



Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt

Lehrstuhl für Agrarsystemtechnik

**Mechanistische Untersuchung des
Kristallbildungsprozesses von resublimierendem
Kohlendioxid aus variablen Gasgemischen unter
Atmosphärendruck an festen Oberflächen**

Korbinian Andreas Nachtmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Volker Sieber

Prüfende der Dissertation: 1. Prof. Dr. agr. Heinz Bernhardt
2. Prof. Dr.-Ing. Matthias Gaderer
3. Prof. Dr.-Ing. Marcus Jautze

Die Dissertation wurde am 21.06.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 20.10.2017 angenommen.

Alle Rechte vorbehalten. Die Verwendung von Texten und Bildern, auch auszugsweise, ist ohne Zustimmung des Autors urheberrechtswidrig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigung, Übersetzung, Mikroverfilmung sowie die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 2017

Im Selbstverlag: Korbinian Nachtmann
Bezugsquelle: Technische Universität München
Lehrstuhl für Agrarsystemtechnik
Am Staudengarten 2
85354 Freising

I. Vorwort und Danksagung

Entstanden ist diese Ausarbeitung während meiner Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fakultät Maschinenbau der Hochschule Landshut. Die Dissertation wurde als kooperative Promotion mit Prof. Heinz Bernhardt, Lehrstuhl Agrarsystemtechnik der Technischen Universität München, durchgeführt. Grundlage dieser Arbeit ist das Forschungsprojekt „Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas zur Langzeitspeicherung von Energie“, welches unter dem Förderkennzeichen EW/14/01 durch das „Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie“ gefördert wurde.

Mit der Auftrennung von variablen Gasgemischen mittels tiefer Temperaturen betrat das interdisziplinäre Forscherteam erstmals Neuland auf dem Gebiet der angewandten Kryotechnik. Trotz fundierter Kenntnisse in den Bereichen Verfahrenstechnik und allgemeiner Maschinenbau gab es einige anspruchsvolle Aufgaben, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben werden, zu lösen.

Zum Gelingen hat infolge der enormen Komplexität des Projekts eine Vielzahl an engagierten Personen beigetragen. Namentlich zu erwähnen sind die Bachelor- und Masteranden, welche durch ihre Abschlussarbeiten ständig in hoher Qualität dem Autor dieser Arbeit zugearbeitet haben: Patrick Ringard, Michael Blattenberger, Arthur Jäger, Markus Kammermeier, Dominik Krüpper, Marius Otho, Jerzy Hreczuch, Jeronimo Aigner, Johannes Fischer, Martin Jaufmann, Robin Rohrbach, Wolfgang Betz, Tobias Wagner, Daniel Schwinghammer, Roland Schnell, Alexander Brams, Sandra Ober, Kerstin Licht, Daniel Hütter, Fabian Heimberger, Quirin Kolbinger, Wladislaw Voth und Christian Weber. Die Herren Prof. Dr. Josef Hofmann, Prof. Dr. Jan Köll und Prof. Dr. Tim Rödiger unterstützten zusammen mittels vier Konstruktions- und Projektarbeiten mit insgesamt 54 Studierenden wichtige Teilprojekte wie die Auslegung und den Bau der Laboranlage.

Mein Dank gilt den Ingenieuren, dem Laborpersonal und den Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten der Hochschule Landshut, welche durch das Forschungsprojekt besonders beansprucht wurden. Insbesondere Josef Schwürzinger, Johannes Paetzold, Robert Hahn, Peter Roidner, Ursula Smolorz, Johann Lehner, Erwin Köglmeier, Richard Winkler, Mathias Peters, Peter Lorenz, Christian Schmid, Sebastian Maier und Johann Gillhuber. Mein Dank gebührt auch der Verwaltung in Form von Daniel Feistauer, Christian Rott und Birgit Herdam-Österreich. Ebenso danke ich den Mitarbeitern des Technologiezentrums Energie unter der Leitung von Dr. Reinhard Schwaiberger und Prof. Dr. Karl-Heinz Pettinger sowie den Mitarbeitern des Lehrstuhls Agrarsystemtechnik an der Technischen Universität München insbesondere Martin Berchtold und Stefan Huber für die tatkräftige Unterstützung während der Durchführung des Projekts.

Mein besonderer Dank geht an die Projektpartner Carmen Perez, Dr. Mate Fuchsz und Prof. Dr. Oliver Falk der Hochschule Weihenstephan. Außerdem danke ich recht herzlich Prof. Dr. Stefan-Alexander Arlt, Prof. Dr. Peter Holbein und Prof. Dr. Josef Hofmann für die Beratung und die Unterstützung bei der Entwicklung und dem Bau der Laboranlage. Den studentischen Hilfskräften Karla de Brito und Michael Trenner danke ich für die hervorragende Betreuung der Laboranlage.

Den Firmen Kaon GmbH (Kevin Phelan), Swagelok München (Christian Bogar), ODU GmbH & Co. KG, Linde AG (Florian Ehegartner), Schweißerei Volker Richter, Tyczka Totalgaz GmbH (Arndt Bertleff) und Birkelbach Kondensatortechnik GmbH gilt mein Dank für die kostenlose Bereitstellung von Anlagenkomponenten und Prüfgeräten wie Hochvakuum-Durchführungen, Kalibriergasen,

diversen Wärmeübertragern, von Superisolation oder Hochvakuum-Lecktester. Die Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM ermöglichte die Beschichtung diverser Proben mit Niederdruck- und Hochdruckplasma (Plasmapolymere) sowie SolGel, einem 1K-Polysiloxan-Urethan-Einschichtbeschichtungsstoff, herzlichen Dank dafür.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Volker Sieber für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und bei Prof. Dr. Matthias Gaderer für die Übernahme der Aufgabe des Zweiprüfers. Prof. Dr. Marcus Jautze gilt mein Dank für die langjährige Betreuung als Mentor sowie die Übernahme der Aufgabe des Drittprüfers. Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater und Erstprüfer Prof. Dr. Heinz Bernhardt für die wissenschaftliche Anleitung und Führung sowie der exzellenten Betreuung meiner Arbeit.

Hervorzuheben sind die Leistungen meiner beiden Freunde Dr. Sebastian Baum und Florian Federmann, welche mich auch in den schwierigsten Projektphasen mit Rat und Tat unterstützten. Ohne die unentwegte und tatkräftige Unterstützung meiner Mutter Constanze Nachtmann sowie meiner Freundin Claudia Hofmann wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich im besonderen Maße bei meiner Familie für deren Hilfe während der letzten Jahre bedanken.

II. Kurzfassung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wird die Tieftemperatur-Aufbereitung von Biogas zur Herstellung von flüssigem Biomethan und festem Kohlendioxid (Trockeneis) bei Atmosphärendruck untersucht. Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines geeigneten und effizienten Langzeitspeichersystems für Energie. Als Langzeitspeicher dient hierbei der aus dem Biogas vom Kohlendioxid abgetrennte und verflüssigte Methananteil. Nach der strömungsmechanischen und thermodynamischen Prozessauslegung soll mithilfe einer Laboranlage der reale Trennprozess bei einer Temperatur von bis zu 111,5 K mit der Bemessungstheorie verglichen und bewertet werden. Durch diverse Materialvariationen und -kombinationen sind ideale Versuchsbedingungen in Abhängigkeit vom verwendeten Biogas sicherzustellen. Aus diesen Ergebnissen werden Empfehlungen und Strategien für den Aufbau einer großtechnischen Versuchsanlage im Demonstrationsmaßstab abgeleitet. Projektschwerpunkte sind der direkte bisher noch nicht realisierte Austrag von Kohlendioxid in Form von Trockeneis und der Betrieb der Anlage bei Atmosphärendruck. So sollte sich das Zufrieren des Wärmeübertragers vermeiden und ein Langzeitbetrieb ermöglichen lassen. Durch das Ausfrieren von Kohlendioxid und die Verflüssigung von Methan besitzt das Endprodukt flüssiges Biomethan eine um den Faktor 1000 höhere Energiedichte ($H_s = 6,44 \text{ kWh/l}$) im Vergleich zu Biogas. Aus einem Kubikmeter Biogas kann so ein Liter flüssiges Biomethan, ein flexibel einsetzbarer und gut transportierbarer Energieträger auf Basis erneuerbarer Energien, gewonnen werden.

II. Abstract

In a research project, the low-temperature treatment of biogas for the production of liquid biomethane and solid carbon dioxide (dry ice) was investigated at atmospheric pressure. The aim of the project is the development of a suitable and efficient long-term storage system for energy. This is done by separating and liquefying the methane fraction of the biogas. Using a laboratory plant, designed according to the flow-mechanical and thermodynamic process layout, the effective separation process at a temperature of 111.5 K is compared with the rated theory. Different material variations and combinations are required to ensure ideal test conditions depending on the applied biogas quality. These results are needed to derive recommendations and strategies for the design of a large-scale test facility in demonstration scale. The main focus of the project is the direct discharge of carbon dioxide in form of dry ice and the plant operation at atmospheric pressure. Thus, the freezing of the heat exchanger should be avoided and the long-term operation can be guaranteed. By freezing out the carbon dioxide and liquefying the methane share, the final product liquid biomethane reaches a by a factor of 1000 higher energy density ($H_s = 6.44 \text{ kWh/l}$) compared to biogas. From one cubic meter of biogas, one liter of liquid biomethane, a flexible and transportable energy carrier based on renewable energies, can be obtained.

III. Inhaltsangabe

I. Vorwort und Danksagung	4
II. Kurzfassung	6
II. Abstract	6
III. Inhaltsangabe	7
IV. Glossar	10
V. Zielsetzung	12
1. Gewinnung, Nutzung und Aufbereitung von Biogas	13
1.1 Die Rolle von Biogas in der Energieversorgung	13
1.2 Bestandteile von Biogas	15
1.3 Einsatzgebiete von Biogas	22
1.4 Aufbereitungsverfahren für Biogas	25
1.4.1 Konventionelle Aufbereitungsverfahren	25
1.4.2 Unkonventionelle Aufbereitungsverfahren	27
1.4.2.1 Theorie der Biogasaufbereitung bei tiefen Temperaturen	28
1.4.2.2 Stand der Technik und Stand der Wissenschaft	31
1.5 Resümee Kapitel 1 und Hypothese	32
2. Theoretische Grundlagen der Tieftemperatur-Gasaufbereitung	34
2.1 Thermodynamische Einflussfaktoren	36
2.1.1 Strömungsform	36
2.1.2 Volumenstrom und Strömungsgeschwindigkeit	37
2.1.3 Viskosität und Dichte	38
2.1.4 Prozessdruck	39
2.1.5 Kühltemperatur	40
2.1.6 Sättigungsgrad des Gemisches	42
2.1.7 Die Lewis-Zahl und der Lewissche Koeffizient	43
2.1.8 Theorie der kristallinen Keimbildung	44
2.1.9 Übertragbarkeit der physikalischen Eigenschaften	45
2.2 Theoretische Modellbildung, Material und Methoden	48
2.2.1 Wärmeübertragermaterial	49
2.2.2 Materialeigenschaften	51
2.2.3 Bauform der Wärmeübertrager	53
2.2.3.1 Wärmeübertrager 1 – Der Vorkühler	53
2.2.3.2 Wärmeübertrager 2 – Der Ausfrierer	54

2.2.3.3	Wärmeübertrager 3 – Der Verflüssiger	62
2.2.3.4	Resümee der Bauformbetrachtung	64
2.3	Resümee Kapitel 2.....	65
3.	Entwicklung, Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme des experimentellen Aufbaues...	66
3.1	Bereitstellung der Kälteleistung	66
3.2	Wärmeübertrager	69
3.3	Reduzierung von Wärmeverlusten, Isolationssystem	72
3.4	Integration der Komponenten	77
3.5	Gasmanagementsystem	78
3.6	Messsystem und Anlagensteuerung	80
3.7	Visuelle Aufzeichnung des Kristallbildungsprozesses	82
3.8	Anlagensicherheit.....	83
3.9	Resümee Kapitel 3.....	85
4.	Versuchsdurchführung.....	88
4.1	Vorversuch zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften	88
4.1.1	Oberflächenbetrachtung des Ausfrierwärmeübertragers.....	88
4.1.2	Versuche zur Bestätigung der Reifbildungstheorie	91
4.2	Biogasaufbereitung durch Ausfrieren.....	92
4.2.1	Grundlagen der Ausfrierversuche	92
4.2.2	Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung des Gasgemisches.....	94
4.2.3	Versuchsreihe und Simulation mit Änderung des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung.....	95
4.2.4	Versuchsreihe für den Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas	96
4.2.5	Versuchsreihe mit Verflüssigung des Methananteiles im Biogas	98
4.2.6	Langzeitversuche zur Aufbereitung von Biogas	99
4.2.7	Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung.....	99
4.2.8	Versuche zur Analyse des Anlagenverhaltens	100
5.	Versuchsauswertung.....	102
5.1	Auswertung des Vorversuches zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften	102
5.1.1	Oberflächenbetrachtung des Ausfrierwärmeübertragers.....	102
5.1.2	Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	105
5.1.3	Versuche zur Bestätigung der Reifbildungstheorie	107
5.2	Auswertung der Versuche zur Biogasaufbereitung durch Ausfrieren	110
5.2.1	Fehlerbetrachtung der aufgenommenen Messwerte	110
5.2.2	Beweis eines konstanten Anlagenbetriebes.....	113

5.2.3	Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung des Gasgemisches	117
5.2.4	Versuchsreihe und Simulation mit Änderung des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung	121
5.2.5	Versuchsreihe für den Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas.....	125
5.2.5.1	Messwertbetrachtung synthetisches Biogas	125
5.2.5.2	Messwertbetrachtung Biogas.....	128
5.2.5.3	Vergleich Biogas mit synthetischem Biogas.....	130
5.2.5.4	Temperaturmessung im Ausfrierwärmeübertrager	131
5.2.6	Versuchsreihe mit Verflüssigung des Methananteiles im Biogas	132
5.2.7	Langzeitversuche zur Aufbereitung von Biogas.....	133
5.2.8	Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung	135
5.2.9	Auswertung der visuellen Aufnahmen des Kristallbildungsprozesses	138
5.2.10	Resümee Kapitel 5	141
6.	Diskussion und Bewertung.....	142
6.1	Bewertung der Ergebnisse.....	142
6.1.1	Vergleich der erwarteten und gewonnenen Ergebnisse.....	142
6.1.2	Optimierung und weiterführende Arbeiten an der Laboranlage	143
6.2	Energetischer Vergleich mit anderen Ausfrierprozessen	145
6.3	Praktische Umsetzung.....	148
6.3.1	Verwertungswege der spezifischen Biogasprodukte	148
6.3.2	Verwertungswege eines großtechnischen Anlagenkonzeptes	149
6.4	Resümee Kapitel 6	151
7.	Zusammenfassung der Arbeit.....	152
VI.	Abbildungsverzeichnis.....	154
VII.	Tabellenverzeichnis.....	158
VIII.	Gleichungsverzeichnis.....	159
IX.	Formelzeichen.....	161
X.	Indizes	163
XI.	Abkürzungen	164
XII.	Literaturverzeichnis	166
XIII.	Anhang.....	176

IV. Glossar

- Temperatur:** Die Temperatur beschreibt den thermischen Zustand von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern. Dabei gilt sie als Maß für die mittlere kinetische Energie der enthaltenen Teilchen. Die Einheit der Temperatur ist Kelvin [K] und wird dementsprechend in dieser Arbeit verwendet.
- Druck:** Unter Druck ist das Wirken einer Kraft senkrecht auf eine Fläche zu verstehen. Die Einheit des Druckes ist Pascal [$\text{Pa} = \text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$]. In dieser Arbeit findet die Einheit Megapascal [MPa] Verwendung.
- Vakuum:** Ist die Teilchenzahldichte eines Gases in einem Behälter niedriger als außerhalb des Behälters, so ist von Vakuum die Rede (DIN 28400-1). Neben der Einheit Pascal ist die in der Vakuumtechnik verwendete Einheit Millibar [mbar] gebräuchlich. Um eine bessere Unterscheidung zwischen Prozessdruck und Isolationsvakuum zu ermöglichen, wird für Vakua die Einheit Millibar verwendet ($1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$).
- Wärme:** Wärme stellt die Form von Energie dar, welche nur aufgrund eines Temperaturunterschiedes zwischen zwei thermodynamischen Systemen übertragen werden kann (Polifke und Kopitz 2005).
- Kälte:** Als Kälte wird in der Technik ein Zustand mit einer Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur bezeichnet (Jousten und Wutz 2013). In der technischen Fachsprache findet der Begriff Kälte eine weitere Verwendung. Bezeichnet wird damit Wärme als Prozessgröße auf einem niedrigen Temperaturniveau, wobei diese Definition im wissenschaftlichen Sinne nicht korrekt ist. (Weber 2012).
- Normbedingungen:** Als Normbedingungen werden Bedingungen (im besonderen Druck und Temperatur) definiert, um das Verhalten oder die Ergebnisse eines Prozesses mit einem anderen vergleichen zu können. Die physikalische Normtemperatur nach DIN 1343 beträgt $273,15 \text{ K}$, der physikalische Normdruck $101\,325 \text{ Pa}$ (DIN 1343). Der technische Normzustand hingegen bezieht sich auf einen Druck von $100\,000 \text{ Pa}$ und eine Temperatur von $293,15 \text{ K}$. (ISOBS ISO 6358-2). In dieser Arbeit finden die physikalischen Normbedingungen Verwendung.
- Volumen:** Das Volumen bezeichnet den Rauminhalt eines geometrischen Körpers. Die Einheit des Volumens ist Kubikmeter [m^3] oder Liter [l]. Abhängig von der Größe des vorhandenen Volumens wird in dieser Arbeit sowohl Liter als auch Kubikmeter als Einheit für das Volumen verwendet.

Normvolumen: Alle in dieser Arbeit verwendeten, wenn nicht explizit anderweitig gekennzeichneten, Gasvolumen sind bereits nach DIN 1343 auf Normvolumen umgerechnet und dem entsprechend angegeben.

Biogas: Als Produkt der Vergärung organischer Stoffe entsteht Biogas, ein Gasgemisch, das im Wesentlichen aus Methan, Kohlendioxid und Wasser besteht (FNR 2016). Das in den, in dieser Arbeit beschriebenen, Versuchen eingesetzte Biogas wurde durch die anaerobe Vergärung von Maissilage und Melasse erzeugt.

Synthetisches Biogas: In dieser Arbeit findet der Begriff synthetisches Biogas für ein Gasgemisch aus 30...70 Vol.-% CH₄ und 30...70 Vol.-% CO₂ Verwendung. Je nach Verwendungszweck wird das Gasgemisch durch einstellbare Massenstromventile in beliebiger Konzentration für die geplanten Versuche bereitgestellt.

Verdampfung und Kondensation: Als Verdampfung bzw. Verdampfen wird der Phasenübergang einer Flüssigkeit vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand bezeichnet. Das Gegenteil, also der Phasenübergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand, wird als Kondensieren bzw. Kondensation bezeichnet. In dieser Arbeit beziehen sich diese Begriffe hauptsächlich auf den Biogasbestandteil Methan.

Sublimation und Resublimation: Der Phasenübergang eines Stoffes vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand wird als Sublimation bezeichnet, der Phasenübergang vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand als Resublimation. In der vorliegenden Arbeit beziehen sich diese Begriffe überwiegend auf den Biogasbestandteil Kohlendioxid.

V. Zielsetzung

Die derzeitige Betriebsweise vieler Biogasanlagen als Grundlastkraftwerke führt zu einem zeitweisen Stromüberangebot im Sommer. In dieser Jahreszeit fehlen größtenteils Wärmeabnehmer, sodass die anfallende Wärme meist ungenutzt bleibt. Dies führt zu einer niedrigen Energieeffizienz bei Biogasanlagen. Das zeitliche und räumliche Entkoppeln der Gewinnung und Nutzung von Biogas kann diese Nachteile egalisieren. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Biogasaufbereitung mit anschließender Einspeisung des Methananteiles ins Erdgasnetz. Das Herstellen von flüssigem Biomethan durch kryogene Biogas-Aufbereitungsverfahren ermöglicht diese Entkopplung unabhängig vom Erdgasnetz. Der Transport von flüssigem Biomethan ist mittels isolierter Kryotanks möglich, die auf Sattelaufleger montiert sind. Tieftemperatur-Verfahren mit einem Prozessdruck niedriger 0,5 MPa könnten zur Biogasaufbereitung das im Rohgas enthaltene Kohlendioxid in Form von Trockeneis abscheiden. Aus den dargelegten Zusammenhängen lassen sich eine Reihe technisch-wissenschaftlicher Fragestellungen ableiten:

- Wie ist es möglich, Kohlendioxid im kontinuierlichen Anlagenbetrieb in Form von Trockeneis aus dem Biogasstrom abzutrennen?
- Wie lässt sich eine möglichst hohe Reinheit bei den beiden Produkten Kohlendioxid und Methan dauerhaft realisieren und garantieren?
- Wie muss ein Aufbereitungsprozess gestaltet werden, damit er auch bei tiefen Temperaturen energieeffizient arbeitet?

Ziel dieser Arbeit ist es, im Labormaßstab Biogas in Trockeneis und flüssiges Methan aufzutrennen. Der Fokus liegt auf der Auslegung der eingesetzten Wärmeübertrager. Langzeitversuche bezüglich Umwandlungseffizienz und -qualität werden durch Variation der Prozessparameter wie Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt. Diese Versuche sollen zur Klärung der obigen Fragestellungen beitragen. Die aus deren Auswertung resultierenden Ergebnisse sind in dieser Arbeit dargestellt.

1. Gewinnung, Nutzung und Aufbereitung von Biogas

Kapitel 1 ist in vier Unterkapitel aufgeteilt. Beginnend mit der Darstellung der Einsatzgebiete von Biogas im Rahmen der Energieversorgung werden folgend dessen Bestandteile sowie Eigenschaften vorgestellt und erläutert. Des Weiteren sind die unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren für Biogas dargelegt. Diese werden in verfügbare, technisch erprobte (Stand der Technik) und noch in der Entwicklung befindliche Verfahren (Stand der Wissenschaft und Forschung) unterteilt. Der Schwerpunkt der vorgestellten Aufbereitungsverfahren liegt auf Tieftemperatur-Verfahren, welche Biogas mithilfe von tiefen Temperaturen und teilweise hohem Druck zu Biomethan umwandeln.

1.1 Die Rolle von Biogas in der Energieversorgung

Emissionen von Treibhausgasen wie Kohlendioxid oder Methan gelten als Hauptursache der globalen Erwärmung (Greenpeace 2016). Die Förderung und der Einsatz fossiler Energieträger zur Bereitstellung von Endenergie wird als Hauptursache anthropogener¹ Quellen angesehen (Greenpeace 2016). Um die globale Erwärmung abzumindern und Nachteile fossiler Energieträger wie deren Endlichkeit auszugleichen, ist die zunehmende Dekarbonisierung der Energiewirtschaft geplant (Kirscher 2015). Durch Energiesuffizienz- und -effizienzmaßnahmen ist der Einsatz fossiler Energieträger zu reduzieren. Gleichzeitig werden erneuerbare Energien als CO₂-neutral eingestuft (Energieatlas.org 2016), diese schonen somit laut Definition effektiv das Klima und sind deshalb auszubauen.

Im Zuge der Energiewende ersetzen erneuerbare Energien zunehmend fossile und nukleare Energieträger. Die bisher bei der Energiebereitstellung vernachlässigten externen Folgekosten² lassen sich dadurch reduzieren. Eine Reduktion dieser um bis zu 34 Cent pro erzeugter elektrischer Kilowattstunde gelingt durch den bereits im Jahre 2011 beschlossenen Atomausstieg (Küchler und Wronski 2015). Weiteres enormes Kosteneinsparpotenzial ermöglicht die Dekarbonisierung der Energieversorgung. Darunter wird die Reduktion von Prozessen verstanden, welche im großen Maße Kohlendioxid emittieren. Fossile Kraftwerke wie Steinkohle-, Braunkohle-, Gas- und Ölkraftwerke sind daher bis 2050 nahezu vollständig (mind. 80 %) durch erneuerbare Energien zu ersetzen (Die Bundesregierung 2016). Windkraft- und Photovoltaikanlagen müssen in diesem Fall zusammen mit der elektrischen Energie aus Laufwasser- und Biomassekraftwerken eine gesicherte elektrische Leistung von ca. 60 GW allein für die Bundesrepublik Deutschland permanent zur Verfügung stellen (Gesamtverband Steinkohle e. V. 2012).

In Deutschland konnten 2015 bereits 30,1 % der Stromerzeugung mittels erneuerbarer Energien gedeckt werden (Agentur für Erneuerbare Energien 2016). Neben der Strombereitstellung sind auch die Erzeugung von Kraftstoffen sowie von Prozess- und Heizwärme beim Primärenergieverbrauch (PEV) in Deutschland zu betrachten. Bei einem Primärenergieverbrauch von ca. $3,7 \cdot 10^{12}$ kWh ließen sich derzeit 12,5 % des Bedarfes durch den Einsatz erneuerbarer Energien decken (BMWi 2016b). Während Photovoltaik, Windenergie und Wasserkraft bei der Stromerzeugung bereits heute

¹ anthropogen = vom Menschen oder durch menschliches Handeln verursacht oder beeinflusst

² Externe Folgekosten sind Kosten, welche die erhöhte CO₂-Konzentration in der Atmosphäre mit sich bringt und nicht durch den Energiepreis abgedeckt werden. Dies sind beispielsweise Kosten, die der Anstieg der Durchschnittstemperaturen oder das Häufen von Wetterextremen, wie Starkregenereignisse und Stürme, mitunter verursachen. Die Lagerkosten von Kernbrennstäben fallen ebenfalls in diesen Bereich.

als unverzichtbar gelten, kann Biomasse – insbesondere Biogas – in allen drei Sektoren systemübergreifend Endenergie zur Verfügung stellen.

Nicht nur das Bereitstellen von Endenergie in Form von elektrischem Strom ist eine tragende Säule der Dekarbonisierung, ebenso muss es im gleichen Maße gelingen, Kraftstoffe für den Verkehrssektor, Wärme für die Industrie und das Heizen von Gebäuden nachhaltig und möglichst CO₂-neutral anzubieten. Die Anteile am Endenergieverbrauch der Sektoren Strom (20 %) und Kraftstoffe (29 %) entsprechen zusammen in etwa dem Anteil der Wärme mit 51 % (Agentur für Erneuerbare Energien 2013). Folglich gilt es, alle drei Bereiche beim Umstellen von fossilen hin zu erneuerbaren Energieträgern genau zu analysieren. Der Einsatz von Biogas als Kraftstoff ist nach dem Abtrennen des Kohlendioxidanteiles und störender Spurengase in Form von reinem Methan möglich³ und wird aufgrund der geringen Schadstoffemissionen bei der Nutzung in Fahrzeugen bis 2024 steuerlich unterstützt (Neumann 2016). Das vom Methan abgetrennte Kohlendioxid kann mit entsprechender Reinheit als Produkt beispielsweise für Industrieanwendungen eingesetzt werden. Die Aufbereitungsverfahren lassen sich in konventionelle, also bereits bekannte Verfahren wie Druckwasserwäsche, Druckwechseladsorption oder auch Membranverfahren und unkonventionelle Verfahren wie die Tieftemperaturaufbereitung zur Gewinnung von Methan und Kohlendioxid in hoher Reinheit aufteilen.

³ Zwischen 2005 und 2015 wurden insgesamt 90.568 Pkw mit Erdgasantrieb in Deutschland zugelassen (KBA 2016b)

1.2 Bestandteile von Biogas

Biogas bildet sich in einem biochemischen komplexen Prozess durch den anaeroben, bakteriellen Abbau nachwachsender Rohstoffe und tierischer Exkremente wie etwa Mist oder Gülle sowie biogener Abfälle. Unter dem Begriff Biogas kann auch das durch die unkontrollierte Faulung auf Hausmülldeponien entstehende Deponiegas sowie das in Faultürmen gewonnene Klärgas subsumiert werden. Der Prozess der Biogasbildung erfolgt mittels Mikroorganismen, welche auch im Pansen von Wiederkäuern zu finden sind. Bestandteile wie Fette, Proteine oder Kohlenhydrate werden in vier Schritten zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt (vgl. Abbildung 1.1). Nach der im ersten Schritt stattfindenden Verflüssigung (Hydrolyse) der abbaubaren Biomasse findet im zweiten Schritt deren Versäuerung (Acidogenese) statt. Das Umwandeln der dabei entstehenden Säuren und Alkohole zu Essigsäure und Wasserstoff vollzieht sich im dritten Schritt (Acetogenese). Im letzten Schritt – der Methanogenese – reagiert der Wasserstoff mit dem zuvor in der Versäuerungsphase gebildetem Kohlendioxid sowie Essigsäure zu Methan und Kohlendioxid. Mineralstoffe und ligninhaltige Organik verbleiben im Gärrest. Dieser stellt somit unter Berücksichtigung von Ausbringzeitpunkt und -technik einen hochwertigen Dünger für die Landwirtschaft dar (Wendland und Lichti 2012).

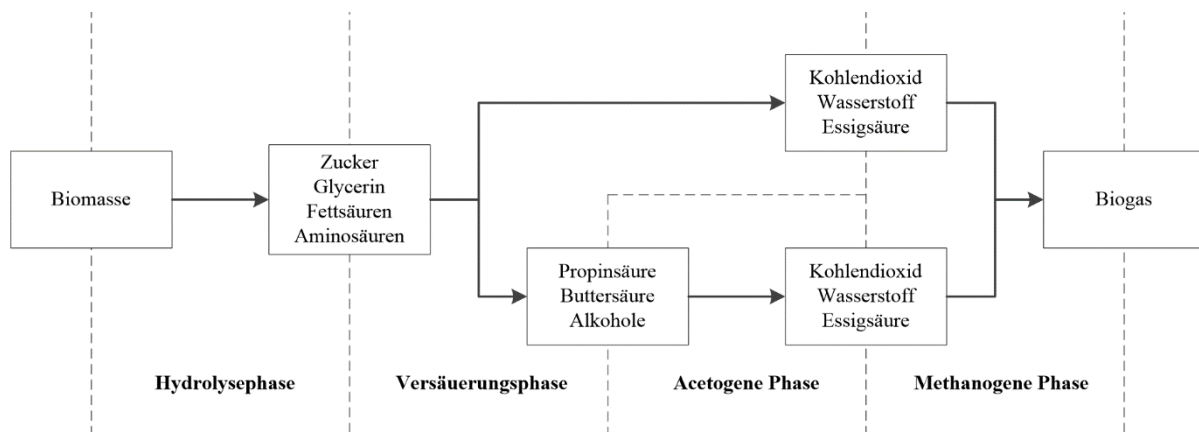


Abbildung 1.1: Die vier Abbauphasen der anaeroben Vergärung biogener Feststoffe (Nachtmann 2012)

Hauptbestandteile von Biogas sind Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2). Des Weiteren können Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Ammoniak (NH_3), Wasserstoff (H_2), Wasserdampf (H_2O) und Schwefelwasserstoff (H_2S) im Biogas enthalten sein. Die durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas aus der anaeroben Vergärung organischer Biomasse ist in Abbildung 1.2 ersichtlich (FNR 2016). Vor der Verwertung von Biogas sind die im Gas enthaltenen störenden Bestandteile wie H_2S , H_2O oder NH_3 abzutrennen, da bereits geringe Konzentrationen davon zu Schäden an gasführenden Anlagenteilen führen können.

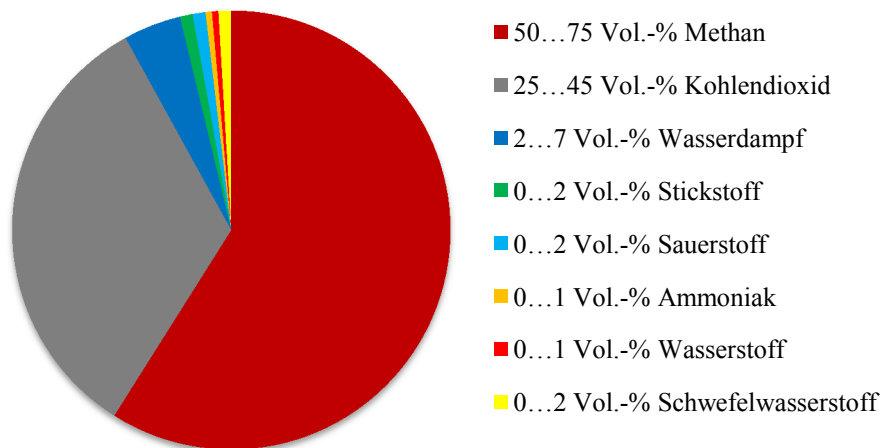


Abbildung 1.2: Durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas aus der anaeroben Vergärung organischer Biomasse. Verändert nach (FNR 2016)

Spurengase und deren Abtrennung: Das Abtrennen von toxischem Schwefelwasserstoff kann mithilfe chemisch-physikalischer oder biologischer Verfahren erfolgen. Als biologisches Grobentschwefelungsverfahren ist die direkt im Fermenter stattfindende Entschwefelung mittels mikrobieller Oxidation von Schwefelwasserstoff durch die Zufuhr von Luftsauerstoff am weitesten verbreitet. Chemisch-physikalische Verfahren können in Absorptions- (Wäschen) und Adsorptionsverfahren (Aktivkohlen) unterteilt werden. Die Fällung durch Eisensalzzugabe findet als weiteres chemisch-physikalisches Verfahren in der gewerbsmäßigen Biogaserzeugung ebenfalls Verwendung. Sehr hohe H_2S -Gehalte von bis zu 20 000 ppm sind bei eiweißreichen Ausgangssubstraten möglich. Das Entfernen des Schwefelwasserstoffes bis unter die Nachweisgrenze (ca. 1 ppm) ist durch die Kombination von biologischer Grobentschwefelung und chemisch-physikalischer Feinentschwefelung möglich (Adler 2014).

Um Gefährdungen, wie die ätzende Wirkung auf Haut, Augen und Atemwege, ausschließen zu können, ist Ammoniak, ein farbloses wasserlösliches und toxisches Gas, ebenfalls vollständig vom Biogas zu separieren. Eiweißhaltige Substrate können zu hohen NH_3 -Konzentrationen führen. Dies wiederum führt unmittelbar zu höheren Verbrennungstemperaturen im Blockheizkraftwerk (BHKW). Durch die sauerstoffzehrende Wirkung von Ammoniak verursacht in Gewässer gelangtes Biogassubstrat Fischsterben (Grass 2012). Beim Abtrennen des NH_3 kann die gute Wasserlöslichkeit ausgenutzt werden. Ammoniak wird deshalb oft zusammen mit dem Wasseranteil vom restlichen Biogas abgetrennt.

Das aus dem Fermenter strömende Biogas ist vollständig mit Wasser gesättigt. Dessen Trocknung ist vor der Nutzung unumgänglich. So kann die in Verbindung mit H_2S auftretende Korrosion von metallischen Anlagenteilen wie den Rohrleitungen oder dem BHKW verhindert werden. Als Trocknungsverfahren erster Wahl hat sich die Kondensatabscheidung mittels Taupunktunterschreitung durchgesetzt. Der Wasserdampf wechselt durch Kondensation seinen Aggregatzustand hin zur flüssigen Phase. Das Kondensat ist am tiefsten Punkt des Wasserabscheiders zu entnehmen. Gerade die einfache Steuerung und der wirtschaftlich optimalste Betrieb aller Trocknungsverfahren zeichnen im Speziellen dieses Verfahren aus (Adler 2014). Eine nahezu vollständige Wasserabscheidung gelingt mittels Einsatz von Molekularsieben oder adsorptivem Kieselgel (SiO_2).

Der Heizwert des bei der Biogasaufbereitung erzeugten Biomethans wird durch N_2 und O_2 gemindert. Diese Komponenten sind daher, wenn möglich, ebenfalls abzutrennen. Zu größeren N_2 - und O_2 -Konzentrationen kann es bei der direkten Entschwefelung im Fermenter kommen, da hier explizit Luft zur Oxidation des Schwefelwasserstoffes eingeblasen werden muss. Vorteilhaft ist dennoch, dass der daraufhin elementar vorliegende Schwefel im Gärrest verbleibt und somit als Dünger zur Verfügung steht. Vor allem aber Deponiegas weist Stickstoffgehalte von bis zu 20 Vol.-% auf (Nadherny-Borutin 2015). Eine Aufbereitung zu Biomethan gestaltet sich schwierig, denn Sauerstoff und Stickstoff sind nur unter großem Aufwand aus dem Gasstrom abzutrennen, sodass deren Eintrag von Anfang an zu vermeiden ist (TU Wien 2012). Eine Möglichkeit zur Sauerstoffabscheidung bietet die Verwendung von Membranen, welche dafür die unterschiedlichen Permeationseigenschaften der Gase ausnutzen. Stickstoff hingegen ist mit konventionellen Aufbereitungsverfahren nicht oder nur sehr schlecht abzutrennen (Ohlrogge und Ebert 2012).

Kohlendioxid: Gasförmiges CO_2 ist mit einer Dichte von $1,99 \text{ kg/m}^3$ bei Normbedingungen deutlich schwerer als Luft, farblos und kann bereits bei geringen Konzentrationen toxisch wirken⁴. Die sehr gute Löslichkeit des etwas säuerlich schmeckenden und riechenden Stoffes in Wasser ist temperatur und druckabhängig. Da Biogas aus bis zu 45 Vol.-% Kohlendioxid bestehen kann, definieren sich Aufbereitungsanlagen meist über die Abscheideleistung dessen. In Kapitel 1.4 soll daher explizit auf die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Abtrennung von CO_2 aus dem Biogasstrom eingegangen werden. Gelingt die Aufbereitung zu einer sehr reinen CO_2 -Fraktion, lässt sich diese als Nebenprodukt der Biogasaufbereitung gewinnbringend veräußern. Wird der Lebensmittelzusatzstoff E290 (Kohlendioxid) in Lebensmitteln und Getränken eingesetzt, gelten unter anderem die in Tabelle 1.1 aufgeführten Grenzwerte in Bezug auf die Produktreinheit (Jäger 2014).

Tabelle 1.1: Auszug der Grenzwerte für CO_2 in Lebensmitteln und Getränke. Verändert nach (IGC Doc 70/08/E 2008)

Stoff	Konzentration
Stoffprobe	mind. 99,9 Vol.-% CO_2
Feuchtigkeit	max. 50 ppm
Ammoniak	max. 2,5 ppm
Sauerstoff	max. 30 ppm
Flüchtige Kohlenwasserstoffe (berechnet wie Methan)	max. 50 ppm davon maximal 20 ppm nicht-Methan Kohlenwasserstoffe
Gesamter Schwefel (als S) ^{a)}	max. 0,1 ppm

^{a)} Wird der Gesamtschwefelgehalt von 0,1 ppm überschritten, müssen die Verbindungen genauer bestimmt werden. Dabei gilt unter anderem folgender für die Biogasaufbereitung wichtiger Grenzwert: H_2S 0,1 ppm

Gasförmiges Kohlendioxid findet in Gewächshäusern als Dünger Verwendung, da ein CO_2 -Überschuss die Photosynthese fördert. Lebensmittel werden mit CO_2 als Sauerstoffverdränger und

⁴ Zu hohe Kohlendioxidkonzentrationen sind oftmals Verursacher von schweren Unfällen in Güllegruben oder Futtersilos. Hier kann Sauerstoff durch fehlende Belüftung oder Fehlgärung in hohem Maße verdrängt werden.

Schutzgas verpackt. Durch die antibakterielle Wirkung kann der aerobe Abbauprozess mit einhergehendem Verlust von Farben, Aromen und Strukturen gehemmt werden (Die Verbraucher Initiative e.V. 2013). Unter dem Handelsnamen Kohlensäure wird CO_2 in der Getränkeindustrie eingesetzt. Die Steigerung der Haltbarkeit und der entstehende Perleffekt von Erfrischungsgetränken sind die Folgen. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind unter anderem die Nutzung als Löschmittel in Feuerlöschern und großtechnischen Löschanlagen oder als Kältemittel in Kühlschränken und Getränkeautomaten sowie Klimaanlage (Nachtmann 2012). Superkritisches CO_2 wird in der Lebensmittelindustrie für Hochdruckextraktionsprozesse wie das Entkoffeinieren von Kaffeebohnen eingesetzt (Jäger 2014). Verfahren zur Herstellung hochwertiger Energieträger wie Power-to-Gas oder die Methanolsynthese sind ebenfalls zum größten Teil auf gasförmiges CO_2 in hoher Reinheit angewiesen.

In Druckgasflaschen lagert CO_2 flüssig und steht so z. B. der Getränkeindustrie zur Verfügung. Das unter Druck stehende Fluid kühlt sich durch Expansion bis unter die Sublimationstemperatur ab. Die Erzeugung von Trockeneisschnee ist mit diesem Vorgang einfach zu realisieren. Mit dem gewonnenen Feststoff lassen sich Kunststoff- oder Metalloberflächen durch rückstandsfreies Trockeneisstrahlen entgraten. In flüssiger Form kommt CO_2 nur ab einem Druck größer 0,52 MPa vor. Im Phasendiagramm von Kohlendioxid (Abbildung 1.3) ist dieses Verhalten grafisch dargestellt.

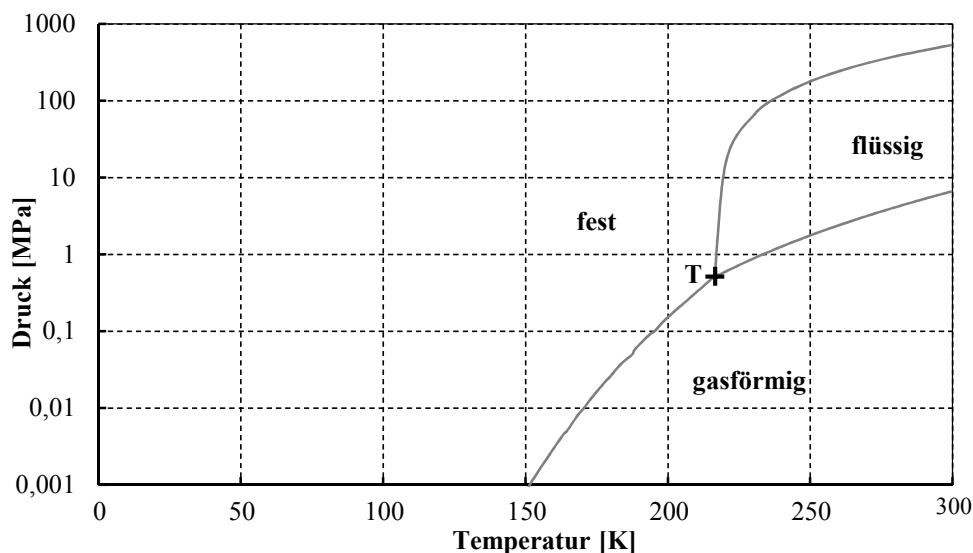


Abbildung 1.3: Phasendiagramm von Kohlendioxid. Tripelpunkt (T) 216,4 K/ 0,52 MPa; Sublimationspunkt bei Atmosphärendruck 194,5 K/0,10 MPa. Verändert nach (Allamagny 2002; VDI 2013)

Gemäß Abbildung 1.3 liegt Kohlendioxid bei Atmosphärendruck bis zu einer Temperatur von 195 K als Feststoff vor. Das Erwärmen von Trockeneis führt zur Sublimation des Feststoffes. In fester Form wird Kohlendioxid überwiegend in der Lebensmittelindustrie verwendet. Haupteinsatzgebiete sind außerdem die Chemie- und Pharmaindustrie, Forschungseinrichtungen, die Automobilindustrie und Gießereien. Bereits 1937 wurde auf die besonderen Eigenschaften von Trockeneis verwiesen (Kuprianoff 1953). Diese sind:

- tiefe Sublimationstemperatur von 195 K bei Atmosphärendruck
- Wegfall des Schmelzwassers (vgl. zu Wassereis)
- großer Kältevorrat je Volumeneinheit (2,5-facher von Wassereis)
- antibakterielle Wirkung des CO_2 -Gases auf das Kühlgut

Die Nutzung von Trockeneis im Bereich der Lebensmittelproduktion, z. B. während des Kuttersns von hochwertigem Wurstbrät oder innerhalb des Prozesses der Weinherstellung, ist in gewissem Maß bereits heute unabdingbar. Beide Produkte können durch das Vermeiden von Schmelzwasser ohne Qualitätsverluste und Veränderungen in der Zusammensetzung weiterverarbeitet werden. Das Kühlen von empfindlichen Waren mit Trockeneis und somit unabhängig von mechanischen und elektrischen Kühleinheiten ist vor allem im Transportsektor weit verbreitet. So können gekühlte oder gefrorene Lebensmittel durch Trockeneiskühlung in Paketen versandt werden. Die Belieferung von Supermärkten in Wohngebieten ist durch das Wegfallen geräuschintensiver Kühlaggregate, welche vorwiegend in Kühllastwagen Verwendung finden, auch in der Nacht erlaubt. Während Wassereis durch Schmelzen die Verpackung beschädigt, sublimiert Trockeneis rückstandslos.

Methan: Methan ist ein brennbares, farb- und geruchloses Gas mit der Dichte von $0,72 \text{ kg/m}^3$ bei Normbedingungen und einem oberen Heizwert von 11 kWh/m^3 . Die minimale Selbstentzündungstemperatur liegt bei 853 K und die Flammentemperatur bei 2230 K (Allamagny 2002). Methan bildet im Bereich von $4,4 \dots 17,0 \text{ Vol.-%}$ mit Luft ein explosionsfähiges Gemisch (IFA 2016). Bei Normdruck und einer Temperatur von $111,5 \text{ K}$ wechselt Methan vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand. Das Volumen reduziert sich dabei um den Faktor 582 (Allamagny 2002). Aus einem Kubikmeter gasförmigem Methan werden $1,7 \text{ Liter}$ flüssiges Methan. Ist flexibel und unabhängig vom Erdgasnetz zu agieren oder werden qualitativ hochwertige Energieträger erforderlich, kann auf flüssiges Methan als Mittel erster Wahl zurückgegriffen werden. Diese Eigenschaften nutzen sowohl Erdgasexportländer wie Katar, Indonesien oder Australien als auch Erdgasimportländer wie Japan oder Taiwan. Auf Basis der geografischen Lage ist eine Lieferung per Tankschiff ökonomisch sinnvoller gegenüber dem Transport via Pipeline. So verwundert es nicht, dass rund 10% des weltweit geförderten Erdgases, $338 \text{ Milliarden Kubikmeter}$, in flüssiger Form gehandelt werden (Statista 2016). Zur Erhöhung der Energiedichte ist ebenfalls das Verdichten auf einen Druck von bis zu 30 MPa geläufig. In Abbildung 1.4 ist das Phasendiagramm von Methan dargestellt.

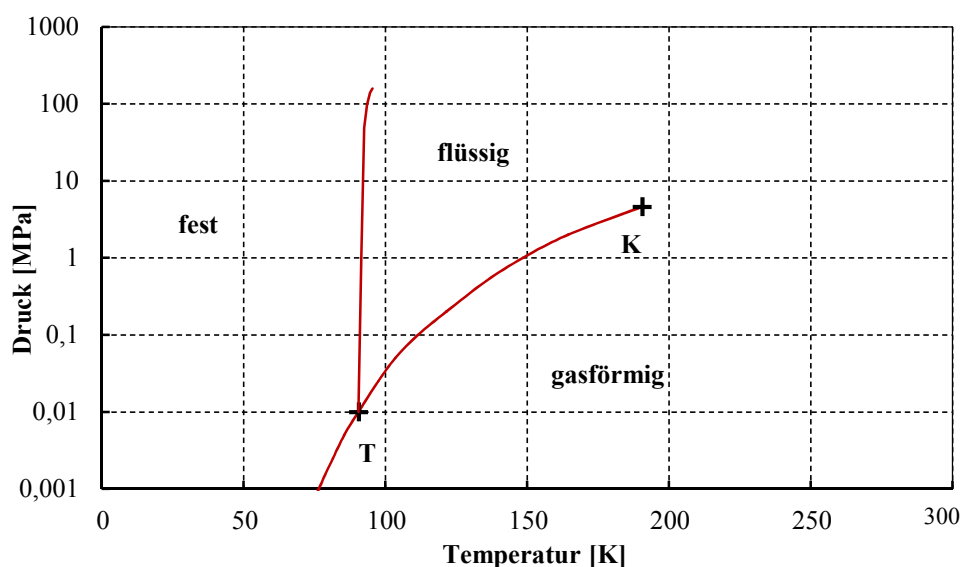


Abbildung 1.4: Phasendiagramm von Methan. Kritischer Punkt (K) $190,4 \text{ K}/4,6 \text{ MPa}$; Tripelpunkt (T) $90,5 \text{ K}/0,01 \text{ MPa}$; Siedepunkt bei Atmosphärendruck $111,5 \text{ K}/0,10 \text{ MPa}$. Verändert nach (Allamagny 2002; VDI 2013)

Methan ist mit ca. 84...99 Vol.-% Hauptbestandteil von Erdgas. Kann durch die Aufbereitung von Biogas nahezu reines Methan gewonnen werden, resultieren hieraus eine Reihe von Einsatzmöglichkeiten. Die genauen Spezifikationen hängen dabei vom Verwendungszweck ab. So unterscheidet sich Biomethan – verwendet als Kraftstoff – in Bezug auf Reinheit und Qualität von Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz. Wie sehr die Qualität und Zusammensetzung von gefördertem Erdgas und gewonnenem Biogas schwankt, ist aus Tabelle 1.2 ersichtlich.

Tabelle 1.2: Auszug typischer Zusammensetzungen von ausgewählten Erdgasen und aufbereiteten Biogasen (Technische Regel - Arbeitsblatt G 260:2013)

Bezeichnung	Symbol	Einheit	Russland Erdgas H	Deutschland Erdgas L	Biogas H	Biogas H +LPG
Methan	CH ₄	Vol.-%	96,96	86,46	96,15	90,94
Stickstoff	N ₂	Vol.-%	0,86	10,24	0,75	0,69
Kohlendioxid	CO ₂	Vol.-%	0,18	2,08	2,90	2,68
Ethan	C ₂ H ₆	Vol.-%	1,37	1,06	-	-
Propan	C ₃ H ₈	Vol.-%	0,45	0,11	-	5,00
Gesamtschwefel	S	mg/m ³	< 3	< 3	< 3	< 3
Brennwert	H _{s,n}	kWh/m ³	11,20	9,80	10,60	11,60
Normdichte	ρ _n	kg/m ³	0,74	0,81	0,76	0,83

Bei der Verbrennung eines Kubikmeters Methan entsteht als Verbrennungsprodukt nur 1,9 kg CO₂. Die Ursache dafür ist das höchste Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis aller Kohlenwasserstoffverbindungen. So ist Methan anderen kohlenwasserstoffbasierenden Energieträgern wie Benzin, Diesel, Stein- oder Braunkohle vorzuziehen. Grafisch ist dieser Vorteil in Abbildung 1.5 dargestellt. Das Treibhauspotenzial von Methan ist bezogen auf die Masse im Vergleich zu Kohlendioxid 21...28-mal höher⁵ (United Nations 1995; Myhre und Shindell 2013). Die direkte Emission von Methan ist deshalb auf jeden Fall zu vermeiden. Der Methanschleup bei der Gewinnung, Verarbeitung, Aufbereitung, Speicherung und Handhabung ist so gering wie möglich zu halten.

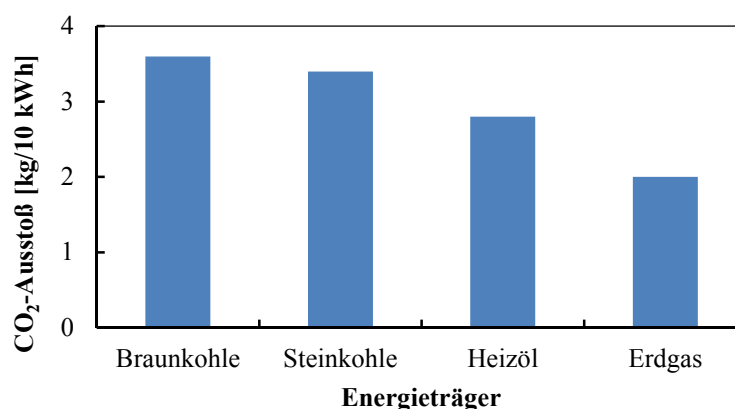


Abbildung 1.5: CO₂-Ausstoß in kg bei der Verbrennung verschiedener Energieträger bezogen auf den Heizwert von 10 kWh. Verändert nach (Quaschnig 2016)

Gerade bei der Verwendung als regenerativer Kraftstoff herrscht bei der Vielzahl an verschiedenen neuen Kraftstoffen zurzeit Verwirrung bezüglich der Namensgebung. Erfolgt nach der Aufbereitung eine Verdichtung des Biogases, sind Begriffe wie Bio-CNG (bio compressed natural gas) und CBG

⁵ Der 21...28-mal höhere Wert von Methan gegenüber Kohlendioxid bezieht sich auf einen Beobachtungszeitraum von 100 Jahren.

(compressed bio gas) geläufig. Diese Kraftstoffe können CNG (compressed natural gas) ersetzen. Eine klare Abgrenzung zu LPG (Autogas, liquefied petroleum gas) ist vorzunehmen, da dieses überwiegend aus Propan, Butan und deren Gemischen besteht. Hingegen kann SNG (synthetic natural gas) als „erneuerbares“ Erdgas nicht nur aus Biomasse, sondern auch durch Verfahren wie z. B. Power-to-Gas hergestellt werden. Biomethan im verflüssigten Zustand wird als LBM (liquefied biomethane) oder LBG (liquefied biogas) bezeichnet. Der Begriff LBG ist zum Teil in der Fachliteratur als Synonym für flüssiges Methan aus Biogas in Verwendung. Dies ist hinsichtlich der Zusammensetzung von Biogas fachlich irreführend, da Biogas Kohlendioxid enthält, verflüssigtes Biomethan hingegen nicht. Daher wird hier der Begriff LBM verwendet. Es ist bezüglich Reinheit und Qualität LNG (liquefied natural gas) überlegen. Dessen Einsatz in Nutzfahrzeugen an Stelle von flüssigem Erdgas wird explizit empfohlen (LNGBC 2016).

Methan kann nicht nur für die Energiebereitstellung in Form von Strom, Wärme und Kraftstoff genutzt werden. Auch als Rohstoff für die Herstellung von Wasserstoff, Stickstoffdünger, Kunststoffen und Textilien oder Lösemitteln ist Methan derzeit unersetzbar. Über Gas-to-Liquid-Verfahren kann Methan in flüssige Kraftstoffe wie beispielsweise Methanol umgewandelt werden.

1.3 Einsatzgebiete von Biogas

Strom: Die im Jahr 2015 von insgesamt 8856 Biogasanlagen produzierte elektrische Energie reicht rechnerisch aus um 8,4 Mio. Haushalte mit elektrischem Strom zu versorgen (Fachverband Biogas 2016). Dies entspricht in etwa 5 % der Gesamtstromerzeugung oder $31,6 \cdot 10^9$ kWh (AGEE-Stat 2016). Biogas wird meist in motorischen BHKW am Ort der Entstehung direkt in Strom und Wärme umgewandelt. Der regenerativ erzeugte Strom fließt in das öffentliche Stromnetz und steht somit den Kunden zur Verfügung. Kann die beim Verbrennen von Biogas im BHKW anfallende Wärme vollständig genutzt werden, so sind Gesamtwirkungsgrade von bis zu 95 % möglich.

Für die Stromerzeugung aus Biogas sind die Flexibilisierung von Biogasanlagen und das Bereitstellen von Regelenergie am Strommarkt von besonderem Interesse. Bei der Flexibilisierung ist die Stromerzeugung auf die fluktuierende Einspeisung von Wind- und Photovoltaikstrom abzustimmen, denn Wind- und Sonnenenergie sind höchst volatile Energieträger. Prognosen können tatsächliche Erträge sowohl über- als auch unterschreiten. Die Regelung solcher Anlagen oder die Speicherung der generierten Stromerträge und -leistungen gestaltet sich nach wie vor schwierig. Dagegen ermöglichen die guten Speichereigenschaften von Biogas das raum- und zeitunabhängige Umwandeln von chemischer Energie hin zu Strom und Wärme. Notwendig ist das Erhöhen der elektrischen Leistung durch den Zubau weiterer BHKW ebenso wie die Vergrößerung der Speicherkapazitäten für Biogas. Bei der Teilnahme am Regelenergiemarkt kann der Betreiber zwischen positiver Regelenergie (Erhöhung der Einspeisung) und negativer Regelenergie (Reduzierung der Einspeisung) wählen. Das Anbieten von Sekundär- oder Tertiärregelenergie, d. h. Reaktionszeiten zwischen 30 Sekunden bis 5 Minuten bzw. von 5...15 Minuten, sind dabei sinnvoll.

Das dezentrale Bereitstellen von elektrischer Endenergie ist besonders vorteilhaft. Erfolgt die Stromerzeugung vor Ort, kann auf den kostenintensiven Ausbau von Übertragungsnetzen teilweise oder ganz verzichtet werden. Weitere Vorteile sind das Reduzieren von Transformations- und Übertragungsverlusten und das einfachere Regeln der Stromnetze und deren geringere Auslastung. Außerdem reduziert sich somit der Import von Energierohstoffen, wodurch die Wertschöpfung im eigenen Land steigt. Biogas kann so einen wichtigen Beitrag zu einem stabilen Netzbetrieb auf Basis erneuerbarer Energien leisten. In Abbildung 1.6 sind die neben Biogas wichtigsten regenerativen Stromerzeuger gegenübergestellt.

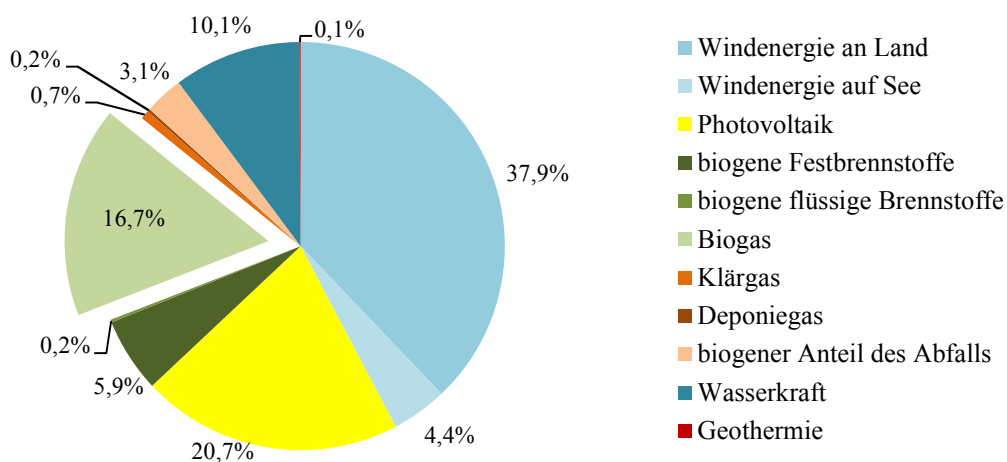


Abbildung 1.6: Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015. Gesamt: $187,4 \cdot 10^9$ kWh. Verändert nach (BMWI 2016a)

Wärme: Biogas wird durch das Verbrennen in Gasheizkesseln direkt in thermische Energie umgewandelt. Die anfallende Wärmeenergie bei der in einem BHKW stattfindenden Konversion von Biogas in Strom ist ebenfalls nutzbar. Mit der in den Abgasen der Gasmotoren enthaltenen Wärmeenergie lässt sich problemlos Heißwasser zur Versorgung von Nahwärmenetzen auskoppeln. Privathaushalte, öffentliche Einrichtungen wie Bäder, Schulen oder Kleingewerbe werden somit umweltfreundlich beheizt. Weitere Möglichkeiten der Wärmenutzung sind z. B. das Trocknen von Holzhackschnitzel, Weizen und Mais oder das Bereitstellen von Prozesswärme für industrielle Anwendungen. Auf den Bau kostenintensiver Fernwärmeleitungen kann durch die Installation von Gasleitungen in Verbindung mit Satelliten-BHKW⁶ verzichtet werden. Nach Abbildung 1.7 trägt hauptsächlich das Verbrennen biogener Festbrennstoffe zur regenerativen Wärmebereitstellung bei. Mit geringem Anteil am Gesamtwärmebedarf generieren auch Solarthermie- und Geothermieanlagen nachhaltig Wärme. Bisher stammt nur ca. 12 % der regenerativ erzeugten thermischen Energie aus Biogas. Besonders positiv hervorzuheben ist die Substitution von fossilem Heizöl durch die Wärmebereitstellung mittels biogener Brennstoffe, dieser Anteil ist daher weiter auszubauen.

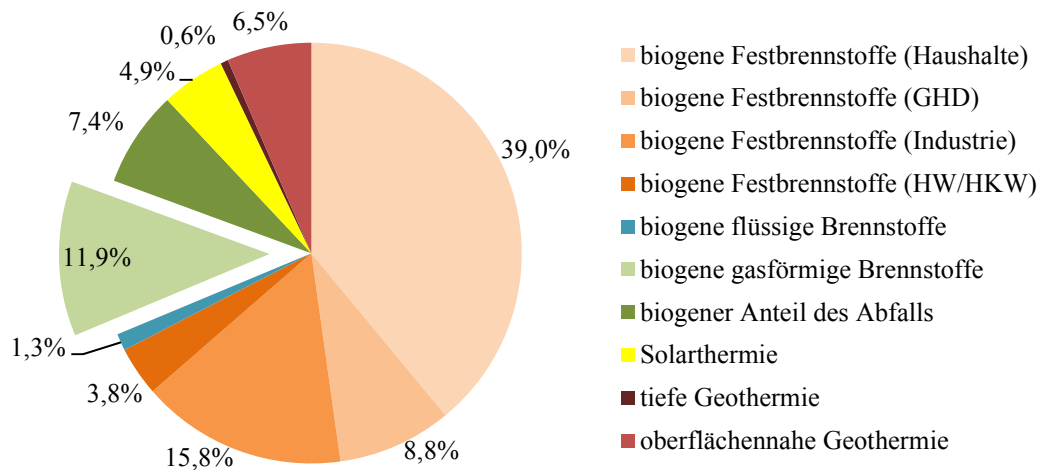


Abbildung 1.7: Wärmebedarf aus erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015. Gesamt $158,7 \cdot 10^9$ kWh. Verändert nach (BMWI 2016a)

Kraftstoff: Als drittes Einsatzfeld der Endenergienutzung von Biogas kommt der Verkehrssektor in Frage. Nur etwa 5,1 % der Kraftstoffversorgung sind momentan mittels erneuerbarer Energien abgedeckt (BMWI 2016a). Während Biodiesel und Bioethanol in den letzten fünf Jahren einen stetigen Rückgang der produzierten Jahresmenge verzeichneten, wächst der Anteil an Biogas stetig. Im Vergleich zu konventionellen Diesel- und Benzinmotoren werden durch den Einsatz von Biogas Emissionen wie Stickoxide, Schwefeloxide, Kohlendioxid und vor allem Feinstaubpartikel signifikant verringert. Der Einsatz von komprimiertem Biogas als Substitut von fossilem komprimiertem Erdgas in Druckgasflaschen bis zu 30 MPa ist vor allem für Personenkraftwagen oder Lastkraftwagen mit kurzen Fahrstrecken interessant. Lastkraftwagen und Nutzfahrzeuge können mittels flüssigem Biomethan die Reichweite im Vergleich zu CNG mehr als verdoppeln. Die Elektrifizierung des Straßenverkehrs nimmt mit 32 948 Neuzulassungen von Elektroautos im

⁶ Bei Satelliten-BHKW findet eine räumliche Trennung zwischen Erzeuger und Verbraucher von Biogas statt. Erdgasleitungen lassen sich im Gegensatz zu Fernwärmeleitungen kostengünstiger und verlustfrei verlegen und betreiben. Das Biogas wird, teils durch bereits vorhandene Erdgasleitungen, dort zur Strom- und Wärmeerzeugung eingesetzt, wo deren vollständige Abnahme gewährleistet ist.

Zeitraum 2003...2015 in Deutschland noch keine entscheidende Rolle ein (KBA 2016a). Biomasse ist gemäß Abbildung 1.8 der einzige signifikante erneuerbare Energieträger auf dem Verkehrssektor.

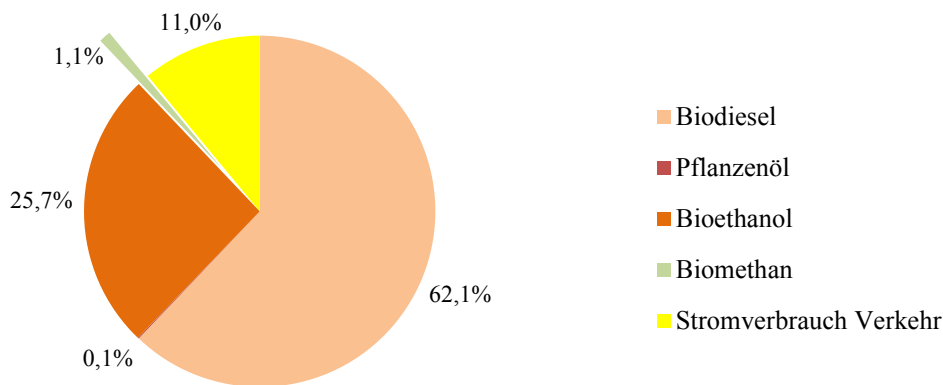


Abbildung 1.8: Erneuerbarer Energien im Verkehrssektor in Deutschland im Jahr 2015. Gesamt $34,3 \cdot 10^9$ kWh. Verändert nach (BMWI 2016a)

Energiespeicher: Da Angebot und Nachfrage von Energie nicht immer deckungsgleich bezüglich Höhe und Zeitpunkt vorliegen, wird es erforderlich, diese kurzzeitig oder längerfristig zu speichern. Eine Differenz zwischen prognostizierter Bereitstellung und erwartetem Verbrauch führt ebenso dazu, dass Energie entweder gespeichert oder aus Speichern entnommen werden muss. In Fermentern, Nachgär- und Endlagerbehältern lässt sich Biogas für mehrere Stunden speichern. Üblicherweise handelt es sich hier um Kurzzeitspeicher, welche Lastspitzen sowie Lastschwankungen (z. B. Tag-Nacht-Zyklus Photovoltaik) ausgleichen können. Soll Biogas mehrere Tage, Wochen oder sogar Monate gespeichert werden, so ist die Aufbereitung zu Biomethan mit nachfolgender Einspeisung ins Erdgasnetz sinnvoll. Das Erdgasnetz besitzt in Deutschland mit mehr als 21,5 Mrd. Kubikmetern hohe Kapazitäten, um darin Energie für mehrere Monate zu speichern (Gas Infrastructure Europe 2016). Eine solche Zwischenspeicherung ist notwendig, sobald der Ausbau fluktuierender Energien wie der Photovoltaik stärker forciert wird. Dem Energieüberangebot der Sommermonate steht die Energieunterdeckung in den Wintermonaten inklusive Speicherverlusten gegenüber. Die Abtrennung und Speicherung von Biomethan aus Biogas kann einen Ausgleich diesbezüglich herbeiführen. 183 Anlagen bereiteten im Jahr 2015 Biogas zu erdgasäquivalentem Biomethan auf (Fachverband Biogas 2016). So konnte 2014 bereits eine Menge von 688 Mio. Kubikmeter Biomethan ins Erdgasnetz eingespeist werden (Bundesnetzagentur 2016). Für kleine Biogasanlagen und Anlagen ohne Anschlussmöglichkeiten an das öffentliche Gasnetz ist ein solches Aufbereiten wegen fehlender Wirtschaftlichkeit nicht sinnvoll. Durch die Umwandlung von Biogas in LBM ist wegen der enormen Volumenreduzierung ein kostengünstiger und unkomplizierter Transport sowie die Speicherung großer Energiemengen möglich.

1.4 Aufbereitungsverfahren für Biogas

Die Umwandlung von aus dem Fermenter strömenden Rohbiogas zu Biomethan wird allgemein als Biogasaufbereitung bezeichnet. Zur Erhöhung des Methangehaltes werden Kohlendioxid und andere unerwünschte Gasbegleitstoffe abgetrennt. Vor der Methananreicherung bzw. Kohlendioxidabscheidung ist meistens eine Trocknung des Gasstromes vorzunehmen. Die Entschwefelung des Rohgases vor der Aufbereitung ist unverzichtbar. Konventionelle Verfahren werden in Deutschland bereits großtechnisch eingesetzt. Ein gemeinsames Merkmal dieser Anlagen ist, dass das im Biogas enthaltene CO₂ nicht als Produkt gewonnen wird und nur der Methananteil aus wirtschaftlicher Sicht von Bedeutung ist. Außerdem sind diese Methoden bereits getestet, weiterentwickelt, optimiert und am Markt etabliert. Unkonventionelle Verfahren wie kryogene Rektifikations- oder Ausfrierverfahren hingegen befinden sich noch in der Entwicklungs- oder Erprobungsphase. Eine großtechnische Marktdurchdringung ist derzeit nicht feststellbar.

1.4.1 Konventionelle Aufbereitungsverfahren

Konventionelle Verfahren sind nach Abbildung 1.9 in fünf Hauptgruppen zu unterteilen. Technische und wirtschaftliche Aspekte wurden bereits in mehreren Arbeiten zuvor miteinander verglichen und auf deren praktische Einsetzbarkeit hin untersucht (Ramesohl 2005; Kaltschmitt 2009; DWA 2011; TU Wien 2012; Simon 2012; Schicktanz 2013; Adler 2014). Eine kurze Vorstellung dieser Verfahren sei der Vollständigkeit halber erlaubt. Die Kosten der Biogasaufbereitung liegen bei großen Aufbereitungskapazitäten wie z. B. 2000 m³/h dicht beieinander (Vincent 2015). Verfahren mit geringer Durchsatzleistung (6...12 m³/h) werden derzeit nur mittels Membrananlagen oder Druckwasserwäschereaktoren realisiert (Buse 2015).

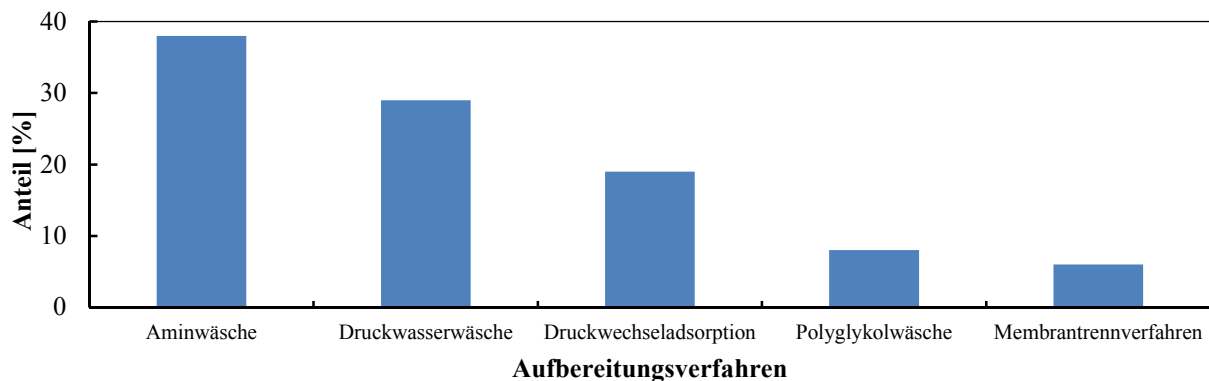


Abbildung 1.9: Verteilung der eingesetzten Biogasaufbereitungsverfahren in Deutschland im Jahr 2014. Verändert nach (Statista und DBFZ 2015)

Membrantrennverfahren arbeiten auf Basis der unterschiedlichen Durchlässigkeit verschiedener Membranwerkstoffe bzw. der spezifischen Diffusionsgeschwindigkeit der Gasbestandteile. Durch die Reihenschaltung mehrerer Membranmodule lässt sich die Reinheit des Produktgases steigern. Eine Vielzahl verschiedener Membranverfahren ist am Markt erhältlich. Neue Innovationen wie Flüssigmembrane oder Membrane mit niedrigem Arbeitsdruck (0,2...0,3 MPa) befinden sich in der Erprobungsphase (Buse 2015). Einerseits wird bei Neuentwicklungen mit der fast vollständigen Abtrennung von H₂S, O₂, CO₂, H₂O und NH₃ geworben, andererseits wird durch Druckabsenkung und Prozessoptimierung versucht, die Betriebskosten konventioneller Aufbereitungsverfahren zu senken. Während in Industrieländern der geringe Methanschlupf und eine hohe Reinheit im

Vordergrund stehen, wird in Entwicklungsländern versucht mit einfacher Betriebsweise und niedrigen Kosten zu überzeugen (IBBK Fachgruppe Biogas GmbH 2015).

Druckwasserwäschen sind in Deutschland nach der Aminwäsche (s. u.) am weitesten verbreitet. Hier wird die bereits erwähnte gute Löslichkeit von CO₂ in Wasser ausgenutzt. Die meist als Rieselbettreaktoren ausgeführten Waschkolonnen werden im Gegenstromverfahren mit Rohgas und Waschwasser durchströmt. Je höher der Arbeitsdruck des Waschreaktors, desto höher die Löslichkeit von CO₂ und anderen Bestandteilen wie H₂S oder NH₃. Eine vorherige Grobentschwefelung ist obligatorisch. Nach der Druckwasserwäsche folgt die Gastrocknung des aus mittlerweile mehr als 98 Vol.-% Methan bestehenden Gases. Das mit CO₂ gesättigte Waschwasser kann durch Druckabsenkung außerhalb des Reaktors regeneriert und erneut eingesetzt werden. Kostentreiber ist die erforderliche elektrische Leistung für das Verdichten des Rohgases und für die Umwälzung des Waschwassers.

Aminwäschen überzeugen durch hohe Produktgasreinheit von bis zu 99 Vol.-% Methan und niedrigen Methanverlusten. Im Gegensatz zur Druckwasserwäsche wird der Waschreaktor nicht mit Wasser, sondern mit Amin-Wasser-Gemischen (organischen Lösemitteln) nahezu bei Atmosphärendruck durchströmt. Der Vorteil des niedrigeren Stromverbrauches wird durch den Nachteil der Verwendung von toxischen Waschlösungen nahezu ausgeglichen. Außerdem ist das Trocknen des Biogases vor und nach der Behandlung unabdingbar. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffes vor der Wäsche ist unumgänglich (Adler 2014). Die Regeneration der Waschlösung erfolgt nicht durch Druckabsenkung, sondern durch Wärmezufuhr von außen.

Druckwechseladsorption (PSA, pressure swing adsorption) arbeitet mit hohen und schnellen Druckwechseln. An regenerierbarer Aktivkohle adsorbiert das Kohlendioxid bei ca. 0,5...1 MPa. Zur Desorption wird eine Druckentspannung durchgeführt und das gebundene CO₂ durch Spülen mit Umgebungsluft aus dem Reaktor geblasen. Für eine effiziente Aufbereitung werden mehrere parallel arbeitende Reaktoren zeitversetzt betrieben. Die Reihenschaltung mehrerer Reaktoren ermöglicht eine hohe Methanreinheit bei gleichzeitigem Erhalt des hohen Prozessdruckes. Das Entschwefeln und Trocknen des einströmenden Rohgases vor der Aufbereitung ist erforderlich und garantiert lange Standzeiten der verwendeten Aktivkohlen. Wirtschaftlich interessant ist die Druckwechseladsorption, wird sie bezüglich des Energiebedarfes oder der Wartungsfreundlichkeit mit anderen Verfahren verglichen.

Physikalische Absorption und Druckwasserwäsche ähneln sich sehr. An Stelle von Wasser kommt hier wie bei der Aminwäsche organisches Lösemittel zum Einsatz. Während bei der Aminwäsche die zu absorbierenden Bestandteile der Gase chemisch gebunden werden, handelt es sich bei der physikalischen Absorption um eine physikalische Bindung der unerwünschten Gasbestandteile. Da die Lösemittel auch H₂S und H₂O abscheiden können, kann der Nachteil des teuren Einsatzes von Lösemitteln durch den Wegfall von Trocknungs- und Entschwefelungsapparaten vor der Aufbereitung ausgeglichen werden. Außerdem nimmt das Lösemittel (meistens Polyethylenglykol) höhere CO₂-Konzentrationen als Wasser auf, sodass die Pumpenleistung wegen geringerer Durchflussmengen sinkt (TU Wien 2012). Das aus der Erdgasaufbereitung stammende Verfahren ist nur begrenzt bei Biogasanlagen wirtschaftlich anwendbar. Entweder erfolgt die direkte Einspeisung ins Erdgasnetz bei hohem Druck (ca. 3 MPa) oder es gilt, sehr große Volumenströme zu reinigen. Die Regeneration der Waschlösung ist durch Wärmezufuhr möglich.

1.4.2 Unkonventionelle Aufbereitungsverfahren

Bereits seit vielen Jahren wird die theoretische Machbarkeit von Tieftemperatur-Verfahren für die Biogasaufbereitung als mögliche aber noch nicht praktisch umgesetzte Technologie diskutiert. Als Tieftemperatur-Aufbereitung werden Aufbereitungsverfahren bezeichnet, welche bei Temperaturen oberhalb ca. 120 K arbeiten (Neumann 2014). Als Produkte lassen sich sowohl gasförmiges Methan als auch gasförmiges, flüssiges oder festes Kohlendioxid gewinnen. Kryotechnische Verfahren können mit Temperaturen unterhalb von 120 K neben CO₂ flüssiges Methan als Aufbereitungsprodukt gewinnen. Der Einfachheit halber soll im Weiteren keine explizite Unterscheidung zwischen Kryo- und Tieftemperaturtechnik getroffen werden. Voneinander differenzieren lassen sich Destillations-/Rektifikationsverfahren und Ausfrierverfahren. Während bei Rektifikationsverfahren gasförmiges Methan und flüssiges Kohlendioxid bei hohem Druck gewonnen werden, verzichten Ausfrierverfahren auf einen hohen Druck und gewinnen dadurch CO₂ in fester Form. Ausfrierverfahren können zum Abtauen der im Batch-Betrieb arbeitenden Wärmeübertrager den Druck kurzzeitig erhöhen. Die Kombination von Tieftemperatur-Verfahren mit konventionellen Verfahren wie der Membrantechnik ist ebenfalls möglich und wird derzeit erprobt⁷. Die höheren Investitionskosten werden dann durch niedrigere Betriebskosten und die Bereitstellung zweier vermarktbarer Produkte kompensiert.

Prinzipiell sind sowohl Rektifikations- als auch Ausfrierverfahren großtechnisch für die Abtrennung von Kohlendioxid einsetzbar. Den Vorteilen von Tieftemperatur-Verfahren wie die Erhöhung der Energiedichte des Methananteiles sowie die Gewinnung hochreiner Fraktionen stehen Nachteile wie komplizierte Prozessführung und hohe Energiekosten gegenüber. Erfolgt nach der Aufbereitung die Einspeisung ins Erdgasnetz sind beide Vorteile von untergeordneter Bedeutung und der hohe Aufwand nur schwer zu rechtfertigen (Ramesohl 2005). Die Abtrennung des Stickstoffanteiles aus dem Biogas ist mit kryogenen Verfahren möglich.

Da sich Tieftemperatur-Biogasaufbereitungsanlagen noch in der Entwicklungsphase befinden, kann derzeit kaum auf Erfahrungswerte zurückgegriffen werden. Die wirtschaftliche Übertragbarkeit von Laboranlagen auf industrielle Anwendungen ist bei den derzeit niedrigen Energiepreisen nicht gegeben. Um den Methanschluß in die Atmosphäre während der Biogasaufbereitung auf höchstens 0,2 Vol.-% zu begrenzen und den Energiebedarf der Biogasaufbereitung weiter zu senken, sind dennoch Weiter- und Neuentwicklungen innovativer Gasaufbereitungssysteme von Bio-, Klär- und Deponiegas erforderlich. Genaue Kenntnisse der Phasengleichgewichte zwischen Methan und Kohlendioxid und das Löslichkeitsverhalten von CO₂ in gasförmigem Methan sind notwendig (Ramesohl 2005). Zuerst ist daher auf die Theorie der Biogasaufbereitung bei tiefen Temperaturen einzugehen. Der Unterschied zwischen Rektifikations- und Ausfrierverfahren soll an praktischen Beispielen erläutert werden. Abschließend sind Innovationen bezüglich der Tieftemperatur-Gasaufbereitung im Labormaßstab darzustellen. Das von Mitarbeitern der Hochschulen Landshut und Weihenstephan entwickelte Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Methan und festem Kohlendioxid stellt einen neuartigen Lösungsansatz dar. Eine Abgrenzung zu bereits vorhandenen Techniken ist deshalb vorzunehmen.

⁷ Als Beispiel sei das in Anhang 1 detailliert erläuterte Verfahren der Firma Pentair Haffmans angeführt. Mit der Kombination aus mehreren Aktivkohlefiltern, Membraneinheiten und Tieftemperatur-Kolonnen gelingt die Herstellung von reinem Methan und reinem Kohlendioxid. Anlagen sind bereits in Großbritannien, Deutschland und den Niederlanden in Betrieb (Heijer 2014).

1.4.2.1 Theorie der Biogasaufbereitung bei tiefen Temperaturen

Die in Kapitel 1.2 genannten Spurengase wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff müssen vor der Tieftemperatur-Aufbereitung mit den erläuterten Verfahren abgetrennt werden. Gelingt dies nicht, besteht die Möglichkeit, dass sich diese Gasbestandteile in den Produkten wiederfinden. Sauerstoff und Stickstoff verschlechtern zwar den Wirkungsgrad der Aufbereitungsanlagen, sind aber technisch gesehen meist unbedenklich für die Tieftemperatur-Aufbereitung. Verdeutlichen können dies die Dampfdruckkurven verschiedener Gase in Abbildung 1.10. Des Weiteren ist in Abbildung 1.10 gut zu erkennen, dass die Dampfdruckkurven von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid einen Schnittpunkt aufweisen. Dies bedeutet, dass sich das Spurengas Schwefelwasserstoff direkt in der aufbereiteten CO₂-Fraktion wiederfinden würde. Entscheidend ist nicht der Druck im Gesamtsystem, sondern der jeweilige Partialdruck der Gasbestandteile. Bei einem Prozessdruck von 0,1 MPa und einem Anteil von 2 Vol.-% Stickstoff im Biogas entspricht der Partialdruck des Stickstoffs 2000 Pa. Weitere in Abbildung 1.10 nicht dargestellte Minorkomponenten in Biogas wurden in anderen Studien bereits intensiv untersucht: Sämtliche Silane und Siloxane lagen bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen unter der Erfassungsgrenze (Dietrich et al. 2012) des verwendeten Messgeräts (Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung), dagegen können sehr kleine Mengen (max. 1 ppm) von Propan, Butan, Toluol und anderen brennbaren Gasen vorkommen (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 zeigt, dass nur Schwefelwasserstoff und Ammoniak aufgrund der Dampfdruckkurven als problematisch angesehen werden müssen, da diese mit jener des abzuscheidenden Kohlendioxides nahezu identisch sind. Das hat zur Folge, dass auch kleinste Verunreinigungen dieser toxischen und geruchsintensiven Gasbestandteile das Trockeneis in Qualität und Güte massiv entwerten würden (vgl. Tabelle 1.1). Beide Komponenten müssen deshalb vollständig vor der Tieftemperatur-Aufbereitung entfernt werden. Ammoniak ist durch seine gute Wasserlöslichkeit (907 g NH₃ pro Liter Wasser bei 273 K) leicht abzuscheiden. Der toxische Schwefelwasserstoff dagegen lässt sich nur mit viel Aufwand abtrennen.

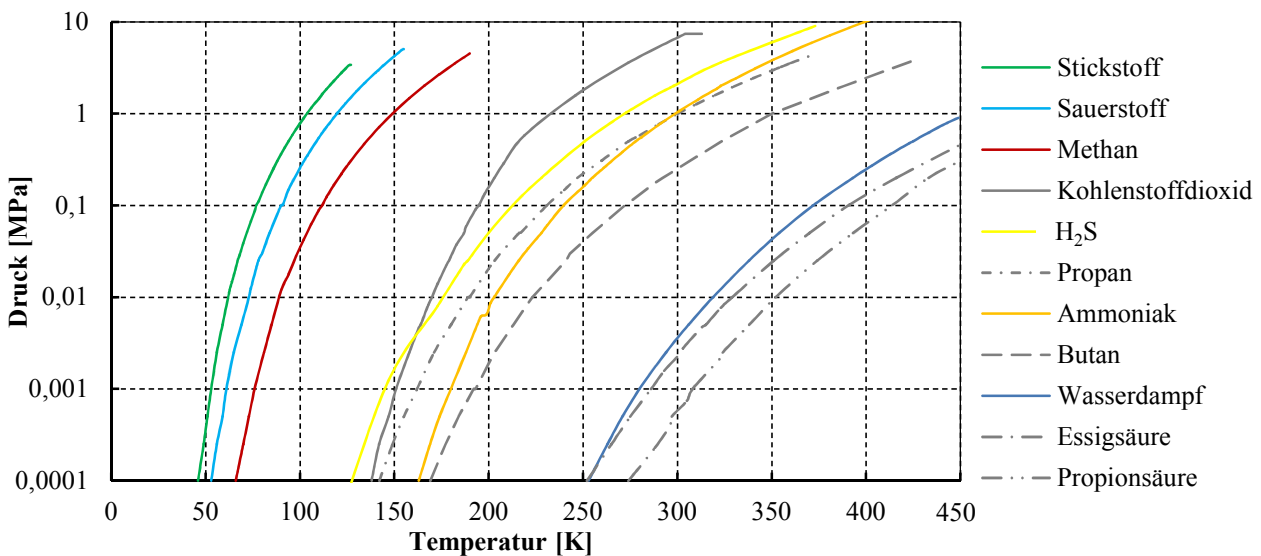


Abbildung 1.10: Dampfdruckkurven der verschiedenen Biogaskomponenten. Verändert nach (VDI 1991; Licht 2016)

Durch das Zusammenfügen und Erweitern der in Abbildung 1.3 und 1.4 dargestellten Phasendiagramme von CH₄ und CO₂ resultiert Abbildung 1.11. Das Betrachten des Zweistoffgemisches ist

für die thermodynamische Prozessgestaltung unumgänglich. Erstmals wurde das Diagramm durch Agrawal und Lavermann für ein besseres Verständnis des Phasenverhaltens erstellt (Agrawal und Laverman 1975; Seime 1997). Die Tripelpunkttemperatur des CO_2 (217,0 K; 0,52 MPa) liegt über der kritischen Temperatur des Methans (190,7 K; 4,63 MPa). So kann neben einem Flüssig-Dampf-Gebiet (flüssiges CO_2 und gasförmiges CH_4) auch ein Fest-Dampf-Gebiet (festes CO_2 und gasförmiges CH_4) bestehen. Die CO_2 -Löslichkeit in gasförmigem Methan verringert sich mit sinkender Temperatur und ist bei einer Methanverflüssigungstemperatur von 111,5 K vernachlässigbar klein (Seime 1997). Die Gastrennung ist in beiden Phasengebieten möglich.

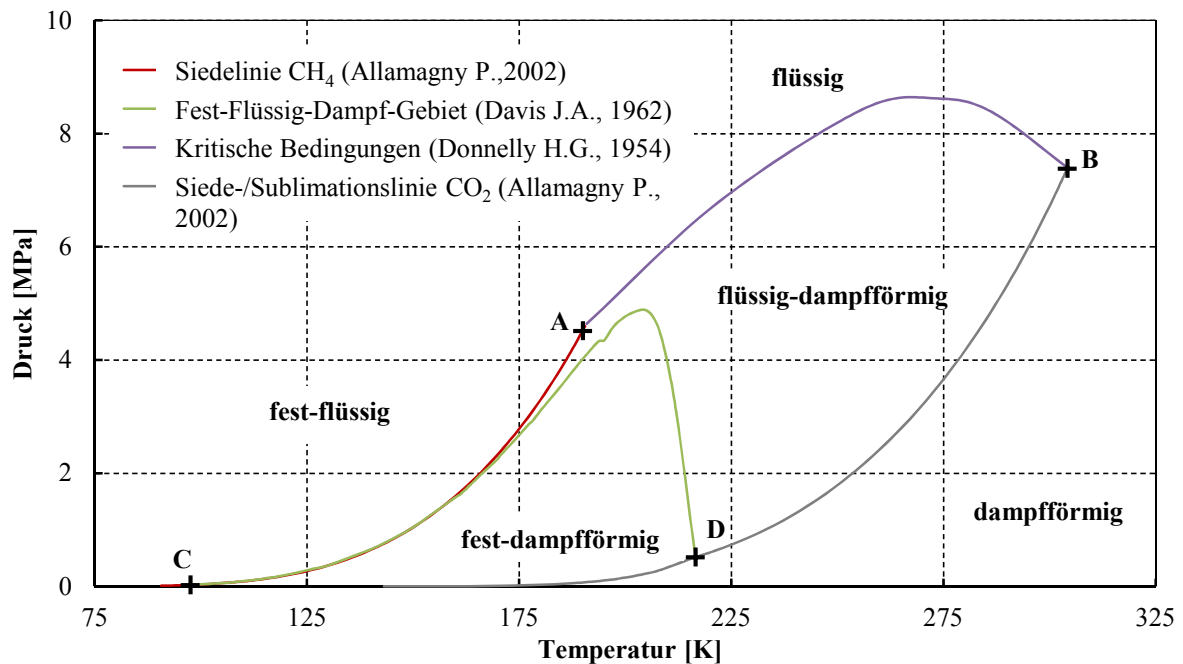


Abbildung 1.11: Phasendiagramm für das System Kohlendioxid - Methan. A = kritischer Punkt CH_4 ; B = kritischer Punkt CO_2 ; C = Tripelpunkt CH_4 ; D = Tripelpunkt CO_2 . Verändert nach (Donnelly 1954; Davis 1962; Agrawal und Laverman 1975; Allamagny 2002)

Rektifikationsverfahren arbeiten gezielt im Flüssig-Dampf-Phasengebiet. Durch die Reihenschaltung mehrerer Destillationsschritte treffen die im Gegenstrom fließenden Dampf- und Flüssigphasen mehrfach aufeinander. Dies verbessert die Reinigungsleistung im Gegensatz zur einfachen Destillation immens. Die Phasenumwandlung kann infolge des gleitenden Partialdruckes auch nur bei gleitenden Temperaturen stattfinden. Das Auftreten von festem Kohlendioxid ist erst unter einer Temperatur von 217 K zu erwarten und wird so gut wie möglich vermieden. Nachteilig auf Rektifikationsverfahren wirkt sich der kritische Punkt des Methans aus. Soll eine reine Methanfraktion erzielt werden, so muss unterhalb des kritischen Druckes von 4,63 MPa gearbeitet werden, da ansonsten Methan im überkritischen Zustand vorliegt. Bei der Trennung lässt sich dadurch kein reines Methan mehr gewinnen (Schicktanz 2013), denn das Arbeiten unter diesem Druck führt zum Durchschreiten des Fest-Dampf-Gebietes, wodurch festes Kohlendioxid in der Rektifikationskolonne gebildet wird. Abhilfe kann das regelmäßige Abtauen der Kolonnen schaffen. Auch eine Feinreinigung mittels Ausfrierverfahren am Ende der Rektifikationskolonne gilt als möglicher Lösungsansatz. Die Zugabe von Alkanen wie Propan oder Butan könnte die Trennleistung von Methan und anderer sauren Gasen ebenfalls steigern (Jonsson 2011). Durch die gute Löslichkeit saurer Gase in der flüssigen Phase erhöht sich die Reinheit des Methans (O'Brien 1984). Ab einem Volumenstrom von ca. $50 \text{ m}^3_{\text{Biogas}}/\text{h}$ scheint trotz eines hohen apparativen Aufwandes diese Art der

Biogasreinigung verfahrenstechnisch beherrschbar und vor allem wirtschaftlich darstellbar zu sein (Seime 1997).

Ausfrierverfahren arbeiten im Fest-Dampf-Phasengebiet. Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren ist dieser Kategorie zuzuordnen. Für die Reinheit des Methananteiles sind die Sublimationslinien des Gasmisches genauer zu betrachten. Laut Abbildung 1.12 steigen die Sublimationslinien von Kohlendioxid ab einem Druck von ca. 0,5 MPa stark an. Eine Druckerhöhung bringt bezüglich der Reinheit nur eine geringe Verbesserung. Ebenso wird bei einem Prozessdruck unter 0,52 MPa das Arbeiten in der CO₂-Flüssigphase dauerhaft verhindert. Kann flüssiges CO₂ vermieden werden, sollte sich das Zufrieren der Wärmeübertrager an ungünstigen Engstellen vermeiden lassen. Es ist besser, die Prozesstemperatur weiter abzusenken. Daher lässt sich ableiten, dass eine Biomethanproduktion auf niedrigem Druckniveau wirtschaftlich am sinnvollsten sein kann (Jonsson 2011). In Abbildung 1.12 sind die Sublimationslinien im Dampf-Fest-Gebiet im Detail dargestellt. Als Beispiel ist die Aufbereitung eines Gasmisches auf eine CO₂-Restgaskonzentration von 0,5 Vol.-% zu nennen. Dafür sind entweder eine Temperatur von 167 K und ein Druck von 1,5 MPa oder ein Druck von 0,2 MPa und eine Temperatur von 150 K erforderlich. Die Verflüssigung des nach der Abtrennung erhaltenen Methananteiles bei 111,5 K und einem Druck von 0,1 MPa macht bei kryogenen Aufbereitungsverfahren Sinn.

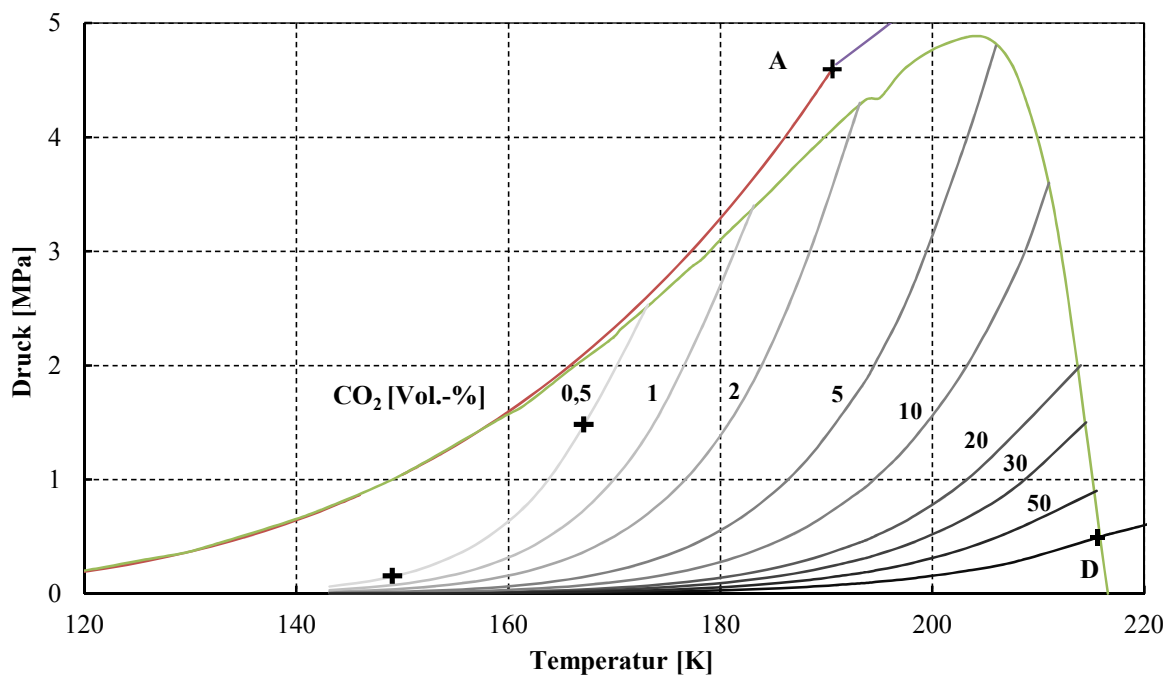


Abbildung 1.12: Sublimationslinien im Feststoff-Dampf-Gebiet des CO₂-CH₄-Gemisches in Vol.-%. Über die Dampfdruckkurve von CO₂ neu berechnet und verändert nach (Donnelly 1954; Davis 1962; Agrawal und Laverman 1975; Allamagny 2002). Punkte auf der Sublimationslinie 0,5 Vol.-% CO₂ bei 167 K/1,5 MPa und 150 K/0,2 MPa. Anmerkung: Die von Davis definierte Kennlinie des Fest-Flüssig-Dampf-Gebietes wurde 1962 experimentell bestimmt. Die bei einem Druck von 4,3 MPa angegebene Temperatur von 194 K ist in später folgenden Veröffentlichungen nicht mehr enthalten und soll daher als Messfehler angesehen werden.

Vorteilhaft gegenüber Rektifikationsverfahren ist die Möglichkeit der Kältebereitstellung beim Ausfrierprozess. Hierbei kann ein äußerer Kältekreislauf angewandt werden. Dieser ist bei weiten nicht so störanfällig wie innere Kältekreisläufe. 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)

1.4.2.2 Stand der Technik und Stand der Wissenschaft

Stand der Technik: Derzeit gewinnen neben Wärtsilä (Jakobsen 2016), Prometheus Energy (Green Car Congress 2007; Barclay 2015) und Biofrigas (Biofrigas 2013) einzelne Anlagentypen bereits Kohlendioxid und Methan als Produkte der Biogasaufbereitung. Die am häufigsten angewandten Verfahren und deren unterschiedliche Konzepte, Funktionsweisen und Umsetzungsstrategien sind inklusive Verfahrensfließbilder in Anhang 1 übersichtlich dargestellt. Des Weiteren ist auf die Arbeiten von Vincent (Vincent 2015), Simon (Simon 2012) und Schicktanz (Schicktanz 2013) zu verweisen. Diese beinhalten neben detaillierten Verfahrensbeschreibungen auch energetische und wirtschaftliche Betrachtungen sowie Ausführungen über diverse umgesetzte Beispielanlagen. Keines der im Anhang 1 vorgestellten kommerziell verfügbaren Verfahren bietet festes Kohlendioxid und flüssiges Methan als Produkte der Biogasaufbereitung an. Die Verwendung von Verdichterstationen zur Druckerhöhung und die damit einhergehende Umwandlung von Trockeneis in flüssiges CO₂ sind die Regel.

Stand der Wissenschaft: In den vergangenen Jahren haben sich immer wieder einzelne Forschungsinstitute u. a. die Technische Universität Dresden oder die Universität Eindhoven mit Projekten zur Entwicklung kryogener Biogasaufbereitungsverfahren im Labormaßstab beschäftigt. Die Weiterentwicklung der, im kleinen Maßstab getesteten Versuchsaufbauten zur industriellen Einsetzbarkeit, geht nur langsam oder gar nicht voran. Als fundierte praktische Grundlage sind die in Anhang 1 aufgeführten Forschungsergebnisse neben den Ergebnissen von O'Brien (O'Brien 1984), Barclay (Barclay et al. 1999), Titov (Titov 1976), Holmes (Holmes und Ryan 1979) und Agsten (Agsten 1990, 1992) für die Entwicklung einer neuen Tieftemperatur-Aufbereitungstechnik dennoch von übergeordnetem Interesse.

1.5 Resümee Kapitel 1 und Hypothese

Während die Bildung von Methan in nicht abgedeckten Mist- und Güllelagern zu einer unkontrollierten Freisetzung von Treibhausgasen führt, wird Methan in Biogasanlagen gezielt gesammelt und weiterverarbeitet. Der Einsatz von biogenen Abfällen und Reststoffen zur Biogaserzeugung ist bezüglich des Klimaschutzes besonders empfehlenswert. So lassen sich fossile Energieträger ersetzen, ohne dabei auf spezielle Anbaubiomasse zurückzugreifen. Die Substitution von Mineraldünger durch Gärreste und die Substitution von fossilen Brennstoffen, wie Heizöl durch BHKW-Abwärme, sorgen für eine positive Klimabilanz bei der Verwertung von Biogas (Horbelt et al. 2013). Ebenso gilt der Einsatz von Energiepflanzen als klimaneutral, da nur CO₂ in die Atmosphäre abgegeben wird, welches zuvor durch das Wachstum der Pflanzen gebunden wurde. Biogas kann daher einen wichtigen Teil zur Energieversorgung auf der Basis erneuerbarer Energien beitragen.

Mit der Aufbereitung von Biogas zu flüssigem Biomethan kann ein hochwertiger Energieträger generiert werden, welcher leicht zu transportieren und zu speichern ist. Flüssiges Biomethan lässt sich aber nur durch den Einsatz tiefer Temperaturen oder eines hohen Prozessdruckes erzeugen (vgl. Abbildung 1.4). Der damit einhergehende energetische und verfahrenstechnische Mehraufwand muss mit der Gewinnung eines zweiten Produktes wie festem oder flüssigem Kohlendioxid ausgeglichen werden. LBM ist als erneuerbarer Energieträger zur bedarfsgerechten Strom- und Wärmebereitstellung, als regenerativer Kraftstoff in Nutzfahrzeugen oder als hochreines Produkt für die Chemieindustrie einsetzbar. Das Kohlendioxid lässt sich sowohl energetisch für Kühlzwecke als auch stofflich verwerten.

Zur Aufbereitung von Biogas ist eine Vielzahl an Verfahren kommerziell verfügbar. Diese unterscheiden sich nur geringfügig bezüglich Abtrennleistung von Störstoffen sowie Anlage- und Betriebskosten. Die Tieftemperatur-Aufbereitung ermöglicht es, zwei hochreine Produkte bereitzustellen. Derzeit fehlen noch weiterführende Arbeiten zur optimalen Prozessgestaltung der Biogasaufbereitung mittels tiefen Temperaturen bei niedrigem Prozessdruck.

Hypothese: Der Prozess der CO₂-Eisbildung aus Rauchgasen⁸ ist vollumfänglich zu verstehen und auf die Tieftemperatur-Biogasaufbereitung zu übertragen. Unter Zuhilfenahme dieser Erkenntnisse kann es gelingen, einen Wärmeübertrager zu entwickeln, der auf Basis der kontinuierlichen CO₂-Schneebildung einen Langzeitbetrieb bei Atmosphärendruck ermöglicht. Das Einbeziehen weiterer Faktoren, wie die Materialeigenschaften des Wärmeübertragers oder die Art und Weise der Kältebereitstellung, sind für eine ganzheitliche Betrachtung unumgänglich. Bei der Tieftemperatur-Aufbereitung von Biogas kann so an Stelle fest anhaftender CO₂-Eisschichten die Trockeneisschneebildung im Gasstrom oder das Ausbilden locker anhaftender CO₂-Kristalle an der Wärmeübertragerwandung erreicht werden. Das Abtauen der Wärmeübertrager durch Druck- bzw. Temperaturerhöhung wird demzufolge unnötig. Dies führt direkt zur Steigerung der Energieeffizienz des Verfahrens.

⁸ Rauchgase sind meist Abgase, welche bei Verbrennungsvorgängen entstehen. Die Zusammensetzung von Rauchgas variiert je nach eingesetztem Brennstoff. Hauptbestandteile sind unter anderem Luftstickstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff und Wasserdampf. Ebenso können Spuren von Schwefelverbindungen, Stickoxide, Chlor- und Fluorwasserstoffe sowie Staub enthalten sein.

So wird nach der theoretischen Modellbildung in Kapitel 2.2 und dessen praktischer Umsetzung in Kapitel 3 die Beweisführung der in Kapitel 4 beschriebenen Versuche in Kapitel 5 vorgenommen.

2. Theoretische Grundlagen der Tieftemperatur-Gasaufbereitung

Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Druck und Temperatur bei der Biogasaufbereitung mittels tiefer Temperaturen sind bereits in Kapitel 1 dargelegt. In Kapitel 2 werden nun weiterführende thermodynamische Grundlagen mithilfe einer ausführlichen Literaturrecherche erläutert und deren Wechselwirkungen analysiert. Im zweiten Teil des Kapitels erfolgt die theoretische Auslegung einer Versuchsanlage zur Gewinnung von festem Kohlendioxid und flüssigem Methan aus Biogas. Kenntnisse und Erfahrungen vorangegangener wissenschaftlicher Arbeiten (vgl. Anhang 1 und Kapitel 1.4.2.2) bilden die Basis für das beschriebene Vorgehen.

Unter Ausfrieren oder Bereifen versteht sich das Auskristallisieren einer oder mehrerer Komponenten aus variablen Gasgemischen. Während eine Reifbildung meist als störend angesehen wird, ist der Vorgang der Kristallisation bei Ausfriervorgängen gewollt und oft gezielt herbeigeführt. Für die CO₂-Kristallbildung gilt es, sowohl den Taupunkt des variablen CO₂-CH₄-Gemisches als auch den Erstarrungspunkt des CO₂ zu unterschreiten (Seime 1997). Zwei bedeutende Betriebszustände, welche diese geforderten Voraussetzungen erfüllen, konnten bei der Bewertung kryogener Biogasaufbereitungsverfahren bezüglich deren spezifischen Energiebedarfes genauer untersucht werden. Sowohl Ausfrierverfahren 1 als auch Ausfrierverfahren 2 in Tabelle 2.1 können Trockeneis und flüssiges Methan gewinnen, ohne dabei das Flüssig-Dampf-Gebiet zu durchschreiten (Agsten 1992). Das in dieser Arbeit zu entwickelnde Verfahren hat auf ähnlichen Temperatur- und Druckparametern zu basieren.

Tabelle 2.1: Methanverflüssigungsverfahren für Biogas.
Vergleich des spezifischen Energiebedarfes. Verändert nach (Agsten 1992)

Trennverfahren	Produktparameter		spezifischer Energiebedarf [kWh/l LCH ₄]
	CH ₄ p [MPa] T [K]	CO ₂ p [Mpa] T [K]	
Rektifikation	0,1 112	0,6 218	1,13
Ausfrierverfahren 1 p = 0,1 MPa	0,1 112	0,6 218	0,96
Ausfrierverfahren 2 p = 0,5 MPa	0,5 136	0,6 218	0,72

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt, wie bereits zu Beginn erläutert, auf der Definition, Entwicklung, praktischen Umsetzung und Erprobung eines Prozesses zur kontinuierlichen Abtrennung von festem Kohlendioxid aus variablen Gasgemischen zur Aufbereitung von Biogas. Bisher wird bei Biogas-Ausfrierverfahren das entstehende Trockeneis nur durch Druckerhöhung in flüssiger Form oder durch Erwärmen gasförmig aus den Wärmeübertragern entnommen (Krüpper 2014). Der technisch realisierte, direkte Austrag von festem Kohlendioxid aus den Wärmeübertragern ist momentan noch nicht bzw. nicht mehr möglich⁹. Jedoch ist es denkbar, CO₂-Nebel oder feinen CO₂-Schnee an Stelle von fest anhaftenden Reifschichten zu gewinnen. Eine weitere Möglichkeit kann die Erzeugung von

⁹ Kuprianoff beschreibt in seinem Buch „Die feste Kohlensäure“ aus dem Jahre 1953 ein Verfahren, welches Trockeneisschnee aus Rauchgasen ausfrieren konnte. Der ausgefallte Schnee wurde in Pressen zu Trockeneis verdichtet. Doch diese Bemühungen führten zu keinem Erfolg, sodass das Unterfangen 1938 eingestellt wurde. Es ist bekannt, dass Rauchgase üblicherweise ca. 20 Vol.-% CO₂ beinhalten und bei diesen Verfahren versucht wurde, nur ca. die Hälfte dessen auszufrieren. Der energetische Aufwand bei diesem Verfahren war letztendlich zu hoch.

locker anhaftenden Trockeneis-Reifschichten sein, dies ist zu prüfen. Mit Vorrichtungen wie elektrischen Heizdrähten zum kurzzeitigen Trockeneissublimieren, Piezokristallbeschichtungen für den Eintrag mechanischer Energie oder rotierenden Messern bzw. Schabern könnte dann das Trockeneis von der Wand des Wärmeübertragers entfernt werden. Der Verzicht auf mechanisch bzw. elektrisch arbeitende Apparaturen für den Austrag des resublimierten Trockeneises aus dem Ausfrierwärmeübertrager ist beim vorliegenden Verfahren vorgesehen. Anderweitige Kräfte und Effekte, wie die auf die Reifkristalle wirkende Schwerkraft, könnten ebenfalls zum kontinuierlichen Abfallen des Trockeneises von der Wärmeübertrageroberfläche beitragen (Hausen 1948; Nachtmann et al. 2014).

Schlägt sich hingegen das entstehende Trockeneis als fest haftende Reifschicht auf den Wärmeübertrageroberflächen nieder, führt dies unweigerlich zu einem langsamen Erliegen des Trennprozesses. Dadurch verschlechtert sich zunehmend der Wärmeübergang zwischen Wärmeübertrager und Gasvolumenstrom (Song et al. 2013). Ebenfalls wird als Folge dessen das nutzbare Wärmeübertragervolumen mit fortlaufender Versuchszeit reduziert. Gelingt es hingegen kontinuierlich CO₂-Schnee zu erzeugen, lässt sich der störungsfreie Langzeitbetrieb der Wärmeübertrager technisch darstellen (Baum et al. 2016). Bestimmend für die Bildung von Schnee oder Eis ist die Reifdichte (Krüpper 2014). Während eine hohe Dichte unweigerlich zur Eisbildung führt, bewirkt eine geringe Dichte die Bildung von Schnee¹⁰ (Schydlo 2010).

Zuerst ist die vorhandene Literatur über Ausfrierprozesse auszuwerten, um daraufhin weiterführende Überlegungen zur Konstruktion des Wärmeübertragers umzusetzen. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Manipulation der Dichte des entstehenden Trockeneises. Diese Planung beinhaltet darüber hinaus die vorläufige theoretische Prozessauslegung. Deren praktische Umsetzung ist im nächsten Teil der Arbeit ebenfalls beschrieben.

¹⁰ Bei H₂O kommt es etwa bei einer Reifdichte ab 800...900 kg/m³ zur Eisbildung. Eine geringere Dichte führt zur Bildung von Schnee (Krüpper 2014).

2.1 Thermodynamische Einflussfaktoren

Physikalische Größen also z. B. Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit, welche die Reifdichten- und -dickenbildung beeinflussen, sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Diese und andere Faktoren wie der Sättigungsgrad oder die Reynoldszahl, sind auf Basis vorhandener Fachliteratur dargelegt. Bereits seit der Erfindung der Luftverflüssigung durch Carl von Linde im Jahre 1895 werden Versuche und empirische Studien über verschiedenste Zusammenhänge beim Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen durchgeführt. Weiterführende Überlegungen sind anzustellen, weiterzuentwickeln und zu validieren um das Auftreten störender Reifschichten zu verhindern und das Ausbilden von Schneeflocken bzw. feiner Kristalle zu begünstigen. Am Ende des Kapitels sind die im Folgenden allgemein dargestellten Prozessparameter für eine erforderliche Auslegung zusammengefasst.

Die Auswertung von Messergebnissen zu Ausfrierversuchen von Kohlendioxid in Rauchgasen erlaubt die Erstellung einer Gleichung zur Ermittlung der Reifdichte (Titov 1976). Gleichung 2.1 zeigt den Zusammenhang zwischen Reifdichte ρ_{CO_2} (in kg/m^3), Strömungsgeschwindigkeit c , CO_2 -Gehalt ψ_{CO_2} , und Versuchsdauer τ . Während das Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit, der Versuchsdauer oder des CO_2 -Gehaltes im Rauchgas unweigerlich zur Erhöhung der Reifdichte führt, kann eine größere Temperaturdifferenz ΔT zwischen ein- und ausströmendem Gas die Reifdichte senken.

$$\rho_{CO_2} = 1191 + \frac{57,65c}{m/s} + \frac{21,25\psi_{CO_2}}{\%} + \frac{3,40\tau}{min} - \frac{13,67\Delta T}{K} \quad (2.1)$$

Da Gleichung 2.1 nur für Rauchgase gilt, ist eine Übertragung auf Biogase nicht ohne Weiteres möglich. Dennoch soll sie als erster Hinweis und Startpunkt weiterer Untersuchungen verstanden werden. Außerdem wird vermutet, aber nicht ausreichend belegt, dass die Art der Ausscheidung – Schneien im Gasstrom oder nicht lockerer oder fester Wandbelag – von folgenden Parametern beeinflusst wird (Linde 1950): „1. Von der Strömungsform; 2. Von dem Gemisch; 3. Von Kühlung und Kühltemperatur“. Abschließend ist anzumerken, dass noch nicht alle Zusammenhänge zur Kristallbildung durch Ausfrieren eines Bestandteiles aus Gasgemischen bekannt bzw. geklärt sind.

2.1.1 Strömungsform

Versuche mit Benzol-Stickstoffgemischen zeigten, dass in Abhängigkeit vom Versuchsaufbau bei laminarer Strömung eine Reifdicke von in etwa 3...4 mm nicht überschritten wird (Hilz 1940). Der an der Wärmeübertragerwand gebildete Schnee fällt einerseits überwiegend lawinenartig ab, andererseits können sich lange, feine Schneekristalle bilden, welche von Zeit zu Zeit vom Gasstrom mitgerissen werden. Im Gegensatz dazu setzt sich der Schnee bei turbulenter Strömung ausschließlich fest haftend auf der Oberfläche des Kühlrohres ab (Hilz 1940). Weiterführende Untersuchungen mit optimierten Versuchsaufbauten konnten die Bemessungstheorie von R. Hilz bestätigen und kamen zu den gleichen oder zumindest zu sehr ähnlichen Ergebnissen (Hausen 1948; Linde 1950; Rische 1957; Titov 1976; Bojarski 1988; Agsten 1990, 1991; Seime 1997; Tuinier et al. 2010; Jonsson 2011).

Da sich im Vergleich zur turbulenten Strömung die Durchflussmenge bei laminarer Strömung nennenswert verringert, verringert sich die Menge des abzutrennenden Trockeneises pro Zeiteinheit entsprechend. Veranschaulicht wird dies in Abbildung 2.1 (Rische 1957). Dieser Nachteil muss bei

einer späteren großtechnischen Systemauslegung berücksichtigt werden. Während die Trennleistung bei turbulenter Strömung mit anhaltender Versuchsdauer stetig fällt, steigt diese bei laminarer Strömung kontinuierlich an. Als Ursache wird die Oberflächenvergrößerung der Wärmeübertragerflächen durch die Bildung von Schneekristallen gesehen (Rische 1957). So gleicht sich der Nachteil des geringeren Volumenstromes durch die Vorteile der immerwährenden und vor allem vollständigen Abtrennung des im Gasgemisch enthaltenen CO₂ aus.

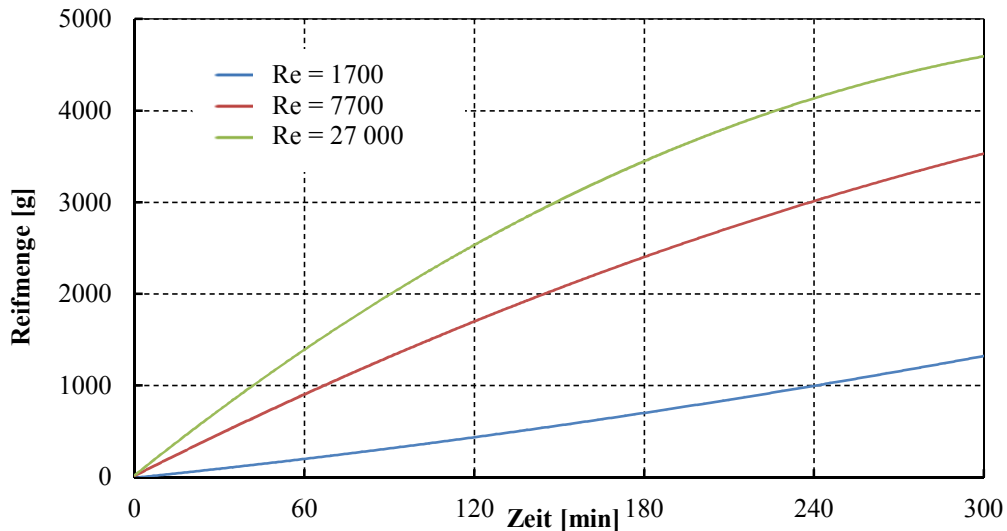


Abbildung 2.1: Insgesamt ausgefrorene Reifmenge an Benzol bei verschiedenen Reynoldszahlen in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Der Taupunkt des Stickstoff/Benzoldampf-Gemisches beim Eintritt betrug konstant 298 K. Verändert nach (Rische 1957)

Der Umschlag von laminarer hin zu turbulenter Rohrströmung findet bei einer Reynoldszahl von ca. 2300 statt. Unter Berücksichtigung weiterer Faktoren wie der Wandrauheit, der Rauheit der Schneeschichten oder den Verwirbelungen am Gaseintritt des Wärmeübertrages 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 Reynoldszahl einzustellen, wenn man trotz evtl. Schneeablagerung noch eine gewisse Zeit mit Sicherheit turbulente Strömung vermeiden will“ (Hilz 1940).

2.1.2 Volumenstrom und Strömungsgeschwindigkeit

Nach Gleichung 2.2 sind der Durchfluss Q bzw. der Volumenstrom \dot{V} und die gemittelte Strömungsgeschwindigkeit \bar{c} direkt voneinander abhängig. Weiterhin ist bekannt, dass „große Temperaturdifferenzen zwischen Rohrwand und Rohrmitte bei Kohlendioxid namentlich die laminare Strömung erheblich beeinflussen“ (Linde 1950). Diesen Effekt gilt es unter Kapitel 2.2.3.2 bei der Wahl des richtigen Rohrdurchmessers d in Abhängigkeit zur Fläche A zu berücksichtigen.

$$Q = \dot{V} = \bar{c} \cdot A = \bar{c} \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \quad (2.2)$$

Nach Gleichung 2.3 kann die Strömungsgeschwindigkeit zur Gewährleistung einer laminaren Strömung in Abhängigkeit des gewünschten Wärmeübertragerdurchmessers berechnet werden. Von besonderem Interesse ist dabei die kritische Strömungsgeschwindigkeit, also die Geschwindigkeit, bei der ein strömendes Gasgemisch von der laminaren in die turbulente Rohrströmung wechselt. Diese kann gegebenenfalls auch als maximal zulässige Geschwindigkeit für Versuche im laminaren

Strömungsbereich gelten. Außerdem ist die kinematische Viskosität ν des Gasgemisches zu berücksichtigen.

$$Re = \frac{c \cdot d}{\nu} \quad c = \frac{Re \cdot \nu}{d} \quad (2.3)$$

2.1.3 Viskosität und Dichte

Die Viskosität gilt als Maß für die Zähflüssigkeit eines Stoffes. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur gilt es nach Gleichung 2.4 zu berücksichtigen (Lucas und Luckas 2002). Durch die fallende Temperatur fällt die kinetische Energie der Teilchen, der Impulsaustausch schwächt sich zunehmend ab. Die dynamische Viskosität η nimmt somit mit fallender Temperatur ab. Die Reynoldszahl Re steigt mit fortlaufender Abkühlung des Gasgemisches.

$$\frac{\eta}{10^{-7} Pa \cdot s} = \frac{F_p}{\xi} [0,807T_r^{0,618} - 0,357^{-0,449T_r} + 0,34^{-4,058T_r} + 0,018] \quad (2.4)$$

Da es sich bei Biogas um ein Gasgemisch handelt, gilt es, nicht nur die Viskosität der einzelnen Gaskomponenten zu berücksichtigen, vielmehr muss die Viskosität des Gemisches nach Gleichung 2.5 herangezogen werden. Gleichung 2.5 gibt die Mischungsformel nach Wassiljewa für ein binäres Gasgemisch wieder (VDI 1991). Der für die Berechnung notwendige Korrekturfaktor $\Phi_{ij}(T)$, kann in Abhängigkeit zur molaren Masse M und der dynamischen Viskosität der beiden Bestandteile i und j nach Gleichung 2.6 berechnet werden.

$$\eta(T) = \sum_i \frac{x_i \eta_i(T)}{\sum_j x_j \Phi_{ij}(T)} \quad (2.5)$$

$$\Phi_{ij}(T) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\eta_i(T)}{\eta_j(T)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \quad (2.6)$$

Die kinematische Viskosität nach Gleichung 2.7 ist der Quotient aus dynamischer Viskosität und der Dichte ρ des Gasgemisches. Um die kinematische Viskosität bestimmen zu können, ist die Berechnung der Gesamtdichte erforderlich. Festzuhalten ist, dass die Viskosität nach der kinetischen Gastheorie eines idealen Gases unabhängig von der Dichte des Gases ist, bei realen Gasen hingegen die Viskosität mit der Dichte zunimmt (Lucas und Luckas 2002). Die Beeinflussung des CO₂-Ausfrierprozesses durch die Änderung der Dichte bzw. des Partialdruckes ist zu erwarten, weshalb dieser Faktor im nächsten Unterkapitel 2.1.4 genauer betrachtet wird.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.7)$$

Gleichung 2.8 zeigt das ideale Gasgesetz, mit welchem sich die Dichte eines Gases mit genügender Genauigkeit bestimmen lässt (VDI 1991). Neben dem Druck p und dem Volumen V kann mit Gleichung 2.8 je nach Anwendungsfall auch die Temperatur T in Abhängigkeit zur Stoffmenge n und zur universellen Gaskonstante R_m bestimmt werden.

$$p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T \quad (2.8)$$

Wird die Stoffmenge durch das in Gleichung 2.9 abgebildete Produkt aus Masse m und molarer Masse ersetzt, lässt sich in einem weiteren Schritt mit Gleichung 2.10 das Verhältnis von Masse zu Volumen durch die Dichte ersetzen.

$$n = \frac{m}{M} \quad (2.9)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.10)$$

Es ist anzunehmen, dass während des Ausfrierprozesses ein konstanter Druck vorherrscht (Ringard 2014). Da die universelle Gaskonstante und die molare Masse über die Zeit ebenfalls konstant sind, vereinfacht sich Gleichung 2.8 zu Gleichung 2.11.

$$\rho \sim \frac{1}{T} \quad (2.11)$$

Unter Verwendung von Gleichung 2.11 lässt sich der allgemeingültige Zusammenhang nach Gleichung 2.12 ableiten. Die Dichte des Gases kann somit zu jedem beliebigen Zeitpunkt während des Ausfrierprozesses bestimmt werden.

$$\frac{\rho_1}{T_1} = \frac{\rho_2}{T_2} \quad (2.12)$$

Viel wichtiger ist jedoch die mithilfe von Gleichung 2.12 mögliche Aussage: Mit fortschreitender Abkühlung des Gases muss die Dichte des Gases im gleichen Maße abnehmen. Dies korreliert wiederum mit vorhandener Literatur (Lucas und Luckas 2002), die zeigt, dass die Teilchenbewegung mit zunehmender Abkühlung abnimmt.

2.1.4 Prozessdruck

Energetisch betrachtet, lassen sich durch das bessere Verhältnis aus thermischer Leistung und Verdichterleistung nach Tabelle 2.1 Ausfrierverfahren theoretisch günstiger als Rektifikationsverfahren betreiben (Agsten 1992). Das energetische Minimum wird bei einem Systemdruck knapp unterhalb des Tripelpunktes von Kohlendioxid ($p = 0,52 \text{ MPa}$) erwartet. Die erhöhte Verdichterleistung lässt sich teilweise durch Einsparungen bei der Kälteerzeugung kompensieren. Sinnvoll sind diese Einsparungen aber nur in Kombination mit einer anschließenden Verflüssigung des Methananteiles bei 136 K anstelle von $111,5 \text{ K}$ (vgl. Tabelle 2.1). Bezüglich der Druckvariation bei Ausfrierverfahren binärer $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -Gasgemische liegen experimentell ermittelte Ergebnisse vor. So ist festzustellen: „*Mit steigendem Systemdruck wird die Bildung kleiner Kristalle begünstigt; daraus folgt, dass die Reifdicke abnimmt und die Reifdichte zunimmt*“ (Titov 1976; Seime 1997). Der Druck ließ sich bei diesen Versuchen zwischen $0,1 \dots 0,7 \text{ MPa}$ variabel einstellen.

Bei all diesen Überlegungen steht der Systemdruck als Ganzes im Vordergrund. Die genaue Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Gase verlangt eine Berücksichtigung des Partialdruckes der Einzelkomponenten. Dies führt unweigerlich dazu, dass die Umwandlung von gasförmigem CO_2 nur mit gleitendem Temperatur- und Druckgefälle von statten gehen kann. Es ist die Rede von fraktionierter Resublimation in Abhängigkeit zum Gasdruck (Kuprianoff 1953). Als

Beispiel ist das Systemverhalten von Kohlendioxid und Methan in Tabelle 2.2 dargestellt. Folgende Anmerkung zum Verlauf des Partialdruckes ist zu berücksichtigen: „Die Abhängigkeit der Reifdichte vom Partialdruckgefälle des Kohlendioxids ist sehr kompliziert“ (Titov 1976). Sowohl die Unterkühlung des Gases, die überkritische Tropfenbildung als auch die verzögerten Kristallbildungen scheinen theoretisch bei der Abkühlung des Versuchsgases¹¹ möglich (Ullmann 1962).

Tabelle 2.2: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit zur Temperatur bei konstantem Systemdruck von 0,1 MPa analog zu Abbildung 1.11 und 1.12. Gemischverhältnis zu Beginn der Abkühlung: 50 Vol.-% CO₂/50 Vol.-% CH₄

Temperatur [K]	Kohlendioxid		Methan	
	Partialdruck [10 ⁻³ MPa]	Anteil [Vol.-%]	Partialdruck [10 ⁻³ MPa]	Anteil [Vol.-%]
200	50,00	50,00	50,00	50,00
180	28,86	28,86	71,14	71,14
160	3,03	3,03	96,97	96,97
140	0,18	0,18	99,88	99,88
120	0,01	0,01	99,99	99,99

Deutlich ist aus Tabelle 2.2 ersichtlich, dass sich auf Basis der Dampfdruckkurven von CO₂ und CH₄ bei einer Temperatur von 120 K nur noch ca. 0,006 Vol.-% bzw. 56 ppm an Kohlendioxid im Gasgemisch befinden können. Der restliche Anteil an CO₂ ist bereits resublimiert. Dieses von der Temperatur abhängige Verhalten ist im nächsten Kapitel 2.1.5 genauer zu analysieren.

2.1.5 Kühltemperatur

Ist die Kühlung nicht entsprechend der berechneten Wärmeübertragerwerte umgesetzt, so sind das vollständige Abkühlen des Kohlendioxidanteiles und die damit einhergehende vollständige Resublimation nicht möglich. Versuche mit Stickstoff und Kohlendioxid als Versuchsgas zeigen, dass trotz einer Kühlfalle mit einer Temperatur von 108 K bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten noch ein Vol.-% des Kohlendioxides im Restgas verbleiben kann (Roosendahl 1963). Hingegen lässt sich die Dampfdruckkurve von Kohlendioxid nach bekannten Werten (VDI 2013) mittels e-Quadrat-Funktion mit genügender Genauigkeit erweitern (vgl. Gleichung 2.13) und in Abbildung 2.2 darstellen. Das Ergänzen der Dampfdruckkurve „nach Hoffmann und Florian“ (Mersmann et al. 2005) mit verzerrtem Temperaturmaßstab durch logarithmische Abhängigkeit (Gleichung 2.14) liefert die gleichen Ergebnisse. Der Vorteil dieser Methode ist der Erhalt zweier Geraden, „wovon sich die erste bis zum Tripelpunkt und die zweite sich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt erstreckt“ (Mersmann et al. 2005).

$$p_{T_x} = 7367,82186 \cdot e^{-0,00074 \cdot (T_x - 246,16809)^2} \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{9} = \frac{1}{T} + 2,6726 \cdot 10^{-3} \log T - 0,8625 \cdot 10^{-6} \cdot T - 7,9151 \cdot 10^{-3} \quad (2.14)$$

¹¹ Ullmann W. verwendete bei seinen Versuchen überwiegend variable Gasgemische, bestehend aus Stickstoff und Kohlendioxid. Die Übertragbarkeit auf variable Kohlendioxid-Methan-Gemische ist nicht immer gegeben (Ullmann 1962).

Ist eine CO₂-Restkonzentration von weniger als 56 ppm im Restgas gewünscht und wird bei einem Prozessdruck von 0,1 MPa gearbeitet, ist das Versuchsgas auf ca. 120 K abzukühlen. Ist eine CO₂-Restkonzentration von 1000 ppm CO₂ ausreichend, reicht auch die Abkühlung auf ca. 137 K aus. Bei der Methanverflüssigungstemperatur von 111,5 K befinden sich theoretisch noch ca. 8 ppm an gasförmigem CO₂ im Gasstrom.

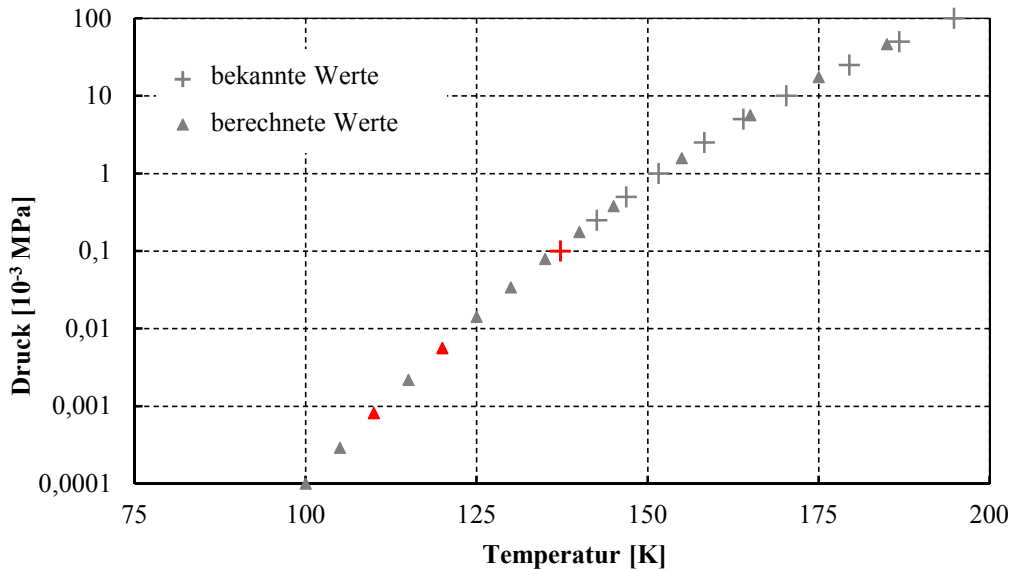


Abbildung 2.2: Dampfdruckkurve von Kohlendioxid mit durch „e-Quadrat-Funktion“ erweiterte Werte. Rot markierte Punkte bei 137 K/100 Pa; 120 K/5,6 Pa und 111,5 K/0,8 Pa. Verändert nach (VDI 1991; Brandes 2016)

Unabhängig davon ist die in Gleichung 2.1 aufgeführte gleitende Temperaturdifferenz zu beurteilen. Kühlt das Versuchsgas tiefer ab, scheint die Dichte des Trockeneises zu sinken. Als logische Erklärung ist die mit der tieferen Abkühlung einhergehende kleinere Strömungsgeschwindigkeit bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen anzuführen. Wie in 2.1.4 erläutert, sinkt die Trockeneisdichte mit verringerter Strömungsgeschwindigkeit.

Bleibt die Wegstrecke unverändert und kühlt das Kohlendioxid auf sehr niedrige Temperaturen ab, ist ein weiterer Effekt zu berücksichtigen. Zu schnelles Abkühlen mit gleichzeitigem Phasenübergang des Kohlendioxides kann zu einem Konzentrationsungleichgewicht der Gaskomponenten führen. Weitere Betrachtungen sind diesbezüglich im folgenden Kapitel 2.1.6 anzustellen. Ein zu tiefes schlagartiges Abkühlen, beispielsweise auf die Siedetemperatur von Stickstoff, führt dazu, dass keine haftfähige Reifschicht mehr entsteht. Vielmehr konnte das Schneiden im Gasstrom beobachtet werden (Ullmann 1962).

Durch Variation der Ausfrieretemperatur wurde bereits eine lineare gegenseitige Abhängigkeit zwischen Temperaturdifferenz und Reifdichte beobachtet (Rudenko 1986). Somit fördert eine Vergrößerung der Temperaturdifferenz zwischen dem, am Wärmeübertrager ein- und ausströmenden Gas das Ausbilden großer Kristalle, was mit dem Sinken der Reifdichte einhergeht (vgl. Gleichung 2.1).

2.1.6 Sättigungsgrad des Gemisches

Als weiterer wesentlicher Faktor um die Dichte des entstehenden Trockeneises zu beeinflussen wird in der Literatur der Sättigungsgrad des Gemisches aufgeführt. Es gilt als sicher, dass zur Bildung von Schnee im Gasstrom das Gemisch mit dem auszufrierenden Bestandteil übersättigt¹² sein muss (Hausen 1948). Untersuchungen an binären Stickstoff-Kohlendioxid-Gemischen zeigen, dass eine Übersättigung nicht mit turbulenter Strömung erreicht werden kann. *„Ist aber das Gas übersättigt, dann können grundsätzlich im gesamten Querschnitt Ausscheidungen in Form von Nebel oder Schnee auftreten, sofern genügend Kondensationskerne vorhanden sind“* (Sander 1943; Hausen 1948). Gerade dieses Erkenntnis ist für das Verständnis des komplexen Prozesses der Kristallbildung von besonderer Bedeutung. Es scheint folgendes Verhalten vorzuliegen (Ullmann 1962):

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

Weiterhin ist eine allgemeine Aussage über die Übersättigungserscheinungen in binären Gasgemischen möglich (Ullmann 1962). Die Übersättigung ist umso größer,

- je größer die Oberflächenspannung des zu kondensierenden Stoffes,
- je größer die molare Masse des zu kondensierenden Stoffes,
- je kleiner die Dichte im kondensierten Zustand,
- je kleiner der Partialdruck,
- je niedriger die Temperatur,
- je niedriger die Strömungsgeschwindigkeit ist.

Damit lässt sich das in Kapitel 2.1.1 beschriebene Verhalten erklären. Mit fallenden Temperaturen kann die Übersättigung steigen. Doch noch weitere Faktoren haben Einfluss auf den Sättigungsgrad des Gasstromes: *„Das Auftreten von Übersättigung, Sättigung und Untersättigung hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeit des Wärmetransportes zur Geschwindigkeit des Stofftransportes aus dem Inneren des Gases nach der Rohrwand hin ab“* (Hausen 1948). Geht der Stofftransport schneller vor sich als der Wärmetransport, tritt Untersättigung ein, im umgekehrten Fall Übersättigung (Linde 1950). Die Betrachtung des „Lewisschen Koeffizienten“ als Verhältnis von Wärmetransport zu Geschwindigkeitstransport im nächsten Kapitel ist zweckmäßig.

¹² *„In der Thermodynamik wird die Übersättigung als Zustand einer Phase (beispielsweise Lösung) oberhalb des Sättigungspunktes verstanden. Das bedeutet, dass ein solches System weitere Stoffe in sich löst, obwohl der eigentliche Gleichgewichtszustand schon erreicht ist. Unter gewöhnlichen Bedingungen würde eine solche Überschreitung des Gleichgewichtszustands durch eine Phasenumwandlung verhindert. Bei übersättigten Systemen tritt diese jedoch nicht am erwarteten Gleichgewichtspunkt des Phasendiagramms auf“* (Alchemist-hp 2016).

2.1.7 Die Lewis-Zahl und der Lewissche Koeffizient

Beim Ausfrieren von Kohlendioxid aus Luft konnte folgende Vermutung bestätigt werden, dass „... *Nebel oder Schnee sich umso leichter bilden und die Reifschicht an der Wand umso lockerer wird, je größer der Lewissche Koeffizient ist*“ (Hausen 1948). Die Lewis-Zahl Le berücksichtigt nach Gleichung 2.15 den Einfluss von Wärmeleitzahl a und Diffusionszahl D des Stoffpaares und die damit in Zusammenhang stehenden Werte des Wärmeübertragungskoeffizienten α und des Stoffübertragungskoeffizienten β , welche maßgeblich für die Art des Ausscheidens verantwortlich sind (Hausen 1948; Mersmann et al. 2005). Da sowohl die Prandtl-Zahl Pr als auch die Schmidt-Zahl Sc Stoffwertkennzahlen sind, ist auch das Verhältnis der beiden als solche anzusehen. Das Verhältnis wird darüber hinaus als Lewis-Zahl bezeichnet (Mersmann et al. 2005).

$$Le = \frac{a}{D} = \frac{Sc}{Pr} \quad (2.15)$$

Zur Vereinfachung lassen sich die Wärme- und Stoffströme mittels der treibenden Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen und den beiden Wärme- bzw. Stoffübertragungskoeffizienten α und β bestimmen. Sind die auf α und β wirkenden Einflussgrößen für eine mathematische Modellbildung weiter zu minimieren bzw. ist das Modell weiter zu vereinfachen, so sind die in Gleichung 2.16 und 2.17 dargestellten dimensionslosen Nusselt-Zahl Nu und Sherwood-Zahl Sh notwendig (Mersmann et al. 2005).

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \quad (2.16)$$

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D} \quad (2.17)$$

Sowohl Gleichung 2.16 als auch Gleichung 2.17 sind nur für die Durchströmung eines Rohres mit konstanter Wandtemperatur und dem Rohrdurchmesser d als kennzeichnende Länge gültig. Ist die Strömung weder hydrodynamisch noch bezüglich ihrem Temperatur- oder Konzentrationsprofil ausgebildet, gilt bei kleinen Viskositätsunterschieden in Wandnähe für die Wärmeübertragung und die Stoffübertragung Gleichung 2.18 und 2.19 (Stephan 1964; Mersmann et al. 2005). Vorausgesetzt wird die laminare Strömung, da bei turbulenter Strömung die Übertragungskoeffizienten für Wärme und Stoff größer als hier beschrieben sind.

$$Nu = 3,66 + \frac{0,0667 \cdot (Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{L})^{1,33}}{1 + 0,1 Pr \cdot (Re \cdot \frac{d}{L})^{0,83}} \quad (2.18)$$

$$Sh = 3,66 + \frac{0,0667 \cdot (Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L})^{1,33}}{1 + 0,1 Pr \cdot (Re \cdot \frac{d}{L})^{0,83}} \quad (2.19)$$

Mithilfe Gleichung 2.18 und 2.19 lassen sich die Vorgänge der Wärme- und Stoffübertragung durch analoge Differentialgleichungssysteme beschreiben. Durch die Division der Nusselt-Zahl mit der Sherwood-Zahl kann das Verhältnis α/β ermittelt werden (Hausen 1974; Mersmann et al. 2005). Das Ersetzen der Kennzahl a/D durch die bereits bekannte Lewis-Zahl führt zu Gleichung 2.20. Der Ausdruck $\alpha/(\beta \cdot \rho \cdot c_p)$ heißt Lewisscher Koeffizient (Mersmann et al. 2005).

$$\frac{\alpha}{\beta \cdot \rho \cdot c_p} = Le^{1-n} \quad (2.20)$$

Der Exponent n der Lewis-Zahl ist abhängig von der Strömungsart und wird in Gleichung 2.22 berücksichtigt. Für eine erste Abschätzung ist eine mathematische Modellbildung nicht erforderlich. Durch empirische Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit und Diffusionskonstanten kann nach

Gleichung 2.21 folgende Beziehung als ausreichend genaue Annäherung gelten ($T = 273 \text{ K}$; $p = 0,1 \text{ MPa}$) (Hausen 1948).

$$\frac{a}{D} = \left(1,25 - \frac{1,75}{M_2}\right) \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.21)$$

Wird die bei Rohren, deren Innendurchmesser mehr als etwa einen Zentimeter beträgt, auftretende freie Konvektion berücksichtigt, gilt mit guter Näherung Gleichung 2.22. Darin werden ebenso thermische und hydrodynamische Anlaufstrecken berücksichtigt, da der Lewische Koeffizient so etwas mehr dem Wert eins zustrebt. (Hausen 1948). Wie bereits in Kapitel 2.1.6 festgestellt wurde, ist eine Übersättigung bei turbulenter Strömung nicht möglich.

$$Le_{laminar} = \left(\frac{a}{D}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.22)$$

Wird der Lewische Koeffizient als Unterscheidungsmerkmal für den Grad der Sättigung herangezogen, so gilt (Hausen 1948):

- $Le \leq 1$: Das Gas ist gesättigt. Abscheidung in Form einer ziemlich festen und glatten Reifschicht an der Rohrwand des zu kondensierenden Stoffes.
- $Le > 1$: Übersättigung in der Rohrmitte, da $\beta < \alpha$. Sind genügend Kondensationskeime vorhanden, führt dies zur Nebel- oder Schneebildung in der Rohrmitte.

Nicht weiter benannte Versuche der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen bestätigen die Ergebnisse, dass die Reifschicht an der Wand umso lockerer wird, je größer der Lewische Koeffizient ist (Hausen 1948). Dies lässt sich nicht weiter überprüfen.

2.1.8 Theorie der kristallinen Keimbildung

Die Vermutung, dass das Kohlendioxid erst als stark unterkühltes flüssiges Kohlendioxid vorliegen muss, bevor es in die feste kristalline Phase wechselt, konnte in vorangegangenen Arbeiten nur teilweise bestätigt werden. Vielmehr konnten Ausfrierversuche mit Wasserdampf belegen, dass in Abhängigkeit zum kritischen Partialdruck auch direkt die Bildung fester Keime möglich ist. Bei Wasserdampf konnten Kristallkeime ab einer Temperatur niedriger $200 \dots 211 \text{ K}$ festgestellt werden (Sander 1943). Als plausible Erklärung gilt: Es wird stets diejenige Keimart begünstigt, die zu ihrer Bildung den geringeren Partialdruck in der Dampfphase benötigt. So sollten sich unterhalb des Tripelpunktes von Kohlendioxid direkt feste CO_2 -Keime bilden. Die Kristallkeimbildungshäufigkeit begründet sich auf den gleichen Grundlagen und Beziehungen wie auch die Tröpfchenkeimbildungshäufigkeit (Ullmann 1962). Eine explizite Unterscheidung diesbezüglich ist nur bei der Grenzflächenspannung¹³ zwischen fester und gasförmiger Phase notwendig. Es wird ein würfelförmiger CO_2 -Kristall erwartet, „da jede andere regelmäßige Form – außer der Kugel – bei gleichem Rauminhalt, das bedeutet auch bei gleicher Molekülzahl des Keimes, eine größere

¹³ Die Grenzflächenspannung bezeichnet die auftretenden Kräfte zwischen zwei in Kontakt stehenden Phasen (Roland.chem 2016). Oft wird diese auch mit Oberflächenspannung bezeichnet. Dieser Effekt ist für die Bildung von Wassertropfen verantwortlich. Infolge auftretender Molekularkräfte versuchen beispielsweise Flüssigkeiten, ihre Oberfläche so gering als möglich zu halten.

Oberfläche ergeben und damit eine größerer Keimbildungsarbeit erfordern würde“ (Becker 1935; Ullmann 1962).

Weiterhin wird die Theorie der primären Kristallkeimbildung wie folgt begründet: *„Wegen der tiefen Temperatur ist die Beweglichkeit der Moleküle in der Keimoberfläche gehemmt. Beim Flüssigkeitskeim müssen sich neu hinzukommende Moleküle zwischen die bereits vorhandenen hineindrängen, die damit ihren Ort im Tröpfchen verändern müssen. Beim Kristallkeim werden die neu hinzukommenden Moleküle an den freien Kristallgitterplätzen angelagert, ohne dass Verschiebungen notwendig sind. Falls die Oberflächenbeweglichkeit unterhalb einer bestimmten Temperatur völlig verschwindet, wird die Bildung von Flüssigkeitskeimen unmöglich“ (Sander 1943).* Da sowohl Wasser als auch Kohlendioxid in kubischer Form kristallisieren, sollte die Gesetzmäßigkeit zur Bestimmung der Grenzflächenspannung übertragbar sein (Ullmann 1962).

Nach Gleichung 2.23 setzt sich die Oberflächenspannung σ aus einem polaren und einem dispersen Anteil zusammen (Ober 2016). Eine schlechte Haftung an Oberflächen wird durch einen niedrigen Anteil an polarer Oberflächenspannung ermöglicht. Je niedriger der polare Anteil, desto niedriger auch die Reaktivität, was folglich zu einer schlechten Benetzung führt (Smolorz 2016).

$$\sigma_{\text{gesamt}} = \sigma_{\text{dispers}} + \sigma_{\text{polar}} \quad (2.23)$$

2.1.9 Übertragbarkeit der physikalischen Eigenschaften

Die Parameter, welche den Prozess der CO₂-Kristallisation entscheidend beeinflussen, sind in den Kapiteln 2.1.1...2.1.8 dargestellt und erläutert. In diesem Kapitel ist abschließend die Übertragbarkeit der beeinflussbaren Parameter auf das geplante Verfahren zu erläutern.

Strömungsform: Als Ergebnis dieser Betrachtung ist als wesentliches Auswahlkriterium die laminare Rohrströmung mit einer Reynoldszahl kleiner ca. 1150 zu nennen. Wird die Reynoldszahl dauerhaft niedrig gehalten, lässt sich mit Sicherheit die turbulente Strömung vermeiden. Dies ist eine Voraussetzung zur vollständigen Abtrennung des, im Gasmisch enthalten CO₂.

Volumenstrom und Strömungsgeschwindigkeit: Bei der Definition des Volumenstromes gibt es nachfolgende Einschränkungen vorzunehmen. Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung der im Biogas enthaltenen Stoffe können meist erst ab ca. 500 ml/min strömenden Gases störungsfrei und kontinuierlich arbeiten (Mentzel 2013; Florian 2015; Schneider 2015; Eheim 2015; Duller 2016). Zwingend notwendig erscheint die Konzentrationsbestimmung der im Versuchsgas enthaltenen Stoffe zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Aufbereitung. Ein minimaler Biogasvolumenstrom von 1000 ml/min wird deswegen vorausgesetzt. Des Weiteren ist die maximale Strömungsgeschwindigkeit nicht nur von der gewünschten Strömungsform (laminare Strömung), sondern auch durch den maximal möglichen Wärmeübergang der Wärmeübertragerflächen begrenzt. Es stellt sich die Frage, welche Größe die Wärmeübertragerfläche in Abhängigkeit von Volumenstrom und Strömungsgeschwindigkeit aufweisen muss, um die Abkühlung des Gasmisches auf die gewünschte Endtemperatur zu ermöglichen. Der maximal zu kühlende Volumenstrom ist abhängig von der Kühlmethode. Zweckmäßig erscheint, dass an dieser Stelle ein

maximaler Volumenstrom vorgegeben wird, welcher dann im Kapitel 3.1 auf seine Umsetzbarkeit zu überprüfen ist. Gegebenenfalls sind Nachbesserungen anzustellen¹⁴.

Viskosität und Dichte: Da mit zunehmender Abkühlung des Biogases das CO₂ an der Wärmeübertragerwand resublimiert und sich das Volumen damit ungefähr auf die Hälfte verringert, wird angenommen, dass die Reynoldszahl zu Beginn der CO₂-Kristallbildung ihr Maximum erreicht. Für genau diesen Fall gilt es, die dynamische Viskosität zu bestimmen. Durch Betrachtung von Gleichung 2.5 und 2.6 wird deutlich, dass sich durch ständiges Ausfrieren von CO₂ und weiteres Abkühlen des Gasgemisches auch die Viskosität kontinuierlich in Abhängigkeit zur Änderung des Molmassenverhältnisses M_{CH_4}/M_{CO_2} ändert. Vereinfacht wird für die Berechnung der dynamischen Viskosität ein binäres Gasgemisch aus CO₂ und CH₄ betrachtet. Spurenstoffe wie Stickstoff oder Sauerstoff sind infolge der geringen Konzentration nicht berücksichtigt. Die nach Gleichung 2.12 erstellte Dichteberechnung ist für den Beginn des CO₂-Ausfrierprozesses vorzunehmen. Für die Gesamtbetrachtung ändert sich die Dichte in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit. So führt das fortlaufende Ausfrieren von CO₂ zu einer Abnahme der Gesamtdichte des zu untersuchenden Gases¹⁵. Da bereits unter „Strömungsform“ ausreichend Abschlag auf die zu wählende Reynoldszahl gewährt ist, ist die Änderung der Viskosität im weiteren Verlauf der Prozessauslegung nicht mehr zu berücksichtigen. Deren Zusammenhänge und Einflüsse müssen aber bekannt und verstanden sein.

Prozessdruck: Um die Reifdichte so gering wie möglich zu halten, ist auf einen geringen Systemdruck zu achten. Darum wird auf die Verwendung von Verdichterstationen oder Kompressoren verzichtet. Es bietet sich ein, bei Biogasanlagen häufig vorliegender, Systemüberdruck von nur 1000...3000 Pa in Bezug auf den Atmosphärendruck an. Dabei wird das Versuchsgas nicht durch etwaige Schmiermittel der Kompressoreinheit verunreinigt und die Zahl der wartungsanfälligen Komponenten lässt sich reduzieren. Der Nachteil der niedrigeren Energieeffizienz ist zu Beginn der Versuche in Kauf zu nehmen. Dennoch ist die Anlage für einen Maximaldruck von ca. 0,5 MPa zu konzipieren, um mögliche Auswirkungen auf den Abscheidevorgang durch Druckänderungen in Folgeprojekten untersuchen zu können.

Kühltemperatur: Für das vollständige Ausfrieren von CO₂ ist nach Abbildung 2.2 eine Temperatur von ca. 120 K erforderlich. Auf diese Temperatur muss der Gasstrom am Ende der Wärmeübertragerstrecke abgekühlt sein. Bei der Dimensionierung des Wärmeübertragers ist dies zu berücksichtigen. Weiterhin gilt es die Reinigungsleistung in Abhängigkeit von der Abkühltemperatur zu ermitteln. Diesbezüglich ist eine Temperaturregelung der zu entwickelnden Wärmeübertrager für den Bereich von 50...300 K vorzusehen.

¹⁴ Die Variationsmöglichkeiten der verschiedenen Faktoren lassen eine nahezu grenzenlose Kombination von Volumenstrom, Strömungsgeschwindigkeit, Rohrdurchmesser, -länge oder -material zu. So ist es nicht verwunderlich, dass in vergangenen wissenschaftlichen Arbeiten die dafür verwendeten Reaktoren vielfach umgebaut, optimiert und erweitert wurden (Hausen 1948; Linde 1950; Rische 1957; Ullmann 1962; Titov 1976; Seime 1997). Bei der späteren konstruktiven Umsetzung muss daher besonderer Wert auf eine mögliche Erweiterung bzw. auf einen einfachen Umbau der Anlage gelegt werden.

¹⁵ Mit genügender Genauigkeit lässt sich die Gasdichte bei Normbedingungen mit dem molaren Volumen berechnen. Dabei entspricht ein Mol ideales Gas in etwa 22,414 Liter. Ein Kubikmeter Methan wiegt mit einer molaren Masse von 16 g/mol somit 714 g; Ein Kubikmeter Kohlendioxid mit einer molaren Masse von 44 g/mol ca. 1963 g; Ein Kubikmeter synthetisches Biogas (50 Vol.-% CH₄/50 Vol.-% CO₂) wiegt entsprechend 1339 g.

Sättigungsgrad des Gemisches: Eine Übersättigung des auszufrierenden Stoffes ist notwendig. Diese kann durch die Kombination laminarer Strömung und sehr niedrigen Temperaturen hervorgerufen werden. Zur Überprüfung der Übersättigungsbedingungen sind Temperaturmessstellen im Inneren der Wärmeübertrager anzubringen. Massenstromventile zur Einstellung und Variation der Volumenströme werden dadurch unabdingbar.

Die Lewis-Zahl und der Lewissche Koeffizient: Für das binäre Methan-Kohlendioxid-Gas ergibt sich nach Gleichung 2.21 und 2.22 ein Lewisscher Koeffizient von 1,91, also deutlich größer als eins. Das durch Gleichung 2.22 erhaltene Ergebnis bestätigt die Theorie, dass die Erzeugung leicht anhaftender Reifschichten möglich ist. Vorausgesetzt werden auch hier die ausreichende Kühltemperatur und -leistung sowie eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit.

Theorie der kristallinen Keimbildung: Die Literatur belegt übereinstimmend, dass das Auftreten unterkühlter Flüssigkeitstropfen im Vergleich zum Auftreten kubischer CO₂-Kristalle eher unwahrscheinlich ist. Die Oberflächenenergie der ausfrierenden Kristalle lässt sich nicht ohne Weiteres beeinflussen. Vielmehr scheint es bei der Beschichtung der Wärmeübertrager zweckmäßig, eine Oberfläche mit möglichst niedriger Oberflächenenergie zu wählen. Dies sollte das Abfallen der entstehenden Trockeneisschichten zusätzlich begünstigen, da es gleichzeitig zu einer schlechten Benetzung der Wärmeübertrageroberfläche führt.

2.2 Theoretische Modellbildung, Material und Methoden

Die Verwendung von auf jeden Teilprozess optimierte Wärmeübertrager wird beim Aufbereiten von Biogas empfohlen (Seime 1997). Daraus lässt sich ableiten, dass für Versuche mit durch Vergärung erzeugtem Biogas im Gegensatz zu synthetischem Biogas (30...70 Vol.-% CO₂ und 30...70 Vol.-% CH₄) nicht, wie geplant, ein Wärmeübertrager sondern drei Wärmeübertrager mit speziellen Aufgaben zu entwickeln sind:

- **Wärmeübertrager 1:** Vorkühlen des Biogases bis zur Sublimationstemperatur von CO₂, Abscheiden von Störstoffen wie Wasser oder Ammoniak
- **Wärmeübertrager 2:** Resublimation des im Biogas enthaltenen CO₂
- **Wärmeübertrager 3:** Verflüssigung des im Biogas enthaltenen CH₄, Ausschleusung von Resten an Sauerstoff und Stickstoff in Gasform

Im Wärmeübertrager 1 findet keine Phasenumwandlung der Hauptkomponenten CO₂ und CH₄ statt und die Verflüssigung von Methan im Wärmeübertrager 3 ist nach Empfehlungen aus vorhandener Literatur gut zu berechnen, sodass es zweckmäßig erscheint, das Hauptaugenmerk der nachfolgenden Betrachtung auf den Wärmeübertrager 2 zu legen. Die schematische Prozessauslegung ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

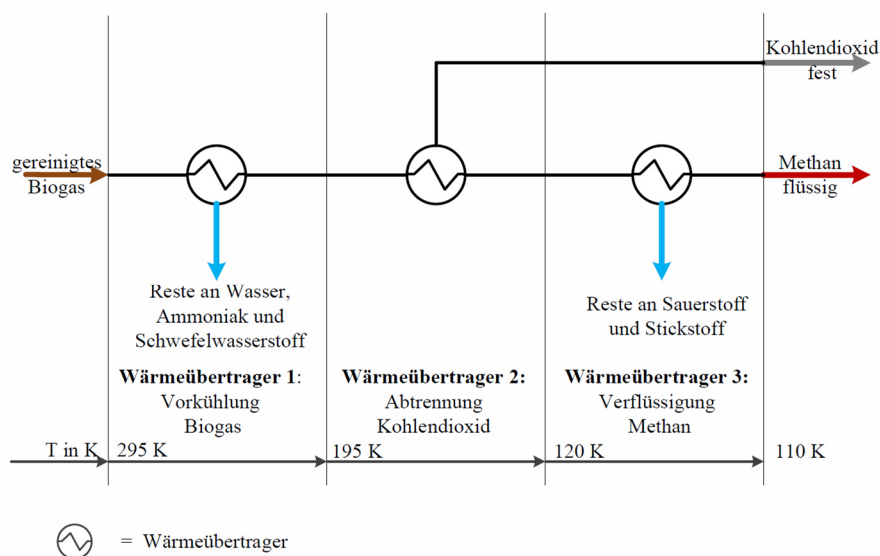


Abbildung 2.3: Grundfließbild Biogasaufbereitung. Drei Wärmeübertrager mit Betriebstemperaturen von jeweils 195 K, 120 K und 110 K sind in Reihe geschaltet. Das von links einströmende Edukt Biogas wird schrittweise zu den rechts austretenden Produkten flüssiges CH₄ und festes CO₂ aufbereitet.

Bevor die geometrische Auslegung der Wärmeübertrager beginnt, ist deren Material genau zu definieren. Bei der Betrachtung kann sich zwischen dem für seine gute Wärmeleitfähigkeit bekannten Kupfer¹⁶ (CW024A) und korrosionsbeständigem Stahl (im Folgenden auch als Edelstahl bezeichnet) entschieden werden¹⁷. Ist das Grundmaterial bekannt, lassen sich Wanddicke, Durchmesser und Länge der drei Wärmeübertrager bestimmen. Spezielle, wie in Kapitel 2.1.9 beschriebene

¹⁶ Die Bezeichnung Kupfer bezieht sich in dieser Arbeit auf sauerstofffreies phosphor-desoxidiertes 99,9 % reines Kupfer CU-DHP (Werkstoffnummer CW024A). Dieses ist in der DIN EN 1057 genormt und wird überwiegend als nahtloses Rundrohr für Wasser-, Gasleitungen und Heizungsanlagen eingesetzt (DIN EN 1057).

¹⁷ Während Kupfer bei einer Temperatur von 170 K eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 420 W/(m·K) aufweist, besitzt Aluminium bei dieser Temperatur nur eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 240 W/(m·K). Das neben Stahl und Kupfer in Wärmeübertragern am häufigsten verwendete Metall soll deshalb nicht weiter betrachtet werden. Der durch Anwesenheit von NH₃ bekannte Lochfraß spricht außerdem gegen die Verwendung von Aluminium.

Oberflächenbeschichtungen für den zweiten Wärmeübertrager, sind auf deren praktische Eignung zu untersuchen.

2.2.1 Wärmeübertragermaterial

Bei der Wahl des Wärmeübertragermaterials sind verschiedene Kriterien zu berücksichtigen. So muss der Werkstoff bei tiefen Temperaturen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe spezifische Wärmekapazität aufweisen. Versagt die vorgeschaltete Abtrennung der Störstoffe wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff, können diese in die Tieftemperatur-Aufbereitung gelangen. Die Beständigkeit der Wärmeübertrager gegenüber den, im Biogas enthaltenen Störstoffen ist daher jederzeit zu gewährleisten.

Wärmeübertrager 1, also der Wärmeübertrager, welcher erforderlich ist, um das Gas auf ca. 195 K vorzukühlen¹⁸, ist aus korrosionsbeständigem Stahl zu fertigen. Der Störstoff Ammoniak kann sowohl hydratisiert als auch wasserfreies Aluminium und Kupfer korrodieren (Messer 2015). Nach Gleichung 2.24 bilden Ammoniak und Schwefelwasserstoff unterhalb einer Temperatur von 255 K das in Kristallform stabile Ammoniumsulfid (IFA 2016). Ammoniumsulfid korrodiert sowohl Kupfer, Aluminium als auch Zinn- und Zinklegierungen (Wiberg 1995). Die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt zudem die Korrosion von normalem oder semi-legiertem Stahl mit Ammoniak. Deren Verwendung muss daher ausgeschlossen werden (Allamagny 2002).



Der Kohlenstoffgehalt in korrosionsbeständigen Stählen (Edelstahl) sollte aufgrund der höheren Beständigkeit und besseren Schweißbarkeit niedrig gehalten werden. Da gerade Schweißnähte von gängigem korrosionsbeständigem Stahl 1.4301 für interkristalline Korrosion anfällig sind, soll dieser Stahltyp keine Verwendung finden. Der chemisch beständige Stahl des Typs 1.4404 ist vorzuziehen. In Tabelle 2.3 sind für die Verwendung geeignete Stähle übersichtlich dargestellt. Der Einsatz von 1.4571 gegenüber 1.4404 ist nur gerechtfertigt, wenn gerade bei hohen Temperaturen eine hohe Festigkeit gefordert wird (Deutsche Edelstahlwerke GmbH 2015). Die Wahl fällt somit auf den Werkstoff 1.4404 (Aigner 2014).

Tabelle 2.3: Beständigkeit und Schweißbeignung ausgewählter korrosionsbeständiger Stähle. Verändert nach (Aigner 2014; Deutsche Edelstahlwerke GmbH 2015)

DIN EN 10020	Werkstoff/korrosionsbeständiger Stahl			Chemische Beständigkeit b)	Schweißbarkeit a)
	AISI	Trivialname	Zusammensetzung		
1.4301	303	V2A	X5CrNi18-10	Gut b)	Ausgezeichnet
1.4401	316	V4A	X5CrNiMo17-12-2	Sehr gut b)	Mittel
1.4404	316L	A4L	X2CrNiMo17-12-2	Sehr gut	Ausgezeichnet
1.4571	316Ti	A5	X6CrNiMoTi17-12-2	Sehr gut	Ausgezeichnet

a) (Deutsche Edelstahlwerke GmbH 2015); b) Ausnahme: geschweißter Zustand (interkristalline Korrosion)

¹⁸ Abbildung 2.2 und Tabelle 2.2 zeigen, dass bei einer Konzentration von 50 Vol.-% CO₂ und einem Prozessdruck von 0,1 MPa erste CO₂-Anteile bei ca. 190 K ausfrieren. Mit der Wahl der tiefsten Temperatur von 195 K bleibt eine Sicherheit von 5 K, um ein Vereisen des Vorkühlers zu vermeiden.

Wärmeübertrager 2 für das Ausfrieren von Kohlendioxid, hat die gleiche chemische Beständigkeit wie Wärmeübertrager 1 aufzuweisen, da sowohl Ammoniak als auch Schwefelwasserstoff noch immer in geringen Mengen im Gasstrom vorhanden sein können. Verantwortlich hierfür sind die in Abbildung 1.10 dargestellten Dampfdruckkurven. Edelstahl besitzt die zum Anfang des Kapitels geforderte hohe Wärmeleitfähigkeit laut Tabelle 2.4 nicht. Aus den genannten Gründen können sowohl Kupfer als auch Aluminium nicht verwendet werden. Die Kombination von Kupfer und Edelstahl scheint auf Basis der nahezu gleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten möglich. Die chemische Kompatibilität beider Werkstoffe ist gegeben (Aigner 2014). Auch ist die in diesem Zusammenhang zu nennende thermische Ausdehnung¹⁹ bei einem Abkühlvorgang von 300 K auf 100 K mit - 2,6 mm/m (Edelstahl) und - 2,8 mm/m (Kupfer) nahezu identisch (Haberstroh 2014). Die Wahl von korrosionsbeständigem Stahl (1.4404) ist somit zweckmäßig und sinnvoll. Eine Ummantelung des Wärmeübertragers mit Kupfer ist in der Konstruktionsphase zu prüfen.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Eigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe im Vergleich. Verändert nach (Aigner 2014; Informationsstelle Edelstahl Rostfrei 2014; Haberstroh 2014)

Material	Wärmeleitfähigkeit bei 300 K ^{c)} [W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit bei 73 K ^{c)} [W/(m·K)]	Wärmeausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Streckgrenze [N/mm ²]	Beständigkeit gegen NH ₃
Edelstahl (X8CrNiMn18-10)	15	8	16,0...16,5 ^{a)}	190...240 ^{a)}	gut
Kupfer (Kupfer, ofhc)	400	520	16,8 ^{b)}	250...340 ^{b)}	schlecht
Aluminium (kommerziell)	220	290	23,1 ^{b)}	100...190 ^{b)}	schlecht

^{a)}(Informationsstelle Edelstahl Rostfrei 2014); ^{b)}(Aigner 2014); ^{c)}(Haberstroh 2014)

Wärmeübertrager 3 kann aus Kupfer gefertigt werden. Die für die Verflüssigung von Methan eingesetzte Einheit kommt unter Versuchsbedingungen zu keinem Zeitpunkt mit den Störstoffen Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Kontakt. Bei Spülvorgängen mit Stickstoff ist darauf zu achten, dass die Wärmeübertrager in gegenläufiger Richtung durchströmt werden, um den Eintrag von Verschmutzungen zu verhindern. Die im Vergleich zu Edelstahl höhere Wärmeleitfähigkeit spricht für die Verwendung von Kupfer. Ein weiterer Vorteil ist die geringere Einkühlenergie im Vergleich zu Edelstahl. So wird für das Herabkühlen von einem Kilogramm Kupfer von 300 K auf 77,3 K nur in etwa 0,46 Liter flüssiger Stickstoff benötigt. Bei Edelstahl hingegen sind es bereits 0,52 Liter oder ein energetischer Mehraufwand von 13 %. Diese Menge kann weiter gesenkt werden sobald es gelingt, nicht nur die Verdampfungsenthalpie, sondern auch die fühlbare Kälte²⁰ zu nutzen (Haberstroh 2014). Die Verwendung von Kupfer garantiert außerdem eine ausreichend gute Temperaturverteilung auch bei kleinen Wärmeübertrager-Baugrößen (Fischer 2015).

¹⁹ „Die negative thermische Ausdehnung kann gerade bei Flanschverbindungen mit Dichtungen zu Problemen führen. Bauteile, die zuvor als „fest verschraubt“ galten, können sich durch das Abkühlen „lockern“. Dies kann durch vorgedehnte Schrauben kompensiert werden. Bei Tieftemperaturventilen können unterschiedliche Materialien zu Nachjustierarbeiten führen. Im schlimmsten Fall führt die zu tiefe Abkühlung zu Verspannungen innerhalb des Ventils“ (Haberstroh 2014).

²⁰ Unter „fühlbarer Kälte“ werden Wärmeverluste durch direkte Wärmeableitung an die Umgebungsluft verstanden.

2.2.2 Materialeigenschaften

Im Kapitel Materialeigenschaften ist, wie in Kapitel 2.1.9 erwähnt, auf weitere Faktoren der Kristallbildung einzugehen, welche durch die Wahl des Wärmeträgermaterials beeinflusst werden können. Dies sind unter anderem Kohäsions- und Adhäsionskräfte, Chemi- und Physisorption sowie die Oberflächenenergie und der damit einhergehende Benetzungswinkel β .

Adsorption: Unter Adsorption wird die Anreicherung von Atomen oder Molekülen an Oberflächen eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit verstanden. Zu unterscheiden ist zwischen Adsorbens und Adsorbat. Während der Festkörper, an dem sich die Atome anreichern, als Adsorbens bezeichnet wird, findet für die adsorbierten Teilchen die Bezeichnung Adsorbat Verwendung. Verlassen die adsorbierten Atome die Oberfläche des Festkörpers ist von Desorption die Rede (Hauffe 1975; Ober 2016). Weiterhin lässt sich bezüglich der auftretenden Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Adsorbens die Adsorption in zwei Kategorien unterteilen. Die chemische Adsorption (Chemisorption) bezieht sich auf chemische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens, während die physikalische Adsorption (Physisorption) elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt (Ober 2016).

Chemische Adsorption: Die Bindungskräfte bei der chemischen Adsorption sind beachtlich. So beginnen diese bei etwa 40 kJ/mol und reichen weit über 400 kJ/mol hinaus und können daher bis zum Zerfall der Moleküle führen (Hauffe 1975). Dieser Zerfall kann dann zur Änderung der Adsorbatbeschaffenheit führen (Krüpper 2014). Eine Desorption ist oft nur durch Zuführung von Energie möglich. Im Gegensatz zur Physisorption läuft dieser Prozess langsamer ab und benötigt darüber hinaus eine höhere Aktivierungsenergie (Ober 2016). Die Untersuchung von Oberflächenbeschichtungen wie Bläh- oder Nanografit, welche sehr hohe chemische Adsorptionkräfte aufweisen, scheint daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit sinnvoll.

Physikalische Adsorption: Schwache Van-der-Waals-Kräfte oder kovalente Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind Ursache für die Physisorption. Hierbei wird die Festkörperoberfläche nur durch eine monomolekulare Schicht bedeckt, d. h. nur eine Moleküllage haftet an der Festkörperoberfläche (Ober 2016). Die Adsorptionenthalpie der Physisorption liegt bei nur 20...40 kJ/mol und führt zu keiner Veränderung der chemischen Struktur. Der Prozess läuft meist rasch und reversibel ab (Krüpper 2014).

Bedeckungsgrad: Der Bedeckungsgrad kann als weiteres Maß der Adsorption einer Oberfläche herangezogen werden. So besitzen raue Oberflächen viele Adsorptionsplätze, an welchen eine Kondensation bzw. Kristallation möglich erscheint. Hingegen stehen bei glatten Oberflächen weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung, entsprechend sinkt der Bedeckungsgrad. Je größer, porenreicher und somit rauer eine Oberfläche ist, desto mehr und schneller kann sich ein Adsorptiv²¹ auf dieser Oberfläche ablagern (Krüpper 2014). Bezogen auf die Reinigungsleistung des zu entwickelnden Wärmeübertragers ist folgende Überlegung mit praktischen Versuchen zu überprüfen und zu bestätigen: Durch Verwendung sehr glatter Wärmeübertragerflächen wird die Bildung von Schnee im Gastrom gefördert. Die Abwesenheit ausreichender Kondensationskeime an der

²¹ Bezeichnung für den zu adsorbierenden Stoff vor der Adsorption

Wärmeübertragerwand könnte aber zu einer geringeren Reinigungsleistung des Ausfrierprozesses führen (Rische 1957).

Sowohl das CO₂- als auch das CH₄-Molekül besitzen durch ihre chemische Struktur keine Polarität. Eine Ionisierung dieser Moleküle ist nur schwer möglich, sodass ausschließlich eine physikalische Adsorption erwartet wird (Ober 2016). Schlussfolgernd ist davon auszugehen, dass sich zwar gasförmiges, flüssiges oder festes Kohlendioxid an der Wärmeübertragerwand anhaften wird, das Anhaften von Methanmolekülen an festem Kohlendioxid aber als eher unwahrscheinlich gilt.

Kohäsion und Adhäsion: Wie zu Beginn des Kapitels erläutert, wirken zwischen Atomen und Molekülen Molekularkräfte wie beispielsweise die Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Kräfte lassen sich nun weiter unterteilen.

Kohäsion: Kräfte zwischen gleichen Atomen bzw. Molekülen, welche für deren Zusammenhalt sorgen, werden als Kohäsionskräfte bezeichnet²². Dies gelingt durch ungleiche Ladungsverteilungen in den Molekülen (Ober 2016). Die Kohäsionskräfte sind bei Feststoffen am stärksten ausgeprägt. Bei Flüssigkeiten sind diese erheblich kleiner, bei Gasen nur noch sehr gering. Übertragen auf den Prozess der Kristallbildung wird erwartet, dass sich die CO₂-Kristalle würfelförmig bilden, da sie dadurch einen energetisch niedrigen Zustand einnehmen. Sind die Kristalle einmal in Kontakt zueinander, scheint ein Aufbrechen dieser Verbindungen nur durch Eintrag von Energie möglich. Ein Verwachsen der Kristalle und das langsame Vereisen des Wärmeübertragers wären die Folge. Daher müssen diese, um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, vor dem Zusammenwachsen abfallen bzw. entfernt werden.

Adhäsion: Die molekularen Anziehungskräfte, welche zwischen unterschiedlichen Atomen bzw. Molekülen wirken, werden als Adhäsionskräfte bezeichnet²³. Für deren genaue Betrachtung ist eine Analyse der Grenzflächen ausreichend. Über die thermodynamischen und chemischen Eigenschaften hinaus sind Faktoren wie die Rauheit der Oberfläche oder auch die Temperatur für die Höhe der Adhäsionskräfte verantwortlich. Deren komplexer Zusammenhang ist bis heute nicht vollständig geklärt (Sokonbud 2016). Damit das Trockeneis nicht fest an der Wärmeübertrageroberfläche haftet, müssen diese Kräfte kleiner als die Kohäsionskräfte sein.

Oberflächenenergie: Um neue Oberflächen auf Festkörpern erzeugen zu können, müssen zuerst die chemischen Bindungen der vorhandenen Oberfläche aufgebrochen werden. Die dafür erforderliche Energie wird als Oberflächenenergie bezeichnet. Die freie Oberflächenenergie bei Feststoffen stellt das Äquivalent zur Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten dar (Smolorz 2016). „Auf einen niedrigen Wert der Oberflächenenergie des Feststoffes folgt eine schlechte Benetzung und umgekehrt“ (Hauffe 1975; Ober 2016). Mittels indirekter Messung durch Bestimmung des Kontaktwinkels definierter Fluide kann die Oberflächenenergie von Festkörpern, wie in

²² Als einfaches Beispiel ist die Bildung von Wassertropfen durch Kohäsionskräfte zu nennen. Da die Moleküle im Inneren eines Tropfens von allen Seiten durch weitere Moleküle umgeben werden, wirken die molekularen Kräfte in alle Richtungen gleichermaßen. An der Oberfläche des Tropfens ist dies nicht mehr der Fall, was ein Kräfteungleichgewicht hervorruft. Die energetisch günstigste Form wird von den Molekülen angestrebt (eine Kugel).

²³ Ist von Adhäsionskräften die Rede, bezieht sich diese meist auf das Anhaften von Flüssigkeiten an Feststoffen. Ein Beispiel für die Adhäsionskräfte zweier Feststoffe ist das Anhaften von Frischhaltefolie an einem Apfel.

Abbildung 2.4 dargestellt, ermittelt werden. Dazu wird ein Tropfen, bei welchem die Oberflächenspannung bekannt ist (beispielsweise Wasser oder Quecksilber), auf die zu vermessende Feststoffoberfläche aufgebracht. Die Abhängigkeit zwischen Kontaktwinkel und Oberflächenenergie ermöglicht dann entsprechende Rückschlüsse. Abbildung 2.4 zeigt den Benetzungswinkel einer PTFE-Oberfläche in Abhängigkeit zu der eingesetzten Flüssigkeit. Um das Abfallen von CO₂-Kristallen von der Wärmeübertragerwandung zu verbessern, ist auf eine niedrige Oberflächenenergie der Beschichtung zu achten. Ebenso ist es von Vorteil, wenn die CO₂-Kristalle eine niedrige Oberflächenenergie bzw. Grenzflächenspannung aufweisen. Der Vergleich von theoretischen und praktischen Werten zur Grenzflächenspannung von CO₂-Kristallkeimen bereitet im Gegensatz zu Flüssigkeitskeimen nach wie vor Probleme. Näherungsweise ist die Berechnung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Übersättigung der CO₂-Kristalle dennoch für einen bestimmten Temperaturbereich möglich und bereits gelungen (Becker 1935; Sander 1943; Ullmann 1962).

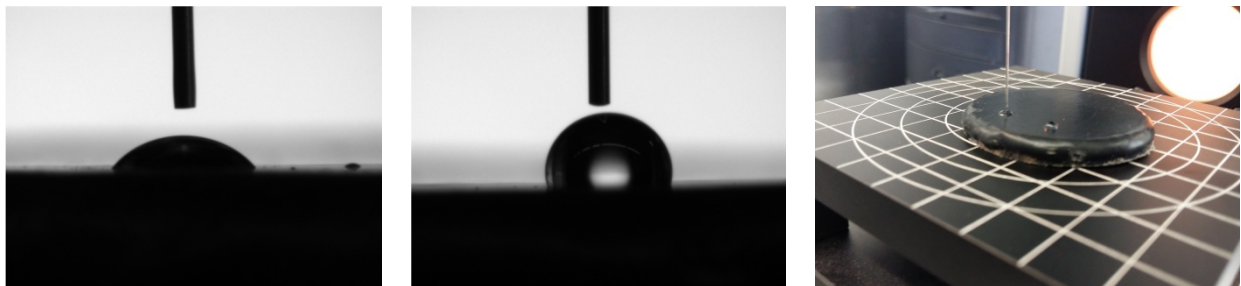


Abbildung 2.4: Ermittlung des Benetzungswinkels von n-Hexadecane (links) und Wasser (Mitte) auf einer PTFE-Oberfläche. **Rechts:** Übersicht des Messvorganges mit dem Kontaktwinkelmessgerät Contact Angle System OCA20 der Firma Dataphysics (Ober 2016)

Zudem wird vermutet, dass sich die Kristalle nicht im Gasstrom dicht über der Oberfläche bilden können und dann an dieser herabsinken, sondern, dass die Entstehungsorte der Kristalle unmittelbar die besonders bevorzugten Oberflächenstellen sind (Tammann 1935). Diese können Verschmutzungen oder Unebenheiten auf der Wärmeübertrageroberfläche sein, welche eine Art Kristallisationskeim darstellen. Es ist anzunehmen, dass nicht die Anzahl sondern die Größe der Kristalle durch anhaltendes Ausfrieren steigt.

2.2.3 Bauform der Wärmeübertrager

Mit den in Kapitel 2.1 und Kapitel 2.2 gewonnenen Erkenntnissen lassen sich schließlich die drei Wärmeübertrager definieren. Die wichtigsten Faktoren sind dabei Länge und Durchmesser der Wärmeübertrager. Außerdem lässt sich in Abhängigkeit zu Festigkeit und Kühlmethode die Wandstärke bestimmen. In Tabelle 2.6 Kapitel 2.2.3.4 werden alle für die Konstruktion notwendigen Werte zur Auslegung der Wärmeübertrager übersichtlich zusammengefasst.

2.2.3.1 Wärmeübertrager 1 – Der Vorkühler

Wärmeübertrager 1 hat nach der Aufzählung in Kapitel 2.2 neben dem Vorkühlen des Biogases und dem Ausfrieren von Störstoffen keine weiteren Aufgaben. Um den Biogasstrom vorzukühlen, muss der Wärmestrom bestimmt werden, der durch Konvektion an der Rohrwand abgeführt wird. Dieser Wärmestrom lässt sich nach Gleichung 2.25 berechnen (Nachtmann 2012). Verluste durch

Konvektion, Strahlung und Wärmeleitung sind in Kapitel 3.3 genauer betrachtet und bewertet. Diese Verluste beeinflussen zwar die Art und Weise der Kältebereitstellung, nicht aber die Funktionalität des Wärmeübertragers.

$$\dot{Q}_{VK} = \dot{m}_{CH_4} \cdot c_{p,CH_4} \left| \frac{\partial_{VK}}{\partial_A} \right. \cdot (T_A - T_{VK}) + \dot{m}_{CO_2} \cdot c_{p,CO_2} \left| \frac{\partial_{VK}}{\partial_A} \right. \cdot (T_A - T_{VK}) \quad (2.25)$$

Durchmesser: Die Wahl des Durchmessers unterliegt keinen speziellen thermodynamischen Anforderungen. Ein möglichst kleiner Durchmesser reduziert die Verluste durch Strahlung infolge der geringen Oberfläche. Edelstahlrohre aus 1.4404 sind nach DIN 11850 mit einem Außendurchmesser von 22 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm erhältlich (Aigner 2014). Die Wahl eines Wärmeübertragers mit dem Innendurchmesser von 19 mm erscheint zweckmäßig. Von Vorteil ist bei dieser Auswahl die Verfügbarkeit von Standardkomponenten für den späteren Konstruktions- und Fertigungsprozess.

Länge: Um den nach Gleichung 2.25 mit 0,24 Watt bestimmten Wärmestrom für einen Durchfluss von einem Liter Biogas pro Minute abzuführen, muss der Wärmeübertrager eine Länge von ca. 22 cm aufweisen. Das für die Bestimmung der Wärmeübertragerlänge entwickelte Berechnungsprogramm „VK“ ist in der Arbeit von Aigner übersichtlich dargestellt (Aigner 2014). Wie in Kapitel 2.2 erläutert, sind viele Faktoren über den Ausfrierprozess hinweg nicht konstant und ändern sich mit fortschreitender Abkühlung. Die Entwicklung eines Berechnungsprogrammes für eine dynamische Betrachtung des Kühlprozesses ist daher zweckmäßig. Bei der Evaluierung des Programmes konnte eine maximale Abweichung von nur 6 % gegenüber den theoretischen analytisch ermittelten Werten der benötigten Wärmemengen in Abhängigkeit von Gaszusammensetzung und Volumenstrom festgestellt werden (Aigner 2014). Das numerische Berechnungsprogramm ist aufgrund der vorliegenden Genauigkeit für die Auslegung des Vorkühlers geeignet. In Kapitel 2.2.3.2 wird auf das Berechnungsprogramm des Ausfrierwärmeübertragers („AUWÄ“) genauer eingegangen. Dieses arbeitet nach dem gleichen Funktionsprinzip wie „VK“ und „VF“, welche die Berechnungsprogramme des Vorkühlers und des Verflüssigers darstellen.

Wandstärke: In Abhängigkeit von der Kühlmethode und dem maximalen Systemdruck ist die minimale Wandstärke zu bestimmen. Diese Berechnung erfolgt nach Gleichung 2.30 sowie Gleichung 2.33 und ist im nachfolgenden Kapitel 2.2.3.2 ausführlich erläutert. Eine Wandstärke von 1,5 mm ist zur Gewährleistung der Funktionalität ausreichend, vorausgesetzt, die Wärmeabfuhr findet über die Mantelfläche des Wärmeübertragers statt. Erfolgt die Wärmeabfuhr über die Stirnfläche, ist eine Wandstärke von mindestens 5 mm zu wählen. Ein Vergleich der beiden hier dargestellten Kühlmethoden (Wärmeabfuhr über Stirnfläche oder Mantelfläche des Wärmeübertragers) erfolgt ebenfalls in Kapitel 2.2.3.2.

2.2.3.2 Wärmeübertrager 2 – Der Ausfrierer

Wärmeübertrager 2 hat nach der Aufzählung in Kapitel 2.2 die Funktion des vollständigen Ausfrierens von Kohlendioxid. Der dafür erforderliche abzuführende Wärmestrom unterscheidet sich nach Gleichung 2.28 (Nachtmann 2012) deutlich von dem des Vorkühlers. Neben dem Abkühlen des Gasstromes muss auch das CO₂ resublimiert werden. Die Verluste des Wärmeübertragers werden analog zu Kapitel 2.2.3.1 in Kapitel 3.3 bestimmt und analysiert.

$$\dot{Q}_{AF,CH_4} = \dot{m}_{CH_4} \cdot c_{p,CH_4} \left| \frac{\partial_{AF}}{\partial_{VK}} \right. \cdot (T_{VK} - T_{AF}) \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{AF,CO_2} = \dot{m}_{CO_2} \cdot c_{p,CO_2} \left| \frac{\partial_{RS}}{\partial_{VK}} \right. \cdot (T_{VK} - T_{RS}) + \dot{m}_{CO_2} \cdot h_{Sub,CO_2} \\ + \dot{m}_{CO_2} \cdot c_{p,CO_2} \left| \frac{\partial_{AF}}{\partial_{RS}} \right. \cdot (T_{RS} - T_{AF}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\dot{Q}_{AF} = \dot{Q}_{AF,CH_4} + \dot{Q}_{AF,CO_2} \quad (2.28)$$

Durchmesser: Während bei Wärmeübertragern mit einem Innendurchmesser von 40 mm ein Abfallen der Reifschicht bei laminarer Strömung beobachtet werden konnte, gelang dies bei einem Innendurchmesser von 8 mm nicht mehr (Hilz 1940). Als Ursache können nur „weitere Faktoren“, welche noch nicht bekannt sind, angegeben werden. Theoretisch kann ein schnelleres Verstopfen des Wärmeübertragers durch abfallende und sich verkantende Reifschichten für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden. Die Schneebildung fand versuchsbedingt das eine Mal an der Rohraußenseite, das andere Mal an der Innenseite statt. Ein Verkeilen von feinen Schneekristallen war wegen der geänderten Grundgeometrie leichter zu umgehen. Jenen Effekt sowie den unter Kapitel 2.2.2 beschriebenen Effekt der würfelförmigen Ausbildung länglicher CO₂-Kristalle stellt Abbildung 2.5 schematisch dar. Sind Ausfrierversuche an der Rohraußenseite nicht möglich und ist ein Verkeilen der entstehenden CO₂-Kristalle zu vermeiden, ist ein großer Durchmesser zu empfehlen (Hilz 1940).

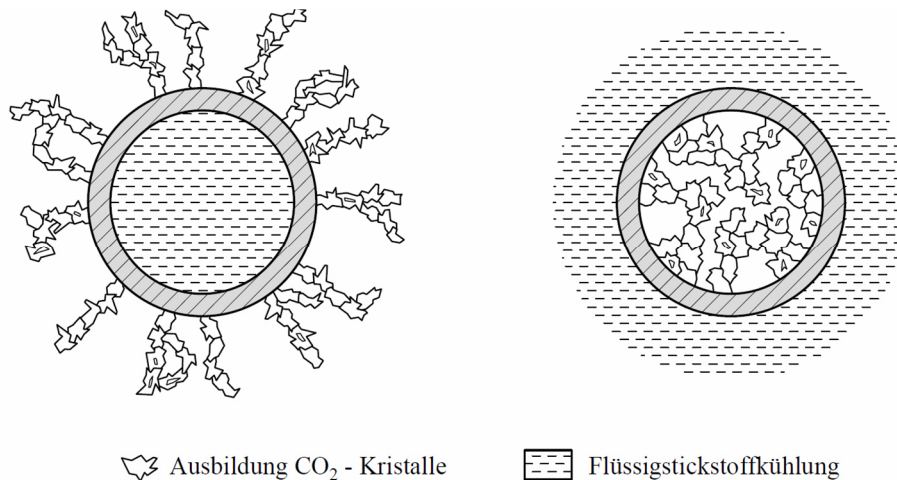


Abbildung 2.5: Schnittdarstellung des Wärmeübertragers. Vergleich der unterschiedlichen Strömungsmöglichkeiten jeweils innen und außen am Rohr. Kühlung des Gasstromes mit flüssigem Stickstoff.

Links: Kein Verkeilen der entstehenden CO₂-Kristalle. **Rechts:** Verkeilen der entstehenden CO₂-Kristalle

Um der, wie bei geraden Flächen möglichen hochauflösenden visuellen Dokumentation nahe zu kommen, ist die Wahl von größeren Rohrdurchmessern von Vorteil. Für eine vollständige Dokumentation ist der Kristallisationsprozess von Kohlendioxid auch optisch zu erfassen. Eine Schauglaseinheit für eine Kamera ist daher konstruktiv zu berücksichtigen. Ein Durchmesser von mind. 40 mm, wie in vorangegangenen Studien verwendet (Hilz 1940; Linde 1950), scheint zweckmäßig.

„Bei Rohren, deren Innendurchmesser mehr als etwa 1 cm beträgt, ist bei laminarer Strömung auch ein gewisser Einfluss freier Konvektion zu erwarten“ (Hausen 1948). Freie Konvektion kann die laminare Strömung entscheidend beeinflussen und sollte daher vermieden werden. Vor allem bei

reinem Kohlendioxid lassen sich erhebliche Abweichungen der isothermen Geschwindigkeitsprofile unter Reynoldszahlen von 6000 feststellen (Linde 1950). Abbildung 2.6 zeigt die Geschwindigkeits- und Temperaturprofile bei unterschiedlichen Reynoldszahlen. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen besitzt das Gas an der Rohrwandung eine höhere Dichte als in der Rohrmitte. Deshalb steigt die Strömungsgeschwindigkeit am Rand bei niedrigen Reynoldszahlen an. In der Rohrmitte ist das Gas entsprechend leichter und könnte sogar entgegen der aufgezwungenen Strömung im Wärmeübertrager aufsteigen.

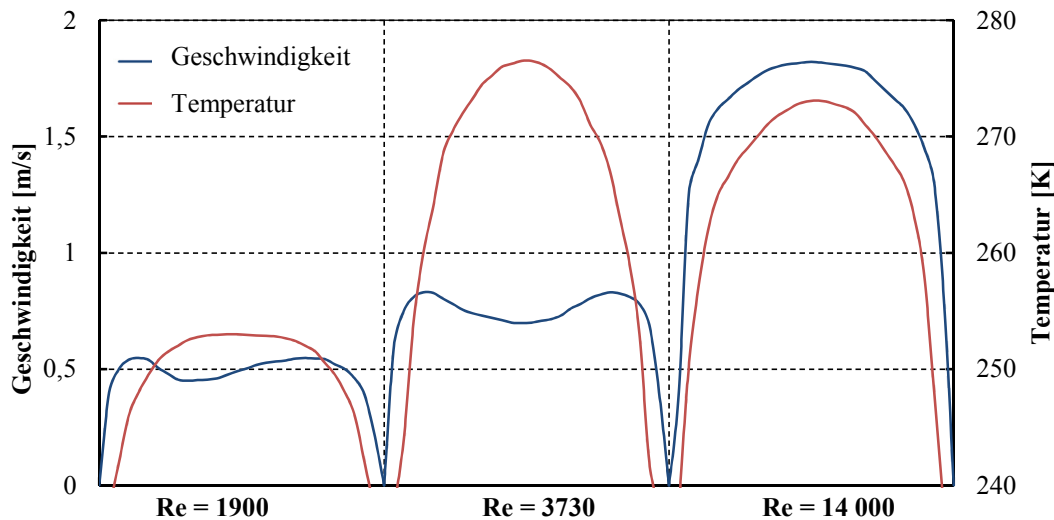


Abbildung 2.6: Geschwindigkeits- und Temperaturprofil von reinem Kohlendioxid bei verschiedenen Reynoldszahlen und niedriger Temperatur. Verändert nach (Linde 1950)

Der Nachteil eines schwer zu kalkulierenden Strömungsverlaufes bei Reynoldszahlen kleiner 6000 steht dem Vorteil einer besseren Wärmeübertragung gegenüber. Die tatsächlich übertragene Wärmemenge ist größer als jene durch die Wärmeübergangsgleichung berechnete, da durch die freie Strömung zusätzlich Wärme übertragen wird (Linde 1950). Werden anstelle der Geschwindigkeitsprofile die Temperaturprofile betrachtet, ist festzustellen, dass sich bei laminarer Strömung der Wärmeübergang durch Leitung entsprechend bis ziemlich weit gegen die Rohrmitte ein fast lineares Temperaturgefälle einstellt (Linde 1950). Ein linearer Temperaturverlauf im Querschnitt des Wärmeübertragers wird deshalb vereinfacht für weiterführende Berechnungen angenommen. Die Einflüsse der freien Konvektion lassen sich durch Gleichung 2.22 berücksichtigen und sollen somit nicht weiter untersucht werden, da deren Einfluss als vernachlässigbar klein anzusehen ist. Ebenso ist, um die Gültigkeit von Gleichung 2.22 zu wahren, auf die Berücksichtigung einer hydrodynamischen Anlaufströmung am Einlass des Wärmeübertragers zu verzichten.

Durch die Kombination von Gleichung 2.2, 2.3 und 2.7 ergibt sich Gleichung 2.29. Diese ermöglicht die Berechnung der hydraulischen Länge (Rohrdurchmesser) in Bezug zur vorgegebenen maximalen Reynoldszahl von 1150 aus Kapitel 2.1.9. Die Berechnung der Viskosität ist nach Gleichung 2.5 und 2.6 für eine Temperatur von 193 K und einer beispielhaften Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ vorgenommen. Um bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min dauerhaft im laminaren Strömungsbereich zu arbeiten, reicht nach Gleichung 2.29 ein Innendurchmesser von etwa 4 mm aus, vorausgesetzt, die Wärmeübertrageroberfläche vereist nicht.

$$d = \sqrt{\frac{Q \cdot \rho_{\text{Gemisch}} \cdot 4}{\eta_{\text{Gemisch}} \cdot Re \cdot \pi}} \quad (2.29)$$

Die Änderung des Strömungsquerschnittes zur gezielten Keimbildung durch Druckänderung wird empfohlen (Roozendahl 1963). Durch die richtige Positionierung der Kameraeinheit kann dies vernachlässigt werden. Das gezielte Auskristallisieren ist vor allem bei Kühlfällen von kleinen Luftverflüssigungsanlagen von besonderem Interesse.

Es ist festzuhalten: Ein Durchmesser größer 10 mm scheint technisch beherrschbar und wird wegen der besseren praktischen Eignung (Verstopfungsgefahr) bevorzugt. Um Strahlungsverluste so gering wie möglich zu halten, sollte der Durchmesser begrenzt werden. Die Wahl hat in Abstimmung mit der Kameraeinheit zu erfolgen. Die Ergebnisse der ausgewerteten Literatur machen deutlich, dass eine Rohr-Nennweite bis zu DN 65 die bereits definierten thermodynamischen Voraussetzungen erfüllt.

Länge: Neben den bekannten Faktoren müssen die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Gasmisches und des Trockeneises sowie die Sublimationsenthalpie berücksichtigt werden. Es bietet sich an, neben der Berechnungsmethode nach Gleichung 2.25, 2.28 und 2.34 parallel ein individuell einstellbares Berechnungsprogramm zu verwenden. Das dafür speziell entwickelte dynamische Programm AUWÄ ist in Anhang 2 und dem Abschlussbericht Konstruktionsarbeit KAK (Nachtmann et al. 2014) übersichtlich dargestellt. Eine Erläuterung der Funktion ist an dieser Stelle vorzunehmen, da die Art und Weise der Kühlung des Wärmeübertragers noch nicht bekannt sind. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, kann zwischen zwei verschiedenen Kühlmethoden unterschieden werden (Schallenburger und Fischer 2015). Bei der in Abbildung 2.7 links gezeigten Flüssigkeitskühlung (Siedekühlung), z. B. durch flüssiges Methan oder Flüssigstickstoff, bleibt die Wandtemperatur annähernd konstant. Hingegen wird durch den Einsatz von Kältemaschinen dem Wärmeübertragerrohr die Wärme systematisch, beispielsweise über die Rohrstirnfläche, wie in Abbildung 2.7 rechts dargestellt, entzogen. Ein Temperaturgradient, abhängig zur Lauflänge des Wärmeübertragers, ist die Folge.

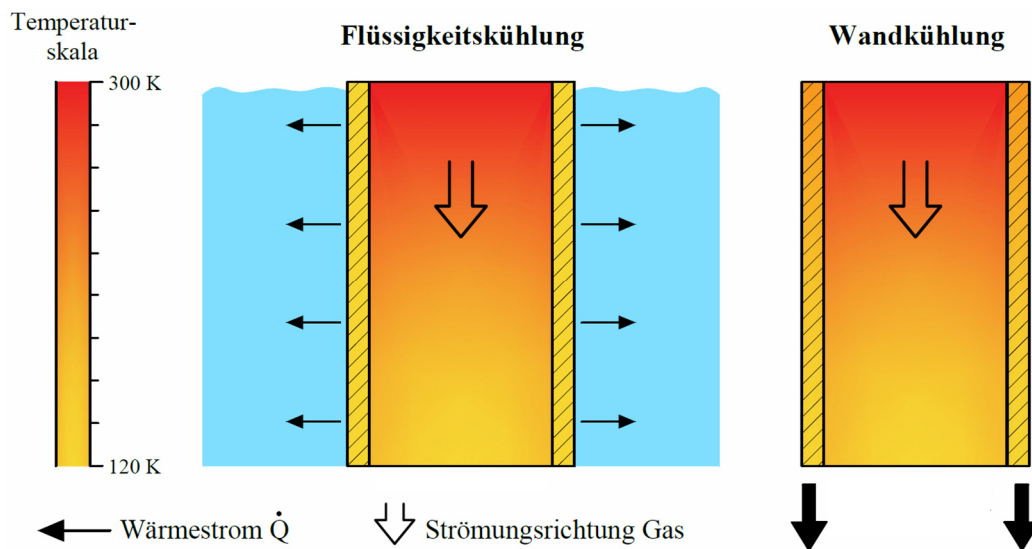


Abbildung 2.7: Schematischer Vergleich der abzuführenden Wärmeströme beider Kühlmethoden: Flüssigkeitskühlung (links) und Wandkühlung (rechts) des Wärmeübertragers. Während bei der Flüssigkeitskühlung der Wärmestrom über die Lauflänge des Wärmeübertragerrohres nahezu konstant bleibt, steigt dieser bei der Wandkühlung (Kältemaschine mit der Rohrstirnfläche verbunden) mit zunehmender Rohrlänge an (vgl. Tabelle 2.5). Verändert und ergänzt nach (Nachtmann et al. 2014; Schallenburger und Fischer 2015)

Sobald die Anfangsbedingungen wie die Temperatur beim Eintritt in den Wärmeübertrager bekannt sind, kann die Berechnung beginnen. Weitere dafür erforderliche Faktoren sind (vgl. Abbildung 2.9)

beispielsweise die gewünschte Gasendtemperatur, der Volumenstrom, der Methangehalt, der Rohrrinnendurchmesser und die Rohrwandstärke. Das Berechnungsprogramm AUWÄ unterteilt den Wärmeübertrager in kleine horizontale Streifen. Prinzipiell wird daraufhin die aufgenommene Konvektions- sowie Strahlungsleistung des Streifens bestimmt. Dazu wird, je nach Wärmeübertragungsart, noch die Wärmeleitung des darüber liegenden Streifens addiert, sodass sich der abzuführende Wärmestrom des Wandstreifens ergibt (Jaufmann 2015). Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis sich die gewünschte Endtemperatur des Gasstromes einstellt. Faktoren wie ein schlechterer Wärmeübergang durch Bildung einer Trockeneisschicht, die Unterkühlung von bereits ausgefrorenem Kohlendioxid oder die, bei Kühlung über die Rohrstirnfläche auftretende Temperaturverteilung am Wärmeübertragerrohr, sind berücksichtigt. Deren Berechnungsmethodik in Form eines Programmablaufplanes ist, wie bereits erwähnt, in Anhang 2 übersichtlich dargestellt (Nachtmann et al. 2014; Schallenburger und Fischer 2015)²⁴.

Die Erläuterung der Funktion von AUWÄ hat analog zur Arbeit von Jaufmann an einem Beispiel zu erfolgen. In Abbildung 2.8 und Tabelle 2.5 ist ein fiktiver Wärmeübertrager zur Verdeutlichung des Berechnungsvorganges dargestellt. Der erste abgebildete Streifen weist hohe Strahlungsverluste auf, welche auf die große Oberfläche des Wärmeübertragerdeckels zurückzuführen sind. Das Senken dieser Verluste durch den Einsatz eines Strahlungsschildes ist in AUWÄ berücksichtigt, vollständig vermeiden lassen sich Verluste jedoch nicht. Wird die Flüssigkeitskühlung nach Abbildung 2.7 gewählt, fallen diese Verluste weg. Die Wärmeübertragung durch Konvektion bezeichnet dabei die dem Biogas „entzogene“ Wärmemenge über die Innenfläche des Wärmeübertragers. Die Wärmeleitung gibt die durch die Wärmeübertrager abzuführende Wärmemenge an. Diese ist durch den bereits erwähnten Wärmeübertragerdeckel und den damit einhergehenden Strahlungsverlusten im ersten Streifen schon entsprechend hoch. Im Zweiten kühlt der Gasstrom weiter ab, Strahlungsverluste sind miteinberechnet.

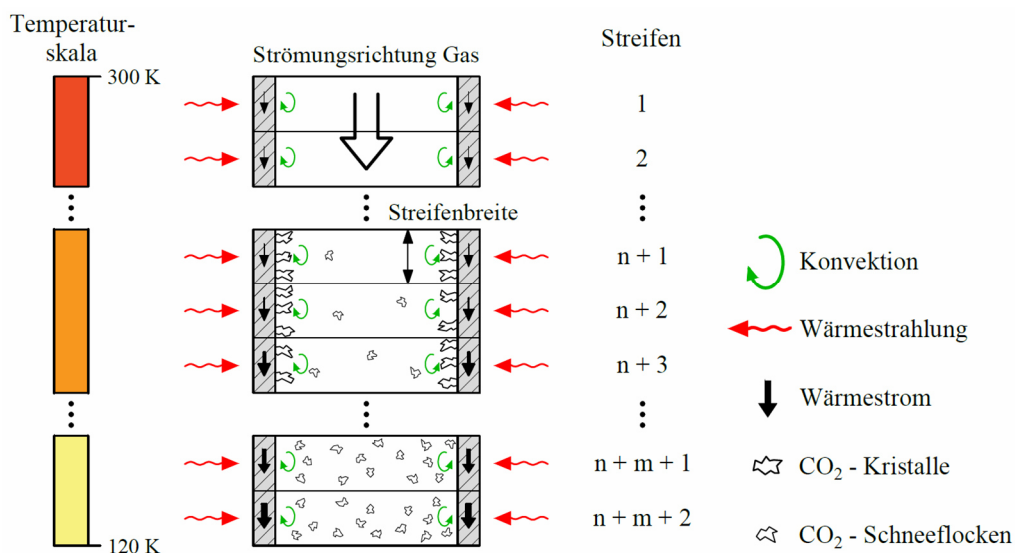


Abbildung 2.8: Wärmeübertragung in Abhängigkeit der Lauflänge des Wärmeübertragers. Dargestellt sind die drei Bereiche des Wärmeübertragers: 1. Vorkühlen des Gasstromes; 2. Ausfrieren von CO₂; 3. Unterkühlen des Gasstromes. Fiktives Beispiel

²⁴ Die genaue Berechnung ermittelt für jeden Streifen neue Werte für die Stoffdaten von Methan und Kohlendioxid (Viskosität, Dichte, Wärmekapazität usw.), für die Wärmeübergangszahl, Gastemperatur, Wandtemperatur usw. Auf die Darstellungen der genauen Programmstruktur wird verzichtet, stattdessen auf (Nachtmann et al. 2014; Fischer 2015; Jaufmann 2015; Schallenburger und Fischer 2015) und den Anhang 2 verwiesen.

Ist das Gas bis zur Sublimationstemperatur von Kohlendioxid abgekühlt, fängt dieses an, auszuflocken (Streifen $n+1$; $n+2$; $n+3$). Je nach gewählten Prozessparametern kann es zur Schneeflockenbildung im Gasstrom oder zur Bildung von Eiskristallen an der Wärmeübertrageroberfläche kommen. Die entstehenden CO_2 -Kristalle ermöglichen wegen der höheren Oberfläche eine schnellere Abkühlung, welche sich mit der Steigerung der Wärmemenge durch Konvektion bemerkbar macht. Die Temperaturen des Gasstromes und des Wärmeübertragers gleichen sich immer weiter an, die Temperaturdifferenz sinkt zunehmend. Im dritten Teil des Wärmeübertragers (Streifen $n+m+1$; $n+m+2$) ist das Kohlendioxid vollständig ausgefroren, es findet nur noch eine Unterkühlung des Gasstromes sowie der CO_2 -Flocken statt. Der Gesamtwärmestrom kann z. B. durch eine Kältemaschine an der Stirnfläche des Wärmeübertragerrohres abgeführt werden.

Tabelle 2.5: Schematische Berechnung des vom Wärmeübertrager aufzunehmenden Gesamtwärmestromes am Beispiel aus Abbildung 2.8 analog zur Berechnungsmethodik von AUWÄ. Die Konvektionsverluste sind aufgrund der aufzuwendenden Kälteleistung zum Resublimieren des CO_2 in Streifen $n + 1$, $n + 2$ und $n + 3$ am höchsten (vgl. zu Abbildung 2.12)

Streifen	Wärmeübertragung [W]			aufzunehmende Gesamtwärmestrom je Streifen [W]
	Strahlung	Konvektion	Wärmeleitung	
1	10	1	10	21
2	1	1	21	23
$n + 1$	1	3	23	27
$n + 2$	1	3	27	31
$n + 3$	1	3	31	35
$n + m + 1$	1	2	35	38
$n + m + 2$	1	2	38	41

Das Berechnungsprogramm AUWÄ ist mehrfach auf Plausibilität geprüft. Die größte dabei auftretende Differenz beträgt nicht mehr als 7 K (Jaufmann 2015). Um die Länge des Ausfrierwärmeübertragers zu erhalten, ist es erforderlich, die Streifen aufzuaddieren bis die Endbedingung des Berechnungsprogrammes (Gasendtemperatur) erreicht ist. Abbildung 2.9 zeigt eine beispielhafte Berechnung der Wärmeübertragergeometrien und -eigenschaften. Des Weiteren ist der Temperaturverlauf des Gases in Abhängigkeit von der Wärmeübertragerlänge dargestellt. Da als Kühlart die Flüssigkeitskühlung gewählt ist, ändert sich die Wandtemperatur in Abhängigkeit der Lauflänge verglichen zu Abbildung 2.10 nicht. Deutlich ist ebenfalls in Abbildung 2.9 zu erkennen, dass bei 145 K das CO_2 vollständig²⁵ ausgefroren ist. Es erfolgt nur noch die Unterkühlung des reinen Methananteiles auf ca. 125 K. Der abzuführende Wärmestrom beträgt nach „AUWÄ“ 10,03 W und weicht somit nur um 0,3 % von Gleichung 2.28, der analytischen Berechnung, ab. Der mit 2 mm angegebene minimale Rohrdurchmesser bezieht sich auf eine Reynoldszahl von 2300. So bestätigen die Ergebnisse von AUWÄ gleichzeitig den zuvor berechneten Durchmesser von 4 mm bei einer Reynoldszahl von 1150. Die für einen Volumenstrom von einem Liter pro Minute erforderliche Lauflänge des Rohres beträgt 1,24 Meter. In dieser Berechnung werden eine beispielhafte Methankonzentration von 57 Vol.-% sowie die vorangegangene Vorkühlung des Gases auf ca. 193 K vorausgesetzt.

²⁵ Die Dampfdruckkurve von Kohlendioxid gibt für eine Temperatur von 145 K eine maximale CO_2 -Konzentration von 0,1 Vol.-% an. Im Umkehrschluss sind bis dahin ca. 99,7 % des gesamten CO_2 ausgefroren. Für eine Berechnung der Lauflänge des Rohres ist diese Vereinfachung ausreichend genau.

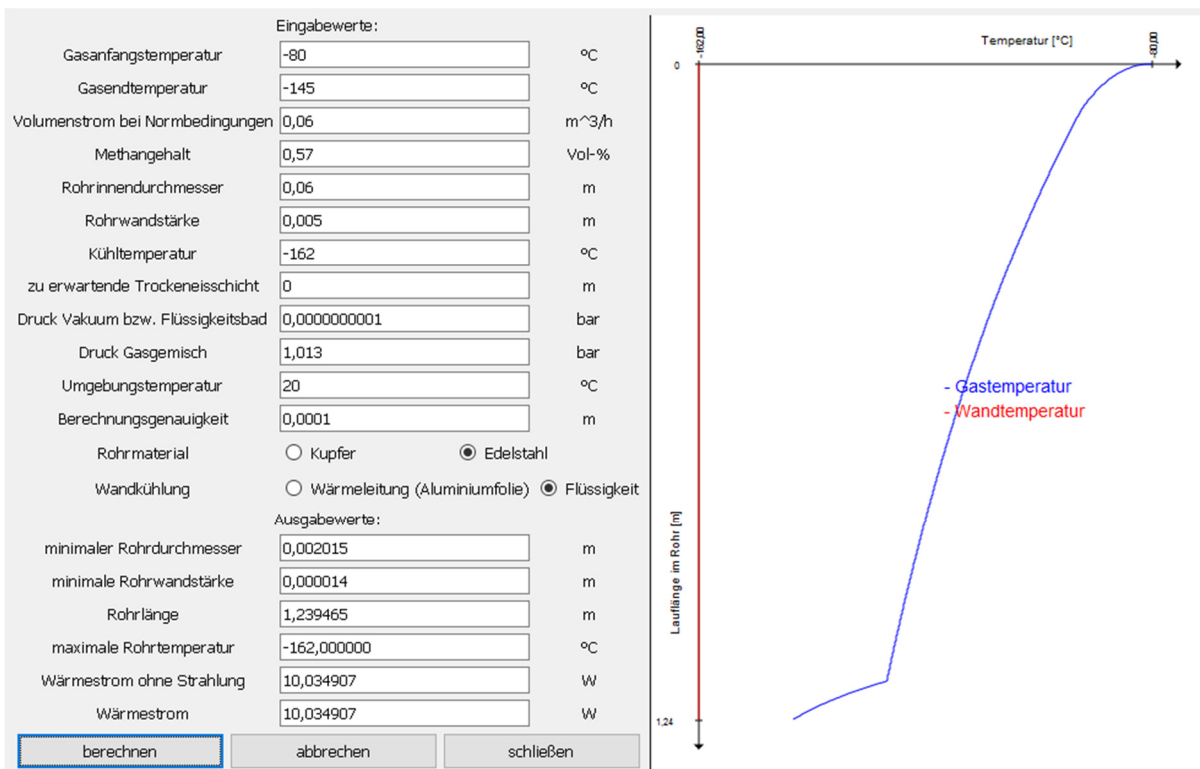


Abbildung 2.9: Bedienoberfläche von AUWÄ Flüssigkeitskühlung. Eingabewerte wie Methangehalt und Kühltemperatur links oben; Ausgabewerte wie Rohrlänge und abzuführender Wärmestrom links unten und der Verlauf der Temperaturen von Gasstrom und Wärmeübertragerwand (rechts)

Wandstärke: Die Bestimmung der minimalen Wandstärke ist das Ergebnis zweier unterschiedlicher Anforderungen. Zuerst gilt es die in Kapitel 2.1.4 optionale Versuchserweiterung auf einen maximalen Überdruck von ca. 0,5 MPa zu berücksichtigen. Den entstehenden Druckunterschied zwischen Rohrrinnen- und Rohraußenseite und die dadurch auftretenden Kräfte muss das Rohr über die entsprechende Wandstärke aufnehmen können. In Tabelle 2.4 sind die Streckgrenzen des Rohrmaterials angegeben. Damit ist über die Kesselformel (DIN 2413; VDI 1991) nach Gleichung 2.30 die minimale Wandstärke zu bestimmen (Schallenburger und Fischer 2015).

$$s_{min} = \frac{p \cdot d_m}{4 \cdot \sigma_{zul}} + s_1 + s_2 \quad (2.30)$$

Unter Vernachlässigung der Faktoren Wanddickenunterschreitung s_1 und Abnutzungszuschlag s_2 , berechnet sich für Kupfer eine Mindestwanddicke von 0,15 mm und für Edelstahl von 0,10 mm. Vorausgesetzt ist ein maximaler Überdruck von 0,5 MPa und ein maximaler Durchmesser von 70 mm. Diese Rohrwandstärke ist für eine Flüssigkeitskühlung ausreichend.

Wird die Kühlmethode „Wärmeleitung/Kältemaschine“ gewählt, gibt es bezüglich der Wahl der Wandstärke eine weitere Einschränkung. Das bedeutet, bei Wärmeabfuhr über beispielsweise die Rohrstirnflächen, muss der letzte Streifen des Wärmeübertragers einen Wärmestrom übertragen, der für die Abkühlung des gesamten Rohres ausreicht (vgl. Tabelle 2.5). Nach Gleichung 2.31 kann der maximale Wärmestrom in Abhängigkeit von der Querschnittsfläche des Wärmeübertragers vereinfacht bestimmt werden. Dies wiederum ermöglicht mithilfe von Gleichung 2.32 die Berechnung der für die vollständige Abkühlung notwendige Kreisringfläche des Wärmeübertragers bzw. bei der Vorgabe eines Rohrinneidurchmessers die Bestimmung des Rohraußendurchmessers durch Gleichung 2.33. Ohne Verluste durch Strahlung oder Konvektion ist nach Gleichung 2.28 ein Wärmestrom von 9,97 Watt beim Ausfrierer abzuführen (zum Vergleich: Berechnungen mit AUWÄ

ergeben 10,03 W). Ein Edelstahlrohr mit dem Innendurchmesser von 50 mm und einem Außendurchmesser von 91 mm ist mindestens zu wählen. Werden weitere, wie in Anhang 2 aufgeführte Faktoren berücksichtigt, z. B. das Unterkühlen von festem Trockeneis an der Wärmübertrageroberfläche, so ist nach Abbildung 2.10 bei der Wahl des Innendurchmessers von 50 mm mindestens ein Außendurchmesser von 94...96 mm zu wählen. Bei Kupfer kann aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit nach Tabelle 2.4 ein geringerer Außendurchmesser von ca. 70 mm gewählt werden.

$$\dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{T_W - T_K}{l} \quad (2.31)$$

$$A = \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) \quad (2.32)$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot \dot{Q} \cdot l}{\lambda \cdot \Delta T \cdot \pi} + d^2} \quad (2.33)$$

Außerdem fällt der Verlauf der Wandtemperatur in Abbildung 2.10 auf. Da in diesem Beispiel die gesamte Wärmemenge über die Rohrstirnfläche abtransportiert werden muss, erwärmt sich das Rohr am oberen Ende auf ca. 175 K. Die Wärmeverluste betragen trotz Superisolation (gegen Strahlungsverluste) und Hochvakuum (gegen Konvektionsverluste) ca. 77 W. Dies ist der größeren Oberfläche des Wärmeübertragers geschuldet. Analytische Rechnungen sowohl nach Gleichung 2.28 als auch nach Gleichung 2.33 bestätigen die numerischen Ergebnisse von AUWÄ.

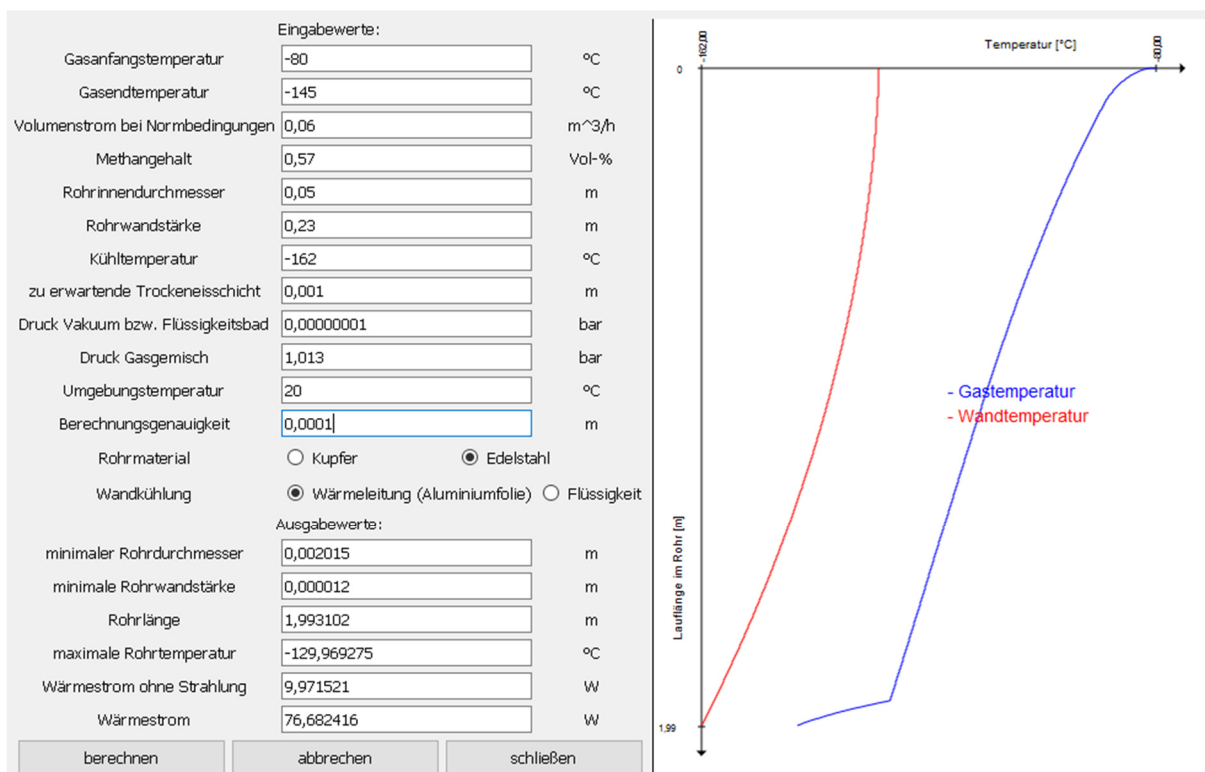


Abbildung 2.10: Bedienoberfläche von AUWÄ Wärmeleitungskühlung über die Rohrstirnfläche. Eingabewerte wie Methangehalt und Kühltemperatur links oben; Ausgabewerte wie Rohrlänge und abzuführender Wärmestrom links unten und der Verlauf der Temperaturen von Gastrom und Wärmeübertragerwand (rechts).

2.2.3.3 Wärmeübertrager 3 – Der Verflüssiger

Die Aufzählung in Kapitel 2.2 schreibt der Verflüssigungseinheit mehrere Aufgaben zu. Hauptaufgabe ist die Verflüssigung des aus dem Ausfrierer strömenden Methans durch weiteres Abkühlen. Bei der Auslegung des Verflüssigers ist darauf zu achten, dass noch im Restgas enthaltene Störstoffe wie Sauerstoff oder Stickstoff²⁶ gasförmig durch den Verflüssiger geleitet und nicht mitverflüssigt werden. Dies stellt gleichzeitig die zweite Aufgabe des Verflüssigers dar. Infolge der Verflüssigungsenthalpie von Methan ist der abzuführende Wärmestrom nach Gleichung 2.34, verglichen mit den Werten des Ausfrierwärmeübertragers, in etwa halb so groß. Aufgrund der niedrigen Temperaturen werden die größten Wärmeverluste am Verflüssiger erwartet. In Kapitel 3.3 sind diese genauer betrachtet.

$$\dot{Q}_{VF,CH_4} = \dot{m}_{CH_4} \cdot c_{p,CH_4} \Big|_{\vartheta_{AF}}^{\vartheta_{VF}} \cdot (T_{AF} - T_{VF}) + \dot{m}_{CH_4} \cdot h_{Verd,CH_4} \quad (2.34)$$

Die Gültigkeit der in den Abbildungen 1.3, 1.4, 1.10 und 1.11 dargestellten Dampfdruckkurven garantiert beim Arbeiten im definierten Prozessbereich (ca. 0.1 MPa/ca. 120 K), dass nur festes Kohlendioxid im Ausfrierer auftreten kann. Auf den Verflüssiger übertragen bedeutet dies, dass bei gleichbleibendem Prozessdruck die Temperatur auf mindestens 111,5 K abgesenkt werden muss, um den Methananteil zu verflüssigen. Bei Kondensationswärmeübertragern wird im Anlagenbau häufig zwischen Rohrwärmeübertragern und Plattenwärmeübertragern unterschieden. Da die Verflüssigungsleistung mit geringem Aufwand durch Rohrwärmeübertrager realisierbar ist, soll auf die Vorteile von Plattenwärmeübertragern wie kompakte Bauweise oder höhere Verflüssigungsleistung verzichtet und stattdessen das Konzept eines Rohrwärmeübertragers gewählt werden (Fischer 2015). Auch ein in der Arbeit von Seime favorisierter Koaxialverflüssiger ist aufgrund der höheren Komplexität nicht näher zu berücksichtigen (Seime 1997).

Zur Bestimmung der Kondensationsart (Tropfenkondensation oder Filmkondensation²⁷) ist die Betrachtung der Benetzungsfähigkeit von flüssigem Methan auf Kupfer, analog zur Bestimmung des Kontaktwinkels in Kapitel 2.2.2, unumgänglich. Ein Vergleich der Oberflächenenergiedichte (bzw. Oberflächenspannung) der Flüssigkeit, des Dampfes oder des Festkörpers mit der Grenzflächenenergiedichte des Festkörpers ermöglicht nach Gleichung 2.35 die Bestimmung des Benetzungswinkels α (Fischer 2015).

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cdot \cos(\beta) \quad (2.35)$$

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} > \sigma_{LG} \quad (2.36)$$

²⁶ Mit einem Siedepunkt von 77 K bei Stickstoff und 89 K bei Sauerstoff empfiehlt es sich, nicht unter einer Verflüssigungstemperatur von 89 K zu arbeiten. Die Verflüssigungstemperatur von Methan beträgt 111,5 K und muss auf jeden Fall unterschritten werden.

Anmerkung: Es sind die jeweiligen Siedetemperaturen zum Partialdruck von 0,1 MPa angegeben. Die tatsächlichen Temperaturen können nach Abbildung 1.10 je nach vorherrschendem Partialdruck etwas niedriger liegen.

²⁷ Im Gegensatz zur Filmkondensation kann bei der Tropfenkondensation das entstehende Kondensat abrollen und darunter liegende Tropfen mitreißen. Die Wärmeübertrageroberfläche wird dadurch wieder frei; ein besserer Wärmeübergang ist die Folge (Fischer 2015).

Da die Gültigkeit von Gleichung 2.36 sowohl für Kupfer als auch für korrosionsbeständigen Stahl bewiesen ist (Fischer 2015), liegt bei der Kondensation von Methan die mit schlechterem Wärmeübergang gekennzeichnete Filmkondensation vor. Dies muss bei der weiteren Auslegung des Verflüssigers beachtet werden.

Durchmesser und Länge: Die Überarbeitung des Berechnungsprogrammes „AUWÄ“ erlaubt die Festlegung der geometrischen Maße des Kondensationswärmeübertragers in Abhängigkeit zum Volumenstrom und zur Kühltemperatur. Nicht erforderliche Funktionen sind zu streichen und das Programm um benötigte Berechnungen zu erweitern. Die detaillierte Erläuterungen zum Programmablauf und der Berechnungssystematik sind der Arbeit von Fischer zu entnehmen (Fischer 2015). Das Ergebnis der durchgeführten Berechnung ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Dargestellt ist die Verflüssigungsleistung in Abhängigkeit zur Kühltemperatur für einen Verflüssiger mit der Länge von 60 mm und einem Innendurchmesser von 10 mm. Zuvor musste in iterativer Annäherung die Länge des Verflüssigers so lange variiert werden, bis am Ende des Wärmeübertragerrohres ein Methanmassenstrom von null erreicht wurde, d. h. das Methan vollständig verflüssigt vorliegt. „Die an dieser Stelle errechnete Rohrlänge muss die Verflüssigungseinheit mindestens aufweisen“ (Fischer 2015). Da mit gewählter Dimensionierung der Verflüssigungseinheit das gewünschte Spektrum vollständig abgedeckt wird, scheint diese als zweckmäßig und wird so für die in den nächsten Kapiteln nachfolgende Konstruktion übernommen. In Abhängigkeit zur Kühltemperatur lässt sich nach Abbildung 2.11 ein Volumenstrom von bis zu 200 Liter Methan pro Stunde verflüssigen. Die Kühltemperatur ist wiederum von der Kühlmethode (Kaltkopf oder Flüssigkeitskühlung) abhängig.

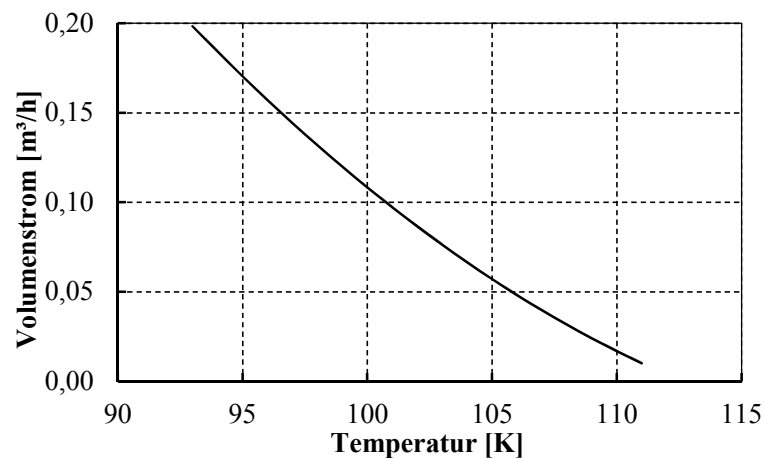


Abbildung 2.11: Möglicher maximaler Volumenstrom für die Methanverflüssigung in Abhängigkeit zur Wärmeübertragertemperatur. Verändert nach (Fischer 2015)

Wandstärke: Die mit 60 mm ermittelte Länge des Verflüssigers ist bei der Berechnung des Wärmeübertragerdurchmessers von Vorteil. Nach Gleichung 2.33 nimmt der Außendurchmesser des Verflüssigers mit sinkender Wärmeübertragerlänge deutlich ab. Das durch die in Kapitel 2.2.1 getroffene Auswahl zu verwendende Material ist Kupfer. Es ergibt sich ein errechneter Außendurchmesser von mindestens 13 mm oder eine Rohrwandstärke von 1,5 mm. Die in „VF“ ermittelten Werte stimmen mit der analytischen Berechnung in ausreichender Genauigkeit überein. Die Gültigkeit der ermittelten Werte wird als gegeben betrachtet.

2.2.3.4 Resümee der Bauformbetrachtung

Alle drei Wärmeübertrager sind in den wichtigsten geometrischen Abmessungen eindeutig definiert. Im Zuge dieser Auslegung konnte der für die Aufbereitung des Biogases notwendige Gesamtwärmestrom ermittelt werden. Dieser ist in Abbildung 2.12 für einen Volumenstrom von einem Liter Biogas pro Minute grafisch dargestellt (Nachtmann 2012). Deutlich ist in Abbildung 2.12 ebenfalls zu erkennen, dass in etwa 60 % der Gesamtwärmemenge dem Abkühlen und Ausfrieren von Kohlendioxid geschuldet sind und nur 40 % der Wärmemenge dem Methan zugeschrieben werden können. Die Resublimation des Kohlendioxides macht mit 48 % in etwa die Hälfte des erforderlichen Wärmestromes aus.

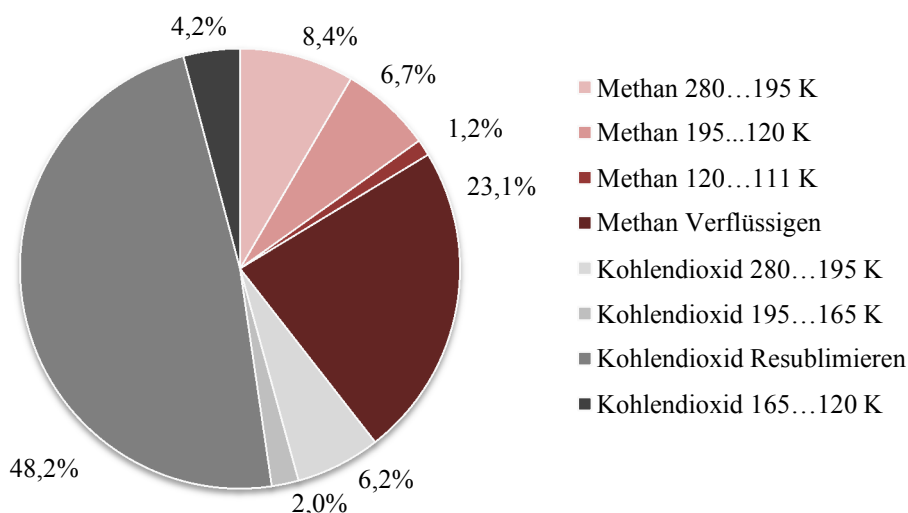


Abbildung 2.12: Aufteilung der benötigten thermischen Leistung für die Aufbereitung von Biogas mit einem CH₄-Anteil von 57 Vol.-% und einem CO₂-Anteil von 43 Vol.-% durch schrittweises Abkühlen. Verändert nach (Nachtmann 2012)

Aus Tabelle 2.6 sind die wichtigsten Daten für die Konstruktion der Wärmeübertrager zu entnehmen. Für die Funktionalität als wichtig eingestufte Vorgaben sind die minimale Wandstärke und die Länge der Wärmeübertrager. Der Durchmesser hingegen ist so zu wählen, dass eine spätere Konstruktion und Fertigung der Bauteile mit einfachen Mitteln möglich sind. Diese Daten beeinflussen den Prozess der Schnee- bzw. Methanverflüssigung nicht direkt oder nur sehr gering. Erst ab einer Reynoldszahl größer 1150 ist mit Auswirkungen diesbezüglich zu rechnen.

Tabelle 2.6: Zusammenfassung der für die Tieftemperatur-Aufbereitung eines Volumenstromes von 1000 ml/min an Biogas erforderlichen Wärmeübertragermaße (berechnet nach Kapitel 2.2.3)

	Länge [mm]	Innendurchmesser [mm]	Minimale Wandstärke [mm]
Vorkühler	220	19	1,5
Ausfrierer	1240...1990	50	0,1...25
Verflüssiger	60	10	1,5

2.3 Resümee Kapitel 2

In Kapitel 2 thermodynamische Prozessgestaltung wurden durch eine detaillierte Literaturrecherche alle vorhandenen Erkenntnisse bezüglich des Ausfrierverhaltens von Kohlendioxid dargestellt. Die Theorie zur Prozessgestaltung ist nun bekannt und kann im nächsten Schritt in einem praktischen Versuchsaufbau umgesetzt werden.

Im ersten Teil des vorangegangenen Kapitels standen die Prozessparameter im Vordergrund. Wie sind Strömungsform und -geschwindigkeit und andere Faktoren wie Druck und Kühltemperatur zu wählen, um ein gezieltes Auskristallisieren von CO₂-Flocken im Gasstrom zu erreichen? Weiterhin wurde neben der Theorie der kristallinen Keimbildung der Einfluss des Sättigungsgrades und des damit einhergehenden Lewischen Koeffizienten dargestellt.

Der zweite Teil befasste sich außerdem mit der Gestaltung der notwendigen Wärmeübertrager. Nicht nur die Materialien und deren Eigenschaften mussten bestimmt und auf Verträglichkeit bezüglich der Versuchsbedingungen geprüft werden, sondern auch die Bauform und die damit verbundenen geometrischen Abmaße bezogen auf den vorgegebenen Anwendungsfall waren auszulegen.

Die angewandte Vorgehensweise ermöglicht die gezielte Festlegung eines Definitionsbereiches für die zu untersuchenden Prozessgrößen. Im nächsten Schritt der Arbeit ist ein Versuchsreaktor für die Untersuchung eines Volumenstromes von ca. einem Liter Biogas pro Minute zu entwickeln und zu konstruieren.

3. Entwicklung, Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme des experimentellen Aufbaues

Im dritten Teil dieser Arbeit werden die in Kapitel 2 ermittelten theoretischen Kenntnisse beim Bau eines Versuchsreaktors praktisch umgesetzt. Neben Fragen zur Bereitstellung der Kälteleistung und Beschaffenheit der Wärmeübertrager gibt es weitere Fragen zur Reduzierung der Wärmeverluste sowie zur Steuerung und Regelung der Anlage zu beantworten. Die Art und Weise der Messdatenerfassung ist ebenso wie das Vorhandensein eines umfangreichen Sicherheitskonzeptes vollständig zu klären. Nach dieser Planung erfolgt die Ausführung und der Aufbau des Versuchsreaktors, welcher am Ende dieses Kapitels dargestellt ist.

3.1 Bereitstellung der Kälteleistung

Durch die einfache Handhabung hat sich Stickstoff mit einer Siedetemperatur von 77 K als Kühlmedium erster Wahl bei Labor- bzw. Versuchsanlagen herausgestellt. Ist eine tiefere Temperatur als 77 K erforderlich, kann auf Wasserstoff (Siedetemperatur 20 K) oder Helium (Siedetemperatur 4 K) zurückgegriffen werden (Hreczuch, 2014). Bei der Siedekühlung ist das Wärmeübertragerrohr in ein Kältemittelbad getaucht. Das Kühlfluid erwärmt sich bis zum Siedepunkt und entzieht dann dem System durch Verdampfen Wärme. Über einen Primärkreislauf mit beispielsweise Methanol oder gasförmigen Stickstoff kann in Verbindung mit einem Sekundärkreislauf (flüssiger Stickstoff) die Temperatur am Wärmeübertrager variiert werden. Ein besonderer Vorteil fluider Kühlmedien ist die einfache und effektive Art und Weise des Transportes zum Wärmeübertrager. Eine gleichmäßige Temperatur entlang der gesamten Wärmeübertragerlänge wäre zudem zu erwarten (Nachtmann et al. 2014). Wird auf einen Sekundärkreislauf verzichtet, muss flüssiger Stickstoff (vgl. Abbildung 1.10) mit einem Druck von ca. 1,61 MPa für eine Siedetemperatur von 111,5 K vorliegen. Auf diesen hohen Druck ist aus Sicherheitsgründen zu verzichten und nach alternativen Kältemitteln zu suchen. Der Einsatz von flüssigem Methan als Kältemittel bringt eine Übereinstimmung bezüglich der notwendigen Siedetemperatur. Wegen der Explosionsfähigkeit und der damit einhergehenden schwierigen Handhabung wird die ungeeignete große Menge an flüssigem Methan als nachteilig für den Laborbetrieb angesehen.

Eine weitere Möglichkeit, Prozesskälte zur Verfügung zu stellen, ist das Patent mit der Nr. EP 2 028 171 B1 der Firma Finsterwalder Umwelttechnik. Die Verflüssigung des durch Ausfrieren entstehenden reinen Methans in einer Boil-off-Kältemaschine²⁸ ist dabei angedacht. Flüssiges Methan wird unterkühlt und als Wärmeträgermedium für die Kühlung des Ausfrierwärmeübertragers eingesetzt. Das Bereitstellen der erforderlichen Kälteleistung erfolgt durch die Verdampfungsenthalpie des verflüssigten Methans. Aus dem Ausfrierwärmeübertrager strömendes Methan kann mit dem für die Kühlung eingesetzten Methan in der Boil-off-Kältemaschine erneut verflüssigt werden. Der schematische Aufbau dieses Verfahrens ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Als positiv sind der Verzicht eines weiteren Wärmeübertragers für die Kältebereitstellung sowie die direkt im Anschluss an den Ausfriervorgang stattfindende

²⁸ Als Boil-off-Gas wird das eingesetzte Kältefluid der Siedekühlung nach der Phasenumwandlung, also im gasförmigen Zustand, bezeichnet. Diese Gasmengen können in speziellen Boil-off-Kältemaschinen wieder rückverflüssigt werden und stehen so erneut für den gewünschten Anwendungszweck zur Verfügung. Derzeit kommen Boil-off-Kältemaschinen überwiegend bei LNG-Tankern zur Reduzierung der Abdampfverluste zum Einsatz.

Verflüssigung zu sehen. Für die Wahl der Kältebereitstellung ist wegen der erwähnten hohen Explosionsfähigkeit und des großen Treibhauspotenzials von Methan das Boil-off-Verfahren nicht weiter zu berücksichtigen.

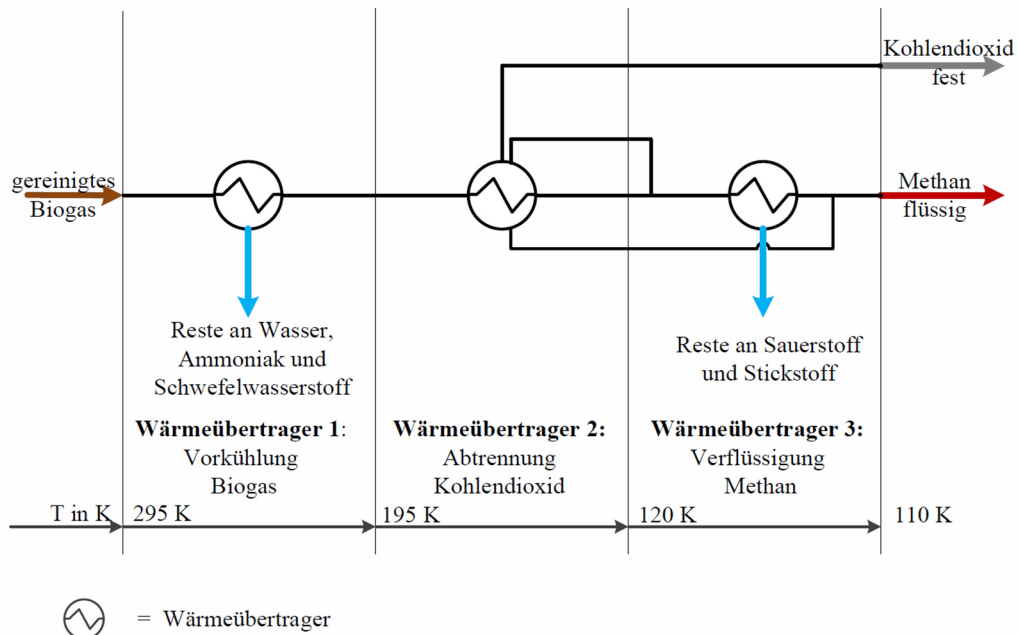


Abbildung 3.1: Grundfließbild Biogasaufbereitung, Boil-off-Kühlung des Ausfrierwärmeübertragers in einem sekundären Kältekreislauf. Weiterer Aufbau unverändert zu Abbildung 2.3. Umsetzung der Vorkühlung auf 190 K noch nicht gelöst.

Die dritte Möglichkeit zur regulierbaren Bereitstellung von Kälte sind regenerative²⁹ oder rekuperative³⁰ Gasexpansionsmaschinen in unmittelbarer Nähe zur Versuchsanlage. Die durchgeführte technische Bewertung der drei vorgestellten Möglichkeiten zur Kältebereitstellung führt zu nachfolgendem Gesamtergebnis (Blattenberger 2014; Hreczuch 2014; Nachtmann et al. 2014): Für den Einsatz einer Gasexpansionsmaschine mit geschlossenem Gaskreislauf spricht neben dem Fortfall von Verbrauchsmitteln wie flüssigem Methan oder Stickstoff die unkomplizierte Betriebsweise bei gleichzeitig niedrigem Wartungsaufwand. Die hohe Temperaturstabilität sowie geringe Abkühlzeiten und die erreichbaren tiefen Temperaturen sind weitere Vorteile dieser Kühlmethode. Mechanische Vibrationen und die damit einhergehende Geräuschentwicklung sind nicht zu erwarten. Da an der Hochschule Landshut eine entsprechende Flüssig-Stickstoff-Infrastruktur fehlt und das Management von flüssigem Stickstoff mehr oder minder technisch und wirtschaftlich aufwendiger erscheint, fällt die Entscheidung an dieser Stelle auf die Nutzung einer Gasexpansionsmaschine (Hreczuch 2014). Die nachfolgende Konstruktion erfolgt anhand der gewählten Methode. Der in Kapitel 2.2.3.2 durchgeführte Vergleich zweier Kühlmethoden spricht zwar für die Wahl der Siedekühlung, aber die aufgeführten Vorteile lassen eine Umsetzung mittels Kaltkopf betriebssicherer³¹ und technisch robuster erscheinen. Des Weiteren wird das potenzielle

²⁹ Unter regenerativen Verfahren werden Gasexpansionsmaschinen mit zirkulierendem Gasfluss und regenerativem Wärmeübertrager verstanden. Dazu zählen beispielsweise Stirling-Kältemaschinen, Gifford-Mc-Mahon- oder Pulsrohrkühler.

³⁰ Rekuperative Verfahren arbeiten nicht mit einem zirkulierenden, sondern einem offenen Gasfluss. Beispiele dafür sind die Joule-Thomson-Kältemaschine (Lindeverfahren) oder die Bryton-Kältemaschine mit Expansionsturbine anstelle eines Expansionsventils.

³¹ Nach Rücksprache mit dem Sicherheitsbeauftragten und den Sicherheitsingenieuren der Hochschule Landshut bringt sowohl eine Kühlung mit flüssigem Methan als auch mit flüssigem Stickstoff unter hohem Druck ein beachtliches Gefährdungspotenzial mit sich und sind daher, wenn möglich, zu vermeiden.

Anwendungsgebiet des Versuchsreaktors erhöht. Eine einfache Inbetriebnahme nach langen Stillstandszeiten ist unproblematisch.

Die in vorangegangenen Arbeiten (Seime 1997; Nachtmann 2012) bestimmte minimale Verflüssigungsarbeit w_{min} nach Claude beträgt für einen Kubikmeter Biogas (58 Vol.-% CH₄ und 42 Vol.-% CO₂) in etwa 230 Wh. Ist der in Kapitel 2.1.9 geforderte Volumenstrom von einem Liter pro Minute umzusetzen, ergibt dies eine Gesamtkälteleistung von 13,8 W. Da die Kältebereitstellung nicht reversibel, d. h. nicht verlustfrei geschehen kann, wird die reale Kälteleistung höher liegen. Neben Stirling-Kältemaschinen können der ähnlich arbeitende Gifford-Mc-Mahon-Kühler oder ein Pulsrohrkühler eingesetzt werden. Der abschließende Vergleich der technischen und wirtschaftlichen Wertigkeit der Kühlmethoden (Hreczuch 2014), führt zur Wahl des Kaltkopfes SC-110 der Firma Sumitomo. Dieser besitzt eine thermische Leistung von 200 W auf einem Niveau von ca. 77 K (SHI Cryogenics Group 2012). Neben dem Kaltkopf wird ein wassergekühlter F-70 Heliumkompressor (elektrische Leistung 6,9 kW) erforderlich. Dessen Wärmeabfuhr hat durch einen Luft-Wasser-Rückkühler (elektrische Leistung 4,9 kW) zu erfolgen.

Durch sauerstofffreie Kupferlitzen (Klöppellitzen) ist eine Wärmebrücke zwischen Wärmeübertrager und Kaltkopf zu schaffen, um die mittels Wärmeleitung berechneten Wärmemengen übertragen zu können. Unter Einbeziehung von Leiterquerschnitt und Länge der Kupferlitzen sowie dem abzuführenden Wärmestrom ergeben sich Litzenanzahl und -größe. Diese sind für jeden der drei Wärmeübertrager berechnet. Deren Bestimmung wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten durchgeführt und ist in Abbildung 3.2, dem aktualisierten Verfahrensfließbild, schematisch abgebildet (Aigner 2014; Nachtmann et al. 2014; Fischer 2015; Schwinghammer 2015). Für eine konstante Wärmeverteilung sind die Kupferlitzen nicht direkt an die Edelstahl-Wärmeübertrager anzuschließen. Die Montage an speziell gefertigte Kupfermanschetten ist für die simulierte Flüssigkeitskühlung sinnvoll, denn sowohl bezüglich der Wärmeleitfähigkeit (Tabelle 2.4) als auch der Wärmekapazität ist Kupfer Edelstahl vorzuziehen. Eine gleichmäßige Abkühlung entlang der gesamten Wärmeübertragerlänge wird dadurch erreicht. Da der Verflüssiger aus Kupfer gefertigt ist, kann bei diesem auf Kupfermanschetten verzichtet werden.

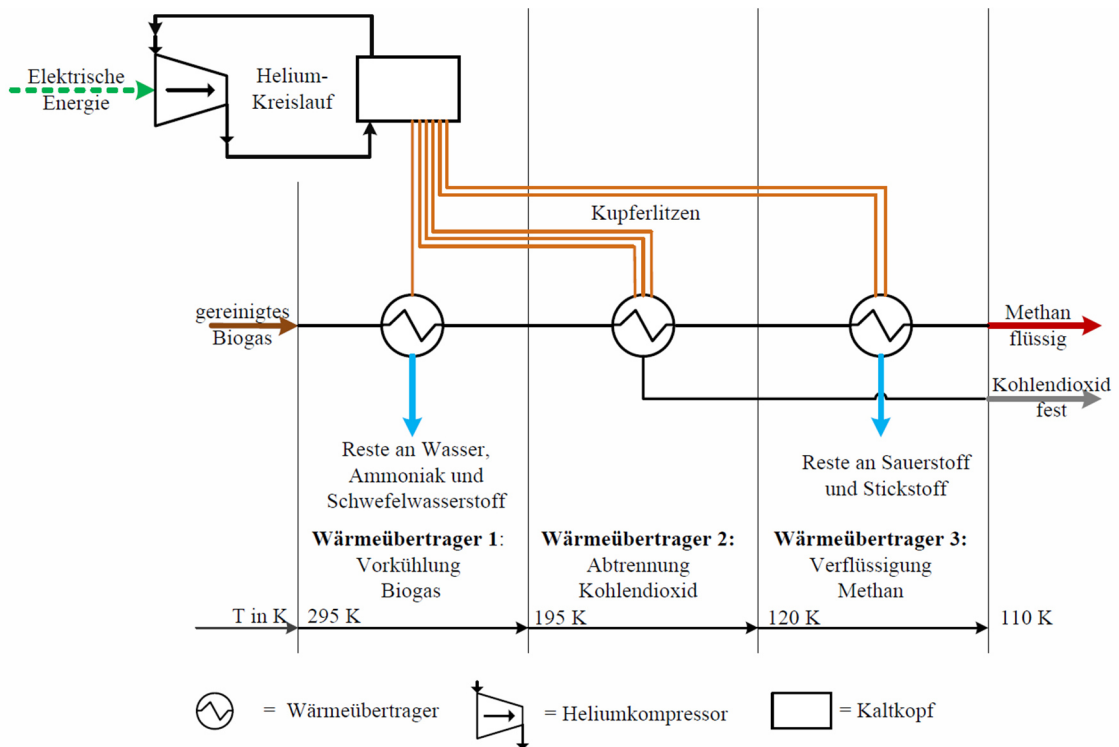


Abbildung 3.2: Grundfließbild für die Kältebereitstellung der Wärmeübertrager mittels Kaltkopf Kühlung und Kupferlitzen. Die Anzahl und der Durchmesser der Kupferlitzen bestimmen den abzuführenden Wärmestrom. Prozessparameter unverändert zu Abbildung 2.3 und 3.1. Alle drei Wärmeübertrager können individuell bezüglich Temperatur und Leistung angesteuert werden.

3.2 Wärmeübertrager

Vorkühler: Der aus 1.4404 Edelstahl gefertigte Vorkühler ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die mit einem T-Stück versehene Schweißbaugruppe ermöglicht die Abtrennung von ausgefallenen Störstoffen aus dem Gasstrom. Kondensierte Störstoffe können durch das geneigte Aufstellen in das vorgesehene Sackloch fließen und verbleiben dort bis zum Versuchsende. An den beiden Wärmeübertragerenden ist ein Rohrgewindestück mit NPT-Gewinde für die Aufnahme von VCR-Verschraubungen³² angebracht. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung am Wärmeübertrager sicherzustellen, wird dieser mit Kupfermanschetten ummantelt. Das Gestell, dessen Zweck im nächsten Teil der Arbeit erläutert wird, ist aus PTFE gefertigt (Aigner 2014; Brams 2016). Die Zusammenbauzeichnung sowie eine Stückliste des Vorkühlers befinden sich in Anhang 3.

³² Während außerhalb des experimentellen Versuchsaufbaues Rohrverbindungen mit dauerhaft technisch dichten Swagelok Klemmringverschraubung $\frac{1}{4}$ “ ausgeführt sind, werden bei Anschlüssen an den Wärmeübertragern VCR-Verschraubungen verwendet. Diese weisen niedrigere Leckraten auf und sind darüber hinaus besonders für tiefe Temperaturen und einen hohen Prozessdruck geeignet (Swagelok 2013).

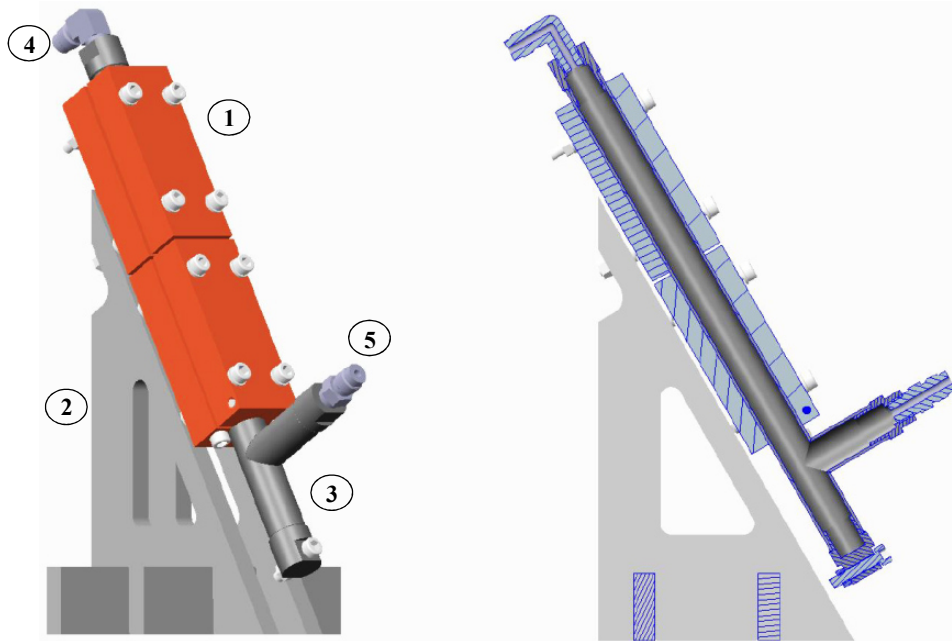


Abbildung 3.3: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Vorkühlers. Angebrachte Kupfermanschetten (1) sowie die Aufständerung (2) auf ein PTFE-Gestell sind deutlich zu erkennen. Das Sackloch (3) ist für das Auffangen möglicher flüssiger Verunreinigungen vorgesehen. VCR-Verbindungen an Zu- (4) und Ableitung (5). Verändert nach (Aigner 2014; Brams 2016)

Ausfrierer: Um höchstmögliche Flexibilität bezüglich Einsatzfähigkeit und Austauschbarkeit der Anbaukomponenten des Ausfrierwärmeübertragers zu erreichen, ist dieser soweit wie möglich mit Normteilen zu fertigen. Die Verwendung von CF-Verbindungen und CF-Schweißflanschen für den ebenfalls aus 1.4404 gefertigten Wärmeübertrager ist zielführend. Im Gegensatz zu KF-Flanschbauteilen dichten diese nicht durch einen Kunststoffdichtring, sondern vielmehr durch eine Kupferscheibe das System vollständig ab. Zur Temperaturmessung am Ein- und Austritt des Gases sind Flanschverbindungen für die entsprechenden Sensoren angebracht. Hinsichtlich der Einfachheit werden Schauglaseinheit sowie Zu- und Ablauf mit der gleichen Flanschbaugröße (DN 40) ausgestattet, wobei Zu- und Ablauf mit CF-VCR-Adapter für den Anschluss der Schlauchleitungen erweitert sind. Zur Fixierung der Rohreinheit ist ein DN 100 CF-Flansch an der Unterseite und ein DN 63 CF-Flansch an der Oberseite gewählt (Licht 2016).

Der Ausfrierwärmeübertrager ist im Gegensatz zu Vorkühler und Verflüssiger extern gefertigt. Er muss einem Überdruck von bis zu 0,5 MPa standhalten. Die Druckbehälterrichtlinie 97/23/EG schreibt nach Artikel 3 Absatz 3 für hochentzündliche, explosionsgefährliche Gase bei einem Wärmeübertragerdurchmesser von mehr als 25 mm die Einordnung in Gruppe 1 vor. Somit sind unter anderem nachfolgende Punkte besonders zu beachten (Licht 2016):

- Schweißnähte durch ausgebildetes Fachpersonal ausführen
- Zerstörungsfreie Prüfung aller Schweißnähte
- Wiederherstellung der Werkstoffeigenschaften nach thermischer Behandlung
- Dokumentation des Herstellverfahrens
- Abnahme und Prüfung inkl. Sichtprüfung und Druckprüfung, CE-Kennzeichnung
- Typenschild mit Name des Herstellers, Herstellungsjahr, Seriennummer
- Betriebsanleitung vom Hersteller ist beizufügen

Zum Abkühlen ist der Ausfrierer wie auch schon der Vorkühler mit Kupfermanschetten zu ummanteln. Diese sorgen in Verbindung mit den Kupferlitzen für eine nahezu gleichmäßige

Temperaturverteilung entlang der Wärmeübertragerlänge. Die geforderte Prozessabbildung einer Kühlung mittels flüssigem Methan bzw. flüssigem Stickstoff bei hohem Druck scheint dadurch erfüllt. Abbildung 3.4 zeigt das 3D-Modell und die Schnittdarstellung des Ausfrierwärmeübertragers. Im Gegensatz zu der Berechnung von Kapitel 2.2.3.2, beträgt die nutzbare Wärmeübertragerlänge nur 500 mm und nicht, wie gefordert, mindestens 1,24 Meter. Bedingt durch die limitierte Deckenhöhe des Versuchslabors ist es nicht möglich, längere Wärmeübertrager in die Laboranlage zu integrieren. Dies muss bei der Wahl der zu analysierenden Volumenströme in Kapitel 4 berücksichtigt werden. Anhang 3 enthält die Zusammenbauzeichnung und eine Stückliste des Ausfrierwärmeübertragers.

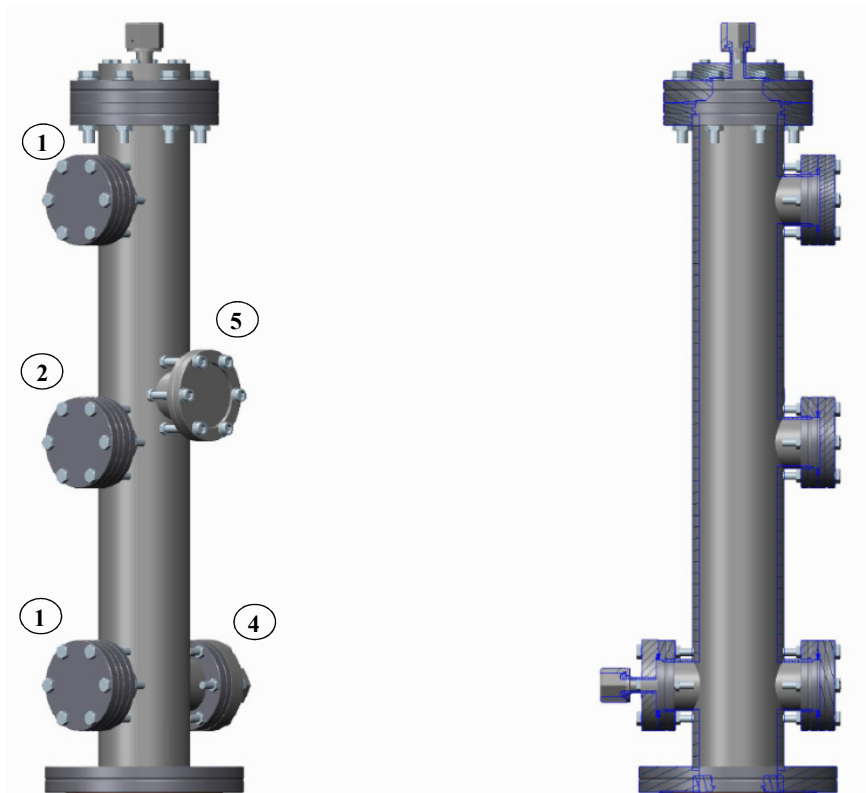


Abbildung 3.4: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Ausfrierers. Anschlüsse für Temperatursensoren (1) und Beleuchtung (2) vollständig mittels CF-Flanschverbindungen ausgeführt. Zu- (3) und Ableitung (4) mit VCR-Verbinder erweitert. Schauglaseinheit (5) in der Rohrmitte platziert. Verändert nach (Licht 2016)

Verflüssiger: Gleichermaßen wie Vorkühler und Ausfrierer ist auch der Verflüssiger nach den Berechnungen aus Kapitel 2.2.3 zu konstruieren. Da erwartet wird, dass keine Störstoffe im Verflüssiger auftreten, kann dieser aus Kupfer gefertigt und auf Kupfermanschetten verzichtet werden. Um die Schlauchleitungen auch hier direkt am Wärmeübertrager anzubringen, ist dieser durch Edelstahlkomponenten zu erweitern, da Gewinde in Kupfer aufgrund der geringen Festigkeit zu vermeiden sind (Fischer 2015). Das einströmende Gas wird im Verflüssiger der Phasenumwandlung unterzogen und im darunter liegenden tiefgekühlten Speicherbehälter zwischengespeichert. Das aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende Restgas ist gegebenenfalls über den zweiten Anschluss des Verflüssigerblockes abzuleiten. Zur Entnahme des flüssigen Methans wurde eine Ausschleuse- und Transporteinheit gefertigt (Schnell 2016). Abbildung 3.5 enthält das 3D-Modell und die Schnittdarstellung der Verflüssigungseinheit. Für die detaillierte Darstellung ist wiederum auf Anhang 3 und die darin befindliche Stückliste und Zusammenbauzeichnung verwiesen.

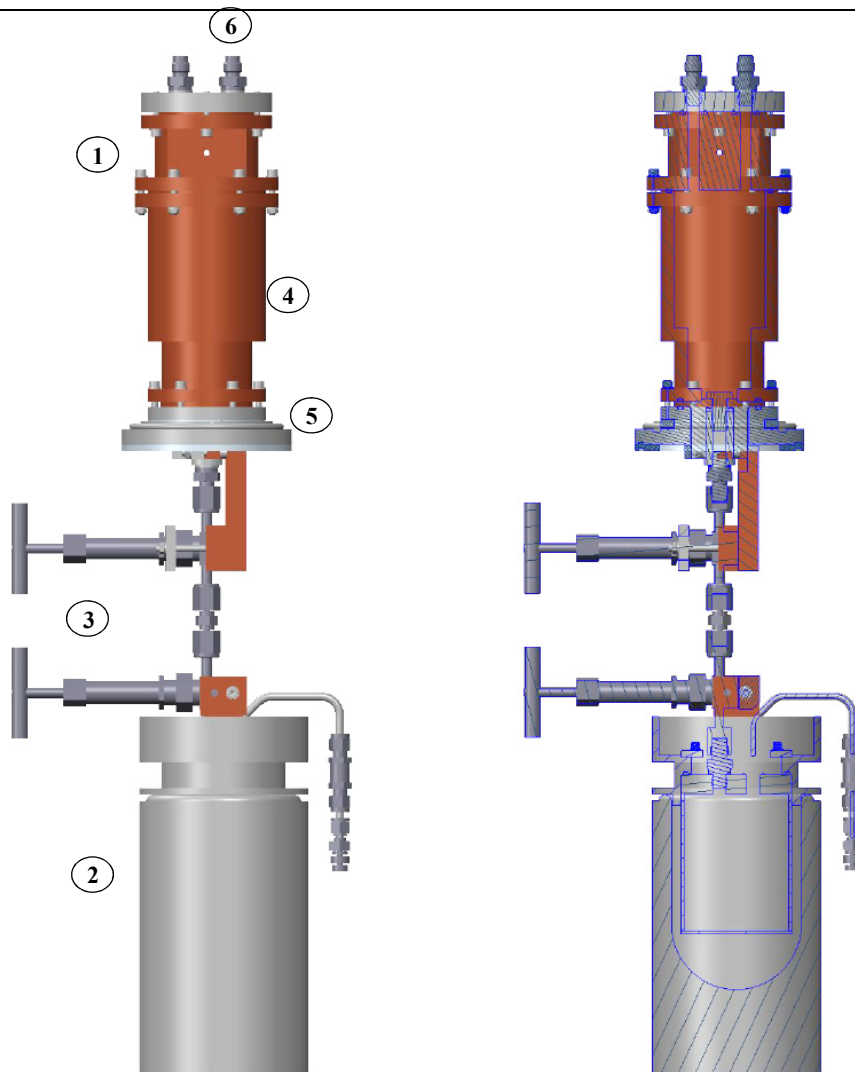


Abbildung 3.5: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Verflüssigers (1) sowie der Transporteinheit (2) für flüssiges Methan. Außerdem zu sehen sind Ausschleuse- (3) und Speichereinheit (4), Isolationsring (5) und VCR-Schlauchverbinder für Zu- und Ableitungen (6). Verändert nach (Fischer 2015)

3.3 Reduzierung von Wärmeverlusten, Isolationssystem

Die Möglichkeiten der Wärmeübertragung sind in drei Kategorien eingeordnet: Konvektion, Wärmestrahlung und Wärmeleitung. Da in einem System Bereiche unterschiedlicher Temperaturen versuchen, die bestehende Temperaturdifferenz auszugleichen, kommt es zum Austausch von Energie bzw. zur Übertragung von Wärme. Die Summe aller Energieströme fließt immer vom wärmeren zum kälteren Punkt³³. Um zu verhindern, dass die drei Wärmeübertrager im abgekühlten Zustand zu viel Wärme von ihrer Umgebung aufnehmen, ist die ungewollte Wärmeübertragung zu reduzieren. Damit gelingt es, die aufgenommene Leistung des Kaltkopfes niedrig zu halten, die Effizienz der Laboranlage zu steigern. „Aufgrund der großen Temperaturdifferenzen zwischen Umgebung und Wärmeübertrager/Kaltkopf, bildet die thermische Isolation die Basis für einen optimalen Prozess“ (Brams 2016).

³³ Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik: Wärme kann nicht von selbst von einem Körper niedriger Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur übergehen.

Konvektion: Das unterschiedliche Abkühlen der Versuchskomponenten (der Kaltkopf kühlt schneller und tiefer ab als andere Komponenten) führt zu einem thermodynamischen Ungleichgewicht in der Laboranlage. Dieser Temperaturgradient führt zur Ausbildung freier Konvektion, Luft wird im Inneren der Laboranlage umgewälzt. Da Wärmeübertragung durch Konvektion an ein Medium gebunden ist, können Wärmeübertragungsverluste durch Konvektion mittels Isolationsvakuum auf einen vernachlässigbaren Wert reduziert werden (Jaufmann 2015). In Abbildung 3.6 ist die Reihenschaltung einer als Vorpumpe eingesetzten Drehschieber- und einer für das Erzeugen eines Hochvakuums bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erforderliche Turbomolekularpumpe ersichtlich. Wenn die Vorpumpe einen Unterdruck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar erreicht, schaltet die Hochvakuumpumpe zu. Ein Isolationsvakuum von $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-7}$ mbar während der Versuchsdurchführung lässt sich damit aufrechterhalten. „Das auf dem Konzept des „Dewar-Gefäß“ beruhende Prinzip, einen kryogenen Behälter mit Isolationsvakuum zu umgeben, kann den Wärmeeinfall gegenüber atmosphärischer Luft um den Faktor von ca. 100 reduzieren. Um die volle Wirksamkeit zu gewährleisten, ist allerdings ein sehr geringer Druck von weniger als 10^{-4} mbar nötig“ (Neumann 2014; Brams 2016).

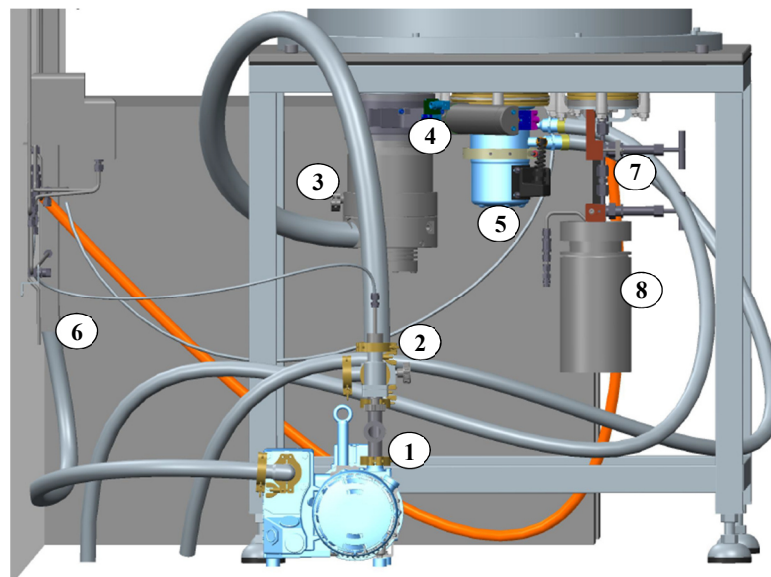


Abbildung 3.6: Drehschieberpumpe mit Ölfilter und Abgasschlauch (1). Im Hintergrund Kreuzstück (2) mit Wellschlauch zur Turbomolekularpumpe (3). Turbomolekularpumpe mit Druckluft-Sicherheits-Ventil (4) an Grundplatte angeflanscht. Daneben ist der Kaltkopf (5) mit Heliumdruckleitungen aus Edelstahl, die Abblaseleitung (6) sowie die Ausschleuse- (7) und Transporteinheit (8) zu erkennen.

Die Notwendigkeit einer guten Vakuumisolierung zur Unterdrückung von Konvektionsverlusten wird aus der in Abbildung 3.7 dargestellten Versuchsreihe ersichtlich. Während bei einer guten Hochvakuumisolierung die Vergleichstemperatur innerhalb von 165 Minuten 110 K erreicht, dauert dies bei einem Feinvakuum 30 Minuten länger. Die geforderte Prozesstemperatur kann mit einem Grobvakuum infolge zu hoher Wärmeverluste durch Konvektion nicht erreicht werden. Nach dem Erreichen der Bezugstemperatur wird der Kaltkopf abgeschaltet. Es erfolgt ein Anstieg der Temperatur durch fortschreitende Erwärmung des Versuchsaufbaues. Bezüglich der Wärmeverluste ist das gleiche Verhalten wie auch bei der Abkühlung festzustellen. Während die Temperatur im Grobvakuum rapide ansteigt, schreitet die Erwärmung des experimentellen Aufbaues bei Verwendung von Fein- oder Hochvakuum nur langsam voran.

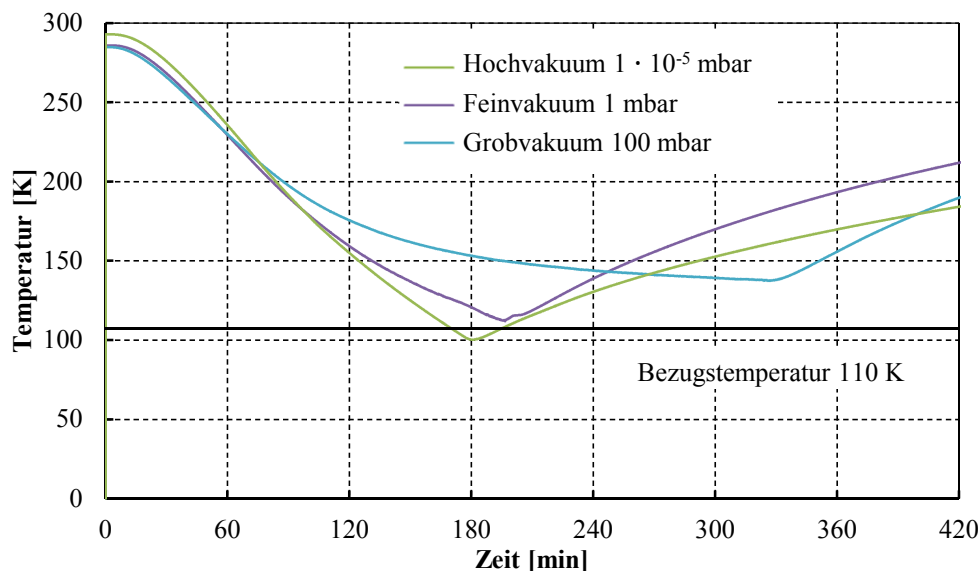


Abbildung 3.7: Temperaturverlauf eines bestimmten Messpunktes bei unterschiedlichen Isolationsvakua. Besonders gut ersichtlich ist die Auswirkung von Konvektion ab einer Prozesstemperatur niedriger 200 K. Abschaltung der Kaltkopfheit nach dem Erreichen der Bezugstemperatur von 110 K. Verändert nach (Brams 2016)

Die Füllung des Reaktors mit Dämmmaterial wie Glaskugeln oder einer Schüttung aus Perliten ist aufgrund der nahezu gleichen Dämmeigenschaften ebenfalls denkbar. Um die schnelle Zugänglichkeit zum Versuchsaufbau beizubehalten, ist auf diese Art der Isolierung zu verzichten. Die Perlitschüttung oder die Glaskugeln müssten vor jedem Öffnungsvorgang aufwändig abgesaugt, anderweitiges Dämmmaterial umständlich abgewickelt oder abgenommen werden.

Strahlung: Bei der Wärmeübertragung durch Strahlung ist der Wärmetransport nicht wie bei Wärmeleitung oder Konvektion an ein Transportmedium gebunden. Sie kommt also auch im Hochvakuum trotz Abwesenheit wärmeleitender Materie vor. Verantwortlich dafür, dass jeder Körper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes Strahlen aussendet, sind interatomare Vorgänge, welche durch Umwandlung innerer Energie entstehen (Jaufmann 2015). Der Wärmestrom, der von einem Körper abgestrahlt wird, ist nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mittels Gleichung 3.1 zu bestimmen.

$$\dot{Q} = \varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_w^4 - T_K^4) \quad (3.1)$$

Aus Gleichung 3.1 wird ersichtlich, warum es wichtig ist, Strahlungswärme im kryogenen Bereich zu vermeiden. Der abgestrahlte Wärmestrom ist proportional zur Temperatur hoch vier. Nach Gleichung 3.1 muss der Emissionsgrad bzw. das Emissionsverhältnis so gering wie möglich ausfallen. Während schwarze Strahler üblicherweise die gesamte einfallende Strahlung absorbieren ($\varepsilon = 1$), reflektieren spiegelnde Strahler nahezu die gesamte auftreffende Strahlung.

Durch ein Strahlungsschild zusätzlich zum Hochvakuum (zur Reduzierung von Konvektionsverlusten) lassen sich auch die Verluste durch Strahlung in erheblichem Maße reduzieren. Unter Superisolation versteht sich in der Tieftemperaturtechnik eine im Vakuum befindliche Mehrschichtisolation (Vakuumvielschichtisolation oder engl. Multi layer insulation; MLI). Der Strahlungsschild besteht aus hochreflektierenden Metallfolien und schlecht wärmeleitenden Distanzelementen zur Vermeidung von Wärmeleitung zwischen den einzelnen Schichten. „Die Nutzung von Strahlungsschilden ist nur in Verbindung mit einem Vakuum sinnvoll, da Wärmeverluste

durch Konvektion größer sind als die durch ein Thermoschild reduzierten Strahlungsverluste.“ (Brams 2016). Die technische und wirtschaftliche Wertigkeit verschiedener Isolationsmöglichkeiten verglichen in einem Stärkediagramm nach VDI-Richtlinie 2225 führt zu folgendem Ergebnis: „...auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse ist sich für eine Vakuumisolation... kombiniert mit Strahlungsschilden zu entscheiden.“ (Jaufmann 2015). Für den gewünschten Anwendungsfall ist diese Isolation anderen wie z. B. Flüssigkeitsschilden, evakuierten oder nicht evakuierten Perlit-/ bzw. Faserisolationen oder Schaumisolationen vorzuziehen.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Anbauteile wie Gasleitungen, Kupferlitzen, Wärmeübertrager inkl. Flansche usw. lassen sich die gesamten zu erwartenden Strahlungsverluste^{34,35} bestimmen und in Tabelle 3.1 übersichtlich darstellen (Aigner 2014; Nachtmann et al. 2014; Jaufmann 2015; Fischer 2015). Die Gesamtverluste durch Strahlung betragen in etwa 28 W. Diese Verluste können mittels Strahlungsschild reduziert werden. Durch den Einsatz von drei Strahlungsschilden (drei Lagen) lassen sich rechnerisch ca. 89 % der Strahlungsverluste vermeiden. Da die durchgeführten Berechnungen der Strahlungsverluste nur für parallele gleichflächige Ebenen gelten, ist zur Sicherheit noch eine weitere Lage Strahlungsschild an die Versuchsanlage anzubringen. Es ist zu erwarten, dass durch stetige Erweiterungen und Umbaumaßnahmen die Anzahl der Komponenten (Kupferlitzen, Rohrleitungen usw.) während der Versuche schwankt. Im gleichen Maße wird die tatsächliche Verlustleistung während der Versuche im Vergleich zu den hier berechneten Werten teilweise höher oder niedriger liegen.

³⁴ Auf die Berücksichtigung wechselseitiger Reflexionen zur Bestimmung der gesamten Wärmeverluste durch Strahlung wird verzichtet. Da jeder Körper mit einer Temperatur über 0 K Wärme abstrahlt, bestrahlt nicht nur der warme Körper den kalten Körper, vielmehr wird auch der warme Körper durch den kalten Körper bestrahlt. Es kommt zu wechselseitigen Reflexionen. Bedenkt man, dass jeder beliebige Punkt der Laboranlage jeden direkt erreichbaren Punkt bestrahlt, lässt sich nur über vereinfachte mathematische Modelle eine Bestimmung dieser Verluste realisieren. Als Beispiel dient die wechselseitige Reflexion des Kaltkopfes auf die Grundplatte sowie die Einhausung der Laboranlage. Dabei ist ein berechneter resultierender Wärmeverlust von ca. 0,24 W hinzunehmen. Im Vergleich zur Gesamtverlustleistung des Kaltkopfes durch Strahlung von 6,15 W sind dies nur 4 %. Die Details zur Berechnung sind der Arbeit von Jaufmann zu entnehmen (Jaufmann 2015).

³⁵ Die Restgaswärmeleitung wird ab einem Hochvakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vernachlässigbar klein (Timmerhaus 1975; Jaufmann 2015) und ist deshalb im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr berücksichtigt.

Tabelle 3.1: Berechnete und erwartete thermische Verluste der gesamten Laboranlage aufgeteilt in einzelne Systemkomponenten

Bauteile	Verluste [W] durch			Quelle
	Wärmeleitung	Wärmestrahlung	Konvektion ^{a)}	
Kaltkopf mit		6,15		(Jaufmann 2015)
Montageplatte		0,64		(Jaufmann 2015)
Vorkühler	1,21	0,87		(Aigner 2014)
Ausfrierer	5,36	3,14		(Nachtmann et al. 2014)
CO ₂ -Ausstrag	13,80	0,47		(Jaufmann 2015)
Anbauflansche		1,01		(Jaufmann 2015)
Rohrleitungen		11,12		(Jaufmann 2015)
Kupferlitzen		2,44		(Jaufmann 2015)
Verflüssiger	2,25	1,63	18,29	(Fischer 2015)
vernachlässigt ^{b)}		0,37		(Jaufmann 2015)
Gesamtverluste	22,62	27,84	18,29	

^{a)} Konvektion außen liegender Teile (Ausschleuseeinheit); ^{b)} Wechselseitige Reflexion und Restgaswärmeleitung

Die Durchführung einer Gegenüberstellung, ähnlich wie in Abbildung 3.7 bereits dargestellt, führt zu Abbildung 3.8. Im Vergleich zu dem Versuch ohne Strahlungsschild reduzieren sowohl Schildkonzept 1 (Aluminiumfolie) als auch Schildkonzept 2 (Kondensatorfolie) in Kombination mit Hochvakuum die Abkühlzeit der Anlage um ca. 15...30 Minuten. Der Beweis eines effizient arbeitenden Strahlungsschildes ist mit der Auswertung dieser Versuche erbracht. Deshalb ist die Verwendung von Hochvakuum in Verbindung mit Superisolation zur Isolation zweckmäßig und zu empfehlen. Die Bestimmung der tatsächlichen Verlustleistungen der in Abbildung 3.7 und 3.8 durchgeführten Versuche stimmen mit den theoretischen Berechnungen von Tabelle 3.1 überein (Brams 2016).

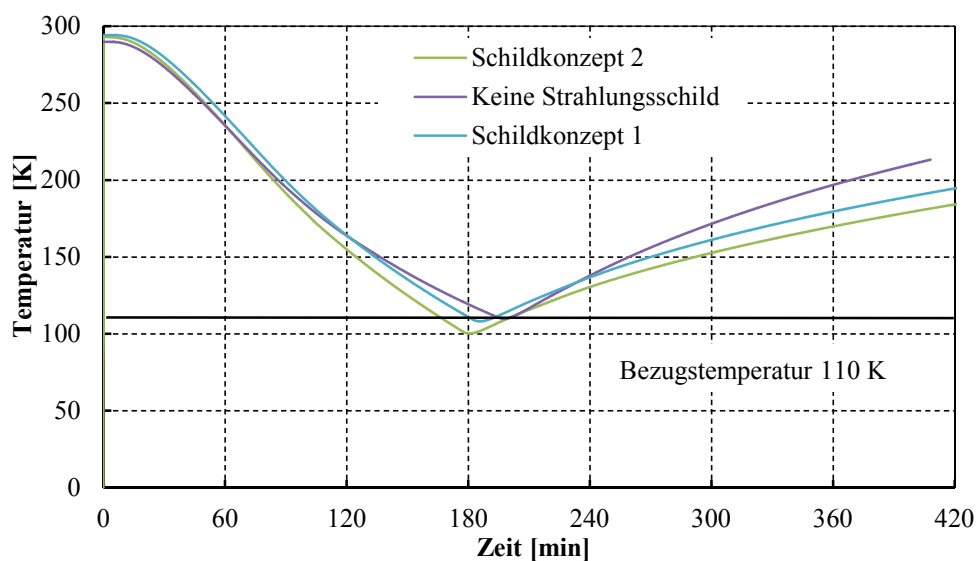


Abbildung 3.8: Temperaturverlauf eines bestimmten Messpunktes bei unterschiedlichen Strahlungsschilden. Besonders gut ersichtlich ist die Auswirkung von Strahlungsverlusten ab einer Temperatur von ca. 180 K. Abschaltung der Kaltkopfeinheit nach dem Erreichen der Bezugstemperatur von 110 K. Verändert nach (Brams 2016)

Wärmeleitung: Molekulare und atomare Wechselwirkungen, Gitterschwingungen und freie Elektronen sind für den Transport von Energie verantwortlich. Dafür benötigt die Wärmeleitung im Gegensatz zur Wärmestrahlung ein Medium, wie es z. B. ein Festkörper darstellt. Vereinfacht ist die Verlustleistung durch Wärmeleitung nach Gleichung 2.31 für den quasi-eindimensionalen Fall zu bestimmen. Die Temperaturen T_W und T_K gelten als feste Größen, sodass Wärmeleitungsverluste nur durch Änderungen der Wärmeleitfähigkeit, der Fläche oder der Dicke des Körpers zu reduzieren sind. Kaganer nennt dafür folgendes Beispiel aus der Praxis: „...Bei der Konstruktion ist darauf zu achten, dass ... Aufhängungen aus einem Material möglichst geringer Wärmeleitfähigkeit gebaut sind. Außerdem ist die Querschnittsfläche auf ein Minimum zu reduzieren und die Länge auf ein Maximum zu erhöhen. Die Strahlung darf dabei allerdings nicht vernachlässigt werden“ (Kaganer 1969).

Die in Tabelle 3.1 dargestellte Verlustleistung von 41 W lässt sich kaum weiter durch bereits genannte Isolationsmöglichkeiten reduzieren. Für den Vorkühler Abbildung 3.3 kommt PTFE (Teflon) mit niedriger Wärmeleitfähigkeit zum Einsatz. Der Ausfrierer Abbildung 3.4 wird durch einen zusätzlichen Isolationsring (Abbildung 3.9) mit sehr geringer Querschnittsfläche und einer maximalen Länge von 90 mm erweitert. Im Vergleich zu dem zuerst angedachten PEEK-Ring reduziert sich die Verlustleistung nochmals von 13,8 W auf ca. 8,5 W. Für den Verflüssiger in Abbildung 3.5 ist ebenfalls auf Teflon als Distanzstück zur Reduzierung von Wärmeleitungsverlusten zurückzugreifen.

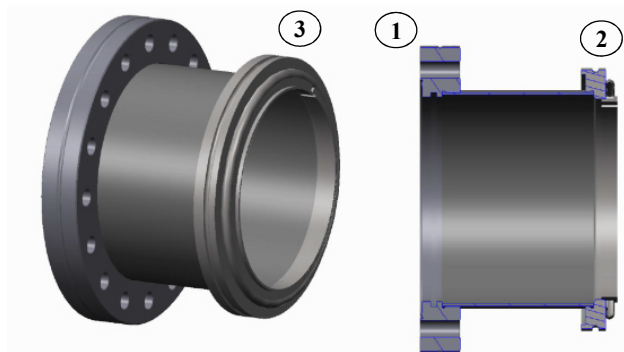


Abbildung 3.9: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Distanzstücks mit DN 100 CF-Flansch (1), ISO-K DN 100 Flansch (2) und aufgesetztem ISO-K-Dichtring (3). Verändert nach (Brams 2016; Licht 2016)

3.4 Integration der Komponenten

Um die einzelnen Bauteile wie Kaltkopf, Wärmeübertrager und Vakuumpumpen zu einem einheitlichen System zusammenzufügen, ist es notwendig eine vakuumdichte Grundplatte inklusive Abdeckung (im nachfolgenden Vakuumglocke genannt) zu fertigen. Für die Grundplatte sind Durchführungen für Energie- und Datenströme, für den Kaltkopf und die Turbomolekularpumpe sowie die Ableitung von flüssigem Methan und festem Kohlendioxid vorzusehen. Zur Abdichtung wird ein O-Ring-System bestehend aus drei Dichtnuten gewählt. Die mittlere Dichtnut ist durch die Drehschieberpumpe zu evakuieren (vgl. Abbildung 3.6), die Leckrate des inneren O-Rings minimiert sich somit um den Faktor 10^6 (Wagner 2015). In der äußeren Dichtnut ist ein zweiter O-Ring verbaut. Die Vakuumglocke wird mit Flanschanschlüssen für Kameraeinheit, Überdrucksicherung, Entlüftung und Druckmessung ausgestattet. Um die Wärmeverluste durch Strahlung zu reduzieren, sind die Komponenten dreifach manuell und anschließend elektrochemisch poliert. Die Oberfläche ist

dadurch nahezu spiegelnd. Die geringe Oberflächenrauheit führt zu einer schnelleren Evakuierungsrate, da Atome bzw. Moleküle nicht mehr ohne Weiteres an der elektrochemisch behandelten Oberfläche haften können. Wie auch bei den anderen Anlagenkomponenten ist bei der Materialauswahl auf einen niedrigen Kohlenstoffgehalt bei der Werkstoffzusammensetzung geachtet. Für die beschriebene Hochvakuumanwendung ist die Entscheidung für Edelstahl 1.4404 auch hier zu treffen. Weiterhin befinden sich in Anhang 3 die Stücklisten und Zusammenbauzeichnungen der Vakuummantel und der Grundplatte (vgl. Abbildung 3.10).

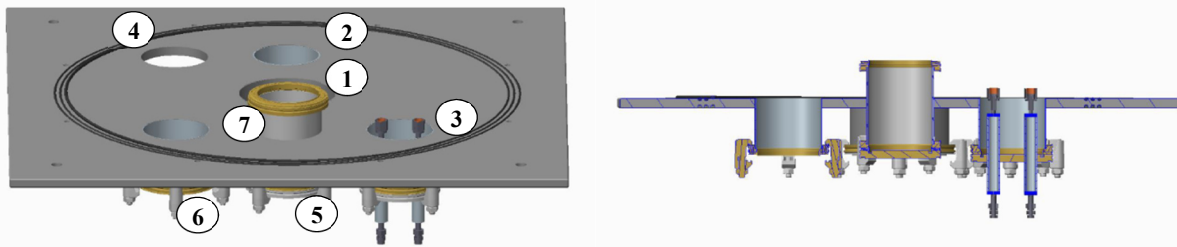
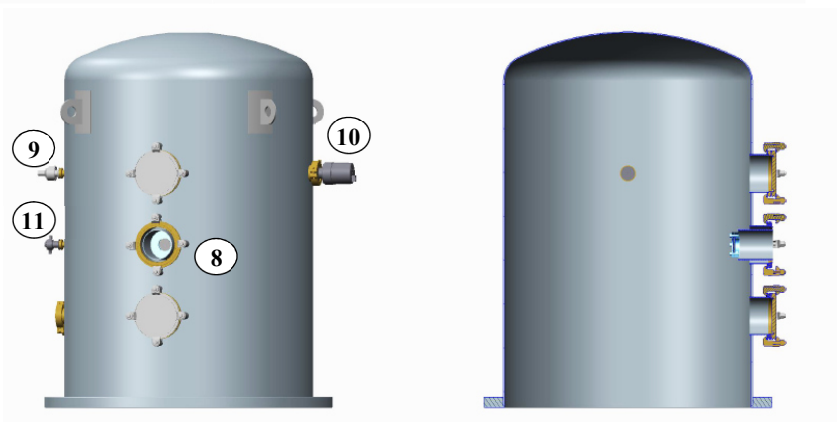


Abbildung 3.10 oben: Grundplatte mit Durchführungen für Kaltkopf (1), Vakuumpumpe (2), Gaszu- und Gasabfluss (3), Messtechnik (4), Methan- (5) und Kohlendioxidaustrag (6) sowie Aufständering für den Ausfrierwärmeübertrager (7). **Rechts:** Vakuummantel mit Blindflanschen für Kameraeinheit (8), Überdrucksicherung (9), Drucksensor (10) und Belüftungsventil (11). Verändert nach (Wagner 2015)



Durch den Einsatz genormter Teile und höchster Präzision während der Fertigung ist die Anlage nicht nur für die geplanten Versuche, sondern weit darüber hinaus für verschiedenste Anwendungen geeignet. Der Hochvakuumreaktor ist für Versuche bis zu einem Bereich von $p_{\min} = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar und $T_{\min} = 30$ K ausgelegt und durch Verwendung von ISO-K- und ISO-CF-Flanschen auch dafür nutzbar. Um die Montage der Einzelkomponenten zu erleichtern, ist die Grundplatte auf ein Gestell vormontiert. Schwingungsdämpfende Sockelelemente sorgen dafür, dass keine Schwingungen, beispielsweise durch die Drehschieberpumpe oder den Heliumkompressor, auf die Versuchsanlage übertragen werden. Für Fertigungszeichnungen, die detaillierte Auslegung und Erläuterung der Anlage sei an dieser Stelle auf weitere Arbeiten verwiesen (Nachtmann et al. 2014; Wagner 2015; Schwinghammer 2015).

3.5 Gasmanagementsystem

Im ersten Projektabschnitt sind Versuche mit synthetischem Biogas durchzuführen. Der Einsatz von Massenstromventilen erlaubt die Einstellung frei wählbarer Volumenströme bei beliebigen Mischungsverhältnissen von CH_4 und CO_2 . Nur durch eine genaue Regelung lässt sich die Zusammensetzung des Versuchsgases bestimmen und so kann später eine Aussage über die Trennqualität des Kryoprozesses getroffen werden (Rohrbach 2015). Weiterhin sind die Anfangstemperatur des Gasgemisches sowie der Prozessdruck zu erfassen. Der Einsatz einer Ventilinsel erlaubt zudem die Volumenbestimmung der Versuchsanlage, das Spülen der Anlage mit Stickstoff, das gezielte

Zumischen von Störstoffen und die Evakuierung der Gesamtanlage mittels Drehschieberpumpe. Gasspeichereinheiten sind sowohl für das im zweiten Versuchsablauf eingesetzte Biogas als auch für die reinen Fraktionen von CO_2 und CH_4 notwendig. Der Einsatz einer Messgaspumpe zur Konditionierung des Biogases mit den vorhandenen Massenstromventilen ist unumgänglich, da ein Vordruck von mind. 0,07 MPa für die fehlerfreie Regelung erforderlich ist.

Insgesamt sind 18 definierte Prozesszustände mit über 33 Ventilen steuerbar. Die Ventile sind in Nadel- und Kugelventile unterteilt, deren genaue Ventilstellung in Abhängigkeit zum gewünschten Anlagenbetrieb sind in der Arbeit von Rohrbach beschrieben (Rohrbach 2015). Mögliche Prozesszustände können neben den in Anhang 4 aufgeführten unter anderem folgende sein:

- Evakuierung der gesamten Anlage
- Spülung der gesamten Anlage
- Versuchsdurchführung mit synthetischem Biogas
- Versuchsdurchführung mit Biogas
- Analyse des gewonnenen Trockeneises

Zusätzlich ist das Gasmanagementsystem für die Ansteuerung und Kalibrierung der im nächsten Kapitel beschriebenen Analysatoren und Messgeräte erweitert. Die Integration der Kalibriergase in die vorhandene Anlage erleichtert die tägliche Kalibrierung der Analysatoren. Einen Überblick über das vollständige Gasmanagementsystem geben Abbildung 3.11 und das in Anhang 5 befindliche Verfahrensfliessbild der Laboranlage.

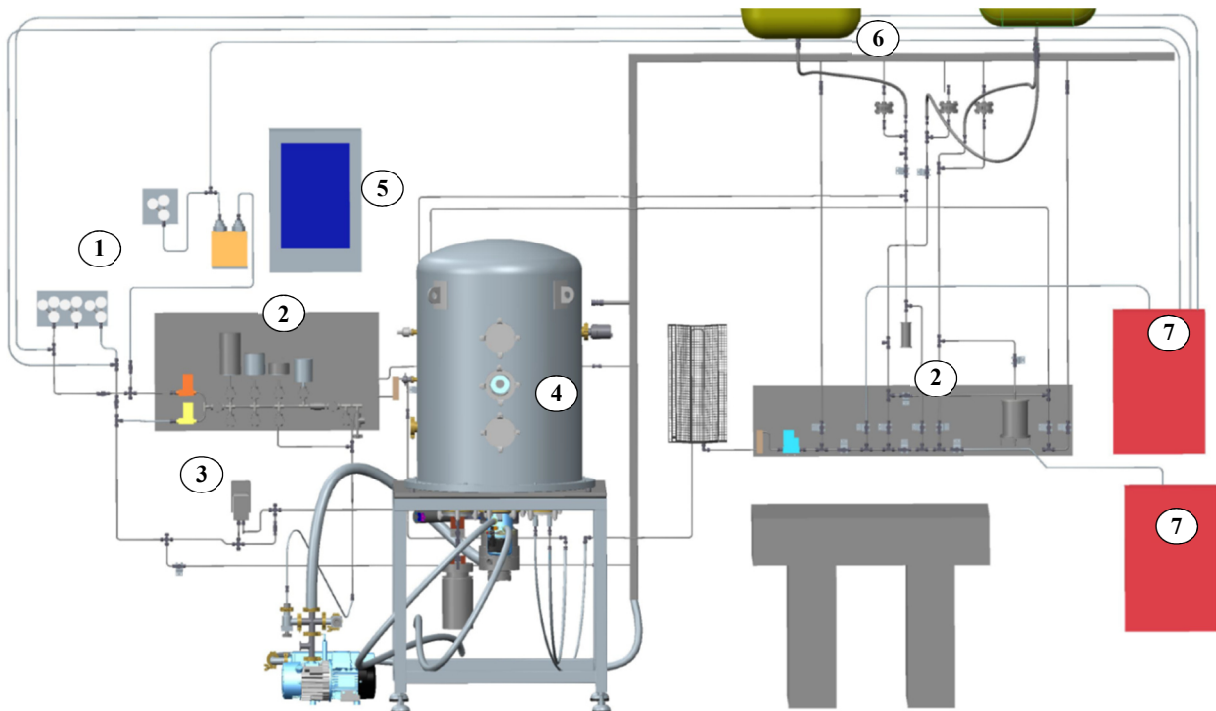


Abbildung 3.11: Übersicht über das Gasmanagementsystem der Laboranlage (ohne Elektroleitungen für die Ansteuerung von Aktoren und Sensoren). Von links nach rechts: Gasübergabestation (1), Ventilinsel (2), Messgaspumpe (3), Versuchsreaktor (4), Steuerungseinheit (5), Gasspeicherbeutel (6), Biogasmessgeräte MRU (7)

3.6 Messsystem und Anlagensteuerung

In Tabelle 3.2 sind die für die Bestimmung der Gasreinheit eingesetzten Sensoren abgebildet. Im ersten SWG 100 Biogas-Analysator wird die Gaszusammensetzung des zuvor in einer Biogasanlage erzeugten Biogases bestimmt. Mittels Bühler-Messgaspumpe P1.1 wird dieses weiter zu den beiden digitalen Massenstromventilen der Firma MKS geleitet. Ein in LabVIEW erstelltes Programm übernimmt die automatische Regelung des Volumenstromes in Abhängigkeit zur Gaszusammensetzung. Bei einem veränderten CH₄-CO₂-Verhältnis im Biogas erfolgt so eine Massenstromanpassung, die durch die stark unterschiedlichen Gasdichten von Methan und Kohlendioxid erforderlich wird.

Tabelle 3.2: Verwendete Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung

Messgerät	Einsatzgebiet	Messbereich	Genauigkeit ^{a)}	Besonderheit
SWG 100 Biogas NDIR-Sensoren (MRU Messgeräte für Rauchgase und Umweltschutz GmbH)	Gaszusammensetzung am Eingang der Laboranlage (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 Sauerstoff und Wasserstoff. Wöchentlicher Abgleich mit Gasgemisch 50 Vol.-%CH ₄ /50 Vol.-%CO ₂ .
SWG 100 Biogas NDIR-Sensoren (MRU Messgeräte für Rauchgase und Umweltschutz GmbH)	Gaszusammensetzung am Ausgang der Laboranlage (Reines Methan und reines Kohlendioxid)	CO ₂ 0...100 % CH ₄ 0...100 % CO ₂ 0...5000 ppm CH ₄ 0...5000 ppm	+/- 1,0 % +/- 1,0 % +/- 40 ppm +/- 40 ppm	Tägliche Kalibrierung mit: 100 % CH ₄ ; 100 % CO ₂ ; 100 % N ₂ ; 1000 ppm / 1000 ppm CH ₄ /CO ₂ vor Versuchsbeginn, um Genauigkeit sicherzustellen
Digitaler Mass Flow Controller (MKS Instruments Deutschland GmbH)	Einstellen des Massenstromes bzw. Volumenstromes am Eingang des Reaktors	0...500 sccm/min 0...500 sccm/min	+/- 0,7 % +/- 0,7 %	Volumenstrom wird anhand der Messwerte des SWG 100 Biogas automatisch geregelt
IR OEM CO ₂ -High & Low	Überprüfung Funktionsfähigkeit	CO ₂ 0...100 %	+/- 2,0 %	Analysieren des Gasvolumenstromes am Eingang/Ausgang des Reaktors im Wechsel
IR OEM CH ₄ -High	SWG 100 Biogas	CH ₄ 0...100 %	+/- 2,0 %	
Dynament Limited		CO ₂ 0...5 %	+/- 0,1 %	

^{a)} %: bezogen auf den maximalen Messbereich; ppm: Absolutfehler

Nach der Bestimmung des Eingangsdruckes und der Temperatur des konditionierten Biogases wird dieses in die drei Wärmeübertrager zur schrittweisen Abkühlung geleitet. Um die Reinheit des entstehenden Methans messtechnisch zu erfassen, ist die Zusammensetzung des Gases bei vorübergehend ausgeschaltetem Verflüssiger mithilfe des zweiten SWG 100 Biogas-Analysators zu untersuchen. Nach einer Versuchsdauer von 6...8 Stunden haben die Abschaltung der Massenstromventile und des Kaltkopfes sowie die Spülung des Reaktors mit reinem Stickstoff zu erfolgen. Daraufhin sublimiert das ausgefrorene Kohlendioxid zielgerichtet und kann wiederum dem zweiten MRU-Messgerät zugeführt werden, um dort das Vorhandensein von Methaneinlagerungen zu prüfen.

Neben den in Tabelle 3.2 gelisteten Messgeräten sind ein Druckmesser Baratron 626 B (MKS) und mehrere Platinwiderstände (Pt100) für die Erfassung der verschiedenen Prozesstemperaturen verbaut. Die Pt100-Temperatursensoren sind mit wärmeleitfähigem Klebstoff in Kabelschuhe eingeklebt und durch Lötstützpunkte mit den entsprechenden Messleitungen verbunden. Die bei jedem Temperatursensor angewandte Vierleiterschaltung trennt Leitungen für Strom- und

Spannungsmessung und vermeidet somit Leitungs- und Anschlussverluste (Kammermaier 2014). In Abbildung 3.12 ist ein am Ausfrierer montierter Pt100-Tempersensord zu sehen. Die eingesetzte Genauigkeitsklasse A garantiert bei einer Temperatur von 100 K ein ΔT von $\pm 0,35$ K, bei 300 K immerhin noch eine Genauigkeit von $\pm 0,75$ K. Für die Regelung der Anlage und zur Messdatenerfassung ist diese Genauigkeit ausreichend. Eine detaillierte Betrachtung der Messgenauigkeit der Pt100-Sensoren wird in Kapitel 5.2.1 erfolgen. Außerdem ist in Abbildung 3.12 die Umsetzung aus Kapitel 3.3 zur Vermeidung von Wärmeleitungsverlusten ersichtlich. Die mit Lack³⁶ beschichteten Kupferdrähte besitzen eine Querschnittsfläche von nur $0,25 \text{ mm}^2$ und eine Länge von mindestens einem Meter.

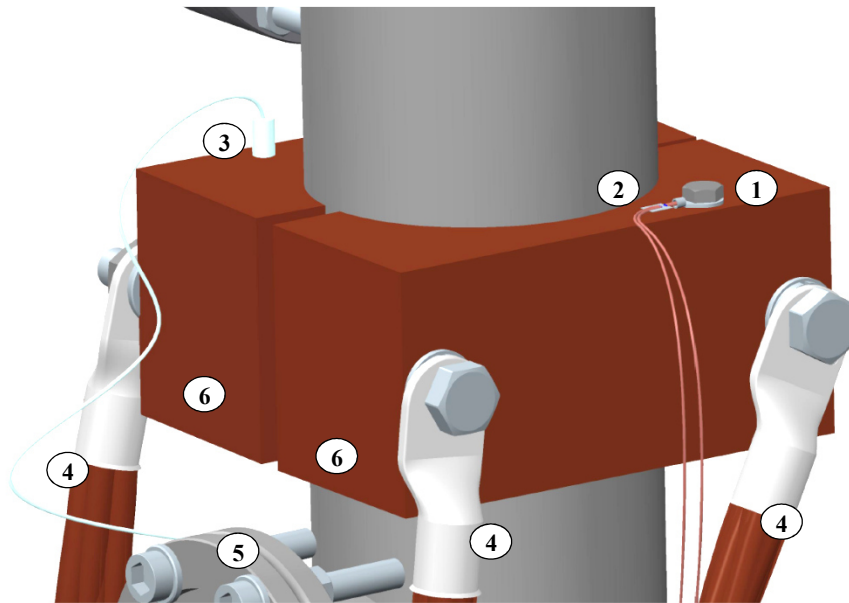


Abbildung 3.12: Detailaufnahme Ausfrierer. Pt100 mit Wärmeleitpaste und Kabelschuh am Verflüssiger montiert (1), Lötstützpunkt mit Anschluss für Vierleitermessung (2). Die Heizpatrone (3), verlötete Kupferlitzen (4), die Schauglaseinheit (5) und die Kupfermanschetten (6) sind ebenfalls zu erkennen.

Zur Messdatenerfassung (Druck, Temperatur, Volumenstrom, Gaszusammensetzung usw.) und Anlagensteuerung/-regelung ist eine Compact Rio 9074 Einheit von National Instruments verbaut. Mit weiteren Bauteilen wie Leitungsschutzschalter, Anschlussbuchsen für Sensoren und Aktoren oder Verstärkerrelais ist diese Einheit in einem Schaltschrank untergebracht. Deren Aufbau und Verschaltung (Stromlaufplan, Bauteil- und Steckeranordnung, Bauteilliste) ist im Anhang 6 dargestellt und in der Arbeit von Betz detailliert erläutert (Betz 2014).

Über die in Abbildung 3.12 dargestellten Kupferlitzen wird den Wärmeübertragern ständig Wärme in Richtung Kaltkopf entzogen. Ab Erreichen der Betriebstemperatur ist diesem Vorgang entgegenzuwirken, um ein zu tiefes Abkühlen zu verhindern. Dies gelingt mit unipolaren 60 W Heizpatronen, welche ebenfalls im Verflüssiger und den Kupfermanschetten des Vorkühlers und des Ausfrierers verbaut sind. Über eine PID-Regeleinheit ist die konstante Temperaturhaltung von $\pm 1,0$ K aller drei Wärmeübertrager geregelt³⁷. Während Vorkühler und Verflüssiger mit jeweils einer Heizpatrone für eine konstante Temperaturverteilung auskommen, sind für den Ausfrierer drei Heizpatronen notwendig. Diese sind gleichmäßig über die gesamte Länge des Wärmeübertragers verteilt. Um die

³⁶ Lackbeschichtungen haben gegenüber Kunststoffummantelungen den Vorteil, dass sie im Hochvakuum nicht ausgasen. Sie behindern somit nicht die schnelle Entstehung sowie Aufrechterhaltung eines Hochvakuums.

³⁷ Die Messgenauigkeit des Pt100 ist an dieser Stelle nicht berücksichtigt. In der späteren Versuchsauswertung wird darauf genauer eingegangen.

Heizpatronen exakt und unabhängig voneinander ansteuern zu können, wird für jede Kupfermanschette ein Pt100 Temperatursensor benötigt.

Die zweite Regelungsaufgabe bezieht sich nicht auf die Temperaturkonstanthaltung, sondern auf die Einhaltung eines gleichmäßigen Volumenstromes durch die Laboranlage. Die oben angesprochene Massenstromanpassung ist ebenso wie die Temperaturregelung vollautomatisch umgesetzt. Da ein Massenstromventil für die Verwendung von Methan und das andere für Kohlendioxid kalibriert sind, muss die Regelung kontinuierlich und automatisch in Abhängigkeit vom Volumenstrom angepasst werden. Die Verschaltung mit dem ersten SWG 100 Biogas-Analysator ist dafür unumgänglich. Zur genaueren Erläuterung der Ansteuerung sei auf Anhang 7, das LabVIEW-Programm, verwiesen.

3.7 Visuelle Aufzeichnung des Kristallbildungsprozesses

Mithilfe der im Ausfrierer verbauten Schauglaseinheit kann die Kristallbildung des im Reaktor verbleibenden CO₂ visuell nachgewiesen und zeitlich verfolgt werden. In der bekannten Fachliteratur stellte sich dies bisher als schwer umsetzbar heraus. So führt Ullmann in seiner Dissertation aus: *„Eine Verstärkung der Beleuchtung schien wegen der damit verbundenen Wärmeeinstrahlung nicht ratsam. Leider war die Beleuchtung für photographische Aufnahmen ungenügend“* (Ullmann 1962). Bei einigen Arbeiten sind Verluste durch Wärmestrahlung bewusst vernachlässigt oder es wurde gänzlich auf eine aussagekräftige visuelle Dokumentation verzichtet (Hausen 1948; Linde 1950; Hagen 2001; Jonsson 2011)³⁸. Dies ist nicht weiter verwunderlich, muss die Auslegung der Kameraeinheit doch mehreren Anforderungen entsprechen. Wärmeverluste sind so gering wie möglich zu halten. Das Isolationsvakuum muss ständig aufrecht gehalten werden. Weiterhin ist für Aufnahmen mit hoher Aussagekraft und Auflösung eine entsprechende Ausleuchtung erforderlich. In Abbildung 3.13 ist das 3D-Modell der Versuchsanlage im Schnitt (Höhe Ausfrierer) dargestellt. Eine Entkopplung zwischen Wärmeübertrager und Vakuumlöcke gelingt durch konstruktive Anpassungen. Die Gesamthöhe von Rohrisolator, ISO-K-Dichtring und Ausfrierer muss dabei exakt der Höhe der Aufnahmeeinheit der Kamera entsprechen. Für die Beleuchtung der CO₂-Kristalle ist eine steuerbare Leuchtdiode in der Rohrinneinnenseite des Ausfrierers eingebaut.

³⁸ Teilweise war eine visuelle Erfassung des Ausfrierprozesses schlicht nicht möglich. Meist waren es konstruktive Vorgaben (geschlossene Bauweise der Reaktoren), die eine entsprechende Umsetzung verhinderten.

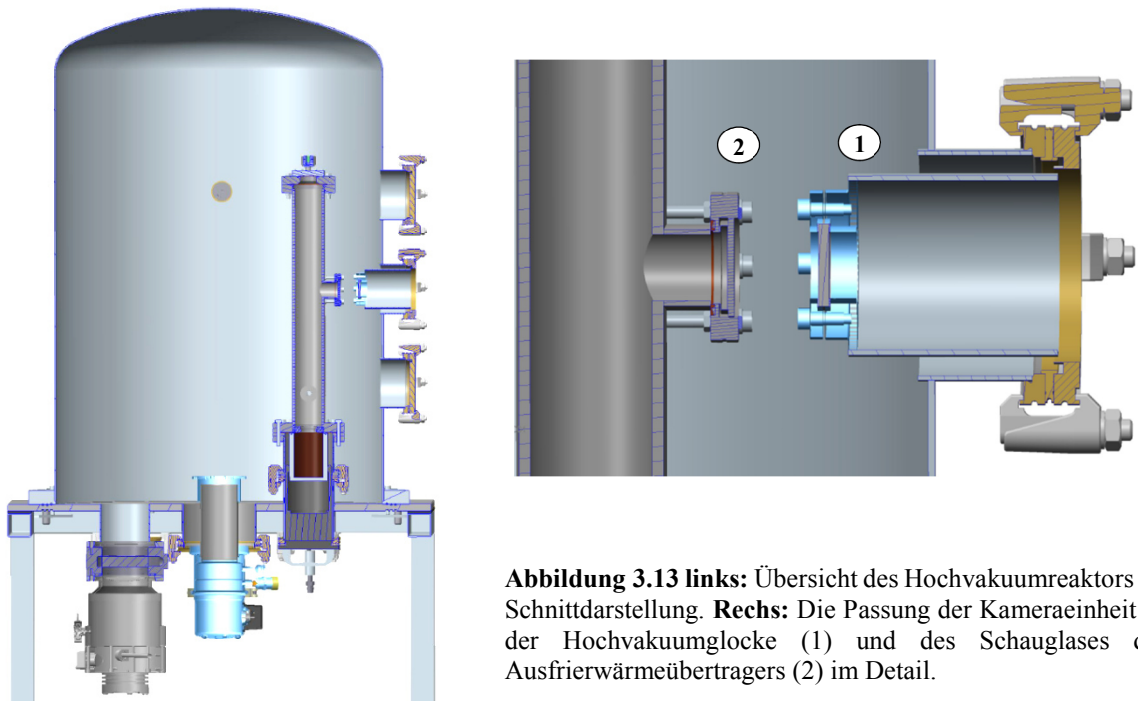


Abbildung 3.13 links: Übersicht des Hochvakuumreaktors als Schnittdarstellung. **Rechts:** Die Passung der Kameraeinheit an der Hochvakuumglocke (1) und des Schauglases des Ausfrierwärmeübertragers (2) im Detail.

In regelmäßigen Abständen kann ein Teil des Strahlungsschildes entfernt und die Leuchtdiode aktiviert werden. Die Aufnahme von hochauflösenden Fotos an der Rohrinneenseite ist möglich ohne ungewollt Wärme in das System einzutragen und damit die Aufnahmen zu verfälschen. Diese sind zum einem mit einer Pentax K-30 Spiegelreflex-Kamera mit 100 mm Makroobjektiv getätigt. Zum anderen kommt ein individuell angepasster monochromer Remote Sensor S-9 mit abgesetztem Kamerakopf (zur Unterdrückung von Wärmeentwicklung), hochauflösendem Kompaktobjektiv und reflexionsarmer LED-Auflichtbeleuchtung (Lichtfarbe Rot) der Firma Stemmer Imaging zum Einsatz (Nachtmann et al. 2014; Schwinghammer 2015; Licht 2016). Die getätigten Aufnahmen sind jeweils den entsprechenden Versuchen in der Versuchsauswertung zugeordnet.

3.8 Anlagensicherheit

Die Laboranlage ist nach dem Fail-Safe Prinzip ausgelegt. Das heißt im Falle eines Versagens oder einer Gefahr (z. B. Stromausfall) wird automatisch ein sicherer Betriebszustand erreicht³⁹. Dafür sind beispielsweise mehrere Überdruckventile an besonders sensiblen Stellen wie den Gasspeichersäcken, der Messgaspumpe oder dem Reaktorzu- und -ablauf verbaut. Um das Isolationsvakuum auch bei einem Ausfall der Vakuumpumpen möglichst lange aufrecht zu erhalten, kommt ein pneumatisch betriebener Hochvakuumsschieber zum Einsatz. Durch dessen selbstständige Abriegelung kann der Eintrag von großen Wärmemengen, was unmittelbar zum Resublimieren von Kohlendioxid und zum Verdampfen von Methan sowie einem damit einhergehenden rapiden Druckanstieg im System führen würde, verhindert werden. Des Weiteren ist die Umprogrammierung des im Labor befindlichen Achtfach-Luftwechslers und der Gaswarnanlage (Methansensoren) vorgenommen. Sind neben dem brennbaren Stoff Methan eine Zündquelle und Sauerstoff in ausreichender Menge vorhanden, kann

³⁹ EN ISO 13849-1: „Fähigkeit eines technischen Systems nach Auftreten bestimmter Ausfälle im sicheren Zustand zu bleiben oder unmittelbar in einen sicheren Zustand überzugehen“ (Blattenberger 2014).

sich eine explosionsfähige Atmosphäre bilden. Dies gilt es zu verhindern. Explosionsgefährdete Bereiche nach § 2 Nr. 10 BetrSichV lassen sich nicht vollständig vermeiden. Die nach ATEX Produktrichtlinie 94/9/EG vorgenommenen Maßnahmen sind in der Arbeit von Blattenberger detailliert beschrieben sowie von ausgewiesenem Fachpersonal abgenommen (Blattenberger 2014). Zu diesen Maßnahmen zählt neben baulichen Veränderungen wie der Installation einer Abblaseleitung auch die Erstellung von Explosionsschutzdokumenten nach § 6 (1) BetrSichV. Den neben der Explosionsgefahr vorhandenen Gefahren wie Verpuffung, Deflagration, Detonation, Brandgefahr, Erstickungsgefahr, werkstoffbedingten Gefahren usw. ist ein detailliertes und spezifisch ausgearbeitetes Sicherheitskonzept gegenübergestellt. Dies beinhaltet neben Gefährdungsbeurteilungen nach GUV I-8700, dem erwähnten Explosionsschutzkonzept, Betriebsanweisungen und weiteren organisatorischen Maßnahmen auch Schutzmaßnahmen für die Vakuum- und Kryotechnik sowie für die vorhandenen Gefahrstoffe (Blattenberger 2014). Besonderer Wert ist auf die Abwendung physischer Schäden für Mitarbeiter und werkstoffbedingte Gefahren beim Einsatz von Kryotechnik gelegt. Konstruktiv berücksichtigt ist, dass während des Betriebes keine tiefkalten Kontaktstellen frei zugänglich sind. Um Tieftemperatur-Versprödung und Spannungen im Material infolge thermischer Belastungen zu vermeiden, sollen nach Kapitel 2.2.1 nur kompatible und für die Tieftemperaturtechnik sehr gut geeignete Werkstoffe verwendet werden. Die Werkstoffeigenschaften Duktilität und Verformbarkeit weisen zum Teil drastische Einbrüche bei tiefen Temperaturen auf (Haberstroh 2014), sind jedoch berücksichtigt und stellen somit keine besondere Gefahr dar.

Einen weiteren Schwerpunkt des Sicherheitskonzeptes stellen die organisatorischen Maßnahmen dar. Diese sind neben der regelmäßigen Unterweisung der Mitarbeiter auch Wartungsempfehlungen oder Handlungsleitfäden für verschiedene Prozesszustände und -abläufe. Bezogen auf die Laboranlage sind neben einer Betriebsanleitung auch Anweisungen für das An- und Abfahren des Reaktors entwickelt (Nachtmann et al. 2015; Voth 2017). Die Erstellung eines Leitfadens für die Einweisung von Fachpersonal ist in der Ausarbeitung der Projektgruppe Energie- und Umwelttechnik (EUT) Sommersemester 2015 genauer beschrieben (Nachtmann et al. 2015).

3.9 Resümee Kapitel 3

Die einzelnen Teilkomponenten der Laboranlage sind in den Kapiteln 3.1...3.8 erläutert. Deren Verknüpfung und Integration führt zu einer funktionsfähigen Gesamtanlage. In Abbildung 3.14 ist diese mit abgenommener Vakuumblocke in ihrer Gesamtheit abgebildet. Von links nach rechts sind zu erkennen:

- 1) Übergabestation Versuchsgase mit Druckregleinheiten
- 2) Erste Ventilinsel zur genauen Konditionierung der Gasströme
- 3) Computereinheit mit Regelungssoftware
- 4) Schaltschrank mit Hardware für die Regelung der Anlage
- 5) Drehschieberpumpe für die Erzeugung des Vakuums
- 6) Grundplatte mit aufgebauten Wärmeübertragern
- 7) Gasmanagementsystem (diverse Rohrleitungen)
- 8) Zweite Ventilinsel zur Vermessung der Versuchsgase nach der Tieftemperatur-Behandlung
- 9) Biogasmessgeräte und Kalibriergasflaschen
- 10) Gasspeichersäcke

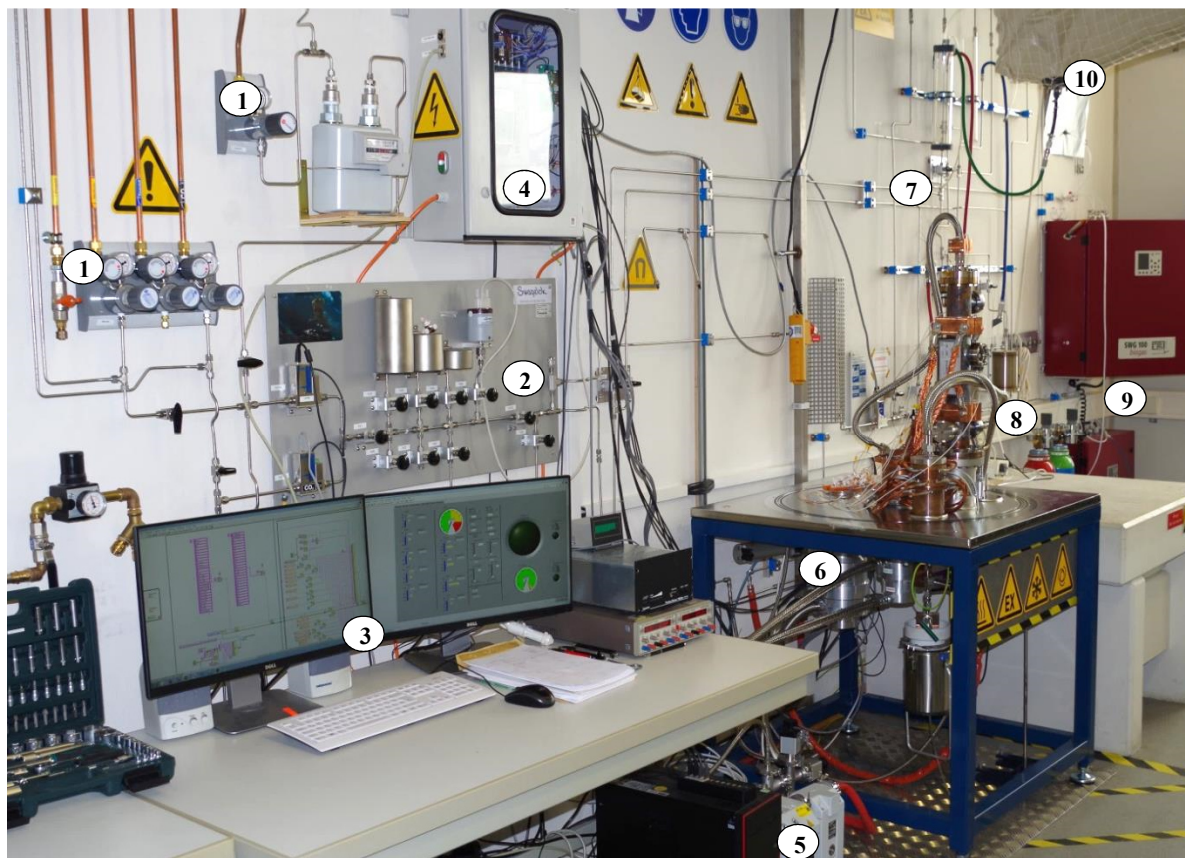


Abbildung 3.14: Gesamtüberblick der Laboranlage analog zu Abbildung 3.11

In Abbildung 3.15 wird die Detailübersicht der drei bei den Versuchen eingesetzten Wärmeübertrager gezeigt. Von rechts nach links ist folgendes zu erkennen:

- 1) Vorkühler mit einer Kupfermanschette ummantelt und auf Teflon aufgeständert
- 2) Ausfrierwärmeübertrager mit drei Kupfermanschetten und Schauglaseinheit. Aufgeständert auf Distanzstück zur Reduzierung von Wärmeverlusten
- 3) Aus Kupfer gefertigter Verflüssiger zur Kondensation des Methananteiles

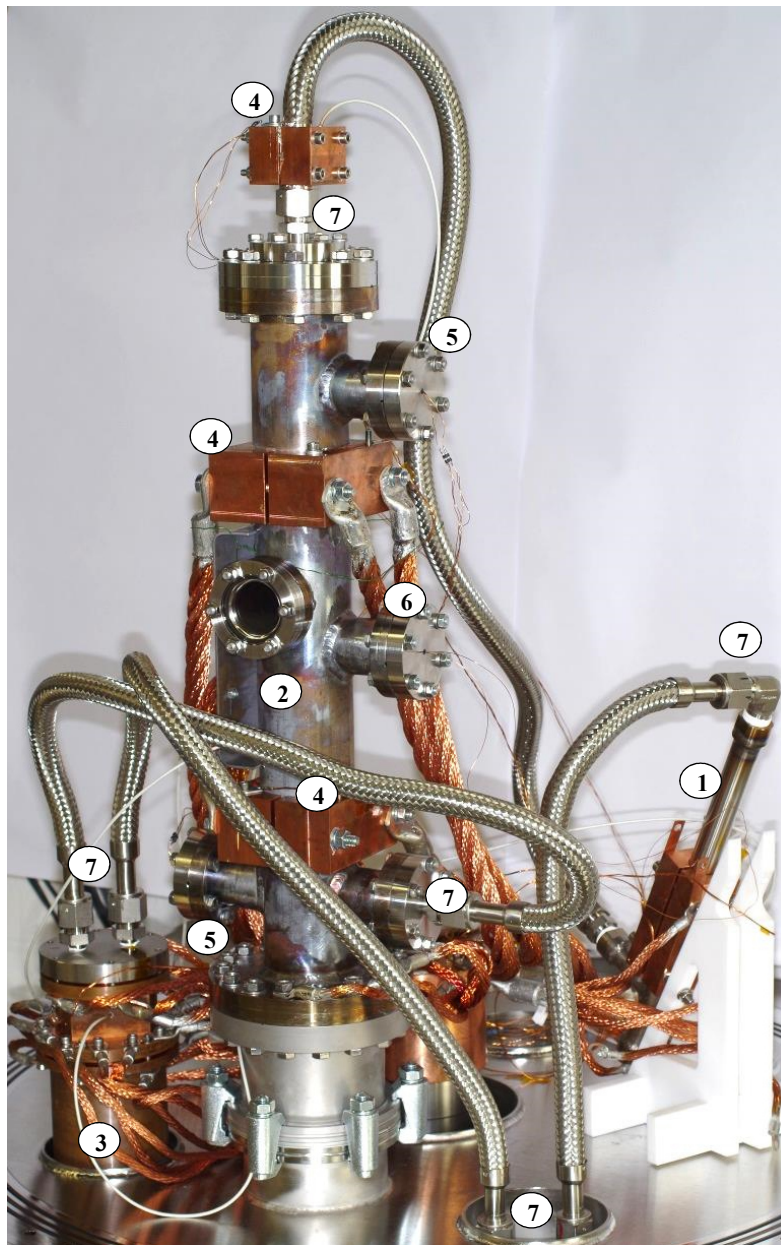


Abbildung 3.15: Detailansicht Wärmeübertrager. Von rechts nach links: Vorkühler (1), Ausfrierwärmeübertrager mit Schauglas (2) und Verflüssiger (3). Außerdem sind die am Ausfrierer montierten Kupfermanschetten (4), die Durchführungen für Temperatursensoren (5) und Beleuchtung (6) sowie die VCR-Verschraubungen (7) zur erkennen.

Das Grundfließbild der Anlage aus Abbildung 3.2 ist in Abbildung 3.16 als Verfahrensfliessbild im Detail dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 3.2 sind hier bereits alle Bauteile bzw. Bauteilgruppen mit Symbolen dargestellt (Heimberger 2016). Die bereits getroffene Aufteilung in Reaktor, Gaskonditionierung und Gasmessung und -regelung wird beibehalten. Eine Darstellung in hochauflösender Form ist wie bereits beschrieben in Anhang 5 hinterlegt. Dargestellt in roter Farbe ist in Abbildung 3.16 ein Versuch mit Biogas. Das Biogas gelangt über ein Rohrleitungssystem in den ersten SWG 100 Biogas-Analysator. Nach der Bestimmung der Gaszusammensetzung wird das Gas mittels Messgaspumpe zu den beiden Massenstromventilen weitergeleitet. Die Signale des SWG 100 Biogas-Analysators werden direkt über die Compact-Rio-Einheit erfasst, ausgewertet und zur Ansteuerung an die beiden Massenstromventile weitergegeben. Mit definiertem Volumenstrom fließt das Gas anschließend durch die drei Wärmeübertrager. Zur weiteren Analyse ist der Verflüssiger nicht zu betreiben, sodass gasförmiges Methan nacheinander den zweiten SWG 100 Biogas-Analysator und die Dynament-Sensoren durchströmen kann.

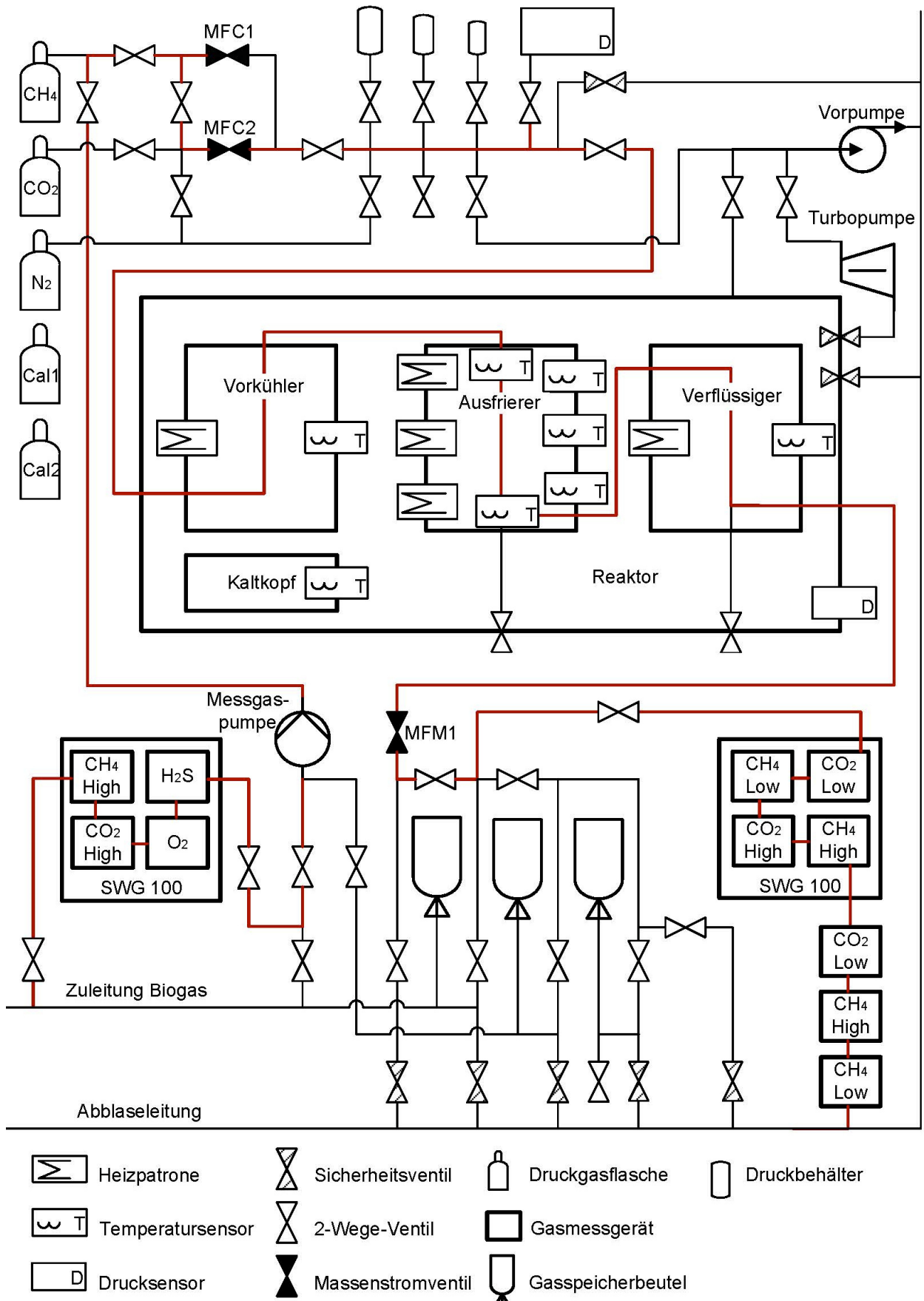


Abbildung 3.16: Verfahrensfließbild der Gesamtanlage während der Durchführung eines Ausfrierversuches mit Biogas. In rot dargestellt ist die Fließrichtung des Biogases. Nicht dargestellt sind die Gasleitungen für die Kalibrierung der Messgeräte und für die Entleerung bzw. Befüllung der Gasspeicherbeutel sowie in dem beschriebenen Versuch nicht benötigte Gasleitungen.

4. Versuchsdurchführung

Um die zu Beginn der Arbeit gestellten Forschungsfragen beantworten zu können, sind zwei sehr unterschiedliche Versuchsdurchführungen erforderlich. Zuerst gilt es die Einflüsse der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Faktoren wie Adsorption, Kohäsion oder Oberflächenenergie zu analysieren. Ist schließlich deren Zusammenwirken bekannt, kann der in Kapitel 3 ausgelegte Ausfrierwärmeübertrager durch entsprechende Beschichtung prozesstechnisch optimiert und für das gezielte Resublimieren von Kohlendioxid eingesetzt werden. Die Ausfrierversuche mit synthetischem und in einer Laborbiogasanlage durch Vergärung von Mais und Melasse erzeugtem Biogas können daraufhin beginnen.

4.1 Vorversuch zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften

Die erste Versuchsreihe ist in einem einfach aufgebauten Vorversuchsreaktor durchzuführen. Im nachfolgenden werden der Aufbau und der Ablauf des Vorversuches sowie dessen Zweck genauer beschrieben.

4.1.1 Oberflächenbetrachtung des Ausfrierwärmeübertragers

Verschiedene Kombinationen aus unterschiedlichen Oberflächen und Werkstoffen sind bezüglich deren Eignung für das Ausfrieren von Kohlendioxid detailliert zu bewerten. Neben den oben beschriebenen Faktoren sind auch die Auswirkungen von beeinflussbaren Eigenschaften der Oberfläche wie Rauheit⁴⁰, Struktur oder Benetzbarkeit zu untersuchen. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.2.1 aufgeführten Vor- und Nachteile fällt die Wahl auf CW024A (Kupfer) und 1.4404 (Edelstahl) als Trägermaterial⁴¹ für die verschiedenen Oberflächenbeschichtungen. Nach einer technischen Bewertung verschiedener Werkstoffkombinationen wurde durch Krüpper eine erste Empfehlung im Rahmen des Projekts ausgesprochen (Krüpper 2014).

In Tabelle 4.1 sind alle beschichteten und analysierten Proben für die anschließende Untersuchung aufgeführt. Neben bereits bekannten Beschichtungen enthält Tabelle 4.1 auch noch in der Entwicklung befindliche Beschichtungen (Nachtmann et al. 2015).

⁴⁰ Die Rauheitswerte lassen sich z. B. mittels Elektropolieren von metallischen Oberflächen in entscheidendem Maße verbessern und dadurch nahezu ebene Oberflächen erzeugen.

⁴¹ Die Verwendung von Trägermaterial ist aus wirtschaftlicher Sicht unumgänglich. So scheint ein Wärmeübertrager aus beispielsweise PTFE oder Silber keine praktische Relevanz aufzuweisen. Hingegen sind mit PTFE beschichtete Wärmeübertrager durchaus für eine Untersuchung geeignet.

Tabelle 4.1: Übersicht über die Materialkombinationen der analysierten Proben

Trägermaterial	Beschichtung	Trägermaterial	Beschichtung	Trägermaterial	Beschichtung
1.4404	Gold	1.4404	Hochdruckplasma ADP1	CW024A	Safecoat 571
1.4404	Silber	1.4404	Hochdruckplasma ADP2	CW024A	Keramik
1.4404	Nanofinish N752	1.4404	Blähgrafitummantelung	CW024A	Niederdruckplasma
1.4404	elektropoliert	1.4404	Grafitummantelung	CW024A	SolGel
1.4404	Safecoat 571	CW024A	Gold	CW024A	Hochdruckplasma ADP1
1.4404	Keramik	CW024A	Silber	CW024A	Hochdruckplasma ADP2
1.4404	Niederdruckplasma	CW024A	Nanofinish N752	CW024A	Blähgrafitummantelung
1.4404	SolGel	CW024A	elektropoliert	CW024A	Grafitummantelung

Während Gold und Silber aufgrund ihrer Eigenschaften (Edelmetalle) als chemisch wenig reaktiv gelten, eignen sich elektropolierte Oberflächen vor allem wegen ihrer geringen Anzahl an Kondensationskeimen und der sehr geringen Rauheit für weitere Versuche. Eine durch Plasmapolymersation erzeugte Dünnschicht aus Monomeren (Nanofinish N752 der Firma Impreglon), kommt ebenso wie ein Fluorpolymer (Safecoat 571 ebenfalls Firma Impreglon) und eine Keramikbeschichtung zum Einsatz. Diese Beschichtungen weisen sehr gute Antihafteigenschaften⁴² auf (Blaurock 2014; Krässe 2014). Das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM ermöglichte die Beschichtung weiterer Proben mit Niederdruck- und Hochdruckplasma (Plasmapolymere) sowie SolGel, einem 1K-Polysiloxan-Urethan-Einschichtbeschichtungsstoff (Starke und Rehfeld 2014). Diese Beschichtungen zeigten bereits gute Anti-Ice-Wirkungen (Wilken 2014), sind aber derzeit noch in der Entwicklung und nur eingeschränkt oder gar nicht auf dem Markt verfügbar. Graphit gilt ebenso als äußerst reaktionsträge, belastbar und darüber hinaus auch als temperaturresistent (Krüpper 2014). Für eine bessere Vergleichbarkeit wird neben handelsüblicher Graphitfolie auch Blähgraphit eingesetzt.

Mit den erstellten Proben wird es möglich, zu identifizieren, welche werkstoffbedingten Voraussetzungen für ein lockeres Anhaften von Kohlendioxid-Schnee am Ausfrierwärmeübertrager erforderlich sind. Für diesen Vorversuch ist ein vergleichsweise einfach gestalteter Versuchsaufbau im Einsatz (vgl. Abbildung 4.1), welcher es erlaubt, maximal vier Proben gleichzeitig zu analysieren. Neben der optischen Erfassung des Schneebildungsprozesses kann die Gaszusammensetzung, der Differenzdruck, die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur im Reaktor gemessen werden.

Eine typische Versuchsdurchführung sieht dabei wie folgt aus: Nach der Reinigung der Proben mit Aceton werden diese in den Reaktor eingehängt. Vor der Befüllung der Wärmeübertrager mit flüssigem Stickstoff ist der Reaktor mit Kohlendioxid zu spülen. Nach ca. 15 Minuten erfolgen die Einstellung des Volumenstromes sowie die Füllung der Proben mit flüssigem Stickstoff. Der Stickstoff ist in regelmäßigen Abständen nachzufüllen. Während der Versuchsdurchführung beträgt der Volumenstrom durch den Reaktor je nach Untersuchungszweck kontinuierlich zwischen 500...15 000 ml/min an Kohlendioxid. Der Versuchsaufbau im Detail ist in der Energietechnik

⁴² Als Nachweis für die guten Antihafteigenschaften dient der Einsatz von Keramik- oder Teflonpfannen beim Anbraten von Spiegeleiern oder Pfannkuchen.

Projektarbeit des SS 2015 und in der ein Jahr zuvor durchgeführten Konstruktionsarbeit der Hochschule Landshut beschrieben (Nachtmann et al. 2014; Nachtmann et al. 2015;).

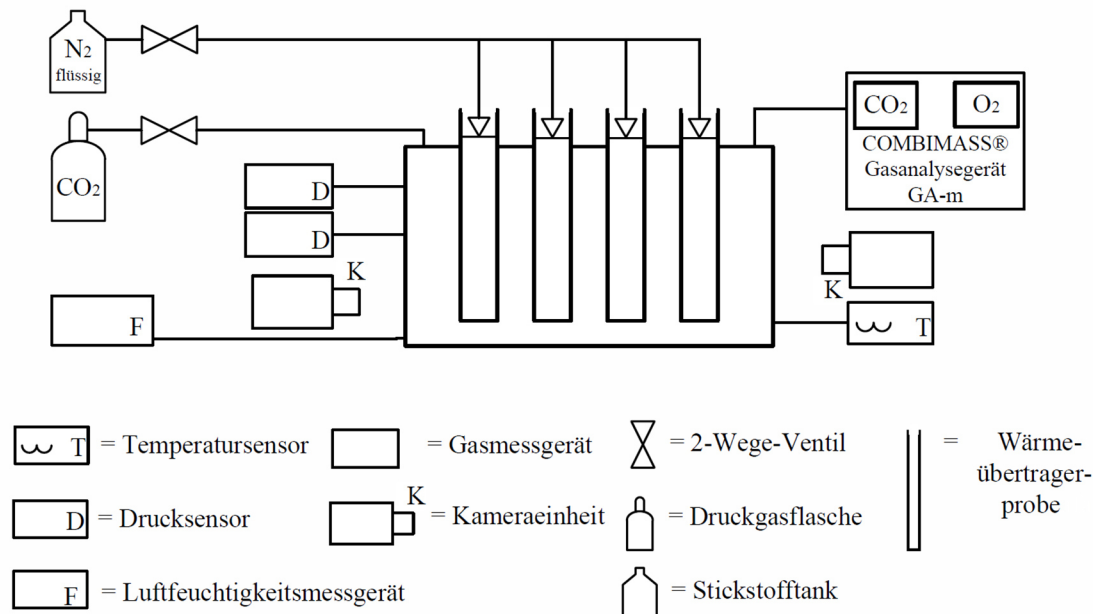


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Vorversuchs. Vier mit flüssigem Stickstoff gefüllte Proben sind in den Vorversuchsreaktor eingehängt. Der Reaktor ist mit gasförmigem Kohlendioxid geflutet.

Zweierlei unterschiedliche Anforderungen sind bei der Versuchsdurchführung zu berücksichtigen. „Auf Grund der sehr niedrigen Temperaturen bei der Versuchsdurchführung werden die Oberflächen auf Rissbildung und eventuelles Abblättern der Beschichtungen untersucht. Ebenso werden die Rauheit und das Gefüge unter dem REM betrachtet“ (Nachtmann et al. 2015). Die als Vorher-Nachher-Vergleich konzipierte Untersuchung konzentriert sich bei der Betrachtung der Grenzflächen vor allem auf die Einwirkungen der tiefen Temperaturen. Außerdem werden Schichtdicke und Haftfestigkeit erfasst und eine Elementaranalyse durchgeführt. Zur Auswertung der Messergebnisse ist es notwendig, die Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (im Folgenden REM; Typ: Feldemissionsrasterelektronenmikroskop Merlin VP Compact, FE-SEM der Firma Zeiss) genauer zu analysieren. Bezüglich der einstellbaren Schärfentiefe und maximalen Auflösung ist ein REM einem Lichtmikroskop vorzuziehen. Gerade bei sehr rauen Oberflächen wie Blähgrafit lassen sich selbst große Unebenheiten als sehr scharf wahrnehmen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse vereinfachen, unterstützen und belegen eine spätere Auswertung.

Anhand der in Kapitel 5.1 aufgeführten Ergebnisse der Vorversuche sind für Analysen im REM insgesamt acht Proben besonders geeignet. Jeweils vor und nach der Versuchsdurchführung mit flüssigem Stickstoff sind diese bezüglich deren Oberflächengüte, in Form von auf das REM abgestimmte und zuvor abgedrehte Ringe, zu betrachten (vgl. Abbildung 4.2). Insgesamt lassen sich somit 16 verschiedene Oberflächen untersuchen. Nach dem Abdrehen erfolgt das Einbetten, Schleifen und Polieren der Proben für die nachfolgende Grenzflächenbetrachtung. Nicht leitende Oberflächen sind zusätzlich gesputtert⁴³ (mit Gold beschichtet). Während wärmebeständige

⁴³ Unter Sputtern versteht sich das Überziehen der Proben mit zerstäubten Atomen. Ein Goldkörper wird dabei mit energiereichen Ionen beschossen, um Atome aus dem Festkörper herauszulösen. Nur elektrisch leitende Proben können im REM untersucht werden.

Abschnitte mittels Einbettpulver warmeingebettet sind, kommt bei den wärmeempfindlichen Safecoat 571-Proben Epoxidharz als Einbettmasse zum Einsatz.

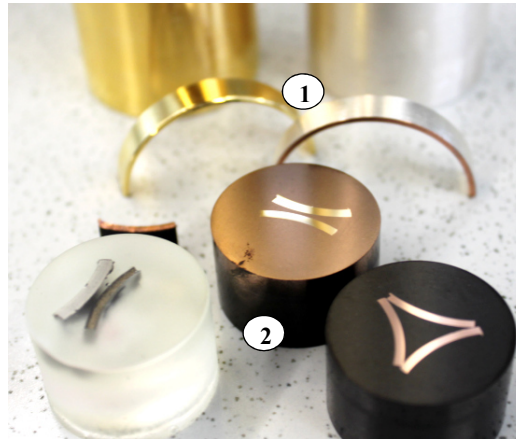


Abbildung 4.2: Aufbereitete und eingebettete Wärmeübertragerproben, vorbereitet für die Untersuchungen im REM. Oberflächenbetrachtung (1); Grenzflächenbetrachtung (2). Verändert nach (Nachtmann et al. 2015)

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie analog zu Kapitel 2.2.2 sind gerade Flächen notwendig. In Abbildung 2.4 ist jeweils der Wasser- bzw. Hexadecanetropfen auf der Unterseite des Wärmeübertragers dargestellt. Eine zerstörungsfreie Prüfung ist nicht möglich, die untersuchten Wärmeübertrager stehen dementsprechend nicht mehr für weitere Versuche zur Verfügung.

4.1.2 Versuche zur Bestätigung der Reifbildungstheorie

Der Vorversuchsaufbau ermöglicht neben den in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Untersuchungen noch weitere Analysen bezüglich des Ausfrierverhaltens von Kohlendioxid. So kann durch einfache Volumenstromanpassungen das in Kapitel 2.1.1 beschriebene und in Abbildung 2.1 dargestellte Verhalten über die insgesamt ausgefrorene Reifmenge bei verschiedenen Reynoldszahlen quantitativ überprüft werden. Des Weiteren soll es möglich sein, die abnehmende Reifmengenbildung in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei konstantem Volumenstrom zu bestimmen. Dies wird vor allem dann vermutet, wenn die anwachsende Trockeneisschicht zunehmend als Isolator zwischen Wärmeübertrager und abzukühlendem Gasstrom wirkt.

Durch optische Auswertung des entstehenden Trockeneises im Vorversuchsreaktor ist es möglich, dessen Dichte abzuschätzen. So stellte Kuprianoff bereits 1937 bei Versuchen bezüglich des spezifischen Gewichtes von Trockeneis folgendes fest: „Mit zunehmender Dichte wird das Trockeneis immer durchsichtiger. Der ursprünglich kreideweiße Block erhält beim Pressen einen bläulichen Ton und wird bei Erreichung eines spezifischen Gewichtes von etwa 1,5 kg/l glasklar“. Der Höchstwert der möglichen Trockeneisdichte wird mit 1,564 kg/l angegeben (Kuprianoff 1953).

4.2 Biogasaufbereitung durch Ausfrieren

In Kapitel 3.6 ist bereits ein kurzer Einblick in den prinzipiellen Ablauf der Ausfrierversuche vorweggenommen. Die detaillierte Versuchsbeschreibung, abgestimmt auf die einzelnen Versuchsreihen, erfolgt an dieser Stelle. Alle Versuche werden an der in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten, konstruierten und aufgebauten Gesamtanlage bei gleichbleibenden Rahmenbedingungen durchgeführt. Die Vergleichbarkeit der ermittelten Ergebnisse in der späteren Versuchsauswertung ist somit gewährleistet.

4.2.1 Grundlagen der Ausfrierversuche

Die Ausfrierversuche werden mit der Inbetriebnahme der elektrischen Geräte wie Schaltschrank, Computer und Messgeräte gestartet. Die Messdatenerfassung über die Steuereinheit beginnt mit dem Starten der in LabVIEW programmierten Mess- und Regelungssoftware. Die Aufzeichnung der Messwerte aller Sensoren findet automatisch in einem eingestellten fünf Sekunden Intervall bis zum Abschalten des Programmes am Ende der Versuchsdurchführung statt.

Es erfolgt die Sichtprüfung des Reaktors sowie aller Anbauteile (Überdruckventile, Sicherheitschieber für Hochvakuum, Gasspeichersäcke, Entlüftungsventil, Ventilstellungen usw.). Nach dem Einschalten der Vorpumpe evakuiert diese selbstständig das Rohrleitungssystem und die Vakuumlöcke. Bei einem Vordruck kleiner $5 \cdot 10^{-1}$ mbar kann die Turbomolekularpumpe für ein Hochvakuum von bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ mbar manuell zugeschaltet werden. Ab einem Arbeitsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar wird der Heliumkompressor sowie dessen Rückkühler zugeschaltet. Die Regelungssoftware regelt daraufhin selbstständig das System auf die gewünschte Betriebstemperatur. Abbildung 4.3 zeigt einen Versuch, in dem Ausfrierer und Vorkühler den jeweils voreingestellten Betriebspunkt im abgebildeten Zeitraum erreichen. Durch das mittels PID-Regelglied getaktete Zuheizen der Heizpatronen ist die Temperaturkonstanthaltung ($\Delta T = \pm 1$ K) über den gesamten Versuchszeitraum sichergestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist ein Regelversuch, welcher zu Projektbeginn durchgeführt wurde, dargestellt. Da dieser Versuch noch ohne angeschlossenen Verflüssiger stattfand, sinkt zwar die Abkühlzeit, eine Konstanthaltung der Temperatur war aber nur bedingt möglich.

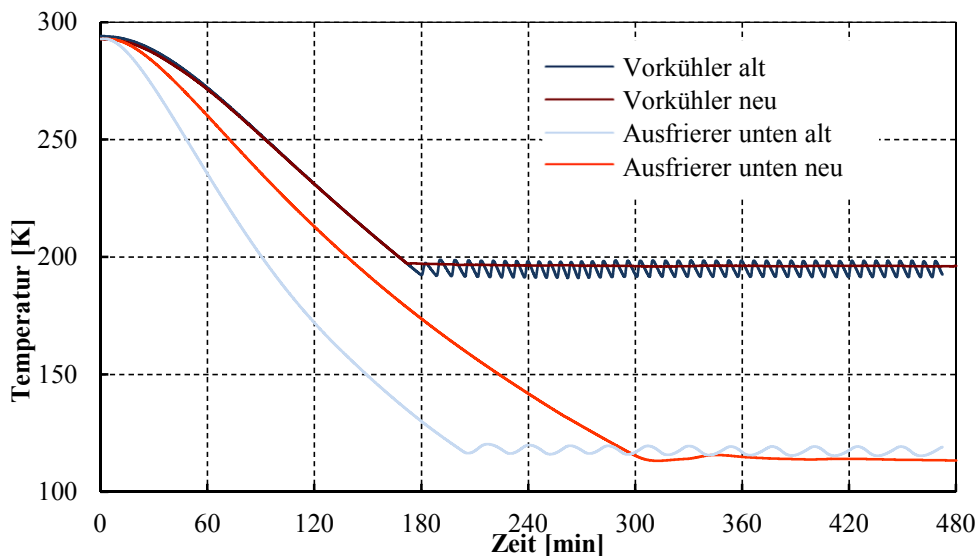


Abbildung 4.3: Temperaturkonstanthaltung des Ausfrierwärmeübertragers und des Vorkühlers. In blauer Farbe ist ein Regelversuch zu Beginn der ersten Ausfrierversuche dargestellt. Die roten Kurven zeigen den Temperaturverlauf während der Ausfrierversuche. Folgerung: Durch diverse Anpassungen des Ausfrierers ist die Temperaturregelung deutlich genauer als vor den Anpassungen.

Das Einleiten des Versuchsgases erfolgt manuell. Während bei Versuchen mit Biogas aus dem Laborfermenter eine Messgaspumpe für den kontinuierlichen Volumenstrom zugeschaltet wird, kann bei Arbeiten mit synthetischem Biogas infolge des hohen Vordruckes auf eine zusätzliche Pumpe verzichtet werden. Das Versuchsgas strömt daraufhin nacheinander durch die drei beschriebenen Wärmeübertrager. Beim Vorkühler frieren noch Reste von Ammoniak und Wasserdampf aus, der Resublimationsvorgang des Kohlendioxides findet erst im Ausfrierer, also im zweiten Wärmeübertrager, statt. Je nach Betriebsweise kann der Methananteil im Weiteren kondensiert oder bei abgeschaltetem Verflüssiger sofort im Biogasmessgerät analysiert werden. Um die vorhandenen gasförmig bleibenden Reste an Sauerstoff und Stickstoff abzutrennen, ist eine Verflüssigung unumgänglich.

Über die Schauglaseinheit wird das Ausfrieren des Kohlendioxidanteiles visuell dokumentiert. Diese Dokumentation erlaubt einen späteren Vergleich zwischen der erwarteten und tatsächlich erhaltenen Form des Kohlendioxidschnees. Die Messergebnisse der Biogas-Analysatoren der Firma MRU sowie die Methan- und Kohlendioxidsensoren der Firma Dynament ermöglichen Rückschlüsse bezüglich der Reinigungsleistung der Laboranlage.

Das Ende der Versuche ist erreicht, sobald der Ausfrierwärmeübertrager zugefroren oder die vorher festgelegte Gesamtversuchszeit erreicht ist. Das vollständige Zufrieren des Ausfrierwärmeübertragers führt zu einem raschen Anstieg des Prozessdruckes und könnte ohne das Ergreifen von Gegenmaßnahmen zu Schäden am Versuchsaufbau führen. Steigt der Druck im System auf über 0,12 MPa absolut, schließen die Massenstromventile automatisch und kein weiteres Gas wird in den Reaktor eingeleitet. Bei einem Druck von 0,17 MPa absolut öffnet ein Überdruckventil zum Schutz des Drucksensors vor Überlast⁴⁴. Alle Druckbegrenzungsventile im Versuchslabor sind auf einen Maximaldruck von 0,2 MPa absolut eingestellt, wodurch ein höherer Druck im Regelbetrieb nicht zu erwarten ist. Wird die Anlage am Versuchsende kontrolliert heruntergefahren, werden zuerst die Massenstromventile und der Kaltkopf abgeschaltet. Nach dem Herunterfahren der beiden

⁴⁴ Diese Regelung der Gesamtanlage in einen unkritischen Zustand ist, wie auch viele andere Maßnahmen und Abläufe nach dem in Kapitel 3.8 beschriebene Fail-Safe-Prinzip ausgelegt.

Vakuumpumpen sind entweder Ventile zur Analyse des jetzt sublimierenden Kohlendioxides oder zur Ableitung dessen in die Umgebung zu öffnen. Die Versuchsdurchführung endet mit dem Abschalten der Regelungssoftware.

4.2.2 Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung des Gasgemisches

Es ist zu erwarten, dass die nachfolgenden Versuche sowohl Rückschlüsse auf die Auswirkungen eines erhöhten Volumenstromes als auch die Auswirkungen der unterschiedlichen Gaszusammensetzungen auf das Abscheideverhalten von Kohlendioxid ermöglichen. Durch die unabhängige Regelung beider Massenstromventile lässt sich ein konstanter Volumenstrom des Gasgemisches bei individueller Zusammensetzung realisieren. Die Ausfrierleistung des Reaktors kann mittels erzeugtem synthetischem Biogas aus X Vol.-% Methan und (100 - X) Vol.-% Kohlendioxid untersucht werden. Um eine kontinuierliche Messdatenerfassung zu gewährleisten, ist die Verflüssigungseinheit vorerst nicht zu betreiben und das Prozessgas nach dem Ausfrierwärmeübertrager direkt in den Analysator zu leiten. Es scheint zweckmäßig, den volumetrischen Anteil an Methan beizubehalten und kontinuierlich die Kohlendioxidmenge zu steigern. In Tabelle 4.2 sind die Parameter der 1. Versuchsreihe der Ausfrierversuche dargestellt.

Tabelle 4.2: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Verändert nach (Heimberger 2016)

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Anteil CH ₄ [Vol.-%]	90	80	70	60	50
Anteil CO ₂ [Vol.-%]	10	20	30	40	50
Volumenstrom [ml/min]	556	625	714	833	1000

Soll nicht der Volumenstrom des Methananteiles, sondern vielmehr der Gesamtvolumenstrom konstant gehalten werden, lassen sich mittels diskontinuierlicher Messung auch Messaufgaben mit Volumenströmen kleiner 500 ml/min an CH₄ realisieren. In der späteren Versuchsauswertung besitzt dies mehr praktische Relevanz, da sich so die Übertragbarkeit auf großtechnische Anlagen besser abbilden lässt. Neben dem Ausfrierverhalten von Kohlendioxid gilt es auch, das Ausfrierverhalten des Reaktors zu untersuchen.

In Tabelle 4.3 ist die Versuchsreihe bei variierender Zusammensetzung und gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom abgebildet. Für die diskontinuierliche Erfassung der Gasreinheit ist es hinsichtlich des zu geringen Volumenstromes notwendig, einen diffusionsdichten Gasbeutel als Zwischenspeicher vor die Analysatoren im Bypass zu schalten. Das durch den Vorkühler und Ausfrierer strömende Versuchsgas wird vom Kohlendioxid gereinigt und aus dem Reaktor geleitet. Der Verflüssiger ist auch bei diesen Versuchen nicht aktiv. Die temporäre Speicherung des Methananteiles über einen Zeitraum von ca. 15...30 Minuten ist vor der Analyse unumgänglich. Die darauffolgenden 10...15 Minuten sind für die Untersuchung der Reinheit des zwischengespeicherten Gases in den Analysatoren und Messgeräten vorgesehen. Ist der Gasbeutel vollständig geleert⁴⁵, kann der Messzyklus von neuem beginnen. Diese Versuche sollen einen Vergleich der aufgenommenen

⁴⁵ Der Prozessdruck der Versuchsanlage wird kontinuierlich überwacht. Sobald der Gasbeutel vollständig geleert ist, fällt der Prozessdruck durch die zu hohen Saugraten der Analysatoren. Eine Messkanalumschaltung erfolgt.

Messergebnisse mit dem zuvor in Kapitel 2 beschriebenen theoretischen Verhalten in der nachfolgenden Versuchsauswertung ermöglichen.

Tabelle 4.3: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Anteil CH ₄ [Vol.-%]	90	80	70	60	50
Anteil CO ₂ [Vol.-%]	10	20	30	40	50
Volumenstrom [ml/min]	500	500	500	500	500

4.2.3 Versuchsreihe und Simulation mit Änderung des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung

Die bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min in AUWÄ geforderte Länge des Ausfrierwärmeübertragers von 1,24 oder sogar 1,99 Meter nach den Berechnungen aus Kapitel 2.2.3.3, konnte konstruktiv bedingt⁴⁶ nicht umgesetzt werden. Ist eine vollständige Reinigung des Biogases angestrebt, ist bei einer Wärmeübertragerlänge von 500 mm der Volumenstrom auf ca. 330 ml/min zu reduzieren. Nach den Berechnungen aus AUWÄ ist bei einem synthetischen Gasgemisch aus 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ eine Reinheit von mindestens 99 Vol.-% Methan möglich. Der in Kapitel 2.1 beschriebene Effekt des Schneiens im Gasstrom wird infolge des ungünstigen Verhältnisses aus Wärmeleitfähigkeit und Diffusionszahl nicht erwartet, vielmehr sollte es zur Ausbildung locker anhaftender CO₂-Kristalle kommen. Um das Ausfrierverhalten in Abhängigkeit des Volumenstromes genauer untersuchen zu können, sind diese Versuche mit variablen Volumenströmen bei gleichbleibender Konzentration erforderlich. Die Einstellmöglichkeiten der beiden Massenstromventile lassen Versuche bis zu einem Gesamtvolumenstrom von 1100 ml/min an Gas zu, wobei jedes Ventil auf einen maximalen Volumenstrom von 550 ml/min⁴⁷ begrenzt ist. In Tabelle 4.4 ist eine Übersicht über die durchgeführte Versuchsreihe gegeben. Die in Kapitel 4.2.2 beschriebene diskontinuierliche Messmethode mit Zwischenspeicherung im Gasbeutel ist auch hier notwendig. Die Verflüssigungseinheit wird nicht betrieben.

Tabelle 4.4: Übersicht Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung des synthetischen Biogases

	Versuch 1 / Simulation 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4 / Simulation 2	Simulation 3	Simulation 4
Anteil CH ₄ [Vol.-%]	50	50	50	50	50	50
Anteil CO ₂ [Vol.-%]	50	50	50	50	50	50
Volumenstrom [ml/min]	167	333	667	1000	1667	8333

⁴⁶ Als limitierender Faktor ist die Deckenhöhe des Laboratoriums zu nennen, in welchem die Versuchsanlage aufgebaut und betrieben wird.

⁴⁷ Die Genauigkeit der Massenstromventile ist abhängig von deren maximalen Einstellbereichen. Um mit konstantem Volumenstrom zu experimentieren ist es wichtig, den maximal einstellbaren Volumenstrom gering zu halten. Da Versuche mit turbulenter Strömung nicht geplant sind, sind die gewählten Einstellbereiche ausreichend.

Höhere als in Tabelle 4.4 vorgestellte Volumenströme können durch eine Simulation mittels Ansys Fluent untersucht und ausgewertet werden. Die Simulation lässt weiterhin Rückschlüsse auf die Durchströmung des Ausfrierers sowie das Abkühlverhalten des Gasgemisches zu. Für die Simulation ist es notwendig den Ausfrierprozess in ein funktionsfähiges Modell zu übertragen. Das bei der Simulation untersuchte Modell in Abbildung 4.4 ist das Negativ der in Abbildung 3.4 dargestellten Konstruktion des Ausfriererwärmeübertragers. Ansys Fluent ermöglicht bereits die Vorauswahl einer Wärmeübertragung-Modellierung (heat transfer modeling), welches für die Betrachtung der Wärmeübertragung durch Konvektion und Wärmestrahlung erforderlich ist (Hütter 2016). Der Übertrag der Berechnungsmethodik von AUWÄ ist teilweise möglich⁴⁸. Ein Vergleich von simulierten und ermittelten Ergebnissen ist Teil der Versuchsauswertung in Kapitel 5.2.4. Möglich ist dieser Vergleich, wenn neben höheren Volumenströmen (1667 ml/min, 8333 ml/min) zusätzlich das Ausfrierverhalten mit Volumenströmen aus Tabelle 4.4 (167 ml/min, 1000 ml/min) simuliert wird.

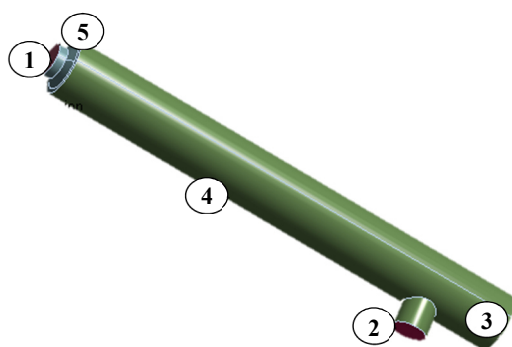


Abbildung 4.4: Komponenten der Simulation: Einlass (1), Auslass (2), Austrag festes CO₂ (3), Wärmeübertragerwandung (4), Reduzierstück ½“ – 60 mm (5). Verändert und ergänzt nach (Hütter 2016)

4.2.4 Versuchsreihe für den Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas

Das in Kapitel 1.2 beschriebene Biogas unterscheidet sich von synthetischem Biogas in seiner Zusammensetzung. Während bisher nur Gasgemische aus CH₄ und CO₂ untersucht wurden, kommt jetzt auch Biogas bestehend aus CH₄, CO₂, N₂, O₂, und H₂ zum Einsatz. Die Entfernung der Störstoffe H₂O, NH₃ und H₂S übernimmt die speziell für diese Untersuchungen entwickelte Gasaufbereitung (Hochschule Weihenstephan-Triesdorf; Dr. Baum S. und Dr. Fuchsz M.). Während sich NH₃ und H₂S bis unter die Nachweisgrenze entfernen lassen, ist H₂O mit einer vernachlässigbaren Restmenge von 0,3 g/m³Biogas bei Normbedingungen im aufbereiteten Biogas enthalten. Eine Kombination aus Aktivkohlefiltern, Silicagel und Kondensatabscheider in Verbindung mit zuvor erfolgter Grobentschwefelung im Fermenter durch Eisensalzzugabe ermöglichen diese hohen Abscheidungsleistungen.

Die Umprogrammierung der beiden Massenstromventile ist für eine genaue Regelung des Volumenstromes unumgänglich. So werden die auf Reingas kalibrierten Geräte durch einen Gaskorrekturfaktor (GCF_x) auf variable Gasgemische umgestellt. Ein dynamischer Betrieb bei

⁴⁸Der Übertrag von Bausteinen wie die Änderung der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur, die Wärmeleitfähigkeit der Gase oder die Änderung der Viskosität in Abhängigkeit zur Gaszusammensetzung und Temperatur ist möglich. Auf andere Bausteine wie das Verhalten der Wärmeleitung des Ausfriererwärmeübertragers kann verzichtet werden, da solche Algorithmen und die dafür benötigten Werkstoffdaten bereits in Ansys Fluent hinterlegt sind.

wechselnder Gasqualität ist nur möglich, solange die Gaszusammensetzung zu jeder Zeit bekannt ist. Der in Tabelle 3.2 an erster Position aufgeführte Gasanalysator kommt an dieser Stelle zum Einsatz. Vor der Einleitung des Biogases in den Reaktor wird es in diesem Analysator auf die Gasbestandteile untersucht. Die Bestimmung der Zusammensetzung sowie die Weitergabe der Daten an das Hauptprogramm erfolgen in Echtzeit. Dieses ermittelt selbstständig die Korrekturfaktoren der beiden Massenstromventile nach Gleichung 4.1 und stellt die Massenstromventile daraufhin neu ein. Das hier beschriebene Verhalten ist in Abbildung 3.16 in Form eines Verfahrensfließbildes dargestellt. Für die Ermittlung des GCF_{Biogas} sind der prozentuale Anteil a der Gasbestandteile CH_4 , CO_2 , N_2 und O_2 ⁴⁹, der Korrekturfaktor s für die molekulare Struktur der Gasbestandteile sowie deren Dichte ρ bei Standardbedingungen und die spezifische isobare Wärmekapazität c_p notwendig.

$$GCF_x = \frac{0,3106 \cdot (a_1 s_1 + a_2 s_2 + \dots a_n s_n)}{a_1 \rho_1 c_{p_1} + a_2 \rho_2 c_{p_2} + \dots a_n \rho_n c_{p_n}} \quad (4.1)$$

Der in Gleichung 4.1 angegebene Faktor von 0,3106 bezieht sich auf mit Stickstoff kalibrierte Ventile. Sind die Massenstromventile hingegen auf Kohlendioxid oder Methan voreingestellt, so wird dieser durch das Produkt der Dichte (in g/l bei 273,15 K und $101,325 \cdot 10^{-3}$ MPa) und der spezifischen isobaren Wärmekapazität (in cal/(g·K)) ersetzt (MKS Instruments 2011). Bei der späteren Auswertung der Messdaten ist darauf zu achten, dass durch die Verwendung des GCF die Genauigkeit des Durchflusses um $\pm 5\%$ variieren kann, die Wiederholgenauigkeit beträgt weiterhin $\pm 0,2\%$ des maximalen Einstellbereiches (MKS Instruments 2011).

Das aus dem Analysator strömende Biogas wird durch die Messgaspumpe auf einen Vordruck von 0,07 MPa verdichtet und den Massenstromventilen für die Einspeisung in den Reaktor zugeführt. In Tabelle 4.5 sind die beiden Versuchsreihen der hier beschriebenen Untersuchungen dargestellt, wobei jede Versuchsreihe fünf Mal wiederholt wird.

Tabelle 4.5: Übersicht Versuchsreihe für den Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas

	Anteil CH ₄ [Vol.-%]	Anteil CO ₂ [Vol.-%]	Anteil N ₂ ^{a)} [Vol.-%]	Anteil O ₂ [Vol.-%]	Volumenstrom [ml/min]
Versuchsreihe 1 synthetisches Biogas	55	45	0	0	1000
Versuchsreihe 2 Biogas	51...55	37...44	1,4...4,9 ^{b)}	0,4...1,4 ^{b)}	1000

^{a)} Berechnet aus $100 - \text{Anteil } CH_4 - \text{Anteil } CO_2 - \text{Anteil } O_2$

^{b)} Die hohen Anteile von N_2 und O_2 sind auf die Verweilzeit des Biogases in nicht diffusionsdichten Gasspeichersäcken zurückzuführen. Das direkt aus dem Laborfermenter strömende Biogas war frei von N_2 und O_2 .

Die in der Literatur beschriebenen Nachteile der Aufkonzentrierung (Hullu et al. 2008) nicht nur des gewünschten Methananteiles, sondern auch von Störstoffen wie Stickstoff und Sauerstoff durch das Ausfrieren von Kohlendioxid, sollen sich durch diese Versuche experimentell belegen lassen. Außerdem wird vermutet, dass durch die visuelle Auswertung des CO_2 -Kristallbildungsprozesses auch Rückschlüsse über den Einfluss der störenden Gase wie O_2 und N_2 möglich sind. Durch die mehrfache Wiederholung der Versuche kann später eine statistische Auswertung der Messergebnisse erfolgen.

⁴⁹ Die nachgewiesenen Mengen an Wasserstoff sind während der gesamten Versuchsreihen so gering (wenige ppm), dass sie in den nachfolgenden Berechnungen vernachlässigt werden.

4.2.5 Versuchsreihe mit Verflüssigung des Methananteiles im Biogas

Als ein Ergebnis der in Kapitel 4.2.4 durchgeführten Versuche wird erwartet, dass aufgrund der hohen O₂- und N₂-Belastung im Biogas das Methan nach dem Aufbereitungsprozess nicht in ausreichender Qualität⁵⁰ zur Verfügung steht. Um die Reinheit des erhaltenen Methans weiter zu erhöhen, ist es also erforderlich, auch die im Biogas enthaltenen Komponenten Sauerstoff und Stickstoff abzutrennen. Da das Biogas hinter dem Ausfrierer eine Temperatur von ca. 130 K besitzt, ist die nachgeschaltete Verflüssigung des Methananteiles bei 111,5 K naheliegend. Sowohl Stickstoff (Siedepunkt 79 K bei 0,1 MPa) als auch Sauerstoff (Siedepunkt 90 K bei 0,1 MPa) verbleiben bei dieser Temperatur im gasförmigen Zustand. Durch das volumetrische Verhältnis von 582 zu 1 zwischen gasförmigem und flüssigem Methan erhöht sich deren Energiedichte bei Kondensation um den Faktor 582. Der in Abbildung 3.5 dargestellte unter den Verflüssigungsblock montierte Lagerbehälter hat ein Fassungsvermögen von in etwa einem Liter. Rein rechnerisch würde dies einer Kapazität von 582 Liter gasförmigem Methan oder eben ca. einem Kubikmeter Biogas entsprechen.

Verbleibt der CO₂-Anteil des Biogases im Ausfrierer und der CH₄-Anteil im Verflüssiger, kann nur eine sehr geringe Restgasmenge den Gasanalysatoren für eine Konzentrationsbestimmung zugeführt werden. Somit ist auch hier nur ein diskontinuierlicher Betrieb möglich. Das Restgas wird über den gesamten Versuchszeitraum im Gasbeutel vor dem Analysator gesammelt und zum Versuchsende bezüglich dessen Methan- und Kohlendioxidkonzentration vermessen. Ist der Gasbeutel vollständig geleert, kann die Analyse der im Ausfrierer und Verflüssiger enthaltenen Fraktionen geschehen. Zuerst ist der Inhalt des Verflüssigers zu bestimmen. Um die Messwerte nicht mit im Reaktor vorhandenen gasförmigen Resten an Sauerstoff und Stickstoff zu verfälschen, ist das im Wechsel stattfindende mehrfache Spülen mit reinem Methan und das Evakuieren des Rohrleitungssystems vor dem Erwärmen des Verflüssigers notwendig. Nach dem Spülen wird die Heizpatrone des Verflüssigers auf eine permanente Heizleistung von 100 % (60 Watt Dauerleistung) eingestellt. Das durch die Erwärmung des Verflüssigers langsam verdampfende Methan wird im Gasbeutel gesammelt und im Anschluss daran bezüglich seiner Reinheit analysiert. Mit diesem Versuch sollte es möglich sein, geringe Mengen an gelöstem Kohlendioxid im flüssigen Methan zu detektieren. Sobald das Methan vollständig aus dem Verflüssiger verdampft ist, wird der Reaktor mit Stickstoff gespült. Anschließend ist der Kaltkopf und dessen Rückkühler abzuschalten und die Heizpatronen am Ausfrierer „oben“ und „unten“ sind auf permanentes Gegenheizen zu stellen. Das sublimierende Kohlendioxid wird im Gasbeutel gesammelt und anschließend analysiert. So sollten sich mögliche Methaneinlagerungen im entstehenden Trockeneis nachweisen lassen. Die Grenzwerte für den Verkauf von Kohlendioxid als Lebensmittelzusatzstoff E290 aus Tabelle 1.1 können dabei als Maßstab für CO₂ in hoher Produktqualität gelten.

Diese Versuche dienen in erster Linie dazu, den Methananteil im Produktgas im Vergleich zu den Versuchen ohne Verflüssiger deutlich zu erhöhen. Außerdem sollten sich Einlagerungen von Kohlendioxid in der Methanfraktion sowie Methaneinlagerungen in der Kohlendioxidfraktion nachweisen lassen. Es ist zu erwarten, dass zwar die Konzentrationen an CH₄ und CO₂ messbar

⁵⁰ Die gewünschte Qualität des aufbereiteten Biogases hängt sehr von dessen geplantem Einsatzgebiet ab. So reicht für den Einsatz von Biogas als Kraftstoff ein Methananteil von ca. 90 Vol.-% aus. Hingegen kann eine Reinheit von bis zu 99 Vol.-% erforderlich sein, falls das Biogas ins Erdgasnetz eingespeist werden soll. Hier ist eine Einzelfallbetrachtung abhängig vom jeweiligen Einsatzgebiet unumgänglich.

ansteigen, sich aber infolge der Anlagengeometrie trotz mehrmaligen Spülens noch geringe Mengen an Stickstoff und Sauerstoff in den Wärmeübertragern befinden könnten.

4.2.6 Langzeitversuche zur Aufbereitung von Biogas

Während frühere Ausfrierversuche Laufzeiten von bis zu fünf Stunden aufweisen, sind neuere Versuche nur noch sehr knapp bezüglich ihrer Versuchsdauer gehalten. So konnte Seime seinen Reaktor bis zu drei Stunden betreiben, bevor dieser vollständig zufror (Seime 1997). Die Versuche von Rische (fünf Stunden), Hilz (vier Stunden) und Linde (drei Stunden) wiesen ebenfalls längere Betriebszeiten auf, um das Ausfrierverhalten variabler Gasgemische genauer zu analysieren (Hilz 1940; Linde 1950; Rische 1957). Hingegen konnten Jonsson (20 Minuten), Tuinier (fünf Minuten) und Song (60 Minuten) viele Jahre später nur noch kürzere Versuchszeiten realisieren (Tuinier et al. 2010; Jonsson 2011; Song et al. 2014). Schick Tanz und Hagen konnten bei ihren Forschungsvorhaben aufgrund der Komplexität nur auf theoretische Auslegungen zurückgreifen (Hagen 2001; Schick Tanz 2013). Einerseits waren natürlich je nach Versuch längere Laufzeiten nicht zielführend, andererseits beendete das gewollte oder ungewollte Zufrieren des Reaktors Versuche oftmals frühzeitig.

Gelingt die gezielte Schneebildung im Gasstrom, ist es daher von besonderem Interesse, wie sich dieser Prozess über einen längeren Zeitraum verhält. Führt das in Gleichung 2.1 beschriebene Verhalten tatsächlich dazu, dass sich mit fortschreitender Versuchszeit die Dichte des entstehenden CO_2 soweit erhöht, dass sich nur noch fest anhaftender CO_2 -Belag an der Wärmeübertrageroberfläche bilden kann? Das übergeordnete Interesse liegt darin, ob die konstruierte und aufgebaute Laboranlage für diese Art von Versuchen geeignet ist. Um das Verhalten in Abhängigkeit von der Versuchszeit genauer zu analysieren, sind daher Langzeitversuche mit nicht näher definierten Versuchszeiten durchzuführen. Es gilt, eine maximale Versuchszeit der Laboranlage durch iterative Näherung mit dem für die Anlage berechneten Volumenstrom von 167 ml/min zu ermitteln. Ab einem Volumenstrom von ca. 200 ml/min ist auf Basis des günstigeren Verhältnisses aus Diffusionskoeffizient und Temperaturleitfähigkeit ein Schneiden im Gasstrom theoretisch möglich.

4.2.7 Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung

In Kapitel 4.2.2 ist bereits auf den Zusammenhang von Gaszusammensetzung und der davon abhängigen Kälteleistung hingewiesen. Mit dieser letzten Versuchsreihe soll der Zusammenhang zwischen Kohlendioxidkonzentration und Ausfrierleistung final bestimmt werden. Tabelle 4.6 zeigt die geplanten Versuche, wobei Versuch 3 als Referenzwert mit einer Kälteleistung am Ausfrierwärmeübertrager von 6,58 W definiert wird. Sowohl Volumenstrom als auch Gaszusammensetzung sind diesbezüglich zu variieren. Unter Verwendung von Gleichung 2.25, 2.26 und 2.27 aus Kapitel 2.2.3.1 und 2.2.3.2 kann bei bekanntem Mischungsverhältnis vom Gasgemisch dessen Volumenstrom exakt bestimmt werden. Die für die Verflüssigung des Methananteiles erforderliche Kälteleistung nach Gleichung 2.34 ist in Tabelle 4.6 nicht berücksichtigt, da der Verflüssiger nicht zum Einsatz kommt. Die infolge des zu niedrigen Volumenstromes an CH_4 notwendige diskontinuierliche Messung ist auch bei diesen Versuchen unumgänglich. Neben der Auswertung der Gasreinheit ist auch die Bildung der CO_2 -Kristalle visuell aufzunehmen und zu untersuchen.

Tabelle 4.6: Übersicht Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder Gaszusammensetzung ohne anschließende Verflüssigung des Methananteiles (Referenzvolumenstrom 500 ml/min bei 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂)

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Anteil CH ₄ [Vol.-%]	70	60	50	40	30
Anteil CO ₂ [Vol.-%]	30	40	50	60	70
Volumenstrom [ml/min]	692	581	500	439	392

Die hier dargestellten Versuche können in dieser Weise nicht in der Literatur gefunden werden, bilden somit eine neue Betrachtungsweise der Ausfrieruntersuchungen bei variablen Gasgemischen. Ermöglicht werden diese Versuche durch das komplexe Design der Laboranlage, die äußerst flexibel und dennoch mit konstanten Prozessparametern betrieben werden kann. Gleichzeitig sollen diese Versuche das Versuchsprogramm abschließen.

4.2.8 Versuche zur Analyse des Anlagenverhaltens

Neben den in Kapitel 3.3 und 4.2 beschriebenen Versuchen an der Laboranlage fanden über einen Zeitraum von ca. 2,5 Jahren eine Vielzahl an unterschiedlichsten Versuchen statt. Deren Auswertung wird im nächsten Kapitel nicht behandelt. Eine als Überblick dienende Nennung dieser Versuche soll an dieser Stelle trotzdem erlaubt sein.

Der in Abbildung 3.4 dargestellte Ausfrierwärmeübertrager wurde als Ergebnis von Versuchen mit einem zuvor vollständig aus Kupfer gefertigten Wärmeübertrager entwickelt. Zur Überprüfung des simulierten und berechneten Abkühlverhaltens (Nachtmann et al. 2014) und zur Bestimmung von Leckageverlusten zu Beginn der Versuchsreihen waren diese Versuche unumgänglich. Neben der gemessenen Temperaturverteilung des Wärmeübertragers in Abhängigkeit zu der Versuchszeit (insgesamt acht Pt100-Sensoren) wurden mittels Heliumlecketests auch kleinste Leckagen detektiert und ausgebessert. Besonders aufwändig war dies, da Leckagen in den Wärmeübertragern teilweise nur bei sehr tiefen Temperaturen auftraten⁵¹ und bei Umgebungstemperatur praktisch nicht feststellbar waren. Selbst mehrfache Nachbesserungen führten nicht zu einem gewünschten Ergebnis, sodass ein zweiter Wärmeübertrager zu entwickeln war.

Ebenso war für die in Kapitel 4.2.1 beschriebene Temperaturkonstanthaltung der Wärmeübertrager ein iteratives Annäherungsverfahren für die richtigen Einstellungen des PID-Reglers erforderlich. Nach der Einstellung des Proportionalanteiles erfolgt im Normalfall die der Integral- und Differentialanteile. Die Wahl der P-, I- und D-Anteile in genügender Genauigkeit mittels bekannten Regeln war wegen der hohen Wärmekapazität der Heizmanschetten nicht ohne weiteres möglich. Die genaue Beschreibung dieser Einregelversuche ist der Arbeit von Heimberger zu entnehmen (Heimberger 2016).

Darüber hinaus ist im Gegensatz zur Ausschleusung des flüssigen Methans die Ausschleusung des festen Kohlendioxides als eher komplexe Aufgabe bewertet. Die Austrageinheit von Ringard

⁵¹ Gerade die in Kapitel 2.2.1 und 3.8 beschriebene negative thermische Ausdehnung und Verformbarkeit vor allem bei hartverlöteten Anbauteilen war dafür verantwortlich.

(Ringard 2014) wird als zu kostenintensiv angesehen, eine Alternative ist zu entwickeln und zu testen (Nachtmann et al. 2014; Schwinghammer 2015; Nachtmann et al. 2015). Gerade das Erreichen der beiden Anforderungen Dichtigkeit und kontinuierlicher Anlagenbetrieb stellt einen gewissen Zielkonflikt dar, welcher nicht ohne größeren konstruktiven Aufwand zu lösen war.

5. Versuchsauswertung

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der in Kapitel 4 durchgeführten Versuche dargestellt. Die Auswertung und die Interpretation der Messergebnisse sowie eine Überprüfung der aufgenommenen Messwerte sind ebenso Teil dieses Kapitels. In Kapitel 5.1 erfolgt die Beurteilung der gewonnenen Erkenntnisse während des Vorversuches, um darauf aufbauend die Ausfrierversuche an der Laboranlage in Kapitel 5.2 auszuwerten.

5.1 Auswertung des Vorversuches zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften

Die Beurteilung der Vorversuche erfolgt in drei Schritten. Während im ersten Teil die Versuche zur Ermittlung der Einflussfaktoren der Oberflächeneigenschaften analysiert werden, erfolgt im zweiten Teil die Auswertung der REM-Untersuchungen. Die Vorversuchsauswertung schließt mit der Betrachtung der verschiedenen während der Versuche gewonnenen Trockeneisprodukte ab, um die Reifbildungstheorie nach Hausen und Rische zu bestätigen.

5.1.1 Oberflächenbetrachtung des Ausfrierwärmeübertragers

Der an den Proben stattfindende Resublimationsvorgang des Kohlendioxides ist mittels zweier Kameraeinheiten aufgezeichnet. In den Abbildungen 5.1...5.3 ist ein Versuchsergebnis exemplarisch dargestellt. Zu erkennen ist, wie sich bei den unterschiedlichen Proben Kohlendioxidablagerungen in unterschiedlichen Formen und Konturen bilden. Während sich der Schneebildungsprozess bei den hochdruckplasmabeschichteten Proben mit zunehmender Versuchszeit verschlechtert, kann dieser bei den mit Safecoat 571 beschichteten Proben nahezu konstant gehalten werden.

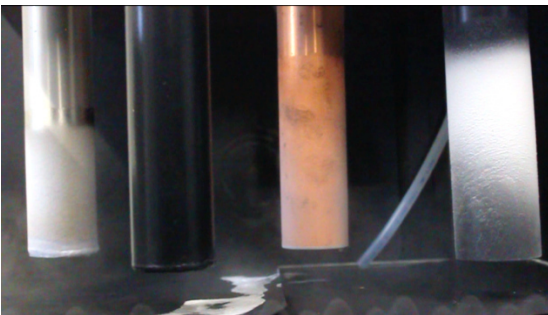


Abbildung 5.1: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei $t = 1,5$ min. Eingesetzte Proben von links nach rechts: Edelstahl mit Hochdruckplasma ADP2, Edelstahl mit Safecoat 571, Kupfer mit Hochdruckplasma ADP2 und Kupfer mit Safecoat 571 beschichtet (Nachtmann et al. 2015)



Abbildung 5.2: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei $t = 10$ min (Nachtmann et al. 2015)



Abbildung 5.3: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei $t = 20$ min (Nachtmann et al. 2015)

Der in Abbildung 4.1 dargestellte Versuch ist insgesamt 15-mal mit jeweils vier der in Tabelle 4.1 aufgeführten Proben durchgeführt. Die Evaluierung aller Versuchsdurchgänge erfolgte mittels einem speziell entwickelten 3-Punkte-Schema (Nachtmann et al. 2015). Besonders auffällig waren die in Abbildung 5.1...5.3 untersuchten Wärmeübertrager, welche eine besondere Neigung zur Schneebildung zeigten. Folgende Beobachtungen können wegen deren regelmäßigen Auftretens und der hohen Wiederholgenauigkeit festgehalten werden:

- Der beim Nachfüllen von flüssigem Stickstoff unumgängliche mechanische Impuls auf die Wärmeübertrager begünstigt in einigen Fällen das Abfallen der Trockeneiskristalle.
- Tiefer liegende, locker anhaftende Kristalle werden durch das Abfallen höher liegender Kristalle mitgerissen. Die Ausbildung von Kristallen beginnt daraufhin von vorne.
- Während sich an Kupferproben dickere Eisschichten ausbilden, bilden sich bei Edelstahlproben mit gleicher Beschichtung häufiger Schneeflocken.
- Die Eis- und Schneebildung variiert stark je nach untersuchtem Volumenstrom und Kohlendioxidkonzentration. So entsteht bei sehr hohem Volumenstrom transparentes Eis mit hoher Dichte. Hingegen führt ein geringer Volumenstrom zur Ausbildung von Reifschichten mit geringer Dichte oder zur Entstehung von Schneeflocken.
- Die Schneebildung gelingt mit vier befüllten Proben im Reaktor, bei nur einer gelingt dies nicht.
- Zur Ausbildung von längeren, stetig abfallenden Schneekristallen an der Oberfläche der Wärmeübertrager eignen sich die Proben mit Plasmapolymer- oder auch Fluorpolymerbeschichtungen gut. Gleiches Verhalten kann bei der Probe mit durch Plasmapolymerisation aufgetragenen Monomeren (Nanofinish N752) als Beschichtung festgestellt werden.
- Die verschiedenen Grafitproben, die elektropolierten Proben sowie die Gold- oder Silberproben zeigen keine besondere Neigung zur Ausbildung von CO_2 -Schneeflocken.

Die nachfolgende Abbildung 5.4 zeigt verschiedene Versuchszustände, bei welchen die oben beschriebenen Effekte erkennbar sind.



Abbildung 5.4 links und Mitte: Bildung fester Trockeneisschicht bei einem Volumenstrom von 15 000 ml/min bzw. einer locker anhaftenden Reifschicht bei einem Volumenstrom von 4000 ml/min (Ober 2016). **Rechts:** Untersuchung der Effekte manueller Kraftimpulse und Oberflächenenergie verschiedener Wärmeübertragerproben bei $t = 0$ min und $t = 30$ min. Deutlich zu erkennen ist die feste Eisschicht auf der Goldprobe (zweite von links).

Mit diesen Ergebnissen können die Einflüsse der Faktoren Adsorption, Kohäsion und Oberflächenenergie unter bestimmten Einschränkungen bewertet werden. Unter Zuhilfenahme weitere Kenntnisse, welche bereits im Zuge dieser Arbeit veröffentlicht wurden (Krüpper 2014; Nachtmann et al. 2015; Ober 2016) und bekannter Literatur (Hausen 1948; Rische 1957; Titov 1976) lassen sich nachfolgende Aussagen ableiten:

- Die Tatsache, dass mechanische Impulse auf die Wärmeübertrager das Abfallen von Schneeschichten bewirken, deutet auf locker anhaftende CO_2 -Kristalle hin.
- Zu tiefe Temperaturen sind für das Ausfrieren von Kohlendioxid in Schneeform nicht geeignet. Der hohe Wärmeübergangskoeffizient von Kupfer führt zu einer zu raschen Abkühlung der CO_2 -Moleküle, welche sich daraufhin als fester Eisbelag am Wärmeübertrager niederschlagen. Der niedrige Wärmeübergangskoeffizient von Edelstahl lässt an der Wärmeübertrageroberfläche hingegen keine so tiefen Temperaturen zu. Ebenso ist die übertragbare Energiemenge infolge der schlechteren Wärmeleitung um ein Vielfaches niedriger. Dadurch bildet sich im direkten Vergleich bei Edelstahlwärmeübertragern weniger Trockeneis mit geringerer Dichte und vor allem langsamer aus⁵².
- Die Gold-, Silber- und Grafitproben sind für die Analyse der Auswirkungen niedriger und hoher Adsorptionskräfte ausgewählt. Für die Erreichung der definierten Ziele scheinen diese Proben aufgrund der Ausbildung fester Eisschichten als ungeeignet und werden deshalb nur noch teilweise im Detail weiter untersucht. Der Einfluss der Adsorptionskräfte ist folglich als gering zu bewerten. Wegen der hohen Komplexität der Schneebildungstheorie ist eine genauere Aussage an dieser Stelle nicht möglich.
- Hingegen lässt sich sehr genau der Einfluss der freien Oberflächenenergie der Proben beschreiben. So zeigt die in Abbildung 5.4 (rechts) untersuchte Goldprobe⁵³ trotz des

⁵² Eine solche Beobachtung wurde zu Beginn der Versuchsdurchführung nicht erwartet, lässt sich aber mit den eben aufgeführten Materialeigenschaften logisch begründen.

⁵³In der Arbeit von Ober wurde analog zu Abbildung 2.4 die Oberflächenenergie ausgewählter Wärmeübertrager experimentell bestimmt (Ober 2016). Die Goldprobe wies nach den Untersuchungen mit dem Kontaktwinkelmessgerät die höchste freie Oberflächenenergie aller untersuchten Proben auf.

Eintrages mechanischer Impulse keinerlei Neigung zum Abfallen der entstehenden Eisschichten auf. Mit Teflon oder anderen Polymeren beschichtete Wärmeübertrager hingegen bilden frühzeitig und dauerhaft Schneekristalle aus. Bei einem Vergleich dieser Materialien bezüglich deren Oberflächenenergie fällt auf, je geringer die Oberflächenenergie, desto größer die Wahrscheinlichkeit eines Abfallens der entstehenden CO₂-Kristalle und desto geringer deren Dichte. Geringe Oberflächenenergie begünstigt somit die Verhinderung der CO₂-Kristallausbildung an der Wärmeübertrageroberfläche.

- Die niedrige Oberflächenenergie der mit Kunststoff beschichteten Proben deutet auf hohe Kohäsionskräfte hin. Dies ist von besonderer Bedeutung, da bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben wird, dass Trockeneis wahrscheinlich nicht fest an der Wärmeübertrageroberfläche anhaftet, sobald die Kohäsionskräfte höher als die Adhäsionskräfte sind.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird der Ausfrierwärmeübertrager der Laboranlage mit PTFE beschichtet, um die Schneebildung unabhängig zu den Prozessparametern wie Volumenstrom oder gleitender Temperaturdifferenz weiter zu begünstigen.

5.1.2 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Auswertung der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Untersuchungen bezüglich Rauheit und Mikrostruktur der Wärmeübertragerproben sowie deren Beständigkeit gegenüber Temperaturschwankungen erfolgt an dieser Stelle. Im ersten Teil wird die Oberfläche, im zweiten Teil die Grenzfläche zwischen Beschichtung und Trägermaterial analysiert. Die EDX-Funktion (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) des eingesetzten REM ermöglicht darüber hinaus detaillierte Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Beschichtungen.

Oberflächenbetrachtung: Ein Vorher-Nachher-Vergleich ist erforderlich, um die Auswirkungen der Temperaturschwankungen (100...300 K) auf die Wärmeübertragerproben zu erfassen. Die Oberfläche der, von den Wärmeübertragerproben abgedrehten Ringe aus Abbildung 4.2, werden dafür um den Faktor 2000 vergrößert dargestellt. Die in Abbildung 5.5 (rechts) dargestellte Goldprobe weist keine Unebenheiten auf. Es ist eine absolut glatte Oberfläche zu erkennen. Hingegen sind in Abbildung 5.5 (links) bei der mit Safecoat 571 beschichteten Probe kleinere Unebenheiten sichtbar. Die Untersuchungen der ADP2-, ADP1- und SolGel-Proben zeigen die für superhydrophobe Beschichtungen üblichen Oberflächen, ähnlich einem Lotusblatt, auf (Nachtmann et al. 2015). Keine der untersuchten Proben wies Veränderungen der Oberflächenstruktur durch das mehrmalige Abkühlen auf.

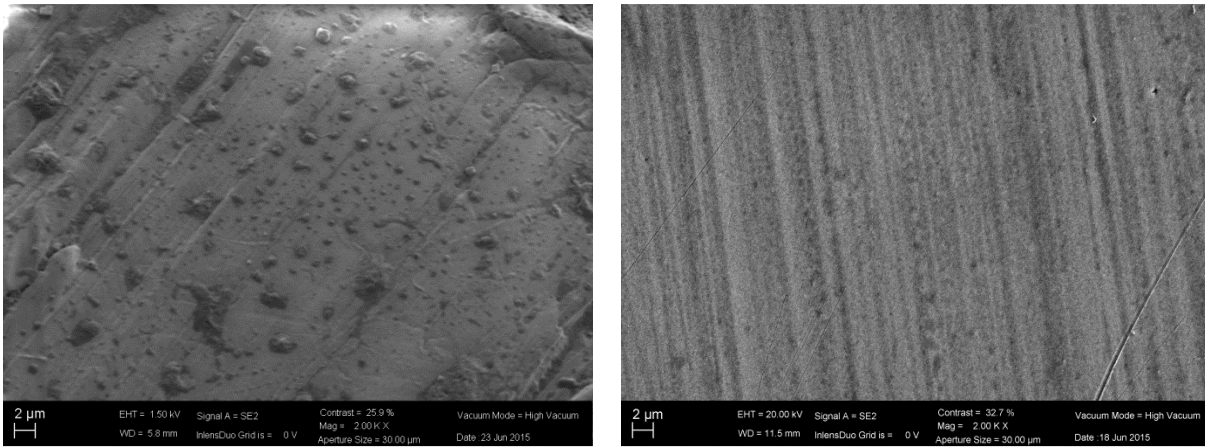


Abbildung 5.5: Oberflächen der untersuchten Wärmeübertragerproben (2000-fache Vergrößerung). **Links:** Mit PTFE beschichtete Probe. **Rechts:** Mit Gold beschichtete Probe (Nachtmann et al. 2015; Ober 2016)

Die durch die Analyse der REM-Aufnahmen gewonnenen Erkenntnisse lassen folgende Rückschlüsse auf den Ausfrierprozess zu:

- Neben der superhydrophoben Struktur scheint die sogenannte Slip-Oberfläche der SolGel-Probe zusätzlich mit einem Gleitmittel (dem „SolGel“) überzogen zu sein, welches durch die Polymerschicht auf der Oberfläche gehalten wird⁵⁴. Die für das Abperlen von Wasser hervorragend geeigneten Oberflächen begünstigen teilweise das Entstehen von locker anhaftenden CO₂-Kristallen. Superhydrophobe Oberflächen sind zwar als Anti-Ice-Beschichtungen geeignet (Wilken 2014), jedoch nur bedingt für den Einsatz zur Gewinnung von CO₂-Schnee.
- Bei den Gold-, PTFE-, sowie den elektropolierten Proben ist die gemittelte Rautiefe (Rz) im Vergleich zu den anderen Proben minimal. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine nahezu ideale Oberflächengeometrie vorliegt. Neben den ADP-Proben zeigen auch die Silber- und Keramik-Proben größere Unebenheiten auf. Daraus lässt sich ableiten, dass die Oberflächenrauheit der Proben bzw. der Bedeckungsgrad bzw. die Benetzungsfähigkeit keinen entscheidenden Einfluss auf den Ausfrierprozess haben.
- Das mehrmalige Abkühlen und Erwärmen der Wärmeübertragerproben hat keinen Einfluss auf die Oberflächengüte der Proben. Der Vorher-Nachher-Vergleich liefert keine feststellbaren Veränderungen der unterschiedlichen Oberflächen.

Grenzflächenbetrachtung: Vor allem auf die in Abbildung 5.6 dargestellten Keramik- und ADP2-Proben ist für die Verdeutlichung der nachfolgend beschriebenen Effekte genauer einzugehen. So fällt bei der Vorher-Nachher-Betrachtung der Keramikprobe auf, dass sich lange und tiefe Risse durch das Abkühlen und Erwärmen der Probe ausgebildet haben. Die Rissbildung ist als Folge der sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Trägermaterial und Beschichtung zu werten. Es wird vermutet, dass die poröse Keramik bei auftretenden Spannungsdifferenzen, welche durch ungleichmäßiges Abkühlen entstehen können, sehr leicht zur Rissbildung neigt. Dies führte bei mehrmaliger Versuchsdurchführung bis zum Ablättern kleiner Keramikstücke von der Wärmeübertrageroberfläche. Im Vergleich dazu sind keine Auswirkungen auf die Grenzflächen der kunststoffbeschichteten ADP2-Proben zu erkennen. Hingegen ist die geringe Schichtdicke mit

⁵⁴ Ähnliche Beschichtungen mit gleichem Verhalten befinden sich derzeit noch in der Entwicklung, wurden aber bereits in einschlägigen Fachzeitschriften vorgestellt (Butt et al. 2016).

durchschnittlich nur etwa zwei Mikrometer sowie deren Inhomogenität gut zu erkennen. Abbildung 5.6 (rechts) zeigt die Elementaranalyse der mit Gold beschichteten Kupferprobe. Die 200-fache Vergrößerung lässt neben der dünnen Goldschicht das Trägermaterial Nickel sehr gut erkennen. Diese Elementaranalyse wurde auch bei den ADP-Proben durchgeführt.

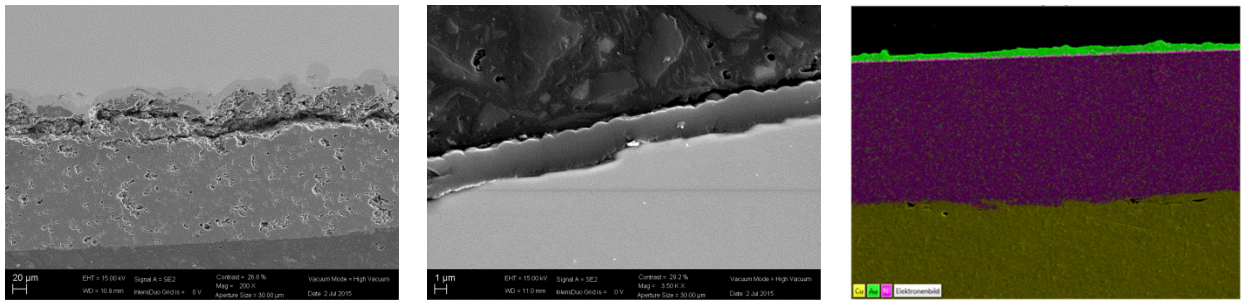


Abbildung 5.6: Aufnahmen mit dem REM. **Links:** Keramikbeschichtung auf Edelstahl nach den Versuchen. Deutlich zu erkennen ist bei 200-facher Vergrößerung ein langer Riss zwischen Trägermaterial und Beschichtung. **Mitte:** ADP-Beschichtung auf Kupfer bei 4000-facher Vergrößerung. Gemessene Beschichtungsdicke ca. 2 μm . **Rechts:** Elementaranalyse der goldbeschichteten Kupferprobe. Neben Gold und Kupfer ist als zusätzliches Trägermaterial Nickel zu erkennen.

Die Auswertung ausgewählter Proben zur Grenzflächenbetrachtung ermöglicht folgende Aussagen:

- Durch die Betrachtung der Grenzflächen kann die Langzeitstabilität der Wärmeübertrager nachgewiesen werden, ungeeignete Proben lassen sich mit hoher Sicherheit identifizieren.
- Spröde oder poröse Proben, die eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen, können bei unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten trotzdem als ungeeignet gelten. Ein Langzeitbetrieb ist damit nicht darstellbar.

5.1.3 Versuche zur Bestätigung der Reifbildungstheorie

Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit gelingt es, neben dem in Abbildung 5.7 dargestellten Schnee, Reif und Eis mit niedriger und hoher spezifischer Dichte zu erzeugen. Von besonderem Interesse ist dies, da bereits bekannt ist, dass sich Trockeneis umso besser von der Wärmeübertragerwandung löst, je geringer dessen Dichte ist (vgl. Kapitel 2).

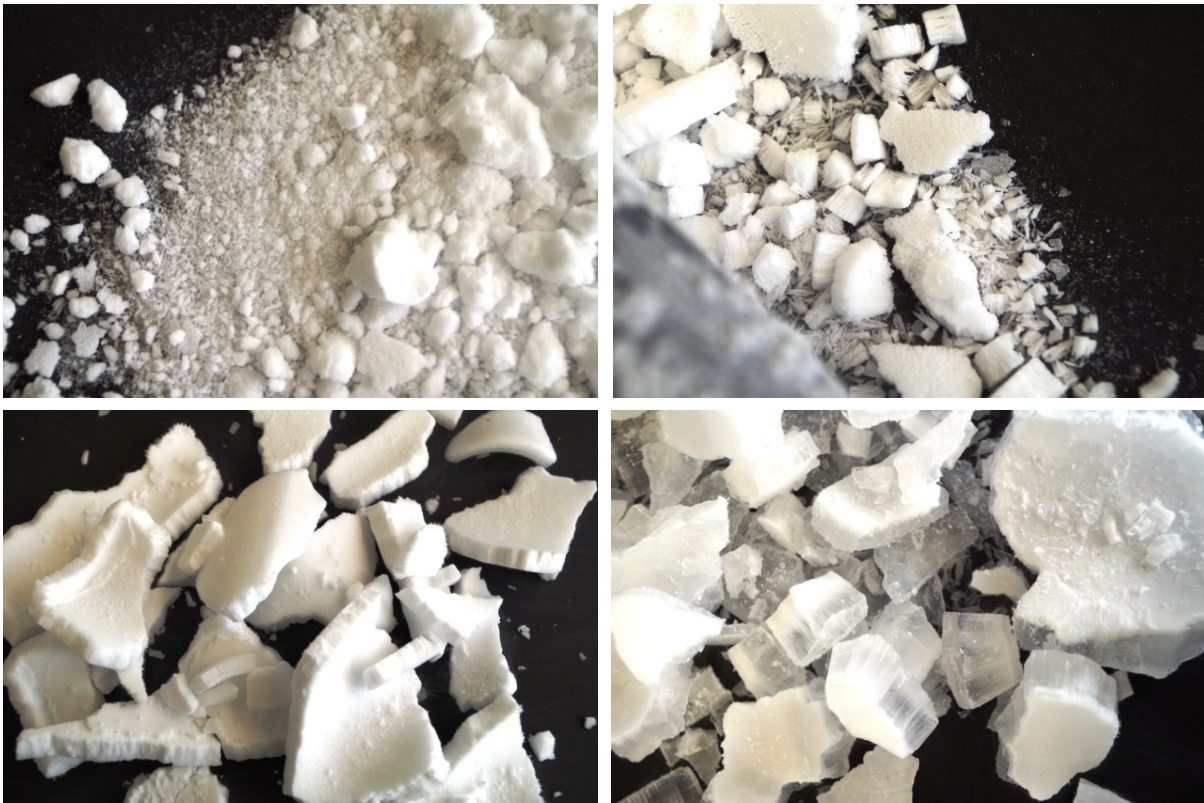


Abbildung 5.7: Verschiedene Dichten des entstehenden Kohlendioxidschnees auf dem Edelstahlwärmeübertrager durch Variation des Volumenstromes. Von links nach rechts: 500 ml/min; 4000 ml/min; 10 000 ml/min; 15 000 ml/min bei einer maximalen Versuchszeit von ca. 60 min (Ober 2016)

Nach dem Verwiegen der in Abbildung 5.7 entstandenen Trockeneismassen am Ende der Versuchsdurchführung, kann in Abhängigkeit zum CO_2 -Volumenstrom Abbildung 5.8 erstellt werden. Deutlich ersichtlich ist, dass die Abhängigkeit von Kohlendioxidvolumenstrom und -masse kein lineares, sondern vielmehr das Verhalten ähnlich zu einem Polynom zweiter Ordnung aufweist und damit ähnlich zu Abbildung 2.1 verläuft. Weitere durch Rische veröffentlichte Messkurven decken sich ebenfalls mit den hier aufgezeigten Ergebnissen (Rische 1957).

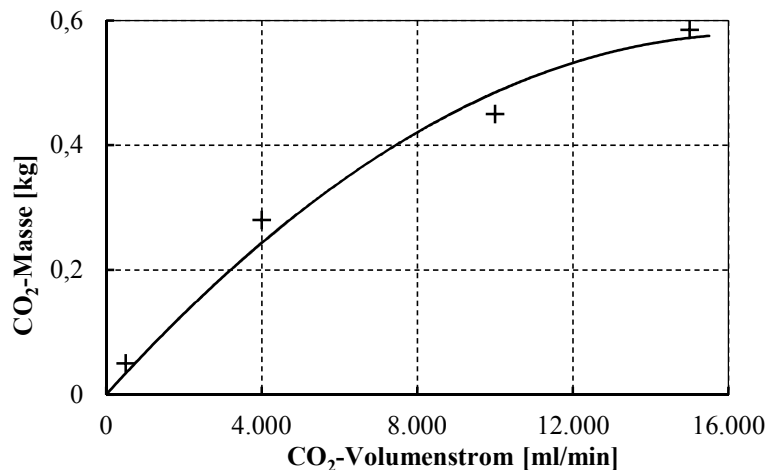


Abbildung 5.8: Ausgebildete Menge an festem Kohlendioxid in Abhängigkeit zum Volumenstrom bei einer Versuchsdauer von 55 min. Verändert nach (Ober 2016)

Wird nicht der Volumenstrom, sondern vielmehr die Dauer der Versuche variiert, kann die entstehende Masse an festem Kohlendioxid in Abhängigkeit zur Versuchszeit ermittelt und in Abbildung 5.9 dargestellt werden. Ebenfalls lässt sich die nichtlineare Abhängigkeit der Eisbildung zur Versuchsdauer erkennen. Diese Versuchsreihe deckt sich mit bereits bekannten Ergebnissen

(Rische 1957). Auch wenn dort nicht immer die gleichen Gasgemische eingesetzt wurden, ist aufgrund der hohen Übertragbarkeit ein Vergleich dennoch zulässig.

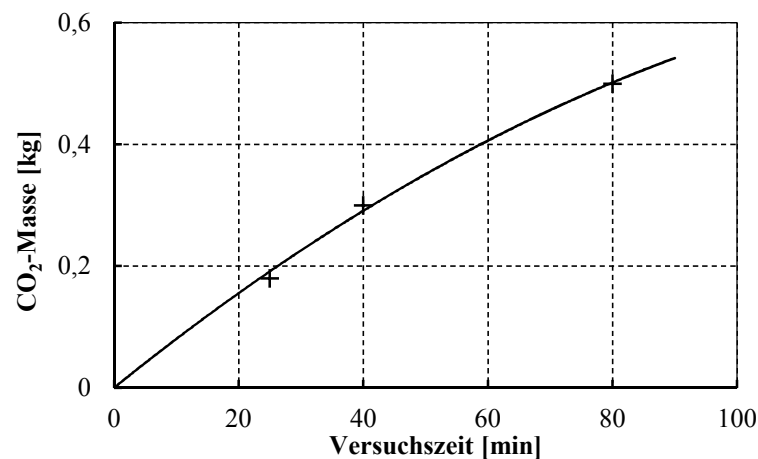


Abbildung 5.9: Ausgebildete Menge an festem Kohlendioxid in Abhängigkeit zur Versuchsdauer bei einem Volumenstrom von 4000 ml/min. Verändert nach (Ober 2016)

Zusammenfassend können unter Einbeziehung der in Abbildung 5.8 und 5.9 dargestellten Ergebnisse folgende Aussagen zur Bestätigung der Reifbildungstheorie von Kohlendioxid getätigt werden:

- Die sich ausbildende Trockeneisschicht hat mit zunehmender Dicke erheblichen Einfluss auf den Ausfrierprozess, da diese wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit verstärkt als Isolator wirkt. Neueste Untersuchungen zum Thema CO₂-Gewinnung durch tiefe Temperaturen aus Rauchgasen bestätigen diese Feststellung zusätzlich (Song et al. 2012; Song et al. 2013; Song et al. 2014)⁵⁵.
- Der Wärmeübergang ist bei der Schnee- und Reifbildung höher als bei festen Eisschichten.
- Die quantitative Überprüfung der Abhängigkeit der auszubildenden Reifmenge und Reifdichte von den verschiedenen Reynoldszahlen zeigt die nahezu vollständige Übereinstimmung gegenüber bereits bekannten Untersuchungen mit anderen Gasgemischen wie z. B. Rauchgasen (Hilz 1940; Hausen 1948; Rische 1957).

Gerade die hier aufgeführten Ergebnisse verdeutlichen in anschaulicher Art und Weise, dass für einen kontinuierlichen Abtrennungsprozess mit durchgehend hoher Reinigungsleistung die Wärmeübertragerflächen frei von fest anhaftenden Kohlendioxidschichten sein müssen.

⁵⁵ Die mit einer Stirling-Maschine betriebene Anlage des „Research Center for Energy Engineering, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo“ arbeitet überwiegend im turbulenten Strömungsbereich, sodass die Untersuchung der entstehenden Eisschichten und deren fortschreitende Dichteänderung einen Hauptbestandteil der Untersuchungen darstellt.

5.2 Auswertung der Versuche zur Biogasaufbereitung durch Ausfrieren

Bevor die Resultate der Versuchsreihen beschrieben werden können, ist zuerst die Genauigkeit der aufgenommenen Messwerte zu ermitteln, sodass die erhaltenen Ergebnisse auch als repräsentativ gelten. Dazu ist es notwendig eine Fehlerbetrachtung durchzuführen. Im Anschluss daran folgt die Auswertung der aufgenommenen Prozessparameter wie Druck und Temperatur, welche für die Übertragbarkeit und Reproduzierbarkeit während der gesamten Versuchszeit nahezu konstant sein müssen. Darauf aufbauend sind die Versuchsreihen auszuwerten und deren Ergebnisse darzustellen.

5.2.1 Fehlerbetrachtung der aufgenommenen Messwerte

Erst durch das Berücksichtigen der Messabweichung⁵⁶ mittels Fehlerrechnung und deren Fortpflanzung ist es möglich, belastbare Messwerte zu erhalten. So ist das Ergebnis einer Messung das Resultat aus dem wahrscheinlichsten Wert, welcher der Messung zugeschrieben werden kann sowie deren Unsicherheit (Betz 2014). Der wahrscheinlichste Wert wiederum ist das arithmetische Mittel aller Messungen. Bedienfehler sind von der Fehlerbetrachtung auszuschließen⁵⁷. Systematische Fehler sind z. B. Nullpunktfehler oder Fehler die durch die zu geringe Auflösung eines Messgerätes zustande kommen. Diese Fehler sind in Form von Herstellerangaben oder Normen verfügbar und können so in die entsprechende Berechnung einfließen. Mittels mehrfacher Wiederholung von Messungen lassen sich statistische Fehler minimieren bzw. auswerten.

Nachfolgend sind die Gesamtfehler der verschiedenen Messungen zu ermitteln und anzugeben. Neben der Temperatur-, Druck- und Durchflussmessung ist vor allem die Gaszusammensetzung von besonderem Interesse. Die Bestimmung ihrer Gesamtfehler erfolgt dabei nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz, weil davon auszugehen ist, dass sich statistische und systematische Fehler teilweise kompensieren. Des Weiteren werden die fehlerbehafteten Größen teils voneinander unabhängig, teils voneinander abhängig betrachtet.

A/D-Wandlung der Messsignale: Die durch die Sensoren erfassten analogen Messwerte müssen für die Weiterverarbeitung in digitale Signale umgewandelt werden. Diese Umwandlung übernimmt die in Kapitel 3.6 beschriebene Compact Rio 9074 Einheit von National Instruments. Zu beachtende Fehler sind bei dieser Umwandlung Nullpunktfehler (offset) sowie Verstärkungsfehler (gain). Die Weiterverarbeitung der erfassten Messwerte erfolgt überwiegend mit dieser Einheit, sodass die Fehler entsprechend zu berücksichtigen sind. In den nachfolgenden Kapiteln wird dies in die Fehlerbetrachtung miteinbezogen. Quantisierungsfehler sind zu vernachlässigen, denn alle relevanten A/D-Wandler besitzen eine Auflösung von 16 Bit.

Volumenmessung: Um die Frage nach der Verweilzeit der einzelnen Moleküle im Reaktor beantworten zu können, ist dessen Volumen so exakt wie möglich zu bestimmen. Als einzige Messgröße lässt sich das Volumen nicht direkt, sondern nur über das ideale Gasgesetz (vgl. Gleichung 2.8) indirekt bestimmen. Eine voneinander abhängige Fehlerbetrachtung ist notwendig, weil es neben dem Reaktorvolumen zuerst das Volumen der Ausgleichsbehälter durch Wasser-Verdrängung zu bestimmen gilt (Betz 2014). So ist nach Gleichung 5.1 das Reaktorvolumen V_R unter

⁵⁶ Als Messabweichung wird die Differenz zwischen tatsächlichem und gemessenem Wert verstanden.

⁵⁷ Grobe Fehler (z. B. Bedienfehler) können etwa durch unsachgemäßen Gebrauch von Messgeräten oder dem falschen Ablesen von Messergebnissen entstehen. Diese Fehler können mathematisch nicht berücksichtigt werden.

Zuhilfenahme der drei in Abbildung 3.16 abgebildeten Ausgleichsbehältervolumen V_B bestimmbar. Sowohl der Anfangsdruck in den Behältern p_0 , der Anfangsdruck im Reaktor p_1 , als auch der Enddruck im System p_2 lassen sich über den Drucksensor MKS Baratron 626 B messtechnisch erfassen.

$$V_R = \frac{V_B \cdot (p_2 - p_0)}{p_1 - p_2} \quad (5.1)$$

Nach dem Einpendeln der Messwerte zur Reduzierung von Fehlern durch Druckschwankungen wird mehrere Minuten der Druck aufgezeichnet und im Anschluss dessen Mittelwert gebildet. Nach mehrmaliger Versuchsdurchführung und dessen Auswertung ergibt sich ein Gesamtvolumen von $3700 \pm 50 \text{ cm}^3$ (Heimberger 2016) für alle drei Wärmeübertrager und deren Schlauchverbindungen.

Temperaturmessung: Die in Kapitel 3.6 bereits angesprochenen Temperatursensoren besitzen nach DIN EN 60 751 die Genauigkeitsklasse A. Für die Bestimmung des Gesamtmessfehlers dieser ist wegen der beschriebenen Vierleitermessung der Widerstand der Leitung vernachlässigbar. Ebenfalls ist der Fehler durch die gewählte Befestigungsart nicht zu berücksichtigen, da die Messfühler mittels Wärmeleitpaste und wärmeleitfähigem Klebstoff angebracht sind. Gleiches gilt für den Messfehler durch Eigenerwärmung, welcher mit $\pm 0,625 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ sehr gering ausfällt (Weber 2017). Die Grundgenauigkeit des Sensors ist nach Gleichung 5.2 in Abhängigkeit zur Temperatur zu bestimmen.

$$\Delta T_{Pt100} = \pm(0,15 + 0,002 \cdot |\vartheta|) \quad (5.2)$$

Weiterhin ist die Temperaturabweichung des NI 9217 A/D-Wandlers mit $\pm 0,15 \text{ K}$ unter 223 K und mit $\pm 0,25 \text{ K}$ über 223 K zu berücksichtigen. In Gleichung 5.3 ist die absolute Gesamtmessabweichung für die gemessene Temperatur von 116 K exemplarisch angegeben. Weiterhin kann nach Gleichung 5.3 der maximale Messfehler für den Messbereich von $100 \dots 300 \text{ K}$ mit $\pm 0,52 \text{ K}$ bei 100 K angegeben werden.

$$\begin{aligned} \Delta T_{Ges} &= \pm \sqrt{(0,15 \text{ K} + 0,002 \cdot |-157 \text{ }^\circ\text{C}|)^2 + (0,15 \text{ K})^2} \\ &= \pm 0,5 \text{ K} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Druckmessung: Mit dem MKS Baratron 626 B Druckaufnehmer wird der Prozessdruck permanent überwacht. Dessen Grundgenauigkeit beträgt $\pm 0,25 \%$ des absoluten Messwertes. Der NI 9215 A/D-Wandler weist im kalibrierten Zustand einen typischen Nullpunktfehler von $0,014 \%$ und einen Verstärkungsfehler von $0,02 \%$ bezogen auf den maximalen Messbereich auf. Analog zur Temperatur in Gleichung 5.3 kann somit der Gesamtmessfehler mit $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ bei einem vorliegenden Druck von $0,1 \text{ MPa}$ bestimmt werden. Der PENNINGVAC PTR 90 überwacht das Isolationsvakuum mit einer Genauigkeit von laut Datenblatt $\pm 30 \%$. Da dessen Messwerte für weitere Berechnungen nicht gefragt sind, ist eine Fehlerbetrachtung nicht erforderlich.

Durchflussmessung: Die Massenstromventile sind direkt mit dem Laborrechner über eine USB-Schnittstelle verbunden, daher ist die Verwendung eines A/D-Wandlers nicht erforderlich. Die gesamte Messabweichung beträgt dadurch nur die im Datenblatt hinterlegten und in Gleichung 5.4 abgebildeten $\pm 0,5 \%$ des absoluten Messwertes sowie $\pm 0,2 \%$ des maximalen Messwertes. Für einen Volumenstrom von 550 ml/min ergibt dies eine Abweichung von $\pm 4 \text{ ml/min}$.

$$\Delta\dot{V} = \pm(0,005 \cdot \dot{V}_{ist} + 0,002 \cdot \dot{V}_{max}) \quad (5.4)$$

Das Massenstrommeter am Ausgang des Reaktors ist für einen maximalen Volumenstrom von 1000 ml/min geeignet und auf Methan kalibriert. Das Massenstrommeter ist am gleichen NI 9215 A/D-Wandler wie auch der Drucksensor 626 B angeschlossen. Dessen Fehlerberechnung ist analog zur Druckmessung durchzuführen. Der im Vergleich zu den Massenstromventilen größere Messbereich führt zu einer Fehlerabweichung von ca. ± 5 ml/min bei einem Durchfluss von 500 ml/min. Bei Versuchen mit Biogas muss der in Kapitel 4.2.4 vorgestellte Gaskorrekturfaktor nach Gleichung 4.1 Berücksichtigung finden. Die Ermittlung des Gaskorrekturfaktors kann nur nach der Konzentrationsbestimmung im SWG 100 Biogas-Analysator erfolgen und ist nachträglich auf die erfassten Messwerte aufzuaddieren. Die geringere Grundgenauigkeit des Massenstrommeters von ± 5 % des gemessenen Wertes ist durch die Verwendung des GCF nicht zu vermeiden.

Gaszusammensetzung: Tabelle 3.2 in Kapitel 3.6 zeigt die Übersicht der verwendeten Messgeräte und Analysatoren für die Bestimmung der Gaszusammensetzung. Die SWG 100 Biogas-Analysatoren verfügen über eine automatische Messwernerfassung im Minutentakt. Erfolgt die Auswertung der Versuche mittels dieser Daten, ist die in Tabelle 3.6 angegebene klassifizierte Grundgenauigkeit zu verwenden. Der NI 9207 A/D-Wandler besitzt einen Nullpunktfehler von $\pm 0,05$ % des gesamten Messbereiches und einen Verstärkungsfehler von $\pm 0,87$ % des absoluten Messwertes. Bei einer gemessenen Gaskonzentration von 99,49 Vol.-% CH₄ und 5106 ppm an CO₂ ergibt sich somit nicht ein Gesamtfehler von $\pm 1,0$ Vol.-% bzw. ± 40 ppm, sondern von $\pm 1,4$ Vol.-% bzw. ± 60 ppm (Weber 2017). Vorausgesetzt für die hier angegebene Genauigkeit ist die tägliche halbautomatische Kalibrierung der Sensoren mit 100 Vol.-% Methan (Methan 3.5 bzw. 99,95 Vol.-% Reinheit) und 100 Vol.-% Kohlendioxid (Kohlendioxid 4.5 bzw. 99,995 Vol.-% Reinheit), die Nullpunktnahme mit 100 Vol.-% Stickstoff (Stickstoff 5.0 bzw. 99,999 Vol.-% Reinheit) sowie eine Aufwärmzeit des Analysators von 45 Minuten. Der wöchentliche Abgleich der Infrarot-Messbank mit dem 0...5000 ppm Messbereich ist mit speziellem Kalibriergas (1000 ppm CO₂ und 1000 ppm CH₄ in Stickstoff) durchgeführt. Vor jeder Messwertaufzeichnung wird der Analysator zwei Minuten mit Versuchsgas gespült. Dies ist vor allem bei der diskontinuierlichen Messung zu berücksichtigen. Die Sensoren der Firma Dynament werden nur für die qualitative Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Analysatoren eingesetzt. Deren Auswertung ist nicht vorgesehen, obwohl sich die Messwerte unerwartet genau angleichen.

Neben den bereits in Tabelle 3.2 aufgeführten Messgeräten zur Konzentrationsbestimmung soll eine Übersicht der weiteren Messgeräte (Tabelle 5.1) als Zusammenfassung von Kapitel 5.2.1 dienen.

Tabelle 5.1: Zusätzliche verwendete Messgeräte an der Laboranlage

Messgerät	Einsatzgebiet	Messbereich	Genauigkeit	Besonderheit
MKS Baratron 626 B	Druckmessung Volumenbestimmung	0...0,13 MPa	+/- 0,25 % ^{a)} +/- 50 cm ³	Zur Erfassung des Prozessdruckes Nur indirekt möglich (Betz 2014; Heimberger 2016)
Pt100 P0K1.232.6W .A.010	Temperaturmessung von Ausfrierer oben und unten, Vorkühler, Verflüssiger, Zuleitung Ausfrierer, Ausfrierer oben innen und unten innen, Kalkkopf, Raumtemperatur	73...873 K	+/- 0,5 K	Signale der Temperatursensoren werden für die Regelung der Anlage sofort weiterverarbeitet
PENNINGVA G PTR 90	Überprüfung Isolationsvakuum	0...1000 mbar	+/- 30 % ^{a)}	Keine genaueren Werte notwendig
MKS MF1	Durchflussmessung	0...1000 ml/min	+/- 5 ml/min	Nur für die Erfassung der Durchflussmenge an reinem Methan geeignet. Ansonsten Messabweichung von +/- 5 % des Absolutwert möglich
NI9215 NI9207 NI9217	A/D-Wandler	4...20 mA bzw. 0...10 V	siehe Fließtext	A/D-Wandler mit höchster verfügbarer Auflösung

^{a)} bezogen auf den maximalen Messbereich

5.2.2 Beweis eines konstanten Anlagenbetriebes

Neben den schwankenden Messwerten wie der Gaszusammensetzung muss für die Gültigkeit aller Versuche eine Vielzahl von Parametern als nahezu konstant während der gesamten Versuchszeit vorliegen. Nur so lassen sich wissenschaftlich belastbare und reproduzierbare Messwerte erfassen. Die Grundlagen eines jeden Versuches sind

- konstanter Druck im Rohrleitungssystem,
- konstantes Hochvakuum im Reaktor,
- konstanter Massenstrom am Eingang des Reaktors,
- konstante Temperatur an allen drei Wärmeübertragern.

Die Aufzeichnungen der Sensoren lassen durch entsprechende Auswertung eine grafische Darstellung zu den genannten Parametern Druck, Vakuum, Temperatur und Durchfluss zu. Das Abbilden aller aufgenommen Messkurven oder eines Mittelwertes ist an dieser Stelle nicht zielführend, da jeder Versuch einem eigenen Zweck dient und deren Vergleichbarkeit somit nicht immer gegeben ist. So wird im weiteren Verlauf ein Versuch exemplarisch ausgewertet. Alle ausgewerteten Versuche entsprechen den nachfolgend gezeigten Messkurven. Als Referenz wird der Versuch vom 01.12.2016 mit synthetischem Biogas (55 Vol.-% CH₄ und 45 Vol.-% CO₂) und einem Volumenstrom von 1000 ml/min gewählt. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt über die in den Kapiteln 5.2.1 und 3.6 beschriebenen Sensoren und Messgeräten. Deren Abfrage erfolgt im Intervall von fünf Sekunden. Die grafische Auswertung des Versuches beginnt kurz bevor alle Wärmeübertrager die geforderte Temperatur erreicht haben und die Einleitung der Versuchsgase startet, also ca. drei Stunden nach Versuchsbeginn.

Druckmessung: Die Abbildung 5.10 zeigt den Prozessdruck im Inneren des Rohrleitungssystems. Je nach Tages- und Jahreszeit sowie Sonnenstand und Luftfeuchtigkeit variiert der atmosphärische Druck im Labor, sodass an dieser Stelle ein Mittelwert von ca. 0,097 MPa anzugeben ist. Dieser Druck ist insoweit von Interesse, da die Laboranlage mit $3 \cdot 10^{-3}$ MPa-Rückschlagventilen gegen den Eintrag von Falschluff abgesichert ist. Der Prozessdruck sollte somit konstant bei ca. 0,1 MPa liegen. Zu Beginn der Versuchsdurchführung wird das Rohrleitungssystem mit Stickstoff gespült und anschließend evakuiert. Der Druck bleibt während der dreistündigen Abkühlphase nahezu konstant bei ca. 0,001 MPa. Es folgt das Einleiten der Versuchsgase, sodass sich der Rohrleitungsdruck langsam auf den Prozessdruck von 0,1 MPa erhöht. Über die gesamte Versuchszeit von ca. sieben Stunden ist eine maximale Druckschwankung von 0,001 MPa festzustellen. Der Druck ist damit als konstant anzusehen. Nach ca. sieben Stunden ist das Versuchsende erreicht, die Massenstromventile werden abgeschaltet. Bevor die Spülung mit Stickstoff beginnt und der Druck infolge des höheren Volumenstromes auf 0,105 MPa ansteigt, ist ein Druckabfall durch die hohe Saugrate des Biogas-Analysators feststellbar.

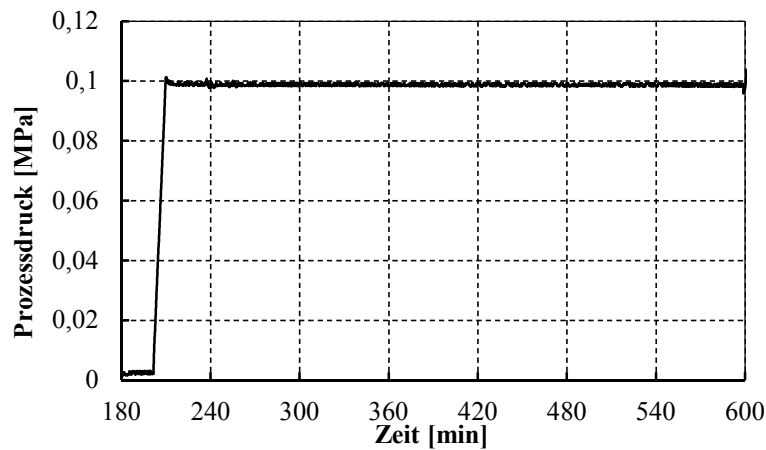


Abbildung 5.10: Druckverlauf im Rohrleitungssystem und den Wärmeübertragern des Reaktors am 01.12.2016. Beginn der Gaseinleitung nach ca. 200 min

Vakuummessung: Das Aufrechterhalten und Überwachen eines konstanten Isolationsvakuums hat zwei Gründe. So kann durch erhöhte Pumpenleistung sofort die Leckage am Gesamtsystem angezeigt oder eben bei reibungslosem Ablauf die Verluste durch Konvektion vermieden werden. Abbildung 5.11 zeigt das gemessene Vakuum während der Versuchsdurchführung. Das Vakuum ist permanent niedriger als der geforderte Minimaldruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Dichtigkeit der Anlage sowie die Unterdrückung von Konvektionsverlusten sind somit während der gesamten Versuchszeit nachgewiesen. Der sprunghafte Anstieg des Isolationsvakuums am Ende der Versuchszeit ist zuerst auf das Abschalten des Kaltkopfes und dann auf das Abschalten der Turbomolekularpumpe zurückzuführen.

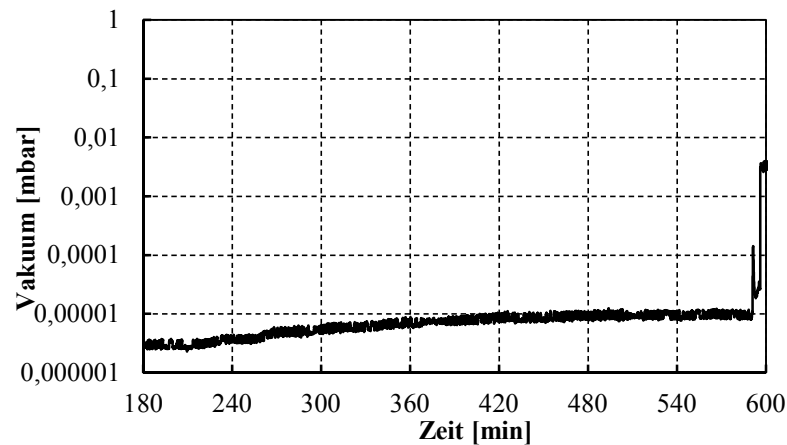


Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf des Isolationsvakuums am 01.12.2016. Die fortschreitende Erwärmung der Turbomolekularpumpe führt zu einer zunehmenden Abnahme des Isolationsvakuums.

Bemerkung: Die Betrachtung der konstruktiven Umsetzung der Signaldurchführungen am Ausfrierwärmeübertrager in Abbildung 3.15 zeigt die enorme Komplexität des Gesamtprojekts auf. Trotz einer eigens entwickelten Tieftemperatur-/Hochvakuumdurchführung für die Beleuchtung der Kohlendioxidkristalle und zweier Tieftemperatur-/Hochvakuumdurchführungen für die Ermittlung der Gastemperatur an Ein- und Ausgang des Ausfrierwärmeübertragers kann die dauerhafte Dichtigkeit über den gesamten Versuchszeitraum aufrechterhalten werden.

Temperaturmessung: Unter Temperaturmessung ist nicht nur die Erfassung der verschiedenen Prozesstemperaturen zu verstehen. Vielmehr muss das in Kapitel 3.6 beschriebene Gesamtsystem zur Temperaturkonstanthaltung betrachtet werden. Um die Kühlung des Ausfrierwärmeübertragers als Flüssigmethankühlung zu simulieren, ist es unabdingbar den Ausfrierwärmeübertrager konstant auf der gleichen Temperatur zu halten. Temperaturschwankungen würden die gemessene Gaszusammensetzung erheblich beeinflussen. So kann bei zu hoher Temperatur das Kohlendioxid nicht vollständig ausfrieren. Zu tiefe Temperaturen wiederum könnten zur Verflüssigung des Methananteiles führen. Dies kann durch die PID-Regelung der Heizpatronen verhindert werden. Abbildung 5.12 zeigt die Temperaturen des Kaltkopfes, des Ausfrierwärmeübertragers und die Raumtemperatur. Der typische Verlauf der Abkühlkurven ist bereits in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Anzeige der Messwerte beginnt deshalb auch hier erst bei Minute 180 der Gesamtversuchszeit.

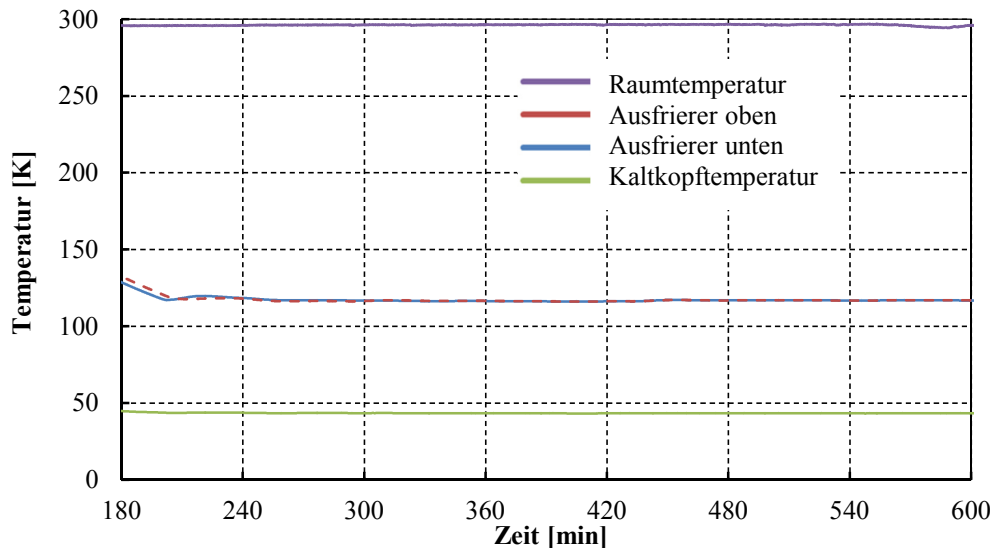


Abbildung 5.12: Zeitlicher Verlauf ausgewählter Temperaturen am 01.12.2016. Maximale Schwankungen $\Delta T = \pm 1$ K nach dem Einschwingvorgang zu Beginn der Versuche

In Abbildung 5.12 ist zu erkennen, dass nach dem einmaligen Überschwingen/Unterschreiten der am Ausfrierer geforderten Temperatur von 116 K sich diese mit einer Genauigkeit von ± 1 K einstellen lässt. Während die Temperatur am Kaltkopf konstant 43 K beträgt, ist eine stetige Erhöhung der Raumtemperatur festzustellen. Erst die abfallende Außentemperatur am späten Nachmittag kann dem zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Laboranlage entgegenwirken, sodass die Raumtemperatur mit 297 K gegen 16:00 Uhr ihr Maximum erreichte⁵⁸. Erst ab diesem Zeitpunkt fällt die aufgenommene Leistung der Vakuumpumpen und der Kaltkopfeinheit wieder langsam auf das ursprüngliche Niveau zu Beginn des Versuches ab.

Durchflussmessung: Um eine konstante Reinigungsleistung nachzuweisen, ist es wichtig, eine konstante Zufuhr des zu untersuchenden Biogases sicherzustellen. Müssen für die Analyse von Biogas die in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Korrekturen bezüglich des Gaskorrekturfaktors getroffen werden, sind bei synthetischem Biogas infolge der vorgenommenen Kalibrierung für Methan und Kohlendioxid keine weiteren Einstellungen vorzunehmen. Abbildung 5.13 zeigt durchgehend konstante Werte beim Volumenstrom von Kohlendioxid und von Methan. Das kurzzeitige Überschwingen des CO₂-Ventils zu Beginn und am Ende der Versuchsdurchführung ist zu vernachlässigen. Weiterhin ist das Versuchsende nach 600 Minuten Versuchszeit mit dem Abfall des Durchflusses gekennzeichnet.

⁵⁸ Die Verlustleistung der Laboranlage von ca. 15 kW hat in Kombination mit einer ungenügenden Lüftungseinheit vor allem in den Sommermonaten zu einer Raumtemperatur von bis zu 310 K während des gesamten Tages hinweg beigetragen. Eine damit einhergehende Beeinflussung der Messergebnisse ist nicht auszuschließen.

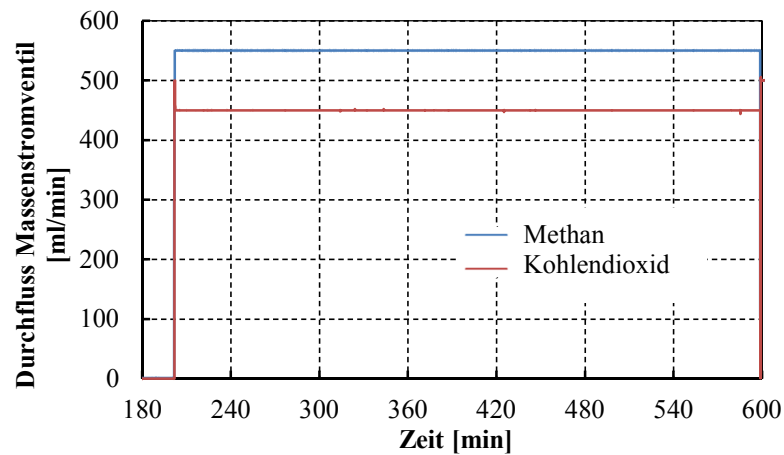


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Durchflussmengen beider Massenstromventile am 01.12.2016

Zusammenfassend ist darauf hinzuweisen, dass das in Kapitel 5.2.2 beschriebene Konstanthalten aller Prozessparameter aus keiner der bekannten Literaturen in diesem genauen Einstellbereich bekannt ist. Des Weiteren werden in der folgenden Versuchsauswertung nur Messkurven betrachtet, die die gleichen charakteristischen Merkmale wie hier in Kapitel 5.2.2 beschrieben aufweisen.

5.2.3 Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung des Gasgemisches

Für die Überprüfung der Funktionsfähigkeit der gesamten Laboranlage⁵⁹ sind die in Kapitel 4.2.2, Tabelle 4.2 beschriebenen Versuche geeignet. Mit diesen Versuchen lässt sich nicht nur die Reinigungsleistung des Reaktors bei verschiedenen Gaszusammensetzungen, sondern auch die Abhängigkeit zu Versuchszeit und Volumenstrom untersuchen. Die in Abbildung 5.14 und 5.15 dargestellten Messkurven zeigen sowohl die gemessene CH₄- als auch CO₂-Konzentration im Restgas nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Die Abbildung des gleitenden Durchschnittes von jeweils 60 Messwerten (fünf Minuten-Messintervall) ist zur besseren Darstellung gewählt. Auf die Darstellung der Fehlerindikatoren wird aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet. Im Detail ist darauf in Kapitel 5.2.5 einzugehen. Weiterhin soll für diese ersten Versuche eine Versuchszeit von drei Stunden ausreichen.

⁵⁹ Bis auf die Bühler-Messgaspumpe sowie die Gasspeichersäcke zur Zwischenspeicherung von Biogas sind bei diesem Versuch alle Anlagenkomponenten in Verwendung.

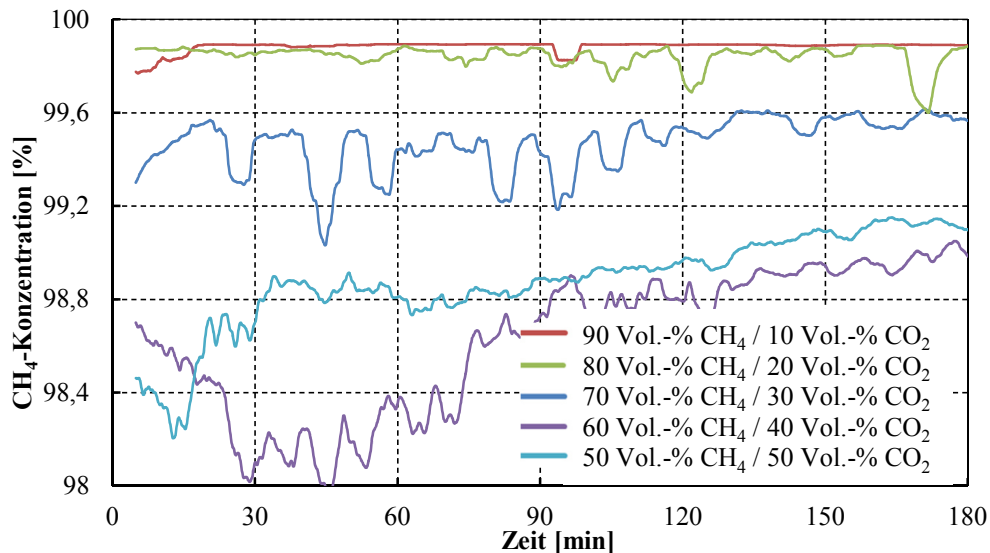


Abbildung 5.14: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Verändert und ergänzt nach (Heimberger 2016)

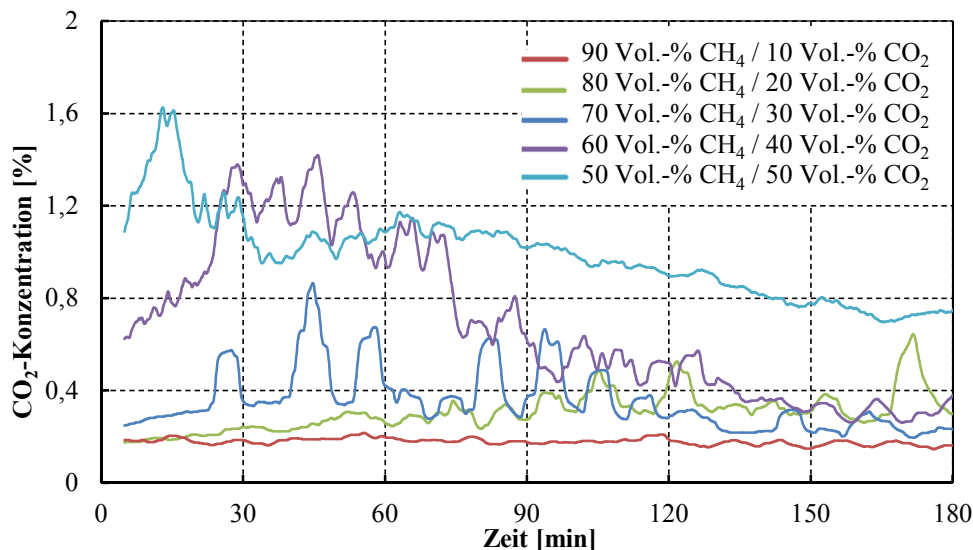


Abbildung 5.15: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan. Verändert und ergänzt nach (Heimberger 2016)

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

- Höhere Anteile an Kohlendioxid im Versuchsgas führen zu höheren Kohlendioxidkonzentrationen im aufgereinigten Versuchsgas. So lässt sich feststellen, dass die Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers durchaus limitiert ist⁶⁰. Verantwortlich dafür kann entweder der höhere Volumenstrom oder die mit dem höheren CO₂-Anteil einhergehende erhöhte Kälteleistung sein. Ist der Volumenstrom zu hoch, reicht die Verweilzeit des Versuchsgases im Ausfrierwärmeübertrager nicht aus, um das Gas auf die gewünschte Temperatur abzukühlen. Andererseits führt ein erhöhter Anteil an CO₂ zu einer wesentlich höheren Kälteleistung wie aus Tabelle 5.2, einer Erweiterung von Tabelle 4.2,

⁶⁰ Diese zum Ende der Projektlaufzeit gewonnenen Erkenntnisse rechtfertigen im Nachhinein die sehr aufwändige und zeitintensive theoretische Modellbildung in Kapitel 2.2 in vollem Umfang.

ersichtlich ist. Es kann an dieser Stelle nicht mit letzter Sicherheit festgestellt werden, ob die Kälteleistung des Ausfrierwärmeübertragers für jegliche Volumenströme ausreicht. Mit den in Kapitel 4.2.7 beschriebenen und in Kapitel 5.2.8 ausgewerteten Versuchsreihen soll dies später möglich sein.

- Die Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers steigt mit fortlaufender Versuchszeit. Durch die glatte PTFE-Oberfläche fehlen zu Versuchsbeginn Kristallisationskeime in erforderlicher Menge und Größe, welche sich erst durch das langsame Anwachsen der CO₂-Kristalle in ausreichender Anzahl ausbilden. Die zusätzliche Oberfläche der CO₂-Kristalle führt im weiteren Versuchsverlauf zur Erhöhung der Wärmeübertrageroberfläche. Dies begünstigt zusätzlich den Ausfriervorgang, sodass die Reinigungsleistung mit fortschreitender Versuchszeit kontinuierlich steigt. Das, in Abbildung 2.1 dargestellte Verhalten der insgesamt ausgefrorenen Reifmenge in Abhängigkeit zur Versuchszeit nach Rische, ist damit bestätigt.

Tabelle 5.2: Übersicht Kälteleistung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischem Anteil an Methan.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Anteil CH ₄ [Vol.-%]	90	80	70	60	50
Anteil CO ₂ [Vol.-%]	10	20	30	40	50
Volumenstrom [ml/min]	556	625	714	833	1000
Ausfrierkälte- leistung [W]	3,3	4,8	6,8	9,4	13,2
Gesamte Kälte- leistung ^{a)} [W]	6,5	8,0	10,0	12,7	16,4

a) inkl. im Anschluss stattfindende Verflüssigung des Methananteiles

Um die negativen Auswirkungen der variablen Volumenströme auf den Ausfrierprozess und auf die Versuchsauswertung auszuschließen, sind die in Tabelle 4.3 abgebildeten Versuche geeignet. Die mehrfache Evakuierung und Spülung des Rohrleitungssystems ist vor jeder Versuchsdurchführung vorzunehmen. Dennoch lässt sich der Eintrag von Falschluff nicht gänzlich vermeiden, wodurch zu Beginn der Versuche ein rascher Anstieg auf die tatsächliche Gaszusammensetzung in Abbildung 5.16 und 5.17 feststellbar ist. Da wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben eine kontinuierliche Messung nicht möglich ist, wird der letzte gemessene Wert bis zur Reaktivierung der Messeinheit gespeichert. Für die bessere Darstellung wird wiederum der gleitende Durchschnitt aus 60 Messungen gewählt. Während der Gesamtvolumenstrom konstant bleibt, nimmt die gewonnene Methanmenge pro Versuch kontinuierlich ab. So lassen sich auch die unterschiedlichen Messintervalle erklären.

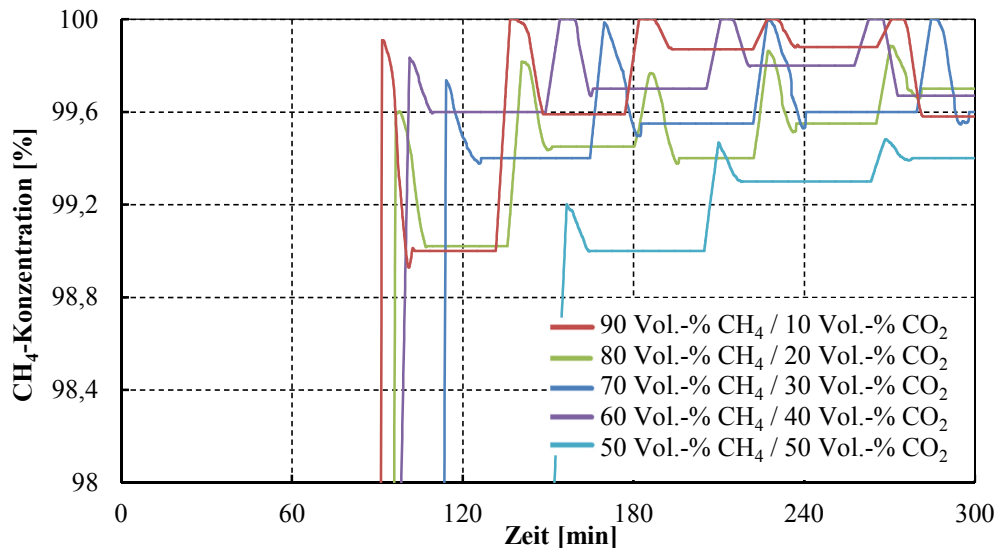


Abbildung 5.16: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min

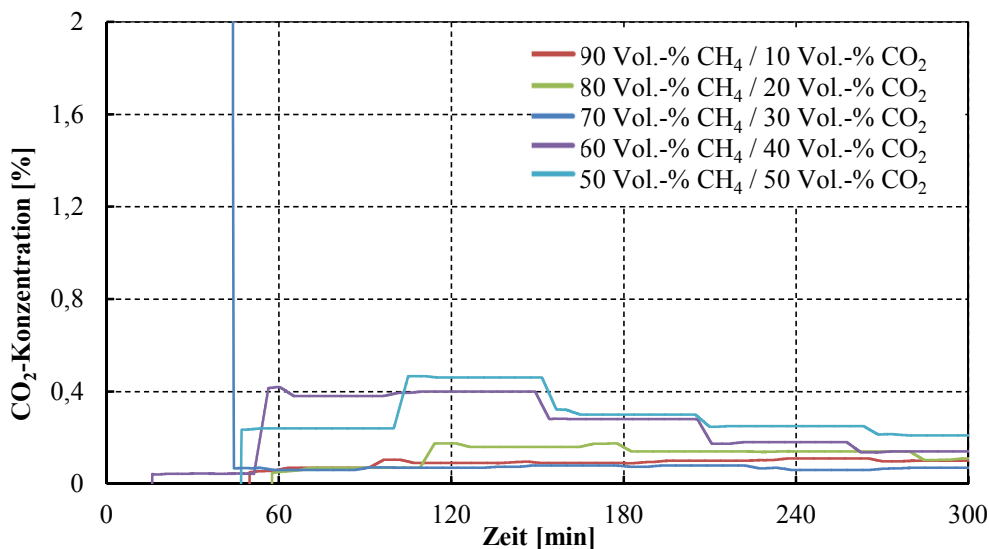


Abbildung 5.17: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min

Auch hier können durch Beobachtungen und durch Auswertung der Messergebnisse entsprechende Zusammenhänge über den Kristallbildungsprozess von Kohlendioxid abgeleitet werden:

- Der im Vergleich zu den vorherigen Versuchen geringere Volumenstrom ermöglicht weit höhere Reinigungsleistungen. Zwar nimmt die absolute Menge an ausgefrorenem Kohlendioxid ab, die relative Menge hingegen nimmt auf 99,4 Vol.-% und mehr zu. Dies führt zu einem geringen CO₂-Anteil und einem höheren CH₄-Anteil im Restgas.
- Bildet sich anstelle fest anhaftender Kohlendioxidkristalle an der Ausfrierwärmeübertragerwandung Schnee im Gasstrom, lassen sich durchgehend hohe Reinigungsleistungen erzielen. Bilden sich hingegen fest anhaftende Kohlendioxidkristalle aus, steigt die Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers mit zunehmender Versuchszeit. Der bereits beschriebene Effekt der vergrößerten Wärmeübertragerfläche durch Kristallbildung wird dafür verantwortlich gemacht.

- Das Abfallen der CO₂-Kristalle von der Ausfrierwärmeübertrageroberfläche konnte ähnlich zu Abbildung 5.18 (Versuch 5 der zweiten Versuchsreihe; 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ bei 1000 ml/min an Gesamtvolumenstrom) in regelmäßigen Abständen bei den meisten Versuchen beobachtet werden.

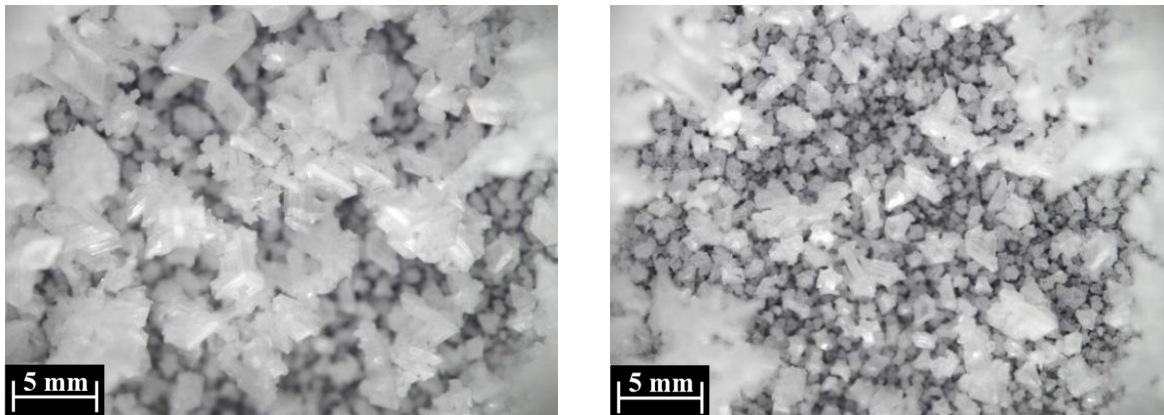


Abbildung 5.18: Ausbildung fester Kohlendioxidkristalle am 16.12.2016. Versuch mit 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min. Öffnen der Massenstromventile um 11:00 Uhr. **Links:** Aufnahme um 17:00 Uhr. **Rechts:** Aufnahme um 17:10 Uhr; Das Fehlen der meisten größeren Kristalle ist zu erkennen.

- Die Messwerte der diskontinuierlichen Gasanalyse sind nahezu identisch mit den Messwerten der kontinuierlichen Gasanalyse. Eine Übertragbarkeit der Messergebnisse ist auf Basis der Kontinuität der Prozessparameter (Temperatur, Massenstromzusammensetzung, Druck...) gegeben.
- Der Ausfrierprozess von Kohlendioxid ist nach wie vor als äußerst komplex zu bewerten, weitere fundierte Aussagen sind noch nicht möglich.

Die zusammenfassenden Erkenntnisse der ersten beiden Versuchsreihen lassen sich im Allgemeinen wie folgt beschreiben:

- Die Laboranlage arbeitet über einen definierten Zeitraum fehlerfrei, konstant und zuverlässig. Weitere Versuche mit veränderten Prozessparametern sind möglich und notwendig.
- Das Ausfrieren von Kohlendioxid aus synthetischen CH₄-CO₂-Gasgemischen ist praktisch umsetzbar. Eine genaue Auslegung des Ausfriervorganges erlaubt darüber hinaus eine hohe Methanreinheit von 99,8 Vol.-% und mehr im Restgas.

5.2.4 Versuchsreihe und Simulation mit Änderung des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung

Zunächst ist auf die in Kapitel 4.2.3 beschriebene Simulation nach den Vorgaben der Konstruktionszeichnungen genauer einzugehen. Das vollständig definierte, berechnungsfähige Modell kann bei Ausnutzung aller Funktionen nicht nur den gewünschten Ausfrierprozess darstellen. Auch die Geschwindigkeitsverläufe im Ausfrierwärmeübertrager bei unterschiedlichen Volumenströmen können berechnet und abgebildet werden. Dargestellt in Abbildung 5.19 ist die Simulation mit einem Volumenstrom von 1000 ml/min. Am Wärmeübertragerboden, welcher als Speicherbehälter für das abfallende Kohlendioxid dient, bildet sich eine beabsichtigte Totzone aus. Deutlich ist der, von Linde in Kapitel 2.2.3.2 beschriebene und in Abbildung 2.6 dargestellte Effekt,

der von der laminaren Strömung abweichenden Geschwindigkeitsprofile, zu erkennen. Die Gasmoleküle nahe der Rohrwandung besitzen infolge der niedrigen Temperatur eine höhere Dichte und strömen somit schneller durch den Wärmeübertrager als Moleküle in der Rohrmitte. Ein untersuchter Volumenstrom von 8333 ml/min verhindert die Ausbildung einer regelmäßigen Fluidzone. Detailliertere Rückschlüsse auf das Strömungsverhalten im Ausfrierwärmeübertrager ermöglichen zudem die Betrachtung der Geschwindigkeitsvektoren und der Stromlinien. Diesbezüglich ist auf die Arbeit von Hütter zu verweisen (Hütter 2016).

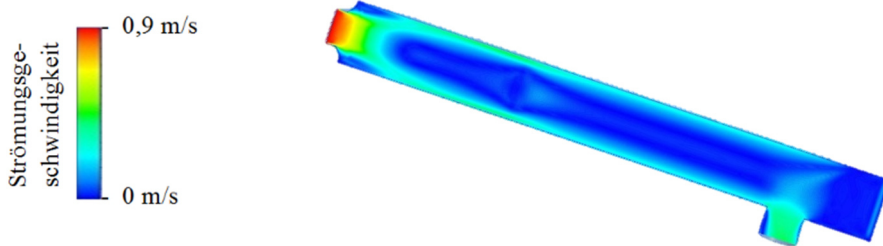


Abbildung 5.19: Simulation des Geschwindigkeitsverlaufes im Ausfrierwärmeübertrager bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ (Hütter 2016)

Im gleichen Maße lassen sich neben den Geschwindigkeitsverläufen auch die Temperaturverläufe des Gasgemisches in Abhängigkeit zum Volumenstrom und zur Lauflänge des Ausfrierwärmeübertragers darstellen. In Abbildung 5.20 ist der Temperaturverlauf des Gasgemisches bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min dargestellt. Näherungsweise lässt sich ein lineares Temperaturgefälle im Gasstrom erkennen, wenngleich das synthetische Biogas an der Rohrwandung etwas schneller als in der Rohrmitte abkühlt (vgl. Abbildung 2.6).

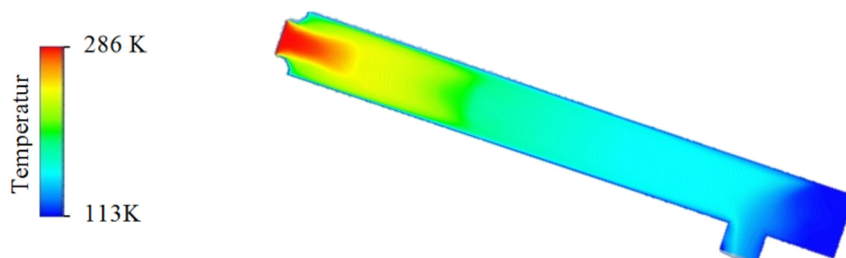


Abbildung 5.20: Simulation der Gastemperatur im Ausfrierwärmeübertrager bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ (Hütter 2016)

Die in Tabelle 4.4 Kapitel 4.2.3 aufgeführten Versuche sind bezüglich ihrer Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen hinter dem Ausfrierwärmeübertrager in Abbildung 5.21 und 5.22 aufgezeigt. Die Versuche und die Simulationen sind mit den gleichen Versuchsparametern durchgeführt. Zu erkennen ist in Abbildung 5.21, dass die Methankonzentration im Restgas mit steigendem Volumenstrom abnimmt. Der steigende Anteil an Resten gasförmigen Kohlendioxides ist dafür verantwortlich. Die diskontinuierliche Messung bei geringen Volumenströmen ist auch hier unumgänglich. Der letzte Messwert wird bis zur Reaktivierung des Biogas-Analysators gespeichert. Nur Versuch 1 mit einem Volumenstrom von 167 ml/min folgt nicht dem beschriebenen Verhalten. Als Ursache wird der für das Messgerät viel zu niedrige Volumenstrom gesehen. Die Messkanalumschaltung am Biogas-Analysator erfolgt jedes Mal manuell, sodass ein gewisser Anteil an Falschlufteintrag nicht auszuschließen ist. Für die Bestimmung der Reinigungsleistung hat daher die Kohlendioxidmessung in Abbildung 5.22 zu dienen. Die im Labor vielfach erfasste

Kohlendioxidkonzentration von ca. 390 ppm kann die CO_2 -Messwerte durch den Eintrag von Falschluff nicht im gleichen Maße verfälschen, wie es die ca. 79 Vol.-% Stickstoff und 20 Vol.-% Sauerstoff in der Luft bei der Messung der CH_4 -Konzentration können.

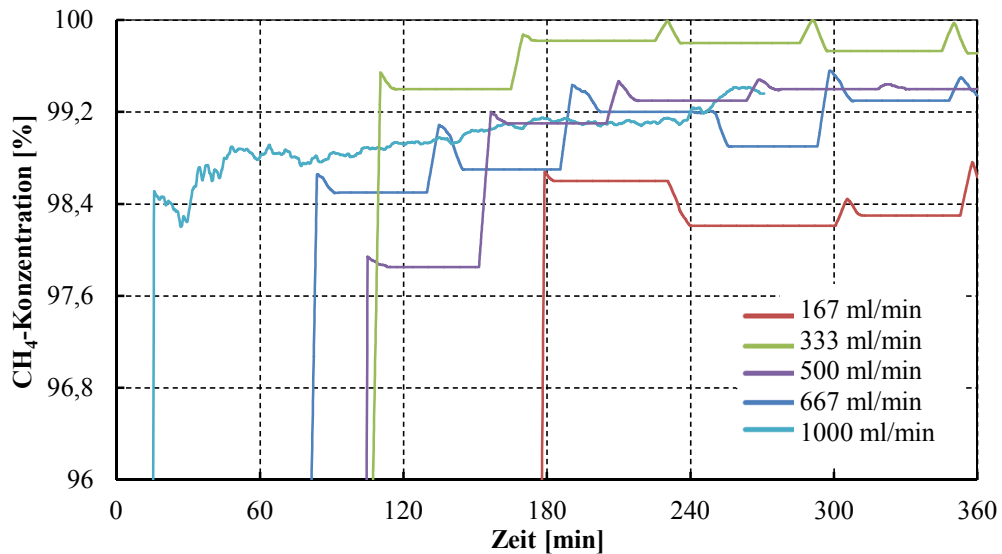


Abbildung 5.21: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstromes von 167...1000 ml/min bei gleichbleibender Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH_4 und 50 Vol.-% CO_2

In Abbildung 5.22 folgen alle fünf Messkurven dem oben beschriebenen Verlauf. Während die Kohlendioxidkonzentration bei einem Volumenstrom von 167 ml/min bereits zu Beginn niedrige Werte liefert (die Schneebildung im Reaktor ist visuell zu beobachten), fällt bei den anderen Versuchen dieser Wert kontinuierlich mit fortschreitender Versuchszeit.

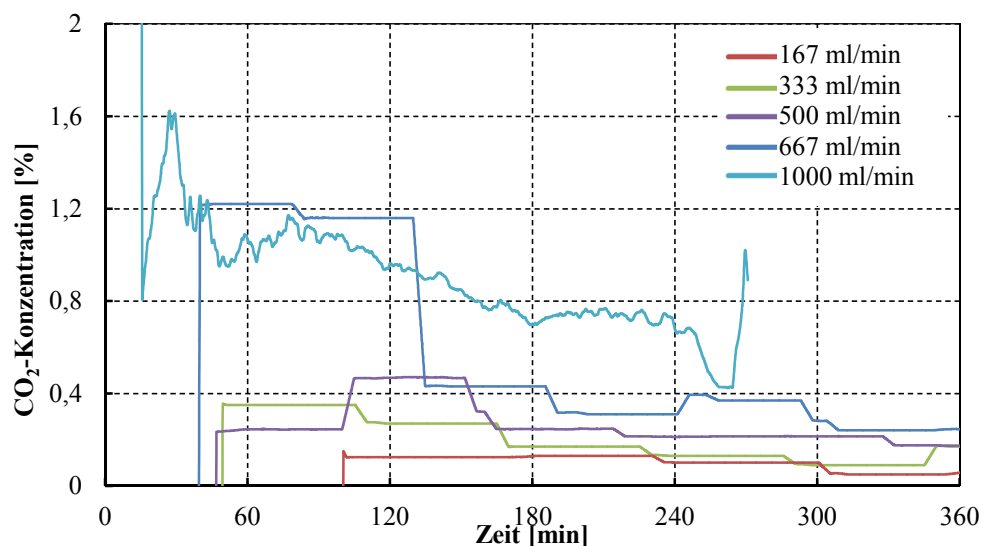


Abbildung 5.22: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstromes von 167...1000 ml/min bei gleichbleibender Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH_4 und 50 Vol.-% CO_2

Um Vergleiche zwischen den Simulationen und den Versuchen zu ermöglichen, sind neben Abbildung 5.20 auch Abbildung 5.23 und 5.24 hilfreich. Für die visuelle Auswertung der Simulation ist die Anzeige der Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid in Mol/m^3 am besten geeignet. So ist davon auszugehen, dass der Ausfriervorgang von Kohlendioxid zuerst dort beginnt, wo die Stoffmengenkonzentration am höchsten und somit die Temperatur am tiefsten ist. Die Abhängigkeit

der Stoffmengenkonzentration und der Temperatur, vgl. Gleichungen 2.8...2.12, ist bei genauer Betrachtung von Abbildung 5.20 und 5.23 zu erkennen. In Abbildung 5.23 ist bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min der Wärmeübertragungskoeffizient kleiner als der Stoffübertragungskoeffizient. Die Ausbildung von festem Kohlendioxid kann nur in Wandnähe oder in der am Wärmeübertrager befindlichen Totzone geschehen. Die Fließgeschwindigkeit ist für eine lokale Übersättigung an CO_2 des binären Gasgemisches zu hoch.

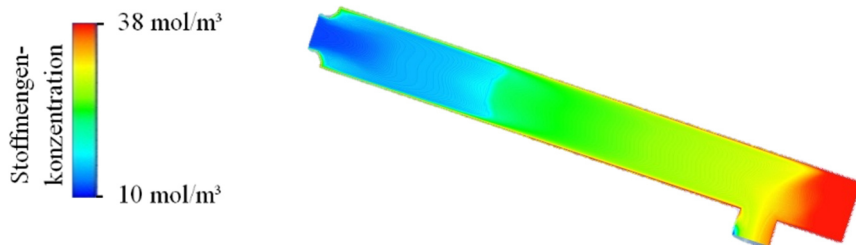


Abbildung 5.23: Simulation der Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH_4 und 50 Vol.-% CO_2 (Hütter 2016)

Im Gegensatz dazu ermöglicht das bessere Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit und Diffusionszahl (die Lewis-Zahl) eine Übersättigung des Gasgemisches mit Kohlendioxid bei einem Volumenstrom von 167 ml/min. Über den Anstieg der Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid im gesamten Wärmeübertrager ist dies in Abbildung 5.24 zu erkennen. Die während der Versuchsdurchführung aufgenommene visuelle Beobachtung der CO_2 -Schneeflockenbildung im Gasstrom kann damit erklärt werden. Während in Abbildung 5.22 die CO_2 -Konzentration bei den Versuchen mit einem Volumenstrom von 333...1000 ml/min mit fortschreitender Versuchszeit stetig abnimmt, ist diese bei dem Versuch mit einem Volumenstrom von 167 ml/min von Beginn an auf einem sehr niedrigen Niveau. Dies ist ein weiteres Indiz für die Ausbildung von CO_2 -Flocken im Gasstrom, denn sobald die Stoffmengenkonzentration ihr Maximum erreicht und die Moleküle im Gasstrom weiter abgekühlt werden, folgt der direkte Phasenübergang. Die Übereinstimmung der in Abbildung 5.22 gezeigten Messkurven mit den Simulationsergebnissen aus Abbildung 5.23 und 5.24 lässt sich somit als gegeben betrachten.

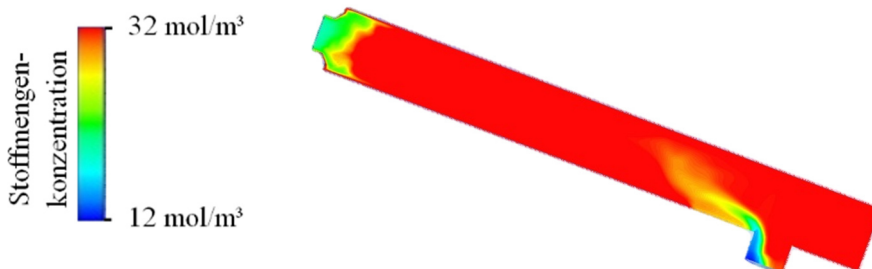


Abbildung 5.24: Simulation der Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid bei einem Volumenstrom von 167 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH_4 und 50 Vol.-% CO_2 (Hütter 2016)

Die Auswertung der Simulation und der Versuchsreihe führt zu folgenden Erkenntnissen:

- Der direkte Zusammenhang zwischen zu niedrigen Abkühlraten und zu hohem Volumenstrom ist nachgewiesen.
- Der theoretisch berechnete Umschlag von Schneebildung im Gasstrom zu Eisbildung an der Wärmeübertragerwand konnte sowohl mit der Versuchsdurchführung als auch mit den Ergebnissen der Simulation bestätigt werden.

- Die Ergebnisse der Simulation decken sich mit anderen aus der Literatur bekannten Ergebnissen, auch wenn die hier durchgeführte Strömungssimulation nur einen kleinen Teil der vorhandenen Untersuchungsmöglichkeiten abdeckt. Die vorhandene Simulation sollte zur Visualisierung des Kristallbildungsprozesses von Kohlendioxid durch eine Populationsgleichgewichtssimulation⁶¹ (Population Balance equation) erweitert werden (Hütter 2016). Eine Abbildung der Wachstumsratentheorie ähnlich zu Song wäre dann möglich (Song et al. 2014).
- Die Messkanalumschaltung des Biogas-Analysators sollte bei diskontinuierlichen Messungen und der damit einhergehenden Zwischenspeicherung durch ansteuerbare Ventile automatisiert werden. Der mögliche Eintrag von Falschluff lässt sich dadurch verhindern.
- Die Ergebnisse der Simulation aus Abbildung 5.23 und 5.24 bestätigen die von Ullmann beschriebenen Effekte zum Kristallbildungsprozess von CO₂ (vgl. Kapitel 2.1.6).

5.2.5 Versuchsreihe für den Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas

Die Versuchsauswertung der in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Versuche ermöglicht neben dem direkten Vergleich der Reinigungsleistung von Biogas mit synthetischem Biogas⁶² auch eine detaillierte Fehler- und Messwertbetrachtung der Versuchsreihen. Die Gesamtversuchsdauer beträgt ca. zehn Stunden, wobei die Konzentrationsbestimmung der Versuchsgase hinter dem Ausfrierwärmeübertrager mindestens 6,5 Stunden erfordert. Ausfrierversuche im laminaren Strömungsbereich mit ähnlich langen Messintervallen sind dem Autor dieser Arbeit nicht bekannt. Versuche dieser Art ermöglichen somit völlig neue Einblicke in den Ausfrierprozess von Kohlendioxid aus Biogas und synthetischem Biogas. Da sich nach Abbildung 5.25 und 5.26 der quasistatische Zustand erst nach ca. sechs Stunden Betriebszeit einstellt, sind solch lange Versuchszeiten umso wichtiger, um Aussagen bezüglich eines kontinuierlichen Anlagenbetriebes abzuleiten.

5.2.5.1 Messwertbetrachtung synthetisches Biogas

In Abbildung 5.25 sind die Messkurven der Methan-Konzentrationsbestimmung von synthetischem Biogas nach der Tieftemperatur-Aufbereitung dargestellt. Für eine übersichtliche Darstellung ist wiederum der gleitende Durchschnitt aus 60 Messungen gewählt. Zusätzlich ist der Mittelwert der fünf Versuchsreihen mit aufgetragen. Während die Standardabweichung der Versuche im Mittel bei 0,12 Vol.-% liegt, erreicht diese nach 75 Minuten mit 0,77 Vol.-% ihr Maximum und nach ca. 220 Minuten ihr Minimum mit nur 0,05 Vol.-%. Die Reinigungsleistung steigt permanent, sodass die Reinheit des Restgases nach ca. sechs Stunden einen nahezu konstanten Wert von 99,65 Vol.-% an Methan erreicht. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.1 gewonnenen Erkenntnisse bezüglich Fehlertoleranzen ergibt sich daraus ein errechneter Methangehalt im Bereich von 98,25...100 Vol.-%.

⁶¹ Die Verwendung von Simulationen zur Bestimmung eines Populationsgleichgewichtes erlaubt die Betrachtung zeitlich veränderbarer Eigenschaften wie z. B. die Dichte der CO₂-Kristallschicht (Song et al. 2014).

⁶² Mit dem Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas lassen sich die Einflüsse von Stickstoff und Sauerstoff im Biogas analysieren.

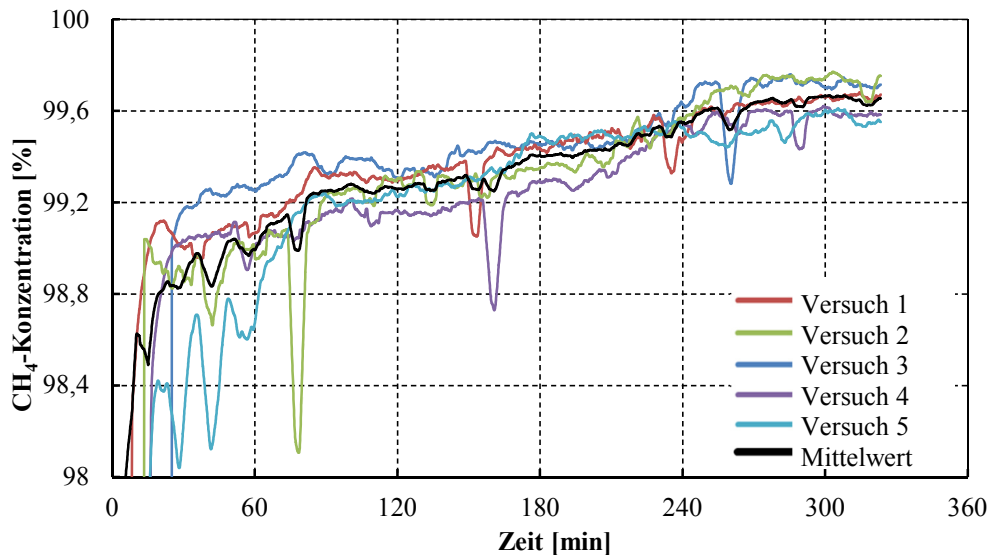


Abbildung 5.25: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit synthetischem Biogas aus 55 Vol.-% CH₄ und 45 Vol.-% CO₂ bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min

Ein ähnlicher Verlauf der Messkurven ist bei der Auswertung der in Abbildung 5.26 dargestellten Kohlendioxidkonzentration festzustellen. Alle fünf Versuche beginnen mit hohen Restkonzentrationen an Kohlendioxid, welche aber durch die zunehmende Ausbildung von CO₂-Kristallen konstant abnehmen. Die Standardabweichung beträgt im Mittel 0,15 Vol.-%, wobei das Maximum ebenfalls nach 75 Minuten mit 1,03 Vol.-% und das Minimum nach sechs Stunden mit 0,02 Vol.-% erreicht wird. Des Weiteren stellt sich nach sechs Stunden mit 3500 ppm ein nahezu konstanter Wert an Restkohlendioxid im analysierten Gas ein. Die hohe Genauigkeit der Kohlendioxidsensoren lässt unter Berücksichtigung der berechneten Messwertabweichung auf einen CO₂-Gehalt von 3500 ± 60 ppm am Ende der Versuchszeit schließen.

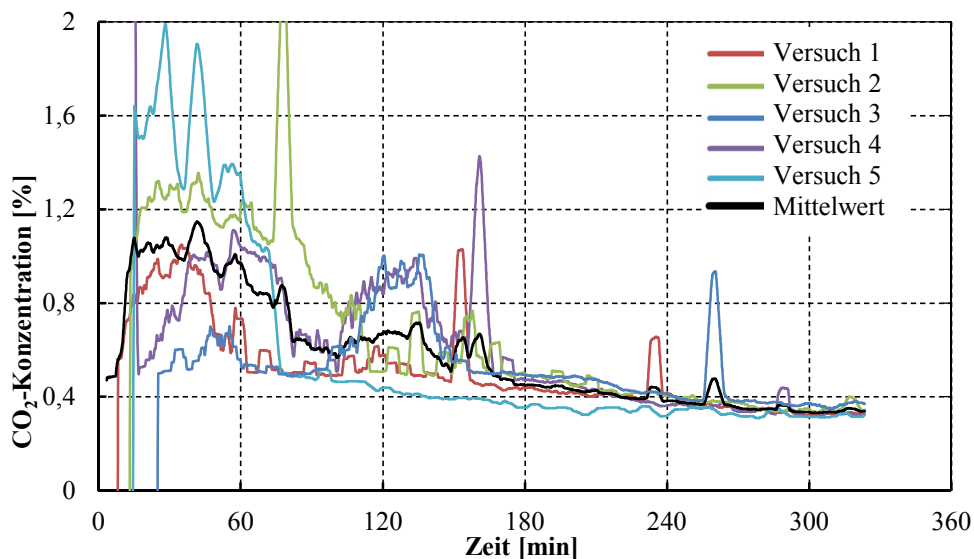


Abbildung 5.26: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit synthetischem Biogas aus 55 Vol.-% CH₄ und 45 Vol.-% CO₂ bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min

Da das Maximum der Standardabweichung sowohl bei der Konzentrationsmessung von Methan als auch von Kohlendioxid zur exakt gleichen Zeit feststellbar ist, sind die aufgenommenen Messwerte in sich schlüssig. Die detaillierte Betrachtung der Messkurven in Abbildung 5.25 und 5.26 zeigt immer wieder einzelne deutliche Ausreißer. Besonders auffällig ist die direkte Abhängigkeit der

beiden Messkurven voneinander. Steigt die Kohlendioxidkonzentration sprunghaft an, so fällt im gleichen Moment die Methankonzentration um den gleichen Wert ab. Um die Ursache dieses Zusammenhanges zu verstehen, ist die Auswertung der aufgezeichneten Messwerte des Massenstrommeters am Ausgang des Versuchsreaktors hilfreich (Abbildung 5.27). Der Mittelwert der Volumenstrombestimmung über die gesamte Versuchszeit aller fünf Versuche beträgt 539 ml/min, weicht somit nur um 2 % von den erwarteten 550 ml/min ab. Einerseits liegen alle Messwerte im angegebenen Messbereich (vgl. Kapitel 4.2.4), andererseits könnte es an tiefkalten Stellen zur Verflüssigung von geringen Mengen an Methan gekommen sein, wodurch sich ebenfalls diese Abweichung erklären ließe.

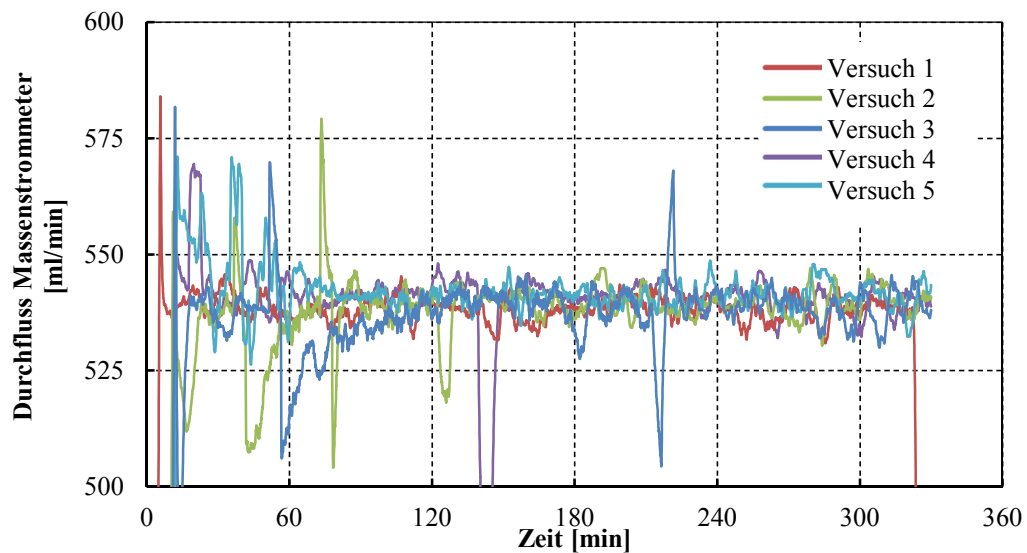


Abbildung 5.27: Durchfluss am Massenstrommeter in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Versuchsreihe mit synthetischem Biogas aus 55 Vol.-% CH_4 und 45 Vol.-% CO_2 bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min

Mit hoher Sicherheit hingegen kann der Grund für das temporäre Auftreten der Messspitzen beim Volumenstrom genannt werden. Abbildung 5.28 zeigt den aus Kupfer gefertigten und mit PTFE isolierten CO_2 -Speicherbehälter. Dieser ist nicht über Kupferlitzen mit dem Kaltkopf verbunden. Die einzige Möglichkeit den Speicherbehälter auf ca. 120 K abzukühlen, besteht durch Wärmeleitung über den Ausfrierwärmeübertrager. Der Speicherbehälter erreicht erst ca. 90 Minuten nach Versuchsstart die Betriebstemperatur. Bis dahin sublimieren herabfallende CO_2 -Kristalle beim Auftreffen auf den Speicherbehälterboden. Das Abfallen der Kristalle geschieht lawinenartig und wirkt sich entsprechend auf die Konzentrations- und Volumenstromänderung (wie in den Abbildungen 5.25, 5.26 und 5.27 sichtbar) aus.

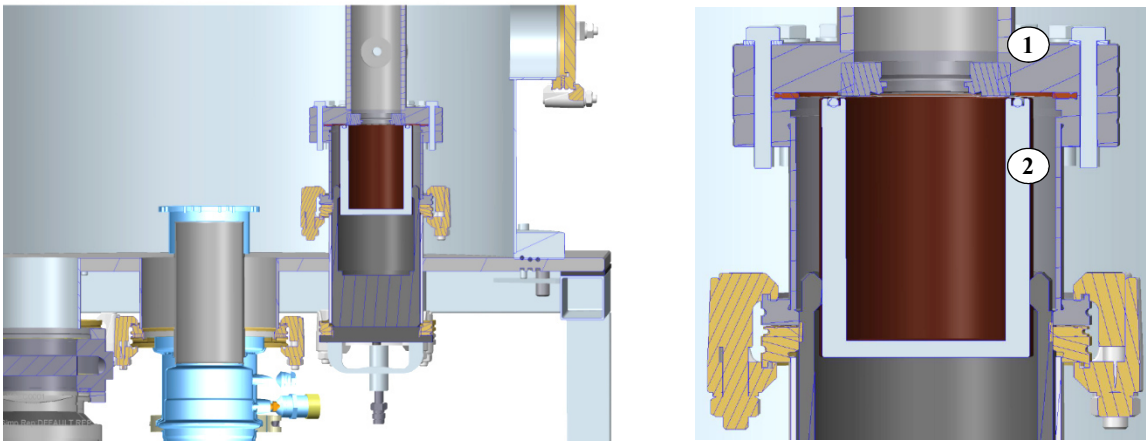


Abbildung 5.28: Schnittdarstellung des Ausfrierwärmeübertragers (1) und des Speicherbehälters für CO₂ (2). Deutlich ist zu erkennen, dass der Speicherbehälter nur über dessen Stirnfläche mit dem Ausfrierwärmeübertrager verbunden ist.

Die aufgenommenen und berechneten Werte lassen nachfolgende Rückschlüsse zu:

- Die Mittelwerte der Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen der Versuche 1...5 können wegen deren niedrigen Standardabweichung als repräsentatives Ergebnis aller Messungen gelten. Darüber hinaus ist es möglich, jede einzelne Versuchsreihe für weitere Betrachtungen heranzuziehen, da die Streuung bzw. die Standardabweichung der Messwerte über die gesamte Versuchszeit sehr gering ist.
- Die nahezu identischen Messkurven lassen darauf schließen, dass die Laboranlage sehr stabil und mit konstanten Parametern betrieben werden kann. Außerdem ist durch die hohe Übereinstimmung der Messwerte die Reproduzierbarkeit der Versuche gegeben.
- Trotz erhöhtem Volumenstrom von 1000 ml/min an Stelle von 167 ml/min lässt sich eine hohe Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers erzielen. Die angestrebten 99,9 Vol.-% an Methan im Produktgas werden mit gemessenen 99,65 Vol.-% CH₄ aber nicht erreicht. Da die in Kapitel 2.2.3 geforderte Wärmeübertragerlänge des Ausfrierers von 1,26 Meter bzw. 1,99 Meter mit nur 0,5 Meter deutlich zu gering ausfällt, lässt sich die gute Reinigungsleistung nur auf den in Kapitel 2.2.3.2 beschriebenen und in Abbildung 2.6 dargestellten Effekt der freien Konvektion zurückführen.
- Der Speicherbehälter des Kohlendioxides kühlt langsamer ab als andere Komponenten. Das ungewollte Sublimieren herabfallender Kohlendioxidkristalle zu Versuchsbeginn ist die Folge.
- Auf Basis der stetig steigenden Reinigungsleistung und des unkontrollierten Abfallens von CO₂-Schneeflocken bzw. CO₂-Kristallen ist die statistische Auswertung bezüglich Normalverteilung oder Hypothesentest nicht zielführend. Die Mittelwertbestimmung und die Bestimmung der Standardabweichung reichen an dieser Stelle aus.

5.2.5.2 Messwertbetrachtung Biogas

Die genaue und fehlerfreie Analyse von durch Ausfrieren gereinigtem Biogases ist nicht trivial. So gelingt es zwar nachweislich, Biogas ohne Schwefelwasserstoff und Ammoniak mit einem Wassergehalt unter 0,3 g/m³_{Biogas} und ohne nachweisbare Mengen von Sauerstoff (gemessene 0 Vol.-% O₂ am Ausgang der Biogasanlage) für Versuchszwecke zur Verfügung zu stellen. Die

verlustfreie Zwischenspeicherung in dauerhaft technisch dichten Gasbeuteln ist hingegen nicht möglich. Grund hierfür sind die zu hohen Diffusionsraten der aus Kunststoff gefertigten Gasbeutel. Eine dauerhaft technisch dichte Lösung der Zwischenspeicherung von Biogas stand trotz der Durchführung zahlreicher Optimierungsmaßnahmen nicht zur Verfügung. Zeitlich bedingte unterschiedliche Speicherintervalle des zu analysierenden Biogases führen zu unterschiedlichen Gaszusammensetzungen im Versuchsgas, wie in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Betrachtung der Methankonzentration in Abbildung 5.29 lässt keine eindeutigen Tendenzen erkennen. Zu unterschiedlich ist die Zusammensetzung des Biogases.

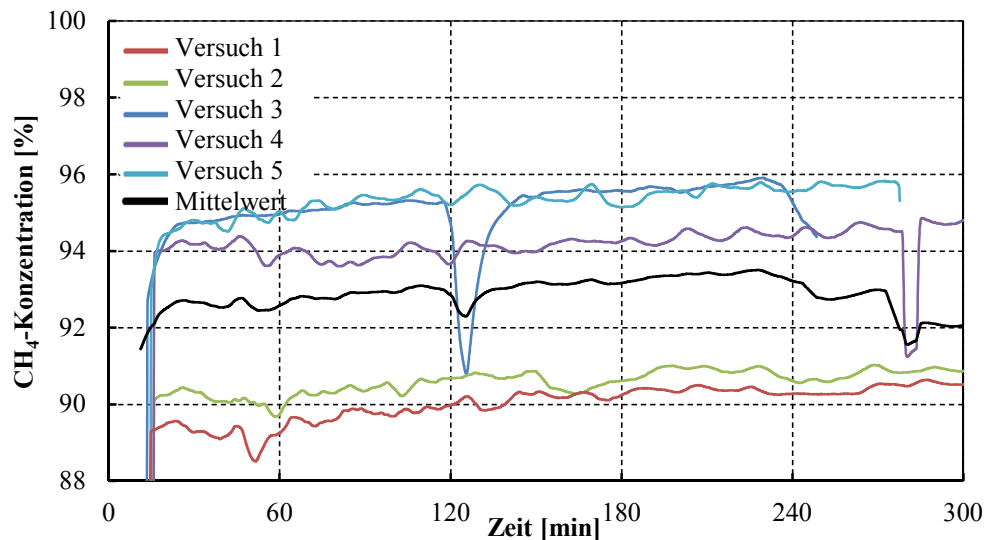


Abbildung 5.29: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Biogas bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min

Die von de Hullu in Anhang 1 beschriebene unzureichend hohe Methankonzentration im Restgas ist auf die Aufkonzentrierung nicht nur von Methan, sondern auch von den Störstoffen Stickstoff und Sauerstoff zurückzuführen (Hullu et al. 2008). Für die qualitative Bewertung des Ausfrierprozesses ist daher die Restkonzentration an Kohlendioxid zu betrachten. Im Gegensatz zur angestrebten hohen Methankonzentration ist der Verlauf der niedrigen Kohlendioxidkonzentration im analysierten Versuchsgas (Abbildung 5.30) nahezu identisch mit dem Verlauf der in Abbildung 5.26 dargestellten Messwerte. Eine etwas niedrigere Anfangskonzentration an Kohlendioxid⁶³ führt sogar zu weniger CO₂ im Restgas (2200 ± 60 ppm), vergleichbar mit Kapitel 5.2.3.

⁶³ Während nach Tabelle 4.5 bei synthetischem Biogas der CO₂-Anteil konstant bei 45 Vol.-% liegt, variiert dieser bei den Versuchen mit Biogas zwischen 38...44 Vol.-%.

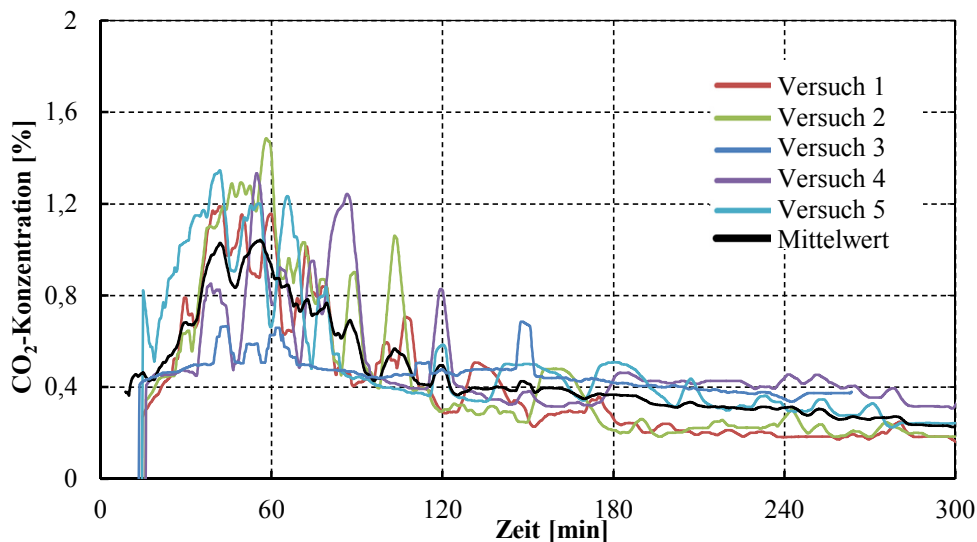


Abbildung 5.30: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Biogas bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min

Die Versuchsreihe mit Biogas erlauben trotz schwankender Zusammensetzung nachfolgende Aussagen:

- Die Versuche mit Biogas konnten ohne Auffälligkeiten durchgeführt werden. Reste an Stickstoff und Sauerstoff führen zwar zu einem niedrigeren Gehalt an Methan im Restgas, negative Auswirkungen auf die Ausfrierleistung von Kohlendioxid haben diese Gase nicht. Der Reaktor zeigt keinerlei verändertes Verhalten im Vergleich zu synthetischem Biogas.
- Unterschiedliche Speicherintervalle führen zu unterschiedlicher Gaszusammensetzung. Dies macht sich in der Aufbereitung durch schwankende Methankonzentrationen im Restgas bemerkbar.
- Für die Gewinnung von Methan in hoher Reinheit aus Biogas ist die nach dem Ausfrieren des Kohlendioxides geplante Verflüssigung unumgänglich. Nur so lassen sich auch Reste an Stickstoff und Sauerstoff gasförmig abtrennen. Die andere Möglichkeit wäre, von Beginn an auf einen niedrigen Sauerstoffgehalt im Biogas zu achten (beispielsweise durch die Vermeidung biologischer Entschwefelung).

5.2.5.3 Vergleich Biogas mit synthetischem Biogas

Für einen Vergleich bezüglich der Unterschiede im Kristallbildungsprozess von synthetischem Biogas und Biogas, werden die Aufnahmen aus Abbildung 5.31 herangezogen. Visuell sind keine Unterschiede feststellbar. Die Ausbildung der CO₂-Kristalle scheint somit unabhängig von geringen Mengen an Stickstoff und Sauerstoff im Versuchsgas zu sein.

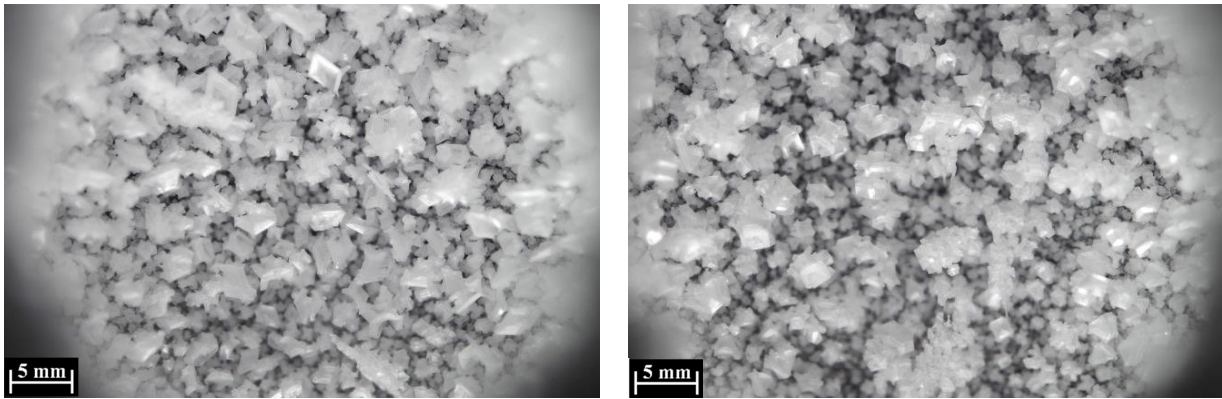


Abbildung 5.31: Vergleich Kristallbildung Biogas mit synthetischem Biogas. **Links:** Synthetisches Biogas mit 55 Vol.-% CH_4 und 45 Vol.-% CO_2 . **Rechts:** Biogas mit ca. 52 Vol.-% CH_4 und 40 Vol.-% CO_2

Neben den aus Abbildung 5.31 gewonnenen Erkenntnissen lassen sich durch Interpretation der Messwerte mit Zuhilfenahme bekannter Literatur nachfolgende Zusammenhänge formulieren:

- Geringe Mengen an Sauerstoff und Stickstoff (Tabelle 4.5) beeinflussen den Kristallbildungsprozess von Kohlendioxid nicht. Da sowohl N_2 als auch O_2 keine Dipolmomente aufweisen und auch nur sehr geringe bis keine intermolekularen Wechselwirkungen (wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Kräfte) besitzen, lässt sich dies auch logisch erklären. Des Weiteren sind die Siedepunkte mit 77 K (Stickstoff) und 90 K (Sauerstoff) zu weit von der Sublimationstemperatur von Kohlendioxid mit 195 K entfernt. Das zu tiefe Herabkühlen des Ausfrierwärmeübertragers ist dennoch zu vermeiden, da der Siedepunkt von Methan mit 111,5 K zu beachten ist.
- Die Schwankungen in den Messkurven von CO_2 und CH_4 lassen sich auf regelmäßig abfallende Kohlendioxidkristalle (vgl. Kapitel 5.2.5.1) zurückführen. Sollen diese Schwankungen vermieden werden, ist eine andere Bauart der Ausschleuse- und Speichereinheit für festes Kohlendioxid notwendig. In Anhang 8 ist die von Ringard entwickelte Ausschleuseeinheit, eine mögliche konstruktive Umsetzung, abgebildet (Ringard 2014).
- Ein niedriger Gehalt an Kohlendioxid im Versuchsgas führt direkt zu einem niedrigen Gehalt an CO_2 im Restgas nach der kryogenen Gastrennung. Die Versuchsergebnisse aus Kapitel 5.2.3 lassen sich damit reproduzieren und bestätigen. Die Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers ist somit begrenzt.

5.2.5.4 Temperaturmessung im Ausfrierwärmeübertrager

Nach Abbildung 3.16 in Kapitel 3.9 ist am Ein- und Auslass des Ausfrierwärmeübertragers jeweils ein Pt100 Temperatursensor zur Bestimmung der Gastemperatur angebracht. Die in Abbildung 5.25 und 5.26 dargestellten Messkurven von Methan und Kohlendioxid eignen sich zusammen mit der Dampfdruckkurve von CO_2 (Abbildung 1.3) für eine Überprüfung deren Funktionsfähigkeit. Für eine in einem Nachfolgeprojekt zwingend erforderliche Energieanalyse nach Gleichung 2.27 und darüber hinaus, ist die Erfassung der tiefsten Temperatur im Gasstrom notwendig. Eine Energieanalyse kann nur teilweise mit den bereits gewonnenen Messwerten erfolgen. Abbildung 5.32 zeigt die gemessene Kohlendioxidkonzentration hinter dem Ausfrierwärmeübertrager. Mit dem Messwert des Pt100 am Auslass des Ausfrierwärmeübertragers kann die theoretisch minimal mögliche CO_2 -Konzentration nach Gleichung 2.13 berechnet und ebenfalls in Abbildung 5.32 dargestellt werden.

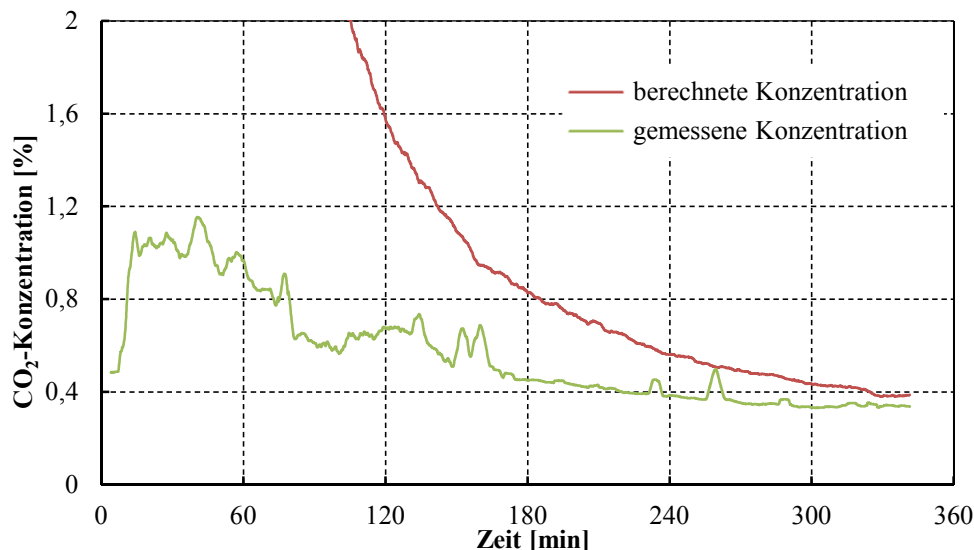


Abbildung 5.32: Konzentrationsverlauf Kohlendioxid. Mittelwert aller fünf Versuche mit synthetischem Biogas. **Grün:** Mit Biogas-Analysator gemessen. **Rot:** Durch Messung der Gastemperatur im Inneren des Ausfrierwärmeübertragers und Berechnung mittels Gleichung 2.13 ermittelte theoretisch maximale Kohlendioxidkonzentration

Die Übereinstimmung der gemessenen und der durch die Aufzeichnung der Gastemperatur berechneten Kohlendioxidkonzentration ist nicht gegeben. Als Ursache könnte die Ungenauigkeit des Pt100 oder die Erwärmung des Sensors durch permanentes Anliegen des Messstromes gelten. Auch das Vereisen der Sensoren durch die Ausbildung von CO_2 -Kristallen an der Sensoroberfläche ist denkbar. Um dennoch die Gastemperatur mit genügender Genauigkeit zu ermitteln, ist der Pt100 in einem Folgeprojekt gegen andere Sensoren wie beispielsweise eine Siliziumdiode, einen NTC-Widerstand oder ein Thermoelement auszutauschen. Nach Abbildung 5.19 ist die Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrmitte gering. Um eine schnellere Anpassung der gemessenen Temperatur zu erreichen, ist ebenfalls die Position des Temperatursensors zu variieren. Die vorhandene Vierleitermessung und die Verwendung von vakuumlackbedampften Kupferleitungen mit minimalem Querschnitt (wie in Kapitel 3.6 beschrieben) sind in Abhängigkeit zur Messmethode so weit wie möglich beizubehalten.

5.2.6 Versuchsreihe mit Verflüssigung des Methananteiles im Biogas

Entgegen der Erwartung aus Kapitel 4.2.5, in welcher vermutet wird, dass sich die Methankonzentration durch Verflüssigung des Methananteiles entscheidend verbessern lässt, gelingt dies mit dem vorgestellten Versuchsaufbau nicht vollumfänglich. Das Ausfrieren von Kohlendioxid und das Verflüssigen von Methan sind wie beschrieben möglich, nachgewiesen durch den sehr niedrigen gemessenen Massenstrom am Massenstrommeter hinter den drei Wärmeübertragern. Die dennoch ausströmenden Restmengen des untersuchten Biogases, welche im Gasbeutel zwischengespeichert und diskontinuierlich vermessen werden, bestätigen dies zusätzlich. Neben 53 ppm an CO_2 wird ein Methangehalt von ca. 30 Vol.-% im Mittel detektiert. Da der zweite SWG 100 Biogas-Analysator nur CO_2 und CH_4 vermessen kann, ist zu vermuten, dass es aufgrund der Methanverflüssigung zu einer Anreicherung der restlichen Biogasbestandteile wie Sauerstoff und Stickstoff kommt. Der Anteil an CH_4 ist als Zeichen für eine zu gering dimensionierte thermische Leistung des Verflüssigers zu werten (vgl. Kapitel 5.2.7).

Die Bestimmung der in den Wärmeübertragern enthaltenen Gasbestandteile ist durch die vorgegebene Anlagengeometrie als komplex zu bewerten. Die in der Arbeit von Aigner beschriebenen Zwei-Wege-Ventile zur Abtrennung der einzelnen Wärmeübertrager voneinander, wurden nicht eingesetzt (Aigner 2014). Ebenso musste auf die CO₂-Ausschleuseinheit von Ringard verzichtet werden (Ringard 2014). So tritt zum Ende der Versuchsdurchführung nachfolgend beschriebenes Problem auf: Zur Gasanalyse ist der Versuchsreaktor mehrfach zu evakuieren und mit gasförmigen CH₄ zu spülen. Das dafür nötige Absenken des Prozessdruckes von 0,1 MPa auf ca. 0,005 MPa ist für eine Verschiebung der Kondensationstemperatur des Methans von 111,5 K auf ca. 85 K verantwortlich. Da der Verflüssiger mit einer minimalen Temperatur von ca. 98 K betrieben wird, führt dies unweigerlich zum Verdampfen der gespeicherten Methanmengen. Das Verzichten auf mehrfaches Evakuieren bringt wiederum einen zu niedrigen Gehalt an CH₄ während der Gasanalyse mit sich. Da keine belastbaren Ergebnisse bezüglich des maximalen Methangehaltes angegeben werden können, ist darauf zu verzichten. Eine Steigerung dessen im Vergleich zu den in Abbildung 5.29 angegebenen Messwerten ist dennoch feststellbar. Um den Methangehalt im Produktgas weiter zu steigern, sind die in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Optimierungsmaßnahmen an der Laboranlage notwendig. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung des Kristallbildungsprozesses von Kohlendioxid liegt, sind weiterführende Strategien zur Steigerung der Reinheit des gewonnen Methans in nachfolgenden Arbeiten zu untersuchen.

Nach der Vermessung des Verflüssigerinhaltes erfolgt wiederum das Evakuieren und Spülen der Gesamtanlage im Wechsel, diesmal mit Stickstoff. Nach dem Abschalten der Kaltkopfheit sublimiert das ausgefrorene Kohlendioxid langsam, woraufhin es am nächsten Tag im gasförmigen Zustand auf dessen Reinheit zu prüfen ist. Neben einem durchschnittlichen Kohlendioxidgehalt von 98,5 Vol.-% wird ein mittlerer Methangehalt von 98 ppm angegeben. Die verbleibenden 1,5 Vol.-% sind dem Stickstoff der mehrfachen Spülvorgänge sowie Diffusionsverlusten der Gasspeicherbeutel zuzuschreiben. Als qualitätsbestimmender Faktor hat der sehr niedrige Methananteil zu dienen. Auch wenn die in Tabelle 1.1 geforderte maximale Methankonzentration von 50 ppm nicht erzielt wird, sollte sich das mit den in Kapitel 6.1.2 dargestellten Maßnahmen erreichen lassen.

5.2.7 Langzeitversuche zur Aufbereitung von Biogas

Der in Kapitel 4.2.6 berechnete und in Kapitel 5.2.4 durch Simulation nachgewiesene Volumenstrom von 167 ml/min wird für die Versuche zur Ermittlung der maximalen Betriebszeit gewählt. Die gezielte Übersättigung des Gases mit Kohlendioxid ist dadurch möglich. In Abbildung 5.33 sind die Temperaturen des Vorkühlers, des Ausfrierers und des Verflüssigers während der gesamten Versuchszeit von ca. 22 Stunden dargestellt. Eine Ausbildung von CO₂-Kristallen an der Wärmeübertrageroberfläche konnte während der gesamten Versuchszeit nicht beobachtet werden. Da sowohl der Methananteil verflüssigt als auch der Kohlendioxidanteil ausgefroren wird, sammeln sich nur geringe Mengen an Stickstoff und Sauerstoff im Gasbeutel vor dem Biogas-Analysator. Die nach 12 und 21 Stunden manuell ausgelöste Untersuchung der Gasbestandteile aus dem Gasspeicherbeutel ergibt geringe Mengen an Methan im Restgas (vgl. Kapitel 5.2.6). Abbildung 5.33 zeigt weiterhin die Gastemperatur im Ausfrierer sowohl an der Zuleitung als auch an der Ableitung. Deutlich ist das Abkühlen des Gasstromes in Abhängigkeit zur Lauflänge des Wärmeübertragers zu erkennen. Die mittlere Temperaturdifferenz liegt bei ca. 30 K zwischen den gemessenen Gastemperaturen am Einlass und Auslass des Ausfrierers. Mit dem Kondensieren erster Anteile an Methan steigt die

Temperatur im Verflüssiger an. Dieser Effekt, deutlich zu erkennen nach ca. 300 Minuten, schwächt sich mit zunehmender Versuchszeit erkennbar ab. Um ein Zufrieren des Vorkühlers zu vermeiden, ist dieser nur bei ca. 250 K zu betreiben. Da sich das Zufrieren des Ausfrierwärmeübertragers nach 22 Stunden noch nicht absehen lässt, sind die Versuche schließlich zu beenden.

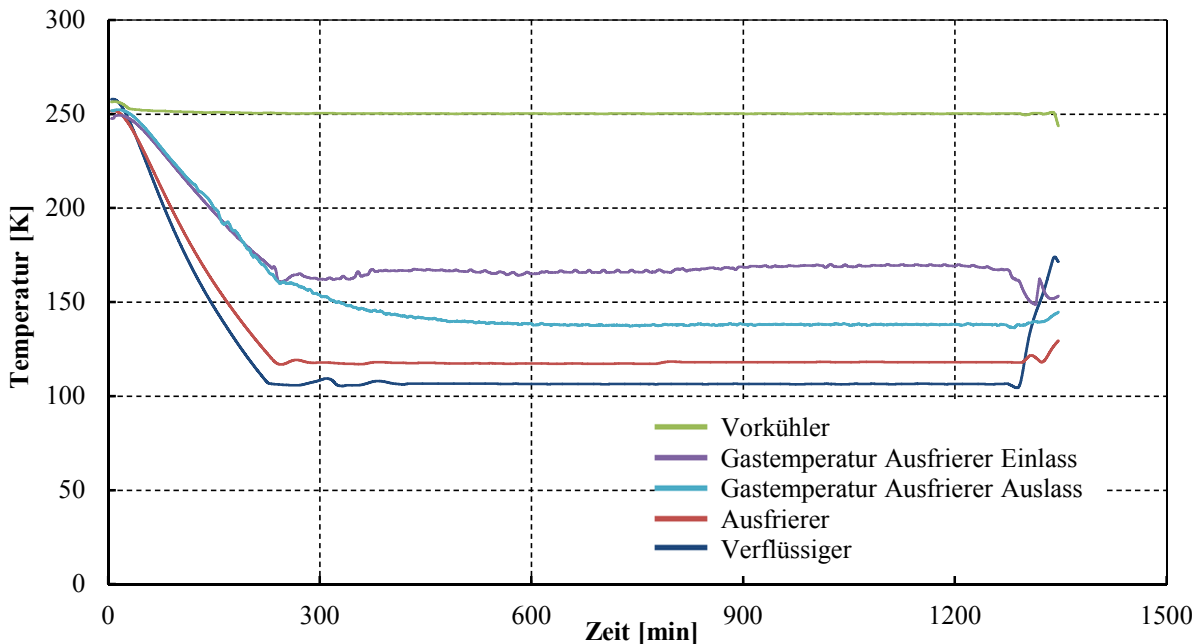


Abbildung 5.33: Verlauf ausgewählter Temperaturen am 15.11.2016. Langzeitversuch mit Biogas und einem Volumenstrom von 167 ml/min

Zum Versuchsende ist die Ausschleusung des flüssigen Methans vorzunehmen. Zunächst wird die Isolation der Austrageinheit abgebaut, was zu einem deutlichen, in Abbildung 5.33 nach ungefähr 1300 Minuten sichtbaren Wärmeeintrag am Verflüssiger führt. Zuerst ist die Transporteinheit zu evakuieren und mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von ca. 100 K abzukühlen. Die tiefkalte und evakuierte Transporteinheit wird anschließend mit der Austrageinheit des Verflüssigers verbunden. Das Öffnen der Ventile und der Unterdruck im Transportbehälter führen zum selbstständigen Absaugen des flüssigen Methans im Verflüssiger. Nach der Demontage des Transportbehälters kann dieser mit einem weiteren Gasspeicherbeutel verbunden werden, woraufhin das flüssige Methan langsam durch zielgerichtetes Erwärmen in den Gasspeicherbeutel abdampft. Nicht dauerhaft technisch dichte Anschlussstutzen am Gasspeicherbeutel können zur Freisetzung geringer Mengen an Methan führen. Die Möglichkeit der Lagerung und des Transportes sowie der Austrag von flüssigem Methan sind mit dem Langzeitversuch nachgewiesen. Die eigens entwickelten und gefertigten Systemkomponenten arbeiten fehlerfrei. Eine nach der Gesamtversuchszeit von 23 Stunden durchgeführte Analyse des Gasspeicherbeutelinhaltes zeigt eine CO₂-Konzentration von weniger als 100 ppm an. Das mehrmalige Spülen der gesamten Laboranlage mit Stickstoff um eine explosive Atmosphäre zu verhindern, ist für eine Methankonzentration von nur ca. 65 Vol.-% im Gasspeicherbeutel verantwortlich. Folgende Erkenntnisse können durch die Auswertung des Langzeitversuches abgeleitet werden:

- Geringe Mengen an Methan im Gasspeicherbeutel während der Versuchsdurchführung weisen auf einen zu klein dimensionierten Verflüssiger oder auf zu hohe Wärmeverluste durch die Austrageinheit hin. Dies ist bei der Weiterführung des Forschungsprojekts nachzubessern. Eine größere Wärmekapazität des Verflüssigerblockes sollte zu einem

stabileren Betrieb der Verflüssigungseinheit mit gleichzeitig niedrigeren Methanverlusten führen.

- Trotz einer Gesamtversuchszeit von ca. 22 Stunden lässt sich die maximale Versuchszeit der Laboranlage bis zum Zufrieren des Ausfrierwärmeübertragers nicht ermitteln. Einerseits ist der Volumenstrom von 167 ml/min gezielt so gewählt, dass eine Übersättigung an CO₂ erreicht wird, auf der anderen Seite können nur in etwa 220 Liter an Biogas untersucht werden. Der stabile Betrieb der Laboranlage über einen Zeitraum von 22 Stunden ist nachgewiesen.

5.2.8 Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung

Die Tatsache, dass die CO₂-Konzentration im Restgas mit steigendem CO₂-Anteil im Versuchsgas zunimmt, ist bereits durch die Versuche in Kapitel 5.2.3 und 5.2.5.3 experimentell bestätigt. Die Ursache dieses Verhaltens lässt sich jedoch nur durch die in Tabelle 4.6 dargestellte Versuchsreihe mit variablem Volumenstrom bei gleichbleibender Kälteleistung genauer bestimmen. So können sowohl die bereits erwähnte begrenzte Kälteleistung des Ausfrierwärmeübertragers als auch die zu geringe Verweilzeit des Versuchsgases für die abnehmende Reinigungsleistung bei steigender Kohlendioxidkonzentration verantwortlich gemacht werden. Während Versuch 1 bei einem Gesamtvolumenstrom von 692 ml/min einen CO₂-Anteil von 30 Vol.-% ermöglicht, lassen sich bei Versuch 5 bei einem CO₂-Anteil von 70 Vol.-% nur noch 392 ml/min an synthetischem Biogas dem Reaktor zuführen. Da sich der Volumenstrom nahezu verdoppelt, ist auch die Verweilzeit der einzelnen Moleküle im Reaktor nur noch halb so lang.

Alleine Versuch 1 mit 30 Vol.-% CH₄ und 70 Vol.-% CO₂ unterscheidet sich nach Abbildung 5.34 maßgeblich von den anderen Versuchen. Während die Versuche 2...5 nahezu deckungsgleiche Messwerte liefern, zeigt Versuch 1 einen bis dahin noch nicht aufgezeichneten Verlauf der Messkurve. Es ist davon auszugehen, dass sich entgegen der Erwartungen in Kapitel 5.2.1 ein unerwarteter Bedienfehler negativ auf die Messreihe auswirkt. Die Ursache kann nicht ohne Weiteres angegeben werden. So kann das mehrfache Evakuieren zu Versuchsbeginn nicht die gesamte Rohrleitung umfasst haben (fehlerhafte Ventilstellung), die Kalibrierung des Methansensors unsachgemäß durchgeführt worden sein (z. B. Falschlufteintrag durch den Tausch der Kalibriergasflasche, Kalibrierung vergessen usw.) oder eine falsche Ventilstellung an den beiden Massenstromventilen vorgelegen haben. Die thermodynamischen Eigenschaften wie Wärmeübertragertemperatur, Durchfluss oder Druck waren nachweislich korrekt. Versuch 1 dieser Messreihe ist daher von weiteren Betrachtungen auszuschließen.

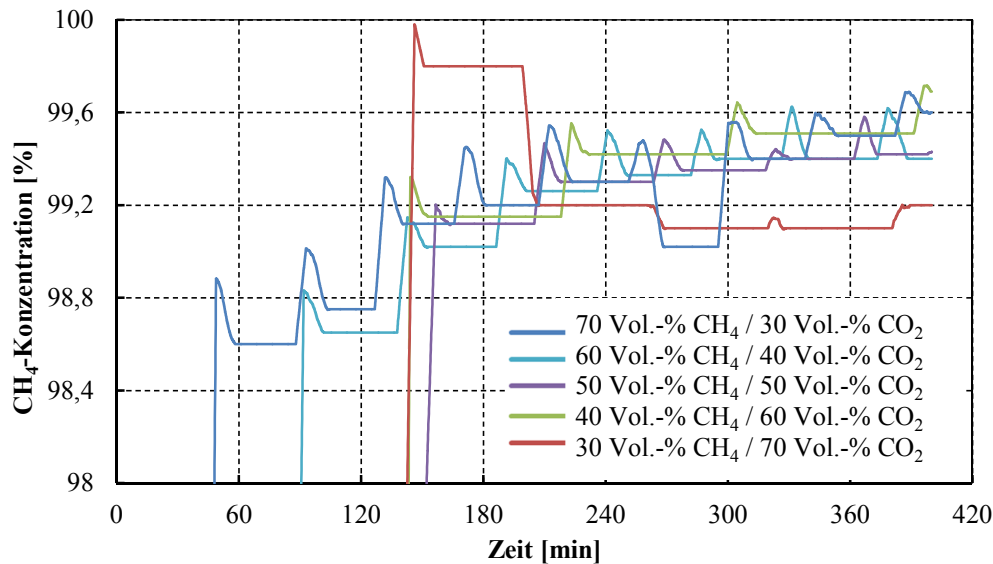


Abbildung 5.34: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder Gaszusammensetzung ohne anschließende Verflüssigung des Methananteiles (Referenzvolumenstrom 500 ml/min bei 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂)

Da sich bei den Versuchen 2...5 der Gasbeutel unterschiedlich schnell füllt, verschiebt sich auch der Startzeitpunkt der Messungen entsprechend. In Abbildung 5.34 ist zu erkennen, dass alle vier Messkurven nahezu identische Messwerte liefern. Die mit andauernder Versuchszeit steigende Methankonzentration ist charakteristisch für diese Art von Versuchen. Eine besonders markante Abweichung der Reinigungsleistung ist nicht zu erkennen.

Weiterhin kann Abbildung 5.35, in der die Kohlendioxidkonzentration nach der kryogenen Behandlung dargestellt ist, für die Auswertung der Reinigungsleistung bei konstanter Kälteleistung herangezogen werden. Alle fünf Messkurven folgen dem gleichen Verlauf. Die Reinigungsleistung steigt mit zunehmender Versuchszeit.

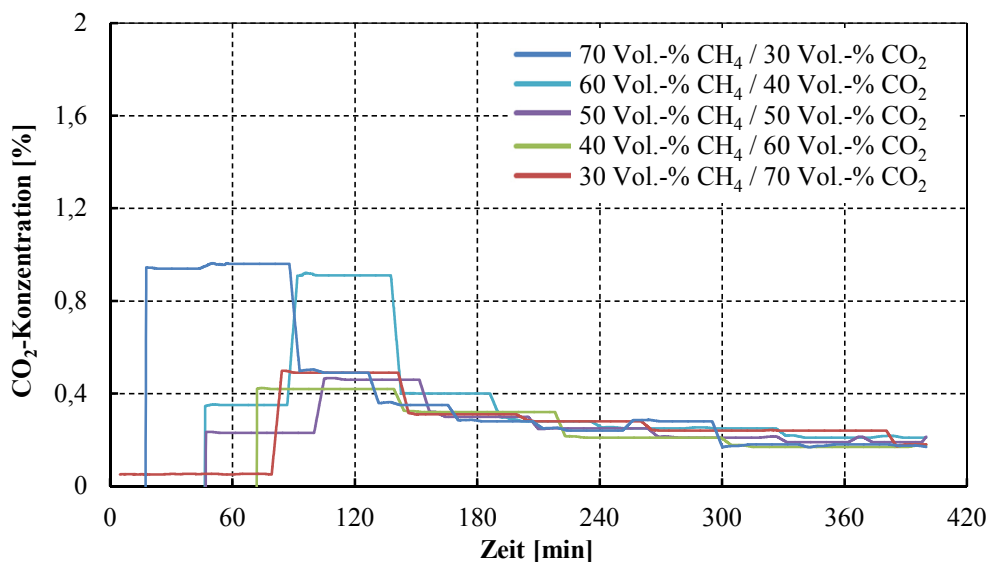


Abbildung 5.35: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder Gaszusammensetzung ohne anschließende Verflüssigung des Methananteiles (Referenzvolumenstrom 500 ml/min bei 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂)

Die Auswertung der Versuche mit konstanter Kälteleistung (vgl. Abbildung 5.34 und 5.35) lassen folgende Rückschlüsse zu:

- Die Ausfrierleistung von Kohlendioxid scheint im untersuchten Messbereich unabhängig vom untersuchten Volumenstrom zu sein. Auch bei nahezu doppeltem Gesamtvolumenstrom sind keine messbaren Veränderungen bezüglich der Restkonzentration an Kohlendioxid im Versuchsgas nach der Tieftemperatur-Aufbereitung feststellbar. Eine nahezu laminare Strömung des Versuchsgases bei allen hier ausgewerteten Versuchen wird vorausgesetzt. In Kapitel 2.2.3 wird ausführlich beschrieben, dass sich gerade in der Nähe der Wärmeübertragerwandung kleine Strömungswirbel ausbilden können. Dies ist der Fall, wenn Kohlendioxid auf der Wärmeübertrageroberfläche ausfriert, sodass das Restgas seitwärts strömt, um die dadurch entstehenden Druckdifferenzen auszugleichen. Nur so ist gewährleistet, dass das CO₂ aus der Rohrmitte in Richtung kalte Rohrwandung strömt. Neben der Diffusion der Gasmoleküle ist also auch die hier beschriebene Verwirbelung am Randbereich der Wärmeübertrager für die hohe Reinigungsleistung des Ausfrierwärmeübertragers verantwortlich.
- Verringert sich der Volumenstrom, steigt der Kohlendioxidanteil absolut und relativ an. Selbst dieser Anstieg der CO₂-Konzentration hat bei gleichbleibender Kälteleistung keine messtechnisch erfassbaren Auswirkungen auf den Ausfrierprozess.
- Die Ausfrierleistung des Ausfrierwärmeübertragers ist begrenzt. Da die Ausfrierleistung direkt mit der Oberfläche des Wärmeübertragers einhergeht, werden für sehr niedrige Restkonzentrationen an CO₂ große Wärmeübertragerflächen erforderlich. Ist auf große Wärmeübertragerflächen zu verzichten, so muss der Gesamtvolumenstrom reduziert werden bis es zur Übersättigung an CO₂ im Gasgemisch kommt. Das damit einhergehende Schneiden im Wärmeübertrager könnte die Baugröße des Ausfrierwärmeübertragers erheblich minimieren.
- Abbildung 5.36 zeigt die jeweilige Ausprägung der CO₂-Kristalle bei verschiedenen Volumenströmen. Auch eine detaillierte Betrachtung lässt keine größeren Unterschiede erkennen.

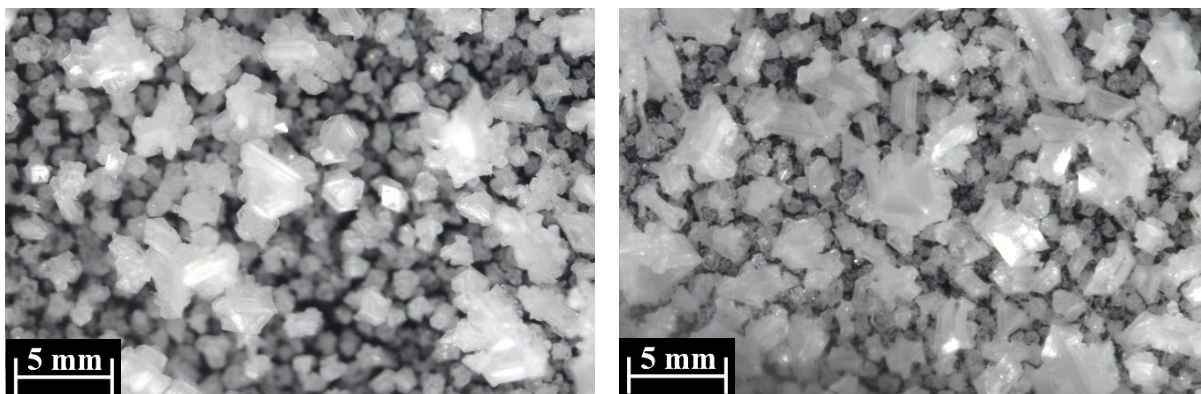


Abbildung 5.36: Detailaufnahme Versuche mit synthetischem Gas. **Links:** $\dot{V} = 692$ ml/min, 70 Vol.-% CH₄ und 30 Vol.-% CO₂. **Rechts:** $\dot{V} = 392$ ml/min, 30 Vol.-% CH₄ und 70 Vol.-% CO₂ bei gleichem Maßstab

5.2.9 Auswertung der visuellen Aufnahmen des Kristallbildungsprozesses

Die in einer Vielzahl der bereits zitierten Fachliteratur aufgeführte Ausbildung fest anhaftender Eisschichten konnte bei keinem der durchgeführten Versuche beobachtet werden. So führt die in Kapitel 2 beschriebene theoretische Prozessauslegung nachweislich zur Ausbildung locker anhaftender CO₂-Kristalle bis hin zum Schneiden im Ausfrierwärmeübertrager. Abbildung 5.37 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf des Kristallwachstums. Bei dem analysierten Gas handelt es sich um synthetisches Biogas mit 60 Vol.-% CH₄ und 40 Vol.-% CO₂ bei einem Gesamtvolumenstrom von 581 ml/min. Zu erkennen ist, dass die Kristalle in Richtung Wärmeübertragermitte anwachsen, also senkrecht zur Strömungsrichtung. Hilz führt dies bei seinen Versuchen mit Benzol-Stickstoffgemisch im laminaren Strömungsbereich auf das Diffundieren der Gasbestandteile in Richtung kältere Kühlwandung zurück (Hilz 1940)⁶⁴. Die Auswertung der Versuche hat gezeigt, dass auch das in Kapitel 5.2.8 beschriebene Strömungsverhalten, gerade in der Nähe der Wärmeübertragerwandung, für diesen Effekt verantwortlich sein muss.

In Abbildung 5.37 ist zu erkennen, wie das Wachstum der CO₂-Kristalle mit der Zeit fortschreitet. Infolge der enormen Anzahl an Kristallisationskeimen bilden sich zu Beginn noch eine Vielzahl an Kristallen aus. Infolge des niedrigen Volumenstromes ist die Strömungsgeschwindigkeit im Wärmeübertrager ebenfalls gering (vgl. Gleichung 2.2). Gleichzeitig ist die Wärmeleitfähigkeit von festem Kohlendioxid um ein Vielfaches höher als die von gasförmigem Kohlendioxid oder Methan (Kuprianoff 1953; Ullmann 1962). Durch die zeitliche Koinzidenz dieser beiden Effekte kommt es mit fortschreitender Versuchszeit zu einem stetigen Wachstum der bereits vorhandenen Kristalle und nicht zum Ausbilden dichter Eisschichten. Bei turbulenter Strömung liegen die beiden beschriebenen Effekte nicht gleichzeitig vor, sodass sich dichte Eisschichten an der Wärmeübertrageroberfläche ausbilden. Die Auswertung der Aufnahmen aus Abbildung 5.37 bestätigt die Annahmen aus Kapitel 2.2.3.2 und Abbildung 2.5, dass die Definition eines minimalen Rohrdurchmessers nicht nur von der Strömungsform, sondern auch vom Kristallwachstum abhängig gemacht werden muss. Um das Verkeilen von abfallenden CO₂-Kristallen und das schnelle Zuwachsen des Wärmeübertragers zu vermeiden, ist die Definition eines minimalen Rohrdurchmessers unumgänglich. Die von Sander in Kapitel 2.1.8 dargelegte Theorie zur kristallinen Keimbildung (mit Wasserdampf) lässt sich mit diesen Versuchen (mit Kohlendioxid) ebenfalls belegen.

⁶⁴ Hinz konnte aufgrund der Reaktorbauweise (teilweise Glaskomponenten) keinen nennenswerten Überdruck während der Versuchsdurchführung zulassen. Der nicht seitlich sondern am Boden des Wärmeübertragers angebrachte Ablauf verstopfte zu rasch, sodass die maximale Versuchszeit zehn Minuten betrug.

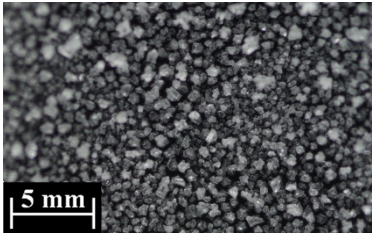
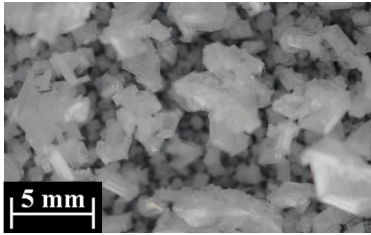
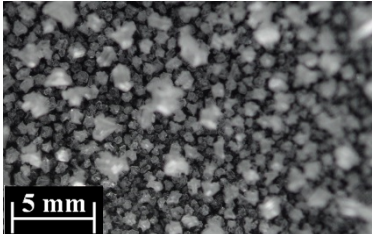
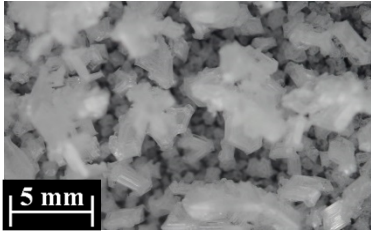
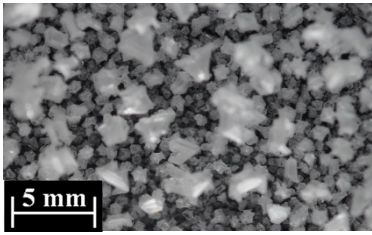
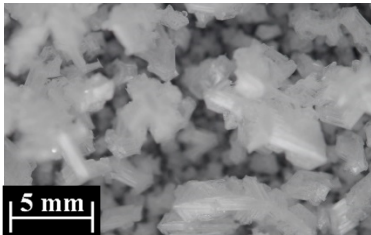
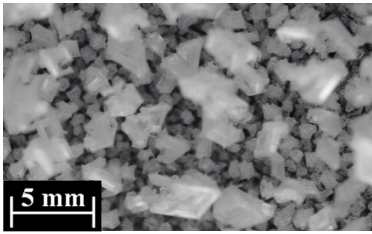
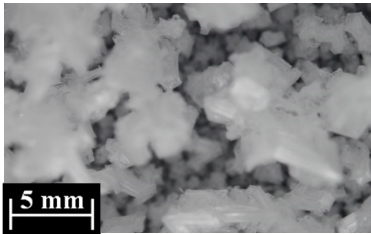
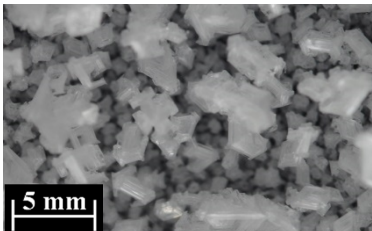
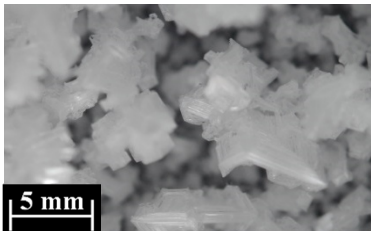
Aufnahme Wärmeübertrager	Zeitpunkt der Aufnahme	Aufnahme Wärmeübertrager	Zeitpunkt der Aufnahme
	12:06		15:10
	12:40		15:31
	13:23		16:18
	14:08		17:00
	14:50		17:28

Abbildung 5.37: Visualisierung zeitlicher Verlauf des Kohlendioxidkristallwachstums. Versuch mit synthetischem Biogas am 14.12.2016 mit 60 Vol.-% CH₄ und 40 Vol.-% CO₂ bei einem Gesamtvolumenstrom von 581 ml/min

Abbildung 5.38 verdeutlicht den Effekt der besseren Wärmeleitfähigkeit der Kohlendioxidkristalle gegenüber den gasförmigen Komponenten des Versuchsgases. Nach ca. 6 Stunden Versuchszeit sind auch die isolierten Anschweißflanschverbindungen des Ausfrierwärmeübertragers auf Betriebstemperatur abgekühlt, sodass sich auch dort CO₂-Kristalle ausbilden können. Obwohl die Simulationen aus Kapitel 5.2.4 eine strömungstechnische Totzone an den Anbauflanschen voraussagen, wachsen wegen der beschriebenen Wärmeleitfähigkeit die Kristalle stetig Richtung Mitte der Flanschverbindung. Im Hintergrund ist zu erkennen, dass durch abfallende Kristalle der Ausfrierwärmeübertrager nicht vollständig vereist ist (vgl. Abbildung 5.18). Ebenso bestätigen die in Kapitel 5.2 abgebildeten Aufnahmen der CO₂-Kristalle die von Ullmann beschriebene würfelförmige Ausbildung (vgl. Kapitel 2.1.8). Eine weitere Übersicht des Kristallbildungsprozesses in

Abhängigkeit von der Versuchszeit ist in Anhang 9 abgebildet. Dieser zeigt Aufnahmen im 30 Minuten Intervall bei einem Versuch mit synthetischem Biogas (50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂) bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min.



Abbildung 5.38: Aufnahme der Kristallbildung am Anschweißflansch der Schauglaseinheit nach einer Versuchszeit von ca. 10 Stunden mit 60 Vol.-% CH₄ und 40 Vol.-% CO₂ bei einem Gesamtvolumenstrom von 581 ml/min

5.2.10 Resümee Kapitel 5

In diesem Kapitel fand die Auswertung der in Kapitel 4 beschriebenen Versuche statt. Die Beurteilung der gewonnenen Ergebnisse ist in zwei Teile untergliedert. Neben dem Vorversuch zur Oberflächenbestimmung des Ausfrierwärmeübertragers galt das Hauptaugenmerk den Versuchen mit der Laboranlage. Unterschiedliche sowohl synthetisch als auch durch anaerobe Vergärung erzeugte Biogasgemische wurden bei stetigem Abkühlen untersucht und ausgewertet.

Im ersten Teil konnten neue Kenntnisse zur Benetzung mit Kohlendioxidkristallen an verschiedensten Oberflächen gewonnen werden. Außerdem sind die Wärmeübertragerbeschichtungen und -materialien auf deren Eignung zum Ausfrieren von Kohlendioxid miteinander verglichen. Abschließend konnte die Reifbildungstheorie nach Rische experimentell bestätigt werden.

Der zweite Teil der Versuchsauswertung beschäftigte sich sowohl mit der Erfassung, Weiterverarbeitung und Auswertung der gewonnenen Messwerte als auch mit deren Interpretation. So sind zuerst die Fehlerindikatoren vorgestellt und qualitativ bestimmt, um darauf aufbauend die genauen Messwerte zu analysieren. Neben der Auswertung der Methan- und Kohlendioxidkonzentration des zu untersuchenden Versuchsgases hinter den Tieftemperatur-Wärmeübertragern stand die Darstellung der visuellen Aufnahmen während des Ausfrierprozesses im Vordergrund.

Bei einer Zusammensetzung von 55 Vol.-% CH_4 und 45 Vol.-% CO_2 sowie einem Volumenstrom von 1000 ml/min des bei den Versuchen verwendeten Gasgemisches, kann eine Reinheit von 99,65 Vol.-% CH_4 und 3500 ppm CO_2 hinter dem Ausfrierwärmeübertrager erzielt werden. Höhere Gehalte an Methan lassen sich durch das Senken des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung und einer damit einhergehenden längeren Verweilzeit des Gases im Ausfrierwärmeübertrager erreichen.

Neben einem durchschnittlichen Kohlendioxidgehalt von 98,5 Vol.-% wird ein mittlerer Methangehalt von 98 ppm in der CO_2 -reichen Fraktion angegeben. Die verbleibenden 1,5 Vol.-% sind dem Stickstoff der mehrfachen Spülvorgänge sowie Diffusionsverlusten der Gasspeicherbeutel zuzuschreiben.

6. Diskussion und Bewertung

In Kapitel 6 wird eine abschließende Bewertung der in Kapitel 5 gewonnenen Ergebnisse durchgeführt. Neben dem Vergleich der erhaltenen mit den erwarteten Ergebnissen findet eine Gegenüberstellung des entwickelten Verfahrens mit bereits bekannten statt. Im Besonderen ist dabei auf die energetische Betrachtung des Ausfrierprozesses und des Verhältnisses aus Verdichter- und Kälteleistung einzugehen. Eine Betrachtung der durch die verschiedenen Tieftemperatur-Aufbereitungsverfahren von Biogas erhaltenen Produkte darf nicht fehlen. Anschließend ist ein Vorschlag für den weiteren Einsatz der bestehenden Laboranlage auszusprechen. Mit der Darstellung verschiedener Verwertungskonzepte für die anlagenspezifischen Produkte Trockeneis und flüssiges Biomethan sowie einer Empfehlung zur Umsetzung der Laboranlage in der Praxis schließt dieses Kapitel ab.

6.1 Bewertung der Ergebnisse

Um die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse bewerten zu können, ist ein Vergleich zwischen den zu Beginn der Arbeit erwarteten und den tatsächlich gewonnenen Ergebnissen notwendig. Außerdem wird auf die während der Versuche ermittelten Schwachstellen der Laboranlage eingegangen und das vorhandene Optimierungspotenzial aufgezeigt.

6.1.1 Vergleich der erwarteten und gewonnenen Ergebnisse

Die in Kapitel 1.5 aufgestellte Hypothese besagt, dass zuerst der Ausfrierprozess für Kohlendioxid theoretisch zu definieren und im Anschluss daran auf seine Gültigkeit zu überprüfen ist. Die zweite Möglichkeit, einen Versuchsstand aufzubauen, um wichtige Prozessparameter iterativ zu ermitteln, wurde als zu unwissenschaftlich bewertet und frühzeitig verworfen. *„Es mag leicht sein, über den Beweisgang in der Wissenschaft Theorien aufzustellen; aber das Beweisen selbst ist schwer“* (Giordano 1548 - 1600). So hat sich die Umsetzung der theoretisch ermittelten relevanten Systemeigenschaften in ein praktisches Modell als schwierig herausgestellt. So können beispielsweise die in der Theorie vernachlässigten Wärmeverluste durch Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung praktisch nicht unberücksichtigt bleiben. Ein Gasmanagementsystem sowie ein Gasanalysesystem wurden für den Beweis der Funktionsfähigkeit der Laboranlage entwickelt und aufgebaut. Die Kältebereitstellung ist schließlich mittels Heliumkompressor, Gifford-Mc-Mahon-Kaltkopf und Luft-Wasser-Rückkühler und nicht, wie zu Beginn geplant, mit flüssigem Methan oder Stickstoff umgesetzt. Damit einhergehende Baumaßnahmen wie Decken- und Wanddurchbrüche, das Verlegen von Drehstromleitungen und Erdungskabeln, der Neubau des Lüftungssystems usw. waren kosten- und zeitintensiv. Trotzdem gelang es nahezu vollumfänglich, die in Kapitel 2 aufgestellte Theorie in die Praxis zu übertragen und zu bestätigen. Die erwarteten Konzentrationen an Kohlendioxid und Methan lassen sich durch die Tieftemperatur-Aufbereitung erreichen. Weiterhin gelingt das Ausschleusen von flüssigem Methan und festem Kohlendioxid in regelmäßigen Abständen. Ein forcierter Langzeitbetrieb von mehr als 20 Stunden ist möglich. Die Bildung von locker anhaftenden CO₂-Kristallen sowie das Schneien im Wärmeübertrager gelangen schlussendlich problemlos. Dies bedeutet aber auch, dass die Dichte des entstehenden Kohlendioxides von gleitender Temperaturdifferenz, Gaszusammensetzung, Versuchszeit und Strömungsgeschwindigkeit abhängig

ist und somit mit fortlaufender Versuchszeit zunehmen kann (vgl. Gleichung 2.1). Das in der Arbeit von Titov beschriebene Verhalten von Rauchgasen ist teilweise auf Biogas übertragbar, wenn auch die Gültigkeitsbereiche zu beachten sind (Titov 1976)⁶⁵. Angewendet auf das hier vorgestellte Forschungsprojekt bedeutet dies konkret, dass die gezielte Beeinflussung des Kristallbildungsprozesses weiter zu erforschen ist.

Die detaillierte Bewertung und Diskussion der Forschungsergebnisse ist sehr umfangreich. So kann jede der sieben Versuchsreihen aus Kapitel 5.2 und auch die Ergebnisse des Vorversuches einzeln diskutiert werden. Als Beispiel ist an dieser Stelle nur folgender Sachverhalt darzulegen: Die in Tabelle 4.2 (Versuchsreihe mit variierender Gaszusammensetzung und -volumenstrom) zwischen Versuch 1 und 5 aufgezeigten Volumenströme verdoppeln sich, der energetische Mehraufwand nach den Gleichungen 2.24, 2.26, 2.27 und 2.34 für die erforderliche Ausfrierleistung hingegen verdreifacht sich nahezu. Die hohe Sublimationsenergie von Kohlendioxid ist dafür verantwortlich. So ist es nach Berechnungen mit AUWÄ (Kapitel 2.2.3.2) nicht mehr möglich, bei Versuchen mit sehr hohen Volumenströmen⁶⁶ und steigendem Kohlendioxidanteil das CO₂ vollständig auszufrieren. Es wurden somit auch Versuche außerhalb des in Kapitel 2 aufgestellten theoretischen Auslegungsbereiches durchgeführt, welche nicht ohne weitere eingehende Prüfung auf das erstellte Modell übertragbar sind.

Das Fazit der Diskussion ist eine Übereinstimmung der erwarteten und der tatsächlich erhaltenen Ergebnisse, wenngleich weitere Versuche außerhalb des in AUWÄ berechneten Gültigkeitsbereiches für das vollständige Verstehen des Ausfrierprozesses notwendig sind.

6.1.2 Optimierung und weiterführende Arbeiten an der Laboranlage

Im Laufe der Versuche haben sich verschiedene bereits beschriebene Zielkonflikte ergeben beziehungsweise lässt sich das vorhandene Potential der Laboranlage noch nicht vollständig ausschöpfen. Weitere Versuche mit angepassten Rahmenbedingungen sind wünschenswert. Nachfolgende Änderungen werden dadurch erforderlich:

- Weitere Reduzierung der Wärmeleitungsverluste am Verflüssiger durch bessere Isolation
- Erhöhen der Wärmekapazität des Verflüssigers für einen stabileren Betrieb
- Für die optische Vermessung und die Bestimmung der Wachstumsraten der Kohlendioxidkristalle ist ein Millimeterraster am Inneren des Ausfrierwärmeübertragers anzubringen
- Die gesamte Laboranlage ist für den Betrieb bei einem Druck von 0,5 MPa (absolut) umzurüsten, um Versuche nahe dem Tripelpunkt von Kohlendioxid durchführen zu können
- Massenstromventile mit einem größeren Einstellbereich ermöglichen Versuche im turbulenten Strömungsbereich
- Absperrventile zwischen Vorkühler und Ausfrierer sowie zwischen Ausfrierer und Verflüssiger könnten die sortenreine Trennung der Gase weiter verbessern

⁶⁵ Die in der Arbeit von Titov gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits in der Arbeit von Seime vorgestellt. Der für Rauchgase übliche CO₂-Gehalt von 3...20 Vol.-% und die Strömungsgeschwindigkeit von 0,4...5,2 m/s schränken den Gültigkeitsbereich von Gleichung 2.1 ein (Seime 1997) und stimmen somit nicht mehr mit dem Gültigkeitsbereich der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche überein.

⁶⁶ Neben dem höheren Energiebedarf bei hohen Volumenströmen steigt zudem die Fließgeschwindigkeit des Gasstromes an, was zu einer kürzeren Verweilzeit der Gasmoleküle im Wärmeübertrager führt.

-
- Um die Energieeffizienz zu steigern, muss die Zwischenspeicherung des Biogases mit dauerhaft technisch dichten Gasbeuteln realisiert werden. Ungewünschte Gase wie Stickstoff und Sauerstoff lassen sich so in erheblichem Maße von Beginn an reduzieren
 - Um das Abfallen von Kohlendioxidkristallen weiter zu fördern, sind verschiedene mechanische und elektrische Impulsgeber miteinander zu vergleichen. Neben Piezoelementen sollten beispielsweise Wechselstrommagnete wie Vibratoren oder Schwingankermotoren zum Einsatz kommen
 - Die Ausschleuseeinheit von Kohlendioxid ist weiter zu optimieren
 - Eine automatische Messkanalumschaltung sowie das vollautomatische Analysieren des Gasspeicherbeutelinhaltens in regelmäßigen Abständen sind umzusetzen
 - Das beim Eintreten eines Stromausfalles selbstständige Einregeln der Anlage in einen unkritischen Zustand nach dem Fail-Safe-Prinzip ist mehrfach praktisch nachgewiesen. Im Anschluss an die Wiederherstellung der Stromversorgung soll die Anlage den zuvor gespeicherten Prozesszustand selbstständig wieder erreichen. Entsprechende Anpassungen sind vorzunehmen

Die Auswertung der Messergebnisse sowie weiterführende Berechnungen zur Bestimmung der Energieeffizienz legen nahe, dass ein Betrieb kryogener Aufbereitungsanlagen bei einem geringen Überdruck von bis zu 0,5 MPa vorteilhaft sein kann. In noch folgenden Versuchsreihen ist zu untersuchen, inwiefern sich die Variation der Druckeinstellungen auf das Wachstum der CO₂-Kristalle auswirkt. Die Vermessung und die Bewertung der entstehenden Trockeneiskristalle bezüglich Langzeitstabilität sind vorzunehmen. Des Weiteren konnte in den bisher durchgeführten Versuchen nachgewiesen werden, dass neben den Prozessparametern (z. B. Druck, gleitende Temperaturdifferenz, Gaszusammensetzung, Volumenstrom, Strömungsart...) und den Wärmeübertragereigenschaften (z. B. Oberflächenenergiedichte, Chemisorptions- und Physisorptionskräfte...) auch die Geometrie der Wärmeübertrager auf den Resublimationsprozess von Kohlendioxid Einfluss hat. Außerdem sollen neuartige Wärmeübertragerkonzepte entwickelt und simuliert werden. Nach dem Abschluss der Simulationsprozesse sind die Wärmeübertrager zu konstruieren und zu fertigen. Daraufhin können diese in den Versuchsreaktor eingebaut und mittels Versuche auf deren Wirksamkeit untersucht werden. Für die Umsetzung der genannten Optimierungsmaßnahmen sowie die Durchführung der dadurch möglichen Versuche wird eine Gesamtzeit von 24 Monaten geschätzt. Die Kosten dafür belaufen sich auf ca. 200 000 € (Nachtmann und Hofmann 2016). Versuche im laminaren und turbulenten Strömungsbereich sowie bei einem Systemdruck von 0...0,5 MPa absolut erscheinen dann als möglich. Ebenso können damit die gezielte Zumischung von Störstoffen und die Analyse weiterer Versuchsgase wie z. B. Holzgas geschehen. Da die Anlage für einen Langzeitbetrieb ausgelegt ist und bei deren Errichtung ein Großteil der Investitionen in Bau- und Anlagenteile geflossen sind, ist die vollständige Auslastung der Laboranlage wünschenswert. Gleichzeitig besitzt die Anlage mit ihren Parametern (z. B. Temperatur bis 30 K, Vakuum bis 10⁻⁷ mbar) ein Alleinstellungsmerkmal. Darüber hinaus genießen die involvierten Forscher wissenschaftliches Ansehen über das Themenfeld der Energiespeicherung und Gasaufbereitung hinaus. Der zukünftige Betrieb der Laboranlage wäre mit den vorgestellten Maßnahmen sichergestellt. Außerdem könnten die erwarteten Ergebnisse zum vollständigen Verstehen des Ausfrierprozesses von Kohlendioxid aus variablen Gasgemischen beitragen.

6.2 Energetischer Vergleich mit anderen Ausfrierprozessen

Wie in Kapitel 1 beschrieben, kann neben gasförmigem auch flüssiges Methan durch Aufbereitung von Biogas mittels tiefer Temperaturen gewonnen werden. Kohlendioxid lässt sich sogar gasförmig, flüssig oder in fester Form gewinnen. Um Tieftemperatur-Aufbereitungsverfahren bezüglich ihres energetischen Aufwandes vergleichen zu können, sind Kenntnisse über den spezifischen Energiebedarf, wie in Tabelle 2.1 dargestellt, notwendig. Der spezifische Energiebedarf setzt sich wiederum aus dem Energiebedarf der Verdichter und der Kältemaschinen zusammen. So lässt sich bei sehr tiefen Temperaturen zwar an Verdichterleistung einsparen, die erforderliche Kälteleistung steigt hingegen deutlich an. Ist für die Bereitstellung eines hohen Systemdruckes eine hohe Verdichterleistung unabdingbar, so reduziert sich die Leistung der Kältemaschinen entsprechend. Verdeutlicht wird dies in Tabelle 6.1, der schematischen Zusammenfassung einiger dem Autor dieser Arbeit bekannten Abhandlungen zum Thema „Energetischer Vergleich von Biogas-Ausfrierverfahren“ (Agsten 1992; Seime 1997; Simon 2012; Schicktanz 2013; Bauer et al. 2013; Vincent 2015; Nachtmann et al. 2015).

Tabelle 6.1: Anschaulicher Vergleich verschiedener Tieftemperatur-Aufbereitungsverfahren von Biogas

Aggregatzustand CH ₄	Aggregatzustand CO ₂	Systemdruck ^{a)}	Systemtemperatur ^{b)}	Energiebedarf ^{c)}	Verfahrenstechnischer Aufwand	Finanzieller Mehrwert der Produkte ^{d)}	Beispielhaftes Verfahren
gasförmig	gasförmig	hoch	niedrig	niedrig	niedrig	niedrig	Barclay ^{e)}
gasförmig	flüssig	hoch	niedrig	niedrig	hoch	hoch	Pentair Haffmans ^{f)}
gasförmig	fest	niedrig	niedrig	mittel	hoch	hoch	nicht bekannt
flüssig	gasförmig	niedrig	sehr niedrig	mittel	hoch	hoch	Tuinier ^{g)}
flüssig	flüssig	sehr hoch	sehr niedrig	hoch	hoch	sehr hoch	GtS ^{f)} , Acirion ^{f)}
flüssig	fest	niedrig	sehr niedrig	sehr hoch	niedrig	sehr hoch	Nachtmann ^{h)}

^{a)} Systemdruck 0,1...8 MPa; ^{b)} minimale Systemtemperatur 250...100 K; ^{c)} Energiebedarf 0,2...1 kWh_{el}/m³_{Biogas};

^{d)} Finanzieller Mehrwert Produkte 0,10...0,50 €/m³_{Biogas}; ^{e)} (Barclay et al. 1999); ^{f)} (Nachtmann et al. 2015); ^{g)} (Tuinier et al. 2010); ^{h)} (Baum et al. 2016).

Da nach Abbildung 2.12 bei Verfahren mit niedrigem Prozessdruck ca. 50 % der Energie für das Resublimieren von Kohlendioxid benötigt wird, ist aus energetischer Sicht die Kombination von Tieftemperatur-Verfahren mit weiteren Verfahren wie dem Membranverfahren sinnvoll. Die damit einhergehende Erhöhung der Anlagenkomplexität ist nicht zu vernachlässigen, wird aber bei einer energetischen Betrachtung nicht berücksichtigt. Sowohl Agsten, de Hullu als auch Schicktanz sehen als ideale Prozessauslegung einen Druck von ca. 4,5 MPa und eine Temperatur von ca. 185 K bei Rektifikationsverfahren für eine möglichst hohe Energieeffizienz vor (Agsten 1992; Hullu et al. 2008; Schicktanz 2013). Mit Rektifikationsverfahren lässt sich das Abtauen der Ausfrierkolonnen teilweise umgehen. Über die Anlagenverfügbarkeit und Störanfälligkeit der nur theoretisch existierenden Verfahren, können keine Rückschlüsse gezogen werden. Dies bedeutet, dass das energetisch günstigste nicht gleichzeitig das am besten geeignete Verfahren darstellen muss. Faktoren wie

Wartungsintervalle und -komplexität⁶⁷, Investitionskosten, Zuverlässigkeit, Automatisierungsgrad usw. sind für eine ganzheitliche Betrachtung unumgänglich.

Ausfrierverfahren sollten energetisch betrachtet nahe dem Tripelpunkt von CO₂ (0,52 MPa) arbeiten. Die zusätzliche Verdichterstufe im Vergleich zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren führt zu einem verfahrenstechnischen Mehraufwand. Die Kälteleistung hingegen kann signifikant reduziert werden. Auswirkungen auf den Kristallbildungsprozess bei einem anderen Systemdruck als Atmosphärendruck sind zu prüfen.

Abbildung 6.1 zeigt die beschriebenen Effekte des Zusammenhanges von Druck und Temperatur auf. Zu erkennen ist, dass bei Verfahren mit hohem Systemdruck durch die Verdichtung die Gastemperatur zwischenzeitlich ansteigt. Dies führt zu einer noch höheren Leistung der Kältemaschinen als zu Beginn erwartet. Einsparungen bezüglich der Leistung der Kältemaschinen können aufgrund der höheren Temperaturen erheblich sein. Als Ausgangspunkt für die in Abbildung 6.1 dargestellten Aufbereitungsverfahren wird eine Temperatur von 300 K und ein Druck von 0,1 MPa gewählt.

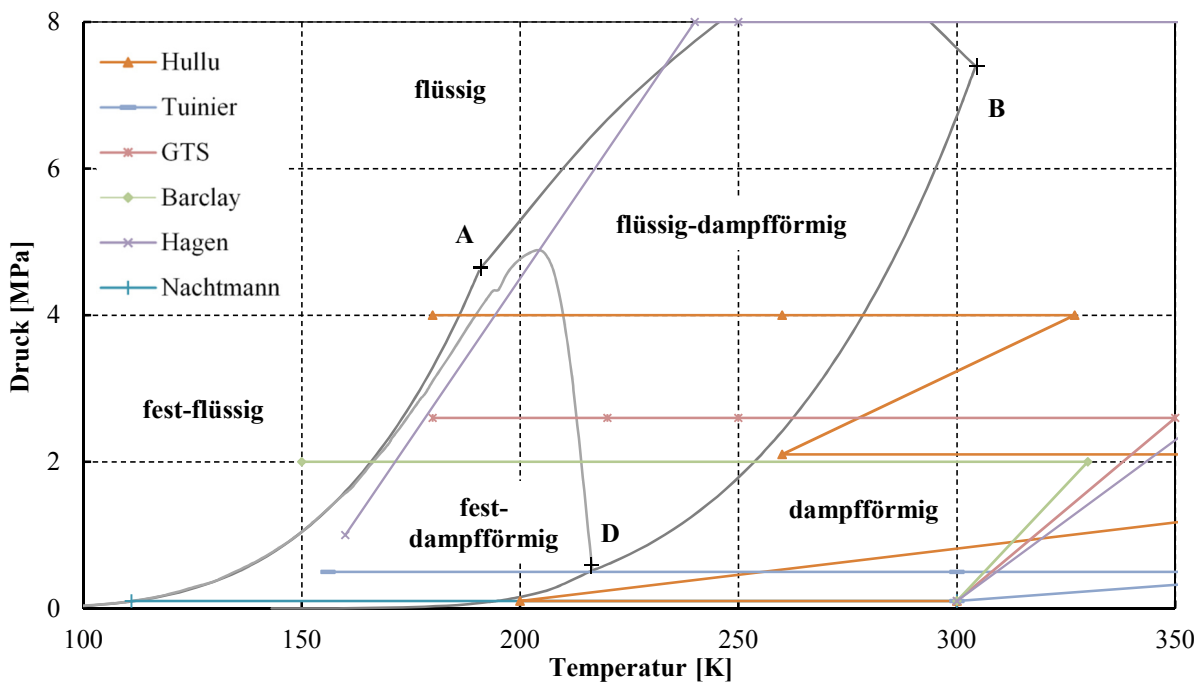


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Druck-Temperatur-Verlaufs ausgewählter Aufbereitungsverfahren. Verändert und ergänzt nach (Simon 2012; Nachtmann 2012; Schicktanz 2013; Nachtmann et al. 2015)
 A = kritischer Punkt CH₄; B = kritischer Punkt CO₂; D = Tripelpunkt CO₂

Zur Bewertung der Energieeffizienz ist ein Vergleich mit der Verflüssigung von Erdgas, wie sie für den Export von LNG aus Ländern wie Australien oder Katar zu den Endverbrauchern wie Spanien oder China großtechnisch eingesetzt wird, durchzuführen. So werden in etwa 15 % des Erdgases energetisch verwertet, um die restlichen 85 % für einen Transport aufzubereiten und zu verflüssigen. Die Verflüssigung von LNG kommt dann zum Einsatz, wenn ein Transport von Erdgas via Pipeline nicht wirtschaftlich ist. Vor allem zur Energieversorgung von Inseln wie Taiwan und Japan oder aber

⁶⁷ Gerade in Schwellen- und Entwicklungsländern ist die Wartung von technisch komplexen Anlagen ein bisher ungelöstes Problem. „Wir in Brasilien sind mit über 3000 Lagunenbiogasanlagen Weltmeister... mit Anlagen die nicht funktionieren“ resümierte der Entwicklungsingenieur Johann Reichel (Biogas pionier aus Brasilien) bei einem persönlichen Gespräch mit dem Autor. Als Hauptursache wird der niedrige Bildungsstand der einheimischen Bevölkerung gesehen.

ab einer Transportstrecke von ca. 2000 km ist dies der Fall (Ghofrani und Marx 2002). Unter Berücksichtigung weiterer energieintensiver Schritte wie dem Schiffstransport, der Zwischenspeicherung, der Regasifizierung und der Verteilung des LNG verschlechtert sich das Verhältnis von 15 zu 85 weiter. Trotzdem ist die Tieftemperatur-Aufbereitung von Biogas als energetisch aufwändiger einzustufen. Weitere Entwicklungen, vor allem auf dem Gebiet der Kältebereitstellung im kleintechnischen Maßstab⁶⁸, sind notwendig.

Als Zusammenfassung der energetischen Betrachtung haben die in Gleichung 6.1 und 6.2 dargestellten vereinfachten Zahlenreihen zu dienen. Wird in Abhängigkeit zum Wirkungsgrad der Kältemaschine bei Ausfrierverfahren mit einer Kilowattstunde elektrischer Energie aus einem Kubikmeter Biogas in etwa einen Liter flüssiges Methan und ein Kilogramm festes Kohlendioxid gewonnen. So sind wegen des besseren Verhältnisses von niedrigster zu höchster Prozesstemperatur Rektifikationsverfahren im Vorteil. Unter Zuhilfenahme einer Vorkühlung mit Kombination einer zweistufigen Verdichtung kann bei Rektifikationsverfahren die gleiche Masse, dann aber flüssiges CO₂ und flüssiges CH₄, mit in etwa 75 Prozent an elektrischer Energie gewonnen werden. Erfolgt die Versorgung der Anlage mit elektrischer Energie durch den Einsatz von Biogas in einem BHKW, können mit der Verbrennung von einem Kubikmeter Biogas in etwa zwei Kubikmeter Biogas verflüssigt werden. Eine von Seime durchgeführte Exergieanalyse bestätigt diese Ergebnisse vollumfänglich (Seime 1997).

$$1 \text{ m}^3 \text{ Biogas} + 1 \text{ kWh}_{el} \sim 1 \text{ kg Trockeneis} + 1 \text{ l flüssiges Methan} \quad (6.1)$$

$$1 \text{ m}^3 \text{ Biogas für das BHKW} \sim 2 \text{ m}^3 \text{ Biogas für die Verflüssigung} \quad (6.2)$$

Wird flüssiges Biomethan als Substitut fossiler Kraftstoffe betrachtet, so ist aus Biogas gewonnenes Trockeneis als Substitut konventionell erzeugten Trockeneises zu werten. In der Energiebilanz ist dies zu berücksichtigen, da an anderer Stelle kein Trockeneis mehr erzeugt werden muss.

⁶⁸ Die durchgeführte Betrachtung der Energieeffizienz macht deutlich, warum derzeit keine Kältemaschinen für den Bereich von 25...100 m³Biogas/h am Markt verfügbar sind.

6.3 Praktische Umsetzung

Nach der energetischen Betrachtung der unterschiedlichen Verfahren zur Biogasaufbereitung ist das Einsatzgebiet der Produkte aufzuzeigen. In Abhängigkeit vom Geschäftsmodell lässt sich durch verschiedene Betrachtungsweisen das Produkt, wie nachfolgend beschrieben, unterschiedlich definieren. In einer technisch-wissenschaftlichen Arbeit soll die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens nicht im Vordergrund stehen. Eine kurze Betrachtung darf trotzdem nicht fehlen.

6.3.1 Verwertungswege der spezifischen Biogasprodukte

Auf festes Kohlendioxid (Trockeneis) und flüssiges Methan wird im Weiteren genauer eingegangen. Im Labormaßstab konnte gezeigt werden, dass sowohl die angepasste Gasreinigung als auch die anschließende Gastrennung mittels Tiefkühlverfahren und einem Prozessdruck nahe dem Atmosphärendruck funktionieren. Die Produkte, flüssiges Biomethan in hoher Reinheit (vgl. Tabelle 1.2) sowie Trockeneis in marktfähiger Qualität, können kontinuierlich erzeugt werden. Vorauszusetzen ist daher, dass auch bei einer großtechnischen Aufbereitungsanlage CH₄ und CO₂ in gewünschter Qualität und Reinheit als Produkte vorliegen.

Die Durchführung zweier Marktanalysen (2014 und 2016) für die Verwertung von Trockeneis in fester Form zeigen Potentiale vor allem beim Transport und der Kühlung von Lebensmitteln auf. Der Ausbau von Lieferdiensten wie Amazon Fresh oder der Lieferdienst von Supermarktketten wie REWE und Lidl weisen auf einen zukünftigen Anstieg des Bedarfes an Trockeneis hin. Das rückstandslose Reinigen und Entgraten von Kunststoff- und Metallteilen gewinnt zusätzlich an Bedeutung, auch wenn die Entwicklung in diesem Sektor zu All-in-one-Anlagen zur Trockeneis-Selbstversorgung tendiert. Obwohl der Trockeneismarkt derzeit als gesättigt einzustufen ist, könnten dennoch die Vorteile der regenerativen Erzeugung und die niedrigen Herstellungskosten zu einer Verdrängung bisheriger Verfahren führen. Da die derzeit etablierte Herstellung von Trockeneis über den Zwischenschritt flüssigen Kohlendioxides geschieht, müssen auch zukünftige Bewertungen im engen Kontext mit diesem stehen. (Jäger 2014; Kolbinger 2016)

Viel wichtiger als der Einsatz von Kohlendioxid als Kühlmittel in Industrieländern wie den Vereinigten Staaten von Amerika oder Deutschland ist dessen Verwendung in Schwellen- und Entwicklungsländern wie Burkina Faso oder Bolivien. Erstens ist dort durch fehlende Effizienz in der Bereitstellung und Verteilung der Preis an Trockeneis um ein Vielfaches höher als in Industrieländern. Zweitens ist das zu schnelle Verderben von Lebensmitteln an Orten ohne Stromanschluss wegen fehlender Kühlung noch heute ein großes Problem. Des Weiteren kann die gleichzeitige Bereitstellung des zweiten Produktes der Aufbereitung als Kraftstoff (Methan gasförmig oder flüssig) teure Importe an Diesel und Benzin substituieren. Neben der technischen Umsetzung wird die Ausbildung der späteren Anlagenbetreiber als besonders wichtig erachtet⁶⁹.

Mit dem Einsatz von flüssigem Methan als Kraftstoff für schwere Nutzfahrzeuge und die Binnenschifffahrt ist auch das Haupteinsatzgebiet des zweiten Produktes benannt. Die in Kapitel 1.2 beschriebenen Vorteile wie die schadstoffarme Verbrennung und hohe Energiedichte sind

⁶⁹ „Die beste Küche kann ohne guten Koch kein gutes Essen zaubern,“ (Johann Reichel). Übertragen auf das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren wird deutlich, dass einer einfachen Prozessgestaltung eine mindestens ebenso wichtige Rolle wie der in Kapitel 6.2 beschriebenen Energieeffizienz zuzuschreiben ist.

verantwortlich dafür, dass ein Trend zum Ausbau der Nutzung von LNG und LBM in Deutschland und Europa festzustellen ist (Otho 2015; Kolbinger 2016). Weitere Einsatzgebiete wie die Langzeitspeicherung von Energie oder die Bereitstellung von Regelenergie mithilfe von flüssigem Methan sind derzeit wirtschaftlich uninteressant. Der Einsatz als hochreiner Grundstoff für die chemische Industrie muss noch geprüft werden. Besonders vorteilhafte Eigenschaften wie die CO₂-Neutralität oder die höhere Qualität im Vergleich zu LNG sprechen für den Einsatz von LBM als Kraftstoff, wenn auch infolge des höheren Preises zuerst mit einer Beimischung ähnlich zu Ethanol in Benzin E5 und E10 zu rechnen ist. Das flüssige Biomethan ist wegen dem stark reduzierten Volumen⁷⁰ ein flexibel einsetzbarer, gut transportierbarer und langzeitspeicherbarer Energieträger. Welcher Nutzungspfad des LBM die beste Energieeffizienz bzw. die größten ökologischen und ökonomischen Vorteile bewirken kann, wird sich zeigen.

Auf dem Höhepunkt des deutschen Biogas-Booms in den Jahren zwischen 2004 und 2012 lockten hohe Vergütungen für die Stromeinspeisung, die das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) für zwanzig Jahre garantiert. So wurden auch Standorte, an denen Abnehmer für die bei der Verstromung entstehende Wärme fehlen, für Biogasanlagen ausgewählt, da sie auch mit reiner Stromproduktion wirtschaftlich betrieben werden konnten. Damit entstanden landwirtschaftliche Biogasanlagen, die das energetische Potenzial der zu verarbeitenden Biomasse nur unzureichend ausnützen. Neben der mangelnden Energieeffizienz ist auch eine unzureichende Flexibilität solcher Anlagen bezüglich einer Strombereitstellung nach Bedarf festzustellen. Grund hierfür ist, dass diese Anlagen auf Volllastbetrieb (Grundlastbereitstellung) ausgelegt sind. Ein Lastwechselbetrieb mit positiver (Leistungserhöhung) bzw. negativer (Leistungsabsenkung) Regelenergie ist nicht vorgesehen. Ab 2020 läuft für die ersten Biogasanlagen die zwanzigjährige EEG-Förderung aus. Soll die sonnen- und windunabhängige Leistung der deutschen Biogasanlagen zumindest auf dem heutigen Niveau konstant gehalten werden, sind innovative Anlagenkonzepte wie die hier beschriebene Tieftemperatur- Umwandlung von Biogas in flüssiges Biomethan einzusetzen. Eine Zukunft von Biogasanlagen auf Basis von Grundlaststromerzeugung wird es nicht geben. Bereits heute bieten Errichtungskonsortien PV-Strom für unter 0,03 US-\$/kWh 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 Biogas-Betreibern Perspektiven für einen Anlagenbetrieb außerhalb staatlicher Förderprogramme aufzeigen.

6.3.2 Verwertungswege eines großtechnischen Anlagenkonzeptes

Die praktische Umsetzung des Verfahrens und der gewonnenen Forschungsergebnisse weist eine Vielzahl an Unwägbarkeiten auf. Neben den ständig wechselnden gesetzlichen Rahmenbedingungen⁷¹ ist auch der Energiemarkt einer dynamischen Entwicklung ausgesetzt. Planungssicherheit über Zeithorizonte von zehn Jahren und mehr sind wegen steigender LNG-Importe aus Australien, Amerika, Afrika und dem Nahen Osten sowie dem weiteren Ausbau der Pipeline-Infrastruktur kaum möglich. Letzten Endes wird flüssiges Biomethan immer mit Erdgas in

⁷⁰ Das Speichervolumen reduziert sich im Vergleich zu Biogas mit 58 Vol.-% CH₄ um den Faktor 1000.

⁷¹ Nach dem Inkrafttreten des Erneuerbare-Energien-Gesetzes im Jahre 2000 erfolgten Reformen und Anpassungen in den Jahren 2004, 2009, 2012, 2014 und 2016. Weitere Anpassungen sind für das Jahr 2017 geplant.

Konkurrenz stehen. Diese Unsicherheit sowie ein anhaltender Preisverfall von Erdgas führen momentan dazu, dass nur wenige Neuinvestitionen in die Aufbereitung von Biogas getätigt werden.

Die Laborversuche haben eine technische und wirtschaftliche Optimierung des Aufbereitungskonzeptes ermöglicht und damit die Grundlagen für eine großtechnische Umsetzung geschaffen. In der Laboranlage wurden Volumenströme bis $0,06 \text{ m}^3/\text{h}$ untersucht. Ein Volumenstrom von ca. $25 \text{ m}^3_{\text{Biogas}}/\text{h}$, passend zu einer Biogasanlage mit einer elektrischen Leistung von etwa 50 kW , bedeutet eine 400-fache Erhöhung der untersuchten Gasströme. Als nächster Schritt in Richtung praktischer Umsetzung hat daher nicht der Bau einer Versuchsanlage sondern der Bau eines Prototyps für einen Volumenstrom von ca. einem Kubikmeter Biogas pro Stunde zu erfolgen. Ein Scale-up bedeutet Anpassungen am technischen Konzept und damit weiteren Forschungsbedarf. In vielen Bereichen lässt sich auf vorhandene Technik zurückgreifen: Beispielsweise ist es ratsam, die erforderliche thermische Leistung statt mit Heliumkompressor-Kaltkopfkühlung über eine Boil-off-Kältemaschine bereitzustellen und so die Effizienz der Anlage noch einmal deutlich zu erhöhen. Die Verwendung einer Ausschleuseeinheit und eines mechanischen Impulsgebers, um das Abfallen locker anhaftender CO_2 -Kristalle zu begünstigen, sind zu prüfen. Zu unsicher sind eventuell auftretende Skalierungseffekte wie das plötzliche Zufrieren der Wärmeübertrager durch Ausbildung von festem Kohlendioxid an Engstellen. Weiterhin ist die Anlage mit einem Druckregelsystem für den Kältekreislauf zu erweitern. Nur ca. 30 % des in der Boil-off-Kältemaschine verflüssigten Methans können dem Speichertank zugeführt werden. Hingegen sind 70 % als Kältereservoir für das Ausfrieren von Kohlendioxid im Ausfrierwärmeübertrager vorzuhalten (Nachtmann 2012).

Als Schlussfolgerung aus den oben dargestellten Erwägungen scheint es sinnvoll, das Konzept modular auszuführen, also eine feste Größeneinheit der Aufbereitungsanlage zu entwickeln, die dann bei Bedarf mehrfach parallel installiert wird. Bei einer typischen Biogas-Anlagengröße von $500 \text{ kW}_{\text{el}}$ könnten mit einem Modul also 10 % der Gasmenge aus der Verstromung verwendet und zu Biomethan verflüssigt werden. Bei Bedarf können aber auch deutlich mehr Module und somit eine einhergehende höhere Verflüssigungsleistung sinnvoll sein. Die Verwertungswege (Regelenergie-Bereitstellung, Kraftstoffnutzung, Chemie-Rohstoff) sind vielfältig und an die Infrastruktur und 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 Kraftstoff, andere Teile bei Stromknappheit im BHKW eingesetzt werden. Durch die hohe Energiedichte des LBM von $H_s = 6,44 \text{ kWh/l}$ ist auch der Transport zu einem modernen und effizienten Kraftwerk eine mögliche Option (Bauer et al. 2013).

Der spätere Bau und Vertrieb der Aufbereitungsanlagen kann eine mögliche Geschäftsstrategie darstellen. Jedoch stellt sich der Vertrieb von festem Kohlendioxid und flüssigem Methan, wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben, als schwierig heraus, was weitere Geschäftsmodelle erfordert. Eine Umsetzung könnte dabei wie folgt aussehen: Neben Investoren für die Bereitstellung der finanziellen Mittel ist ein interdisziplinäres Projektteam zu formieren. Die Aufgaben Entwicklung, Planung und Integration können von einem Ingenieurbüro übernommen werden. Ein Fertigungsbetrieb realisiert den Bau der Anlagen, während ein international agierender Gashändler das Sammeln sowie den Vertrieb der Produkte übernimmt. Geschehen könnte dies, ähnlich wie die derzeitige Sammlung von Milch, im „Milchkannensystem“. Dem Biogasanlagenbetreiber wird die entsprechende Menge an Biogas finanziell vergütet. Die Überwachung, Steuerung und Instandhaltung übernimmt hingegen das vorgestellte Firmenkonsortium. Nicht zu vergessen ist, dass nur eines der oben beschriebenen Module pro Tag mehr als eine halbe Tonne Trockeneis produziert.

6.4 Resümee Kapitel 6

Ein neues Aufbereitungskonzept soll Biogasanlagen eine effiziente und platzsparende Speicherung des produzierten Biogases erlauben und so die Anlagen flexibler und energieeffizienter gestalten. Möglich wird dies 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 Prozess- und Materialwahl am mehrstufigen Wärmeübertragungssystem gelingt es, das Kohlendioxid als Schnee abzutrennen und damit einen kontinuierlichen Prozess zu etablieren. Im abschließenden Verflüssigungsschritt werden hohe Reinheiten an Methan, je nach Verwendungszweck gefordert, erzielt.

Damit sich das hier dargestellte Verfahren großtechnisch umsetzen lässt, sind eine Vielzahl weiterer Maßnahmen notwendig, welche in Kapitel 6 beschrieben wurden. Die Diskussion über die erhaltenen und erwarteten Forschungsergebnisse führt zur Erkenntnis, dass die vorgenommene theoretische Prozessauslegung als Grundlage weiterer Betrachtungen (praktische Umsetzung) verwendet werden kann. Auch wenn Ausfrierverfahren thermodynamisch bedingt nicht die Effizienz von Rektifikationsverfahren aufweisen, bringen diese andere Vorteile wie die einfache Prozessführung ohne zusätzliche Kompressionsstufen mit sich.

Bei dem Einsatz dieses Verfahrens an Biogasanlagen werden die Produkte flüssiges Biomethan und Trockeneis an Stelle von Grundlaststrom bereitgestellt. Während sich der Absatz von Trockeneis in Industrieländern als schwierig erweisen kann, scheint der von flüssigem Biomethan auf Basis des Einsatzgebietes als Substitut fossiler Kraftstoffe als gegeben.

7. Zusammenfassung der Arbeit

Unterteilt in sechs Kapitel befasst sich diese Arbeit mit der Entwicklung, Konstruktion, verfahrenstechnischen Auslegung, Erprobung und dem Betrieb einer Laboranlage für die Tieftemperatur-Gewinnung von flüssigem Methan und festem Kohlendioxid aus Biogas.

Im ersten Kapitel werden die Vorteile von Biogas in der Energieversorgung, wie die guten Speichereigenschaften oder der universelle Einsatz zur orts- und zeitunabhängigen Bereitstellung von Strom, Wärme und Kraftstoff, dargelegt. Die chemischen Bestandteile von Biogas sowie deren thermodynamisches Verhalten sind erläutert, eine Unterscheidung zwischen Produkten (CO_2 und CH_4) und Störstoffen (z. B. NH_3 und H_2S) wird getroffen. Das erste Kapitel schließt mit einer umfangreichen Literaturrecherche und der Theorie der Biogasaufbereitung mittels tiefer Temperaturen. Die durchgeführten Nachforschungen beinhalten neben den bereits am Markt kommerziell verfügbaren Verfahren auch die Vorstellung wichtiger Forschungsarbeiten zur Tieftemperatur-Gastrennung.

Die zu Beginn der Arbeit aufgestellte und in Kapitel 1.5 formulierte Hypothese postuliert, dass durch geschickte Prozessmodellierung beim Ausfrieren von Kohlendioxid an Stelle fest anhaftender CO_2 -Eisschichten eine locker anhaftende Kristallstruktur oder sogar ein Schneiden im Gasstrom möglich ist, im Gegensatz zur bisher bekannten praktischen Umsetzung. Da durch die dann unnötige Regeneration der Wärmeübertrager⁷² die Energieeffizienz deutlich steigt und festes Kohlendioxid in Form von Trockeneisschnee als zweites Produkt der Biogasaufbereitung am Wärmeübertragerboden in regelmäßigen Zeitintervallen ausgeschleust wird, kann der in dieser Arbeit entwickelte Prozess in entscheidendem Maße zur großtechnischen Umsetzung von Tieftemperatur-Ausfrierverfahren beitragen.

Eine dafür erforderliche theoretische Modellbildung setzt vollumfängliche Kenntnisse der theoretischen Grundlagen kryogener Gastrennung voraus. Deshalb sind im zweiten Kapitel nicht nur der Material- und Methodenteil in Form der Auslegung der Wärmeübertrager, sondern auch die thermodynamischen Einflussfaktoren dargestellt. Neben der Analyse von Strömungsgeschwindigkeit und -form werden Faktoren wie Dichte, Druck, Temperatur und Viskosität ausgewertet. Vor der Auslegung der Bauform und der Wahl des Wärmeübertragermaterials ist die Theorie der kristallinen Keimbildung in Kürze erörtert und der Einfluss des Lewisschen Koeffizienten, das Verhältnis aus Stoff- und Wärmetransport, auf den Ausfrierprozess von CO_2 geklärt.

Das dritte Kapitel beinhaltet die Übertragung des in Kapitel 2 aufgestellten theoretischen Modells in eine praktische Versuchseinrichtung zur Überprüfung seiner Gültigkeit. Neben Methoden zur Abkühlung der Wärmeübertrager ist vor allem die Reduzierung der Wärmeverluste im Detail untersucht. Die zuvor im theoretischen Modell definierten drei Wärmeübertrager müssen in die Versuchseinrichtung integriert und mit Sensoren und weiterer Messtechnik ausgestattet werden. Zusätzlich zu einem umfangreichen Sicherheitskonzept wird ein ebenso komplexes Gasmanagementsystem entwickelt und praktisch umgesetzt.

⁷² Einige Verfahren erhöhen bisher zum Abtauen der Wärmeübertrageroberflächen den Systemdruck kurzzeitig auf bis zu 3 MPa bei gleichzeitig tiefen Temperaturen von ca. 200 K.

Neben den thermodynamischen Prozessgrößen sind die Eigenschaften der Wärmeübertrager in Kapitel 4 analysiert. Die Durchführung der dafür notwendigen Versuche ist in zwei Arbeitspakete aufgeteilt. Im ersten Teil erfolgt die Untersuchung der Wärmeübertragermaterialien und -oberflächen zur Bestätigung der bereits bekannten Reifbildungstheorie von Kohlendioxid in Rauchgasen. Der zweite Teil des vierten Kapitels beschäftigt sich überwiegend mit den Ausfrierversuchen von Kohlendioxid sowohl aus speziell in einer Laboranlage erzeugtem Biogas als auch aus synthetischem Biogas. Bereitgestellt wird das Biogas durch eine exakt auf diese Untersuchungen abgestimmte Laborbiogasanlage der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf. Eine ebenfalls von der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf bereitgestellte individuell adaptierbare Gasaufbereitung reinigt das Biogas durch die Kombination von Gaswaschflasche und sauerstofffrei funktionierendem Aktivkohlefilter vollständig von Ammoniak (NH_3). Über Messgaskühler, Kondensatabscheider, Silicagel und Zeolithe wird das Gas weitgehend entwässert. Der Schwefelwasserstoffgehalt von ca. 1000 ppm im Rohgas ist bis zur Nachweisgrenze entfernt. Neben der Versuchsdurchführung mit variierender Gaszusammensetzung und variierenden Volumenströmen ist das Verhalten des Ausfrierwärmeübertragers mittels CFD simuliert. Durch die Verflüssigung des verbleibenden Anteiles an Methan steigt die Energiedichte im Vergleich zu Biogas in etwa um den Faktor 1000. Deshalb werden weiterführende Versuche mit der nach dem Ausfrieren von Kohlendioxid stattfindenden Verflüssigung von Methan durchgeführt. Da die Forschungsaufgabe in erster Linie darin besteht, an Stelle fest anhaftender CO_2 -Eisschichten locker anhaftende CO_2 -Kristalle zu erzeugen, sind nahezu alle Versuche auch visuell überwacht und aufgezeichnet.

Die im fünften Kapitel durchgeführte Versuchsauswertung der in Kapitel 4 beschriebenen Versuche ist in Vorversuche zur Bestimmung der Beeinflussbarkeit des Ausfrierverhaltens durch Materialeigenschaften und einen Hauptversuch zur Analyse des Ausfrierprozesses unterteilt. Im Vordergrund des ersten Teiles steht die Auswertung der REM-Aufnahmen und des Oberflächenenergiedichtemessgerätes, um die Langzeitstabilität der Wärmeübertrager nachzuweisen sowie den Einfluss der verschiedenen Effekte wie Oberflächenenergie und Rauheit der Oberfläche, zu bestimmen. Der zweite Teil befasst sich wiederum mit dem Ausfrierverhalten von Kohlendioxid bei wechselnder Gaszusammensetzung und wechselnden Volumenströmen. Kapitel 5 schließt mit der Auswertung der kombinierten Verflüssigungsversuche und der Langzeitversuche sowie der optischen Darstellung des Kristallbildungsprozesses.

Im letzten Kapitel erfolgt der Vergleich zwischen erwarteten und erhaltenen Forschungsergebnissen. Die Diskussion ist mit einer Bewertung des stattgefundenen Vergleiches erweitert und durch einen Ausblick für die weitere Nutzung der Laboranlage, der Produkte Kohlendioxid und Methan sowie für das Verfahren ergänzt. Ein ebenfalls durchgeführter energetischer Vergleich mit anderen Tieftemperatur-Ausfrierverfahren macht deutlich, dass der Nachteil einer niedrigen Energieeffizienz durch Arbeiten bei einem Prozessdruck von bis zu 0,5 MPa nahezu aufgehoben wird. Neben dem potentiellen Einsatzgebiet wird dargestellt, warum die Übertragbarkeit einer einfachen Prozessführung für Tieftemperatur-Biogasaufbereitungsverfahren bei der Entwicklung großtechnischer Anlagen mit zu berücksichtigen ist.

VI. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Die vier Abbauphasen der anaeroben Vergärung biogener Feststoffe	15
Abbildung 1.2: Durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas aus der anaeroben Vergärung organischer Biomasse.....	16
Abbildung 1.3: Phasendiagramm von Kohlendioxid.....	18
Abbildung 1.4: Phasendiagramm von Methan.	19
Abbildung 1.5: CO ₂ -Ausstoß in kg bei der Verbrennung verschiedener Energieträger bezogen auf den Heizwert von 10 kWh.....	20
Abbildung 1.6: Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015	22
Abbildung 1.7: Wärmebedarf aus erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015.....	23
Abbildung 1.8: Erneuerbarer Energien im Verkehrssektor in Deutschland im Jahr 2015	24
Abbildung 1.9: Verteilung der eingesetzten Biogasaufbereitungsverfahren in Deutschland im Jahr 2014	25
Abbildung 1.10: Dampfdruckkurven der verschiedenen Biogaskomponenten.	28
Abbildung 1.11: Phasendiagramm für das System Kohlendioxid - Methan.	29
Abbildung 1.12: Sublimationslinien im Feststoff-Dampf-Gebiet des CO ₂ -CH ₄ -Gemisches in Vol.-%.....	30
Abbildung 2.1: Insgesamt ausgefrorene Reifmenge an Benzol bei verschiedenen Reynoldszahlen in Abhängigkeit von der Versuchszeit.....	37
Abbildung 2.2: Dampfdruckkurve von Kohlendioxid.....	41
Abbildung 2.3: Grundfließbild Biogasaufbereitung. Drei Wärmeübertrager mit Betriebstemperaturen von jeweils 195 K, 120 K und 110 K sind in Reihe geschaltet	48
Abbildung 2.4: Ermittlung des Benetzungswinkels von n-Hexadecane (links) und Wasser (Mitte) auf einer PTFE-Oberfläche. Rechts: Übersicht des Messvorganges mit dem Kontaktwinkelmessgerät	53
Abbildung 2.5: Schnittdarstellung des Wärmeübertragers. Vergleich der unterschiedlichen Strömungsmöglichkeiten jeweils innen und außen am Rohr. Kühlung des Gasstromes mit flüssigem Stickstoff.....	55
Abbildung 2.6: Geschwindigkeits- und Temperaturprofil von reinem Kohlendioxid bei verschiedenen Reynoldszahlen und niedriger Temperatur.....	56
Abbildung 2.7: Schematischer Vergleich der abzuführenden Wärmeströme beider Kühlmethoden: Flüssigkeitskühlung (links) und Wandkühlung (rechts) des Wärmeübertragers.....	57
Abbildung 2.8: Wärmeübertragung in Abhängigkeit der Lauflänge des Wärmeübertragers. Dargestellt sind die drei Bereiche des Wärmeübertragers: 1. Vorkühlen des Gasstromes, 2. Ausfrieren von CO ₂ , 3. Unterkühlen des Gasstromes. Fiktives Beispiel	58
Abbildung 2.9: Bedienoberfläche von AUWÄ Flüssigkeitskühlung.	60
Abbildung 2.10: Bedienoberfläche von AUWÄ Wärmeleitungskühlung über die Rohrstirnfläche	61
Abbildung 2.11: Möglicher maximaler Volumenstrom für die Methanverflüssigung in Abhängigkeit zur Wärmeübertragertemperatur.....	63
Abbildung 2.12: Aufteilung der benötigten thermischen Leistung für die Aufbereitung von Biogas.....	64

Abbildung 3.1: Grundfließbild Biogasaufbereitung, Boil-off-Kühlung des Ausfrierwärmeübertragers in einem sekundären Kältekreislauf	67
Abbildung 3.2: Grundfließbild für die Kältebereitstellung der Wärmeübertrager mittels Kaltkopf Kühlung und Kupferlitzen.....	69
Abbildung 3.3: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Vorkühlers.....	70
Abbildung 3.4: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Ausfrierers.....	71
Abbildung 3.5: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Verflüssigers	72
Abbildung 3.6: Drehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe.....	73
Abbildung 3.7: Temperaturverlauf eines bestimmten Messpunktes bei unterschiedlichen Isolationsvakua ...	74
Abbildung 3.8: Temperaturverlauf eines bestimmten Messpunktes bei unterschiedlichen Strahlungsschilden	76
Abbildung 3.9: 3D-Modell und Schnittdarstellung des Distanzstücks mit DN 100 CF-Flansch.....	77
Abbildung 3.10: Oben: Grundplatte mit Durchführungen. Rechts: Vakuumblock mit Blindflanschen.....	78
Abbildung 3.11: Übersicht über das Gasmanagementsystem der Laboranlage	79
Abbildung 3.12: Detailaufnahme Ausfrierer.....	81
Abbildung 3.13: Links: Übersicht des Hochvakuumreaktors als Schnittdarstellung. Rechts: Die Passung der Kameraeinheit im Detail	83
Abbildung 3.14: Gesamtüberblick der Laboranlage analog zu Abbildung 3.11	85
Abbildung 3.15: Detailansicht Wärmeübertrager.....	86
Abbildung 3.16: Verfahrensfliessbild der Gesamtanlage während der Durchführung eines Ausfrierversuches mit Biogas	87
Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Vorversuches	90
Abbildung 4.2: Aufbereitete und eingebettete Wärmeübertragerproben	91
Abbildung 4.3: Temperaturkonstanthaltung des Ausfrierwärmeübertragers und des Vorkühlers.....	93
Abbildung 4.4: Komponenten der Simulation.....	96
Abbildung 5.1: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei $t = 1,5$ min	102
Abbildung 5.2: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei $t = 10$ min	102
Abbildung 5.3: Versuchsdurchgang Nr. 14 bei $t = 20$ min	103
Abbildung 5.4: Links: Bildung fester Trockeneisschicht. Rechts: Untersuchung der Effekte manueller Kraftimpulse und Oberflächenenergie verschiedener Wärmeübertragerproben	104
Abbildung 5.5: Oberflächen der untersuchten Wärmeübertragerproben. Links: Mit PTFE beschichtete Probe. Rechts: Mit Gold beschichtete Probe.....	106
Abbildung 5.6: Aufnahmen mit dem REM. Links: Keramikbeschichtung auf Edelstahl nach den Versuchen. Mitte: ADP2-Beschichtung auf Kupfer bei 4000-facher Vergrößerung. Rechts: Elementaranalyse der goldbeschichteten Kupferprobe.....	107
Abbildung 5.7: Verschiedene Dichten des entstehenden Kohlendioxidschnees auf dem Edelstahlwärmeübertrager durch Variation des Volumenstromes	108
Abbildung 5.8: Ausgebildete Menge an festem Kohlendioxid in Abhängigkeit zum Volumenstrom bei einer Versuchsdauer von 55 min	108

Abbildung 5.9: Ausgebildete Menge an festem Kohlendioxid in Abhängigkeit zur Versuchsdauer bei einem Volumenstrom von 4000 ml/min	109
Abbildung 5.10: Druckverlauf im Rohrleitungssystem und den Wärmeübertragern des Reaktors am 01.12.2016.	114
Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf des Isolationsvakuums am 01.12.2016.	115
Abbildung 5.12: Zeitlicher Verlauf ausgewählter Temperaturen am 01.12.2016.	116
Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Durchflussmengen beider Massenstromventile am 01.12.2016	117
Abbildung 5.14: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan	118
Abbildung 5.15: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan	118
Abbildung 5.16: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min	120
Abbildung 5.17: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min	120
Abbildung 5.18: Ausbildung fester Kohlendioxidkristalle am 16.12.2016	121
Abbildung 5.19: Simulation des Geschwindigkeitsverlaufes im Ausfrierwärmeübertrager bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH ₄ und 50 Vol.-% CO ₂	122
Abbildung 5.20: Simulation der Gastemperatur im Ausfrierwärmeübertrager bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH ₄ und 50 Vol.-% CO ₂	122
Abbildung 5.21: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstromes von 167...1000 ml/min bei gleichbleibender Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH ₄ und 50 Vol.-% CO ₂	123
Abbildung 5.22: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstromes von 167...1000 ml/min bei gleichbleibender Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH ₄ und 50 Vol.-% CO ₂	123
Abbildung 5.23: Simulation der Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH ₄ und 50 Vol.-% CO ₂	124
Abbildung 5.24: Simulation der Stoffmengenkonzentration an Kohlendioxid bei einem Volumenstrom von 167 ml/min und einer Gaszusammensetzung von 50 Vol.-% CH ₄ und 50 Vol.-% CO ₂	124
Abbildung 5.25: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit synthetischem Biogas aus 55 Vol.-% CH ₄ und 45 Vol.-% CO ₂ bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min.....	126
Abbildung 5.26: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit synthetischem Biogas aus 55 Vol.-% CH ₄ und 45 Vol.-% CO ₂ bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min.....	126
Abbildung 5.27: Durchfluss am Massenstrommeter in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Versuchsreihe mit synthetischem Biogas aus 55 Vol.-% CH ₄ und 45 Vol.-% CO ₂ bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min	127
Abbildung 5.28: Schnittdarstellung des Ausfrierwärmeübertragers und des Speicherbehälters für CO ₂	128

Abbildung 5.29: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Biogas bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min	129
Abbildung 5.30: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit Biogas bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min	130
Abbildung 5.31: Vergleich Kristallbildung Biogas mit synthetischem Biogas.....	131
Abbildung 5.32: Konzentrationsverlauf Kohlendioxid. Mittelwert aller fünf Versuche mit synthetischem Biogas.....	132
Abbildung 5.33: Verlauf ausgewählter Temperaturen am 15.11.2016. Langzeitversuch mit Biogas und einem Volumenstrom von 167 ml/min.....	134
Abbildung 5.34: Methankonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder Gaszusammensetzung ohne anschließende Verflüssigung des Methananteiles.....	136
Abbildung 5.35: Kohlendioxidkonzentration nach der Tieftemperatur-Aufbereitung. Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder Gaszusammensetzung ohne anschließende Verflüssigung des Methananteiles.....	136
Abbildung 5.36: Detailaufnahme Versuche mit synthetischem Gas	137
Abbildung 5.37: Visualisierung zeitlicher Verlauf des Kohlendioxidkristallwachstums	139
Abbildung 5.38: Aufnahme der Kristallbildung am Anschweißflansch der Schauglaseinheit nach einer Versuchszeit von ca. 10 Stunden.....	140
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Druck-Temperatur-Verlaufs ausgewählter Aufbereitungsverfahren.....	146

VII. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Auszug der Grenzwerte für CO ₂ in Lebensmitteln und Getränke	17
Tabelle 1.2: Auszug typischer Zusammensetzungen von ausgewählten Erdgasen und aufbereiteten Biogasen	20
Tabelle 2.1: Methanverflüssigungsverfahren für Biogas.....	34
Tabelle 2.2: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit zur Temperatur bei konstantem Systemdruck von 0,1 MPa analog zu Abbildung 1.11 und 1.12.	40
Tabelle 2.3: Beständigkeit und Schweißeignung ausgewählter korrosionsbeständiger Stähle	49
Tabelle 2.4: Ausgewählte Eigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe im Vergleich.	50
Tabelle 2.5: Schematische Berechnung des vom Wärmeübertrager aufzunehmenden Gesamtwärmestromes am Beispiel aus Abbildung 2.7 analog zur Berechnungsmethodik von AUWÄ.	59
Tabelle 2.6: Zusammenfassung der für die Tieftemperatur-Aufbereitung eines Volumenstromes von 1000 ml/min an Biogas erforderlichen Wärmeübertragermaße	64
Tabelle 3.1: Berechnete und erwartete thermische Verluste der gesamten Laboranlage aufgeteilt in einzelne Systemkomponenten	76
Tabelle 3.2: Verwendete Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung.....	80
Tabelle 4.1: Übersicht über die Materialkombinationen der analysierten Proben.....	89
Tabelle 4.2: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischen Anteil an Methan.....	94
Tabelle 4.3: Übersicht Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom.....	95
Tabelle 4.4: Übersicht Versuchsreihe mit Änderung des Volumenstromes bei gleichbleibender Gaszusammensetzung des synthetischen Biogases	95
Tabelle 4.5: Übersicht Versuchsreihe für den Vergleich von Biogas mit synthetischem Biogas	97
Tabelle 4.6: Übersicht Versuchsreihe mit konstanter Kälteleistung von 6,58 W bei wechselnder Gaszusammensetzung.....	100
Tabelle 5.1: Zusätzliche verwendete Messgeräte an der Laboranlage	113
Tabelle 5.2: Übersicht Kälteleistung. Versuchsreihe mit variierender Zusammensetzung bei gleichbleibendem volumetrischem Anteil an Methan	119
Tabelle 6.1: Anschaulicher Vergleich verschiedener Tieftemperatur-Aufbereitungsverfahren von Biogas..	145

VIII. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 2.1: Ermittlung der CO ₂ -Reifdichte	36
Gleichung 2.2: Ermittlung des Volumenstromes	37
Gleichung 2.3: Ermittlung der Reynoldszahl	38
Gleichung 2.4: Bestimmung der Viskosität verdünnter Gase	38
Gleichung 2.5: Bestimmung der Viskosität eines binären Gasgemisches.....	38
Gleichung 2.6: Bestimmung des Korrekturfaktors nach Mason und Saxena.....	38
Gleichung 2.7: Zusammenhang zwischen kinematischer und dynamischer Dichte	38
Gleichung 2.8: Ideales Gasgesetz.....	38
Gleichung 2.9: Berechnung der Stoffmenge	39
Gleichung 2.10: Berechnung der Dichte	39
Gleichung 2.11: Zusammenhang zwischen Dichte und Temperatur.....	39
Gleichung 2.12: Zusammenhang zwischen Dichte und Temperatur zweier Prozesszustände	39
Gleichung 2.13: Abhängigkeit des Dampfdruckes Kohlendioxid von der Temperatur	40
Gleichung 2.14: Berechnung des Dampfdruckes mit verzerrten Temperaturmaßstab nach Hoffmann und Florian	40
Gleichung 2.15: Ermittlung der Lewis-Zahl	43
Gleichung 2.16: Ermittlung der Nusselt-Zahl, ideal	43
Gleichung 2.17: Ermittlung der Sherwood-Zahl, ideal	43
Gleichung 2.18: Ermittlung der Nusselt-Zahl, real bei laminarer Strömung nach Stephan	43
Gleichung 2.19: Ermittlung der Sherwood-Zahl, real bei laminarer Strömung nach Stephan.....	43
Gleichung 2.20: Bestimmung des Lewischen Koeffizienten	43
Gleichung 2.21: Vereinfachte Bestimmung der Lewis-Zahl.....	44
Gleichung 2.22: Lewische Koeffizient für laminare Rohrströmung	44
Gleichung 2.23: Ermittlung der Oberflächenspannung.....	45
Gleichung 2.24: Reaktionsgleichung zur Bildung von Amoniumsulfid	49
Gleichung 2.25: Bestimmung der thermischen Leistung des Vorkühlers	54
Gleichung 2.26: Bestimmung der thermischen Teilleistung des Ausfrierers (Methan)	55
Gleichung 2.27: Bestimmung der thermischen Teilleistung des Ausfrierers (Kohlendioxid)	55
Gleichung 2.28: Bestimmung der thermischen Gesamtleistung des Ausfrierers	55
Gleichung 2.29: Bestimmung des Innendurchmessers des Ausfrierers	56
Gleichung 2.30: Ermittlung der minimalen Wandstärke des Ausfrierwärmeübertragers	60
Gleichung 2.31: Ermittlung des maximalen Wärmestromes.....	61
Gleichung 2.32: Ermittlung des Flächeninhaltes Kreisring	61

Gleichung 2.33: Bestimmung des Außendurchmessers in Abhängigkeit zum Innendurchmesser und zum abzuführenden Gesamtwärmestrom	61
Gleichung 2.34: Bestimmung der thermischen Leistung des Verflüssigers	62
Gleichung 2.35: Kräftegleichgewicht zur Bestimmung des Benetzungswinkels	62
Gleichung 2.36: Gleichung zur Unterscheidung zwischen Film- und Tropfenkondensation.....	62
Gleichung 3.1: Berechnung des abgestrahlten Wärmestromes nach Stefan-Boltzmann	67
Gleichung 4.1: Bestimmung Gaskorrekturfaktor Massenstromventile MKS.....	97
Gleichung 5.1: Ermittlung des nutzbaren Reaktorvolumens	111
Gleichung 5.2: Bestimmung der Messwertabweichung Pt100	111
Gleichung 5.3: Bestimmung des maximalen Messfehlers Pt100	111
Gleichung 5.4: Bestimmung des maximalen Messfehlers Massenstrommeter	112
Gleichung 6.1: Vereinfachte Zahlenreihe Umwandlung Biogas I.....	147
Gleichung 6.2: Vereinfachte Zahlenreihe Umwandlung Biogas II	147

IX. Formelzeichen

A	Fläche	in m ²
a	Gasbestandteil	in Vol.-%
a	Temperaturleitfähigkeit	in m ² /s
c	Strömungsgeschwindigkeit	in m/s
c	Konzentration	in mol/m ³
c	spezifische Wärmekapazität	in J/(kg·K)
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität	in J/(kg·K)
D	Außendurchmesser	in m
D	Diffusionskoeffizient	in m ² /s
d	Durchmesser, charakteristische Länge	in m
F_p	Korrekturfaktor für Polarität	-
H	Enthalpie	in kJ
H_i	Heizwert	in kWh/m ³
H_s	Brennwert	in kWh/m ³
h	spezifische Enthalpie	in kJ/kg
L	charakteristische Länge (Volumen/Oberfläche)	in m
l	Länge	in m
Le	Lewis-Zahl	-
m	Masse	in kg
\dot{m}	Massenstrom	in kg/s
M	molare Masse	in kg/kmol
n	Stoffmenge	in mol
Nu	Nusselt-Zahl	-
p	Druck	in MPa oder mbar
Pr	Prandtl-Zahl	-
Q	Durchfluss	in m ³ /s
\dot{Q}	Wärmestrom	in W
Re	Reynoldszahl	-
R_m	universelle Gaskonstante	in J/(mol·K)
s	Korrekturfaktor molekulare Gasstruktur	-
s	Wanddicke	in mm
Sc	Schmidt-Zahl	-
Sh	Sherwood-Zahl	-
β	Stoffübertragungskoeffizient	in m/s
T	Temperatur	in K

T_r	Verhältnis aus Bezugstemperatur zur kritischen Temperatur	-
V	Volumen	in m ³
\dot{V}	Volumenstrom	in m ³ /s
w	spezifische Arbeit	in kJ/kg
x	Stoffmengenanteil	-
α	Wärmeübergangskoeffizient	in W/(m ² ·K)
β	Benetzungswinkel	in °
Δ	Differenz	-
ϑ	Temperatur	in °C
ρ	Dichte	in kg/m ³
σ	Oberflächenspannung	in kg/s ²
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	in W/(m ² ·K ⁴)
τ	Betriebszeit, Verweilzeit	in s
Φ	Korrekturfaktor	-
ε	Emissionsgrad	-
η	dynamische Viskosität	in Pa·s
λ	Wärmeleitfähigkeit	in W/(m·K)
ν	kinematische Viskosität	in m ² /s
ξ	inverse reduzierte Viskosität	in m ² /(N·s)
π	Kreiszahl	-
ψ	Volumenverhältnis	in Vol.-%

X. Indizes

0	Zustand 0 (Startzustand)		
1	Zustand 1, Teil 1	max	maximal
2	Zustand 2, Teil 2	min	minimal
A	Anfang	n	norm
AF	Ausfrieren	p	isobar
B	Behälter	Pt	Platinwiderstand
CH ₄	Methan	R	Reaktor
CO ₂	Kohlendioxid	RS	Resublimieren
el	elektrisch	SG	fest-gasförmig
Ges	Gesamt	SL	fest-flüssig
i	Bestandteil 1	Sub	Sublimation
j	Bestandteil 2	Verd	Verdampfung
k	kalt	VF	verflüssigt
kin	kinetische	VK	Vorkühlung
LG	flüssig-gasförmig	w	warm
m	mittlere	zul	zulässig

XI. Abkürzungen

%	Prozent	GHD	Gewerbe, Handel, Dienstleistungen
“	Zoll	H	High oder Brennwert
€	Euro	H ₂	Wasserstoff
<	kleiner als	H ₂ O	Wasser
>	größer als	H ₂ S	Schwefelwasserstoff
°C	Grad Celsius	HKW	Heizkraftwerk
µm	Mikrometer	HW	Heizwerk
3D	drei Dimensionen	I	Integral
ADP	Hochdruckplasma	ISO-CF-Flansch	CONFLAT-Flansch
BHKW	Blockheizkraftwerk	ISO-K-Flansch	Klammerflansch-Verbindung
Bio-CNG	bio compressed natural gas	K	Kelvin
bzw.	beziehungsweise	k. A.	keine Angaben
C ₂ H ₆	Ethan	KF	Klein-Flansch
C ₃ H ₈	Propan	kg	Kilogramm
ca.	circa	km	Kilometer
CBG	compressed bio gas	kmol	Kilomol
CE	Europäische Gemeinschaft	kWh	Kilowattstunde
CFD	computational fluid dynamics Numerische Strömungsmechanik	l	Liter
CH ₄	Methan	L	Low
cm	Zentimeter	LBG	liquefied biogas
cm ³	Kubikzentimeter	LBM	liquefied biomethane
CNG	komprimiertes Erdgas	LNG	Flüssigerdgas
CO ₂	Kohlendioxid	LPG	Flüssiggas
D	differential	m	Meter
d. h.	das heißt	m ³	Kubikmeter
DN	Nennweite	Ma.-%	Masseprozent
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches	mbar	Millibar
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	min	Minute
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz	Mio.	Millionen
EG	Richtlinie der Europäischen Union	ml	Milliliter
EUT	Energie- und Umwelttechnik	MLI	Multy layer insulation
g	Gramm	mm	Millimeter
GCF	Gaskorrekturfaktor	Mol-%	Molprozent
		MPa	Megapascal
		Mrd.	Milliarden
		MW	Megawatt

N ₂	Stickstoff	Pt100	Platin-Messwiderstand mit Nennwiderstand 100 Ohm bei 0 °C
Nawaro	nachwachsende Rohstoffe		
NH ₃	Ammoniak	PTFE	Polytetrafluorethylen
NI	National Instruments	REM	Rasterelektronenmikroskop
NPT	National Pipe Thread	Rz	Gemittelte Rautiefe
NTC	Negative Temperature Coefficient Thermistor	S	Schwefel
		s	Sekunde
O ₂	Sauerstoff	SiO ₂	Siliciumdioxid
ofhc	Oxygen-free high thermal conductivity	SNG	synthetic natural gas
		t	Zeit
P	proportional	u. a.	unter anderem
Pa	Pascal	VCR	Eigename Fitting (Swagelok)
PEEK	Polyetheretherketon	VDI	Verband Deutscher Ingenieure
PEV	Primärenergieverbrauch	VOC	flüchtige organische Verbindungen
PID	proportional-integral-derivative	vgl.	vergleiche
ppb	parts per billion	Vol.-%	Volumenprozent
ppm	parts per million	W	Watt
PSA	Druckwechseladsorption	z. B.	zum Beispiel

XII. Literaturverzeichnis

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

Acrion Technologies (2013b): CO₂ Wash Design and Development Service. Cleveland, Ohio, United States of America. Online verfügbar unter <http://www.acrion.com/>, zuletzt aktualisiert am 29.07.2013, zuletzt geprüft am 04.07.2015.

Adler, P. (2014): Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes: „Studie - Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz“ angefertigt. 5. Aufl., vollständig überarb. Aufl. Gülzow: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe.

AGEE-Stat (2016): Bruttostromerzeugung aus Biogas in Deutschland in den Jahren 2000 bis 2015 (in Gigawattstunden). Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/622560/umfrage/stromerzeugung-aus-biogas-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 11.11.2016.

Agentur für Erneuerbare Energien (2013): Anteil des Verkehrs am Endenergieverbrauch 2012. Unter Mitarbeit von AG Energiebilanz. Online verfügbar unter https://www.unendlich-viel-energie.de/media/image/4623.AEE_Anteil_des_Verkehrs_am_Endenergieverbrauch2012_okt13_72dpi.jpg, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Agentur für Erneuerbare Energien (2016): Strommix in Deutschland 2015. Unter Mitarbeit von AG Energiebilanz. Online verfügbar unter https://www.unendlich-viel-energie.de/media/image/6121.AEE_Strommix_Deutschland_2015_Feb16_web_72dpi.jpg, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Agrawal, G. M.; Laverman, R. J. (1975): Phase Behavior of the Methane-Carbon Dioxide System in the solid-vapor region. In: K. D. Timmerhaus (Hg.): *Advances in Cryogenic Engineering*, Bd. 19. Boston, MA, s.l.: Springer US. S. 327...338.

Agsten, R. (1990): Möglichkeiten der Tieftemperaturtrennung von Methan/Kohlendioxid-Gemischen durch Rektifikation oder Ausfrieren. In: *Bericht über die Kälte-Klima-Tagung des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins e.V. (DKV)*, S. 137...147.

Agsten, R. (1991): Zum Gleichgewichts- und kalorischen Verhalten von Methan/Kohlendioxid-Gemischen bei tiefen Temperaturen. In: *Luft- und Kältetechnik* (4), S. 190...194.

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

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

Alchemist-hp (2016): Übersättigung. Hg. v. Wikipedia. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/wiki/%C3%9Cbers%C3%A4ttigung>, zuletzt aktualisiert am 19.06.2016, zuletzt geprüft am 29.07.2016.

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

Barclay, J. A. (2015): Biogas to LNG of Prometheus Energy. Natural Gas Vehicle Technology Forum. Online verfügbar unter http://www1.eere.energy.gov/cleancities/pdfs/barclay_nov08.pdf, zuletzt aktualisiert am 20.06.2015, zuletzt geprüft am 05.07.2015.

- Barclay, M.; Brook, T.; Barclay, J.; Tison, R. (1999): Apparatus and method for purifying natural gas via cryogenic separation am 05.02.1999. Anmeldenr: US 09/245,570. Veröffentlichungsnr: US6082133A.
- Bauer, F.; Hulteberg, C.; Persson, T.; Tamm, D. (2013): Biogas upgrading - Review of commercial technologies. Unter Mitarbeit von M. Ragnar. Malmö.
- Baum, S.; Nachtmann, K.; Hofmann, J.; Falk, O.; Fuchsz, M. (2016): Drucklose, kryogene Konversion von Biogas in flüssiges Biomethan und festes Kohlenstoffdioxid. Schwäbisch Hall.
- Becker, R. (1935): Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. In: *Annalen der Physik* (5. Folge, Band 24), S. 719...752.
- Betz, W. (2014): Aufbau und Inbetriebnahme eines Gasmisch- und Regelsystems: „Entwicklung eines Mess- und Steuerungssystems zur Größenparametrierung auf Basis von LabVIEW“. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen.
- Biofrigas AB (02.05.2013): Biofrigas AB initiates cooperation with Borås Energy and Environment AB. Gothenburg. CEO BioFrigas AB (Morgan Larsson); CEO Borås Energy and Environment AB (Gunnar Peters). Pressemitteilung.
- Blattenberger, M. (2014): Erstellen eines Sicherheitskonzeptes für eine Laboranlage zur Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau
- Blaurock, G. (2014): SafeCoat 571. Datenblatt.
- Bloche-Daub, K.; Kaltschmitt, M.; Witt, J.; Janczik, S. (7/8 2016): Erneuerbare Energien. Globaler Stand 2015. In: *BWK Das Energie-Fachmagazin* 206, 7/8 2016 (68), S. 6...25.
- BMWi (2016a): Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015. Grafiken und Diagramme unter Verwendung aktueller Daten der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat), Stand Februar 2016. Hg. v. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, zuletzt geprüft am 07.09.2016.
- BMWi (2016b): Primärenergieverbrauch in Deutschland 2015. Unter Mitarbeit von Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen. Online verfügbar unter <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/Bilder/Energie/Energiedaten/energie-daten-energiegewinnung-und-energieverbrauch-grafik-3.property=bild,bereich=bmwi2012,sprache=de.jpg>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Bojarski, B. (1988): Method of selecting multicomponent agent for external cryogenic cycles for air separation plants. Hg. v. Cryogenics - 88. Usti/CSFR.
- Brams, A. (2016): Bau und Inbetriebnahme eines kryogenen Wärmetauschers zur Biogasaufbereitung. Abschlussarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Brandes, J. (2016): Regressionsrechnung. e-Quadrat-Funktion. Online verfügbar unter <http://elsenaju.info/Rechnen/Ausgleichsgerade.htm>, zuletzt geprüft am 08.09.2016.
- Bundesnetzagentur (2016): Einspeisevolumen von Biogas in das Gasnetz in Deutschland in den Jahren 2008 bis 2014. (in Millionen Normkubikmeter). Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/269761/umfrage/einspeisevolumen-von-biogas-in-das-gasnetz-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Buse, G. (2015): Biogas Conditioning. In: IBBK Fachgruppe Biogas GmbH (Hg.): Progress in Biomethane Mobility. Decentralised production and direct utilisation. Schwäbisch Hall, 27...28.10.2015. Kirchberg an der Jagst.
- Butt, H.-J.; Paven, M.; Steffen, W.; Vollmer, D. (2016): Warum der Tropfen nicht hält. In: *Nachrichten aus der Chemie* 2016, 01.10.2016 (64), S. 945...951.

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

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

Deutsche Edelstahlwerke GmbH (2015): Werkstoffdatenblatt 1.4571; 1.4404; 14401; 1.4301. Online verfügbar unter http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf, zuletzt geprüft am 02.08.2016.

Die Bundesregierung (2016): Energiewende. Fragen und Antworten. Online verfügbar unter https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Fragen-Antworten/1_Allgemeines/1_warum/_node.html, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Die Verbraucher Initiative e.V. (2013): Kohlendioxid. Informationen zu Lebensmittelzusatzstoffen. Online verfügbar unter http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/91.e290_kohlendioxid.html, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Dietrich, R.; Lindermeier, A.; Oelze, J. (30.04.2012): Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Gemeinsamer Schlussbericht. Clausthal-Zellerfeld.

DIN EN 1057, 2010: Kupfer und Kupferlegierungen - Nahtlose Rundrohre aus Kupfer für Wasser- und Gasleitungen für Sanitärinstallationen und Heizungsanlagen.

DIN 1343, 1990: Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen, Begriffe und Werte.

DIN 2413, 2011: Nahtlose Stahlrohre für öl- und wasserhydraulische Anlagen - Berechnungsgrundlage für Rohre und Rohrbögen bei schwellender Beanspruchung.

DIN 28400-1, 1990: Vakuumtechnik; Benennungen und Definitionen; Allgemeine Benennung.

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

Duller, A. (2016): Technische Daten AWIFLEX COOL+. Datenblatt.

DWA (2011): Aufbereitung von Biogas. Oktober 2011. Hennef (Sieg): Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall (DWA-Regelwerk, M 361).

Eheim, S. (2015): Technische Daten VISIT04. Datenblatt.

Energieatlas.org (2016): Erneuerbare Energien. Online verfügbar unter <http://www.energieatlas.org/erneuerbare-energien/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

Engineering Research Innovation for Energy (EREIE) (2015): Biogas Sector CRYO-PUR®. CRYO-PUR®, the Most Efficient Solution for Biogas Upgrading and Biomethane Liquefaction. Unter Mitarbeit von BioGNVAL. Palaiseau, France. Online verfügbar unter <http://www.ereie-sas.fr/pole-biogaz-cryo-pur/?lang=en>, zuletzt geprüft am 20.05.2015.

Fachverband Biogas (2016): Überblick über Biogas-Branchenzahlen in Deutschland in den Jahren 2015 und 2016. Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167676/umfrage/branchendaten-fuer-biogaz-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

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

Florian, M. (2015): Analysetechnik SSM 6000. Datenblatt.

FNR (2016): Durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Online verfügbar unter <http://biogas.fnr.de/gewinnung/was-ist-biogaz/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

- Gas Infrastructure Europe (2016): Kapazität von Gasspeichern in den Ländern der EU im Jahr 2014. (in Millionen Kubikmeter). Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/12672/umfrage/gasspeicher-kapazitaeten-der-eu-laender/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Gesamtverband Steinkohle e. V. (2012): Gesicherte Kraftwerksleistung und Deckungslücke bis 2050. Online verfügbar unter https://www.gvst.de/pics/steinkohle/detail_2013/Gesicherte-Kraftwerksleistung.jpg, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Ghofrani, R.; Marx, C. (2002): 2.3 Natural gas exploitation technologies. In: Klaus Heinloth, Paul Freund, Hans Landolt, Richard Börnstein, W. Martienssen und Otfried Madelung (Hg.): Numerical data and functional relationships in science and technology. New series, 3A. Berlin: Springer (Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies), S. 40...42.
- Giordano, B. (1548 - 1600): Von der Ursache, dem Prinzip und dem Einen. Zweiter Dialog, S. 24...46. Online verfügbar unter <http://www.zeno.org/nid/20009159371>, zuletzt geprüft am 23.01.2017.
- Goffeng, Björn (2013): Cryotechnology for biogas. Department of Chemical Engineering, Lund University
- Grass, K. (2012): Wir gehen von Totalschaden aus. In: *taz. die tageszeitung* 2012, 05.04.2012. Online verfügbar unter <http://www.taz.de/!5096703/>, zuletzt geprüft am 22.03.2017.
- Green Car Congress (2007): Prometheus Produces World's First Commercial LNG from Landfill Gas; Targeted for Public Transit Fuel. Online verfügbar unter http://www.greencarcongress.com/2007/01/prometheus_prod.html, zuletzt geprüft am 20.06.2015.
- Greenpeace (2016): Die wahren Kosten von Kohle und Öl. Online verfügbar unter <http://www.greenpeace.de/themen/klimawandel/ursachen-des-klimawandels>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Haberstroh, C. (2014): Stoffeigenschaften bei tiefen Temperaturen. Eigenschaften der Kältemittel. In: *VDI Seminar Kryotechnik 2014* (Kapitel 5).
- Hagen, M. (2001): Adding gas from biomass to the gas grid. Report SGC 118. Unter Mitarbeit von Erik Polman.
- Hauffe, K. (1975): Adsorption - Eine Einführung in die Probleme der Adsorption. 26. Aufl. New York: Walter de Gruyter & Co. (2).
- Hausen, H. (1948): Einfluss des Lewischen Koeffizienten auf das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen. In: *Angewandte Chemie* 20. Jahrgang (7), S. 177...183.
- Hausen, H. (1974): Erweiterte Gleichung für den Wärmeübergang in Rohren bei turbulenter Strömung. In: *Wärme- und Stoffübertragung* 7 (4), S. 222...225. DOI: 10.1007/BF01445310.
- Heijer, N. den (2014): Haffmans Biogas Upgrading. Turning Biogas Into Biomethane & Green CO2. Online verfügbar unter <http://groengas.nl/wp-content/uploads/2012/12/1.3-BIOGAS-UPGRADING-TURNING-BIOGAS-INTO-BIOMETHANE-GREEN-CO2.pdf>, zuletzt geprüft am 25.06.2015.
- Heimberger, F. (2016): Inbetriebnahme eines Gasmanagementsystems und Durchführung von Gasanalysen an einem Versuchsreaktor zur kryogenen Biogasaufbereitung. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Hilz, R. (1940): Verschiedene Arten des Ausfrierens einer Komponente aus binären, strömenden Gasgemischen. In: *Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie* 1940 (47), S. 34.
- Holmes, A. S.; Ryan, J. M. (1979): A distillative method of separating a methane overhead product from a mixture thereof with an acid gas, and the products thus obtained. Angemeldet durch Koch Process Systems, Inc. am 14.11.1979. Anmeldenr: EP19800303957. Veröffentlichungsnr: EP0029324 A1.
- Horbelt, A.; Maciejczyk, M.; Olzem, B.; Rauh, S.; Wiesheu, M.; Wilken, D. (2013): Biogas Kann's. Informationen, Argumente und Potenziale. Freising.

-
- Hreczuch, J. (2014): Vergleich von Kältemaschinen zur Tieftemperaturerzeugung. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Hullu, J. de; Maassen, J.I.W.; van Meel, P. A.; Shazad, S.; Vaessen, J.M.P. (2008): Comparing different biogas upgrading techniques. Final report. Technische Universität Eindhoven, Eindhoven. Online verfügbar unter <https://de.scribd.com/document/46650259/Comparing-Different-Biogas-Upgrading-Techniques>, zuletzt geprüft am 21.11.2016.
- Hütter, D. (2016): Entwicklung einer Simulation zur Entstehung fester Kohlensäure mit Ansys Fluent. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- IBBK Fachgruppe Biogas GmbH (Hg.) (2015): Progress in Biomethane Mobility. Decentralised production and direct utilisation. Schwäbisch Hall, 27-28.10.2015. Kirchberg an der Jagst.
- IFA (2016): Gestis-Stoffdatenbank. Ammoniumsulfid, wässrige Lösung. Online verfügbar unter [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/002550.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/002550.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0), zuletzt geprüft am 02.08.2016.
- IGC Doc 70/08/E. (2008): Carbon Dioxide Source Qualification Quality Standards and Verification.
- Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (Hg.) (2014): Merkblatt 821. Edelstahl Rostfrei – Eigenschaften 2014 (5. Auflage). Düsseldorf.
- ISOBS ISO 6358-2:2013, (2013): Pneumatic fluid power. Determination of flow-rate characteristics of components using compressible fluids. Alternative test methods. Online verfügbar unter <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6358:ed-1:v1:en>, zuletzt geprüft am 21.03.2017.
- Jäger, A. (2014): Marktanalyse für die Verwertung von Kohlenstoffdioxid in fester Form. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen.
- Jakobsen, A. (2016): Wärtsilä liefert richtungsweisende bioHybrid-Anlage nach Deutschland. Hg. v. Wärtsilä Corporation. Pressemitteilung. Online verfügbar unter <http://www.wartsila.com/deu/medien/veroeffentlichung/veroeffentlichung-lokale/20-12-2016-w%C3%A4rtsil%C3%A4-liefert-richtungsweisende-biohybrid-anlage-nach-deutschland>, zuletzt aktualisiert am 20.12.2016, zuletzt geprüft am 21.03.2017.
- Jaufmann, M. (2015): Thermische Isolation einer kryogenen Aufbereitungsanlage für Biogas. Untersuchung zur Reduzierung von Wärmeverlusten im Tieftemperaturbereich. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Jonsson, S. (2011): Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers. Sweden: Chalmers University of Technology.
- Jousten, K.; Wutz, M. (Hg.) (2013): Wutz Handbuch Vakuumtechnik. 11., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg.
- Kaganer, M. G. (1969): Thermal Insulation in Cryogenic Engineering. Israel.
- Kaltschmitt, M. (2009): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2., neu bearb. und erweiterte Aufl. Berlin: Springer.
- Kammermaier, M. (2014): Entwicklung und Umsetzung eines LabVIEW-basierten Messprogramms zum Erfassen von Gasqualitäten und -mengen. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen
- KBA (2016a): Anzahl der Neuzulassungen von Elektroautos in Deutschland von 2003 bis 2016. Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/244000/umfrage/neuzulassungen-von-elektroautos-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.

- KBA (2016b): Anzahl der Neuzulassungen von Pkw mit Erdgas-Antrieb in Deutschland in den Jahren 2005 bis 2015. Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/285751/umfrage/neuzulassungen-von-erdgas-pkw-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Kirscher, O. (2015): Dekarbonisierung der Energiewirtschaft: Politische Reaktionen auf den G7-Gipfel. Hg. v. Dialog Energie Zukunft. EnBW. Online verfügbar unter <https://www.dialog-energie-zukunft.de/dekarbonisierung-der-energiewirtschaft/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Kolbinger, Q. (2016): Betrachtung des Marktpotenzials eines Verfahrens zur kryogenen Aufbereitung von Biogas. Masterarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen
- Kramer, S. (2011): Biogas Upgrading. www.gastreatmentservices.com, zuletzt geprüft am 15.05.2015.
- Krässe, Y. (2014): R 100 keramischer Schichtwerkstoff. Datenblatt.
- Krüpper, D. (2014): Thermodynamische Untersuchungen eines variablen Kohlendioxid/Methan-Gemisches bei tiefen Temperaturen. Bachelorarbeit. Hochschule Kufstein Tirol, Kufstein.
- Küchler, S.; Wronski, R. (2015): Was Strom wirklich kostet. Vergleich der staatlichen Förderungen und gesamtgesellschaftlichen Kosten von konventionellen und erneuerbaren Energien.
- Kuprianoff, J. (Hg.) (1953): Die feste Kohlensäure. Herstellung und Verwendung. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 52). 2. Auflage.
- Licht, K. (2016): Optimierung eines Wärmeübertragers zum Ausfrieren von Kohlendioxid bei tiefen Temperaturen. Bachelorarbeit. Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Linde, H. (1950): Über das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen bei atmosphärischem Druck. In: *Zeitschrift für angewandte Physik* (2), S. 49...59.
- LNGBC (2016): LNG Blue Corridors. Demonstration of heavy duty vehicles running with liquefied methane. Unter Mitarbeit von Hardstaff Mercedes Benz Actros, Iveco Stralis, Volvo FM. Online verfügbar unter <http://lngbc.eu/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Lucas, K.; Luckas, M. (2002): Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag (VDI-Wärmeatlas).
- Mentzel, S. (2013): Kontinuierliche Gasanalysengerät Ultramat 6. Bedienungsanleitung.
- Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J. (2005): Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Methoden. 2., wesentlich erw. und aktualisierte Aufl. Berlin: Springer (Chemische Technik Verfahrenstechnik).
- Messer (2015): Ammoniak. Gasdaten. Hg. v. Messer Schweiz AG. Online verfügbar unter http://www.messer.ch/produkte_loesungen/gasdaten/physdatenbl/Ammoniak_phys_d.pdf, zuletzt geprüft am 02.08.2016.
- MKS Instruments (2011): Digital Mass Flow Controller Type MF1. Instruction Manual, S. 100...103.
- Myhre, G.; Shindell, D. (2013): Climate Change 2013: The physical science basis. Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment. Unter Mitarbeit von F. M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J. F. Lamarque et al. Stockholm: ipcc.
- 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, Ansbach. Online verfügbar unter http://www.biukat.de/fileadmin/user_upload/Abschlussarbeiten/Abschlussarbeit_Korbinian.pdf.

-
- Nachtmann, K.; Hofmann, J. (2016): Projektskizze Folgeprojekt: EW/14/01 Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas zur Langzeitspeicherung von Energie. Optimierung und Weiterentwicklung einer Laboranlage zur Umwandlung von Biogas in flüssiges Biomethan und festes Kohlendioxid in hoher Produktreinheit. Landshut.
- Nachtmann, K.; Merthan, M.; Birkeneder, F.; Krapf, M.; Schwinghammer, D.; Plettl, F. et al. (2014): Abschlussbericht Konstruktionsarbeit KAK. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Nachtmann, K.; Voigt, M.; Thral, D.; Rüster, Y.; Ober, S.; Kirchmayr, C. et al. (2015): Inbetriebnahme einer Laboranlage zur Herstellung von flüssigem Biomethan aus Biogas. Abschlussbericht Energietechnik Projektarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Nadherny-Borutin, S. (2015): Maximale Stickstoffgehalt in Deponien. TU Wien, Internationale Energiewirtschaftstagung 2015. Persönliches Gespräch an K. Nachtmann.
- Neumann, H. (21.03.2014): Technikforum Kryotechnik. VDI Seminar 05FO007025. VDI Wissensforum. Karlsruhe.
- Neumann, Hi. (2016): Weitere Steuerbefreiung für Biogas- und Erdgas-Kraftstoff. Hg. v. top agrar ONLINE. Online verfügbar unter <http://www.topagrar.com/news/Energie-EnergieneWS-Weitere-Steuerbefreiung-fuer-Biogas-und-Erdgas-Kraftstoff-3155365.html>, zuletzt aktualisiert am 29.04.2016, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- O'Brien, J. V. (1984): Distillative Separation of Methane and Carbon Dioxide. Patentschrift US4451274.
- Ober, S. (2016): Untersuchungen zur Kohlendioxid-Abscheidung mithilfe der Tieftemperatur-Desublimation. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.
- Ohlrogge, K.; Ebert, K. (2012): Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen: Wiley. Online verfügbar unter <https://books.google.de/books?id=8SwGh1XnovQC>.
- Otho, M. (2015): Multitalent flüssiges Biomethan: Kraftstoff, Industrierohstoff und Energiespeicher auf Basis erneuerbarer Energien! Analyse technischer und wirtschaftlicher Rahmenbedingungen für die Markteinführung von flüssigem Biomethan! Masterarbeit. Hochschule Landshut, Landshut.
- Pentair Haffmans (2015): Haffmans Biomethane & Green CO₂. From Biogas to Biomethane (FILTRATION & PROCESS, Biogas e-10/02). Online verfügbar unter <http://www.haffmans.nl/resources/images/267.pdf>, zuletzt geprüft am 25.06.2015.
- Polifke, Wolfgang; Kopitz, Jan (2005): Wärmeübertragung. Grundlagen, analytische und numerische Methoden. München: Pearson Studium (mb - Maschinenbau).
- Quaschnig, V. (2016): Spezifische Kohlendioxidemissionen verschiedener Brennstoffe. Statistiken. Online verfügbar unter <http://volker-quaschnig.de/datserv/CO2-spez/index.php>, zuletzt geprüft am 07.09.2016.
- Ramesohl, S. (2005): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Band 3: Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland. Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen (3).
- Reichl, J.; Alber, K.; Bai, X.; Mang, H. P.; Li, Z.; Yin, F. (2015): Challenges in the development of a cryogenic biogas upgrading unit with CO₂ recovery. In: IBBK Fachgruppe Biogas GmbH (Hg.): Progress in Biomethane Mobility. Decentralised production and direct utilisation. Schwäbisch Hall, 27-28.10.2015. Kirchberg an der Jagst.
- Ringard, P. (2014): Entwicklung eines Prototyps für den Austrag von Trockeneis aus einer Biogasverflüssigungseinheit. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Rische, E. A. (1957): Ausfrieren von Dämpfen aus Gas/Dampf-Gemischen bei erzwungener Rohrströmung. In: *Chemie-Ing.-Techn.* 29. Jahrg. (9), S. 603...615.

- Rohrbach, R. (2015): Entwicklung, Planung und Aufbau eines Gasmanagementsystems für eine Laboranlage zur kryogenen Aufbereitung von Biogas zu flüssigem Biomethan und festem Kohlendioxid. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Roland.chem (2016): Grenzflächenspannung. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Grenzfl%C3%A4chenspannung>, zuletzt aktualisiert am 02.08.2016.
- Roozendahl, K. (1963): Ein Schneeabscheider für Luftverflüssigungsanlagen. In: *Kältetechnik* 15. Jahrgang (9/1963), S. 294...297.
- Rudenko, N. Z. (1986): Einfluss der Ausfrierbedingungen von Kohlendioxid aus Gasgemischen auf die Dicke und Dichte der sich bildenden Reifschicht. In: *холодильная техника* (5), S. 21...26.
- Sander, A. (1943): Übersättigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf. In: *Die Naturwissenschaften* (31), S. 460...465. Online verfügbar unter DOI: 10.1007/BF01468311, zuletzt geprüft am 26.07.2016.
- Schallenburger, A.; Fischer, J. (2015): Bericht-Berechnung-Fischer-Schallenburger. Überarbeitete Auflage. Konstruktionsarbeit Wärmeübertrager. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Schicktanz, A. (2013): Untersuchungen zur Tieftemperaturreinigung von Biogas. Bachelorarbeit. Technische Universität Dresden, Dresden. Fakultät Maschinenbau.
- Schneider, W. (2015): Datenblatt BC 40 Biogas Controller.
- Schnell, R. (2016): Kalkulation, Fertigung, Montage und Inbetriebnahme einer kryogenen Versuchseinrichtung zur Verflüssigung von Biomethan im Labormaßstab. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Schwinghammer, D. (2015): Konstruktion und Erstellung einer Laboranlage zur Biogasaufbereitung mittels Tieftemperaturdesublimation. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Schydlo, A. (2010): Reifbildung und -wachstum auf gekühlten Rohroberflächen. Doktorarbeit. TU Darmstadt, Darmstadt.
- Seime, D. (1997): Biogasreinigung bei tiefen Temperaturen. Doktorarbeit. Technische Universität Dresden, Dresden. Fakultät Maschinenbau.
- SHI Cryogenics Group (2012): Cryocooler product catalogue. Hg. v. Ltd. Sumitomo Heavy Industries. Japan. Online verfügbar unter <http://www.shicryogenics.com/wp-content/uploads/2012/11/Cryocooler-Product-Catalogue.pdf>, zuletzt geprüft am 15.09.2016.
- Simon, R. (2012): Untersuchungen zur Tieftemperaturreinigung von Biogas. Technische Universität Dresden, Dresden. Institut für Energietechnik.
- Smolorz, U. (2016): Messung der freien Oberflächenenergie mit dem Kontaktwinkelmessgerät. Hg. v. Hochschule Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Sokonbud (2016): Adhäsion. Hg. v. Wikipedia. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Adh%C3%A4sion>, zuletzt geprüft am 03.08.2016.
- Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S. (2014): Energy analysis of the cryogenic carbon dioxide capture process based on Stirling coolers. In: *Energy* 65, S. 580...589. DOI: 10.1016/j.energy.2013.10.087.
- Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S.; Jiang, W. (2013): Analysis of carbon dioxide frost formation properties in cryogenic capture process. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 13, S. 26...33. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.12.011.
- Song, C.; Kitamura, Y.; Li, S.; Ogasawara, K. (2012): Design of a cryogenic carbon dioxide capture system based on Stirling coolers. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7, S. 107...114. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.01.004.

-
- Starke, A.; Rehfeld, N. (2014): Clearcoat SiPu 100. Datenblatt 1K-Polysiloxan-Urethan-Einschichtbeschichtungstoff. Fraunhofer-Institut IFAM.
- Statista (2016): Entwicklung des Handelsvolumens von LNG (liquefied natural gas) weltweit in den Jahren von 1970 bis 2014 (in Milliarden Kubikmeter). Erhebung durch BP, Cedigaz, CISStat, GIIGNL, Pira Internatinal, Waterborne Energy. Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/28976/umfrage/lng-transport-weltweit-seit-1970/>, zuletzt geprüft am 11.08.2016.
- Statista; DBFZ (2015): Verteilung der eingesetzten Biogasaufbereitungsverfahren in Deutschland im Jahr 2014. Hg. v. Statista. Online verfügbar unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/469553/umfrage/verteilung-der-eingesetzten-biogasaufbereitungsverfahren-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 07.09.2016.
- Stephan, K. (1964): Beitrag zur Thermodynamik des Wärmeüberganges beim Sieden. In: *Abh. deutsche Kältetechn. Verein* (Nr. 18).
- Swagelok (2013): Produkt-Katalog. MS-01-300G4. Deutschland: Swagelok Company (R1).
- Tammann, G. (1935): Die Zahl der Wassertröpfchen bei der Kondensation auf verschiedenen festen Stoffen. In: *Annalen der Physik* (5. Folge Band 22), S. 77...80.
- Technische Regel - Arbeitsblatt G 260:2013, (2013): Gasbeschaffenheit, Arbeitsblatt G 260 der DVGW, zuletzt geprüft am 07.09.2016.
- Timmerhaus, K. D. (Hg.) (1975): *Advances in Cryogenic Engineering*. Boston, MA, s.l.: Springer US (Advances in Cryogenic Engineering, 19).
- Titov, V. (1976): Studie zu Ausfrierprozessen von Kohlendioxid aus Rauchgasen. In: *холодильная техника* 1976 (10), S. 22...27.
- TU Wien (2012): Überblick über Biogasaufbereitungstechnologien zur Produktion von Biomethan. Technische Universität, Wien. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.
- Tuinier, M. J.; Annaland, v. S.; Kramer, G. J.; Kuipers, J. A. M. (2010): Cryogenic carbon dioxide capture using dynamically operated packed beds. In: *Chemical Engineering Science* 65 (1), S. 114...119. DOI: 10.1016/j.ces.2009.01.055.
- Ullmann, W. (1962): Beitrag zum Problem der Übersättigung binärer Gasgemische im Bereich tiefer Temperaturen. Doktorarbeit.
- United Nations (1995): *Global Warming Potentials*. Hg. v. United Nations Framework Convention on Climate Change. Online verfügbar unter http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php, zuletzt geprüft am 03.04.2017.
- Urban, W.; Girod, K.; Lohmann, H. (2008): Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007...2008. Oberhausen. Online verfügbar unter http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-948875.pdf, zuletzt geprüft am 08.09.2016.
- VDI (1991): VDI-Wärmeatlas 1991. 6. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag.
- VDI (2013): VDI-Wärmeatlas 2013. 11. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Vincent, L. (2015): Verflüssigung von Biogas. Eine wissen- und wirtschaftsbasierte Machbarkeitsstudie. Abschlussarbeit. Hochschule Nordhausen, Nordhausen.
- Voth, W. (2017): Technische Dokumentation zur Bedienung und Wartung des Flüssig-Biomethan-Reaktors der HAW Landshut. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen.

- Wagner, T. (2015): Konstruktion einer Forschungsanlage zur Abscheidung von festem Kohlenstoffdioxid und flüssigen Methan aus Biogas. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Weber, C. (2017): Fehlerbetrachtung bei einer Laboranlage zur Gewinnung von Biomethan und Trockeneis. Prozessoptimierung durch Erweiterung der bestehenden Anlagen- und Messtechnik. Bachelorarbeit. Hochschule Landshut, Landshut. Fakultät Maschinenbau.
- Weber, T. (2012): Kälte - Eine Definitionssache. Weber Kältetechnik. Online verfügbar unter <http://weber-kaeltetechnik.de/>, zuletzt geprüft am 21.03.2017.
- Wendland, M.; Lichti, F. (2012): Biogasgärreste. Einsatz von Gärresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel: Biogas Forum Bayern.
- Wiberg, E. (1995): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Aufl. Berlin, New York: Walter de Gruyter & Co.
- Wilken, R. (2014): Plasmapolymer. Persönliche E-Mail. Fraunhofer-Institut IFAM

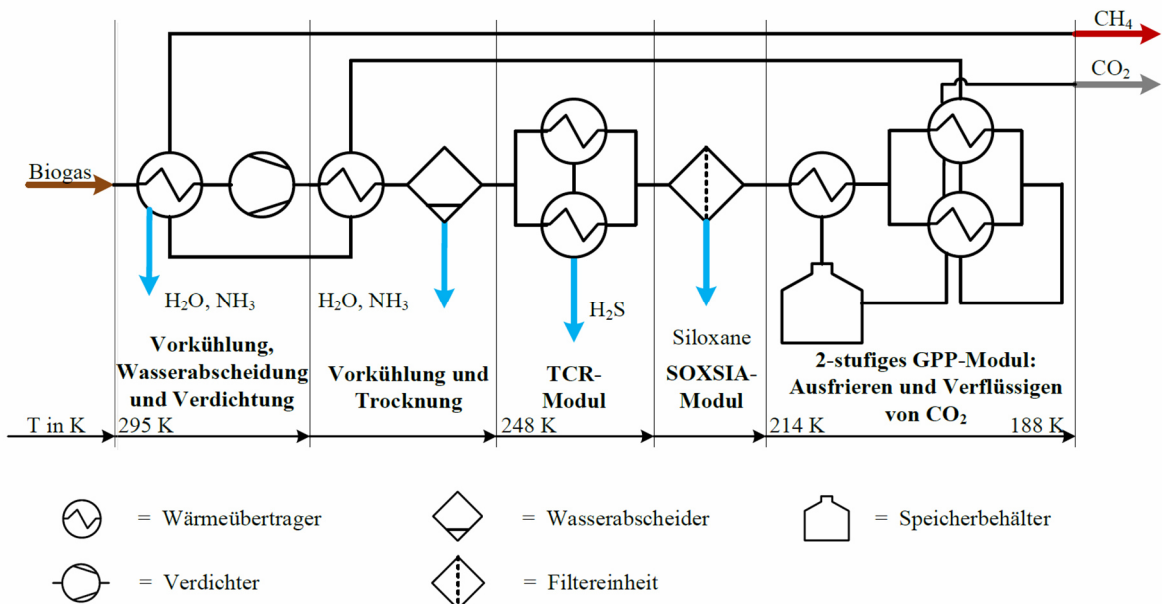
XIII. Anhang

Anhang 1: Stand der Technik und Stand der Wissenschaft der Tieftemperatur-Biogasaufbereitung.....	177
Anhang 2: Programmablaufplan AUWÄ.....	185
Anhang 3: Zusammenbauzeichnungen und Stücklisten ausgewählter Bauteile.....	194
Anhang 4: Mögliche Prozesszustände.....	199
Anhang 5: Überblick vollständige Gasmanagementsystem als Verfahrensfließbild.....	202
Anhang 6: Stromlaufplan, Bauteil- und Steckeranordnung, Bauteilliste.....	204
Anhang 7: Labviewsteuerung.....	213
Anhang 8. Ausschleuseeinheit festes Kohlendioxid.....	221
Anhang 9: Kristallbildungsprozess.....	222

Anhang 1: Stand der Technik und Stand der Wissenschaft der Tieftemperatur-Biogasaufbereitung

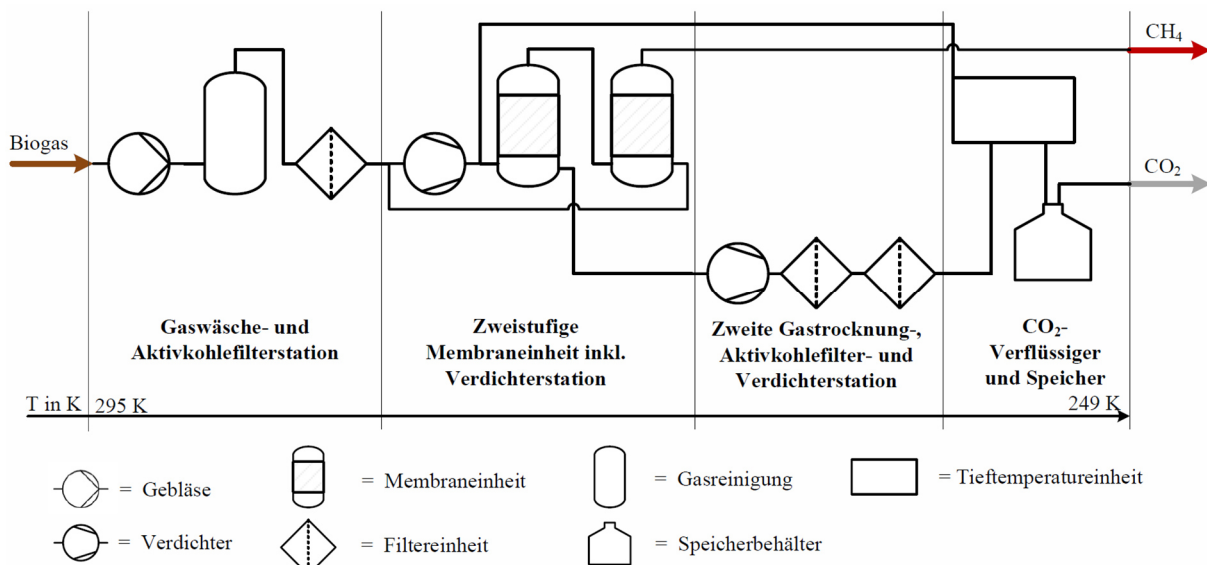
Ausgewählte Verfahren Stand der Technik:

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 Ausfrieren und Verflüssigen von Kohlendioxid flüssiges CO₂ als Nebenprodukt der Aufbereitung gewonnen. Das Kaskadenkühlsystem arbeitet mit verschiedenen Temperaturstufen von bis zu 178 K und einem Maximaldruck von 2,6 MPa (Kramer 2011). Der fünfstufige Prozess ist nach Anhang 1.1 in Gastrocknung und Verdichtung, Vorkühlung, zweistufige Gasreinigung und Kohlendioxidabtrennung unterteilt. Im ersten Modul gelingt durch Taupunktunterschreitung neben der Abtrennung von Wasser auch die Abtrennung von Ammoniak. Bevor in der dritten Prozessstufe mittels „TCR-Modul“ (Total Contaminant Removal) Halogene, Siloxane und Schwefelverbindungen entfernt werden, erfolgt die weitere Vorkühlung des Biogases auf ca. 248 K. Die „SOXSIA“-Katalysatoren entfernen verbliebene Spurengase vollständig, sodass keine Störstoffe in die fünfte Prozessstufe gelangen können. Im zweistufigen „GPP-Modul“ (Gastreatment Power Package) erfolgt das Ausfrieren von Kohlendioxid bei 218 bzw. 178 K. Die zweite Kältstufe wird dabei im Batchverfahren betrieben. Zur Regeneration erfolgt die Druckerhöhung um Kohlendioxid in flüssiger Form dem Wärmeübertrager zu entnehmen. Die Methankonzentration nach der Aufbereitung wird mit mindestens 99 Vol.-% angegeben. Die Qualität des flüssigen Kohlendioxid beträgt mindestens 99,5 Vol.-% (Bauer et al. 2013; Goffeng 2013).



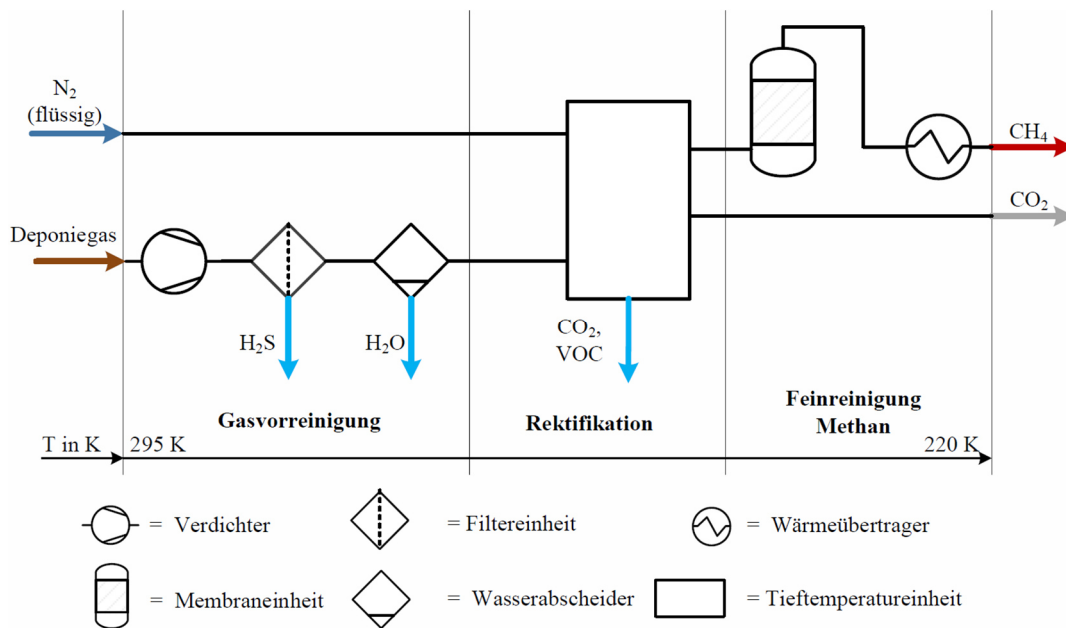
Anhang 1.1: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Gasreinigung Firma GtS. Anmerkung: Verflüssigung von Methan mittels „GPP-Plus-Modul“ nicht dargestellt. Verändert nach (Kramer 2011)

Pentair Haffmans verwendet wie in Anhang 1.2 dargestellt zur Abtrennung der CO₂-Komponente zweistufige Druckmembrantrennkörper. Nachgeschaltet ist die Tieftemperatur-Aufbereitung zu flüssigem CO₂, welche es ermöglicht, in Kombination mit zweistufigen Aktivkohlefiltern CO₂ in Lebensmittelqualität zu erzeugen. Bevor das Rohgas in die Membraneinheit gelangt, erfolgen Trocknung, Störstoffabtrennung und Druckerhöhung. Das nach den Membranen mit einer Reinheit von mindestens 98 Vol.-% vorliegende gasförmige Methan wird dem Aufbereitungsprozess entnommen. Die kohlendioxidreiche Fraktion wird weiter verdichtet und mittels Aktivkohlefilter weiter aufbereitet. In einer Rektifikationskolonne wird reines Kohlendioxid in flüssiger Form gewonnen. Durch Prozessgasrückführungen wird sowohl der Methan- als auch Kohlendioxidschlupf begrenzt. Erfolgreich sind Anlagen in den Niederlanden, Großbritannien und Deutschland in Betrieb. (Heijer 2014; Pentair Haffmans 2015)



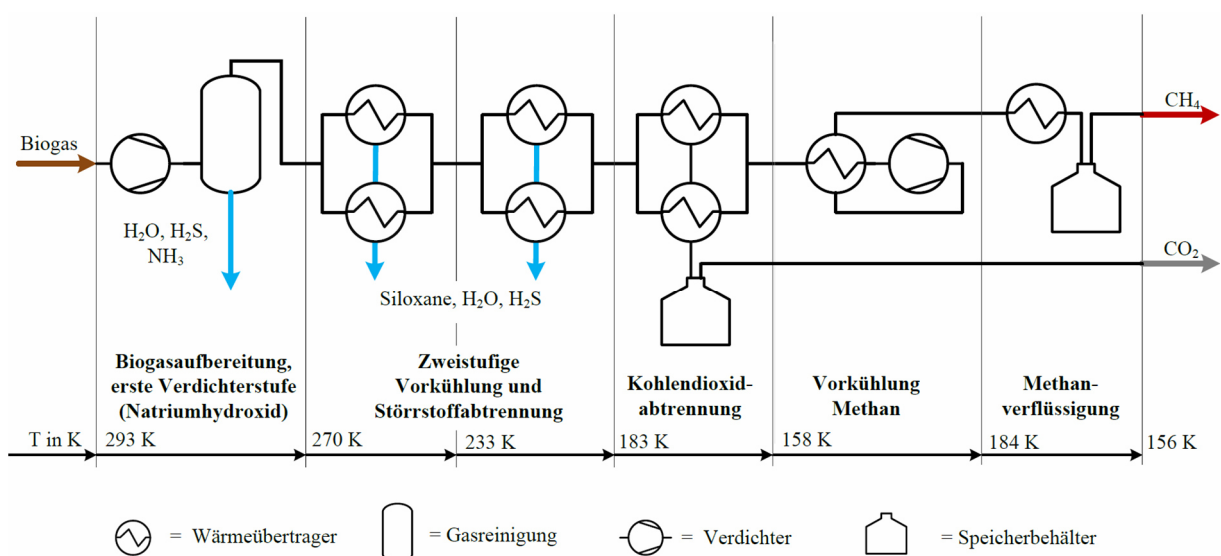
Anhang 1.2: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Gasaufbereitung Firma Pentair Haffmans. Verändert nach (Pentair Haffmans 2015)

Acrion Technologies bietet mit dem „CO₂-Wash“-System ein Rektifikationsverfahren für die Aufbereitung von Deponie- und Biogas zu flüssigem Biomethan an (Acrion Technologies 2013a). Nach der Verdichtung des Biogases auf Prozessdruck erfolgt die Abtrennung von Schwefelwasserstoff, Wasser und Ammoniak (vgl. Anhang 1.3). In einer Rektifikationskolonne wird mittels Kühlung durch flüssigen Stickstoff das Kohlendioxid vom Methan getrennt. Flüchtige organische Verbindungen (VOC) werden zusammen mit Resten von Kohlendioxid am Boden der Kolonne abgeführt. Das restliche Kohlendioxid steht in flüssiger Form und Lebensmittelqualität nach der Tieftemperatur-Aufbereitung zur Verfügung. Der aus mindestens 99 Vol.-% bestehende Methananteil kann nach einer Membraneinheit und einem Molekularsieb durch weiteres Abkühlen verflüssigt werden. Bereits 2005 lieferte eine erste Demonstrationsanlage in New Jersey, USA eine Menge von etwa 1325 Liter flüssigem Methan pro Tag. Als Versuchsgas diente Deponiegas mit einem Volumenstrom von 110 m³/h (Acrion Technologies 2013b).



Anhang 1.3: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Gasaufbereitung Firma Acron Technologies. Verändert nach (Acron Technologies 2013b)

EREIE hat 2011 mit „CRYO-Pur“ ein mehrstufiges Kaskadenverfahren ähnlich dem der Firma GtS vorgestellt. Mit dem in Anhang 1.4 dargestellten Verfahren ist die Herstellung von flüssigem CO₂ (Reinheit 99,9 Vol.-%; Lebensmittelqualität) und flüssigem Methan (99,4 Vol.-%) möglich (Cryo Pur 2016). Die 2015 in Val-de-Marne, Frankreich an einer Kläranlage errichtete erste Anlage der Firma EREIE besitzt nach der ersten Verdichterstufe einen mit Natriumhydroxidlösung gefüllten Reaktor zur Abtrennung von Wasser und Schwefelwasserstoff. In zwei in Reihe geschalteten Kühleinheiten erfolgen neben der Abkühlung auf 183 K die weitere Aufreinigung und Störstoffabtrennung, bevor in der dritten Kühleinheit das Kohlendioxid ausgefroren wird. Die dreistufige Vorkühlung ist im Batchbetrieb ausgeführt. Vor der Verflüssigung des Methananteiles ist die Druckerhöhung mittels Verdichter auf 1,5 MPa und die Vorkühlung des Gasstromes erforderlich. Als besonders innovativ ist ein angegebener Methanschlupf von 0 Vol.-% zu nennen (Engineering Research Innovation for Energy (EREIE) 2015).



Anhang 1.4: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Gasaufbereitung Firma EREIE. Verändert nach (Engineering Research Innovation for Energy (EREIE) 2015)

Während Anlagen der Firma Pentair Haffmans gasförmiges Methan als Produkt der Aufbereitung zur Verfügung stellen, können die Verfahren sowohl von GtS und Acrion als auch von EREIE und Prometheus flüssiges Methan als Ergebnis der Biogasaufbereitung vorweisen. Diese Verfahren können bezüglich deren Energiebedarfes verglichen werden. Neben dem, in Tabelle A.1 dargestelltem Energiebedarf, sind für eine Gesamtbetrachtung der technischen und wirtschaftlichen Wertigkeit weitere Faktoren von Interesse. Für eine vollumfängliche Bewertung sind daher ebenfalls Informationen über Wartungs-, Betriebs- und Investitionskosten sowie Kenntnisse über Anlagenverfügbarkeit und -komplexität, Steuerungsaufwand und Störanfälligkeit usw. notwendig.

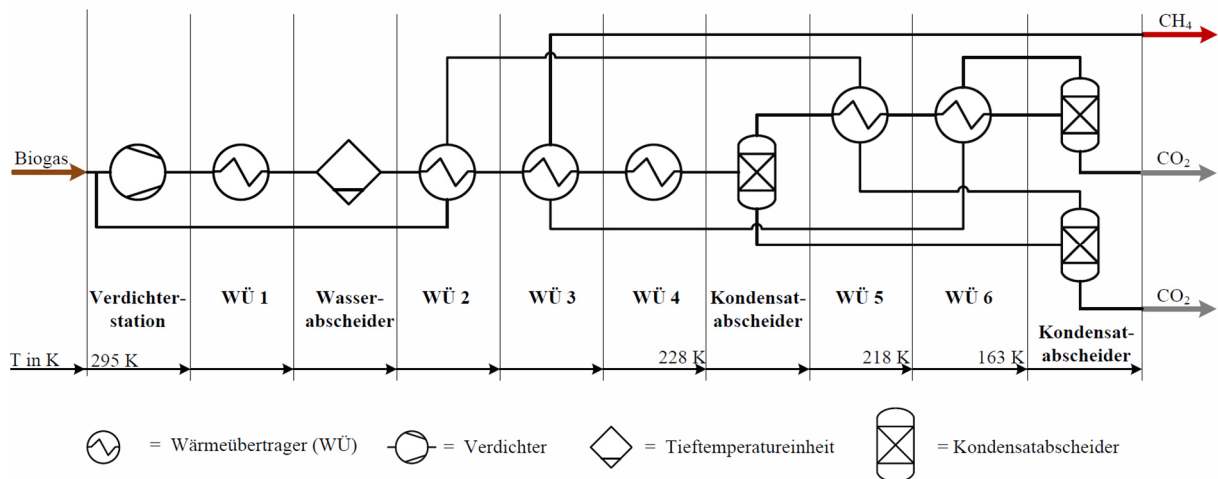
Tabelle A.1: Vergleich des Energiebedarfes verschiedener Tieftemperatur-Aufbereitungsverfahren (Simon 2012; Goffeng 2013; Cryo Pur 2016)

Hersteller	Energiebedarf [kWh/m³]
GtS	0,45 ^{b)} ...0,8 ^{a)}
Acrion	0,83 ^{b)} ...1,42 ^{a)}
Prometheus	1,00 ^{b)} ...1,54 ^{a)}
EREIE	0,5 ^{c)}

a) Simon; b) Goffeng; c) Cryo Pur

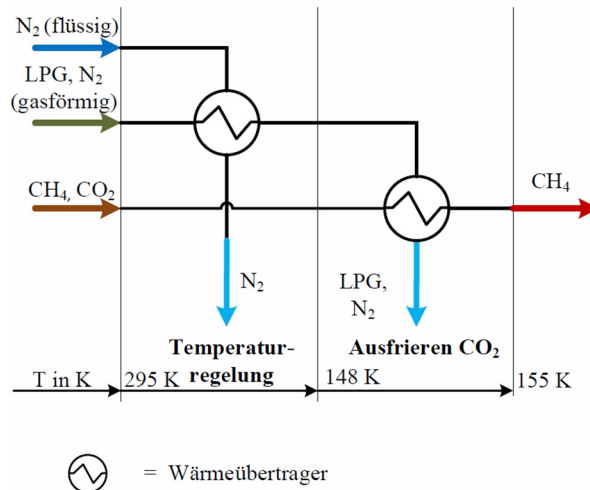
Ausgewählte Verfahren Stand der Wissenschaft:

Martin Hagen vom Institute of Technology in Lund/Schweden befasste sich 2001 mit einem Forschungsprojekt zur Aufbereitung von Biomasse zu Biomethan und flüssigem Kohlendioxid. Das Verfahren, welches mit einem Druck von bis zu 8 MPa und Temperaturen oberhalb 163 K arbeitet, ist eine Kombination aus Kondensatabscheider- und Ausfrierverfahren (Schick Tanz 2013). Zu Beginn wird das Biogas (vgl. Anhang 1.5) auf den Maximaldruck von 8 MPa verdichtet. Es folgen die Trocknung und Vorkühlung des Gasgemisches bei 228 K. Ein Kondensatabscheider trennt gasförmige und flüssige Phasen voneinander. Das in der flüssigen Phase gelöste Methan wird entfernt und dem Gasstrom vor der Verdichtereinheit zugeführt. Nach der weiteren Abkühlung der Gasphase auf 218 K schließt die Entspannung des Methananteiles auf ca. 1 MPa an. Reste an Kohlendioxid können final ausgefroren werden, sodass reines Methan als Produkt der Aufbereitung am Ende des Prozesses erhältlich ist. Das Verfahren wurde nicht für einen kommerziellen Zweck weiterentwickelt. Der wirtschaftliche Betrieb ist erst bei größeren Anlagen darstellbar (Hagen 2001).



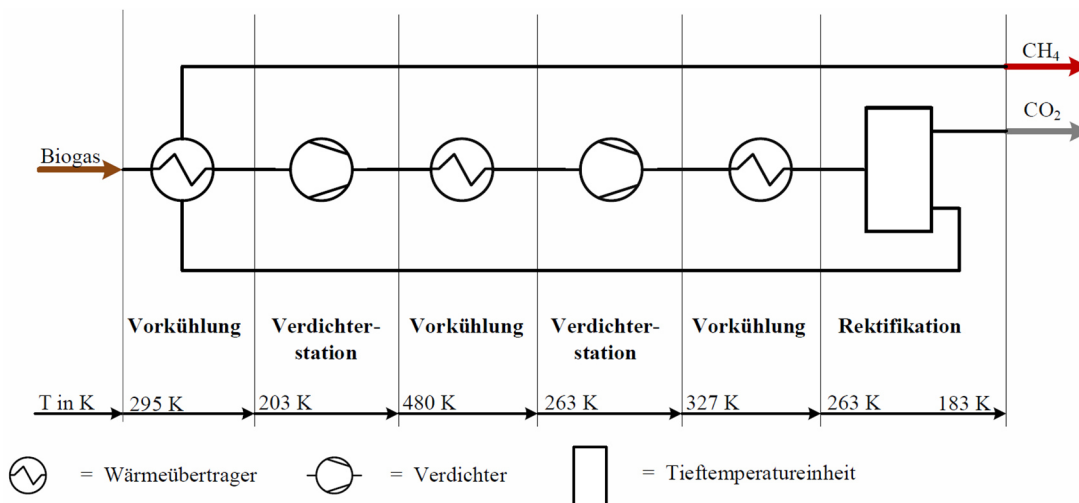
Anhang 1.5: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Gasaufbereitung von Hagen. Verändert nach (Hagen 2001; Simon 2012)

Simon Jonsson, Chalmers University of Technology/Schweden, hat 2011 an einer neuartigen und effizienten Methode zur Biogasaufbereitung geforscht. Der Versuchsstand war wie in Anhang 1.6 dargestellt aus zwei Plattenwärmeübertragern aufgebaut. Während der erste Wärmeübertrager für die Resublimation von CO₂ bei niedrigem Druck genutzt wurde, konnte im zweiten Wärmeübertrager das Kühlmedium, ein Gemisch aus gasförmigen Propan und Stickstoff durch flüssigen Stickstoff vorgekühlt werden. Die geringe Versuchsdauer von nur neun Minuten lässt wenige Rückschlüsse auf die Langzeitstabilität des Versuches zu. Gerade durch die Wahl der niedrigsten am Wärmeübertrager gemessene Temperatur von 155 K und dem Arbeiten nahe dem atmosphärischen Druck ist dieser Versuchsaufbau allerdings von besonderem Interesse. Hohe Methanreinheiten von mehr als 99 Vol.-% und eine gleichmäßige Eisschichtbildung über die ganze Wärmeübertrageroberfläche hinweg ließen sich nachweisen (Jonsson 2011).



Anhang 1.6: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Gasaufbereitung von Jonsson. Verändert nach (Jonsson 2011)

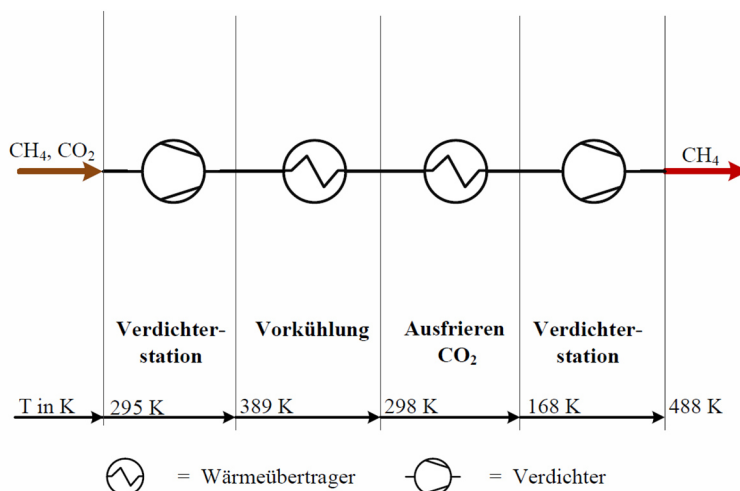
J. de Hullu hat mit Kollegen an der Eindhoven University of Technology/Niederlande bereits 2008 ein mehrstufiges Tieftemperatur-Trennverfahren für Biogas entwickelt. Das, mit einem Maximaldruck von 4 MPa und der tiefsten Temperatur von 183 K arbeitende Verfahren, stellt als Produkt Methan zur Verfügung, welches bereit für die Verflüssigung ist. Die Versuchsanlage besteht wie in Anhang 1.7 dargestellt aus drei Wärmeübertragern, zwei Verdichtereinheiten und einer Rektifikationskolonne. Nach dem Vorkühlen auf ca. 200 K erfolgt die Druckerhöhung auf 2 MPa. Nach der wiederholten Abkühlung wird der Druck auf 4 MPa erhöht, um im Anschluss den Gasstrom auf 263 K abzukühlen, bevor er in die Rektifikationskolonne eingeleitet wird. Bei 183 K erfolgt die Abtrennung des Kohlendioxides in flüssiger Form. Besondere Aufmerksamkeit ist den Forschungsergebnissen zu widmen. Da durch anaerobe Vergärung erzeugtes Biogas (58 Vol.-% CH_4 , 37 Vol.-% CO_2 , 5 Vol.-% andere Gase) untersucht wurde, konnte festgestellt werden, dass sich nicht nur Methan im Produktgas anreichert, sondern auch Stickstoff und andere Gase. Dies führte zu einer Gaszusammensetzung von 91 Vol.-% CH_4 und 8 Vol.-% N_2 im Produktgas (restliche Gasbestandteile 1 Vol.-%). Eine weitere Steigerung der Methankonzentration kann nur durch die anschließende Verflüssigung des Methananteiles erreicht werden. Die Entwickler des Verfahrens wollen sich in der nächsten Projektphase hauptsächlich auf die Steigerung des Methangehaltes und das Senken des Methanschlupfes konzentrieren. Aufgrund der hohen Verdichterleistung fokussieren sich derzeit die Entwicklungen auf ein Modul mit einem Volumenstrom von $2250 \text{ m}^3_{\text{Biogas}}/\text{h}$ (Hullu et al. 2008).



Anhang 1.7: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Gasaufbereitung von de Hullu. Verändert nach (Hullu et al. 2008)

Detlef Seime konnte mit seiner Dissertation 1997 an der Technischen Universität Dresden Vorarbeiten zu der Konstruktion des, in der vorliegenden Arbeit geplanten, Wärmeübertragerkonzeptes liefern. Im Detail wurden neben zweier Doppelrohrwärmeübertragerkonzepten⁷³ auch ein Rippenrohrwendelwärmeübertrager, bezüglich deren Eignung als Ausfrierwärmeübertrager von Kohlendioxid zur Biogasaufbereitung, untersucht. Hauptaugenmerk wurde auf die maximale Beladungskapazität mit festem Kohlendioxid der unterschiedlichen Verfahrenskonzepte und die damit einhergehende maximale Versuchszeit bei Betrieb nahe dem Atmosphärendruck gelegt. Die Prozessparameter betragen bei allen Versuchen $T_{\min} = 150 \text{ K}$ und $p_{\max} = 0,2 \text{ MPa}$. Methanreinheiten von 99,9 Mol-% konnten bei der Verwendung eines binären Gasgemisches aus Kohlendioxid und Methan in variabler Zusammensetzung nachgewiesen werden. Außerdem umfasste die Arbeit wichtige Grundinformation bezüglich des Phasenverhaltens variabler CO_2 -Methan-Gemische. Darüber hinaus wird der Betrieb zweier im Wechsel arbeitender Wärmeübertrager empfohlen. Das Verwerten des vorhandenen CO_2 -Anteiles stand nicht im Vordergrund der Arbeit und wurde daher durch einfaches Sublimieren aus dem Wärmeübertrager entfernt. Auf die detaillierte Erläuterung und Darstellung der drei unterschiedlichen Versuchsdurchführungen ist zu verzichten, stattdessen wird auf die Arbeit von Seime verwiesen (Seime 1997).

M. J. Tuinier stellte ein an der Universität Twente (Niederlande) entwickeltes Verfahren 2009 in der Chemical Engineering Science vor. Grundlage dafür ist der dynamische Betrieb mehrerer Festbettreaktoren. Das binäre Gasgemisch (55 Vol.-% CH_4 , 45 Vol.-% CO_2) wird nach dem Verdichten und Vorkühlen auf bis zu 168 K abgekühlt, um dadurch das Kohlendioxid vollständig auszufrieren. Von besonderem Interesse ist der, in Anhang 1.8 dargestellte Versuchsaufbau, aufgrund des Prozessdruckes von 0,5 MPa bei welchem sich das Kohlendioxid immer noch als Feststoff abscheidet. Die Resublimation des Kohlendioxides erfolgt nur diskontinuierlich, da das Abtauen der Ausfrierreaktoren zur Regeneration unumgänglich ist. Die Festbettreaktoren können erst nach dem erneuten Abkühlvorgang wiederverwendet werden. Zu hohe Methanverluste und der sehr hohe Energiebedarf sind verantwortlich dafür, dass das Verfahren trotz einer Methanreinheit von über 99 Vol.-% im Produktgas momentan nicht weiterentwickelt wird (Tuinier et al. 2010).



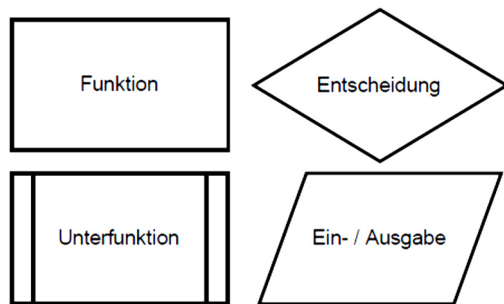
Anhang 1.8: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Gasreinigung von Tuinier. Verändert nach (Tuinier et al. 2010)

⁷³ Während der erste Wärmeübertrager noch als standardisierter Koaxialverdampfer ausgeführt war, wurde der zweite Wärmeübertrager aus drei Ausfriersegmenten speziell nach Anforderungsprofil angefertigt.

Johann Reichl (Escola Biosolar/Brasilien) und **Yongzhi Dai** (Anhui Yongzhi Huanneng Technology/China) entwickeln derzeit in Zusammenarbeit mit **Prof. Zifu Lee** (University of Science and Technology Beijing) eine Anlage zur Tieftemperatur-Aufbereitung von Biogas (Reichl et al. 2015). Nach der Vorreinigung mit Aktivkohlefiltern wird das Biogas der zweistufigen Druckeinheit zugeführt. Es folgt die Verdichtung auf 0,8 MPa mit anschließender Entspannung auf 0,5 MPa. Die zweite Kompressorstufe verdichtet das Biogas auf den Prozessdruck von ca. 2,0 MPa. Eine anschließende Kaskadenkühlung ermöglicht eine minimale Temperatur von bis zu 220 K, welche für die Biogasaufbereitung noch nicht tief genug ist. Derzeit wird der Umbau des Reaktors auf eine minimale Prozesstemperatur von 170 K vorbereitet. Durch den Einsatz kostengünstiger Bauteile und einer innovativen energieeffizienten Zwischenkühlung mittels Luft-Luft-Wärmeübertragern wird großes Potenzial in dem hier beschriebenen Forschungsprojekt gesehen. Gerade in Bezug auf einen wirtschaftlichen Betrieb von Tieftemperatur-Biogasaufbereitungsverfahren ist dieses Verfahren von besonderem Interesse, wenngleich neben gasförmigen Methan flüssiges Kohlendioxid als Produkte der Aufbereitung gewonnen werden.

Chun-Feng Song von der Universität Tsukuba (Japan) erforscht seit ca. 2011 das Ausfrierverhalten von Kohlendioxid aus Rauchgasen. Die Kältebereitstellung übernimmt eine SC-1 Stirling-Kältemaschine der Fa. Stirling-Cryogenics. Im Detail wurde die Reinigungsleistung in Abhängigkeit zu den Parametern Kühltemperatur und Volumenstrom untersucht. Die maximale Rückgewinnungsrate betrug dabei 96 Vol.-% des im Rauchgas eines Kohlekraftwerks enthaltenen Kohlendioxides. Auf die bei den Versuchen erstellte Energiebilanz ist angesichts der schlechteren Übertragbarkeit von Rauchgasen auf Biogas nicht weiter einzugehen. Um den Prozess der Reifbildung besser verstehen zu können, folgten im Jahr 2013 numerische Berechnungen. Die direkte Beeinflussung des Wärmeüberganges 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).

Anhang 2: Programmablaufplan AUWÄ



Anhang 2.1: Legende Programmablaufplan (Nachtmann et al. 2014)

Erläuterung nachfolgender Parameter und Variablen nach (Nachtmann et al. 2014):

ALPHA - Wärmeübergangszahl für Konvektion

AZWS - abzuführender Wärmestrom

AZWSOS - abzuführender Wärmestrom ohne Wärmestrahlung

CGEMISCH - Geschwindigkeit des Gasgemisches im Wärmeübertragerrohr

CPCO2 - Wärmekapazität Kohlendioxid

CPGEMISCH - Wärmekapazität Gasgemisch

CPMETHAN - Wärmekapazität Methan

CPTE - Wärmekapazität Trockeneis

DAUSSEN - Außendruck (Vakuum)

DGAS - Innendruck im Wärmeübertragerrohr

ETACO2 - dynamische Viskosität Kohlendioxid

ETAGEMISCH - dynamische Viskosität des Gasgemisches

ETAMETHAN - dynamische Viskosität Methan

ETR - Endtemperatur Rohr

KT - Kuppel- (Umgebungs-) temperatur

LABMDACO2 - Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid

LAMBDA GEMISCH - Wärmeleitfähigkeit Gasgemisch

LAMBDA METHAN - Wärmeleitfähigkeit Methan

LAMBDA ROHR - Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials

LAMBDA TE - Wärmeleitfähigkeit der Trockeneisschicht

MATERIAL - Material des Wärmeübertragerrohres

1 = Kupfer

0 = V2A

MMCO₂ - Molare Masse Kohlendioxid
MMMETHAN - Molare Masse Methan
MPUNKTCO₂ - Massenstrom Kohlendioxid
MPUNKTCO₂ANFANG - Massenstrom Kohlendioxid vor der Resublimation
MPUNKTCO₂I - Resublimierter Massenstrom an Kohlendioxid im aktuellen Streifen
MPUNKTGEMISCH - Massenstrom des Gasgemisches im aktuellen Streifen
MPUNKTMETHAN - Massenstrom Methan
NU - Nußelt-Zahl
PI - Kreiszahl $\pi = 3,14159265358979323846$
PR - Prantl-Zahl
QP - Wärmestrom im Gasstreifen vom Gas in die Wärmeübertragerrwand
QPNACHKUEHLUNG - Wärmestrom zum Abkühlen des abfallenden Trockeneises auf ETR
QPS - Wärmestrom durch Wärmestrahlung aus der Umgebung auf das Wärmeübertragerrohr
RB - Rohrwandstärke
RBMIN - errechnete minimale Rohrwandstärke
RD - Rohrdurchmesser
RDMIN - errechneter minimaler Rohrdurchmesser
RE - kritische Reynoldszahl (laminar-turbulenter Umschlag)
RED - Reynoldszahl mit dem Durchmesser gebildet
RHOCO₂ - Dichte Kohlendioxid bei 273,15 K und 0,1013 MPa
RHOCO₂A - Dichte Kohlendioxid bei der Gasanfangstemperatur
RHOCO₂S - Dichte Kohlendioxid im aktuellen Streifen
RHOGEMISCH - Dichte Gasgemisch
RHOGEMISCHA - Dichte Gasgemisch bei TA und 0,1013 MPa
RHOMETHAN - Dichte Methan bei 273,15 K und 0,1013 MPa
RHOMETHANA - Dichte Methan bei der Gasanfangstemperatur
RHOMETHANS - Dichte Methan im aktuellen Streifen
RP02 - Streckgrenze des Rohrmaterials
SB - Streifenbreite (Berechnungsgenauigkeit)
SE - Sublimationsenthalpie des Kohlendioxides
T1 - Wandtemperatur im Wärmeübertragerrohr im aktuellen Streifen
T1STRICH - Wandtemperatur im Wärmeübertragerrohr im aktuellen Streifen
T2 - Gastemperatur des aktuellen Streifens
T2STRICH - Gastemperatur des neuen Streifens
TA - Anfangstemperatur Rohr
TE - Gasendtemperatur
TEI - Innentemperatur Trockeneisschicht

TEMPSUMME - aufaddierte mittlere Trockeneisschichttemperatur gewichtet mit der Masse

TEMPTE - Mittlere Schichttemperatur des Trockeneises im aktuellen Streifen

TES - zu erwartende Schichtdicke der Trockeneisschicht

TESM - mittlere Trockeneisschichttemperatur im Streifen

TG - Gasanfangstemperatur

TEQUER - gemittelte Temperatur der Trockeneisschicht im ganzen Wärmeübertragerrohr

VMOL - Volumen eines Mol idealen Gases bei 273,15 K und 0,1013 MPa absolut

VPUNKTGEMISCH - Volumenstrom des Gasgemisches im aktuellen Streifen

VS - Volumenstrom in m³ bei Normbedingungen

WANDKUEHLUNG - Art der Wärmeabfuhr

1 = Wärmeleitung

0 = Flüssigkeitsbad

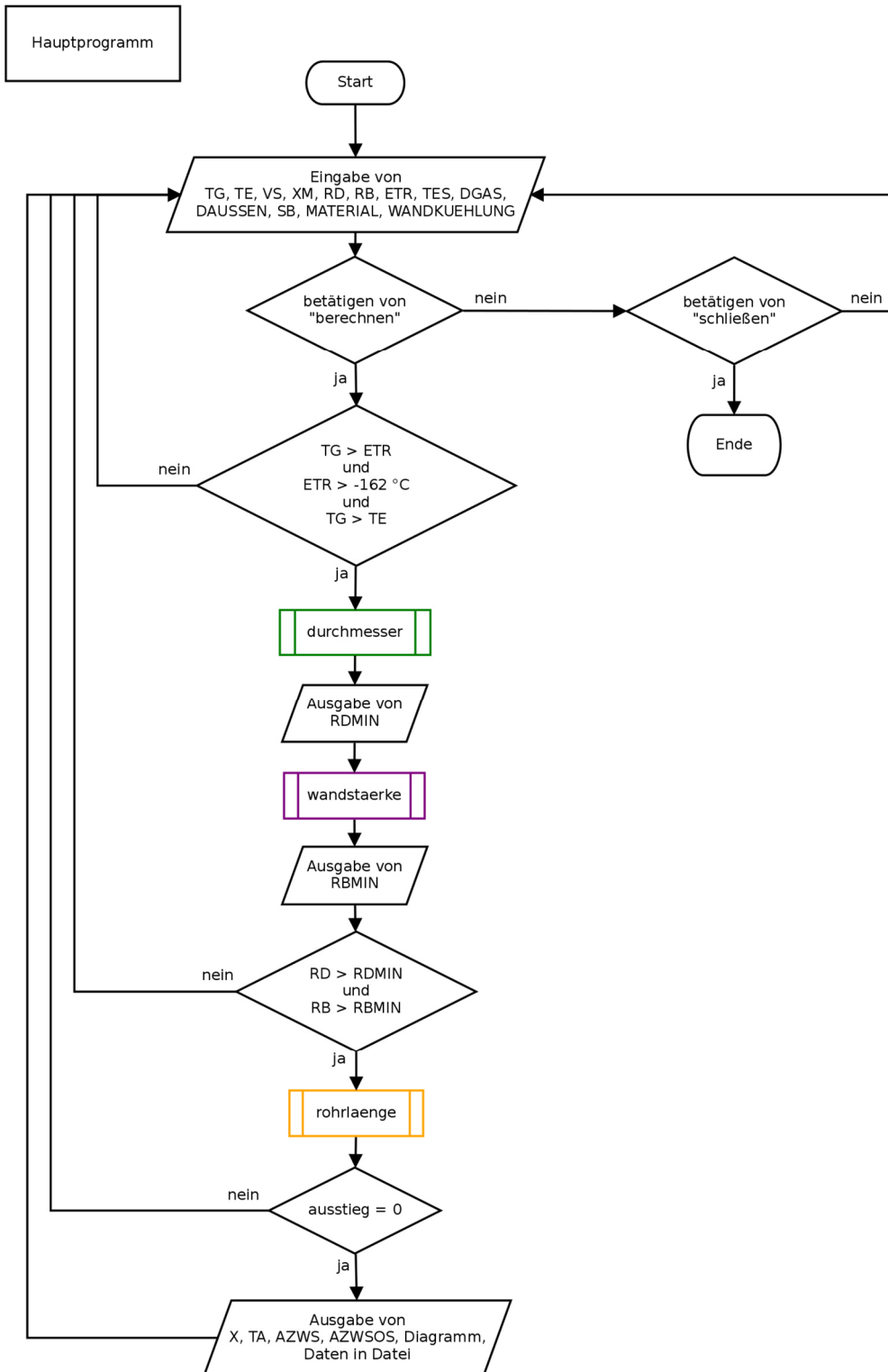
X - Lauflänge im Rohr

XM - Volumenprozent an Methan im Biogas

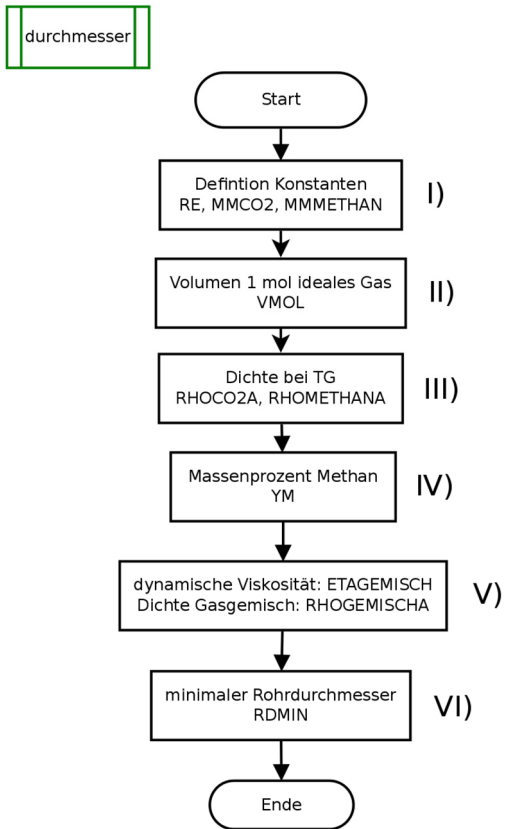
XMS - Volumenprozent Methan im Gas im aktuellen Streifen

YM - Massenprozent Methan im Gas

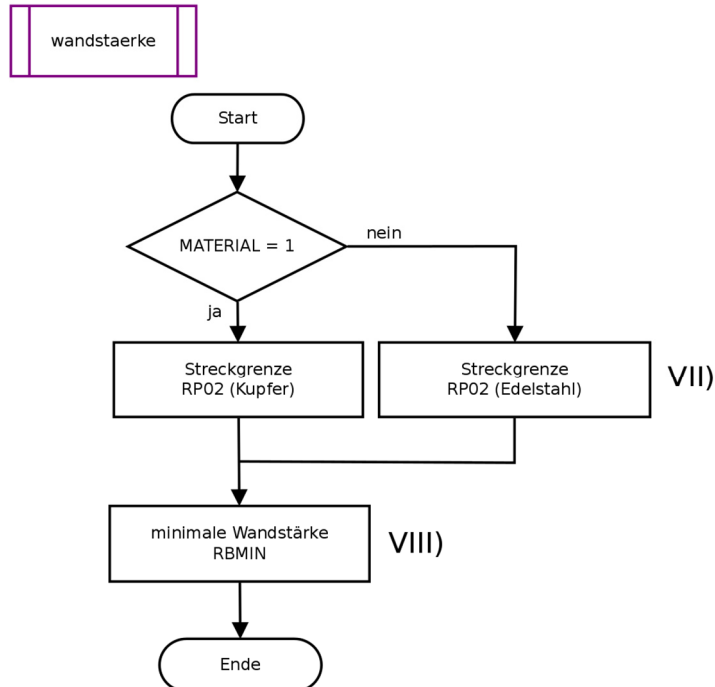
YMS - Massenprozent Methan im Gas im aktuellen Streifen



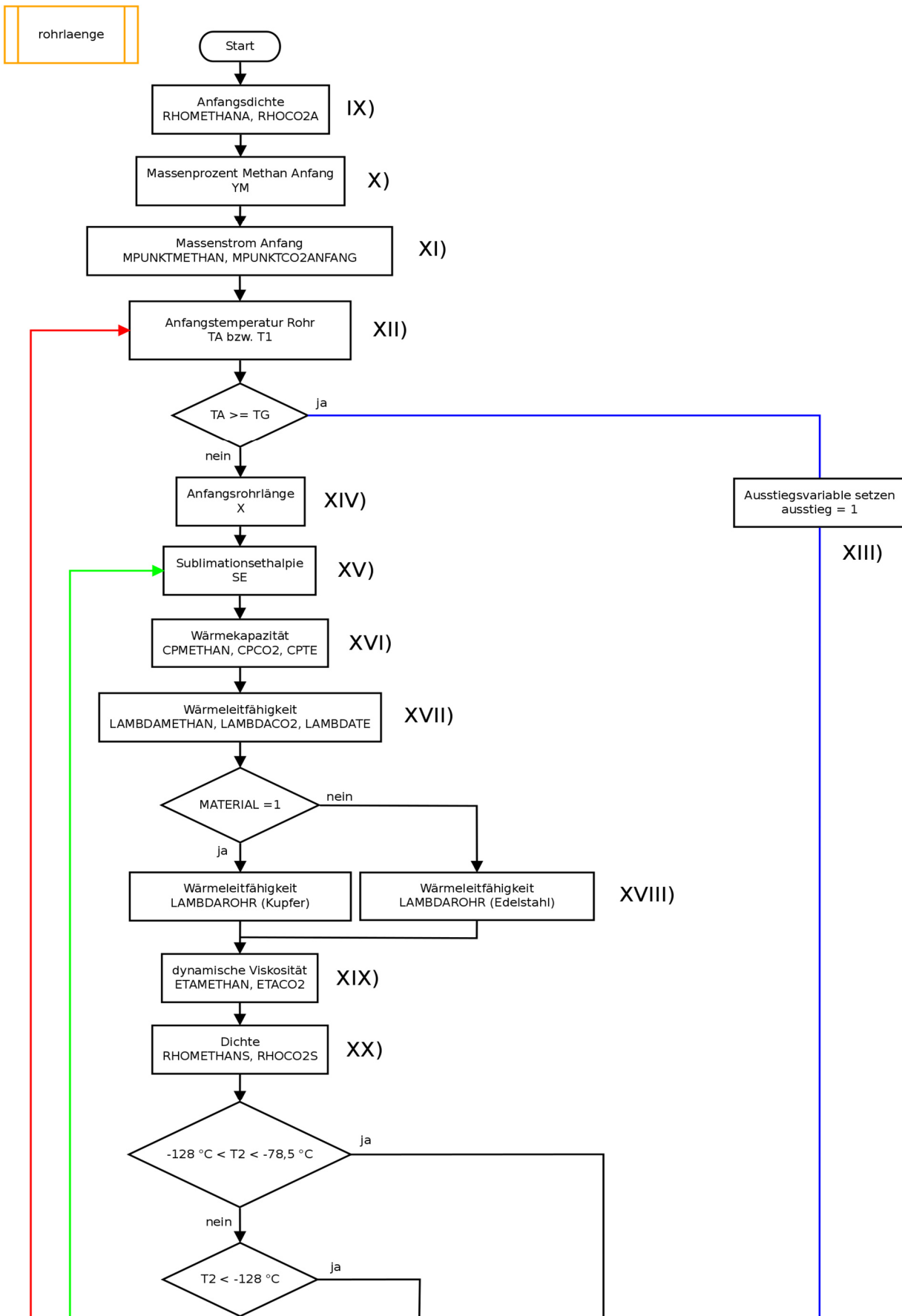
Anhang 2.2: Programmablaufplan der Hauptfunktion (Nachtmann et al. 2014)



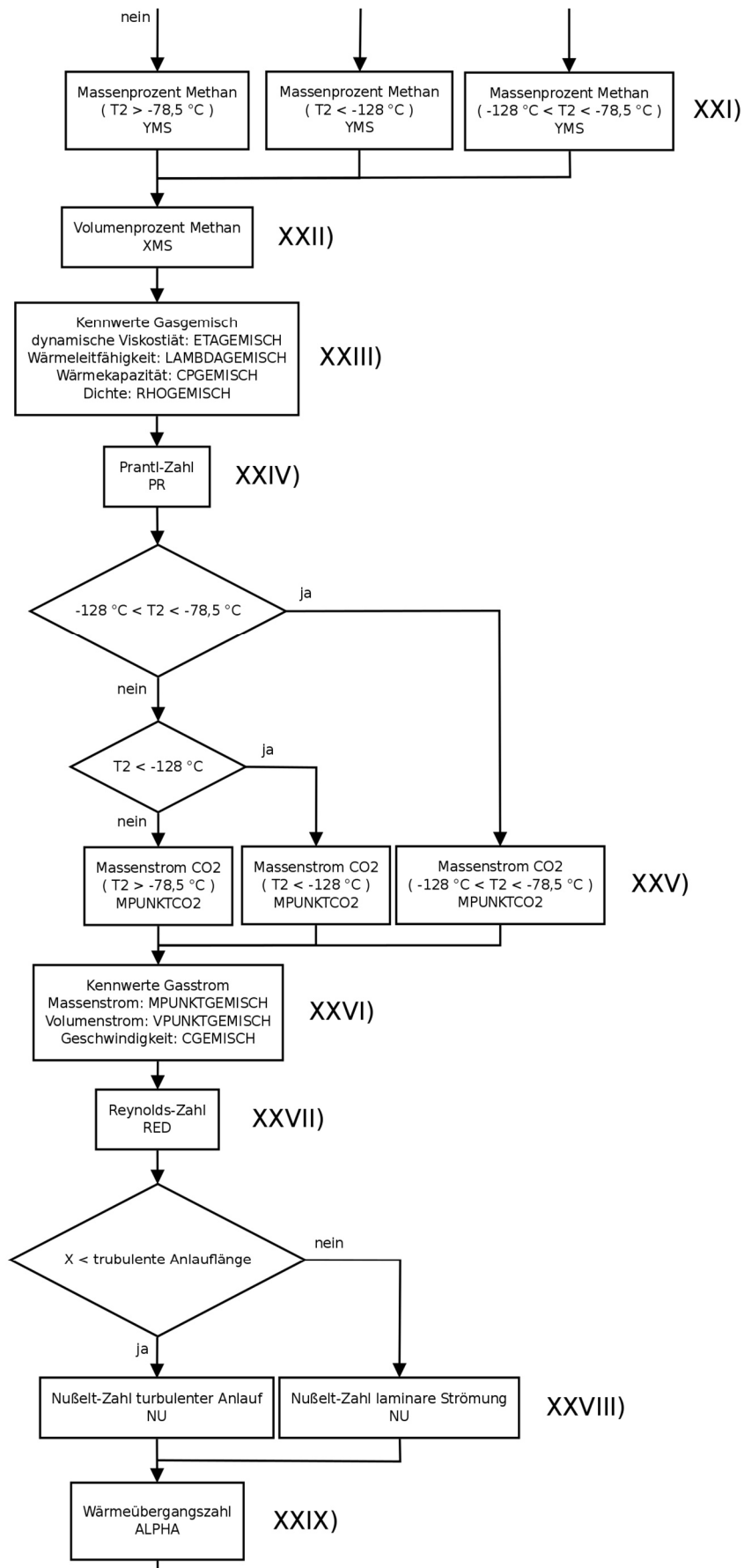
Anhang 2.3: Programmablaufplan zur Bestimmung des minimalen Rohrdurchmessers (Nachtmann et al. 2014)



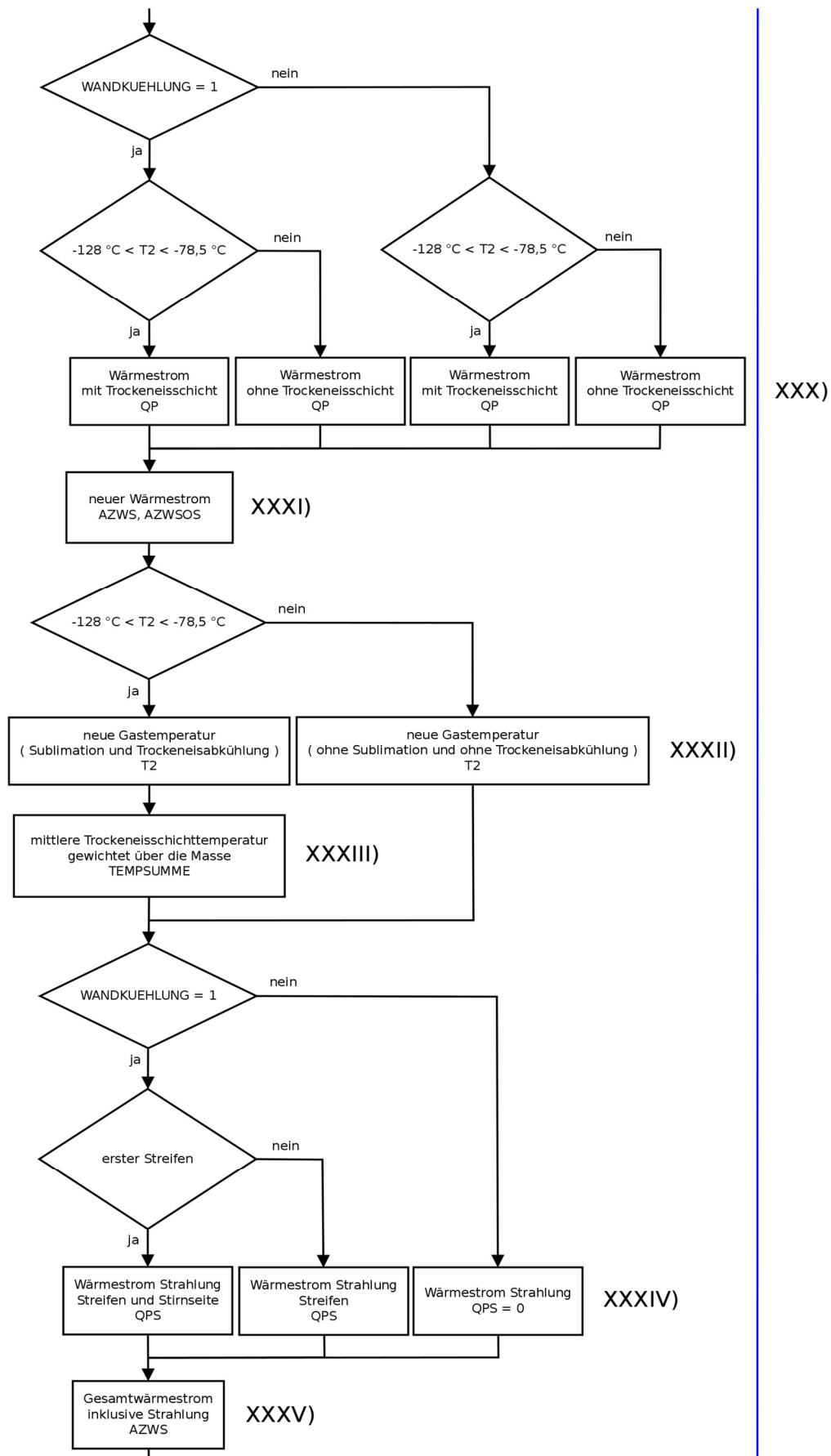
Anhang 2.4: Programmablaufplan zur Berechnung der minimalen Wandstärke (Nachtmann et al. 2014)



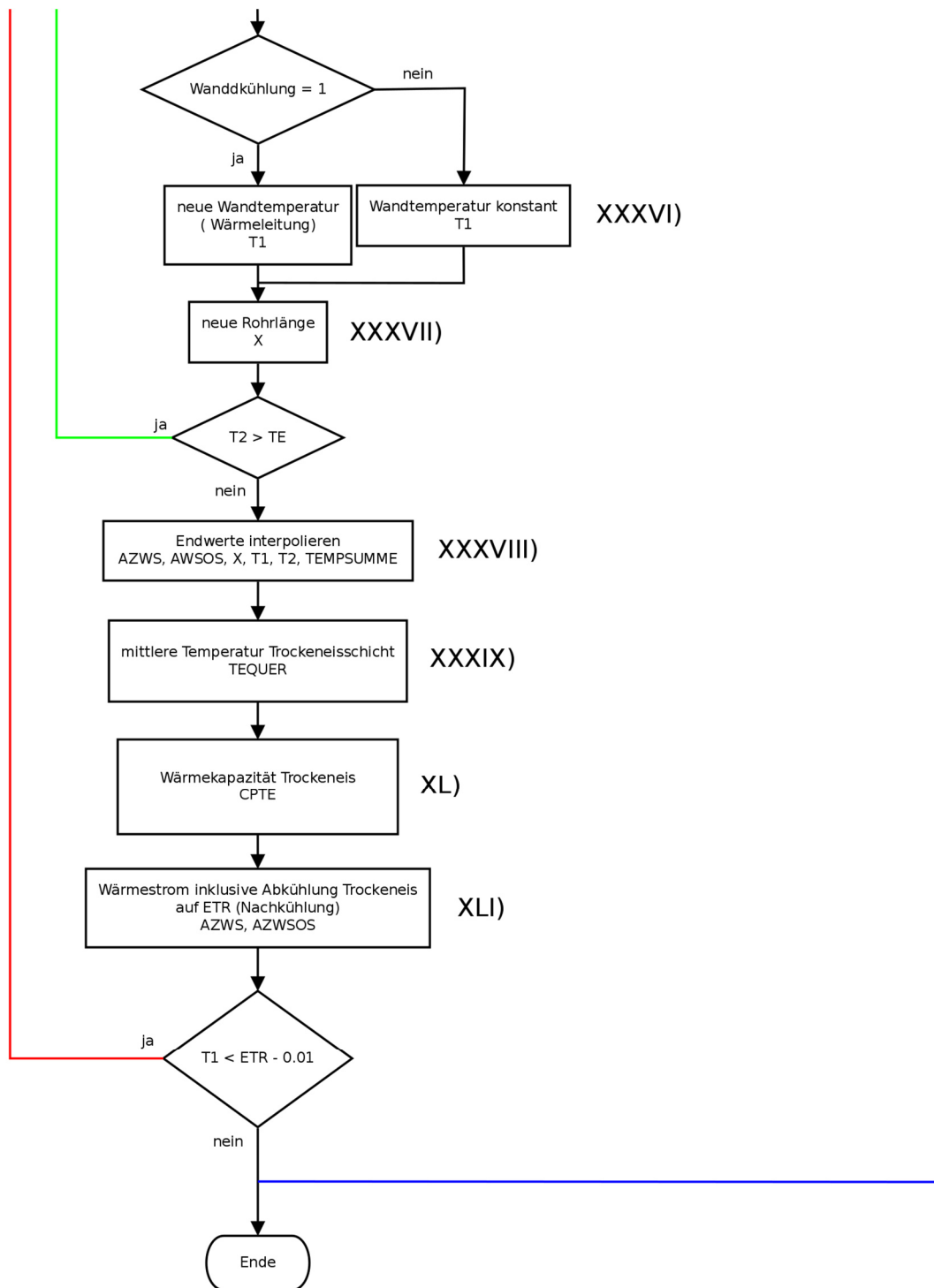
Anhang 2.5: Programmablaufplan zur Bestimmung der Rohrlänge 1 von 4 (Nachtmann et al. 2014)



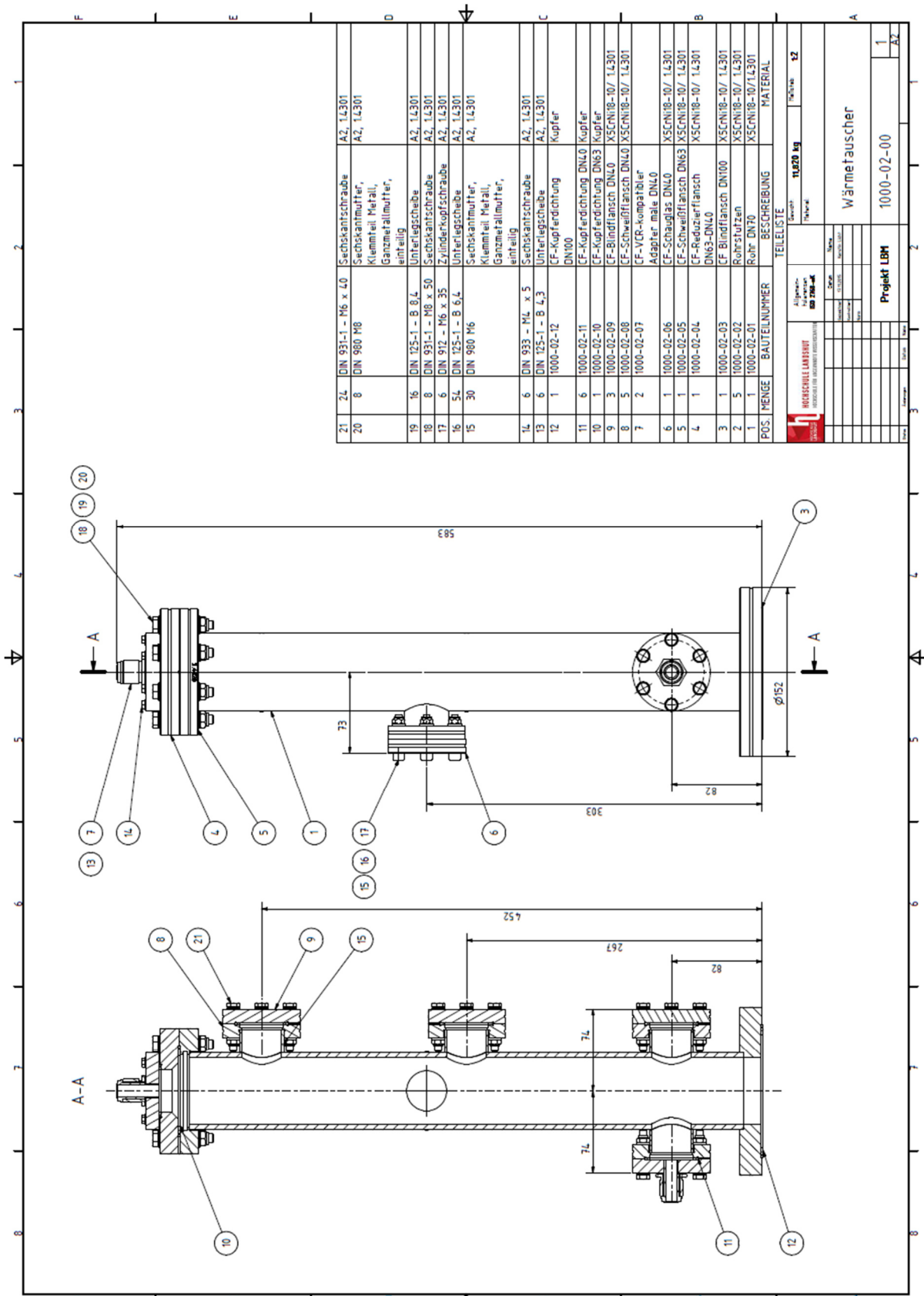
Anhang 2.6: Programmablaufplan zur Bestimmung der Rohrlänge 2 von 4 (Nachtmann et al. 2014)



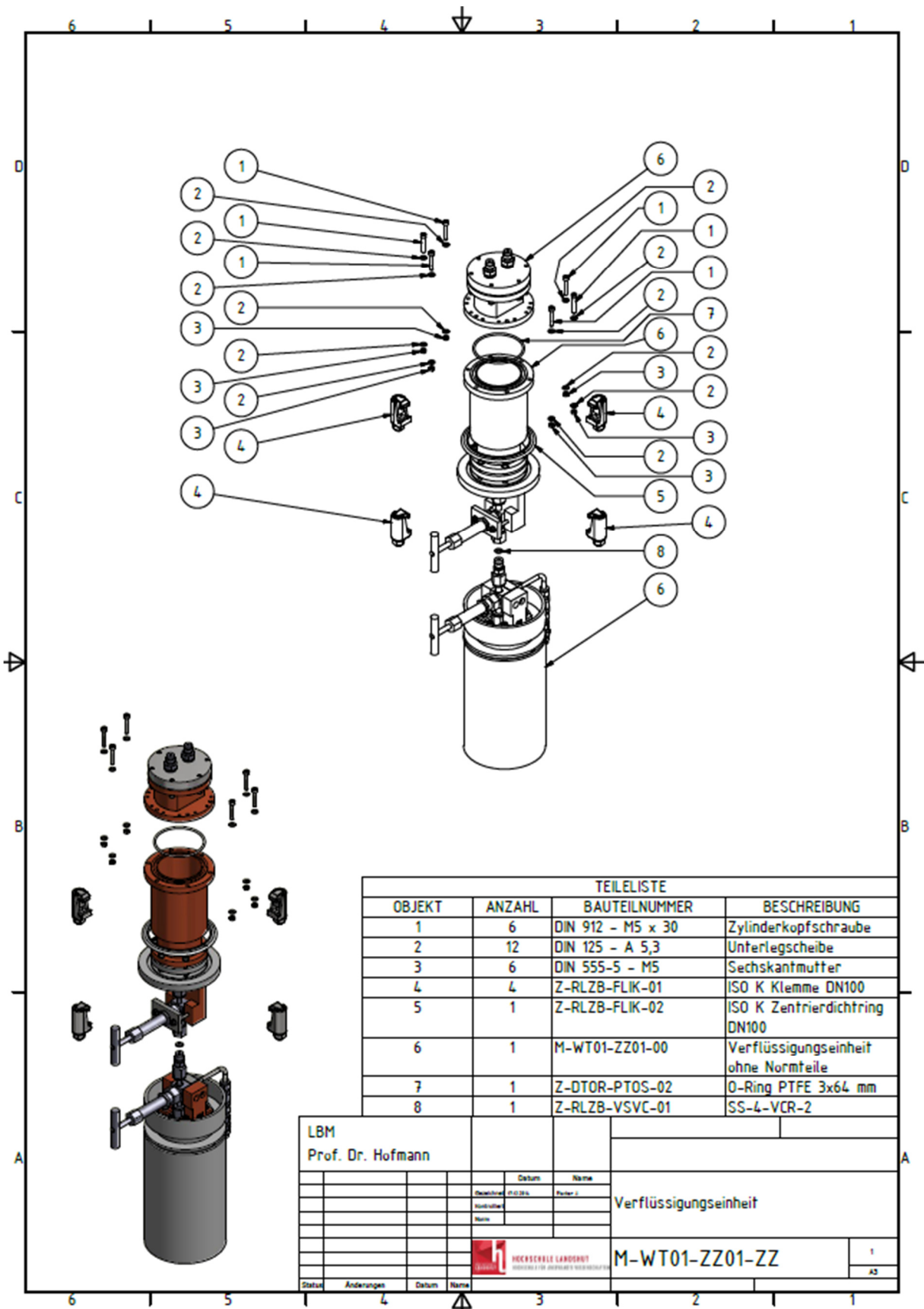
Anhang 2.7: Programmablaufplan zur Bestimmung der Rohrlänge 3 von 4 (Nachtmann et al. 2014)



Anhang 2.8: Programmablaufplan zur Bestimmung der Rohrlänge 4 von 4 (Nachtmann et al. 2014)



Anhang 3.2: Zusammenbauzeichnung und Stückliste Ausfrierer (Licht 2016)



TEILELISTE			
OBJEKT	ANZAHL	BAUTEILNUMMER	BESCHREIBUNG
1	6	DIN 912 - M5 x 30	Zylinderkopfschraube
2	12	DIN 125 - A 5,3	Unterlegscheibe
3	6	DIN 555-5 - M5	Sechskantmutter
4	4	Z-RLZB-FLIK-01	ISO K Klemme DN100
5	1	Z-RLZB-FLIK-02	ISO K Zentrierdichtring DN100
6	1	M-WT01-ZZ01-00	Verflüssigungseinheit ohne Normteile
7	1	Z-DTOR-PTOS-02	O-Ring PTFE 3x64 mm
8	1	Z-RLZB-VSVC-01	SS-4-VCR-2

LBM					
Prof. Dr. Hofmann					
		Datum	Name		
		Gezeichnet: 07.02.2015	Gezeichnet: J		
		Kontrolliert:	Geprüft:	Verflüssigungseinheit	
		Name:			
				M-WT01-ZZ01-ZZ	
				1	
Status	Änderungen	Datum	Name	A3	

Anhang 3.3: Zusammenbauzeichnung und Stückliste Verflüssiger (Fischer 2015)

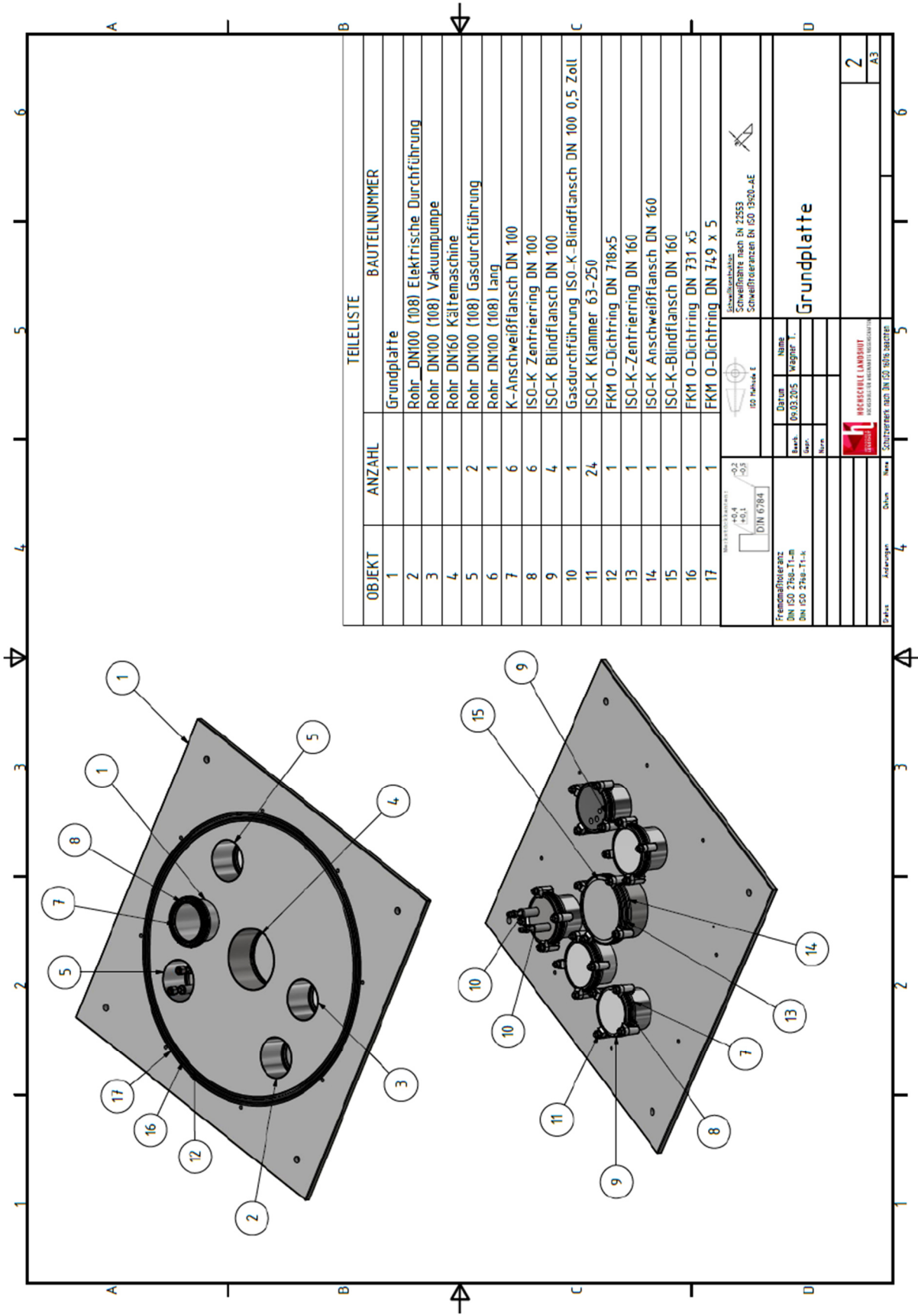
Innenraum Vakkumkammer:
3 fach geschliffen + Elektropoliert

Außenfläche Grundplatt + Unterseite:
Glasperlen- oder Sandgestrahl + Elektropoliert

TEILELISTE			
OBJEKT	BAUTEILNUMMER	ANZAHL	MATERIAL
	21	1	Edelstahl 1.4307
	20	1	Edelstahl 1.4307
	19	12	Edelstahl 1.4307
	18	3	Edelstahl 1.4307
	17	3	Edelstahl 1.4307
	16	3	Edelstahl 1.4307
	15	1	Edelstahl 1.4307
	14	1	Edelstahl 1.4307
	13	2	Aluminium
	12	2	Edelstahl 1.4307
	11	2	Edelstahl 1.4307
	10	1	Edelstahl 1.4307
	9	1	Edelstahl 1.4307
	8	1	Edelstahl 1.4307
	7	1	Edelstahl 1.4307
	6	2	Aluminium
	5	1	Edelstahl 1.4307
	4	1	Edelstahl 1.4307
	3	3	Edelstahl 1.4307
	2	4	Edelstahl 1.4307
	1	1	Edelstahl 1.4307

BREITENBEREICHUNG: 0,2 / +0,1 / -0,2 DIN 6784		Schweißzustand: Schweißnähte nach EN 2553 Schweißverfahren: Schweißverfahren DN 60 13/20-AE	
Fremdmaterialien: DN 60 2168-T-1-m DN 60 2168-T-1-k	Datum: 01.12.2014 Name: Wagner	Vakuumlöcke Übersicht	
Status: <input type="checkbox"/> Freigegeben <input type="checkbox"/> In Arbeit <input type="checkbox"/> In Prüfung <input type="checkbox"/> In Fertigung <input type="checkbox"/> In Montage <input type="checkbox"/> In Lager	Zeichnung nach DIN ISO 9658-2:2012	KA Wärmeübertrager	
Blatt: 1 Anzahl: 1 Datum: 01.12.2014 Name: Wagner		1 A3	

Anhang 3.4: Zusammenbauzeichnung und Stückliste Vakuumlöcke (Wagner 2015)

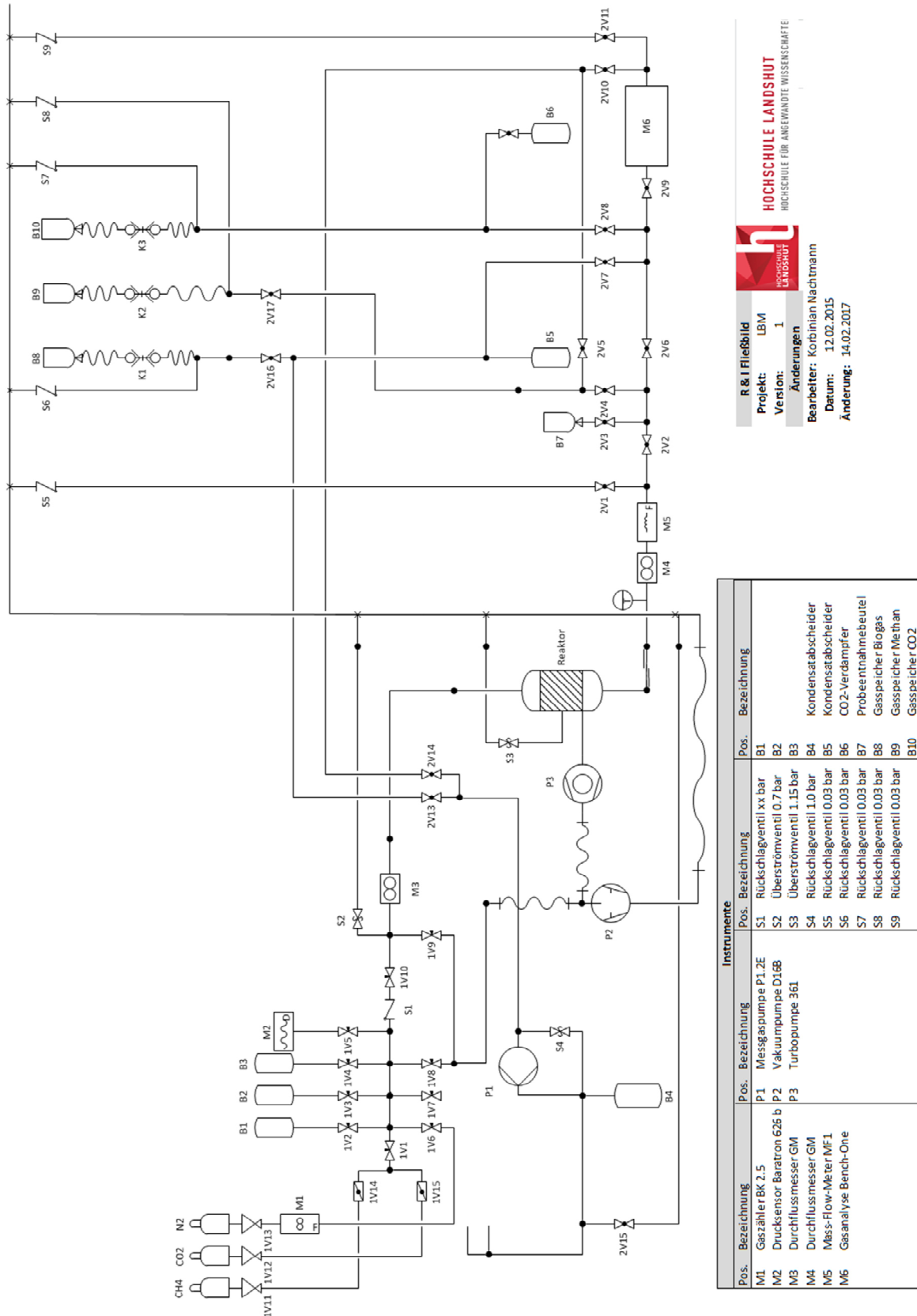


TEILELISTE		BAUTEILNUMMER
OBJEKT	ANZAHL	
1	1	Grundplatte
2	1	Rohr DN100 (108) Elektrische Durchföhrung
3	1	Rohr DN100 (108) Vakuumpumpe
4	1	Rohr DN160 Kältemaschine
5	2	Rohr DN100 (108) Gasdurchföhrung
6	1	Rohr DN100 (108) Lang
7	6	K-Anschweißflansch DN 100
8	6	ISO-K Zentrierung DN 100
9	4	ISO-K Blindflansch DN 100
10	1	Gasdurchföhrung ISO-K-Blindflansch DN 100 0,5 Zoll
11	24	ISO-K Klammer 63-250
12	1	FKM O-Dichtring DN 718x5
13	1	ISO-K-Zentrierung DN 160
14	1	ISO-K Anschweißflansch DN 160
15	1	ISO-K-Blindflansch DN 160
16	1	FKM O-Dichtring DN 731 x5
17	1	FKM O-Dichtring DN 749 x 5

ISO 14744-1 ISO 14744-2 ISO 14744-3 ISO 14744-4 ISO 14744-5 ISO 14744-6 ISO 14744-7 ISO 14744-8 ISO 14744-9 ISO 14744-10 ISO 14744-11 ISO 14744-12 ISO 14744-13 ISO 14744-14 ISO 14744-15 ISO 14744-16 ISO 14744-17 ISO 14744-18 ISO 14744-19 ISO 14744-20 ISO 14744-21 ISO 14744-22 ISO 14744-23 ISO 14744-24 ISO 14744-25 ISO 14744-26 ISO 14744-27 ISO 14744-28 ISO 14744-29 ISO 14744-30 ISO 14744-31 ISO 14744-32 ISO 14744-33 ISO 14744-34 ISO 14744-35 ISO 14744-36 ISO 14744-37 ISO 14744-38 ISO 14744-39 ISO 14744-40 ISO 14744-41 ISO 14744-42 ISO 14744-43 ISO 14744-44 ISO 14744-45 ISO 14744-46 ISO 14744-47 ISO 14744-48 ISO 14744-49 ISO 14744-50 ISO 14744-51 ISO 14744-52 ISO 14744-53 ISO 14744-54 ISO 14744-55 ISO 14744-56 ISO 14744-57 ISO 14744-58 ISO 14744-59 ISO 14744-60 ISO 14744-61 ISO 14744-62 ISO 14744-63 ISO 14744-64 ISO 14744-65 ISO 14744-66 ISO 14744-67 ISO 14744-68 ISO 14744-69 ISO 14744-70 ISO 14744-71 ISO 14744-72 ISO 14744-73 ISO 14744-74 ISO 14744-75 ISO 14744-76 ISO 14744-77 ISO 14744-78 ISO 14744-79 ISO 14744-80 ISO 14744-81 ISO 14744-82 ISO 14744-83 ISO 14744-84 ISO 14744-85 ISO 14744-86 ISO 14744-87 ISO 14744-88 ISO 14744-89 ISO 14744-90 ISO 14744-91 ISO 14744-92 ISO 14744-93 ISO 14744-94 ISO 14744-95 ISO 14744-96 ISO 14744-97 ISO 14744-98 ISO 14744-99 ISO 14744-100		ISO 14744-1 ISO 14744-2 ISO 14744-3 ISO 14744-4 ISO 14744-5 ISO 14744-6 ISO 14744-7 ISO 14744-8 ISO 14744-9 ISO 14744-10 ISO 14744-11 ISO 14744-12 ISO 14744-13 ISO 14744-14 ISO 14744-15 ISO 14744-16 ISO 14744-17 ISO 14744-18 ISO 14744-19 ISO 14744-20 ISO 14744-21 ISO 14744-22 ISO 14744-23 ISO 14744-24 ISO 14744-25 ISO 14744-26 ISO 14744-27 ISO 14744-28 ISO 14744-29 ISO 14744-30 ISO 14744-31 ISO 14744-32 ISO 14744-33 ISO 14744-34 ISO 14744-35 ISO 14744-36 ISO 14744-37 ISO 14744-38 ISO 14744-39 ISO 14744-40 ISO 14744-41 ISO 14744-42 ISO 14744-43 ISO 14744-44 ISO 14744-45 ISO 14744-46 ISO 14744-47 ISO 14744-48 ISO 14744-49 ISO 14744-50 ISO 14744-51 ISO 14744-52 ISO 14744-53 ISO 14744-54 ISO 14744-55 ISO 14744-56 ISO 14744-57 ISO 14744-58 ISO 14744-59 ISO 14744-60 ISO 14744-61 ISO 14744-62 ISO 14744-63 ISO 14744-64 ISO 14744-65 ISO 14744-66 ISO 14744-67 ISO 14744-68 ISO 14744-69 ISO 14744-70 ISO 14744-71 ISO 14744-72 ISO 14744-73 ISO 14744-74 ISO 14744-75 ISO 14744-76 ISO 14744-77 ISO 14744-78 ISO 14744-79 ISO 14744-80 ISO 14744-81 ISO 14744-82 ISO 14744-83 ISO 14744-84 ISO 14744-85 ISO 14744-86 ISO 14744-87 ISO 14744-88 ISO 14744-89 ISO 14744-90 ISO 14744-91 ISO 14744-92 ISO 14744-93 ISO 14744-94 ISO 14744-95 ISO 14744-96 ISO 14744-97 ISO 14744-98 ISO 14744-99 ISO 14744-100
Freigeblieben DIN ISO 2198-1-1 DIN ISO 2198-1-2 DIN ISO 2198-1-3 DIN ISO 2198-1-4 DIN ISO 2198-1-5 DIN ISO 2198-1-6 DIN ISO 2198-1-7 DIN ISO 2198-1-8 DIN ISO 2198-1-9 DIN ISO 2198-1-10 DIN ISO 2198-1-11 DIN ISO 2198-1-12 DIN ISO 2198-1-13 DIN ISO 2198-1-14 DIN ISO 2198-1-15 DIN ISO 2198-1-16 DIN ISO 2198-1-17 DIN ISO 2198-1-18 DIN ISO 2198-1-19 DIN ISO 2198-1-20 DIN ISO 2198-1-21 DIN ISO 2198-1-22 DIN ISO 2198-1-23 DIN ISO 2198-1-24 DIN ISO 2198-1-25 DIN ISO 2198-1-26 DIN ISO 2198-1-27 DIN ISO 2198-1-28 DIN ISO 2198-1-29 DIN ISO 2198-1-30 DIN ISO 2198-1-31 DIN ISO 2198-1-32 DIN ISO 2198-1-33 DIN ISO 2198-1-34 DIN ISO 2198-1-35 DIN ISO 2198-1-36 DIN ISO 2198-1-37 DIN ISO 2198-1-38 DIN ISO 2198-1-39 DIN ISO 2198-1-40 DIN ISO 2198-1-41 DIN ISO 2198-1-42 DIN ISO 2198-1-43 DIN ISO 2198-1-44 DIN ISO 2198-1-45 DIN ISO 2198-1-46 DIN ISO 2198-1-47 DIN ISO 2198-1-48 DIN ISO 2198-1-49 DIN ISO 2198-1-50 DIN ISO 2198-1-51 DIN ISO 2198-1-52 DIN ISO 2198-1-53 DIN ISO 2198-1-54 DIN ISO 2198-1-55 DIN ISO 2198-1-56 DIN ISO 2198-1-57 DIN ISO 2198-1-58 DIN ISO 2198-1-59 DIN ISO 2198-1-60 DIN ISO 2198-1-61 DIN ISO 2198-1-62 DIN ISO 2198-1-63 DIN ISO 2198-1-64 DIN ISO 2198-1-65 DIN ISO 2198-1-66 DIN ISO 2198-1-67 DIN ISO 2198-1-68 DIN ISO 2198-1-69 DIN ISO 2198-1-70 DIN ISO 2198-1-71 DIN ISO 2198-1-72 DIN ISO 2198-1-73 DIN ISO 2198-1-74 DIN ISO 2198-1-75 DIN ISO 2198-1-76 DIN ISO 2198-1-77 DIN ISO 2198-1-78 DIN ISO 2198-1-79 DIN ISO 2198-1-80 DIN ISO 2198-1-81 DIN ISO 2198-1-82 DIN ISO 2198-1-83 DIN ISO 2198-1-84 DIN ISO 2198-1-85 DIN ISO 2198-1-86 DIN ISO 2198-1-87 DIN ISO 2198-1-88 DIN ISO 2198-1-89 DIN ISO 2198-1-90 DIN ISO 2198-1-91 DIN ISO 2198-1-92 DIN ISO 2198-1-93 DIN ISO 2198-1-94 DIN ISO 2198-1-95 DIN ISO 2198-1-96 DIN ISO 2198-1-97 DIN ISO 2198-1-98 DIN ISO 2198-1-99 DIN ISO 2198-1-100		Datum: 09.03.2015 Name: Wagner T. Zeichner: Bearb.: Nachr.: Fertiger: Prüfer: Freigeblieben
Grundplatte		2 A3

Anhang 3.5: Zusammenbauzeichnung und Stückliste Grundplatte (Wagner 2015)

Anhang 4: Mögliche Prozesszustände



Instrumente					
Pos.	Bezeichnung	Pos.	Bezeichnung	Pos.	Bezeichnung
M1	Gaszähler BK 2.5	S1	Rückschlagventil xx bar	B1	
M2	Drucksensor Baratron 626 b	S2	Überströmventil 0,7 bar	B2	
M3	Durchflussmesser GM	S3	Überströmventil 1,15 bar	B3	
M4	Durchflussmesser GM	S4	Rückschlagventil 1,0 bar	B4	Kondensatabscheider
M5	Mass-Flow-Meter MF 1	S5	Rückschlagventil 0,03 bar	B5	Kondensatabscheider
M6	Gasanalyse Bench-One	S6	Rückschlagventil 0,03 bar	B6	CO ₂ -Verdampfer
		S7	Rückschlagventil 0,03 bar	B7	Probentnahmebeutel
		S8	Rückschlagventil 0,03 bar	B8	Gasspeicher Biogas
		S9	Rückschlagventil 0,03 bar	B9	Gasspeicher Methan
				B10	Gasspeicher CO ₂

R & I Fließbild
 Projekt: LBM
 Version: 1
 Änderungen
 Bearbeiter: Korbinian Nachtramm
 Datum: 12.02.2015
 Änderung: 14.02.2017

HOCHSCHULE LANDSHUT
 HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE WISSENSCHAFTEN

Anhang 4.1: Verfahrensfließbild, vereinfacht und optimiert für Änderung der Versuchsdurchführung (Rohrbach 2015)

Ventilsteuerung

Projekt: LBM aus Biogas
Version: 2
Datum: 03.02.2015
Änderung: Erweiterung
Datum der Änderung: 14.02.2016

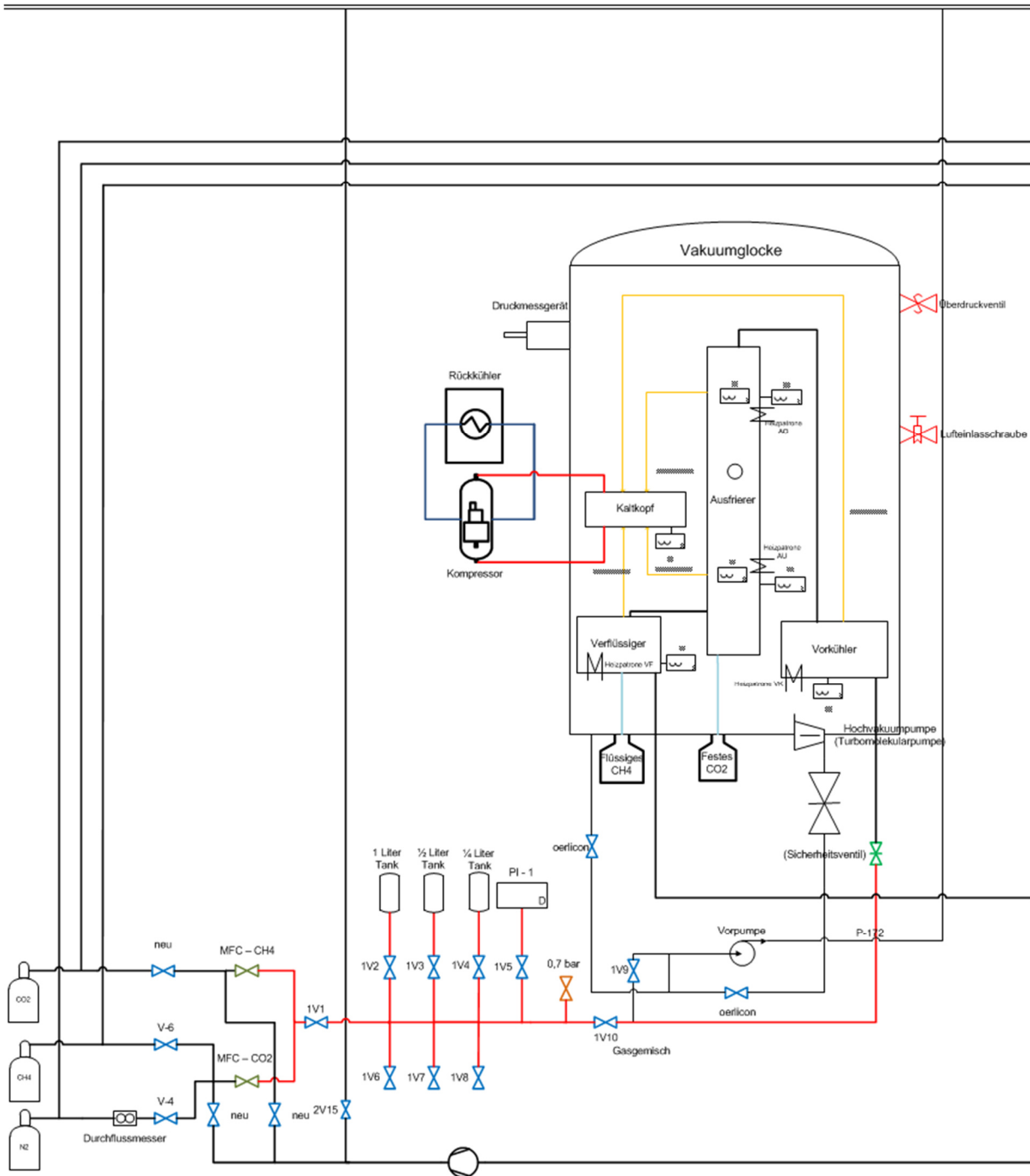
Legende	
+	Ventil geöffnet
-	Ventil geschlossen
O	Ventilstellung nicht relevant

Nr.	Situation	2V1	2V2	2V3	2V4	2V5	2V6	2V7	2V8	2V9	2V10	2V11	2V12	2V13	2V14	2V15	2V16	2V17	2K1	2K2	2K3
1	Anlagenbetrieb keine Analyse Reaktionsgas in den Ausgang	+	-	O	O	O	O	O	-	O	O	O	O	+	-	-	+	O	+	O	O
2	Anlagenbetrieb keine Analyse Reaktionsgas in den Gasspeicher	-	+	-	+	-	-	-	O	O	O	O	O	+	-	-	+	+	+	+	O
	Analyse																				
3	Anlagenbetrieb Analyse Reaktorausgang in den Ausgang	-	+	-	-	O	+	-	-	+	-	+	O	+	-	-	+	O	+	O	O
4	Anlagenbetrieb Analyse Reaktorausgang in den Gasspeicher	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	O	+	-	-	+	+	+	+	O
5	Anlagenbetrieb Analyse Reaktoreingang Reaktorausgang in den Ausgang	+	-	O	O	-	-	+	-	+	+	-	O	-	+	-	+	O	+	O	O
6	Anlagenbetrieb Analyse Reaktoreingang Reaktorausgang in den Gasspeicher	-	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	O	-	+	-	+	+	+	+	-
7	Außer Betrieb Analyse Biogas in den Ausgang	O	O	O	O	-	-	+	-	+	+	-	O	-	+	+	+	O	+	O	O
8	Außer Betrieb Analyse CH4-Speicher In den Ausgang	O	-	-	+	-	+	-	-	+	+	-	O	-	+	+	O	+	O	+	O
9	Außer Betrieb Analyse CO2-Speicher In der Ausgang	O	O	O	O	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	O	O	O	O	+

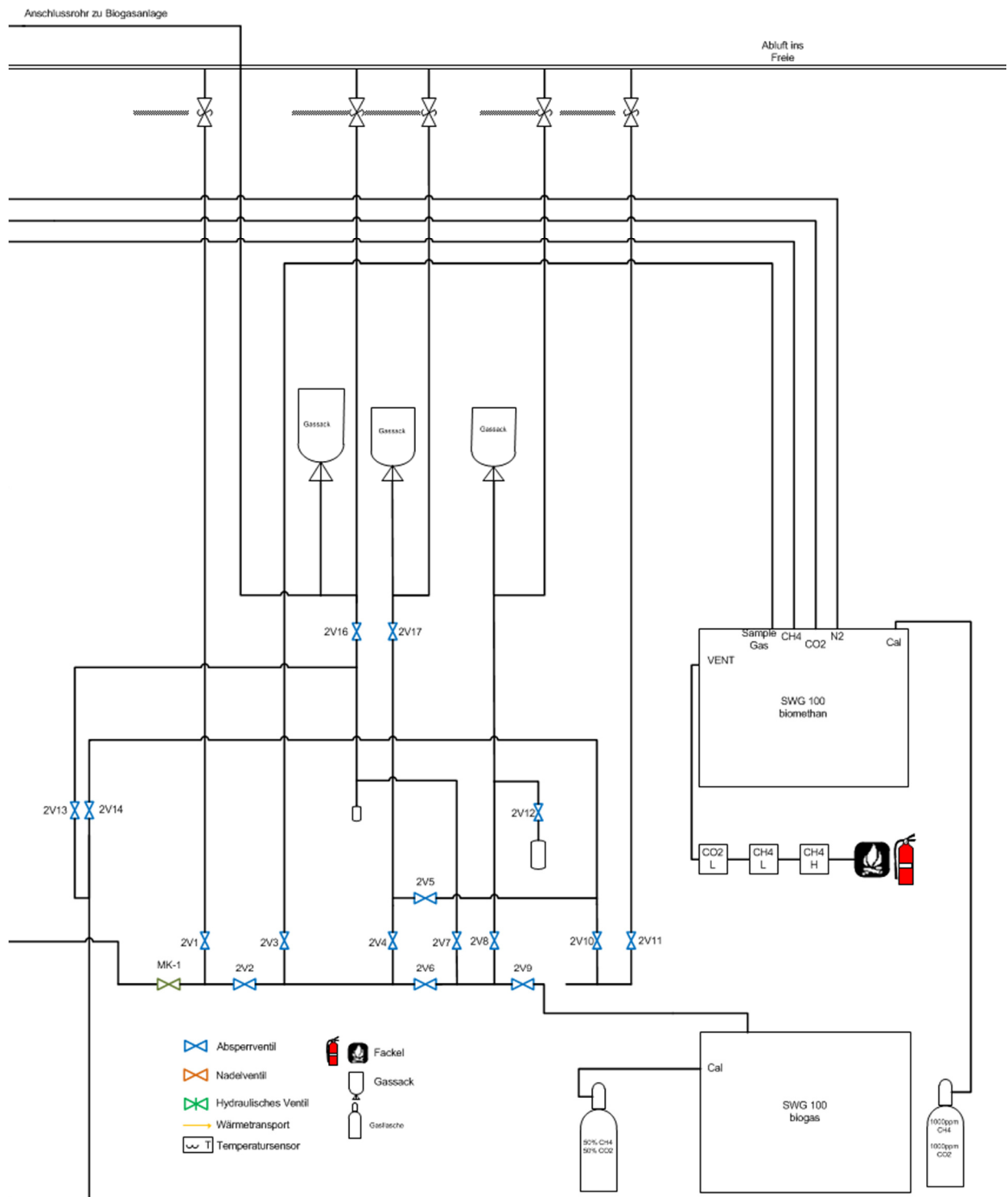
Anhang 4.2: Ventilsteuerung der Laboranlage, Teil 1 von 2 (Rohrbach 2015)

Anhang 5: Überblick vollständige Gasmanagementsystem als Verfahrensfliessbild

Anschlussrohr zu Biogasanlage

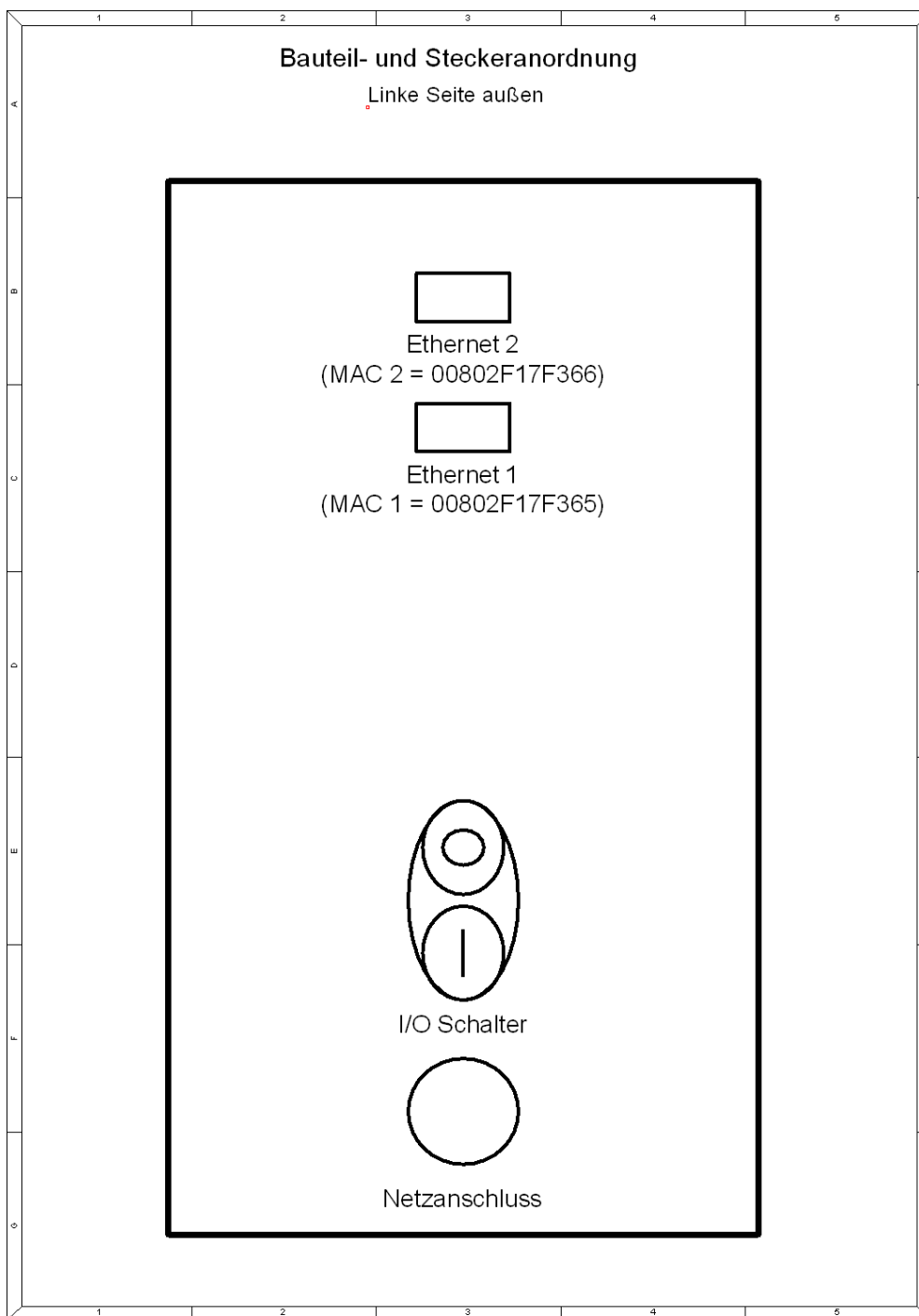


Anhang 5.1: Verfahrensfliessbild, komplett Teil 1 von 2 (Heimberger 2016)

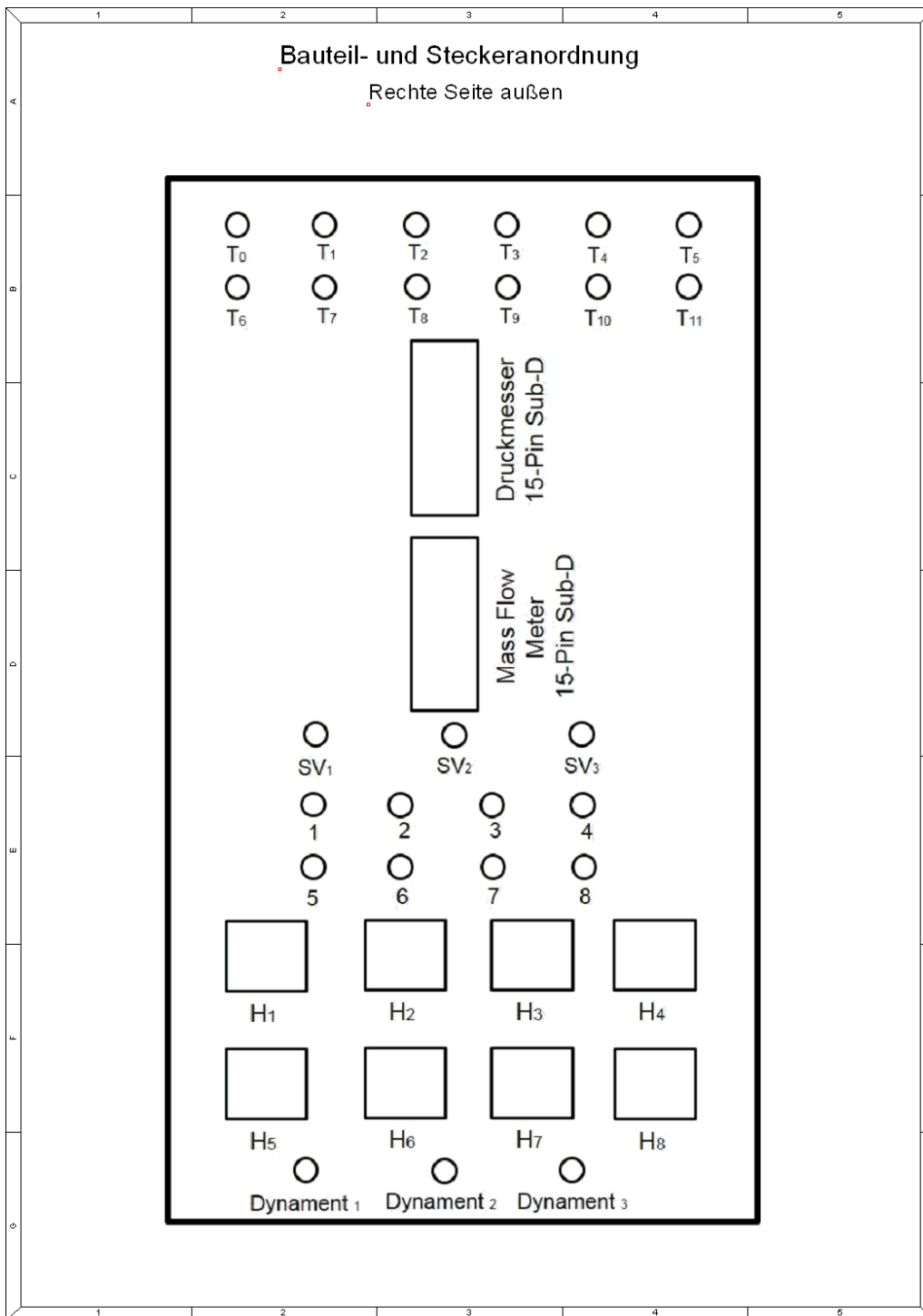


Anhang 5.2: Verfahrensfließbild, komplett Teil 2 von 2 (Heimberger 2016)

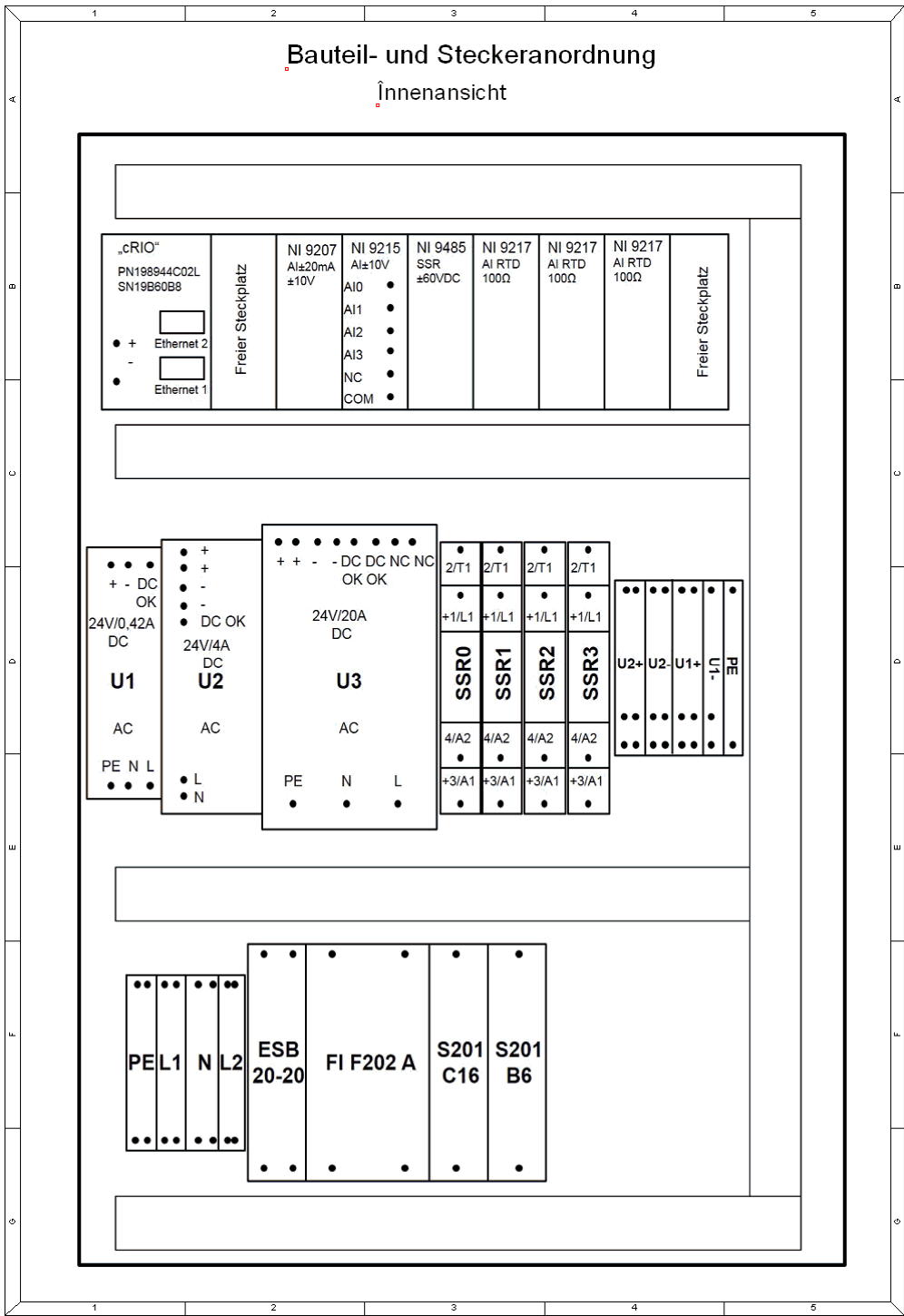
Anhang 6: Stromlaufplan, Bauteil- und Steckeranordnung, Bauteilliste



Anhang 6.1: Aufbau Schaltschrank, Seitenansicht links. Verändert nach (Betz 2014)



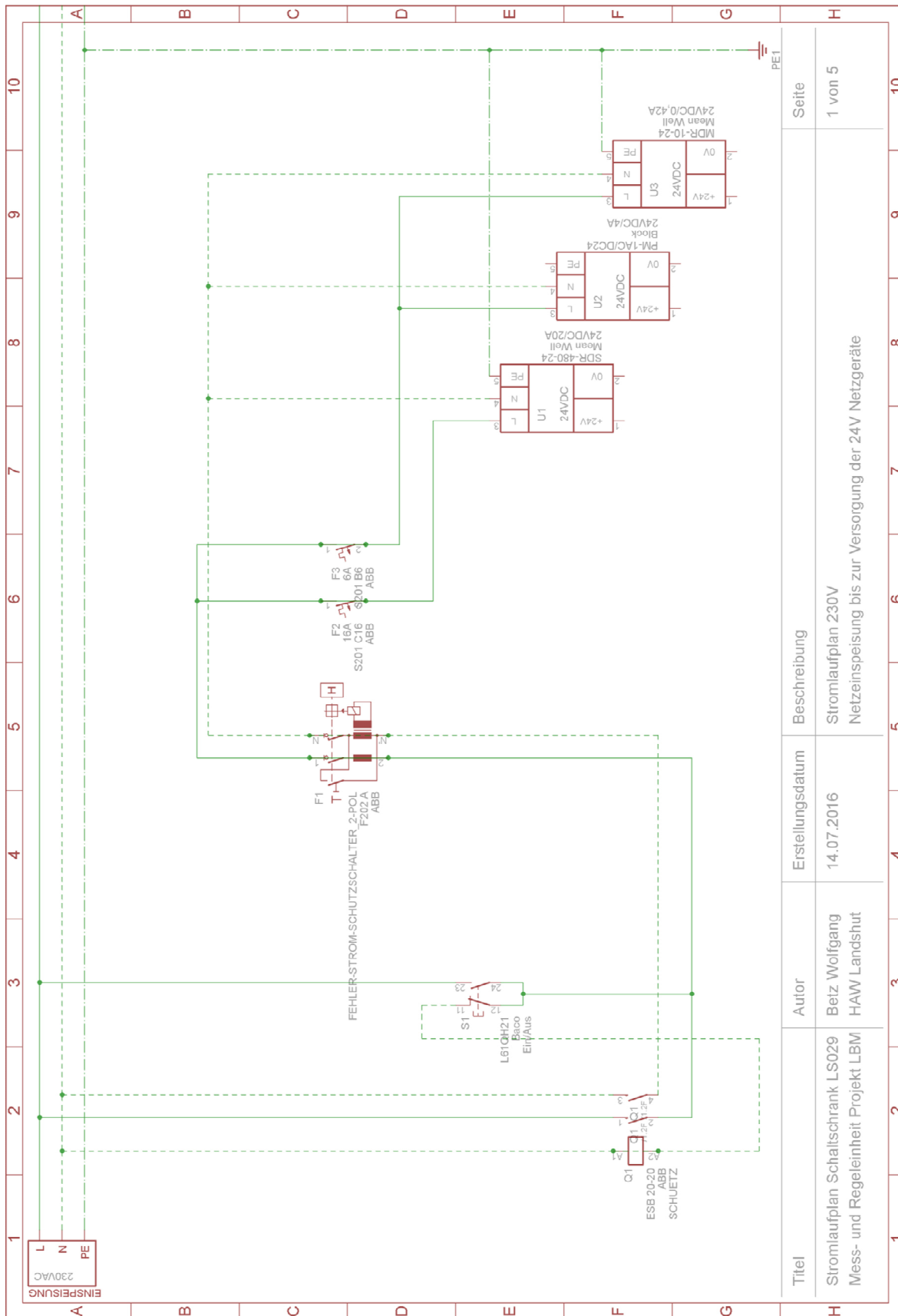
Anhang 6.2: Aufbau Schaltschrank, Seitenansicht rechts. Verändert nach (Betz 2014)



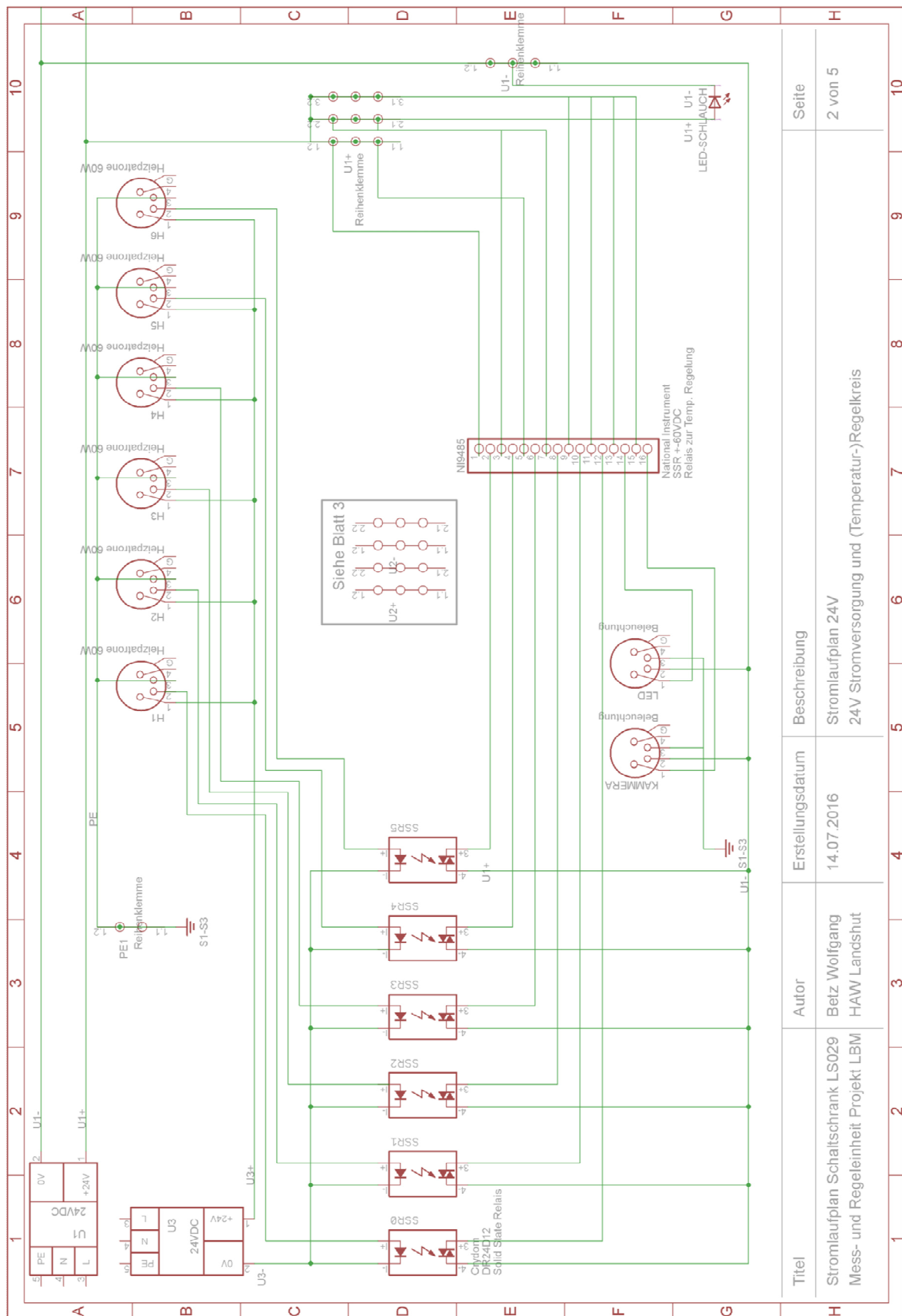
Anhang 6.3: Aufbau Schaltschrank, Vorderansicht. Verändert nach (Betz 2014)

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Wert	Beschreibung
CompactRIO	National Instruments			
Einspeisung			230VAC	Netzanschluss
F1	ABB	F202 A		Fehlerstromschutzschalter 2-polig mit Prüftaste
F2	ABB	S201 C16	16A	Leitungsschutzschalter
F3	ABB	S201 B6	6A	Leitungsschutzschalter
H1			60W	Anschlussbuchse für Heizpatrone
H2			60W	Anschlussbuchse für Heizpatrone
H3			60W	Anschlussbuchse für Heizpatrone
H4			60W	Anschlussbuchse für Heizpatrone
H5			60W	Anschlussbuchse für Heizpatrone
H6			60W	Anschlussbuchse für Heizpatrone
LED-Schlauch		LED		LED-Schlauch
NI9215	National Instruments	4-Channel, 16-Bit, $\pm 10V$ Analog Input Module		AD-Wandler zur Verarbeitung analoger Signale
NI9217(MOD1)	National Instruments	4-Channel, 24-Bit, 100Ohm RTD Analog Input Module	100Ohm	AD-Wandler zur Verarbeitung analoger Signale
NI9217(MOD2)	National Instruments	4-Channel, 24-Bit, 100Ohm RTD Analog Input Module	100Ohm	AD-Wandler zur Verarbeitung analoger Signale
NI9485	National Instruments	8-Channel Solid-State Relay (SSR) Digital Output Module	60VDC	Modul zum intervallmäßigen Öffnen/schließen
PE	Weidmüller			Schutzleiter-Reihenklammer
PE1	Weidmüller			Schutzleiter-Reihenklammer
Q1	ABB	ESB 20-20		Hauptschutz mit 2 Schließern
S1	Baco	L61QH21		Taster Öffner/Schließer
SSR0	Crydom	DR24D12		Solid State Relais mit Verstärkung
SSR1	Crydom	DR24D12		Solid State Relais mit Verstärkung
SSR2	Crydom	DR24D12		Solid State Relais mit Verstärkung
SSR3	Crydom	DR24D12		Solid State Relais mit Verstärkung
SUB-D1				15-Pin SUB-D Stecker
SV1			24VDC	Anschlussbuchse zur Stromversorgung externer Geräte
SV2			24VDC	Anschlussbuchse
SV3			24VDC	Anschlussbuchse
T1				Anschlussbuchse zur Temperaturmessung
T2				Anschlussbuchse zur Temperaturmessung
T3				Anschlussbuchse zur Temperaturmessung
T4				Anschlussbuchse zur Temperaturmessung
T5				Anschlussbuchse zur Temperaturmessung
T6				Anschlussbuchse zur Temperaturmessung
U1	Mean Well	SDR-480-24	24VDC/20A	Netzteil
U1-	Weidmüller	Klemme 3-1		Reihenklammer
U1+	Weidmüller	Klemme 3-2		Reihenklammer
U2	Block	PM-1AC/DC24	24VDC/4A	Netzteil
U2-	Weidmüller	Klemme 3-2		Reihenklammer
U2+	Weidmüller	Klemme 3-2		Reihenklammer
U3	Mean Well	MDR-10-24	24VDC/0,42A	Netzteil

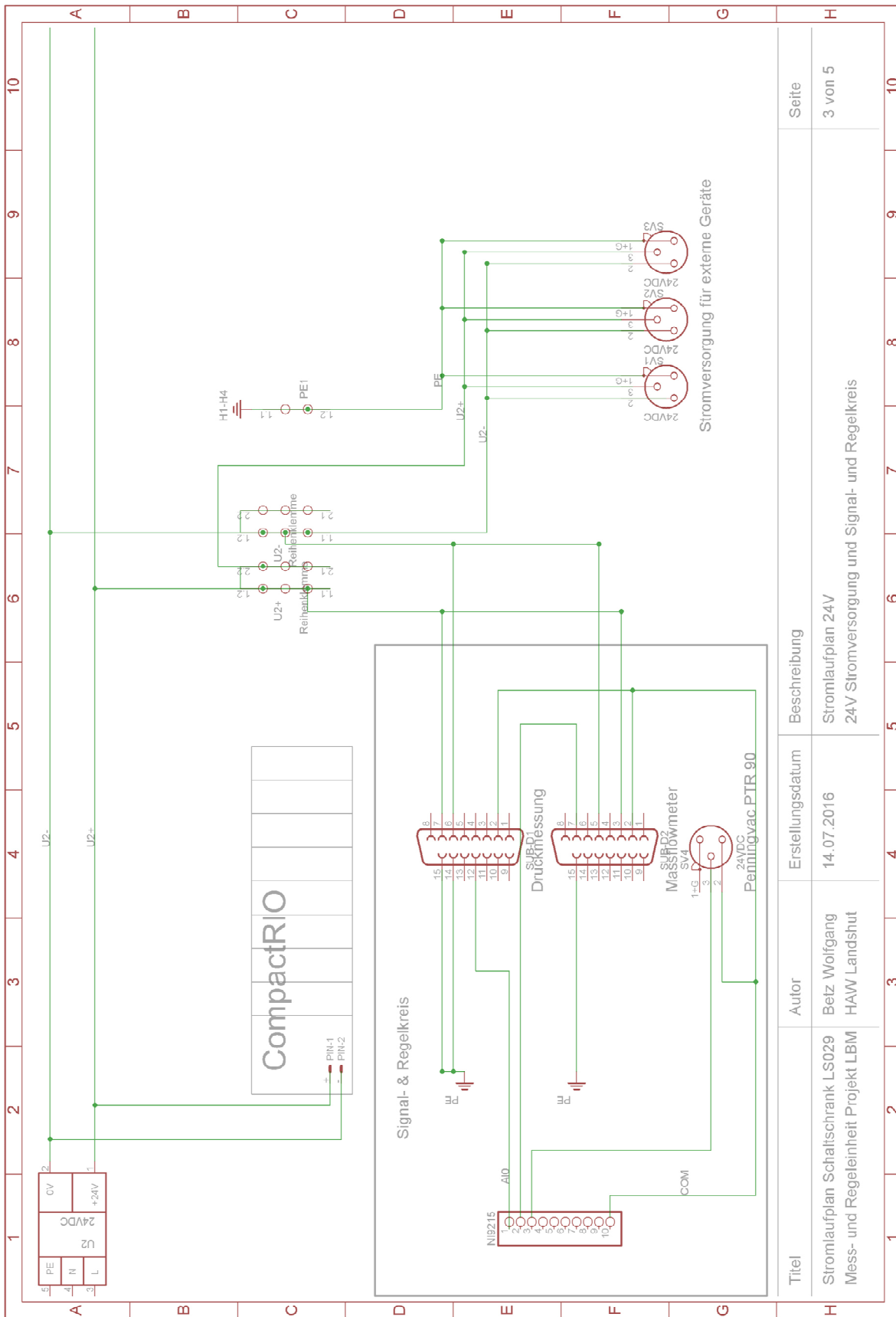
Anhang 6.4: Aufbau Schaltschrank, Stückliste. Verändert nach (Betz 2014)



Anhang 6.5: Stromlaufplan Schaltschrank 1 von 5. Verändert nach (Betz 2014)

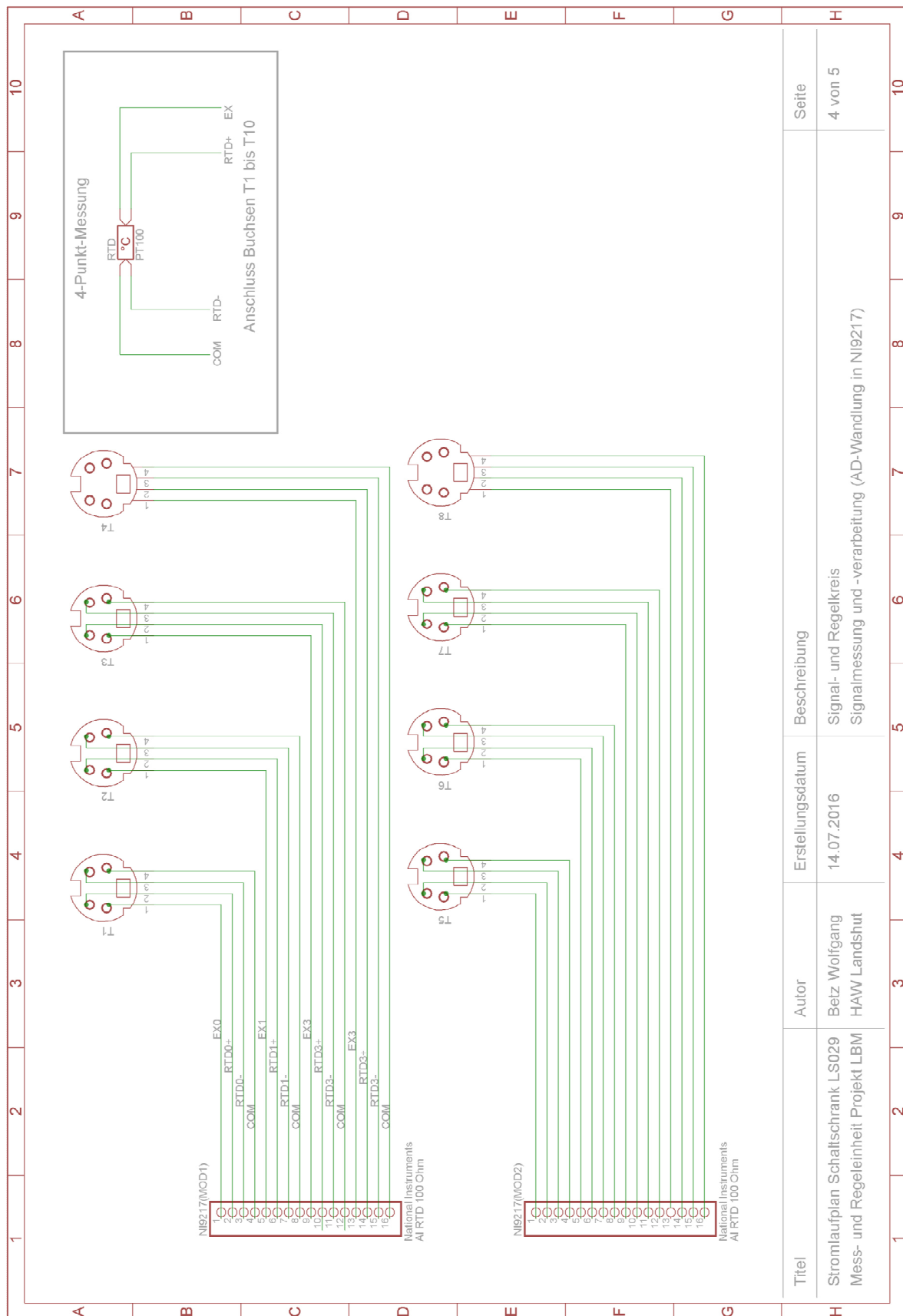


Anhang 6.6: Stromlaufplan Schaltschrank 2 von 5. Verändert nach (Betz 2014)



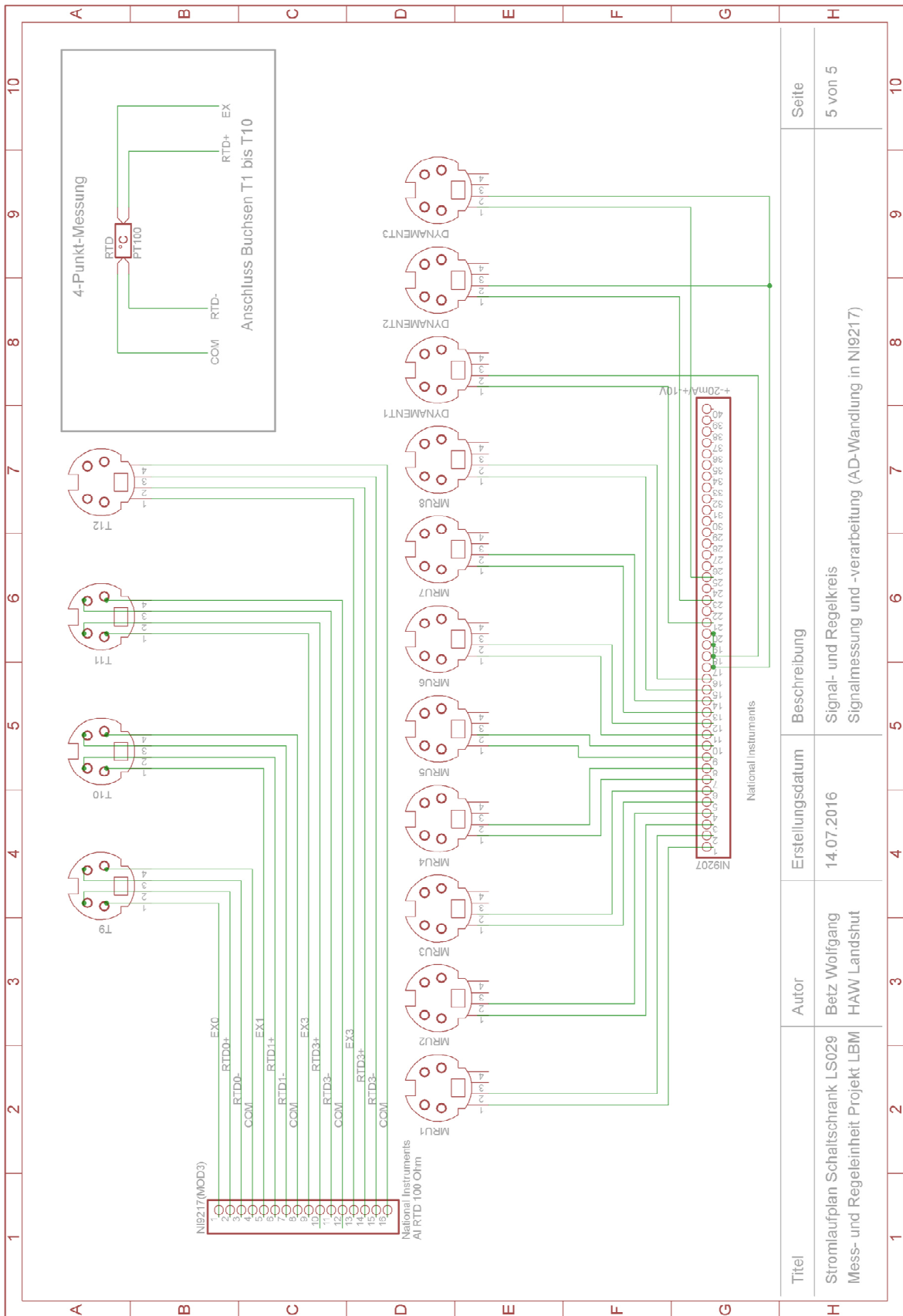
Anhang 6.7: Stromlaufplan Schaltschrank 3 von 5. Verändert nach (Betz 2014)

Titel	Autor	Erstellungsdatum	Beschreibung	Seite
Stromlaufplan Schaltschrank LS029 Mess- und Regelungseinheit Projekt LBM	Betz Wolfgang HAW Landshut	14.07.2016	Stromlaufplan 24V 24V Stromversorgung und Signal- und Regelkreis	3 von 5



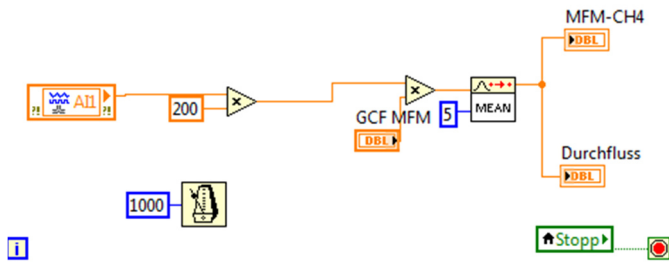
Anhang 6.8: Stromlaufplan Schaltschrank 4 von 5. Verändert nach (Betz 2014)

Titel	Autor	Erstellungsdatum	Beschreibung	Seite
Stromlaufplan Schaltschrank LS029 Mess- und Regeleinheit Projekt LBM	Betz Wolfgang HAW Landshut	14.07.2016	Signal- und Regelkreis Signalmessung und -verarbeitung (AD-Wandlung in NI9217)	4 von 5

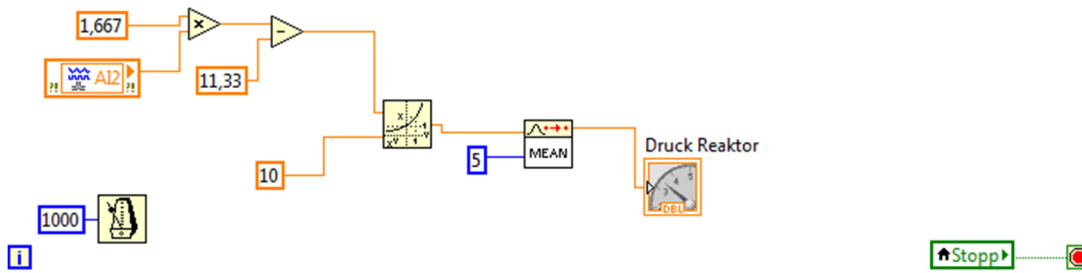


Anhang 6.9: Stromlaufplan Schaltschrank 5 von 5. Verändert nach (Betz 2014)

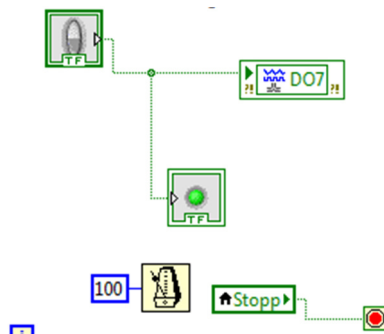
Anhang 7: Labviewsteuerung



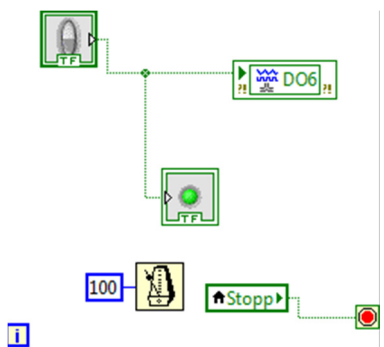
Anhang 7.1: Labviewsteuerung Massflowmeter



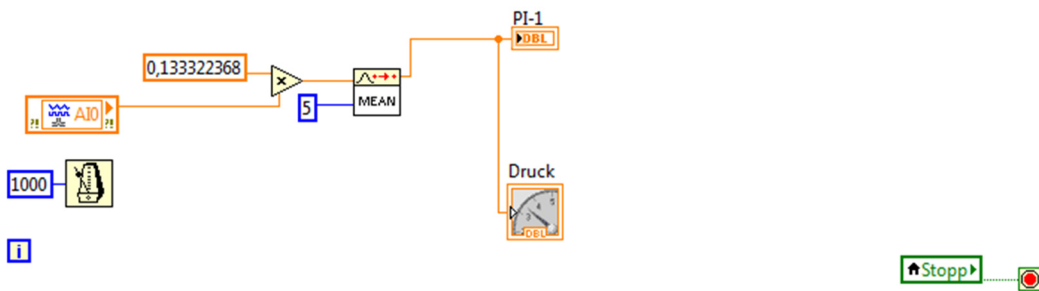
Anhang 7.2: Labviewsteuerung Druck Penningvac PTR 90



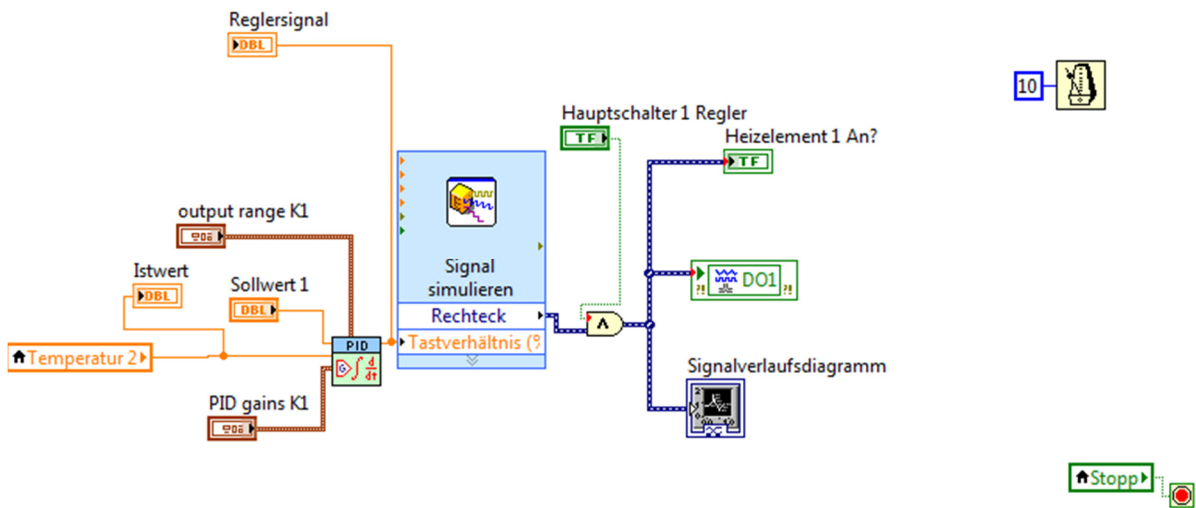
Anhang 7.3: Labviewsteuerung Beleuchtung Kamera



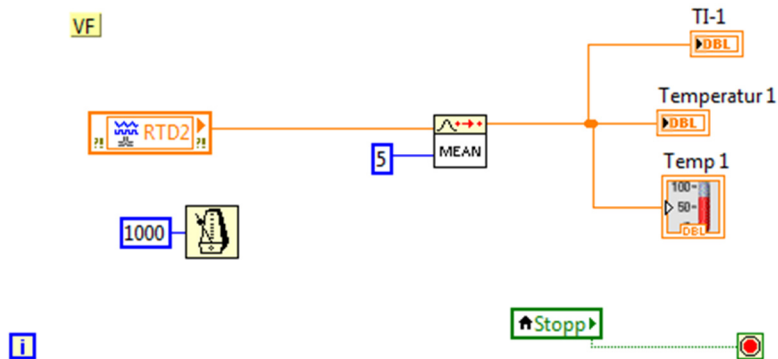
Anhang 7.4: Labviewsteuerung LED-Ausfrierwärmeübertrager



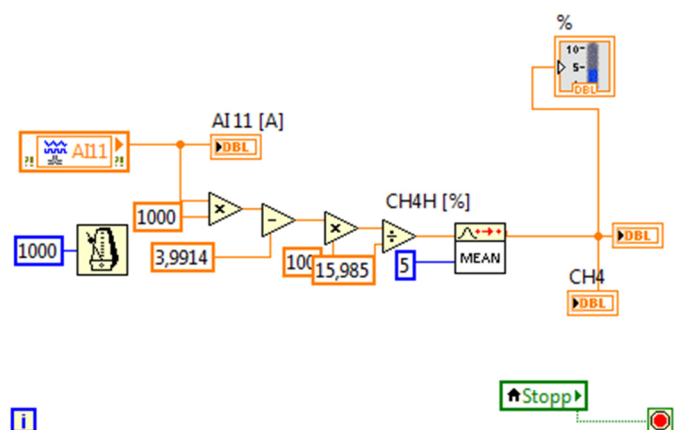
Anhang 7.5: Labviewsteuerung Druck Baratron



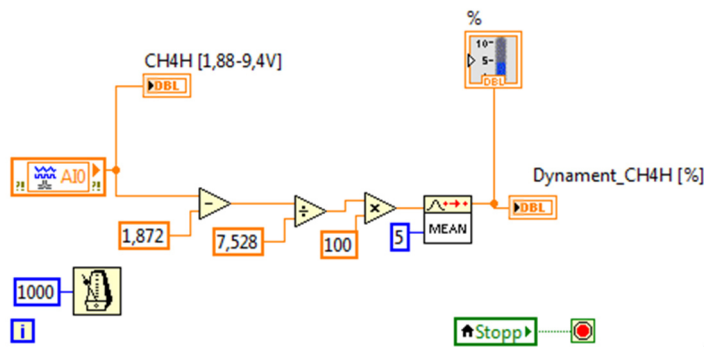
Anhang 7.6: Labviewsteuerung Temperaturregelung Ausfrierer oben



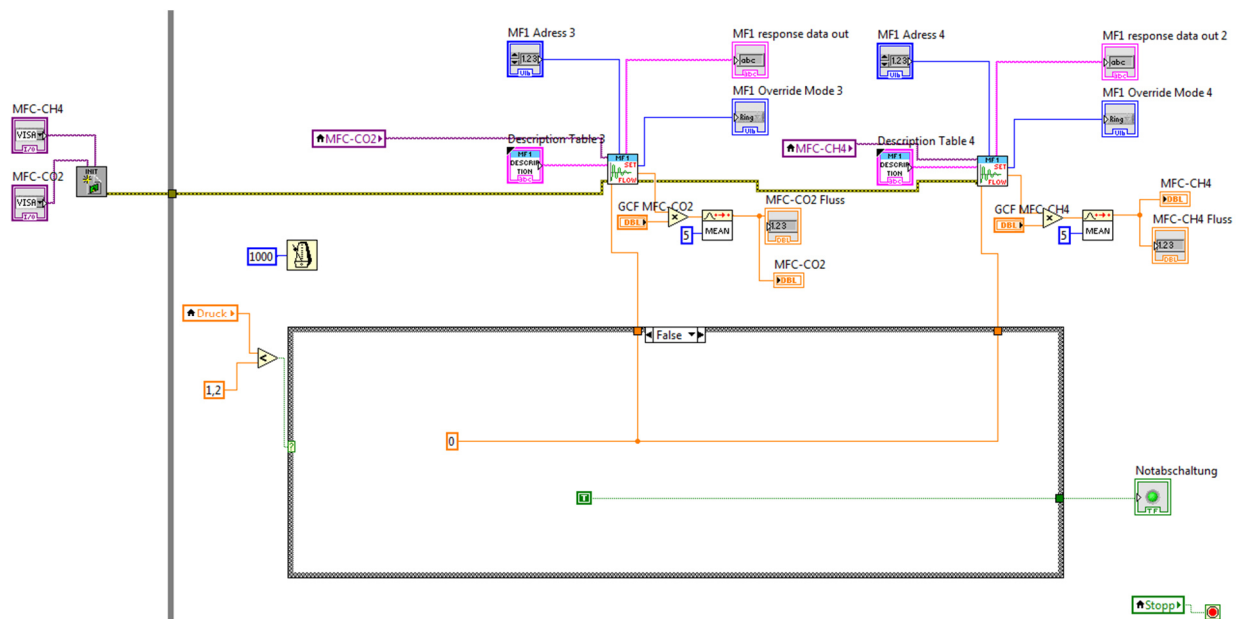
Anhang 7.7: Labviewsteuerung Temperatursensor



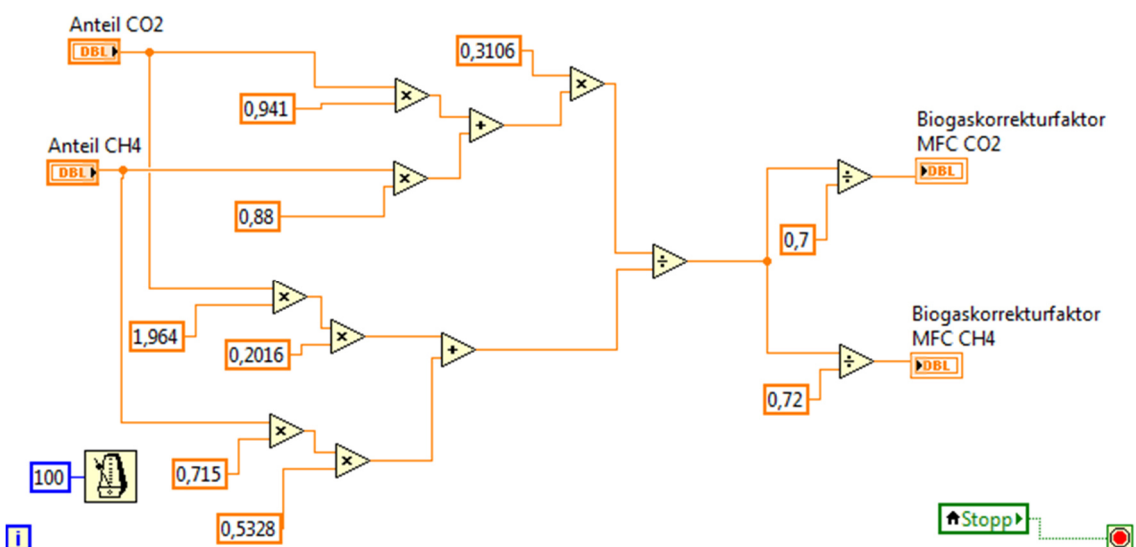
Anhang 7.8: Labviewsteuerung Biogasmessgerät SWG 100, CH4 high



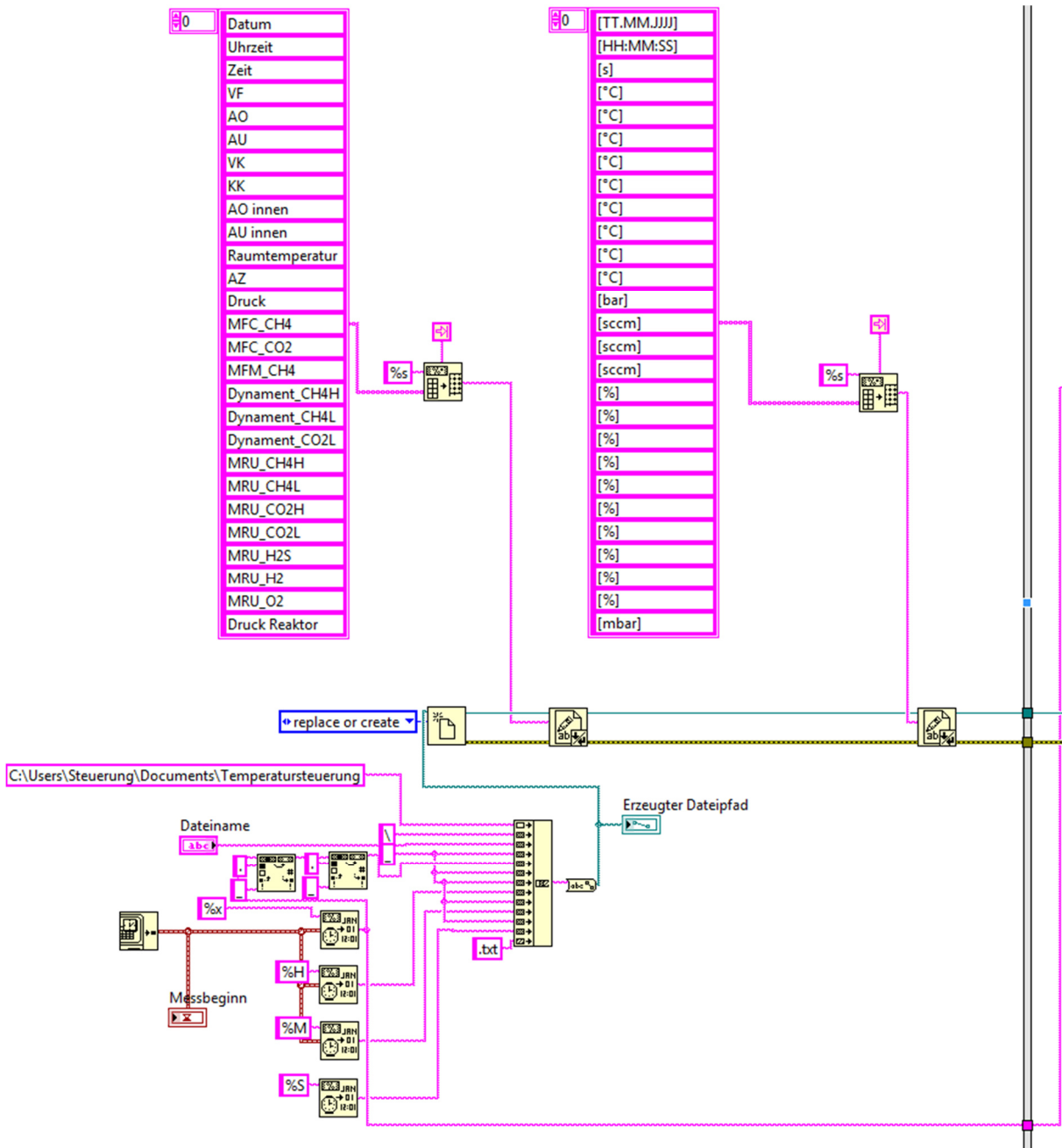
Anhang 7.9: Labviewsteuerung Dynamentsensor CH₄ high



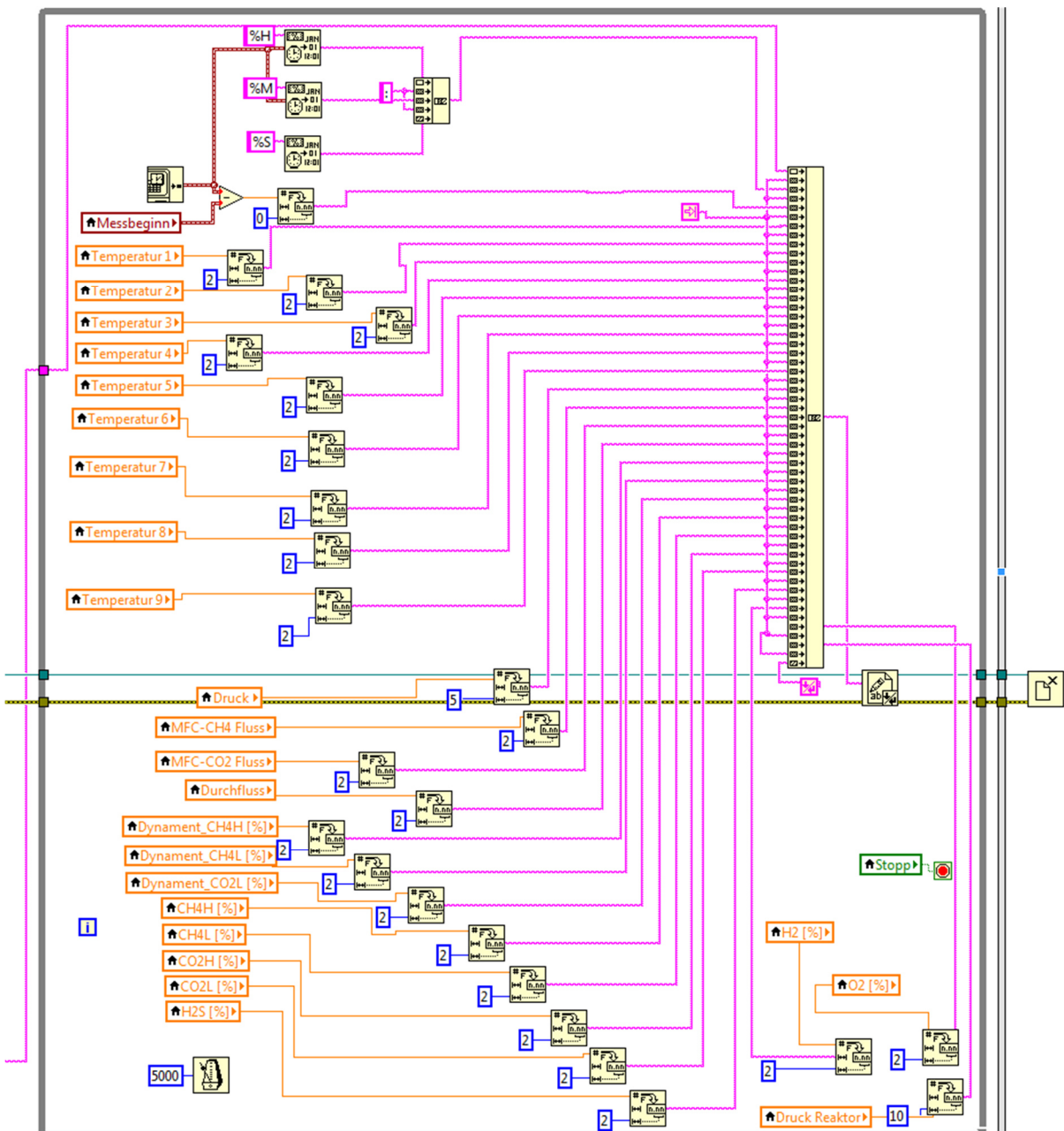
Anhang 7.10: Labviewsteuerung Massenstromventile inklusive Anpassungen durch SWG 100 und GCF



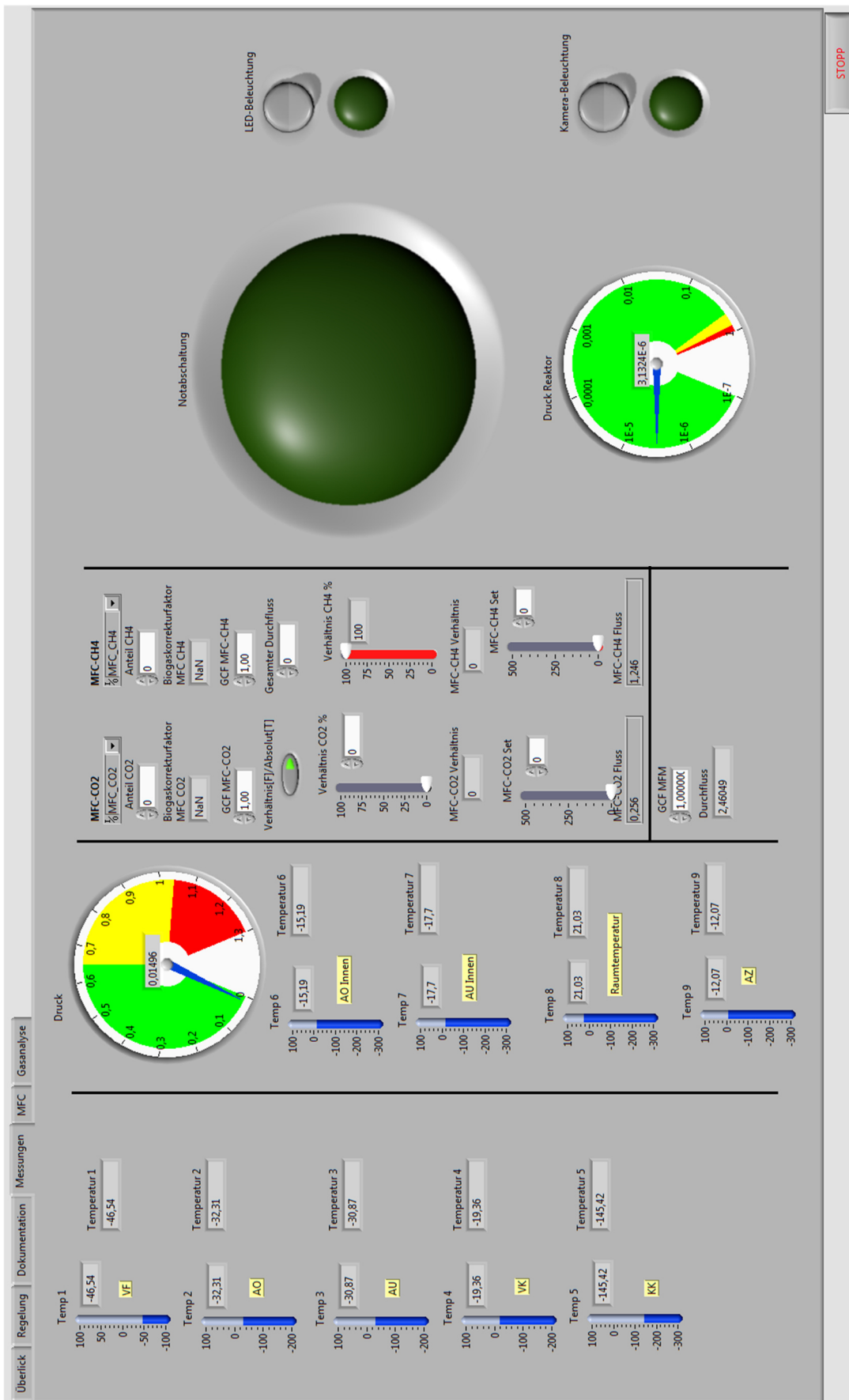
Anhang 7.11: Labviewsteuerung automatische Bestimmung GCF und Anpassung der Massenstromventile



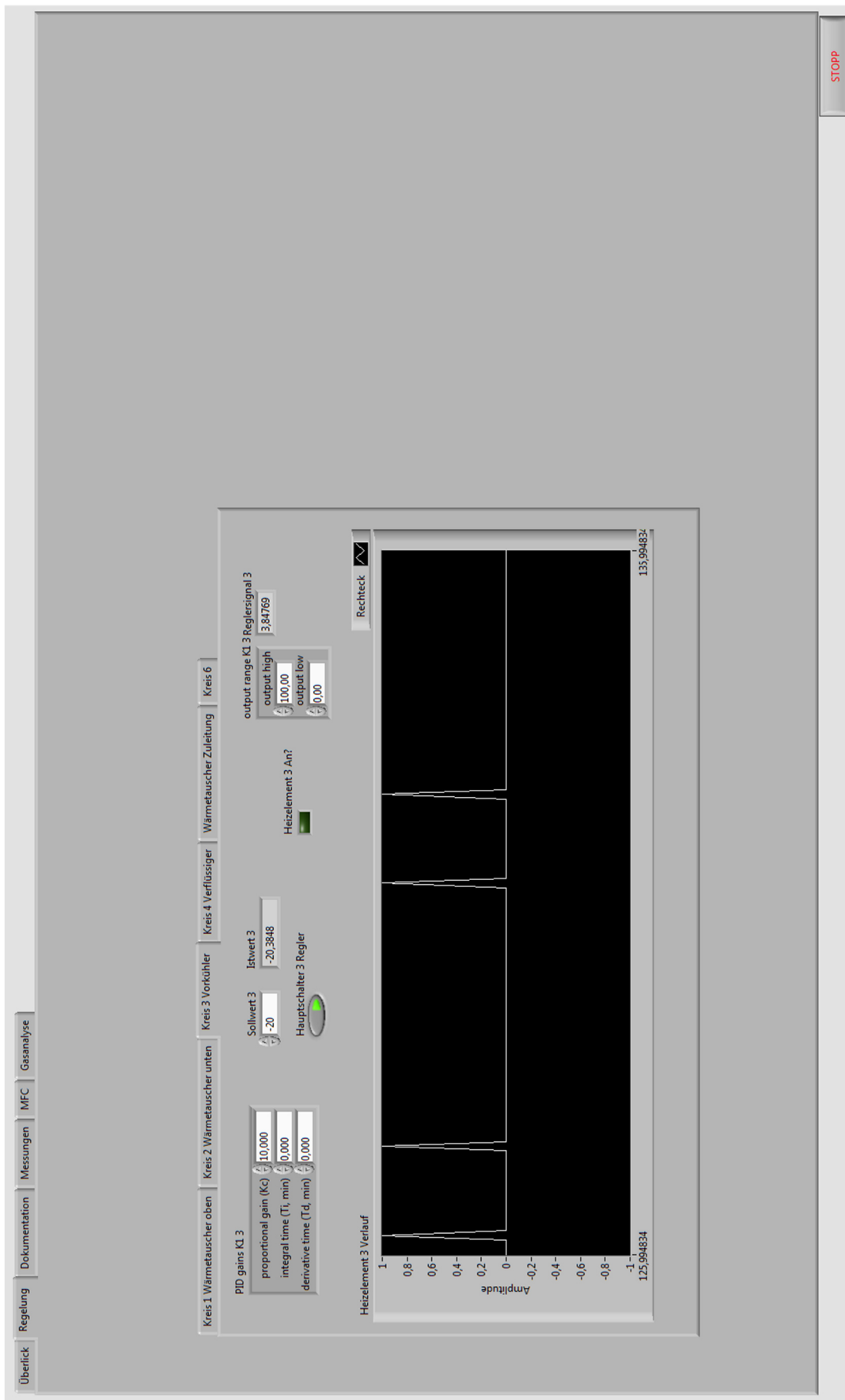
Anhang 7.12: Labviewsteuerung Erfassung und Speicherung Messwerte 1 von 2



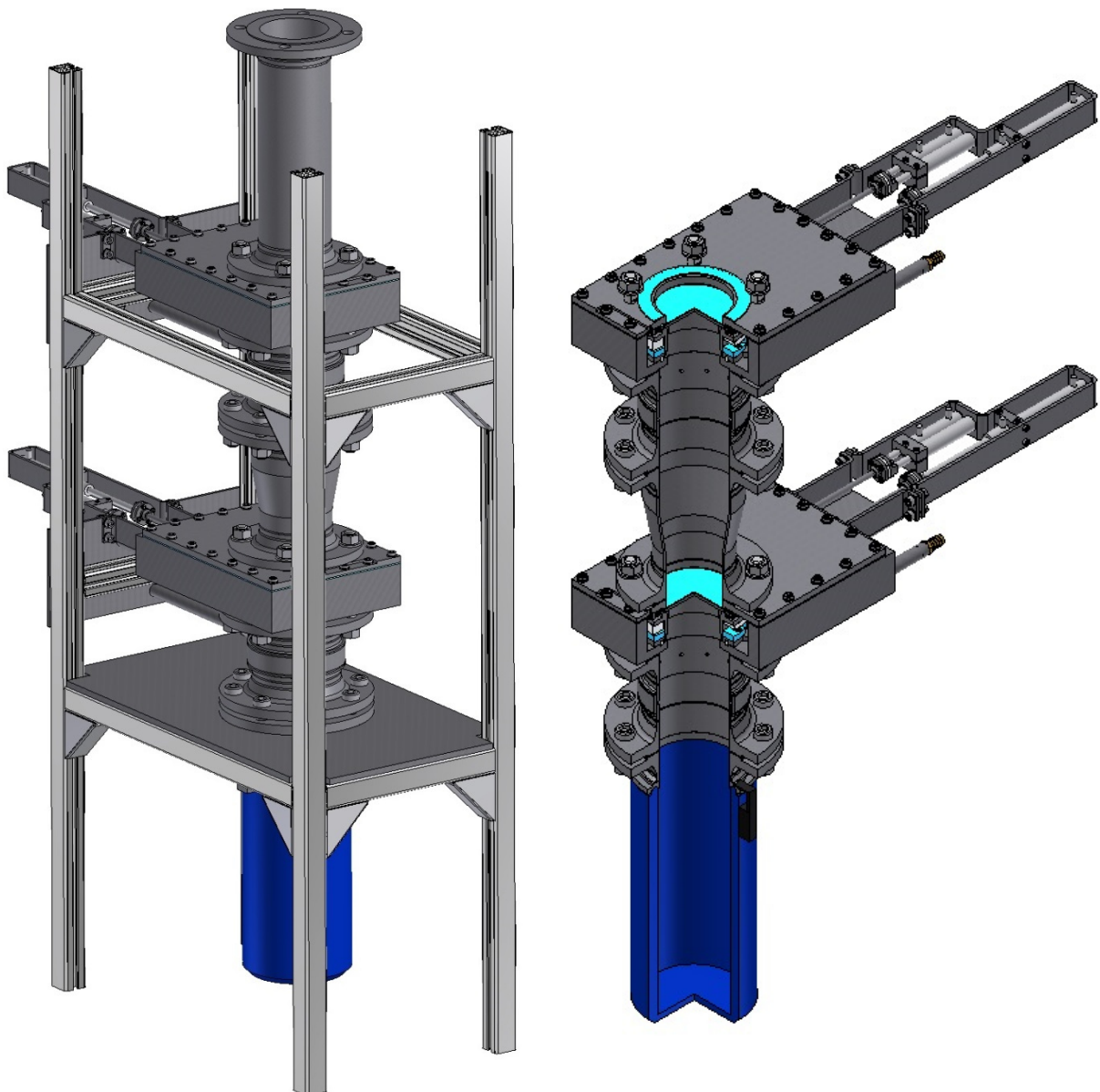
Anhang 7.13: Labviewsteuerung Erfassung und Speicherung Messwerte 2 von 2



Anhang 7.14: Bedienoberfläche Hauptprogramm, Übersicht Sensoren

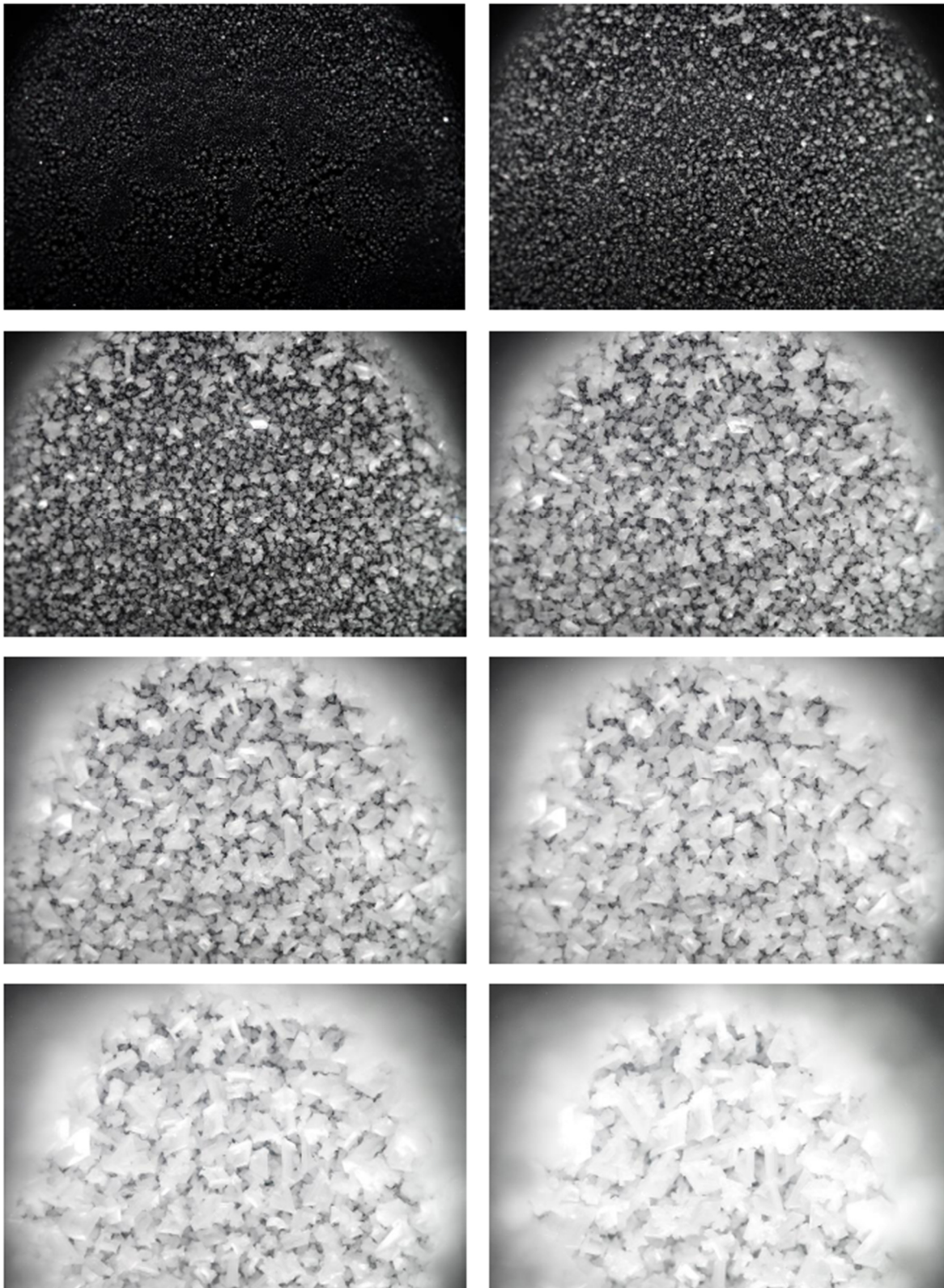


Anhang 7.15: Bedienoberfläche Hauptprogramm, automatische Temperaturregelung

Anhang 8. Ausschleuseeinheit festes Kohlendioxid

Anhang 8.1: Ausschleuseeinheit für festes Kohlendioxid. 3D-Modell und Schnittdarstellung (Ringard 2014)

Anhang 9: Kristallbildungsprozess



Anhang 9.1: Aufnahmen im 30 Minuten Intervall eines Synthesegasversuches mit 50 Vol.-% CH₄ und 50 Vol.-% CO₂ bei einem Gesamtvolumenstrom von 1000 ml/min (Heimberger 2016).

