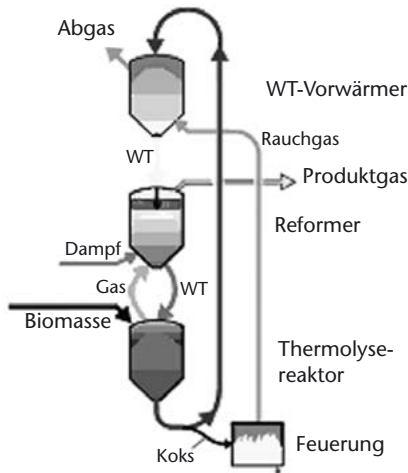
Die Firma Choren hat ein Flugstromvergasungsverfahren für den direkten Einsatz von Biomasse entwickelt. Auch hier wird zunächst ein Gemisch aus Teer und Produktgas sowie Koks erzeugt. Diese Produkte werden jedoch direkt im angeschlossenen Flugstromvergaser bei sehr hohen Temperaturen vergast. Eine Pilotanlage des so genannten Carbo-V Verfahrens befindet sich in Freiberg in Betrieb. Das Verfahren wurde inzwischen mit einer Fischer-Tropsch-Synthese kombiniert, um synthetischen Dieselkraftstoff zu erzeugen. Das Verfahren wird von der Firma Choren auf der Tagung präsentiert.

Sonderverfahren zur Erzeugung von Synthesegasen

Das Verfahren zur gestuften Reformierung, das von der Firma DMT im so genannten "Blauen Turm" in Herten realisiert wurde, lässt sich nur schwer einem der genannten drei Grundverfahren zuordnen. Es hat sich ebenfalls zum Ziel gesetzt aus Biomasse ein wasserstoffreiches Synthesegas oder gar reinen Wasserstoff zu produzieren.

Das Anlagenprinzip ist in *Abb. 6* dargestellt. Auch hier wird der Einsatz von Sauerstoff dadurch vermieden, dass ein fester Wärmeträger in Form von Kugeln eingesetzt wird, der die Wärme in den Reformierungsreaktor einkoppelt. Die Kugeln werden in einem Verbrennungsreaktor erwärmt, in dem die in der Pyrolyse entstehende Holzkohle verbrannt wird (bei der Pilotanlage so noch nicht realisiert). Die heißen Kugeln koppeln ihre Wärme zunächst in den Reformierungsreaktor ein, in dem die Flüchtigen aus dem Pyrolyse-reaktor umgesetzt werden (ca. 950°C), bevor ihre Restwärme zur etwas kühleren Pyrolyse (500-600°C) genutzt wird. Alles in allem handelt es sich also um drei Reaktoren für Pyrolyse, Reformierung und die Verbrennung des Holzkohlerückstands. Auch hier dürfte infolge des komplexen Aufbaus mit mehreren Reaktoren und des notwendigen Feststofftransports eher das obere Leistungsspektrum für den kommerziellen Einsatz realistisch sein.

Abbildung 6:
Prinzipschema des
Verfahrens "Blauer Turm"



Literatur

- [1] DTI – Department of Trade and Energy (UK):
Technology status report (TSR 008), Gasification of
Solid and Liquid Fuels for Power Generation; 1998

Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren

Zusammenfassung

A. Bandi
ZSW
andreas.bandi@zsw-bw.de

Eine effiziente Gasreinigung für Synthesegas wird zukünftig voraussichtlich aus einer Kombination aus Heißgasreinigung und Niedertemperaturverfahren bestehen. Mit der Heißgaspartikelfiltration kann die erforderliche Konzentrationsgrenze für Synthesegas erreicht werden. Entsprechende Filtermaterialien sind kommerziell erhältlich. Die erforderlichen Teerkonzentrationen könnten zukünftig z.B. durch eine Teerspaltung mit einer Kombination von Oxidkatalysatoren und Metallkatalysatoren erreicht werden. Dieses Verfahren ist noch nicht Stand der Technik, es fehlt die Langzeiterfahrung. Die Spurenverunreinigungen können effizient mittels Niedertemperaturtrockenverfahren oder Wäschern beseitigt werden.

Einleitung

Aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen an ein Synthesegas kommt der Produktgasreinigung bei der Biomassevergasung eine wichtige Bedeutung zu. Die Verunreinigungen im Synthesegas beeinflussen die Standzeiten der zur Synthese erforderlichen Prozessschritte, insbesondere die katalytischen Prozesse, mechanische Verdichtung etc. In *Tab. 1* sind die Reinheitsanforderungen an die Produktgase für verschiedene Anwendungen aufgeführt.

Die Angaben in *Tab. 1* sind als Anhaltswerte zu interpretieren und können in der Praxis stark variieren. Bis jetzt gibt es wenig Betriebserfahrungen mit Anlagen, bei denen eine Biomassevergasung mit einem Synthesereaktor gekoppelt ist. Vorwiegend werden die Produktgase nach entsprechender Reinigung motorisch genutzt. Die Produktgase von

| | | Gasturbine | Kraftstoffsynthese (MeOH) | Brennstoffzellen (MCFC) |
|-----------------------|--------------------|------------|------------------------------|----------------------------|
| Partikel | mg/Nm ³ | < 1 | < 0,2 | < 10 |
| Teere | | < 5 | < 1 | < 0,1 |
| Alkalimetalle | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,1 |
| NH ₃ | | | < 0,1 | (< 1 Vol.%) |
| H ₂ S, COS | | < 1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Halogene | | < 1 | < 0,1 | < 0,1 |

heutigen Biomassevergasungsanlagen erreichen mit wenigen Ausnahmen (z.B. Flugstromvergasung) trotz Gasreinigung die erforderlichen Grenzwerte für die Kraftstoffsynthese nicht. Vergasungstechnisch bedingt können in Produktgasen sehr unterschiedliche Verunreinigungskonzentrationen auftreten; z.B. entstehen in einem Gleichstromfestbettvergaser weit weniger Teere und Partikel als in einem Wirbelschichtreaktor.

Tabelle 1:
Qualitätsanforderung
an Produktgas für
verschiedene
Anwendungen [1-6]

Gasreinigungsverfahren

Tab. 2 zeigt die typischen Verunreinigungen in einem Produktgas aus der Biomassevergasung. Da verschiedene Vergasungstechnologien berücksichtigt wurden, sind die Konzentrationsbereiche angegeben.

| | | |
|-------------------|-------------------|-----------|
| Partikel | g/Nm ³ | 10-100 |
| Teere (inkl. BTX) | g/Nm ³ | 2-20 |
| Ammoniak | ppm | 200-2.000 |
| HCN | ppm | 10-100 |
| H ₂ S | ppm | 50-100 |
| COS | ppm | 2-10 |
| Halogene | ppm | 0-300 |
| Alkalimetalle | ppm | 0,5-5 |

Tabelle 2:
Typische
Verunreinigungen in
einem Rohgas aus der
Biomassevergasung
[1, 7]

Die Reinigung der Produktgase kann mit nassen (Niedertemperatur) und trockenen Verfahren (Hochtemperatur- und Niedertemperaturverfahren) erfolgen. Die nassen Verfahren sind Stand der Technik und es kann mit diesen die für die Synthese erforderliche Reinheit erreicht werden. Die Anwendung der nassen Verfahren ist jedoch vielmehr eine Kostenfrage, da effiziente Wäscher teuer sind (z.B. Venturiwäscher) und zudem das entstehende Abwasser eine sehr kostenintensive Nachbehandlung (Entsorgung) erfordert. Nasse Filter, z.B. Nass-Elektrofilter, sind effizient, die Reinigung ist aber mit großem Aufwand und Kosten verbunden.

Die Hochtemperatur-Trockengasreinigung wird seit mehr als 20 Jahren entwickelt und kann heute entscheidende Durchbrüche aufweisen [8]. Die Partikelfiltration, wichtigster Bestandteil der Trockenreinigung, muss oberhalb der Auskondensierungstemperatur der Teere ($> 300\text{-}400^\circ\text{C}$) durchgeführt werden. Eine Hochtemperaturfiltration macht auch dann Sinn, wenn die Gase nachfolgend in einem Wäscher gereinigt werden, da die abgeschiedenen Feststoffe nicht die Waschflüssigkeit belasten. Zu den Teereinigungsmethoden gehören mechanische, thermische oder thermokatalytische Verfahren. Bei den mechanischen Verfahren werden die Teere auskondensiert und aus dem System entfernt. Bei den zwei anderen Verfahren werden die Teere thermisch oder katalytisch gespalten, so dass deren Energieinhalt im Produktgas erhalten bleibt.

Partikelfiltration

Abhängig vom Durchmesser der Staubpartikel ist ihre schädliche Wirkung unterschiedlich. Grobe Partikel bewirken Erosionserscheinungen an Wärmeübertragungsflächen, Katalysatoren etc., während feine Staubpartikel ($< 5\ \mu\text{m}$) zu

festen Ablagerungen mit dramatischen Konsequenzen für die Anlage führen können. Die Entwicklung der Partikelfiltration bei hohen Temperaturen (Heißgasfiltration) wurde auf die Druckvergasung mit Gasturbinenanwendung des Produktgases ausgerichtet. Damit können die Vergasungsgase nach einer Heißgasfiltration direkt in einer anschließenden Gasturbine eingesetzt werden. Die im Gas enthaltenen Teere sind oberhalb von 300-400 °C gasförmig und können im Brennraum der Turbine verbrannt werden.

Man unterscheidet zwischen metallischen und keramischen Filtern, wobei beide Filterarten verschiedene Ausführungsformen haben können. Die kornkeramischen und aus Metallpulver gesinterten Filter haben gute mechanische Eigenschaften, haben jedoch eine kleinere Porosität (40-50%) und damit einen größeren Druckabfall im Filtrierprozess. Die aus Fasern (keramische oder metallische) hergestellten Filter haben dagegen eine höhere Porosität (80-95%), sind leichter und verursachen einen geringeren Druckabfall. Mit den heute zur Verfügung stehenden Heißgasfiltern gelingt die Filtrierung im Submikrobereich ($<1\ \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser) mit hoher Effizienz. Damit kann die Reinheitsanforderung an ein Synthesegas erreicht werden. Von zahlreichen kommerziell erhältlichen Filtertypen seien an dieser Stelle die kornkeramischen Filter der Firma USF Schumacher, Crailsheim, erwähnt, die bereits in vielen Industriebereichen, wie z.B. der Biomassevergasung, Kohlevergasung und -verbrennung, eingesetzt werden.

Ein repräsentatives Beispiel ist die 250-MW_e-Shell-Kohlevergasung in Buggenum, Holland. Die Anlage ist ausgerüstet mit einem Schumacher-Filtersystem, welches 864 Filterelemente beinhaltet. Seit Januar 1998 hat das Filtersystem ca. 30.000 Betriebsstunden erreicht [9]. In Zusammenarbeit mit der Universität Karlsruhe werden Filter-

elemente mit katalytischen Eigenschaften für die Teerspaltung sowie Filter mit nanostrukturierter Oberfläche für den Einsatz zur Filtration klebriger Feststoffe entwickelt [9]. Die Metallfilter wurden bis jetzt vorwiegend zur Katalysatorrückgewinnung eingesetzt [10].

Teerspaltung

Bei der Vergasung von Biomasse entstehen temperatur- und prozessabhängig unterschiedliche Mengen an Gasen, Teeren und Koks. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass 2-6% von der Eingangsbiomasse in Teere konvertiert wird. Die Teere bestehen vorwiegend aus zyklischen und polyzyklischen Aromaten. Der Teergehalt im Rohgas variiert zwischen 2 und 20 g/Nm³. Für eine Synthesegas-Anwendung ist eine weitgehende Teerentfernung erforderlich (vgl. Tab.1). Unterhalb von 300-400°C liegen die meisten Teere in kondensierter Form vor und verursachen schwerwiegende Probleme durch Verkokung oder Kondensieren auf den Katalysatoroberflächen.

Bei der thermischen Spaltung wird an einer oder mehreren Stellen in der Anlage Luft zugeführt, wobei durch partielle Oxidation des Produktgases die Temperatur bis auf 1.300°C erhöht wird. Unter diesen Bedingungen können bis zu 90% der Teere in CO, CO₂ und H₂ umgesetzt werden [11]. Die verbleibende Restteerkonzentration ist allerdings immer noch zu hoch, um die Qualitätsanforderungen eines Synthesegases zu erfüllen. Mit einer katalytischen Teerspaltung kann der Teergehalt bis zu der erforderlichen Konzentration reduziert werden. Die meisten untersuchten Katalysatoren sind Metallkatalysatoren auf Nickelbasis sowie nichtmetallische Katalysatoren auf Oxidbasis. Sie werden in situ im Vergasungsreaktor oder in einem nachgeschalteten Reaktor eingesetzt [12]. Die verwendeten Metallkatalysatoren

wurden ursprünglich für die konventionelle Naphtha-Dampfreformierung entwickelt [12]. Eine interessante Katalysatorentwicklung mit Wabenstruktur auf Nickelbasis wurde von UMSICHT durchgeführt [13].

Der Nachteil der Metallkatalysatoren ist ihre Schwefelempfindlichkeit und die schnelle Deaktivierung durch Verkokung, wenn die zu reinigenden Rohgase hohe Teerkonzentrationen ($>2 \text{ g/Nm}^3$) aufweisen. Mit vielversprechendem Erfolg wurden Oxidkatalysatoren, z.B. CaO, calcinierter Dolomit, etc. für die Teerspaltung in Wirbelschichtreaktoren eingesetzt [14]. Diese Materialien sind billig, ungiftig und kommen in der Natur in großen Mengen vor. Nachteilig ist ihre geringe mechanische Stabilität in der Wirbelschicht. Ein interessanter Ansatz ist ein duales Katalysatorsystem mit einem Oxidkatalysator für die grobe Teerspaltung (bis $<2 \text{ g/Nm}^3$ Produktgas) und ein nachgeschalteter Metallkatalysator für die Feinreinigung. Mit dieser Anordnung kann der erforderliche Teergrenzwert im Synthesegas erreicht werden. Bei allen Teerspaltungskonzepten fehlt die Langzeiterfahrung mit ausreichender Betriebstundenzahl. Außerdem sind im Bereich Metallkatalysatoren spezielle Entwicklungen für die Teerspaltung erforderlich, z.B. Katalysatoren mit reduzierter Schwefelempfindlichkeit.

ECN hat einen innovativen Teerwäscher mit regenerierbarer Waschlösung entwickelt (OLGA-Verfahren). Dabei werden die Teere in einem Absorber aus dem Gas ausgewaschen, in einem nachgeschalteten Scrubber wieder freigesetzt und dem Vergasungsprozess zurückgeführt. Die Piloterprobung des Verfahrens hat 2002 begonnen, in 2004 soll die Marktreife erreicht werden [16].

Spurenstoffe

Da für eine Synthese nahezu wasserfreies Gas benötigt wird, muss dieses zum Auskondensieren des Wassers abgekühlt werden. Daher bietet sich für die Reinigung von Spurenstoffen wie Halogene, Alkaliverbindungen, Schwefelverbindungen etc. (*siehe Tab. 1*) trockene Niedertemperaturverfahren und Wäschen an. Ammoniak kann bis 70-80 % gleichzeitig mit den Teeren an Nickelkatalysatoren bei 700-900°C gespalten werden [15].

Literatur

- [1] P. Hasler, R. Buehler und Th. Nussbaumer, 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry, Würzburg, 8-11 Juni 1998, pg. 272
- [2] T. A. Milne et al, Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion, DOE Report DE-AC36 -83CH10093, 1998
- [3] C. Vinke, Gülzower Fachgespräche: Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellenverfahren, 1998, S. 111
- [4] Ch. Rösch, Gülzower Fachgespräche: Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellenverfahren, 1998, S. 7
- [5] O. Mörsch: Entwicklung einer online Methode zur Bestimmung des Teergehaltes im Gas aus der Vergasung von Biomasse, Fortschr. Ber. VDI Reihe 8 Nr. 853, Düsseldorf, VDI Verlag 2000, ISBN 3-18-385308-6

- [6] NREL/MP-510-3298: "Fuel Cell Integration - A Study of the Impacts of Gas Quality and Impurities", June 2001
- [7] L. Waldheim, M. Berg and T. Nilsson, Final Report 1996: "Gas Cleaning for Advanced Applications", Joule II, Contract JOU2-CT93-0431
- [8] H. Hendrix, 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, September 17-20, 2002, Morgantown, WV, USA, Extended Abstract pg. 1-1
- [9] H. Leibold, R. Mai und B. Zimmerlin, NACHRICHTEN-Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrgang 32, 3/2000, S. 158
- [10] Filter Media Consulting Inc., LaGrange, GA, USA; Report "Market Potential for Hot-Gas Media Filtration Worldwide", April 2001
- [11] P. Brandt und U. Hendriksen, 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry, Würzburg, 8-11 Juni 1998, pg. 1616
- [12] P. A. Simell, J. O. Hepola and A. O. Krause, Fuel, 76, 1117 (1997)
- [13] M. Ising, "Energetische Nutzung von Biomasse durch Kraft-Wärme-Kopplung", Gölzower Fachgespräche 2000, S. 105
- [14] M. Morris and L. Waldheim, "BIOENERGY 2002", September 22-26, Boise, Idaho, USA, 2002
- [15] P. A. Simell and E. Kurkela, "Tar Removal from Gasification Gas", in Biomass Gasification & Pyrolysis, ed. Kaltschmitt and Bridgwater, 1997, S. 207
- [16] ECN Biomass, Volume 2, No. 2, December 20020

Verfahrensübersicht: Biogas- erzeugung und Verstromung

1. Einleitung

B. Krautkremer
ISET
bkrautkr@iset.uni-kassel.de

Der Begriff Biogas wird häufig allgemein für biogene Brenngase verwendet. Es sei daher darauf hingewiesen, dass der Begriff in dieser Arbeit ausschließlich für die anaerobe, mikrobiologische Faulung verwendet wird. Der Begriff Gärung soll vermieden werden. Er taucht zwar in diesem Zusammenhang oftmals auf, aber er ist für die alkoholische Gärung mit Hefen und Milchsäurebakterien reserviert.

Unter der anaeroben, bakteriellen Faulung zur Erzeugung von brennbarem Biogas versteht man den biologischen Abbau organischer Stoffe unter Abschluss von Sauerstoff. Es entsteht ein brennbares Gas, das mit verschiedenen Verfahren thermisch genutzt und schließlich in elektrische Energie gewandelt werden kann. Zur Konversion werden typischerweise Gas-Ottomotoren sowie Zündstrahldiesel eingesetzt. Vielversprechende neue Ansätze bieten Aggregate wie die Mikrogasturbine oder Stirlingmotoren. Erste Versuche zur Anwendung von Brennstoffzellen wurden ebenfalls durchgeführt.

Man kann die Erzeugung von Biogas mit der anschließenden Nutzung zur Erzeugung elektrischer Energie als etabliertes Verfahren bezeichnen. Es wird schon seit einigen Jahrzehnten vorwiegend im Bereich der Abwasserreinigung zur Behandlung der Klärschlämme eingesetzt. Hier sind in Deutschland nahezu alle Kläranlagen hinreichender Größe mit Biogasanlagen ausgestattet. Auch in der Landwirtschaft findet das Verfahren Verwendung, ist dort jedoch nur an ca.10% der möglichen Standorte vertreten. Insgesamt

bestehen in Deutschland ca. 2.000 Biogasanlagen. Man geht von einem Potential von ca. 20.000 Anlagen aus, unter der Voraussetzung einer wirtschaftlichen Mindestgröße, die mit einer elektrischen Ausgangsleistung um 100 kW angegeben wird [1].

Im Folgenden sollen die verschiedenen Komponenten von Biogasanlagen, die der Erzeugung elektrischer Energie dienen, besprochen und hinsichtlich ihres Bedarfes an F&E-Aktivitäten untersucht werden. Dabei soll jedoch nur der Bedarf an F&E-Aktivitäten eine Rolle spielen, der im Zusammenhang mit der Verwendung von Biogas als Brennstoff steht.

2. Biogasanlage

Organische Verbindungen werden in einer Biogasanlage mittels einer heterogenen Bakterienpopulation in einem feuchten und warmen Milieu zerlegt. Es entsteht dabei ein Gas, das überwiegend aus Methan und Kohlendioxid besteht. Der Methangehalt beträgt dabei 40-75%. Das Gas ist wasserdampfgesättigt und enthält geringe Mengen an H_2S und eventuell NH_3 sowie weitere Gase in Spuren. Die Faulung findet in einem Faulbehälter statt, der bei typischen Anlagen mehrere hundert Kubikmeter groß ist. Man unterscheidet zwischen Nass- und Trockenfaulung. Auch bei der Trockenfaulung ist eine hohe Feuchtigkeit nötig, jedoch fallen hier die Substrate in Form eines Schüttgutes an, wohingegen sie bei der Nassfaulung gepumpt werden können. Eine weitere Unterscheidung fällt in kontinuierliche und diskontinuierliche (Batch-) Verfahren.

In Biogasanlagen werden Klärschlämme, tierische Exkremente, Futter- und Lebensmittelreste, Altfette und weitere fett- eiweiß- und kohlehydrathaltige Abfallstoffe als Sub-

strate eingesetzt. Aufgrund des hohen Feuchtegehaltes der Substrate ergibt sich eine sehr ungünstige Gewichts-Energieinhalt-Relation, wodurch sich weite Transportwege verbieten. Die Anlagen sind daher vorzugsweise in der Nähe der Hauptsubstratquelle angesiedelt. Viele Anlagen sind alleine über die Einspeisevergütungen für die elektrische Energie nicht wirtschaftlich. Oftmals besteht die Schwierigkeit überschüssige Prozesswärme zu nutzen, da die landwirtschaftlichen Anlagen hinreichender Größe in der Regel weit entfernt von weiteren Ansiedlungen liegen. In die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit muss jedoch der Zusatznutzen mit einbezogen werden, der sich durch die Substrataufbereitung ergibt (bessere Pflanzenverträglichkeit, Minderung der Geruchsemissionen usw.). In vielen Fällen ist dieser sogar die Hauptmotivation zum Bau der Anlage. Zusätzlich können Erlöse über Entsorgunggebühren erzielt werden, was aus genehmigungstechnischer Sicht nicht immer einfach ist.

2.1 Problemfelder

Beim Betrieb einer Biogasanlage gibt es zahlreiche Problemfelder, obwohl diese Technik wie bereits erwähnt schon seit geraumer Zeit eingesetzt wird. Bei früheren Anlagen ergaben sich häufig Schwierigkeiten im Bereich der Anlagentechnik. Diese sind bei neueren Objekten jedoch weitgehend verschwunden. Dies ist nicht zuletzt ein Verdienst der zunehmend integralen Betrachtungsweise des Gesamtsystems, die zu Anbietern von schlüsselfertigen Anlagen geführt hat, wodurch Abstimmungsprobleme zwischen den verschiedenen Komponenten weitestgehend vermieden werden. Es bestehen jedoch weiterhin verschiedene Problemfelder, die die Erzeugung elektrischer Energie betreffen. Sie sollen im Folgenden kurz angesprochen werden.

2.1.1 Prozessstabilität

Da der Faulungsprozess biologischer Natur ist, können alle Einflüsse auf die Anlage, die die vorhandene Biozönose stören, den Prozess beeinflussen. Hierzu zählen recht gut steuerbare Einflüsse wie Temperatur und Feuchtegehalt, aber auch schwer zu beeinflussende Größen wie saisonale Schwankungen in der Substratzusammensetzung und -menge oder darin enthaltene Störstoffe wie z.B. Arzneimittelreste. Diese Einflüsse können dazu führen, dass sich Quantität und Qualität des Produktgases verschlechtern oder der Prozess gar zum Erliegen kommt. Dies hat zur Folge, dass erhebliche Substratmengen entsorgt werden müssen (mehrere 100 Tonnen) und bis zur vollständigen Wiederherstellung des Ursprungszustandes mehrere Monate vergehen können, wodurch erhebliche Einnahmeverluste entstehen.

Zur Sicherung der Prozessstabilität ist zum einen eine möglichst zeitnahe Überwachung verschiedener Parameter nötig, zum anderen müssen Lebensbedingungen geschaffen werden, die eine stabile Population begünstigen.

2.1.1.1 Sensorik

Typischerweise werden zur Überwachung der Prozessstabilität Proben gezogen, die dann im Labor untersucht werden. Diese Variante hat neben den vergleichbar hohen Kosten den Nachteil einer oft nur bedingt verwertbaren Aussagekraft, da meist kaum nachvollziehbare Veränderungen der Probe während des Transportes zum Labor auftreten. Daneben existieren einfache Indikatortests zur Verwendung an der Anlage. Allen diesen Verfahren ist gemein, dass sie nur stark zeitverzögert Auskunft über den Zustand der Anlage geben können. So ist das Puffervermögen des Sub-

strates in der Regel so groß, dass bei der Detektion eines veränderten pH-Wertes der Zeitpunkt zum wirksamen Eingriff schon verstrichen ist.

F&E-Bedarf

Es besteht F&E-Bedarf hinsichtlich der Suche nach geeigneteren, robusteren Parametern zur Prozessbeobachtung und der Entwicklung hierzu geeigneter und kostengünstiger Sensoren und Messtechniken, die möglichst in der Lage sind den Prozess kontinuierlich zu überwachen.

2.1.1.2 Sicherung einer stabilen Population

Die Mehrzahl der Biogasanlagen wird nur quasi kontinuierlich gefahren, d.h., dass frisches Substrat schubweise eingegeben und ausgefaultes Substrat ebenso schubweise ausgestoßen wird. Durch diesen Prozess ist die Biozönose ständigen Schwankungen ausgesetzt, die auch dazu führen können, dass sich ihre Zusammensetzung und damit auch das Produktgas ändert.

F&E-Bedarf

Zur Stabilisierung des Prozesses ist es daher sinnvoll, dafür Sorge zu tragen, dass sich die Population dauerhaft im Faulbehälter ansiedeln kann. Hierzu eignen sich verschiedene Verfahren, die über Festbetten große Siedlungsflächen im Behälter bieten (z.B. Kunststofffäden) oder kontinuierliche Verfahren, bei denen kolloidale Trägermaterial hydrodynamisch in der Schwebelage gehalten werden (Upflow Anaerobic Sludge Bed UASB). Diese Verfahren zeigen erste erfolversprechende Ergebnisse, bedürfen aber noch der intensiveren Untersuchung im größeren Maßstab, um ihre Praxistauglichkeit zu verifizieren.

2.1.2 Unerwünschte Störstoffe im Produktgas

Neben der Zielkomponente Methan befinden sich noch weitere, oft unerwünschte bzw. schädliche Begleitstoffe im Biogas. Hierzu zählt auch CO_2 , obwohl es kein Störstoff im eigentlichen Sinne ist. Weitere unerwünschte Stoffe sind Wasser, H_2S und NH_3 sowie eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen, die oft nur in Spuren vorhanden sind, deren Schädigungspotenzial jedoch stark von der nachfolgend gewählten Konversionstechnik abhängt.

2.1.2.1 Primärmaßnahmen zur Steigerung des Methangehaltes

Um die Gasproduktion zu Gunsten des Methangehaltes zu verändern, muss der Prozess so geführt werden, dass die Methan bildenden Bakterien optimale Bedingungen vorfinden. Ansatzweise gelingt dies durch die Anwendung von Erfahrungswerten über die Substratzusammensetzung. Diese kann durch eine geschickte Wahl der Beschickung (falls möglich) beeinflusst werden. Die Überwachung der Zustände zur Steigerung der Methanausbeute bedingt eine umfangreichere und verbesserte Sensorik, wobei auch hier teilweise noch geeignetere Parameter gefunden werden müssen.

F&E-Bedarf

- Zahllose Kombinationsmöglichkeiten verschiedenster Substrate müssen systematisch untersucht werden. Wünschenswert wären computergestützte Modelle, die dem Betreiber schnelle Dosierungshinweise für seine verfügbaren Substrate geben könnten.
- Es müssen geeignete Parameter gefunden werden, die eine optimierte Zustandsüberwachung ermöglichen.

- Hierzu müssen kostengünstige, robuste Sensoren zur kontinuierlichen Überwachung entwickelt werden.

2.1.2.2 Sekundärmaßnahmen zur Steigerung des Methangehaltes

Auch mit sekundären Maßnahmen kann der Methangehalt des Produktgases gesteigert werden. Typischerweise zur Aufkonzentrierung verwendete Verfahren wie Verflüssigung oder Membranverfahren erscheinen im Zusammenhang mit der Verstromung als wenig aussichtsreich, da der Gesamtwirkungsgrad in der Regel verschlechtert wird bzw. die Investitionskosten stark ansteigen.

F&E-Bedarf

- Suche nach geeigneten Verfahrenskombinationen, die die notwendige Energie zur Aufkonzentrierung beispielsweise aus der Abwärme der Verbrennungskraftmaschine beziehen können.

Neben diesen in der Verfahrenstechnik recht gut bewährten Verfahren existieren auch mikrobiologische Wege zur Methananreicherung. Man bedient sich hier Methan bildender Bakterienkulturen (Archebakterien), die unter Wärmezufuhr aus CO_2 und Wasser Methan bilden können. Da hier Niedertemperaturwärme verwendet werden kann, scheint dieses Verfahren sehr interessant [10]. Es liegen bisher jedoch noch keine gesicherten Erkenntnisse über dieses Verfahren vor.

F&E-Bedarf

- Sicherstellung der Prozessstabilität und Minimierung des nötigen Investitionsaufwandes nachgeschalteter, biologischer Verfahren zur Umwandlung von CO_2 in CH_4 .

- Erprobung an Biogasanlagen zur Untersuchung der Tauglichkeit des Verfahrens.

2.1.2.3 Reinigungsverfahren für das Produktgas

Wie bereits erwähnt findet man im Biogas unerwünschte Begleitstoffe, die in geringen Mengen bzw. Spuren auftreten, jedoch teilweise erheblichen Einfluss auf den Anlagenbetrieb, den Verschleiß bzw. die Emissionen haben.

Aufgrund der Fülle möglicher Stoffe und der hierzu erforderlichen Reinigungsverfahren seien hier nur zwei exemplarische Stoffe ausgewählt, an denen man den F&E-Bedarf erörtern kann.

H₂S

Zur Beseitigung von Schwefelwasserstoff im Produktgas wird an ausgeführten Anlagen oftmals eine geringe Menge Luft in den Faulraum eingebracht. Dies führt zu einer von Bakterien bewirkten Umwandlung von H₂S in elementaren Schwefel. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass durch Rührvorgänge auftretende Spitzen der H₂S-Konzentration kaum abgebaut werden können. Diese biologische Art der Reinigung kann, wie auch weitere Methoden (chemische Fällung z.B. mit Eisenchlorid, Filterung mit Aktivkohle oder Raseneisenerz), dem Faulraum nachgeschaltet werden. Bei den mikrobiologischen Verfahren besteht generell die Problematik, dass die Biozönose Veränderungen durch die aktuelle Gaszusammensetzung unterworfen ist und unter Umständen auch sterben kann, wodurch die Reinigungsleistung beeinflusst wird bzw. ganz wegfällt. Die Wasch-, Filter- und Fällverfahren erfordern den Einsatz von entsprechenden Materialien, die verbraucht und ggf. zudosiert werden müssen, wodurch sich

neben den bei allen Verfahren erhöhten Investitionskosten zusätzlich Kosten für Verbrauchsmaterial ergeben.

Siloxane

Siloxane sind organische Siliziumverbindungen ($\text{H}_3\text{Si}-[\text{O}-\text{SiH}_2]_n-\text{O}-\text{SiH}_3$), die bei der Verbrennung in Siliziumdioxid umgewandelt werden ($\text{SiO}_2 = \text{Sand}$). Da diese Produkte sehr häufig in Kosmetikprodukten und Nahrungsmitteln eingesetzt werden, tauchen sie in den letzten Jahren vermehrt im Faulgas von Kläranlagen auf und verursachen aufgrund der abrasiven Eigenschaften des Verbrennungsproduktes erhebliche Probleme. Zur Reinigung des Produktgases von organischen Siliziumverbindungen stehen Filterverfahren mit Aktivkohle sowie Kühlverfahren bzw. Kombinationen aus beiden Verfahren zur Verfügung [2]. Ein weiteres Verfahren stellt die Wäsche mit Heizöl dar. Dieses Verfahren scheint jedoch aufgrund des siliziumhaltigen Heizölrückstandes recht problematisch zu sein, obwohl eine Verfeuerung des Reststoffes z. B. in Müllverbrennungsanlagen durchaus sinnvoll ist. Weiterhin konnte eine nur beschränkte Wirksamkeit nachgewiesen werden [11].

Außer der mikrobiologischen Entschwefelung im Faulraum kommen Gasreinigungsverfahren nicht flächendeckend zur Anwendung. Zunehmende Anforderungen an die Qualität des Produktgases durch geänderte Abgasgrenzwerte oder die Verwendung neuer Aggregate wie z. B. Brennstoffzellen werden jedoch die Verwendung von Gasreinigungsverfahren notwendig machen.

F&E-Bedarf

- Optimierung bestehender Verfahren hinsichtlich Investitionskosten, Stoff- und Energieverbrauch.
- Einbindung der Verfahren in die Gasanlage zur optimierten Nutzung der Energie- und Stoffströme.

- Entwicklung neuer Verfahren, die den gesteigerten Erfordernissen hinsichtlich der Reinigungsleistung genügen.

2.1.3 Sensorik zur Produktgasüberwachung

Standardmäßig werden an Biogasanlagen die Parameter CH_4 , CO_2 , O_2 , und H_2S überwacht. Zum Einsatz kommen dabei meist elektrochemische Zellen bzw. Infrarotsensoren. Die verwendeten Geräte sind relativ teuer, weisen ein ausgeprägtes Fading auf und besitzen nur eine begrenzte Lebensdauer. Die Zellen zur Messung von H_2S werden aus diesem Grund in der Regel nur ein- bis zweimal pro Tag betätigt, wodurch die bereits erwähnten Spitzen durch den Rührerbetrieb selten auffallen. Für weitere Inhaltsstoffe, die je nach Anwendung ein großes Schädigungspotenzial besitzen können, existieren zurzeit keine wirtschaftlich einsetzbaren Sensoren.

F&E-Bedarf

- Entwicklung neuer Sensoren zur kostengünstigen, kontinuierlichen Produktgasüberwachung.
- Möglichkeit zur Überwachung weiterer Störstoffe (NH_3 , COS etc.).
- Einbindung der Sensorsignale in die Prozesssteuerung von Gaserzeugung und -verwertung.

2.1.4 Steuerung der Gasproduktion

Die Dimensionierung des Faulraumes ist immer eine Funktion der verfügbaren Substratmenge und -art sowie der Verweilzeit. Da sich diese Parameter jedoch ändern können, ist es ggf. erforderlich die Abbauraten der Substrate und damit die Gasproduktion zu beeinflussen. Ein geeignetes Verfahren hierzu stellt die Desintegration des Substrates

dar. Bei diesem Verfahren werden die von den Bakterien abzubauenen Stoffe besser in Lösung gegeben, bzw. Zellstrukturen zerstört, wodurch eine schnellere Umsetzung erfolgen kann. Dies kann durch Verfahren wie die Ultraschallbehandlung aber auch durch mechanische und hydrodynamische Methoden erfolgen. Somit ist es möglich, eine vorhandene Anlage an geänderte Randbedingungen anzupassen.

Zukünftige Szenarien der Energieversorgung gehen von einer dynamischen Gestaltung von Einspeisevergütung und Verbraucherpreisen aus. Dies legt nahe, die Gaskonversion an die aktuelle Preissituation anzupassen. Zur Reaktion auf Änderungen mit Zeitkonstanten von bis zu wenigen Stunden ist die entsprechende Dimensionierung des Gasspeichers ausreichend. Denkbar sind jedoch auch Anpassungen an Zeitkonstanten von einigen Tagen. Auch in diesem Fall ist die Anpassung der Gasproduktion durch Desintegration denkbar.

F&E-Bedarf

- Untersuchung der Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit von Desintegrationsverfahren.
- Modellierung von Anlagen mit regelbarer Gasproduktion und Einbindung in Modelle virtueller Kraftwerke zur Überprüfung des möglichen Einflusses.

3. Wandlungsaggregate

Zur Wandlung der chemisch gebundenen Energie im Biogas in elektrischen Strom stehen verschiedenste Wandlungsaggregate zur Verfügung. Zum Einsatz kommen Verbrennungskraftmaschinen und Brennstoffzellen. Der Stirlingmotor wurde hierbei zu den Verbrennungskraftmaschinen gezählt, obwohl er sich durch eine äußere

Energiezufuhr auszeichnet. Andere Prozesse mit zwischengeschalteten Arbeitsmedien wie z.B. Dampfprozesse kommen nicht zum Einsatz.

3.1 Verbrennungskraftmaschinen

3.1.1 Gas-Ottomotoren

Gas-Ottomotoren werden an Biogasanlagen überwiegend in den Leistungsbereichen über 150 kW eingesetzt. Sie verfügen über Zündanlagen, die eine sehr hohe Zündenergie zur Verfügung stellen können, um auch Biogas mit einem niedrigen Methangehalt sicher zünden zu können. Dies führt häufig zu einem hohen Verschleiß der Zündkerzen und einem entsprechend hohen Wartungsaufwand. Moderne Gas-Ottomotoren werden mit einem Luftüberschuss (mager) gefahren. Die dadurch erzielbaren höheren Verdichtungsverhältnisse bewirken eine deutliche Wirkungsgradsteigerung. Die hohen Luftüberschüsse resultieren weiterhin in recht niedrigen Stickoxidemissionen. Bei schwankender Qualität des Produktgases ergeben sich jedoch Probleme, da durch die hohen Verdichtungsverhältnisse mit steigendem Brennwert die Klopfneigung wächst. Zukünftige Abgasgrenzwerte können jedoch allein mit Primärmaßnahmen nicht mehr eingehalten werden. Der dann nötige Einsatz z.B. eines Drei-Wege-Katalysators erfordert jedoch eine Luftzahl von eins und könnte daher nur mit Wirkungsgradnachteilen erkaufte werden. Abhilfe könnten hier Konzepte wie die virtuelle Magerverbrennung leisten, bei dem der nötige Inertgasüberschuss zur Erzielung der höheren Verdichtungsverhältnisse durch eine Rückführung gekühlten Abgases erzielt wird. Der Katalysator behält dann seine Wirksamkeit, weil der Sauerstoffanteil im Abgas bei diesem Konzept gegen Null geht. Im Biogas treten jedoch immer H_2S -Konzentrationen auf, die innerhalb kurzer Zeit den Katalysator vergiften. Sofern die geforderten

Emissionsgrenzwerte den Einsatz eines Katalysators erfordern, ist daher immer eine Gasreinigung erforderlich, die bei allen Betriebszuständen die Schwefelanteile im Produktgas sicher unter einer Grenze von wenigen ppm hält. Weiterhin sind Verfahren wie die Selektive Katalytische Reduktion (SCR) mit NH_3 denkbar, die im Kraftfahrzeugsektor bei Dieselmotoren Anwendung finden. Hierbei ergeben sich jedoch wiederum regelungstechnische Schwierigkeiten, weil Schwankungen in der Produktgaszusammensetzung erfasst werden müssen, um eine sichere Konversion zu erreichen und den NH_3 -Schlupf zu minimieren.

F&E-Bedarf

- Sicherung der Abgasqualität bei schwankender Produktgaszusammensetzung.
- Entwicklung von Regelstrategien zur Brennwertanpassung bzw. zur Klopfüberwachung.
- Entwicklung von Reinigungsverfahren für das Produktgas, die den Einsatz eines Katalysators ermöglichen.
- Einsatz weiterer Verfahren wie z.B. SCR an Biogasanlagen.

3.1.2 Zündstrahl-Dieselmotoren

Zündstrahl-Dieselmotoren sind in landwirtschaftlichen Biogasanlagen sehr weit verbreitet. Bei diesem Verfahren wird ein Biogas-Luftgemisch von einem Dieselmotor angesaugt. Das Gemisch ist so mager, dass es sich trotz der hohen Verdichtung nicht selbst entzündet. Durch eine zusätzliche Einspritzung einer geringen Menge von Dieseldieselkraftstoff (Zündöl) über die Einspritzdüsen wird jedoch die Entzündung des Gemisches erreicht. Typischerweise erfolgt die Mischung von Luft und Biogas mit einer festen Düse, so dass das Volumenstromverhältnis konstant bleibt. Dies führt jedoch zu dem Problem, dass eine Änderung der Produktgaszusammensetzung die tatsächliche Luftzahl

verändert (Änderung des Wobbe-Index). Bei den üblichen Schwankungsbreiten der Gaszusammensetzung ergeben sich daher die unterschiedlichsten Bedingungen, die zu hohen Verbrennungstemperaturen mit sehr hohen Stickoxidemissionen oder im umgekehrten Fall zu einem schlechten Ausbrand und Ruß führen.

Ein weiteres Problem ist die starke Neigung dieser Motoren zum Klopfen, wenn durch einen hohen Methananteil eine frühzeitige Selbstzündung des Gemisches erfolgt. Weitere Bestandteile im Biogas wie z.B. NH_3 fördern dieses Problem. Der derzeitige Ist-Zustand von Zündstrahlaggregaten auf Biogasanlagen ist hinsichtlich der Abgasqualität äußerst unbefriedigend. Eine Regelung des Betriebszustandes beispielsweise über die Luftzahl ist wegen meist fehlender Stellglieder an den ausgeführten Anlagen und aufgrund der Komplexität der möglichen Einflussgrößen sowie mangels geeigneter und preisgünstiger Sensoren sehr schwierig. Hier sind indirekte Verfahren, die die Wirkung an der Maschine detektieren (Leistung, Abgastemperatur, Sauerstoffgehalt im Abgas usw.) angeraten.

Zündstrahldieselmotoren sind in der Lage mäßige Schwefelanteile im Produktgas zu verkraften (um 200 ppm). Problematisch ist jedoch die schwierige Überwachbarkeit der Einhaltung dieser Grenzwerte mangels geeigneter Sensoren, sowie die Tatsache, dass je nach Ausführung der Biogasanlage beim Rührwerksbetrieb extreme Spitzen der H_2S -Belastung auftreten und unbemerkt zu Schädigungen führen können [4].

Wichtigste Problemfelder

Schlechte Abgasqualität: Hierbei sind es besonders die Stickoxid- und Rußemissionen, die Schwierigkeiten bereiten. In der neuesten Gesetzgebung wurde zwar diesem

Umstand Rechnung getragen, jedoch ist zu befürchten, dass in Zukunft schärfere Grenzwerte einzuhalten sind. Unruhiger Motorlauf sowie mechanische und thermische Schäden bis zum vorzeitigen Totalausfall sind immer wieder aufgrund der Klopfneigung dieser Aggregate zu beklagen. Vorzeitiger Lagerverschleiß durch Schwefelverbindungen in den Verbrennungsrückständen.

F&E-Bedarf

- Entwicklung von geeigneten Regelalgorithmen und Sensoren zur Prozessanpassung an unterschiedliche Produktgasqualitäten (Verbesserung der Abgasqualität und Verringerung der Klopfneigung).
- Bedarfsgerechte Entschwefelungsverfahren, die die geforderten Grenzwerte im zeitlichen Mittel und in den Spitzen einhalten können.
- Entwicklung geeigneter Sensoren zur online-Überwachung der H₂S-Konzentration im Produktgas.
- Entwicklung neuer Abgasreinigungsverfahren für den Betrieb an Biogasanlagen, z.B. Russfilter und SCR.

3.1.3 Stirlingmotoren

Stirlingmotoren spielen im Bereich der Biogasnutzung zurzeit noch keine bedeutende Rolle, obwohl sie prinzipbedingt (äußere Wärmezufuhr, kontinuierliche Verbrennung) besonders gut für diese Art von Brenngasen geeignet wären. Hauptgrund hierfür dürfte die mangelnde Verfügbarkeit von Aggregaten geeigneter Größe sein. Die spezifischen Investitionskosten liegen bei diesen Aggregaten wegen der hohen Anforderungen an den Wärmetauscher (wärmefeste Materialien) und des robusteren Aufbaus bei voll gekapselten Maschinen auch mit steigenden Stückzahlen höher als bei konventionellen Maschinen. Ein interessantes Einsatzfeld dieser Maschinen dürfte jedoch die Verwen-

dung in photovoltaisch basierenden Hybridsystemen für die Versorgung netzferner Siedlungen liegen. Hier ist der zur Wirtschaftlichkeit führende Stromgestehungspreis deutlich höher als bei netzgebundenen Systemen. Besonders in China und Indien sind kleinste Biogasanlagen sehr weit verbreitet, die den nötigen Brennstoff bereitstellen könnten.

F&E-Bedarf

- Entwicklung von Brennersystemen für schwankende Gasqualitäten.
- Entwicklung robuster und kostengünstiger Regelsysteme zur Anpassung an schwankende Gasqualitäten.
- Langzeittests zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens der Wärmetauscher.

3.1.4 Mikrogasturbinen

Mikrogasturbinen stellen eine vielversprechende Alternative für konventionelle Kolbenmaschinen dar. Sie zeichnen sich wegen ihres einfachen Aufbaus durch einen geringen Wartungsaufwand aus. Aufgrund der hier angewendeten kontinuierlichen Verbrennung bei niedrigen Drücken und hohem Luftüberschuss erzielen sie hervorragende Emissionswerte. Der Brennstoff wird nicht wie bei den Kolbenmaschinen im Ansaugtrakt zugegeben, sondern über einen Brenner in die Brennkammer eingebracht. Dies macht einen Brenngasverdichter erforderlich, der in der Lage ist das Gas auf einen Druck von 3-6 bar zu bringen. Die hierzu nötige Verdichterleistung erfordert bis zu 10% der von der Mikrogasturbine abgegebenen elektrischen Leistung. Die kontinuierliche Verbrennung ermöglicht die Verwendung niederkalorischer Gase (z.B. Deponiegas mit Methangehalten um 40%) ohne den Einsatz von Zusatzbrennstoffen. Eigene Versuche bestätigten den möglichen Betrieb bis zu Methangehalten von 35%. Dies wird unter anderem

durch eine intelligente Regelung der einzelnen, den Brennern zugeführten Gasmassenströmen, erreicht. Unter diesen Bedingungen ist die Verbrennung jedoch sehr störanfällig und es zeigen sich Probleme hinsichtlich des CO-Gehaltes im Abgas. Einige Mikrogasturbinen sind in der Lage auch hohe Schwefelwasserstoffgehalte zu bewältigen. Dies liegt an den verwendeten Materialien und den maschinenspezifischen Bauteiltemperaturen. Trotz dieser Möglichkeit sollte jedoch generell ein geringer H_2S -Gehalt angestrebt werden, da die hieraus resultierenden Schwefelverbindungen sich auf jeden Fall negativ in der Abgasqualität widerspiegeln. Schwierigkeiten bereiten schwefelhaltige Verbindungen ebenfalls in der Peripherie der Gasturbine (Gasverdichter und Abgaswärmetauscher). Durch die notwendige Verdichtung des Brenngases wird der Wassergehalt des Produktgases zum Problem, da bei Verlassen des Faulbehälters eine vollständige Sättigung mit Wasserdampf vorliegt. Ohne eine vorgeschaltete Gastrocknung kommt es unweigerlich zur Kondensatbildung in den Gasleitungen. Dies führt zu erheblichen Problemen durch die resultierenden Druckschwankungen, Ablagerungen und Korrosion [5 - 6].

Wichtigste Problemfelder

Die wesentlichen Probleme bei der Anwendung von Gasturbinen zur Verstromung von Biogas liegen im Bereich der Anlagenperipherie und hier hauptsächlich bei der Brenngasverdichtung und -trocknung. Zurzeit fehlt es an geeigneten Brenngasverdichtern, die neben dem erforderlichen Volumenstrom-/Druckverhältnis aus biogasbestandigen Materialien bestehen. Dies ist auch der Grund, warum die theoretisch möglichen Verdichterleistungen von ca. 2% der elektrischen Leistung der Turbine deutlich überschritten werden.

Zur Trocknung sind prinzipiell verschiedene Verfahren geeignet (Kältetrocknung, Membranverfahren, Überverdichtung mit anschließender Abscheidung etc.). Hier müssen die jeweiligen Eigenschaften unter den Randbedingungen einer Biogasanlage untersucht und optimierte Systeme entwickelt werden.

Zur Sicherung einer guten Abgasqualität auch bei schwankender Gaszusammensetzung müssen die Regelalgorithmen der Maschinen verbessert und gegebenenfalls Anpassungen an der Brennkammer und den Brennern vorgenommen werden.

F&E-Bedarf

- Entwicklung und Test von geeigneten Brenngasverdichtern.
- Entwicklung und Test von geeigneten Trocknungs- und Reinigungsverfahren für das Brenngas.
- Umfangreiche Labortests der Gasturbine zur Betriebsoptimierung bei schwankender Gasqualität.
- Entwicklung von Regelalgorithmen zur Verbrennungsoptimierung.
- Detaillierte Untersuchung des Verbrennungsverhaltens des Produktgases mit typischen Begleitstoffen zur Ableitung von Verbrennungsstrategien.

3.2 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen (BZ) spielen zurzeit im Bereich der Biogasverstromung noch keine bedeutende Rolle. Es existieren jedoch einige Versuchsanlagen im Laborbereich und z.T. auch im Feldeinsatz, da der mit dieser Technik theoretisch erzielbare elektrische Wirkungsgrad von über 50% sehr vielversprechend ist. Brennstoffzellen unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Elektrolyts, der auch für die

jeweilige Namensgebung verantwortlich ist und hinsichtlich der Arbeitstemperatur. Nicht alle Brennstoffzellen lassen sich mit Biogas betreiben und sie benötigen einen vorgeschalteten Reformer, da die elektrische Energie in einer Brennstoffzelle normalerweise durch die Umwandlung von Wasserstoff gewonnen wird.

Neben den prinzipiellen Schwierigkeiten der verschiedenen BZ-Bauformen, die in unterschiedlichsten Projekten intensiv untersucht werden, fokussieren sich die F&E-Aktivitäten im Bereich der Biogasanwendung auf die notwendige Gasreinigung. Die BZ und die zu ihrem Betrieb notwendige Peripherie erfordert die Einhaltung sehr geringer Konzentrationen von Schwefelverbindungen (teilweise 0,1 ppm), da diese die verwendeten Katalysatormaterialien vergiften. Die Anforderungen sind so hoch, dass neben dem auch bei anderen Konversionsverfahren unerwünschten H_2S auch Schwefelverbindungen wie Carbonyl-Sulfid (COS), die in Konzentrationen von wenigen ppm im Biogas vorkommen, eine Rolle spielen. Bisher zur Anwendung kommende Reinigungsverfahren sind nicht in der Lage diese Werte einzuhalten und zeigen besonders bei starken zeitlichen Schwankungen des Schadstoffgehaltes im Biogas deutliche Schwächen. Es sind deutlich umfangreichere Analysen des Produktgases zu tätigen als bisher, um heute wenig beachtete Begleitstoffe auf ihr Schädigungspotential hin zu untersuchen. Weiterhin müssen Reinigungsverfahren gefunden werden, die die geforderten Reinheiten sicher einhalten können, auch wenn starke Schwankungen der Rohgasqualität vorhanden sind. Nicht zuletzt ist der finanzielle und energetische Mehraufwand dieser Reinigungsverfahren zusammen mit den hohen Kosten für die BZ mit dem Wirkungsgradvorteil zu vergleichen.

Wichtigste Problemfelder

Im Zusammenhang mit der Verwendung von Brennstoffzellen mit Biogas ist das primäre Problem die sichere Einhaltung der Grenzwerte der unerwünschten Begleitstoffe im Produktgas. Dabei sind Schädigungspotenziale sowohl beim Reformier als auch im Zellenstapel selbst vorhanden. Ein weiteres Problem bei einigen Typen ist die mangelnde Flexibilität der BZ hinsichtlich des Temperaturniveaus der auszukoppelnden Wärme. Hier sind oft enge Grenzen einzuhalten, um keine drastischen Wirkungsgradeinbußen zu erleiden. Daher werden oftmals Zwischenkreisläufe nötig, die die Investitionskosten in die Höhe treiben. Daneben existieren bei der Brennstoffzelle noch zahlreiche Probleme, die jedoch im System selbst und nicht in der Anwendung mit Biogas begründet liegen.

F&E-Bedarf

- Entwicklung von Gasreinigungssystemen, die die erforderliche Reinigungsleistung sicher, dauerhaft und möglichst kostengünstig erbringen können.
- Entwicklung geeigneter Sensorik zur Überwachung der Produktgasqualität.
- Untersuchung der systemtechnischen Einbindung in die Gesamtanlage (Wärmeauskopplung).

4. Zusammenfassung

Die Erzeugung elektrischer Energie aus Biogas ist ein etabliertes Verfahren zur Nutzung von vorwiegend nasser Biomasse. Das erdgasähnliche Produktgas ist prinzipiell gut zur Verbrennung in Wärmekraftmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren, aber auch in Stirlingmotoren und Gasturbinen geeignet. Ebenso ist eine Verwendung in Brennstoffzellen möglich. Alle Verfahren stellen jedoch spezifische Anforderungen an die Qualität des Produktgases. Den

Verfahren gemein ist die Schwierigkeit eines optimalen Betriebes bei schwankendem Heizwert des Biogases. Eine Anpassung ist zwar möglich, wird jedoch bei bestehenden Anlagen zurzeit nicht durchgeführt und erfordert neben geeigneten Stellorganen auch Sensoren, die dauerhaft und sicher arbeiten. Abhängig von der möglichen Sensor-Aktor-Kombination sind dann ggf. geeignete Regelalgorithmen zu entwickeln.

Wesentliche F&E-Aktivitäten sind im Bereich der Produktgasreinigung zu leisten. Alle Wandlungsverfahren benötigen eine sichere, kostengünstige und effektive Gasreinigung, sei es zum Schutz vor Schäden oder zur Sicherung einer Abgasqualität, die auch künftigen Anforderungen gerecht wird. Es existiert zwar eine Fülle verschiedenster Reinigungsverfahren, jedoch ist ihr Einsatz an Biogasanlagen nicht hinreichend erprobt und ihre systemtechnische Integration in die Gesamtanlage zur Sicherung der Effizienz und der Wirtschaftlichkeit ist oftmals noch nicht erfolgt oder mangelhaft.

Auf der Seite der Sensorik besteht ein erheblicher F&E-Bedarf, da es an geeigneten Systemen sowohl zur Prozess- als auch zur Produktgasüberwachung fehlt. Wichtig wären hier die Verfügbarkeit von preisgünstigen, robusten Sensoren, die in der Lage sind die Prozesse kontinuierlich zu überwachen, um auch kurzzeitige Schwankungen wichtiger Parameter sicher zu erfassen.

Nachgeschaltete Abgasreinigungsverfahren kommen in der Regel heute noch nicht zum Einsatz und müssen an die besonderen Randbedingungen beim Betrieb an Biogasanlagen angepasst werden.

Literatur

- [1] Kostenanalyse zur Stromerzeugung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen; U. Hoffstede ISET e.V.; Studie für den Fachverband Biogas e.V.; Hanau 2002
- [2] <http://www.siloxa-ag.de>
- [3] M. Ott, D. Tamm: Anforderungen beim Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen; Gülzower Fachgespräche, Juni 2003
- [4] H. Schnell; Störstoffe im Biogas; Gülzower Fachgespräche, Juni 2003
- [5] M. Moore; Microturbine Generators; Professional Engineering Publishing; London 2002
- [6] B. Krautkremer: Anforderungen an die Qualität von Biogas beim Einsatz von Mikrogasturbinen; Gülzower Fachgespräche, Juni 2003
- [7] ASUE e.V.; BHKW und Methanzahl, Schriftenreihe der ASUE e.V.
- [8] ASUE e.V.; Mikro-KWK, Motoren, Turbinen und Brennstoffzellen; Schriftenreihe der ASUE e.V.
- [9] A. Jost, B. Krautkremer; Ländliche Elektrifizierung mit Stirlingmotoren an Kleinstbiogasanlagen, Konzept und erste Ergebnisse; 12. Symposium Energie aus Biomasse, Bad Staffelstein 2003
- [10] S. Asche; Mikroben aus dem Meer machen Gestank zu Geld; VDI Nachrichten, 08.08.2003
- [11] R. Hohmann; Verfahren zur Siloxanabscheidung im Vergleich; ATV-DVWK Tagung: "Energietage Biogas" Essen 05.2001