

Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie

**Thermodynamische Modellierung der Rückgewinnung von
Gärungs-CO₂ und Kostenreduzierung des Prozesses durch
Einsatz des Kältemittels CO₂**

Angelika Großer

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: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Eberhard Geiger
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich

Die Dissertation wurde am 14.03.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 08.08.2006 angenommen.

meinen Eltern

Danksagung

Die Arbeit entstand am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie am Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München.

Bei der Erstellung der Arbeit haben mich eine Vielzahl von Personen, Firmen und Institutionen unterstützt. Dafür bedanke ich mich besonders bei:

- Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff für die Überlassung des Themas, die wissenschaftliche Betreuung und den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung des Themas
- Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. Geiger und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. M. Faulstich für die Übernahme der Koreferate sowie Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Sommer für den Vorsitz der Prüfungskommission
- Herrn Dr.-Ing. J. Stichtenoth, dem ich es zu verdanken habe, den Schritt zur Promotion vollzogen zu haben
- Herrn H. Bender (Krones AG),
Herrn K. Selmer (York Industriekälte GmbH),
Herrn Dr.-Ing. J. Vrabec (Universität Stuttgart) und
Herrn Dr.-Ing. J. Lefèvre (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) für die fachliche Unterstützung
- der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung
- meinen Kollegen und Mitarbeitern für die angenehme Zeit am Lehrstuhl
- meinen Eltern und meinem Freund Axel für die liebevolle und grenzenlose Unterstützung, ohne die, die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen.....	6
1 Einleitung und Zielsetzung.....	8
2 Stoff-, Umwelt- und Kältemitteldaten von CO₂.....	11
2.1 Stoffeigenschaften von CO ₂	11
2.2 CO ₂ und Umwelt.....	13
2.2.1 Vorkommen und Stoffströme von CO ₂	13
2.2.2 Herkunft und Verwendung von CO ₂	15
2.2.3 Physiologische Eigenschaften von CO ₂	17
2.2.4 CO ₂ und Treibhauseffekt	18
2.3 CO ₂ als Kältemittel in Kälteanlagen	19
2.3.1 Eigenschaften und Umweltrelevanz des Kältemittels CO ₂	19
2.3.2 CO ₂ und Kältemaschinenöle	23
2.3.3 CO ₂ und Werkstoffe.....	28
3 Kältetechnik	30
3.1 Energetische Bewertungsgrößen von Kompressionskälteanlagen.....	30
3.1.1 Theoretischer Vergleichsprozess und Idealprozess	30
3.1.2 Realer Kreisprozess	32
3.1.3 Berechnungsgrundlagen der Verdichtung	33
3.1.3.1 Das Hubvolumen	34
3.1.3.2 Der Liefergrad.....	34
3.1.3.3 Der indizierte Wirkungsgrad	36
3.2 Mehrstufige Prozesse	37
3.2.1 Funktionsweise einer Kaskadenkälteanlage.....	37
3.2.2 Energetische Bewertungsgrößen einer Kaskadenkälteanlage	40

4	Technik der Rückgewinnung von Gärungs-CO₂	42
4.1	Aufbau von CO ₂ -Rückgewinnungsanlagen.....	42
4.1.1	Schaumabscheider.....	44
4.1.2	Gaswascher	45
4.1.3	Gasballon	46
4.1.4	CO ₂ -Verdichtung	47
4.1.5	Trockner	47
4.1.6	Aktivkohlereiniger	48
4.1.7	CO ₂ -Verflüssiger.....	49
4.2	CO ₂ -Rückgewinnungssysteme	50
4.2.1	Konventionelle CO ₂ -Rückgewinnung.....	50
4.2.2	Splitsystem	51
4.2.3	CO ₂ -Verflüssigung mit Rektifikation.....	52
5	CO₂-Wirtschaft und Energiewirtschaft in der Brauindustrie	55
5.1	Entstehung und Verbrauch von CO ₂ bei der Vergärung von Bierwürze	55
5.2	Energiebedarf bei der Bierherstellung	59
6	Thermodynamische Modellierung eines CO₂-Rückgewinnungssystems ..	62
6.1	Berechnung der Gasverdichtung	62
6.2	Berechnung der CO ₂ -Verflüssigung	64
6.3	Berechnung der Kältebereitstellung.....	64
6.4	Berechnung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte	65
6.5	Randbedingungen	68
7	Ergebnisse der Modellierung eines CO₂-Rückgewinnungssystems	70
8	Wirtschaftlichkeit einer CO₂-Rückgewinnung	84
9	Zusammenfassung	89
10	Summary	91
11	Literaturverzeichnis	93

Formelzeichen

Lateinische Formelbuchstaben

Zeichen	Bedeutung	Einheit
a	Parameter in Zustandsgleichungen	$(\text{kJ m}^3)/\text{kmol}^2$
b	Parameter in Zustandsgleichungen	m^3/kmol
c_p	isobare spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ}/(\text{kg K})$
k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter	–
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
M	molare Molmasse	kg/kmol
p	Druck	bar, Pa
$p_{m,\text{th}}$	mittlerer Druck eines theoretischen Verdichters	Pa
$p_{m,\text{ind}}$	mittlerer indizierter Druck eines realen Verdichters	Pa
P	Leistungsaufnahme	W
\dot{Q}_0	Verdampferleistung	W
r	Reinstoffgröße für Zustandsgleichung, $r = f(\omega)$; spezifische Verdampfungsenthalpie	– kJ/kg
R	Gaskonstante	$\text{kJ}/(\text{kg K})$
R_m	molare Gaskonstante	$\text{kJ}/(\text{kmol K})$
t	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T	Temperatur	K
v	spezifisches Volumen	m^3/kg
V	Volumen	m^3
V_H	Hubvolumen	m^3
V_m	molares Volumen	m^3/mol
V_S	schädliches Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
x_i	Molanteil der Komponente i in der flüssigen Phase	–
X	Wasserdampfbeladung	kg/kg
y_i	Molanteil der Komponente i in der gasförmigen Phase	–
z_i	Molanteil der Komponente i (allgemein)	–

Griechische Formelbuchstaben

Zeichen	Bedeutung	Einheit
$\varepsilon_{C,KM}$	Carnot-Leistungszahl der Kältemaschine	–
ε_{KM}	Leistungszahl der Kältemaschine	–
η	Wirkungsgrad oder dynamische Viskosität	– / kg/(m s)
κ	Isentropenexponent	–
φ_{Schad}	Schadraumverhältnis	–
ω	azentrischer Faktor	–

Indizes

Zeichen	Bedeutung
C	Verflüssigung
D	Dampf
HT	Hochtemperaturkreislauf
Gas	Gas
k	kritisch
KM	Kältemaschine, Kältemittel
O	Verdampfung
th	theoretisch
ind	indiziert
i, j	Bezeichnung der Komponente im System
M	Mischung
mech	mechanisch
mot	Motor
NT	Niedertemperaturkreislauf
s	Sättigung
Saug	Saug
Vent	Ventilator

1 Einleitung und Zielsetzung

Kohlendioxid (CO₂) ist nicht nur ein schädliches Klimagas, sondern auch ein wertvoller und vielseitiger Hilfs- und Zusatzstoff bei vielen Prozessschritten in der Industrie. Der Bedarf des produzierenden Gewerbes an CO₂ in Deutschland liegt bei etwa 400 000 Tonnen pro Jahr [1], wovon etwa 95 % als gasförmiges und flüssiges CO₂ gehandelt werden. Dabei gehört die Brau- und Getränkeindustrie zu den großen Abnehmern von flüssigem CO₂ aus dem Gashandel. In Deutschland wird etwa die Hälfte des vom Handel vertriebenen und industriell genutzten CO₂ von der Brau- und Getränkeindustrie verbraucht.

In den Brauereien wird CO₂ aber nicht nur verbraucht, sondern es entsteht auch bei der Herstellung des Bieres. So werden bei der alkoholischen Gärung pro Kilogramm Alkohol 0,96 kg CO₂ gebildet. Durch das Vergären von Würze mit einem Massenanteil von 12,5 % Extrakt zu Bier entstehen etwa 4,2 kg CO₂ pro Hektoliter Würze. Insgesamt entstehen in der deutschen Brauindustrie etwa 400 000 t/a CO₂ bei der Gärung.

Mit dem in Gärprozessen anfallenden CO₂ lässt sich auch der zunehmende Bedarf der Brauereien an diesem Gas decken. Die Zunahme des Bedarfs an CO₂ liegt in der technologischen Notwendigkeit begründet, von der Reifung bis zu der Abfüllung des Bieres möglichst sauerstofffrei zu arbeiten, um die heute geforderte Mindesthaltbarkeit der Biere von mindestens 6 Monaten ohne wesentliche Geschmacksveränderungen erreichen zu können. Hierzu wird CO₂ als Schutzgas eingesetzt, um den Kontakt von Bier mit Luft zu reduzieren und somit die Sauerstoffaufnahme und die daraus resultierende Alterung des Bieres zu minimieren. Als Zusatzstoff wird CO₂ bei der Abfüllung des Bieres zur Erhöhung des CO₂-Gehaltes verwendet.

In der Brauindustrie ist es Stand der Technik für die Deckung des CO₂-Bedarfes, das CO₂ aus der alkoholischen Gärung rückzugewinnen und wieder in den Produktionsprozess zurückzuführen. Diese nachhaltige Kreislaufwirtschaft ist technologisch und wirtschaftlich sinnvoll. Übersteigt der CO₂-Bedarf einer Brauerei

die Menge an rückgewonnenem CO₂, so muss die Differenz kostenaufwendig durch Zukauf von CO₂ aus dem Gashandel gedeckt werden.

In der Brauerei fällt das Gärungs-CO₂ nicht zeitgleich mit dem Verbrauch an CO₂ an. Für eine platzsparende Zwischenspeicherung ist es deshalb notwendig, das Volumen des gasförmigen CO₂ durch Verflüssigung zu reduzieren. Bei der sogenannten konventionellen Reinigung und Verflüssigung, die derzeit in Brauereien überwiegend zum Einsatz kommt, wird das Gärungs-CO₂ zweistufig auf 14 bis 16 bar verdichtet und bei -30 °C bis -28 °C verflüssigt. Gleichzeitig muss das Gärungs-CO₂ von Wasserdampf, Geruchs- und Geschmacksstoffen sowie von Sauerstoff befreit werden. Sauerstoff (O₂) und Stickstoff (N₂) werden aus dem Kopfraum des Gärtanks mit dem Gärungsgas mitgeschleppt, wobei deren Konzentration mit fortlaufender Gärdauer abnimmt. Bei den gegebenen Prozess-temperaturen kondensieren O₂ und N₂ nicht, sondern bleiben weiterhin gasförmig und werden bei der CO₂-Verflüssigung weitgehend vom CO₂ abgetrennt.

Bisher wurden für die Verflüssigung des Gärungs-CO₂ als Kältemittel Ammoniak oder seltener Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) und deren Gemische eingesetzt. FKW enthalten kein Chlor oder Brom und sind somit gemäß der FCKW-Halon-Verbotsverordnung hinsichtlich ihres Ozonabbau-potentials (ODP) als langfristige Alternativen zugelassen. Nachteilig ist aber deren hohes direktes Treibhauspotential (GWP_{dir}). Aus ökologischer Sicht ist der Einsatz natürlicher Arbeitsstoffe in Kaltdampfkompessionsprozessen aufgrund des nicht vorhandenen Ozonabbau-potentials (ODP) und des geringen Beitrages zum Treibhauseffekt (GWP_{dir}) die Alternative. Aus der Reihe der umweltfreundlichen Arbeitsstoffe sind für den Bereich der Tieftemperaturkälte – wie dies bei der CO₂-Verflüssigung in Brauereien der Fall ist – lediglich Kohlenwasserstoffe, Ammoniak (R 717) und CO₂ (R 744) als Kältemittel geeignet. Kohlenwasserstoffe und R 717 sind jedoch brennbar und R 717 schädigt bereits in geringen Konzentrationen die Gesundheit. Der Dampfdruck von R 744 ist im Bereich der Tieftemperaturkälte im Vergleich zu den anderen Kältemitteln hoch, ist aber durch geeignete Anlagentechnik problemlos beherrschbar [2, 3].

Aus energetischer Sicht bietet sich R 744 für industrielle Kälteanwendungen mit Verdampfungstemperaturen zwischen -54 °C und -40 °C im Niedertemperatur-

kreislauf einer Kaskadenanlage mit R 717 an. In diesem Temperaturbereich ist R 744 dem Kältemittel R 717 energetisch überlegen [4, 5].

Reinigung und Verflüssigung von CO₂ sind mit einem Energiebedarf von 120 kWh bis 200 kWh pro Tonne CO₂ energieintensive Prozesse. Die Grundüberlegung für die vorliegende Arbeit ist, durch den Einsatz von R 744 eine umweltfreundliche Alternative der Kältebereitstellung zu R 717 zu bieten bei gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute und Qualitätsverbesserung des rückgewonnenen Gärungs-CO₂.

Ziel dieser Arbeit ist die theoretische Betrachtung des technischen Gesamtprozesses der CO₂-Rückgewinnung in Brauereien mit einer R 744-R 717-Kaskadenkälteanlage. Für die Verknüpfung der technischen Teilbereiche Gasreinigung, CO₂-Verflüssigung und Kälteprozess wird ein Modell entwickelt, das die Möglichkeiten und Grenzen der CO₂-Rückgewinnung beschreibt.

2 Stoff-, Umwelt- und Kältemitteldaten von CO₂

2.1 Stoffeigenschaften von CO₂

Seit langem gilt CO₂ als Referenzfluid in der wissenschaftlichen Stoffdatenforschung. In experimentellen Arbeiten dient CO₂ als Kalibrierfluid oder zum Testen neuer experimenteller Verfahren. In theoretischen Arbeiten wird es als Referenzstoff für Substanzen mit stark quadrupolaren Molekülen benutzt. Da der kritische Zustand ($t_k \approx 31 \text{ °C}$, $p_k \approx 74 \text{ bar}$) von CO₂ experimentell leicht zu erreichen ist, entwickelte es sich außerdem zu einem Referenzfluid bei der Erforschung kritischer Phänomene [6].

Der vermehrte technische Einsatz von CO₂ in den letzten 20 Jahren ließ das Interesse an den Zustandsgrößen von CO₂ deutlich steigen. So dient es heute als Lösungsmittel bei der überkritischen Extraktion oder als Hilfsmittel bei der Erdölförderung. Auch für die zunehmende Verwendung von CO₂ als Kältemittel ist die Stoffdatenberechnung zur Auslegung von Kälteanlagen wichtig. So kommt es in CO₂-Kälteanlagen bereits im Verdampfer und auf der Saugseite des Verdichters zu so hohen Drücken, dass technische Berechnungen auf der Basis von Gesetzmäßigkeiten des "idealen" Gases zu deutlichen Fehlern führen. Wichtig ist die Berechnung der Stoffdaten von CO₂ auch bei der Wärmeabgabe im überkritischen Bereich, wie dies bei transkritischen Kaltdampfkompansionsprozessen der Fall ist. Neben den Gleichgewichts-Zustandsgrößen ist auch die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von großer Bedeutung. Denn bei Annäherung an den kritischen Punkt von CO₂ steigt die Wärmeleitfähigkeit so steil an (Abbildung 2.1), dass deren Änderung im Gegensatz zu anderen Kältemitteln bei CO₂ nicht vernachlässigt werden darf. Die deutlich erhöhte Wärmeleitfähigkeit im kritischen Bereich des CO₂ führt z. B. dazu, dass Wärmeübertrager, bei denen das Fluid den kritischen Bereich durchläuft, kleiner gebaut werden können als solche, bei denen der kritische Bereich nicht durchlaufen wird [6]. In Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 sind die Stoffdaten von CO₂ zusammengefasst.

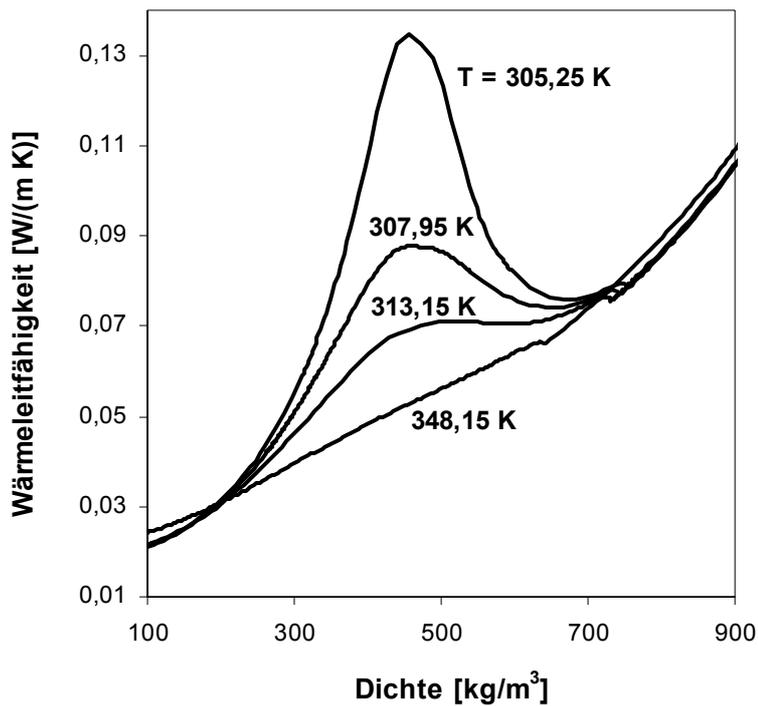


Abbildung 2.1: Wärmeleitfähigkeit des CO₂ nahe des kritischen Punktes in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur [nach 7]

Tabelle 2.1: Stoffeigenschaften von CO₂ im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand [8, 9]

CO₂ flüssig und gasförmig	
Molare Masse	44,010 kg/kmol
Spezielle Gaskonstante	0,18892 kJ/(kg K)
Molares Normvolumen	22,263 m ³ /kmol
Normdichte	1,977 kg/m ³
Dichteverhältnis CO ₂ /Luft (bei 0 °C, 1,013 bar)	1,529
Kritischer Druck	73,77 bar
Kritische Temperatur	304,1 K bzw. 31,0 °C
Kritische Dichte	467,6 kg/m ³
Tripelpunkttemperatur	216,6 K bzw. -56,6 °C
Tripelpunktdruck	5,18 bar

Tabelle 2.2: Stoffeigenschaften von CO₂ im festen Aggregatzustand [8, 9]

CO₂ fest (Trockeneis) bei 0,981 bar (= 1 at)	
Sublimationstemperatur	194,3 K bzw. -78,9 °C
Sublimationswärme	573,02 kJ/kg

2.2 CO₂ und Umwelt

CO₂ ist ein natürlicher Bestandteil der Luft und eine der Grundlagen des Lebens auf der Erde, wobei es im Gleichgewicht mit organisch gebundenem Kohlenstoff steht. Menschliche Aktivitäten verändern jedoch zunehmend dieses Gleichgewicht. Die nächsten Kapitel behandeln den Kohlenstoff-Kreislauf, die Herkunft und die Verwendung von CO₂ ebenso wie die Auswirkungen von CO₂ auf Mensch und Umwelt.

2.2.1 Vorkommen und Stoffströme von CO₂

CO₂ ist die energetisch stabilste C-Verbindung und die Schlüsselsubstanz im natürlichen Kohlenstoff-Kreislauf. Der Kohlenstoff-Kreislauf reguliert den Austausch des CO₂ zwischen Atmosphäre und Biosphäre. Bei der Photosynthese werden CO₂ und Wasser von den Pflanzen mittels Sonnenenergie assimiliert und in Kohlenhydrate unter gleichzeitiger Freisetzung von Sauerstoff überführt. Tierische Organismen nehmen die Kohlenhydrate für ihren Stoffwechsel auf und wandeln sie in Biomasse um bzw. bauen sie zu CO₂ und Wasser ab und emittieren diese über die Atmung.

Auf den Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre machte relativ früh z. B. Callendar [10] aufmerksam. Eiskernbohrungen [11] haben nachgewiesen, dass der CO₂-Gehalt in den letzten 160 000 Jahren zwischen 200 und 270 ppm schwankte. Seit Anfang des 19. Jahrhunderts bis 1960 erhöhte sich die CO₂-Konzentration von 280 auf 317 ppm, bis 1990 auf 354 ppm. Die Hauptursache hierfür ist die zunehmende Verbrennung fossiler Brennstoffe bei gleichzeitiger Rodung tropischer

Regenwälder [12]. Für globale CO₂-Bilanzen ist nicht nur der Austausch zwischen Atmosphäre und Biosphäre, sondern auch der Austausch zwischen Atmosphäre und den Ozeanen wichtig [13]. Die globalen Vorkommen des CO₂ und die CO₂-Stoffströme sind in der Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei stehen Luft und Ozeane in einem Gleichgewicht. Ähnlich verhält es sich mit dem Kreislauf zwischen Atmosphäre und Biosphäre. Die Assimilation der grünen Pflanzen entzieht der Luft in etwa die gleiche Masse an Kohlenstoff wie durch die Dissimilation der Lebewesen und die Verwesung wieder frei wird. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die Abholzung von Waldflächen führen nach Abbildung 2.2 zu einem jährlichen Zuwachs von 3 Milliarden Tonnen Kohlenstoff in der Atmosphäre.

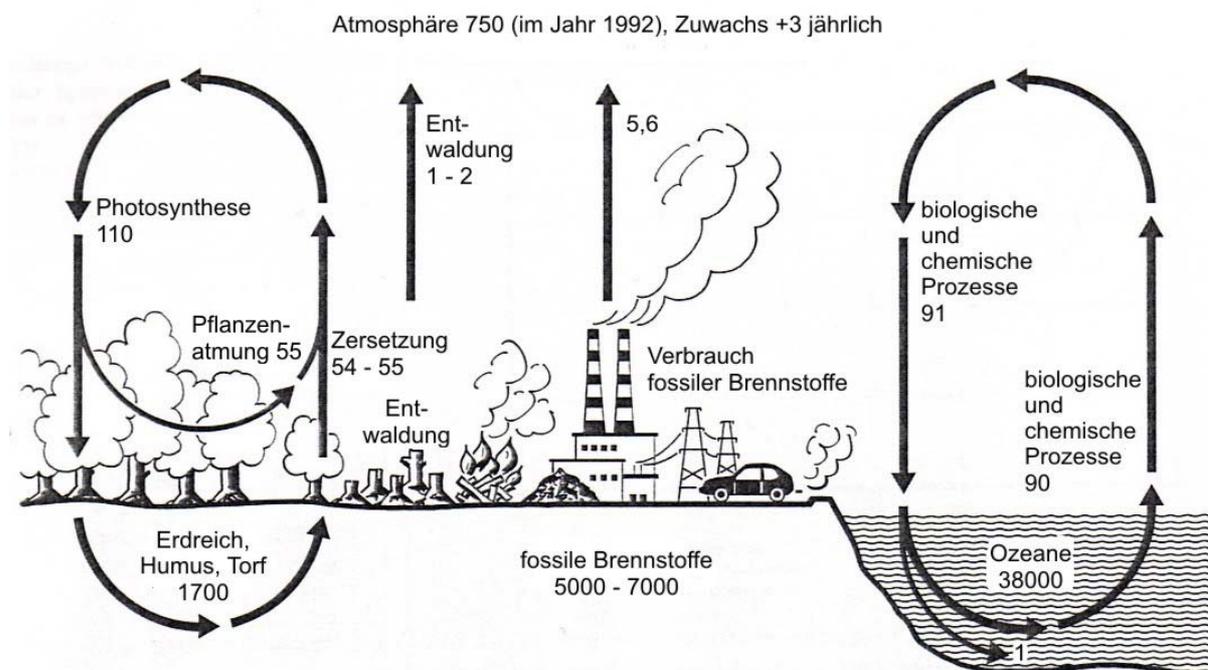


Abbildung 2.2: Kohlenstoffreservoir und jährliche Stoffströme in Milliarden Tonnen Kohlenstoff (1 t Kohlenstoff entspricht 3,67 t CO₂) [nach 14]

2.2.2 Herkunft und Verwendung von CO₂

Als Handelsware wird CO₂ hauptsächlich aus natürlichen Quellen, aus Abgasen chemischer Prozesse sowie aus Gärprozessen gewonnen. Das Verbrennen fossiler Brennstoffe nur zur CO₂-Gewinnung ist weniger wirtschaftlich und wird in Deutschland deshalb nicht angewandt [9]. Die CO₂-Industrie gewinnt weltweit etwa 5 Mt/a CO₂ [15]. Der Anteil von Quell-CO₂ hat in Deutschland einen Anteil von etwa einem Drittel am gesamten produzierten und flüssig transportierten CO₂ [16].

Natürliche CO₂-Quellen werden vor allem in Gebieten vulkanischen Ursprungs gefunden. Das CO₂ gelangt entweder selbsttätig an die Oberfläche oder wird durch Bohrungen erschlossen. Das CO₂ kann dabei in Verbindung mit Wasserquellen auftreten. Den größten Anteil an Ausgangsstoffen für die Produktion von CO₂ stellt heute die chemische Industrie zur Verfügung. Das Prozess-CO₂ fällt z. B. bei chemischen Verarbeitungsprozessen von Erdöl und Erdgas an. Da der CO₂-Anteil bei der Verarbeitung zum Endprodukt (z. B. Ammoniak, Synthesegase, Ethylenoxid) stört, muss dieser ohnehin entfernt werden [17].

Die Verwendungsmöglichkeiten von CO₂ sind vielfältig. CO₂ wird sowohl im gasförmigen, flüssigen, überkritischen und festen Zustand verwendet. In Deutschland wird CO₂ vor allem in der Getränke- und Lebensmittelindustrie sowie in der Metallindustrie, chemischen Industrie und in der Kühltechnik verbraucht [17], wie Abbildung 2.3 verdeutlicht.

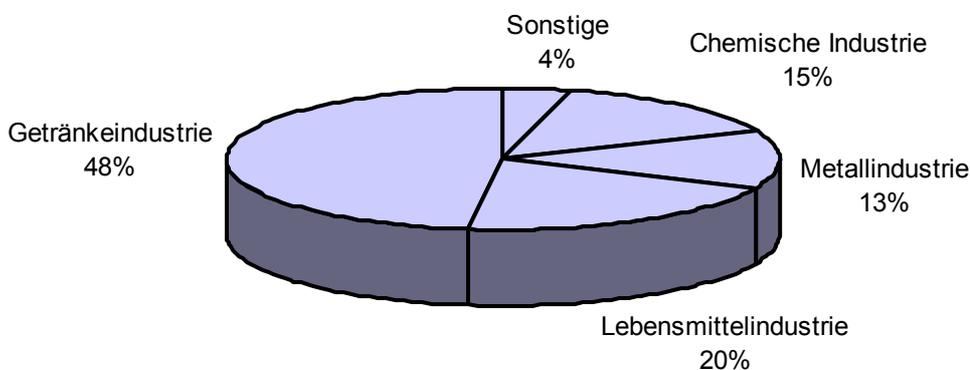


Abbildung 2.3: CO₂-Verbrauch in Deutschland nach Branchen [nach 15]

In der Getränke- und Lebensmittelindustrie wird CO₂ als Hilfs- und Zusatzstoff verwendet. Aufgrund der Löslichkeit von CO₂ in Flüssigkeiten wird es als Zusatzstoff zur Karbonisierung von Getränken genutzt. Die bakteriostatische Wirkung macht CO₂ zu einem bevorzugten Schutzgas beim Bearbeiten, Verarbeiten und Verpacken von Lebensmitteln. Mit überkritischem Druck wird CO₂ als Hilfsstoff zur Hochdruckextraktion verwendet. Dabei werden Extrakte aus Lebensmitteln gewonnen oder unerwünschte Stoffe extrahiert, z. B. bei der Kaffeeherstellung, bei der Hopfenextraktion und bei der Gewürzherstellung. Außerdem kommt CO₂ für die Neutralisierung alkalischer Abwässer zum Einsatz.

In der Kühltechnik findet CO₂ wieder zunehmend Interesse als Kältemittel, nachdem es durch die Einführung der synthetischen Sicherheitskältemittel in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts verdrängt wurde. Dabei besteht in der Industriekälte Anwendungspotenzial für die Gasverflüssigung, für die Frostung und für die Tiefkühlagerung. Aufgrund der hohen Kältemittelverluste in der Fahrzeugklimatisierung werden hier besonders große Hoffnungen in CO₂ als Kältemittel gesetzt. In Form von Trockeneis ist CO₂ besonders für den Transport von Kühlgütern wie z. B. Lebensmittel geeignet. Die Kühlwirkung von CO₂ wird ausgenutzt beim Kaltschrumpfen von Metallteilen, beim Mahlen von Kunststoff- und Gummitteilen sowie beim Kaltmahlen von Lebensmitteln. Daneben wird CO₂ in der chemischen Industrie als Rohstoff in großen Mengen besonders für die Harnstoffsynthese benötigt. In der Metallindustrie wird CO₂ als Schutzgas beim Schweißen verwendet. CO₂ dient ebenso als Feuerlöschmittel zur Brandbekämpfung und zur Inertisierung z. B. als Explosionsschutz.

Eine weitere Anwendung ist die Einleitung von CO₂ in Gewächshäuser. Durch eine begrenzte Erhöhung des CO₂-Anteils in deren Atmosphäre können Wachstum und Ertrag der Pflanzen gesteigert werden. Je nach Pflanzenart wird der CO₂-Anteil der Luft im Gewächshaus dabei auf 0,06 bis 0,2 Vol.-% erhöht, sobald eine ausreichende Lichtstärke am Morgen erreicht ist. Wichtig ist es, die für die jeweilige Pflanzenart optimale CO₂-Konzentration einzuhalten, sonst verschlechtert sich das Wachstum, und die Pflanze kann sogar absterben.

In Deutschland sind etwa 15 Unternehmen auf dem Markt für flüssiges CO₂ vertreten, wobei die fünf größten Firmen einen Marktanteil von über 95 % besitzen

[17]. Durch die großen Fusionen im Gashandel in den letzten Jahren hat sich die Zahl der Anbieter verringert. Die Tabelle 2.3 zeigt die prozentualen Anteile der Anwendungsgebiete für flüssiges CO₂. Insgesamt werden in Deutschland pro Jahr etwa 400 000 t an technischem CO₂ produziert. In Europa bestand im Jahr 1997 für CO₂ eine Nachfrage in Höhe von etwa 2,4 Mt. Davon wurden etwa 6 % als Trockeneis, 11 % als gasförmiges und 83 % als flüssiges CO₂ gehandelt [18]. Die Verteilung erfolgt bei geringen Mengen in Stahlflaschen, die Tankanlagen von Großverbrauchern werden mittels Tankwagen über Schiene oder Straße versorgt. Das Umtanken des CO₂ von Eisenbahnkesselwagen auf Straßentankwagen und Tankanlagen verursacht Gasverluste bis zu 5 %.

Tabelle 2.3: Anwendungsgebiete von flüssigem CO₂ in Deutschland im Jahr 1974 in % [17]

Getränkeindustrie	44,5
Gießerei	10,8
Schutzgasschweißen	19,9
Mischgasherstellung	2,4
Sonstiger technischer Bedarf	0,9
Gummi- und Kunststoffverarbeitung	1,7
Abdecken von Lacken und Farben	1,1
Sonstiger chemischer Bedarf	12,3
Lebensmittelbehandlung	2,0
Feuerschutz	2,7
Sonstige Verwendungszwecke	1,7

2.2.3 Physiologische Eigenschaften von CO₂

CO₂ ist ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares Gas, welches in niedrigen Konzentrationen ungiftig ist. Der MAK-Wert von CO₂ liegt bei 9 000 mg/m³ (5 000 ppm = 0,5 Vol.-%). Pro Stunde atmet der Mensch etwa 20 l CO₂ aus, wobei die ausgeatmete Luft des Menschen ca. 4 Vol.-% CO₂ enthält. Eine erhöhte CO₂-Konzentration in der Atemluft steigert die Atmung durch Reizung des Atem-

zentrums, dabei tritt ein stechendes und brennendes Gefühl auf der Haut auf. Der Mensch hyperventiliert, das bedeutet er atmet pro Minute ein größeres Luftvolumen ein (6,5 l/min bei 3 Vol.-% CO₂, 22 l/min bei 7 Vol.-%) [12]. In Tabelle 2.4 sind die physiologischen Auswirkungen der CO₂-Konzentration in der Atemluft auf den Menschen dargestellt.

Tabelle 2.4: Physiologische Auswirkungen des CO₂ auf den Menschen [19]

Konzentration	Auswirkungen
1 Vol.-%	beschleunigte Atmung
bis 2,5 Vol.-%	tiefere Atmung, aber ohne größere Schäden selbst bei stundenlanger Einwirkung
4 bis 5 Vol.-%	bei längerer Einatmung Bewusstlosigkeit
8 Vol.-%	nach 30 bis 60 min Bewusstlosigkeit und Tod

2.2.4 CO₂ und Treibhauseffekt

CO₂ und andere klimarelevante Gase absorbieren die langwellige Wärmestrahlung, die durch das Sonnenlicht auf der Erdoberfläche entsteht. Die dadurch verursachte Erwärmung wird als Treibhauseffekt bezeichnet. Ohne diese Erwärmung wäre die Erdoberfläche im Mittel um ca. 30 K kälter [20] und für höhere Lebensformen nicht bewohnbar.

Der Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre verstärkt den Treibhauseffekt. Daneben werden aber noch andere Klimagase für die Erderwärmung verantwortlich gemacht, mit folgenden Anteilen [21]:

Wasserdampf	62 %
Kohlendioxid	22 %
Ozon	7 %
Distickstoffoxid	4 %
Methan	2,5 %
Sonstige	2,5 %

Der verstärkte Treibhauseffekt steht weltweit in der Diskussion, für mögliche Klima-
veränderungen verantwortlich zu sein. Auf internationaler Ebene werden deshalb
bereits Anstrengungen unternommen, die Treibhausgaskonzentration in der
Atmosphäre auf einem Niveau zu stabilisieren, die das Weltklimasystem nicht
gefährden. So wurde auf der dritten Klimakonferenz 1997 in der japanischen Stadt
Kyoto das sogenannte Kyoto-Protokoll beschlossen. Darin verpflichten sich die
Industriestaaten, die Treibhausgasemissionen bis 2012 um mindestens 5 %
gegenüber dem Niveau von 1990 zu reduzieren. Die europäische Union übernimmt
dabei eine Minderung um 8 % [22]. Um dieses Ziel zu erreichen und um den
Ausstoß des CO₂ dort zu vermeiden, wo es am wirtschaftlichsten ist, setzt die
Europäische Union seit 1. Januar 2005 den Emissionshandel als neues Instrument
des Klimaschutzes ein [23].

2.3 CO₂ als Kältemittel in Kälteanlagen

CO₂ ist in der Kältetechnik unter der kältetechnischen Bezeichnung R 744 bekannt
und verfügt dort über eine lange Tradition, die bis weit zurück ins 19. Jahrhundert
reicht. Durch die Einführung der künstlichen Sicherheitskältemittel in den 1930er
Jahren wurde R 744 zunehmend verdrängt. 1950 wurden z. B. noch 60 % der
Schiffs- und 10 % der Kälteanlagen an Land mit R 744 betrieben [24].

2.3.1 Eigenschaften und Umweltrelevanz des Kältemittels CO₂

R 744 trägt wie alle natürlichen Kältemittel nicht zum Abbau der Ozonschicht bei
(Ozon Depletion Potential ODP = 0). Mit einem GWP (Global Warming Potential)
von 1 ist CO₂ Bezugsbasis für die Klassifizierung von Substanzen hinsichtlich ihres
Beitrages zum Treibhauseffekt. Die kältetechnische Nutzung von CO₂ belastet die
Atmosphäre nicht zusätzlich, denn das CO₂ als Kältemittel wird dem CO₂-Kreislauf
in der Regel zunächst entzogen und später wieder zugeführt [25]. CO₂ ist außerdem
weder brennbar noch giftig.

Neben Luft und Wasser ist CO₂ das Kältemittel, das einer Umweltneutralität am nächsten kommt. Eine sachgerechte umweltrelevante Beurteilung von Kältemitteln ist jedoch nur über die TEWI-Bilanz (Total Equivalent Warming Impact) konkreter Anlagen-Konfigurationen möglich. Der TEWI-Faktor berücksichtigt nicht nur CO₂-Emissionen, verursacht durch Leckage und unvollständige Rückgewinnung (direktes Treibhauspotential), sondern auch jene CO₂-Emissionen, die durch den Energiebedarf entstehen (indirektes Treibhauspotential) [26]:

$$\text{TEWI} = [\text{GWP} \cdot \dot{m}_L \cdot \tau_a] + [\text{GWP} \cdot m_F (1 - \alpha_{\text{Rück}})] + [\tau_a \cdot E_a \cdot \beta] \quad (2.1)$$

Leckageverluste	Rückgewinnungsverluste	Energiebedarf
direktes Treibhauspotential (GWP _{dir})		indirektes Treibhauspotential (GWP _{ind})

GWP = Globales Treibhauspotential des Kältemittels [CO₂-Äquivalent]

\dot{m}_L = Leckageverluste an Kältemittel der Kälteanlage pro Jahr [kg/a]

τ_a = Betriebszeit der Anlage in Jahren [a]

m_F = Kältemittelfüllmasse der Anlage [kg]

$\alpha_{\text{Rück}}$ = Rückgewinnungsfaktor bei der Anlagenentsorgung

E_a = Energiebedarf pro Jahr [kWh/a]

β = CO₂-Emission pro kWh [kg/kWh]

R 744 hat einen vergleichsweise zu anderen üblichen Kältemitteln hohen Dampfdruck. So liegt z. B. der Dampfdruck von R 744 bei 0 °C bei 34,9 bar; Ammoniak (R 717) hingegen besitzt bei 0 °C einen Dampfdruck von 4,3 bar. In Tabelle 2.5 sind die Eigenschaften und die Stoffdaten einiger für die Verflüssigung von Gärungs-CO₂ geeigneter Kältemittel dargestellt. Das früher häufig eingesetzte Kältemittel R 22 ist in Deutschland seit 2000 in Neuanlagen verboten und ist in Tabelle 2.5 lediglich zum Vergleich aufgeführt [27].

Tabelle 2.5: Stoffdaten und Eigenschaften einiger Kältemittel [nach 28, 29]

	R 744	R 717	R 134a	R 404A	R 22
Natürlicher Stoff	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein
Ozonabbaupotential (ODP)	0	0	0	0	0,055
Treibhauspotential (GWP)					
100 Jahre	1 (0) ¹⁾	0	1300	3750	1700
20 Jahre	1 (0) ¹⁾	0	3300	4950	4300
Brennbar	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein
Giftig	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein
Molare Masse [kg/kmol]	44,01	17,03	102,03	72,0	86,48
Normalsiedetemperatur bei 1,013 bar [°C]	-78,9	-33,3	-26,4	-46,5	-40,8
Kritische Temperatur [°C]	31,0	132,4	101,1	72,1	96,2
Kritischer Druck [bar]	73,8	113,5	40,6	37,3	49,9
Sättigungsdruck bei 0°C [bar]	34,9	4,3	2,9	6,1/6,0 ²⁾	5,0
Spez. Verdampfungsenthalpie bei 0°C [kJ/kg]	230,9	1262,0	198,6	168,3	204,9
Maximale volumetrische Kälteleistung bei 0 °C [kJ/m ³] ³⁾	22600	4360	2860	5040	4340

¹⁾ CO₂ fällt als Beiprodukt in verschiedenen Industrieprozessen ab; dadurch ist das direkte Treibhauspotential (GWP_{dir}) des als Kältemittel verwendeten CO₂ Null.

²⁾ Bei R 404A handelt es sich um ein zeotropes Kältemittelgemisch. 6,1 bar Sättigungsdruck bei 0 °C gilt für die flüssige Phase, die gasförmige Phase besitzt bei 0 °C einen Sättigungsdruck von 6,0 bar.

³⁾ Volumetrische Kälteleistung bei vollständiger Verdampfung: Spez. Verdampfungsenthalpie dividiert durch das spez. Sattedampfvolumen.

Die maximale volumetrische Kälteleistung von R 744 ist um ein Vielfaches höher als die anderer Kältemittel, wie Abbildung 2.4 verdeutlicht. So weist R 744 z. B. bei 0 °C eine fünffach höhere und bei -50 °C eine 11fach höhere maximale volumetrische Kälteleistung als R 717 auf. Das bedeutet, der Einsatz von R 744 ermöglicht im Vergleich zu anderen Kältemitteln niedrigere Volumenströme. Dies führt sowohl zu kleineren Verdichtern als auch zu kleineren Rohrleitungsquerschnitten [30, 31].

Trotzdem wird R 744 derzeit bei weitem noch nicht in dem Umfang eingesetzt, wie es zu erwarten wäre. Dies liegt im wesentlichen daran, dass R 744 durch die Einführung der künstlichen Sicherheitskältemittel in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts (halogenierte Kohlenwasserstoffe) verdrängt wurde [32]. Die Gründe hierfür sind die vergleichsweise hohen Dampfdrücke von R 744 sowie dessen niedrige kritische Temperatur von 31 °C (vgl. Tabelle 2.5).

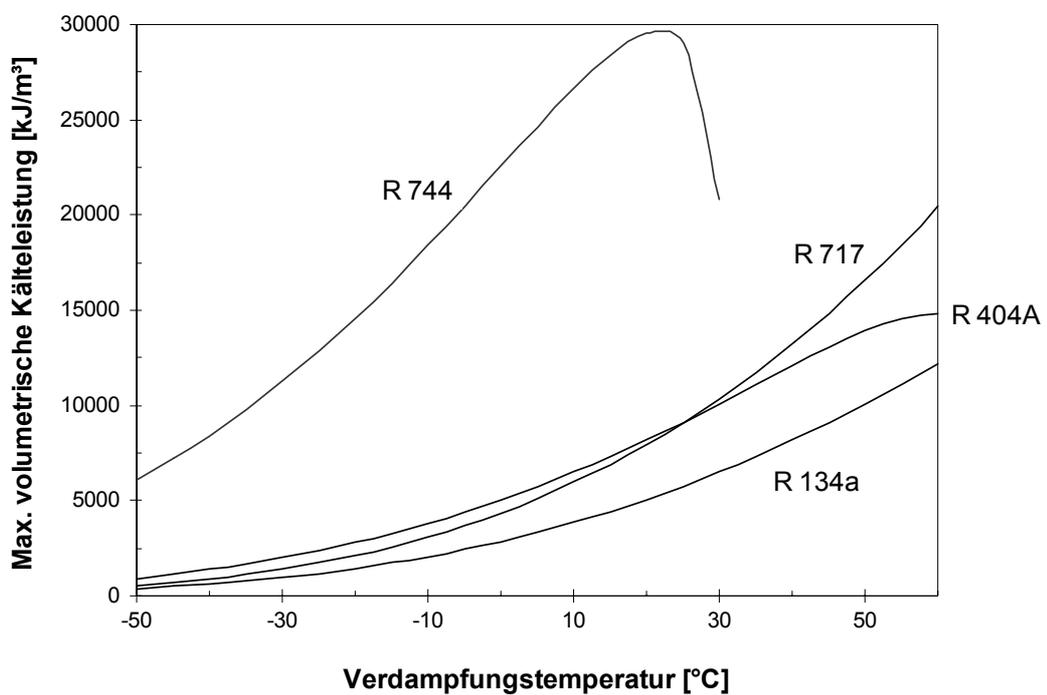


Abbildung 2.4: Maximale volumetrische Kälteleistung verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur [nach 28, 29, 33]

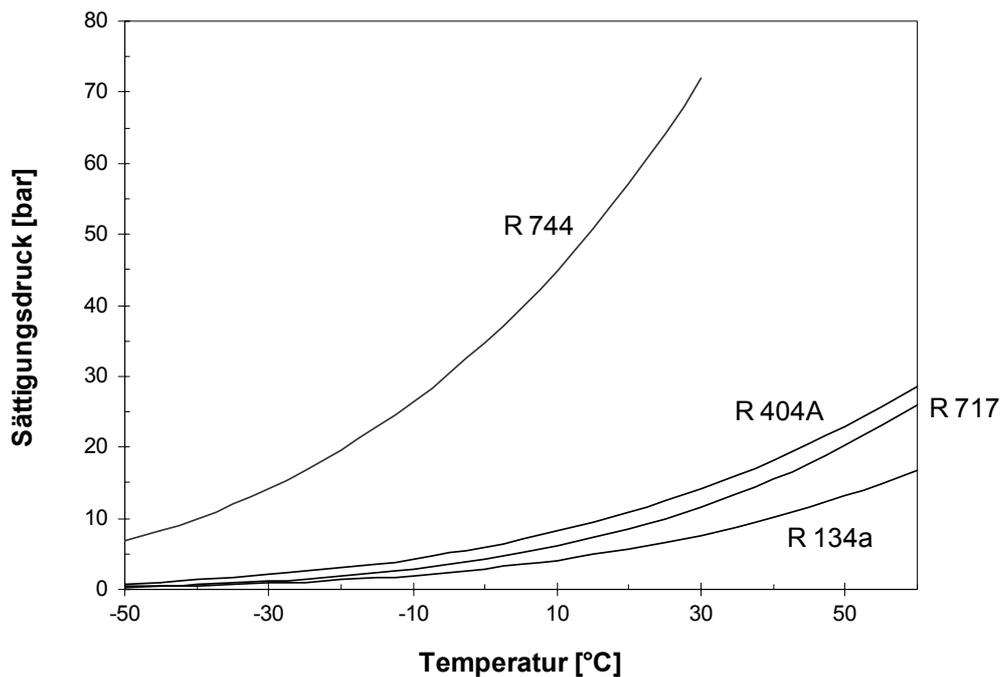


Abbildung 2.5: Sättigungsdruck verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Temperatur [nach 28, 29, 33]

2.3.2 CO₂ und Kältemaschinenöle

Zur Schmierung der Welle und der Lager im Kältemittelverdichter werden Kältemaschinenöle eingesetzt. Dies verringert die Reibung und damit den Verschleiß. Darüber hinaus führen die Kältemaschinenöle Wärme von den heißen Verdichterteilen im Verdichtungsraum ab und dichten den Verdichterraum sowie die Ventile ab [34].

Bereits seit 100 Jahren wird CO₂ als Kältemittel in Großkälteanlagen eingesetzt [35]. Als Schmiermittel der Kältemittelverdichter wurden früher Mineralöle und Glycerin verwendet [36].

Derzeit wird CO₂ als Alternative aus der Gruppe der sogenannten natürlichen Kältemittel für die PKW- und Bus-Klimatisierung angesehen. Außerdem wird der Einsatz von CO₂ als Arbeitsmittel in Wärmepumpen von Trocknungsanlagen diskutiert. CO₂ könnte dabei das Kältemittel R 134a verdrängen.

Bei einer Kaskadenkälteanlage mit CO₂ im Niedertemperaturkreislauf (subkritische Betriebsweise) liegen die Drücke zwischen 7 bar saugseitig und 30 bar druckseitig. In der mobilen Klimatisierung (transkritische Betriebsweise) liegen die Drücke zwischen 30 bar auf der Saugseite und 140 bar auf der Hochdruckseite [37]. Die hohen Drucklagen erfordern Verdichter mit geringerem Hubvolumen und begrenzen somit den Einbauraum für die Lager in den Verdichtern. Die begrenzte Geometrie führt zu großen Lagerlasten, wodurch extreme Anforderungen an die Tragfähigkeit von Kältemaschinenölen gestellt werden [38].

CO₂ und Kältemaschinenöl bilden im Verdichter ein binäres Gemisch. In Abhängigkeit von Druck und Temperatur lösen sich nicht unerhebliche Mengen von CO₂ im Kältemaschinenöl. Dies führt zu einer unerwünschten Viskositätserniedrigung des Kältemaschinenöls im Verdichter. Umgekehrt löst sich auch Kältemaschinenöl im CO₂ und gelangt so über die Druckseite des Kältemittelkreislaufes in den Verdampfer [39]. Der Ölanteil im Kältemittel variiert im Kältekreislauf von einem Massenanteil von wenigen Prozenten im Kondensator bis hin zu einem Massenanteil oberhalb von 80 % im Verdichter.

Die Viskosität des Kältemaschinenöls darf zum einen nicht zu niedrig sein, um die Reibung und den Verschleiß im Verdichter gering zu halten und zum anderen nicht zu hoch sein, um eine problemlose Ölrückführung aus den kalten Anlagenteilen (Verdampfer, Saugleitung) zu gewährleisten. Außerdem ist eine gute Mischbarkeit von Kältemaschinenöl und CO₂ erforderlich, denn sonst reichert sich das Kältemaschinenöl im Verdampfer (und falls vorhanden im Sammler) immer stärker an und verbleibt dort. Dies verringert die Wärmeübertragung und gefährdet den Betrieb des Verdichters [40, 41, 42].

Untersuchungen [43] an vier verschiedenen Kältemaschinenölen und deren Gemischen mit CO₂ zeigten, dass die Viskositätserniedrigung der Kältemaschinenöle durch CO₂ in der Reihenfolge Polyalkylbenzol > Mineralöl > Polyolester > Polyalkylenglykol abnimmt. Das bedeutet, die Viskositätserniedrigung durch CO₂ ist beim Polyalkylbenzol am größten und beim Polyalkylenglykol am geringsten. Die Tabelle 2.6 verdeutlicht dies. Bei einer Temperatur von 40 °C entspricht die durch CO₂ verursachte Viskositätserniedrigung in etwa der durch R 290 (Propan) hervorgerufenen, ist aber deutlich größer als bei der durch R 134a

und R 22 verursachten. Bei den in Tabelle 2.6 dargestellten Kältemaschinenöltypen handelt es sich nicht um speziell für CO₂ entwickelte Kältemaschinenöle.

Tabelle 2.6: Viskositätserniedrigung von Kältemaschinenölen der Viskositätsklasse VG 68 durch Zugabe von Kältemittel mit einem Massenanteil von 10 % ($\ln \eta_{90\%}$: Logarithmus Gemischviskosität, $\ln \eta_{100\%}$: Logarithmus Ölviskosität, T = 40 °C) [43]

	logarithmisches Verhältnis $\ln \eta_{90\%} / \ln \eta_{100\%}$			
	Polyolester	Polyalkylenglykol	Polyalkylbenzol	Mineralöl
CO ₂	0,62	0,78	0,48	0,56
R134a	0,80			
R407C	0,75			
NH ₃		0,68		
R290			0,51	0,49
R22			0,70	

Die Mischbarkeit von Kältemaschinenölen wird in Form von Löslichkeitsgrenzkurven dargestellt, bei denen eine Phasentrennung zwischen einer ölreichen und einer kältemittelreichen Phase (Mischungslücke) zu erkennen ist. Je nach Temperatur und Konzentration bilden sich Entmischungen neben Bereichen der vollständig homogenen Mischbarkeit.

Untersuchungen von üblichen Kältemaschinenölen für die subkritische Betriebsweise von CO₂-Kälteanlagen zeigten Mischungslücken, die sich über den gesamten Temperaturbereich erstrecken oder zu hohen oder tiefen Temperaturen offen sind. Die Abbildung 2.6 zeigt das Mischungsverhalten von CO₂ mit Polyolester der Viskositätsklasse VG 68. Es treten jeweils zwei voneinander getrennte, nicht mischbare Bereiche auf. Vollständige Mischbarkeit liegt bei diesem Polyolester im gesamten Konzentrationsbereich zwischen -30 °C und 20 °C vor [44].

Ein wesentlich anderer Verlauf des Mischungsverhaltens ist bei dem System CO₂-Polyalkylenglykol (VG 68) zu beobachten. In Abbildung 2.7 ist zu sehen, dass Polyalkylenglykol oberhalb eines Massenanteils von 60 % im gesamten

Temperaturbereich mit CO₂ mischbar ist. Bei niedrigeren Konzentrationen erstreckt sich die Mischungslücke über den gesamten Temperaturbereich [44].

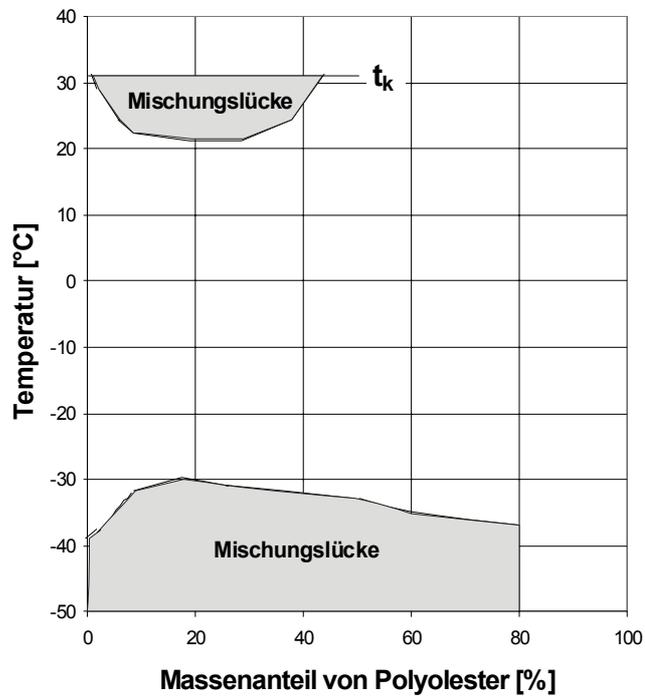


Abbildung 2.6: Mischbarkeit CO₂-Polyolester (VG 68) [nach 44]

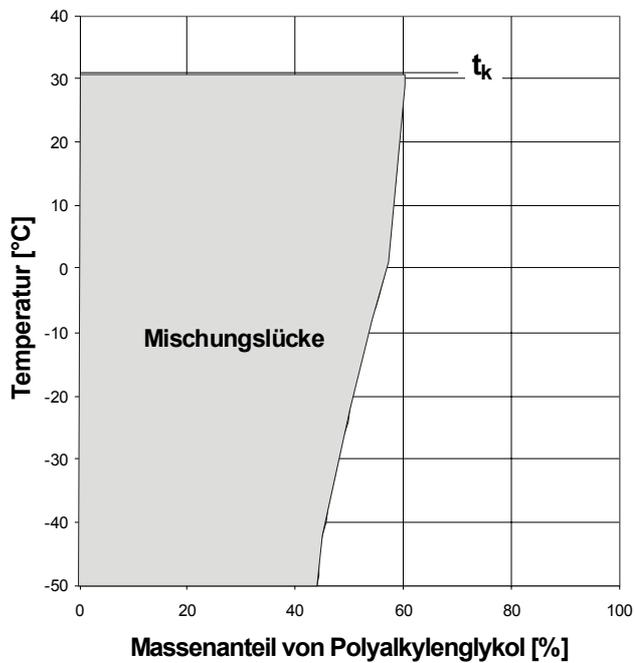


Abbildung 2.7: Mischbarkeit CO₂-Polyalkylenglykol (VG 68) [nach 44]

Untersuchungen an weiteren Kältemaschinenölen der Viskositätsklasse VG 68 ergaben bezüglich der Mischbarkeit folgende Reihenfolge: Polyolester (POE) > Polyalkylenglykol (PAG) > Alkylbenzol (AB) > Poly- α -Olefin (PAO) > Alkyl-naphthalin (AN) = Mineralöl (MO). Da sich die Mischungslücken dieser Öle mit CO₂ – mit Ausnahme von POE – bis zu geringen Ölkonzentrationen erstrecken, ist für den Vergleich nur jeweils die rechte Grenzkurve in der Abbildung 2.8 dargestellt [44].

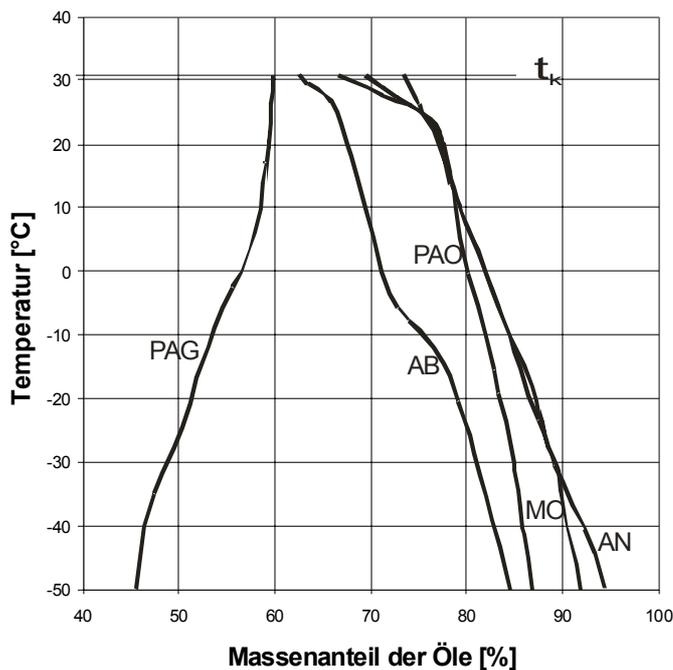


Abbildung 2.8: Rechte Grenzkurve der Mischungslücke von CO₂-Öl-Gemischen (Öle VG 68) [nach 44]

Im für die subkritische Betriebsweise relevanten Temperatur- und Konzentrationsbereich weisen Poly- α -Olefine, Mineralöle und Alkylaromaten breite Mischungslücken mit CO₂ auf. Auch Polyalkylenglykole sind nahezu nicht mischbar mit CO₂. Als einzige Stoffgruppe besitzt Polyolester eine vergleichsweise gute Mischbarkeit mit CO₂ und damit ein für die Kältetechnik erwünschtes Mischungsverhalten. Eine mögliche Korrelation zwischen der Viskosität und dem Mischungsverhalten konnte bisher nicht gefunden werden [44].

Versuche an einem Verdichterprototyp mit dem Kältemittel CO₂ haben gezeigt, dass sowohl die in Verbindung mit R 134a benutzten konventionellen Schmierstoffe auf

Esterölbasis als auch die in der NH₃- und R22-Technik verwendeten Schmierstoffe auf Mineralölbasis wegen der durch die CO₂-Löslichkeit verursachte Viskositätserniedrigung zu unbefriedigenden Ergebnissen führten. Für die CO₂-Kältetechnik werden deshalb neue Kältemaschinenöle entwickelt. Dabei wird der beobachteten Viskositätserniedrigung durch Auswahl höherviskoser Schmierstoffe begegnet. Diese Spezialschmierstoffe, kombiniert mit optimierter Verdichterkonstruktion, erhöhen die Standzeiten der Schmierstoffe im CO₂-Kreislauf. Dem Schäumen des gelösten CO₂ bei Druckabsenkung kann durch Auswahl entsprechender Grundkomponenten entgegengewirkt werden.

Kurzzeitige Erfahrungen mit neuen synthetischen Schmierstoffen im CO₂-Kältekreislauf liegen bereits im Bus-Klimabereich sowie für Tiefkühlkälteanlagen vor. Über den langzeitigen Einsatz der neu entwickelten Kältemaschinenöle können aber noch keine Aussagen getroffen werden [6].

2.3.3 CO₂ und Werkstoffe

CO₂ ist eine chemisch beständige Verbindung. Es ist das Endprodukt der Verbrennung des Kohlenstoffs und die energetisch stabilste C-Verbindung. CO₂ ist das Anhydrid der Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Dies erklärt die schwach saure Reaktion in Wasser und die Reaktivität mit alkalischen Verbindungen wie z. B. die Bildung von Carbonaten bei Kontakt mit Erdalkalioxiden [12]. Bei höheren Temperaturen kann CO₂ als Oxidationsmittel wirken. Dabei wird es bis zum Kohlenmonoxid, Kohlenstoff oder Methan reduziert.

Im Kältekreislauf ist die Eigenstabilität des CO₂ gegeben. Zu beachten ist aber das Verhalten der Werkstoffe und Materialien des inneren Kreislaufs, die mit dem CO₂ in Kontakt stehen [6].

Metallische Werkstoffe

Die am häufigsten verwendeten metallischen Werkstoffe für den Bau von CO₂-Anlagen sind C-Stähle, Aluminium und Al-Legierungen, Kupfer und Cu-Legierungen sowie Cr-Ni-Stähle. Bei CO₂-Kälteanlagen sind dabei Temperaturen zwischen -50 °C und 140 °C sowie Drücke von 7 bar bis 140 bar zu beherrschen. Es besteht

jedoch keine spezielle chemische Beanspruchung dieser Werkstoffe durch CO₂, wie Erfahrungen aus dem chemischen Apparatebau mit CO₂ und Havarien von CO₂-Lagertanks zeigen [45].

Nichtmetallische Werkstoffe

Zu den relevanten nichtmetallischen Werkstoffen in der Kältetechnik zählen die Trockenmittel. Oxide von Alkali- und Erdalkali-Metallen können nicht als Trockenmittel angewendet werden, da CO₂ als Anhydrid der Kohlensäure mit diesen Metallen zu Karbonaten reagieren würde. Molekularsiebe, Kieselgele sowie Aluminiumoxide jedoch sind aus chemischer Sicht einsetzbar [6].

In der Vergangenheit wurde oftmals kein Trockner in den Kältemittelkreislauf von CO₂-Kälteanlagen eingebaut, da vorgetrocknetes CO₂ zum Füllen verwendet wurde [35].

Kunststoffe und Elastomere

Bei der Bewertung der Auswirkungen des CO₂ auf Kunststoffe und Elastomere sind sicherlich die Eigenschaften des flüssigen CO₂ bedeutungsvoll. Als Extraktionsmittel kann flüssiges CO₂ spezifische Inhaltsstoffe aus organischen Stoffen wie z. B. unerwünschte Alkaloide im Bereich der Phytopharmaka entfernen. In der analytischen Chemie wird flüssiges CO₂ als Extraktionsmittel in einem Hochdruck-Soxleth-Extraktor eingesetzt.

Kunststoffe und Elastomere enthalten niedrigmolekulare Stoffe wie beispielsweise Weichmacher, die durch das flüssige CO₂ herausgelöst werden können. Die Extraktion dieser niedrigmolekularen Stoffe verändert die Eigenschaften des Materials und führt z. B. zu geringerer Elastizität und höherer Härte [6].

Besonders zu beachten ist der transkritische Betrieb einer CO₂-Kälteanlage. Überkritisches CO₂ wird in der chemischen Verfahrenstechnik für selektive und schwierige Extraktionsaufgaben verwendet. So wird es z. B. in Recyclingverfahren zum Entfärben von Kunststoffen und Textilien eingesetzt [46]. Ähnliche Phänomene müssen bei Kälteanlagen materialtechnisch ausgeschlossen werden.

3 Kältetechnik

Eine Kälteanlage entzieht dem zu kühlenden Medium Wärme bei einem niedrigen Temperaturniveau. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik kann Wärme nicht von selbst von einem niedrigeren auf ein höheres Temperaturniveau übergehen. Für den Transport der Wärme ist deshalb zusätzliche Energie notwendig. In der Praxis wird diese meistens in Form von mechanischer Energie mittels Verdichter zugeführt. Daher ist mit dem Begriff „Kälteanlage“ allgemein die Vorstellung „Kompressionskälteanlage“ verbunden [47].

3.1 Energetische Bewertungsgrößen von Kompressionskälteanlagen

3.1.1 Theoretischer Vergleichsprozess und Idealprozess

Der theoretische Vergleichsprozess für alle thermischen Maschinen und damit auch für Kältemaschinen und Wärmepumpen ist der Carnot-Prozess. Er besteht aus zwei Isentropen (Verdichtung und Entspannung) und zwei Isothermen (Wärmeabgabe und Wärmeaufnahme) und gibt den theoretisch maximal erzielbaren Nutzen der Energieumformung zwischen zwei Isothermen an.

Für die Bewertung von thermodynamischen Kreisprozessen wird der Quotient aus Nutzen zu Aufwand gebildet. Bei einer Kältemaschine (linksläufiger Prozess) stellt die auf niedrigem Temperaturniveau entzogene Wärme den Nutzen und die notwendige Verdichterarbeit den Aufwand dar. Es ergibt sich die Leistungszahl ε :

$$\varepsilon_{KM} = \frac{\dot{Q}_0}{P} \quad (3.1)$$

Aufgrund der reversiblen Zustandsänderungen des Carnot-Prozesses lässt sich die maximale Leistungszahl durch die Nutzttemperatur und die Temperaturdifferenz errechnen [48].

$$\varepsilon_{C,KM} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{T_0 \cdot \Delta S}{(T_C - T_0) \cdot \Delta S} = \frac{T_0}{T_C - T_0} \quad (3.2)$$

Da der Carnot-Prozess mit einem mechanischem Verdichter nicht realisierbar ist, entstand durch Abwandlungen des Carnot-Prozesses in einigen Punkten der Plank-Prozess. Dieser in Abbildung 3.1 dargestellte ideale Kaltdampfkompressionsprozess (Plank-Prozess) stellt einen weiteren angenäherten Vergleichsprozess für die Kaltdampfkompressionskältemaschine dar.

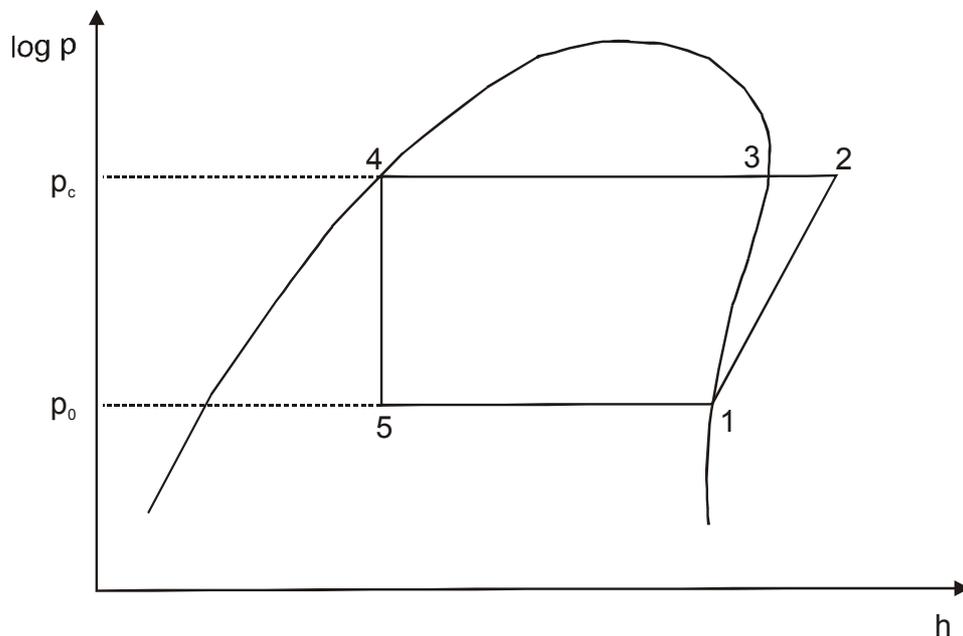


Abbildung 3.1: Plank-Prozess einer Kompressionskälteanlage im log p, h-Diagramm

Der Plank-Prozess lässt sich durch folgende Zustandsänderungen charakterisieren:

- 1 → 2: isentrope Verdichtung
- 2 → 3: isobare Wärmeabgabe
- 3 → 4: isobare und isotherme Wärmeabgabe durch Verflüssigung
- 4 → 5: isenthalpe Entspannung (Drosselung)
- 5 → 1: isobare und isotherme Wärmeaufnahme durch Verdampfung

Die Leistungszahl des idealen Prozesses kann wie folgt ermittelt werden:

$$\epsilon_{KM,ideal} = \frac{h_1 - h_5}{h_2 - h_1} \quad (3.3)$$

3.1.2 Realer Kreisprozess

Der reale Prozess einer Kaltdampfkompressionskälteanlage unterscheidet sich vom Idealprozess nach Plank durch die bei allen Zustandsänderungen auftretenden Irreversibilitäten:

- 1 → 2: Verdichtung mit veränderlichen Polytropenexponenten
- 2 → 3: Enthitzung mit Druckverlust
- 3 → 4: Verflüssigung mit Druckabfall
- 4 → 5: Unterkühlung mit Druckabfall
- 5 → 6: Drosselung mit Druckabfall
- 6 → 7: Verdampfung mit Druckverlust
- 7 → 1: Überhitzung mit Druckverlust

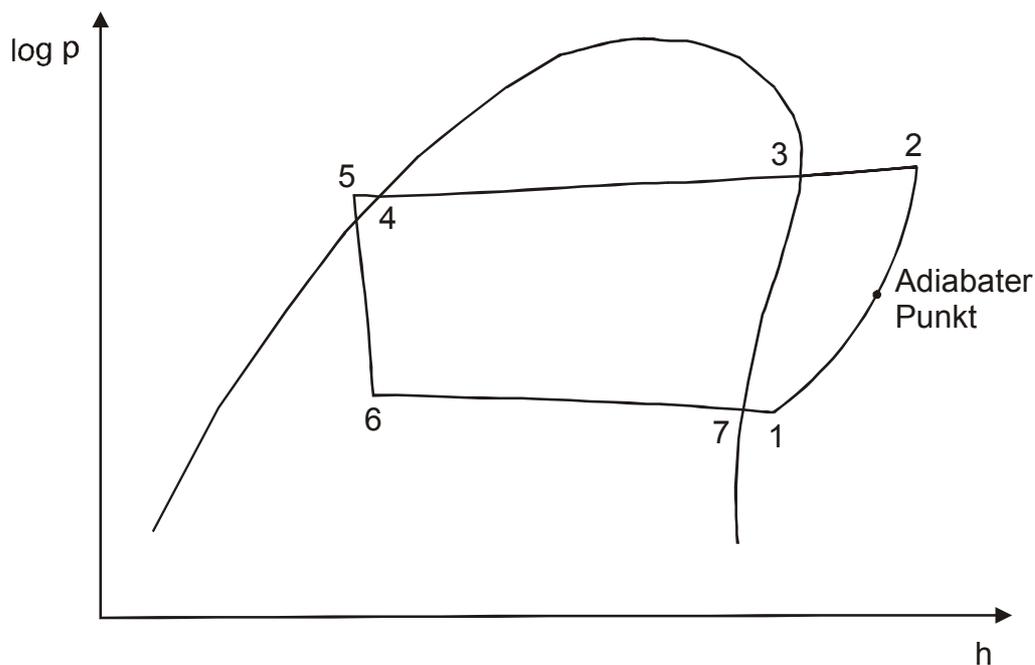


Abbildung 3.2: Realer Kaltdampfkompressionsprozess im log p, h-Diagramm

Die Leistungszahl des realen Prozesses kann unter der Annahme der isenthalpen Drosselung vom Zustand 5 nach 6 und mit Hilfe des mechanischen Wirkungsgrades des Verdichters η_{mech} folgendermaßen ermittelt werden:

$$\varepsilon_{\text{KM,real}} = \frac{h_1 - h_5}{h_{2\text{real}} - h_1} \cdot \eta_{\text{mech}} \quad (3.4)$$

mit

$$h_{2\text{real}} = h_1 + \frac{h_2 - h_1}{\eta_{\text{ind}}} \quad (3.5)$$

Damit hängt sowohl die spezifische Enthalpie $h_{2\text{real}}$ als auch die reale Leistungszahl des Prozesses vom indizierten Wirkungsgrad η_{ind} ab.

Ein Maß für die Abweichung des realen Kaltdampfprozesses zum theoretischen Carnot-Prozess stellt der Gütegrad ν dar.

$$\nu = \frac{\varepsilon_{\text{KM,real}}}{\varepsilon_{\text{C,KM}}} \quad (3.6)$$

3.1.3 Berechnungsgrundlagen der Verdichtung

Eines der wichtigsten Bauteile einer Kaltdampfkomppressionskälteanlage ist der Verdichter. In Kälteanlagen werden je nach Leistung unterschiedliche Verdichterbauarten eingesetzt, wie z. B. Hubkolben-, Schrauben- und Turboverdichter.

Im Bereich kleiner und mittlerer Leistungen kommen vorwiegend mehrzylindrige Hubkolbenverdichter zum Einsatz, die nach dem Verdrängungsprinzip arbeiten. Charakteristisch sind der Fördervolumenstrombereich von 0,5 bis 5 000 m³/h im Ansaugzustand und das maximale Druckverhältnis $\pi = 8 - 12$ in einer Stufe [47, 49].

Das Gesamtdruckverhältnis einer Kälteanlage ist der Quotient aus Kondensationsdruck und Verdampfungsdruck.

$$\pi_{\text{ges}} = \frac{p_C}{p_0} \quad . \quad (3.7)$$

3.1.3.1 Das Hubvolumen

Das Hubvolumen eines Hubkolbenverdichters lässt sich im Gegensatz zu anderen Verdichterbauarten leicht über die Hauptabmessungen von Hub s_H und Bohrung d berechnen:

$$V_H = \frac{s_H \cdot \pi \cdot d^2}{4} \quad . \quad (3.8)$$

Mit der Drehzahl n und der Zylinderanzahl z erhält man den theoretischen Förderstrom des Verdichters:

$$\dot{V}_{\text{th}} = \dot{V}_H = \frac{n \cdot z \cdot s_H \cdot \pi \cdot d^2}{4} \quad . \quad (3.9)$$

3.1.3.2 Der Liefergrad

Bei Hubkolbenverdichtern ist der tatsächlich geförderte Volumenstrom kleiner als der theoretische Volumenstrom. Das Verhältnis dieser beiden Größen beschreibt der Liefergrad:

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{\text{real}}}{\dot{V}_{\text{th}}} \quad . \quad (3.10)$$

Beeinflusst wird der Liefergrad durch das Druckverhältnis, den schädlichen Raum, die Drosselung, die Temperaturerhöhung und die Undichtigkeiten [50].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Liefergrad mit einer Gleichung nach Bäckström und Emblik [51] bestimmt. Im Gegensatz zu Linge [52], der eine auf Betriebswerten

von Ammoniak-Verdichtern basierende Gleichung angibt, kann diese Gleichung für jedes Kältemittel verwendet werden.

$$\lambda = 2 \cdot \left\{ 1 - \varphi_{\text{Schad}} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}} - 1 \right] \right\} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} - f_U \quad (3.11)$$

mit:

f_U	Undichtigkeitsverluste
Index 2	Zustand an der Druckseite des Verdichters
Index 1	Zustand der Saugseite des Verdichters.

Der Anteil des schädlichen Raumes V_S am gesamten Hubvolumen V_H ist bedingt durch die Anordnung der Ventile und wird durch das Schadraumverhältnis angegeben [49]:

$$\varphi_{\text{Schad}} = \frac{V_S}{V_H} \quad (3.12)$$

Während der Liefergrad nach Linge nur den volumetrischen Anteil beschreibt, erfasst die Liefergradfunktion nach Bäckström und Emblik auch die thermometrische Einflussgröße, den so genannten „Aufheizgrad“. Dieser berücksichtigt die Erwärmung des kalten angesaugten Kältemitteldampfes an den Wänden und Ventilen des Zylinders, die Erwärmung durch die Mischung mit dem im Schadraum verbliebenen Kältemittel und die daraus resultierende geringere Masse an angesaugtem Kältemittel [47]. Der berechnete Liefergrad hängt somit vom Druckverhältnis, vom Schadraumverhältnis, von einer mittleren Temperatur und von Dichtigkeitsverlusten ab. Drosselverluste bleiben jedoch unberücksichtigt.

3.1.3.3 Der indizierte Wirkungsgrad

Nach [52, 53] ergibt sich der indizierte Wirkungsgrad η_{ind} aus dem Verhältnis von theoretischem Leistungsaufwand des Idealprozesses P_{th} zu der tatsächlich benötigten Verdichterleistung P_{ind} :

$$\eta_{\text{ind}} = \frac{P_{\text{th}}}{P_{\text{ind}}} = \lambda \cdot \frac{p_{\text{m,th}}}{p_{\text{m,ind}}} \quad (3.13)$$

mit:

$$P_{\text{th}} = \lambda \cdot V_H \cdot \frac{\kappa \cdot p_0}{\kappa - 1} \cdot \left[\left(\frac{p_c}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (3.14)$$

$$P_{\text{ind}} = (1 + \varphi_{\text{Schad}}) \cdot V_H \cdot \frac{n_K \cdot (p_0 - \Delta p_0)}{n_K - 1} \cdot \left[\left(\frac{p_c + \Delta p_c}{p_0 - \Delta p_0} \right)^{\frac{n_K-1}{n_K}} - 1 \right] - \varphi_{\text{Schad}} \cdot V_H \cdot \frac{n_E \cdot (p_c + \Delta p_c)}{n_E - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_0 - \Delta p_0}{p_c + \Delta p_c} \right)^{\frac{n_E-1}{n_E}} \right] \quad (3.15)$$

Die veränderlichen Polytropen der Kompression n_K und der Expansion n_E können nach Frenkel [54] angenähert als isentrope Zustandsänderungen angenommen werden.

$$n_K = n_E = \kappa \quad (3.16)$$

mit $\pi = \frac{p_c}{p_0}$ bzw. $\Delta p_c = \frac{1}{20} \cdot p_c$ und $\Delta p_0 = \frac{1}{20} \cdot p_0$ [52]

ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (3.14) und (3.15) in Gleichung (3.13) für den indizierten Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{ind}} = \lambda \cdot \frac{\pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1}{(1 + \varphi_{\text{Schad}}) \cdot 0,95 \cdot \left[\left(\frac{1,05}{0,95} \cdot \pi \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] + \varphi_{\text{Schad}} \cdot 1,05 \cdot \pi \left[\left(\frac{0,95}{1,05} \cdot \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]} \quad (3.17)$$

3.2 Mehrstufige Prozesse

Bei einstufigen Kälteanlagen führt ein steigendes Druckverhältnis im Verdichter zu einem abnehmenden Liefergrad und zu einem Anstieg der Verdichtungs-temperatur, d. h. das energetische Verhalten des Verdichters verschlechtert sich. Außerdem zersetzt sich das Kältemaschinenöl wegen der hohen Temperatur. Um dies zu verhindern, muss das Gesamtdruckverhältnis auf mehrere Stufen aufgeteilt werden. Die Obergrenze zwischen ein- und zweistufiger Verdichtung liegt im Bereich $\pi = 8 - 9$ [55].

3.2.1 Funktionsweise einer Kaskadenkälteanlage

Tiefe Verdampfungstemperaturen können mit einer mehrstufigen Verdichtung des gleichen Kältemittels, aber auch mit einer Kaskadenschaltung mehrerer, in sich geschlossener einstufiger Kältekreisläufe erzeugt werden. Eine solche Kaskadenkälteanlage zeigt Abbildung 3.3 am Beispiel einer zweistufigen Kaskadenschaltung. Die Kältekreisläufe sind durch einen Wärmeübertrager miteinander gekoppelt, so dass der Verdampfer des Hochtemperaturkreislaufs den Kondensator des Nieder-temperaturkreislaufs kühlt. Nur der Verdampfer der kalten Seite nimmt Wärme aus dem Kühlraum bzw. vom Kühlmedium auf. Im Kondensator des Hochtemperatur- kreislaufs wird die gesamte Wärme, bestehend aus Verdampferleistung und aufgenommenen Verdichterleistungen, an die Umgebung abgeführt.

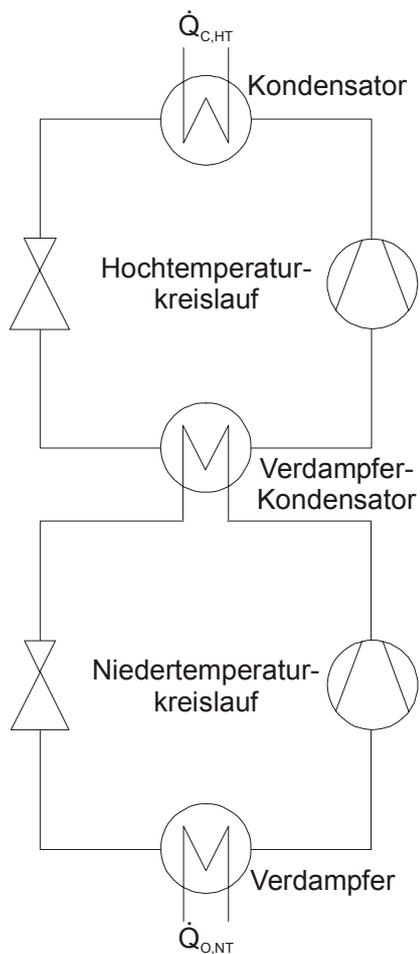


Abbildung 3.3: Zweistufige Kaskadenkälteanlage

Der Vorteil der Kaskadenkälteanlage gegenüber der zweistufigen Kälteanlage besteht darin, dass jeder Kreislauf mit einem anderen - für die entsprechenden Temperaturbedingungen optimalen - Kältemittel betrieben werden kann.

Bei Kälteanlagen in Kaskadenschaltung mit verschiedenen Kältemitteln wird nicht von einem Niederdruckkreislauf, sondern von einem Niedertemperaturkreislauf gesprochen, da die Drücke dieses Kreislaufs gleich bzw. höher sein können als die des Hochtemperaturkreislaufs [56].

Der Einsatz von R 717 im Hochtemperaturkreislauf und R 744 im Niedertemperaturkreislauf bietet außerdem den Vorteil, dass die Drücke des CO_2

immer höher sind als die des Ammoniaks. Somit kann kein Ammoniak über den Verdampfer-Kondensator in den R 744-Kreislauf und in das zu kühlende Medium gelangen, sondern bleibt auf den Maschinenraum begrenzt.

Werden R 744 und R 717 miteinander in einer Anlage eingesetzt, so ist zu beachten, dass beide Kältemittel nicht miteinander in Berührung kommen dürfen, denn sie reagieren zu Ammoniumcarbamat, das kristallin ausfällt:



Steht als zusätzlicher Reaktionspartner Wasser zur Verfügung, bilden sich die Salze Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydrogencarbonat [57]. Diese Reaktionsprodukte verursachen Korrosion und Verstopfungen in der Kälteanlage und zerstören somit den Verdichter. Deshalb sollte der Verdampfer-Kondensator als vollverschweißter Plattenwärmeübertrager ausgeführt sein. Dadurch wird ein Übertreten von R 744 in den R 717-Kältekreislauf und ein daraus resultierender Ausfall der Kälteversorgung mit technischer Sicherheit ausgeschlossen.

3.2.2 Energetische Bewertungsgrößen einer Kaskadenkälteanlage

Die bereits in Kapitel 3.1 vorgestellten Berechnungsgrundlagen einstufiger Prozesse bilden im wesentlichen die Grundlage für die energetische Beurteilung von Kaskadenkälteanlagen.

Die Leistungszahl einer Kompressionskälteanlage in Kaskadenschaltung mit k Kreisläufen berechnet sich nach der Gleichung [47]:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{\sum_{j=1}^k P_j} \quad (3.19)$$

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird lediglich eine zweistufige Kompressionsanlage in Kaskadenschaltung betrachtet. Daraus folgt:

$$\varepsilon_{\text{Kas}} = \frac{\dot{Q}_{0,\text{NT}}}{P_{\text{NT}} + P_{\text{HT}}} = \frac{\dot{Q}_{0,\text{NT}}}{P_{\text{NT}} + \frac{\dot{Q}_{0,\text{HT}}}{\varepsilon_{\text{HT}}}} \quad (3.20)$$

Findet keine Wärmeübertragung mit der Umgebung statt, d. h. $\dot{Q}_{0,\text{HT}} = \dot{Q}_{\text{C,NT}}$, so ergibt sich:

$$\varepsilon_{\text{Kas}} = \frac{\dot{Q}_{0,\text{NT}}}{P_{\text{NT}} + \frac{\dot{Q}_{\text{C,NT}}}{\varepsilon_{\text{HT}}}} = \frac{\dot{Q}_{0,\text{NT}}}{P_{\text{NT}} + \frac{\dot{Q}_{0,\text{NT}} + P_{\text{NT}}}{\varepsilon_{\text{HT}}}} = \frac{\dot{Q}_{0,\text{NT}}}{\frac{P_{\text{NT}}}{\varepsilon_{\text{HT}}} (\varepsilon_{\text{HT}} + \varepsilon_{\text{NT}} + 1)} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_{\text{Kas}} = \frac{\varepsilon_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{NT}}}{\varepsilon_{\text{HT}} + \varepsilon_{\text{NT}} + 1} \quad (3.22)$$

Die Gesamtleistungszahl der Kaskade mit n Kreisläufen lässt sich auch durch die Leistungszahlen der einzelnen Temperaturkreisläufe berechnen. Unter der Voraus-

setzung einer verlustfreien Wärmeübertragung zwischen den einzelnen Kreisläufen gilt dann:

$$\varepsilon_{\text{Kas}} = \left[\prod_{k=1}^n \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_k} \right) - 1 \right]^{-1} . \quad (3.23)$$

4 Technik der Rückgewinnung von Gärungs-CO₂

4.1 Aufbau von CO₂-Rückgewinnungsanlagen

Vor der Wiederverwendung in der Brauerei muss das Gärungs-CO₂ von Verunreinigungen befreit werden. Abbildung 4.1 zeigt ein Schaltbild einer typischen CO₂-Rückgewinnungsanlage. Das Gärungsgas strömt zunächst von den Gärtanks über den Schaumabscheider in den Gaswascher. Im Gaswascher werden die wasserlöslichen Verunreinigungen aus dem CO₂-Rohgas entfernt. Das nun vorgereinigte Gas wird in einem Gasballon gesammelt und anschließend mit einem zweistufigen, ölfreien Verdichter auf 14 bis 20 bar komprimiert. Ein nachgeschaltetes Filtersystem, das aus Trockner und Aktivkohlereiniger besteht, reduziert den Wasserdampfgehalt des Gärungs-CO₂ und befreit es von Geruchs- und Geschmacksstoffen. Schließlich wird das Gärungs-CO₂ bei -28 °C bis -40 °C verflüssigt und in einem CO₂-Speicher gelagert. Von dort wird es über einen Verdampfer dem Betrieb zugeführt. Je nach Anlagenhersteller kann der Gasballon auch vor dem Gaswascher sowie der Trockner nach dem Aktivkohlereiniger angeordnet sein.

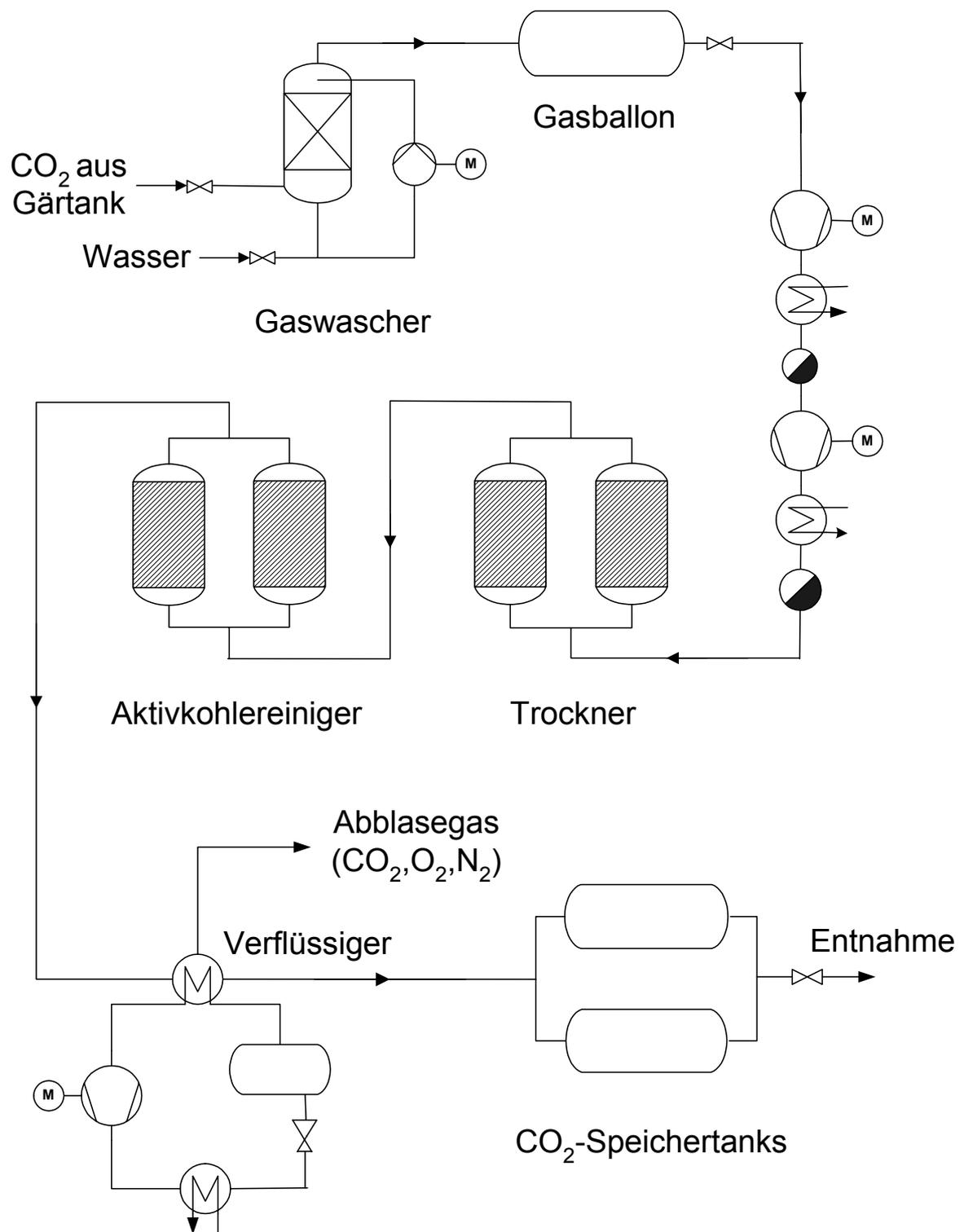


Abbildung 4.1: Schaltbild einer typischen CO₂-Rückgewinnungsanlage

4.1.1 Schaumabscheider

Die bei der Hauptgärung entstehende Kräusendecke kann bei Überfüllung des Gärtanks so hoch steigen, dass Schaum aus dem Gärtank mit dem austretenden CO₂-Rohgas mitgerissen wird. Der Schaumabscheider leitet den mitgerissenen Schaum in den Abwasserkanal und vermeidet so, dass der mitgerissene Schaum in den Gaswascher gelangt. Dies reduziert Verunreinigungen der nachfolgenden Anlagenteile und somit auch den Nährboden für Mikroorganismen. Alternativ kann zur Trennung des mitgeschleppten Schaums vom strömenden CO₂ auch eine Schaumklappe eingesetzt werden.

Das mit Gärschaum verunreinigte CO₂-Rohgas wird tangential in den Schaumabscheider eingeblasen. In Folge seiner höheren Dichte setzt sich der Schaum am Boden ab und wird mit Wasser besprüht. Die Wasserversprühung verringert die Oberflächenspannung der Schaumblasen; dadurch schlägt sich der Schaum am Boden nieder und wird dem Abwasser zugeführt. Reicht bei großen Schaummengen die Wasserversprühung nicht aus, so wird die CO₂-Gasverdichtung abgeschaltet, damit der Schaum die nachfolgenden Anlagenteile nicht verschmutzt. Der stark schäumende Gärbottich muss dann von der CO₂-Sammelleitung getrennt werden [58].

Nach dem Schaumabscheider strömt das CO₂-Rohgas durch die Gasumschaltstation. Die Gasumschaltstation leitet das CO₂ ins Freie oder zur Rückgewinnungsanlage. Bei Überlastung, Störungen oder bei abgeschalteter Rückgewinnungsanlage wird das CO₂ abgeblasen. Unzulässig hohe CO₂-Konzentrationen in Maschinenhäusern oder in tiefer liegenden Kellerräumen werden dadurch vermieden.

Untersuchungen von Kreis [59] hinsichtlich der mikrobiologischen Sicherheit von CO₂-Rückgewinnungsanlagen zeigen, dass Anlagenteile der Unterdruckseite bis zum CO₂-Verdichter verkeimt sind. Auf der Überdruckseite nach dem Verdichter ist das CO₂ dagegen keimfrei. Hier werden das Eindringen und das Wachstum von Mikroorganismen verhindert durch den Druck von mindestens 16 bar, durch die hohen Temperaturen während der Verdichtung und der Regeneration von Trockner

und Aktivkohlereiniger sowie durch die niedrigen Temperaturen von $< -30\text{ °C}$ bei der CO_2 -Verflüssigung.

4.1.2 Gaswascher

Im Gaswascher werden wasserlösliche Bestandteile aus dem CO_2 -Rohgas entfernt. Zu den wasserlöslichen Komponenten gehören Alkohole (vor allem Ethanol) und Gärungsnebenprodukte (z. B. Ethylacetat, Acetaldehyd) [60].

Das CO_2 -Rohgas durchströmt den Gaswascher im Gegenstrom zum Wasser. Dabei gibt es unterschiedliche Ausführungen des Gaswaschers. Sogenannte Standardgaswascher können mit Füllkörpern aus Kunststoff oder ohne Füllkörper ausgestattet sein. Bei Gaswaschern ohne Füllkörper wird auf einen ausreichenden Kontakt des CO_2 -Rohgases mit dem Wasser mittels eines Sprühdüsen systems vertraut. Um den Wasserverbrauch gering zu halten, wird das Wasser im Kreislauf durch den Gaswascher gepumpt, wobei eine konstante Frischwassermenge kontinuierlich zugespeist wird. Eine dem Frischwasserzulauf entsprechende Menge an Wasser wird kontinuierlich abgeschlämmt und in den Kanal geleitet.

Während Standardgaswascher Ethanol bis zu einem Massenanteil von 95 % aus dem CO_2 -Rohgas entfernen, erreichen Hochleistungsgaswascher bis zu 99,75 %.

Bei Hochleistungsgaswaschern wird Frischwasser über eine strukturierte Packung aus Edelstahl versprüht. Die strukturierte Packung vergrößert die Kontaktfläche von CO_2 -Rohgas und Wasser und verbessert somit den Wascheffekt. Der Wasserverbrauch des Hochleistungsgaswaschers liegt mit 1 l Wasser pro kg CO_2 nicht höher als bei Standardgaswaschern. Da der Hochleistungsgaswascher ausschließlich mit Frischwasser betrieben wird, entfällt die Pumpe zur Umwälzung des Wassers.

Dem Gaswascher kommt neben der Entfernung von wasserlöslichen Verunreinigungen noch eine Schlüsselfunktion bei der Entfernung von Schwefelwasserstoff (H_2S) und von Dimethylsulfid (DMS) zu: H_2S und DMS werden in einem Aktivkohlereiniger adsorbiert. Ethanolreste, die nicht im Gaswascher ausgetragen wurden, gelangen in den Aktivkohlereiniger und werden dort von der Aktivkohle

adsorbiert. Da Ethanol eine höhere Affinität zur Aktivkohle besitzt als H_2S , verdrängt der Ethanol das H_2S von den Bindungsstellen, das somit im CO_2 verbleibt. Für eine weitgehende H_2S - und DMS-Entfernung im Aktivkohlereiniger muss also bereits im Gaswascher möglichst viel Ethanol ausgewaschen werden [61].

4.1.3 Gasballon

Das von Schaum und wasserlöslichen Komponenten befreite CO_2 -Rohgas wird in einem Gasballon aus Kunststoff, dessen Volumen veränderbar ist, gesammelt. Dieser Ballon dient als Puffer. Dieser Puffer ist notwendig, da der bei der Gärung entstehende Gasvolumenstrom in der Regel kleiner als der angesaugte Volumenstrom des nachgeschalteten Verdichters ist. In Abhängigkeit vom Füllstand des Gasballons wird der mit gleichbleibendem Hubvolumen ansaugende CO_2 -Verdichter an- und abgeschaltet. Somit reduziert der Gasballon die Verdichter-Einschaltfrequenz.

Der Druck im Gasballon wird durch einen Druckaufnehmer überwacht. Innerhalb eines Druckintervalls wird der Verdichter zu- bzw. abgeschaltet. Bei Überschreiten eines maximalen Drucks wird das CO_2 über die Gasumschaltstation aus dem System abgeblasen. Bei Gasmangel werden der Gaswascher und der Verdichter abgeschaltet.

Ein dem Gaswascher nachgeschalteter Gasballon bietet den Vorteil, dass eine übermäßige Verschmutzung des Gasballons vermieden wird. Befindet sich der Gasballon vor dem Gaswascher, so wird nur dasjenige CO_2 gewaschen, das durch den Verdichter angesaugt wird, und der Saugdruck des Verdichters sorgt für eine gleichmäßige Durchströmung des Gaswaschers.

Bei einer kontinuierlichen Produktion auch über das Wochenende kann unter Umständen auf einen Gasballon verzichtet werden, wenn ein Booster in der Saugleitung des Verdichters installiert wird. Dieser Booster erhöht den Gasdruck des Gärungsgases am Saugstutzen des Verdichters, wodurch das Leitungssystem gleichzeitig als Puffer wirken kann [62].

4.1.4 CO₂-Verdichtung

Bereits geringe Konzentrationen von Öl in dem rückgewonnenen CO₂ schädigen die Stabilität des Bierschaums und das Bieraroma. Deshalb werden für die CO₂-Verdichtung trockenlaufende Kolbenkompressoren verwendet. Die Kolben arbeiten ohne Zylinder- und Stopfbuchsen­schmierung, geschmiert wird nur noch der Kurbeltrieb. Dabei erfolgt die Abdichtung am Kolben und in der Gasstopfbuchse durch Labyrinth oder durch Spezialdichtungen aus Kunstkohle. Das CO₂ bleibt somit ölfrei [63]. Diese Trockenlaufverdichter arbeiten zwar ölfrei, haben aber einen höheren Antriebsenergiebedarf als ölgeschmierte Verdichter.

Die European Industrial Gas Association hat in ihren Spezifikationen für Handels-CO₂ den Ölgehalt auf einen maximalen Massenanteil von ≤ 5 ppm festgelegt [76]. Da bereits geringere Ölkonzentrationen in Verdichtungen den Schaum zu schädigen, sollte der Massenanteil des Öls im gereinigten Gärungs-CO₂ ≤ 1 ppm sein.

Aufgrund des hohen Gesamtdruckverhältnisses erfolgt die Verdichtung des CO₂ auf den Verflüssigungsdruck von 14 bis 20 bar in zwei Stufen. Dadurch werden hohe Gastemperaturen vermieden, und der Einfluss des schädlichen Raumes wird gering gehalten. Je kleiner der schädliche Raum, desto größer ist der Liefergrad eines Verdichters [64].

Jeder Verdichtungsstufe sind ein mit Flüssigkeit betriebener Kühler und ein Kondensatabscheider nachgeschaltet. Bei der Abkühlung kondensiert Wasser aus, das in den Kondensatabscheidern abgeführt wird. Dadurch reduziert sich der Wasserdampfgehalt des aus der CO₂-Verdichtung ausströmenden CO₂.

4.1.5 Trockner

Im Trockner wird dem CO₂ weiterer Wasserdampf in Abhängigkeit von der Verflüssigungstemperatur bis zu einem Drucktaupunkt von -45 bis -60 °C entzogen, um Eisbildung im CO₂-Verflüssiger sowie im CO₂-Lagertank zu verhindern. Die

Trocknerkolonne besteht aus zwei mit Trockenmittel gefüllten Behältern, von denen jeder für die volle Anlagenleistung ausgelegt ist. Die beiden Behälter sind so geschaltet, dass der eine in Betrieb ist, während der andere regeneriert wird bzw. bereit ist zum Umschalten. Ist eine bestimmte Wasserbeladung des Trockenmittels im betriebenen Behälter erreicht, wird auf den regenerierten Behälter umgeschaltet. Die Regeneration erfolgt mittels Beheizung und anschließender Spülung mit getrocknetem CO_2 aus dem CO_2 -Verflüssiger oder CO_2 -Lagertank. Die Heizelemente für die Regeneration können sich entweder im Trockner befinden oder sind auf der Außenseite der Behälter angebracht. Das Einlassen mehrerer Heizelemente in den Behälter hat den Vorteil, dass das Trockenmittel gleichmäßiger erhitzt und der elektrische Energiebedarf minimiert wird. Befinden sich die Heizelemente außen am Behälter, können die einzelnen Trocknerbereiche je nach Bedarf regeneriert werden. Ein Taupunktmessgerät überwacht den Drucktaupunkt des getrockneten CO_2 .

Als Füllgut für den Trockner werden Kieselgel oder zeolithische Molekularsiebe verwendet. Kieselgel ist als technisches Adsorbens vor allem unter dem Handelsnamen Silicagel bekannt. Es besteht zu 99% aus Siliciumdioxid und ist eine synthetisch hergestellte feinporöse feste Kieselsäure. Zeolithische Molekularsiebe sind Aluminiumsilicate, die aus kristallinen AlO_4^- und SiO_4^- -Tetraedern aufgebaut sind. Die Trennung von Wasserdampf und CO_2 basiert auf der hohen Affinität des Adsorbens zum Wasser und dem Molekularsiebeffekt [65].

4.1.6 Aktivkohlereiniger

Im Aktivkohlereiniger werden die verbliebenen flüchtigen Substanzen (wie z. B. Ethanol, H_2S , DMS, Ester) durch Adsorption an Aktivkohle aus dem CO_2 entfernt. Dieser Reinigungsschritt ist notwendig, um ein möglichst geruchsfreies CO_2 zu erhalten.

Der Aktivkohlereiniger ist wie das Trocknungsaggregat eine Doppelturmanlage, um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Das Umschalten auf das jeweils regenerierte Aggregat erfolgt bei Aktivkohlereiniger sowie bei Trockner in der Regel nach der Anzahl der Betriebsstunden, die in Abhängigkeit von der Qualität des CO_2 -

Rohgases festgelegt wird. Beim Trockner kann das Umschalten auch nach dem Messwert des Drucktaupunktes vorgenommen werden.

Schwefelhaltige Verbindungen können Geruch und Geschmack des Bieres beeinträchtigen. Für einen reinen und typischen Geruch und Geschmack des CO₂, sollte deshalb der Volumenanteil von H₂S und DMS jeweils < 50 ppb sein. Außerdem ist H₂S korrosiv und kann mit CO₂ zu Kohlenoxidsulfid (COS) reagieren, aus dem durch Hydrolyse wieder H₂S entsteht. Aus diesem Grunde ist insbesondere für das Karbonisieren auch auf einen niedrigen Gehalt an COS zu achten.

Ein dem Aktivkohlereiniger vorgeschalteter Trockner kann neben Wasserdampf bereits auch andere Begleitstoffe adsorbieren. Die Anordnung des Trockners nach dem Aktivkohlereiniger bietet dagegen eine Sicherheit gegen die Verschleppung von Aktivkohlestaub in den CO₂-Verflüssiger, wodurch sich ein nachgeschalteter Feinfilter erübrigen kann.

4.1.7 CO₂-Verflüssiger

Im Verflüssiger kondensiert das CO₂ durch Abkühlen auf -40 °C bis -28 °C. Beim Kondensieren des CO₂ wird Wärme frei, die mit einem Kältemittel aus dem Verflüssiger abgeführt wird. Die aus dem Kopfraum der Gärtanks mitgeschleppten Gase O₂ und N₂ kondensieren bei den Prozessbedingungen von -40 °C bis -28 °C und 14 bis 20 bar jedoch nicht, sondern sind weiterhin gasförmig. Sie werden in diesem Zusammenhang auch als „nicht kondensierbare Gase“ bezeichnet. Die nicht kondensierbaren Gase werden durch Abblasen aus dem Verflüssiger weitgehend vom CO₂ abgetrennt. Ein geringer Anteil an nicht kondensierbaren Gasen ist jedoch im flüssigen CO₂ gelöst. Der Anteil an nicht kondensierbaren Gasen im flüssigen CO₂ ist durch die Verflüssigungstemperatur und durch den Verflüssigungsdruck bestimmt.

Das flüssige CO₂ wird in einem wärmeisolierten CO₂-Speicher zwischengelagert. Die Lagerung erfolgt bei Drücken unterhalb des Verflüssigungsdruckes, um den O₂-Anteil weiter zu senken. Von dort wird das flüssige CO₂ entweder bei Bedarf in der

Brauerei mittels eines Verdampfers verdampft und über eine Druckregelung dem Verbraucher zugeführt oder in Flaschen abgefüllt.

4.2 CO₂-Rückgewinnungssysteme

In Abhängigkeit von den Gegebenheiten bei der Gärung sowie den spezifischen Anforderungen an die Qualität und die Ausbeute des rückgewonnenen CO₂, kommen in der Brauindustrie verschiedene Systeme für die CO₂-Rückgewinnung zum Einsatz.

4.2.1 Konventionelle CO₂-Rückgewinnung

Konventionelle CO₂-Rückgewinnungsanlagen nach Abbildung 4.1 sind aus den in Kapitel 4.1 beschriebenen Komponenten aufgebaut. Bei Eintritt in die CO₂-Rückgewinnung betragen die Reinheiten des Gärungsgases mindestens $z_{\text{CO}_2} = 99,5 \%$. Mit zunehmender Eingangsreinheit steigt die Qualität des verflüssigten CO₂ und reduziert sich der Energieverbrauch der Rückgewinnungsanlage.

Die CO₂-Verflüssigung erfolgt in konventionellen CO₂-Rückgewinnungsanlagen bei Temperaturen von -30 °C bis -28 °C und Drücken von 14 bis 16 bar. Durch das Abblasen des mit Luft versetzten Gärungsgases bis zu einem Reinheitsgrad von mindestens $z_{\text{CO}_2} = 99,5 \%$ ist die Ausbeute konventioneller CO₂-Rückgewinnungsanlagen begrenzt. Bei einem Bier mit einem Massenanteil von 12 % Extrakt liegt die Ausbeute um 2 kg CO₂ pro hl Bier; bei gutem Gasmanagement werden Werte um 2,5 kg CO₂ pro hl Bier erreicht. Dabei sind O₂-Anteile von $z_{\text{O}_2} = 30 - 60 \text{ ppm}$ im flüssigen CO₂ gelöst.

4.2.2 Splitsystem

Das Splitsystem besteht aus einem Leitungssystem für „reines“ CO₂ und einem zweiten Leitungssystem für „unreines“ CO₂. Das „unreine“ CO₂ wird vor dem Verflüssiger der CO₂-Rückgewinnungsanlage entnommen und über eine separate Leitung den Verbrauchern im Betrieb zugeführt (Abbildung 4.2). Da das „unreine“ CO₂ nicht verflüssigt wird, enthält es höhere Anteile an O₂ und N₂ und kann im Unfiltratbereich bei der Bierproduktion, z. B. für die Inertisierung im Sudhaus oder als Schutzgas im Lagertank, eingesetzt werden.

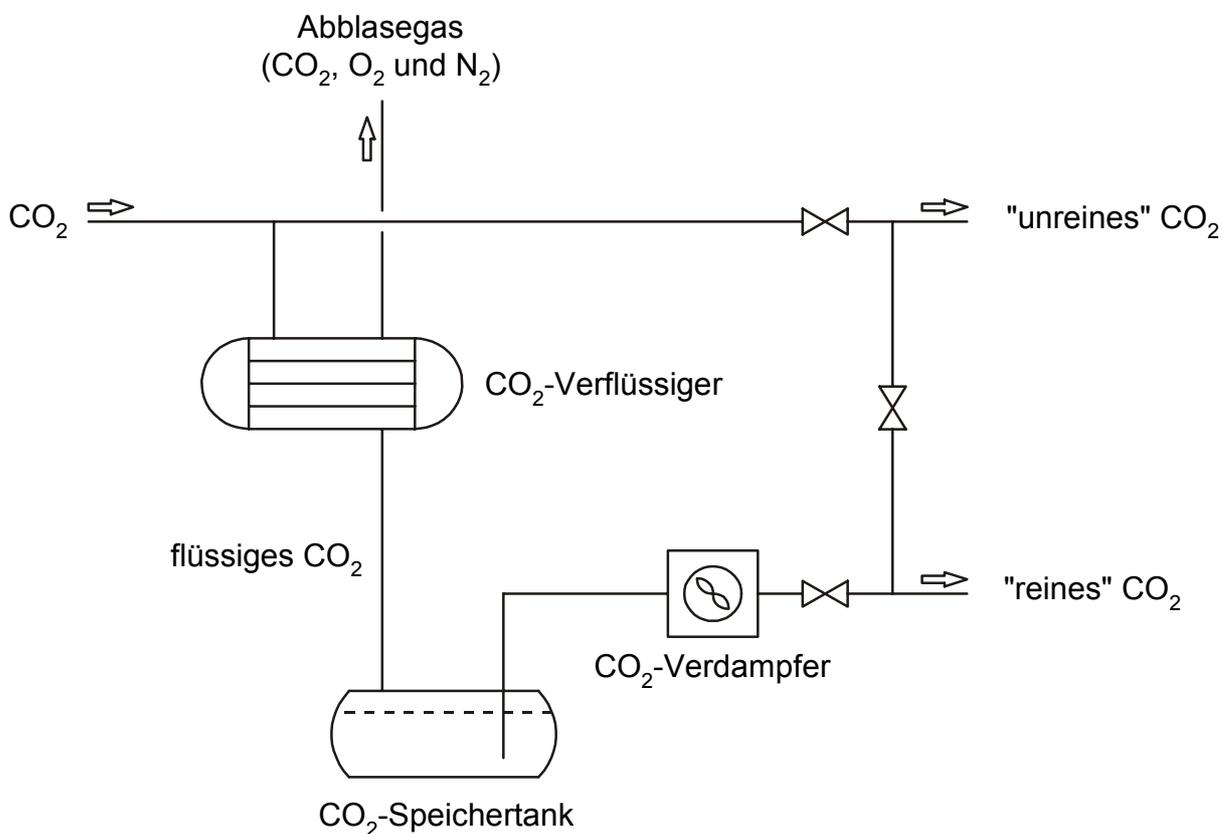


Abbildung 4.2: Splitsystem zur CO₂-Verflüssigung

Durch das Vorbeiführen des „unreinen“ CO₂ am Verflüssiger wird nur noch Gärungsgas mit hoher CO₂-Konzentration verflüssigt. Dadurch sinkt die O₂-Konzentration und steigt somit die Qualität des verflüssigten CO₂. Verbraucher, die

hohe Anforderungen an die CO₂-Qualität stellen, werden über das Verteilungsnetz mit „reinem“ CO₂ aus dem CO₂-Speichertank versorgt.

Die Vorteile des Splitsystems sind die höheren Verflüssigungstemperaturen und der daraus resultierende geringere spezifische Energiebedarf für die CO₂-Verflüssigung. Außerdem verringert sich die Masse des Abblasegases, wodurch der Massenwirkungsgrad MWG steigt. Der Massenwirkungsgrad ist das Verhältnis des Massenstromes des flüssigen CO₂, das aus dem Verflüssiger austritt, zu dem angesaugten Gärungsgas-Massenstrom. Mit steigender Masse des Abblasegases am Verflüssiger sinkt der Massenwirkungsgrad.

$$\text{MWG} = \frac{\dot{m}_{\text{flüssig}}}{\dot{m}_{\text{zu}}} = \frac{\dot{m}_{\text{zu}} - \dot{m}_{\text{Abblasegas}}}{\dot{m}_{\text{zu}}} \quad (4.1)$$

Die Nachteile des Splitsystems liegen in der Verwechslungsgefahr von „reinem“ und „unreinem“ CO₂ und den höheren Investitionskosten durch das zweite Leitungsnetz. Besonders vorteilhaft ist das Splitsystem für Brauereien mit einer 7-Tage-Produktion.

4.2.3 CO₂-Verflüssigung mit Rektifikation

Die CO₂-Verflüssigung mit Rektifikation ermöglicht hohe CO₂-Ausbeuten bei geringsten O₂-Anteilen in dem flüssigen CO₂. Hierzu wird Gärungs-CO₂ mit einer Reinheit von mindestens $z_{\text{CO}_2} = 95 \%$ bei Eintritt in die CO₂-Rückgewinnungsanlage verflüssigt. Dazu ist es notwendig, die Gärtanks nicht erst nach 24 bis 36 Stunden nach dem Anstellen der Gärtanks mit der Rückgewinnungsanlage zu verbinden, sondern bereits nach 5 Stunden (bezogen auf ein Bier mit einem Massenanteil von 12 % Extrakt) [66].

Bei Einsatz einer Rektifikation wird das Gärungs-CO₂ bei Temperaturen von -40 °C bis -35 °C und bei Drücken von 18 bis 20 bar verflüssigt. Dadurch verringert sich der CO₂-Anteil im Abblasegas und demzufolge die Masse des abgeblasenen CO₂,

wodurch CO₂-Ausbeuten bis zu 3,4 kg pro Hektoliter Würze (bezogen auf ein Bier mit einem Massenanteil von 12 % Extrakt) erzielt werden können. Die niedrigen Temperaturen und hohen Drücke bei der Verflüssigung führen jedoch zu einem verstärkten Lösen des O₂ im flüssigen CO₂, deshalb werden dem CO₂-Verflüssiger eine Rektifikationskolonne und ein Verdampfer entsprechend Abbildung 4.3 nachgeschaltet, wodurch sich die Trennwirkung verstärkt.

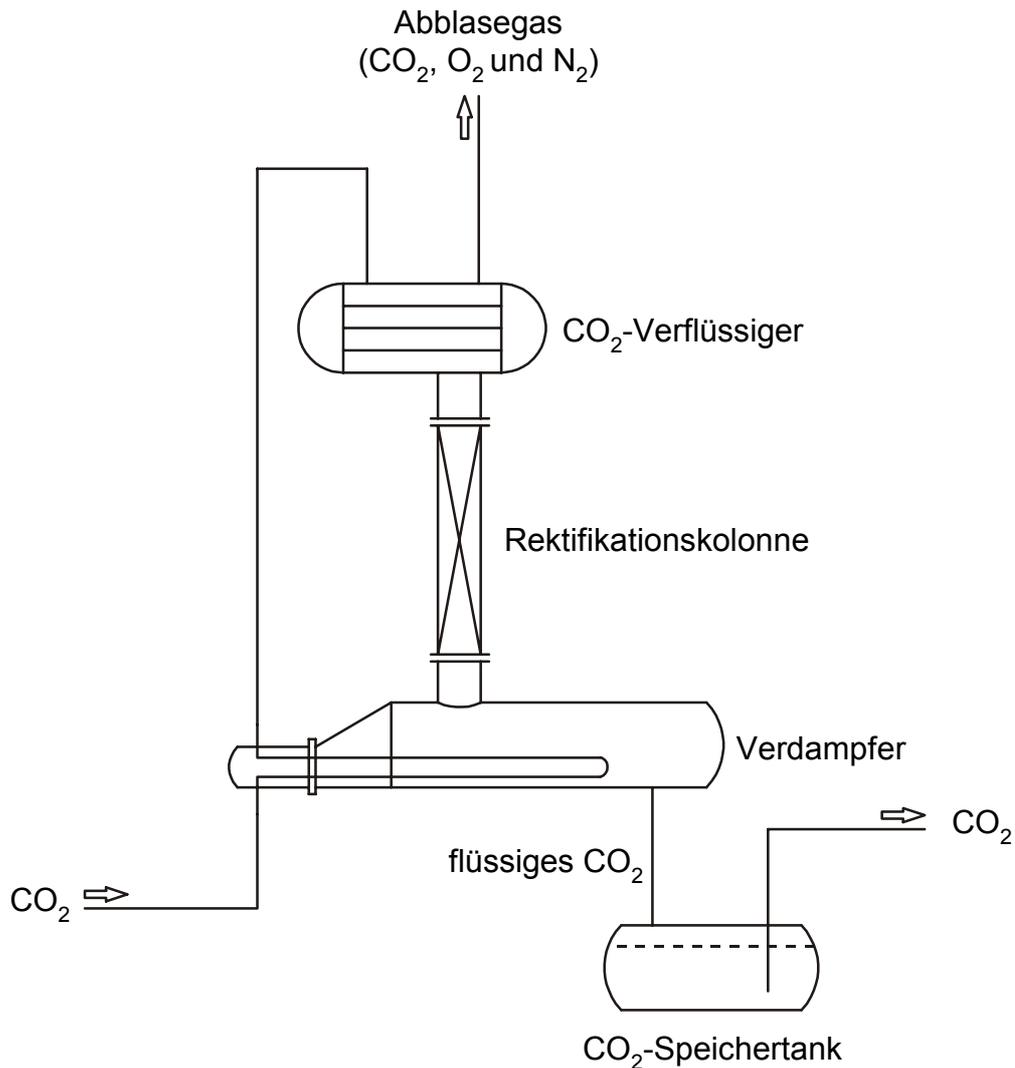


Abbildung 4.3: CO₂-Verflüssigung mit Rektifikation

Das dem Verflüssiger zuströmende Gärungsgas wird zunächst durch den Verdampfer geführt, wodurch das bereits verflüssigte CO₂ erhitzt und in den Siedezustand versetzt wird. Die im Verdampfer entstehende Gasphase ist ein CO₂-

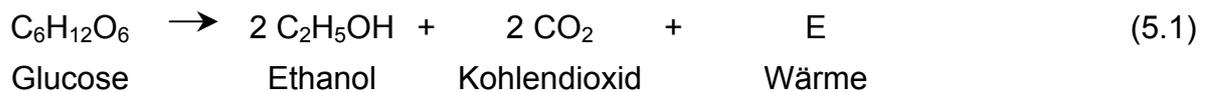
Luft-Gemisch mit einem hohen Anteil an den leichtersiedenden Gasen O_2 und N_2 . Dieses Gasgemisch bewegt sich in der Rektifikationskolonne im Gegenstrom zum verflüssigten CO_2 , das aus dem Verflüssiger strömt. In der Rektifikationskolonne führen die mehrfachen Trennstufen zu einer weiteren Anreicherung der leichtersiedenden Komponenten in der Gasphase. Somit werden O_2 -Anteile von $z_{O_2} < 5$ ppm im verflüssigten CO_2 nach der Rektifikationskolonne erreicht. Vom Verdampfer wird das CO_2 schließlich in den CO_2 -Speichertank geleitet.

Die niedrigen Temperaturen und hohen Drücke bei der CO_2 -Verflüssigung mit einer Rektifikation führen zu einem im Vergleich zur konventionellen Rückgewinnung um etwa 20 % höheren Energiebedarf und damit entsprechend höheren Betriebskosten. Außerdem sind ein zusätzlicher Investitionsaufwand für die Rektifikationskolonne und eine Bauhöhe von etwa sechs bis acht Metern über dem CO_2 -Speichertank erforderlich.

5 CO₂-Wirtschaft und Energiewirtschaft in der Brauindustrie

5.1 Entstehung und Verbrauch von CO₂ bei der Vergärung von Bierwürze

Bei der Herstellung von Bier entsteht bei der alkoholischen Gärung aus Zuckern neben Alkohol auch Wärme und CO₂ [67]:



Durch das Vergären von Würze mit einem Massenanteil von 12,5 % Extrakt zu Bier mit einem Massenanteil von 3,5 % Restextrakt entstehen etwa 4,2 kg CO₂ pro Hektoliter Würze, von denen etwa 3,7 kg aus der Flüssigkeit frei werden. Insgesamt entstehen in der deutschen Brauindustrie etwa 400 000 t CO₂ pro Jahr bei der Gärung.

Um die heute geforderte Geschmacksstabilität der Biere über mindestens 6 Monate erreichen zu können, muss von der Reifung bis zu der Abfüllung des Bieres möglichst sauerstofffrei gearbeitet werden. Der Einsatz von CO₂ als Schutzgas ist eine unerlässliche Maßnahme, um den Kontakt von Bier mit Luft zu reduzieren und somit die Sauerstoffaufnahme und die daraus resultierende Alterung des Bieres zu minimieren. Als Zusatzstoff wird CO₂ bei der Abfüllung des Bieres zur Erhöhung des CO₂-Gehaltes (Karbonisieren) verwendet. Im Durchschnitt werden in der Brauerei 1,8 bis 2 kg/hl Verkaufsbier benötigt [68].

Um den CO₂-Bedarf zu decken, sollte das bei der Gärung entstehende CO₂ rückgewonnen und in den Produktionsprozess zurückgeführt werden. Dies ist technologisch sinnvoll und wirtschaftlich notwendig. Alternativ kann das CO₂ auch kostenaufwendig aus dem Gashandel bezogen werden.

Den durchschnittlichen Verbrauch von CO₂ für die einzelnen Prozessschritte in Brauereien zeigt Tabelle 5.1. Ein wichtiges Qualitätskriterium von CO₂ in der Bier- und Getränkeindustrie ist der Sauerstoffgehalt. Als Schutzgas im Filtratbereich ist eine CO₂-Qualität mit einem Volumenanteil von 5 ppm Sauerstoff, für das Karbonisieren von Bier sogar < 5 ppm notwendig. Im Unfiltratbereich genügen CO₂-

Qualitäten mit einem Volumenanteil von 5 - 50 ppm O₂ [69]. Wie die Tabelle 5.1 zeigt, ist der CO₂-Bedarf bei der Abfüllung von Bier in Glasflaschen deutlich geringer als bei der Abfüllung von Bier in Kunststoffflaschen. Bei einer Umstellung von Glas auf Kunststoffgebinde erhöht sich der CO₂-Bedarf der Brauerei entsprechend.

Tabelle 5.1: Spezifischer CO₂-Verbrauch bei der Bierproduktion [70, 71, 72]

Prozessschritt	kg CO ₂ /hl Bier
Schutzgas im Lagertank	0,4 – 0,5
Schutzgas Filtration	0,4 – 0,5
Schutzgas Drucktank	0,3 – 0,5
Flaschenabfüllung (Glas)	0,2 – 0,4
Flaschenabfüllung (PET)	0,6 – 1,2
Fassabfüllung	0,9 – 1,1
Dosenabfüllung	0,6 – 0,8
Nachkarbonisieren	0,1 – 0,2
Vollkarbonisieren	0,5 – 0,7

Zukünftig wird das CO₂ vermehrt für die Inertisierung im Sudhaus der Brauerei verwendet werden [73]. Dabei erfolgt z. B. die Schrotung des Malzes unter Begasung mit CO₂. Dies reduziert die Sauerstoffaufnahme und erhöht die Geschmacksstabilität des Bieres [74]. Außerdem kann CO₂ für die Neutralisierung des meist alkalischen Brauereiabwassers eingesetzt werden.

Nach dem deutschen Reinheitsgebot und § 5 der Zusatzstoff-ZulassungsVO ist für ein nach dem deutschen Reinheitsgebot gebrautes Bier nur Gärungs-CO₂ aus der Bierherstellung für die Karbonisierung zulässig. CO₂ anderer Herkunft, wie dies bei Handels-CO₂ die Regel ist, darf also nicht als Zusatzstoff, sondern lediglich als Hilfsstoff verwendet werden. Es darf sich nur in technisch nicht vermeidbaren Mengen im Bier lösen, aber nicht dem Bier gezielt zugesetzt werden. Mit Hilfe des Isotopenverhältnisses von ¹³C/¹²C kann CO₂ aus pflanzlicher und technischer Herkunft unterschieden werden [75].

In der Bier- und Getränkeindustrie sind die Anforderungen an die Qualität des Handels-CO₂ nicht einheitlich festgelegt. Vielmehr beschaffen einige Anwender das CO₂ nach firmeneigenen Spezifikationen. Die European Industrial Gas Association und die International Society of Beverage Technologists geben für die Hersteller von Handels-CO₂ zwar grundlegende Standards vor [76, 77], diese reichen jedoch für den Einsatz in der Brau- und Getränkeindustrie nicht aus.

In der Brauerei fällt das Gärungs-CO₂ nicht synchron mit dem Verbrauch an CO₂ an. Aufgrund des hohen spezifischen Volumens ist es deshalb notwendig, das Volumen des gasförmigen CO₂ durch Verflüssigung zu reduzieren, um es platzsparend zwischenspeichern zu können. Dabei wird das spezifische Volumen des CO₂ bei der konventionellen Rückgewinnung von etwa 551 l/kg auf 0,93 l/kg reduziert. Die Volumenreduzierung des Gärungs-CO₂ durch Verdichtung und Verflüssigung in einer CO₂-Rückgewinnungsanlage ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

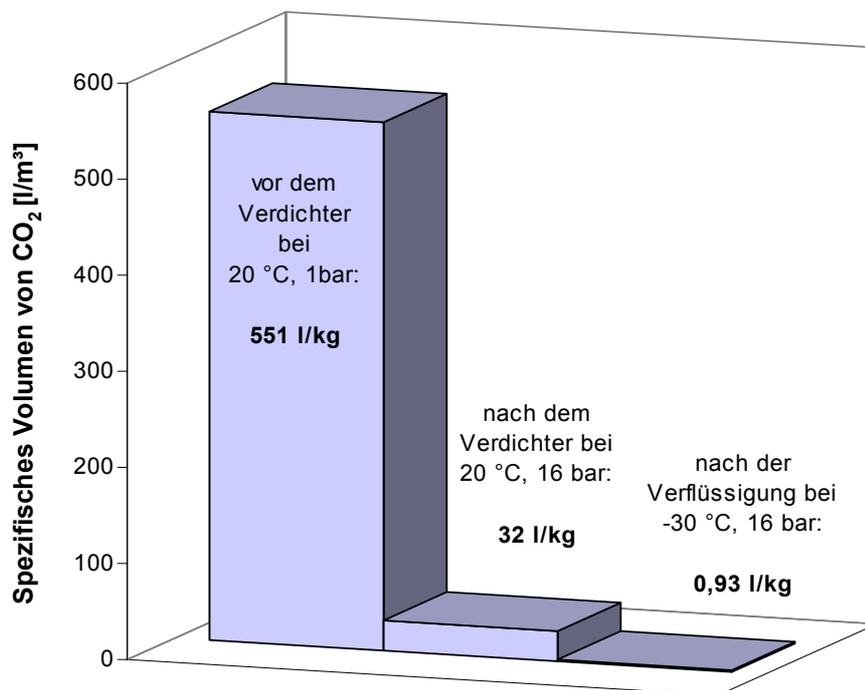


Abbildung 5.1: Veränderung des spezifischen Volumens von CO₂ bei der Verdichtung und Verflüssigung

Die Zwischenspeicherung des Gärungs-CO₂ ist besonders für Brauereien, die in einer 5-Tage-Woche produzieren, unverzichtbar. Die Würzebereitung findet dabei im allgemeinen zwischen Montag und Donnerstag statt. Entsprechend zeitlich verzögert, erreichen die Fermentationsprozesse im Gärkeller den Höhepunkt am Wochenende. Daraus folgen das Maximum der CO₂-Entstehung (Abbildung 5.2) und ein maximaler Kältebedarf im Gärkeller. Der Bedarf an CO₂ besteht während der Bierproduktion an den Werktagen (Abbildung 5.3) in den verschiedenen Prozessschritten gemäß Tabelle 5.1.

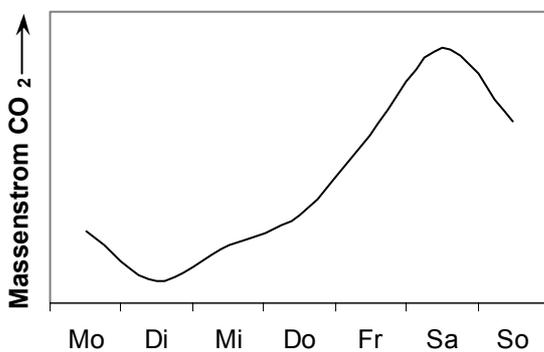


Abbildung 5.2: Entstehung von CO₂ bei der Gärung (qualitativ)

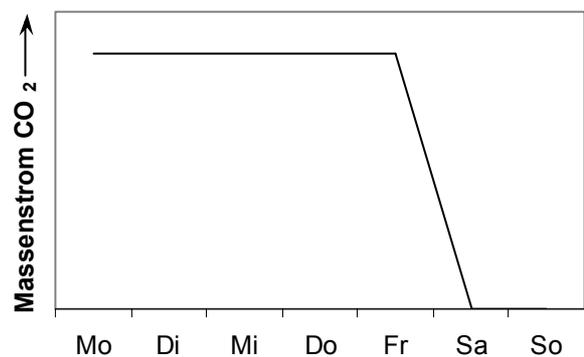


Abbildung 5.3: CO₂-Bedarf im Braubetrieb (qualitativ)

Das aus den Gärgefäßen strömende CO₂ ist nicht nur mit Gärungsnebenprodukten und anderen Begleitstoffen, sondern auch mit den aus dem Kopfraum der Gärtanks mitgeschleppten Gasen O₂ und N₂ verunreinigt. Die CO₂-Konzentration im Gasstrom nimmt mit fortlaufender Gärdauer zu. Unter der Annahme von Luft (21 Vol.-% O₂, 79 Vol.-% N₂) als Begleitgas im Gärungsgas entspricht eine CO₂-Qualität mit einem Volumenanteil von < 5 ppm O₂ einer CO₂-Reinheit von > 99,998 Vol.-%. Neben O₂ und N₂ handelt es sich bei den Verunreinigungen des Gärungs-CO₂ um Substanzen wie Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone [78, 79]. Diese werden während der Gärung mit dem aus dem Jungbier entweichenden CO₂ ausgetragen und verunreinigen das CO₂. Die Verunreinigungen im Gärungs-CO₂ sind nach Haffmans [80] im wesentlichen die in Tabelle 5.2 aufgeführten Substanzen.

Tabelle 5.2: Verunreinigungen im CO₂-Rohgas [nach 80]

Substanz	Konzentration [Massenanteil in ppm]
Ethanol	400 – 1000
Acetaldehyd	10 – 20
Ethylacetat	10
Isoamylacetat	5
H ₂ S	2 – 10
Isoamylalkohol	2,5
Amylalkohol	2,5
DMS	2,5
Aceton	1
Isobutanol	1
O ₂ , N ₂ und Wasserdampf	

Brauereien außerhalb Europas verwenden für die Deckung des CO₂-Bedarfes auch CO₂-Erzeugungsanlagen, wenn die Ausbeute der CO₂-Rückgewinnung nicht ausreicht und Lieferanten für Handels-CO₂ fehlen. In diesen Fällen ist die Rückgewinnung von CO₂ mit R 744 eine besonders interessante Möglichkeit den erhöhten CO₂-Bedarf zu decken. Ebenso vorteilhaft ist der Einsatz von R 744 bei der Herstellung von flüssigem CO₂ für den Gashandel oder bei der Verflüssigung von CO₂ aus Energieerzeugungsprozessen vor dem Verpressen unter den Erdboden.

5.2 Energiebedarf bei der Bierherstellung

Der spezifische elektrische Energiebedarf von Brauereien schwankt je nach Anlagenauslegung und Betriebsgröße zwischen 7 und 12 kWh/hl Verkaufsbier [68]. Bei wenig effizienten Kleinbrauereien kann dieser Grenzwert deutlich überschritten

werden. Im Jahr 2002 betrug der Strombedarf der deutschen Brauindustrie 1,117 TWh; bei einem Gesamtausstoß von 107,6 Mio. hl Verkaufsbier entspricht dies einem spezifischen Strombedarf von 10,4 kWh/hl Verkaufsbier [81]. In den Brauereien besteht der Strombedarf unter anderem für den Antrieb von Kompressoren (Kälte-, Druckluftherzeugung, CO₂-Rückgewinnung), für den Antrieb von Pumpen (Gärung, Lagerung, Filtration) sowie für den Antrieb von Rührwerken, Transportanlagen und Maschinen (Sudhaus, Abfüllung). Der größte Anteil des elektrischen Energiebedarfes ist dabei für die Kälteerzeugung und für die Abfüllung aufzuwenden, wie Abbildung 5.4 zeigt.

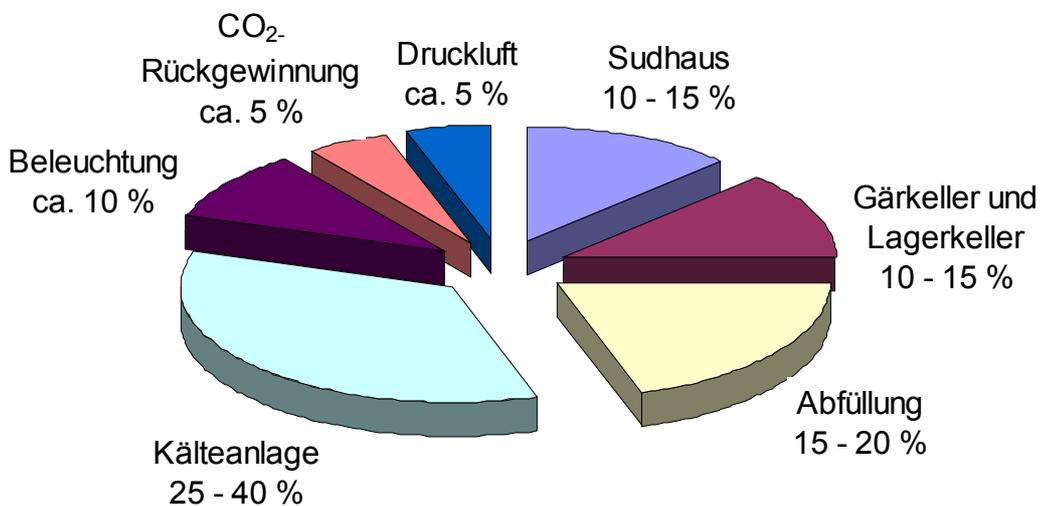


Abbildung 5.4: Anteile des Strombedarfs in den Brauereiabteilungen [nach 82]

In der deutschen Brauindustrie wurden im Jahr 2002 zur Deckung des thermischen Energiebedarfs 57 111 t Heizöl, 19 431 t Kohle und $257,5 \cdot 10^6$ m³ Erdgas verbrannt [81]. Demnach betrug der spezifische Wärmebedarf 113,4 MJ/hl Verkaufsbier. Während der Strombedarf seit 1980 in etwa konstant geblieben ist, ist der spezifische Wärmebedarf seit 1980 um ca. 35 % gesunken [82]. Die Aufteilung des gesamten Wärmebedarfes auf die einzelnen Betriebsabteilungen ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

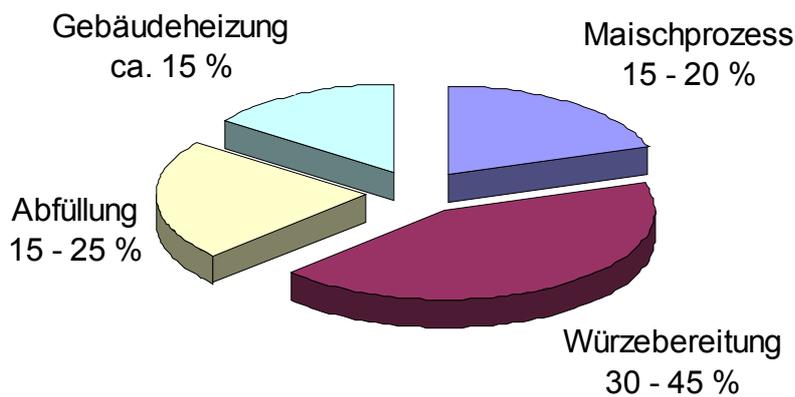


Abbildung 5.5: Anteile des Wärmebedarfs in den Brauereiabteilungen [nach 82]

Der Hauptwärmeverbraucher in Brauereien ist das Sudhaus, gefolgt von der Abfüllung. Der energieintensivste Prozess im Sudhaus ist die Würzebereitung, bei der die Würze zunächst erhitzt und anschließend gekocht wird. Zur Energieeinsparung kann das Aufheizen der Maische mit der Abwärme der Würzebereitung erfolgen. Den größten Wärmebedarf in der Abfüllung besitzt die Flaschenreinigungsmaschine für das Temperieren der Lauge.

Der spezifische Kältebedarf in Brauereien beträgt im allgemeinen 20 – 30 MJ/hl Verkaufsbier [83]. Der Hauptkältebedarf besteht für die Abkühlung der Würze sowie für die Kühlung während Gärung und Lagerung. Je nach Art der Kühlung sind für die Würzekühlung 6 – 8 MJ/hl Verkaufsbier aufzuwenden. Der spezifische Kältebedarf der Gärung liegt bei 5 – 9 MJ/hl Verkaufsbier. Dieser ergibt sich aus der freiwerdenden spezifischen Gärungswärme von ca. 570 kJ/kg vergorenem Extrakt und der Abkühlung des Bieres am Ende der Gärung auf die Lagertemperatur. Für die konventionelle Lagerung des Bieres von 21 Tagen bei -1 °C ist z. B. eine spezifische Kälte von etwa 5 MJ/hl Verkaufsbier notwendig. Mit einem weiteren Kältebedarf von ca. 10 MJ/hl Verkaufsbier ist zu rechnen, unter anderem für die Abfuhr des Wärmeeintrages aus der Umgebung, die Biertiefkühlung, die Kühlung nach der Kurzzeiterhitzung und die CO₂-Rückgewinnung.

6 Thermodynamische Modellierung eines CO₂-Rückgewinnungssystems

6.1 Berechnung der Gasverdichtung

Für die Gasverdichtung wird ein zweistufiger Hubkolbenverdichter verwendet. Die für den polytropen Verdichtungsprozess benötigte elektrische Leistung P_{Verd} wird berechnet nach

$$P_{\text{Verd}} = \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot \frac{c_p \cdot T_{\text{Saug}}}{\eta_{\text{ind}} \cdot \eta_{\text{mech}} \cdot \eta_{\text{mot}}} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]. \quad (6.1)$$

Der hierfür erforderliche indizierte Wirkungsgrad η_{ind} wird aus den Gleichungen (3.11) und (3.17) bestimmt.

Die Kühlung des zu verdichtenden Gases erfolgt mittels Zylinder- und Deckelkühlung sowie mit Zwischen- und Nachkühler. Der abzuführende Wärmestrom \dot{Q} für jede Verdichtungsstufe ergibt sich aus

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{Gas}} + \dot{Q}_{\text{W}}, \quad (6.2)$$

wobei \dot{Q}_{Gas} die im Gas und \dot{Q}_{W} die im kondensierten Wasserdampf enthaltene und im Kühler abgeführte Wärme ist.

Unter der Annahme, dass der Zwischen- und der Nachkühler die innere Leistung P_{ind} der vorhergehenden Verdichtungsstufe abführen, ist

$$\dot{Q}_{\text{Gas}} = P_{\text{ind}} + \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot (h_1 - h_2), \quad (6.3)$$

wobei h_1 und h_2 die Enthalpien des Sauggasstromes \dot{m}_{Gas} bei Verdichtungsbeginn und am Kühleraustritt sind. Die innere Leistung wird errechnet mit

$$P_{\text{ind}} = \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot \frac{c_p \cdot T_{\text{Saug}}}{\eta_{\text{ind}}} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] . \quad (6.4)$$

Nach Fröhlich [63] beträgt die Wärmeabgabe für die Überhitzungs-, Verflüssigungs- und Unterkühlungswärmen bei Wasser ca. 2 500 kJ/kg. Der im Kühler für den kondensierten Wasserdampf abzuführende Wärmestrom errechnet sich deshalb zu:

$$\dot{Q}_W = 2500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot (X_1 - X_2) . \quad (6.5)$$

Im Sättigungszustand folgt die Wasserdampfbeladung des Gases bei Verdichtungsbeginn X_1 sowie am Kühleraustritt X_2 aus [84]

$$X = \frac{M_D}{M_{\text{Gas}}} \cdot \frac{p_{\text{sD}}(T)}{p - p_{\text{sD}}(T)} . \quad (6.6)$$

Mit der Wärmekapazität des Kühlmediums c_p und den Temperaturen T_1 und T_2 bei Kühlereintritt und -austritt ist der erforderliche Massenstrom des Kühlmediums der jeweiligen Verdichtungsstufe

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{c_p \cdot (T_1 - T_2)} . \quad (6.7)$$

Druckverluste im Aggregat und Energieverluste infolge von Lastwechseln des Gasverdichters werden nicht berücksichtigt.

6.2 Berechnung der CO₂-Verflüssigung

Die im CO₂-Verflüssiger benötigte Kälteleistung \dot{Q}_0 ergibt sich aus dem Gasmassenstrom \dot{m}_{Gas} , der spezifischen Wärmekapazität c_p des Gases, der Temperatur T bei Eintritt in den Verflüssiger und der Verflüssigungstemperatur T_C sowie aus der Verdampfungsenthalpie r bei der Verflüssigungstemperatur T_C .

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot [c_p \cdot (T - T_C) + r] \quad (6.8)$$

6.3 Berechnung der Kältebereitstellung

Der erforderliche Kältemittelmassenstrom \dot{m}_{KM} hängt ab von der benötigten Kälteleistung \dot{Q}_0 und von der Differenz der Enthalpien bei Verdampfeintritt h_1 und bei Verdampferaustritt h_2 .

$$\dot{m}_{\text{KM}} = \frac{\dot{Q}_0}{h_2 - h_1} \quad (6.9)$$

Für die Verdichtung der Kältemittel werden Hubkolbenverdichter verwendet, deren elektrischer Leistungsbedarf mit

$$P_{\text{Verd}} = \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot \frac{c_p \cdot T_{\text{Saug}}}{\eta_{\text{ind}} \cdot \eta_{\text{mech}} \cdot \eta_{\text{mot}}} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (6.10)$$

berechnet wird. Der indizierte Wirkungsgrad η_{ind} wird dazu aus den Gleichungen (3.11) und (3.17) bestimmt.

Druckverluste in der Kälteanlage und Energieverluste infolge von Lastwechseln der Kälteverdichter werden vernachlässigt.

Das Kältemittel R 717 wird in einem mit Außenluft gekühlten Verflüssiger kondensiert. Der elektrische Leistungsbedarf von Ventilatoren P_{Vent} ist vom geförderten Gasvolumenstrom, der Ansaugtemperatur, der Druckerhöhung sowie dem Ventilatorwirkungsgrad und dem Motorwirkungsgrad abhängig:

$$P_{\text{Vent}} = \frac{\dot{V} \cdot \left(1 + \frac{T_S}{273 \text{ K}}\right) \cdot \Delta p}{\eta_{\text{Vent}} \cdot \eta_{\text{mot}}} \quad (6.11)$$

6.4 Berechnung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte

Im Verflüssiger der CO₂-Rückgewinnungsanlage wird das einströmende Gas, bestehend aus CO₂ und den nicht kondensierbaren Gasen O₂ und N₂, in eine flüssige und eine gasförmige Phase getrennt. Obwohl sich bei gleichgewichtsbestimmten Trennverfahren das Phasengleichgewicht in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht immer vollständig einstellt, arbeiten die Prozesse doch in der Nähe des Gleichgewichtszustandes.

Die Phasengleichgewichte stellen sich in Abhängigkeit von der Temperatur, dem absolutem Druck und den Partialdrücken der Gase ein. Entscheidend für das Lösungsverhalten von O₂ im flüssigen CO₂ sind die Partialdrücke und die Temperatur. Daher ist es notwendig, das Phasenverhalten des ternären Gemisches CO₂, N₂ und O₂ bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur zu kennen.

Die Datenlage bezüglich experimenteller Phasengleichgewichte von N₂-O₂-CO₂-Mischungen ist mangelhaft. Insbesondere bei den interessierenden Temperaturen zwischen -55 °C und -20 °C und Gesamtdrücken von 10 bis 20 bar sind in der Literatur keine Untersuchungen zu Phasengleichgewichten beschrieben. Der interessierende Zusammensetzungsbereich liegt nah am reinen CO₂.

In dieser Arbeit werden deshalb die N_2 - O_2 - CO_2 -Phasengleichgewichte mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung nach der Van-der-Waals-Mischungsregel für Ein-Fluide berechnet. Die Peng-Robinson-Gleichung ist eine kubische Modifikation der Van-der-Waals-Zustandsgleichung und ist folgendermaßen definiert [85]:

$$p = \frac{R_m \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (6.12)$$

mit

$$a(T) = \left(0,45724 \cdot \frac{R_m^2 \cdot T_k^2}{p_k} \right) \left[1 + r \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_k}} \right) \right]^2 \quad (6.13)$$

und

$$r = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (6.14)$$

Hierfür sind die kritische Temperatur T_k , der kritische Druck p_k , der azentrische Faktor ω (siehe Tabelle 6.1) der Reinstoffe und die molare Gaskonstante R_m erforderlich.

Der Parameter b der Peng-Robinson-Gleichung ist mit

$$b = 0,07780 \frac{R_m \cdot T_k}{p_k} \quad (6.15)$$

zu bestimmen.

Werden Zustandsgleichungen für die Berechnung der Eigenschaften von Stoffmischungen verwendet, so müssen die Reinstoffparameter der Zustandsgleichungen durch für die Mischung charakteristische Parameter ersetzt werden. Dies geschieht üblicherweise mit Hilfe von Mischungsregeln. In dieser Arbeit wird

für die Bestimmung der Mischungsparameter a_M und b_M die Van-der-Waals-Mischungsregel für die Ein-Fluid-Annahme [86] angewendet.

Die so genannte Ein-Fluid-Theorie ist ein gebräuchliche Modellvorstellung, um eine hypothetisch gemischte Komponente einzuführen. Dabei hängen die Eigenschaften der Mischung von den Eigenschaften der Reinstoffparameter und der Konzentration ab. Die Parameter der Mischung werden auf der Basis der Parameter der Reinstoffe gemäß den Gleichungen (6.16) bis (6.18) berechnet, anschließend wird die Mischung als Reinstoff behandelt.

$$a_M = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (6.16)$$

mit

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) , \quad (6.17)$$

wobei der Wechselwirkungsparameter k_{ij} ein binärer anpassbarer Parameter ist. Der konstante Parameter b_M der Mischung ergibt sich aus:

$$b_M = \sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i . \quad (6.18)$$

Dieses thermodynamische Modell ist mit Hilfe der verfügbaren experimentellen Phasengleichgewichtsdaten der drei binären Teilsysteme N_2+O_2 [87, 88], N_2+CO_2 [89, 90, 91] und O_2+CO_2 [89, 92, 93] angepasst und im Vergleich mit den verfügbaren experimentellen Phasengleichgewichtsdaten des ternären Gemisches CO_2 , N_2 und O_2 [89, 90, 93] verifiziert worden. Die drei Wechselwirkungsparameter k_{ij} sind dabei an die experimentellen Daten aus [89, 90, 93] angepasst worden.

Die Phasengleichgewichte werden mit Hilfe des Programms PE for Windows [94, 95], das an der Universität Hamburg-Harburg entwickelt wurde, berechnet.

Die nachfolgenden Tabellen Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 enthalten die für die Berechnung der $N_2-O_2-CO_2$ -Phasengleichgewichte mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung verwendeten Parameter:

Tabelle 6.1: Reinstoffparameter für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung nach [96]

Fluid	T_k [K]	p_k [Mpa]	ω
N ₂	126,10	3,3944	0,0430
O ₂	154,58	5,043	0,0222
CO ₂	304,13	7,377	0,225

Tabelle 6.2: Wechselwirkungsparameter für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung

Mischung	k_{ij}
N ₂ + O ₂	-0,119
N ₂ + CO ₂	0,0153
O ₂ + CO ₂	0,148

6.5 Randbedingungen

Den Berechnungen werden ideale Gasströme zugrunde gelegt. Die Temperaturabhängigkeit der isobaren spezifischen Wärmekapazität c_p wird berücksichtigt.

Für die Berechnung der Gasverdichtung werden angenommen:

mechanischer Wirkungsgrad η_{mech}	0,92
Motorwirkungsgrad η_{mot}	0,9
Undichtigkeitsverluste	5 %
Schadraum	5 %

Der elektrische Energiebedarf der Gasreinigung ist im Vergleich zu den Verdichtungsprozessen gering und beträgt nur wenige Prozent des Gesamtenergiebedarfes der CO₂-Rückgewinnung. Für den Betrieb der Trocknung werden in Abhängigkeit des erforderlichen Drucktaupunktes des verflüssigten CO₂ ein

elektrischer Energiebedarf von 1 bis 1,7 kW und für die Reinigung 0,8 kW zugrunde gelegt. Der elektrische Energiebedarf der Pumpen ist äußerst gering und deshalb vernachlässigbar.

Der Wasserverbrauch des Gaswaschers wird mit 1 m³ Wasser pro Tonne CO₂ angenommen. Die Kühlung des CO₂-Verdichters erfolgt mit einer Glykol-Wasser-Lösung.

Für die Berechnung der Kälteanlage werden folgende Parameter angenommen:

ΔT für Wärmeübertragung Luft/kondensierendes Kältemittel	15 K
ΔT für Wärmeübertragung Verdampfer-Kondensator	3 K
ΔT für Wärmeübertragung Verflüssiger Produkt-CO ₂	2 K
Kältemittel Niedertemperaturkreislauf	R 744
Kältemittel Hochtemperaturkreislauf	R 717
Ventilatorwirkungsgrad η_{Vent}	0,8
mechanischer Wirkungsgrad Verdichter η_{mech}	0,95
Motorwirkungsgrad η_{mot}	0,9
Undichtigkeitsverluste	5 %
Schadraum	5 %
Überhitzung	5 K
Unterkühlung	10 K

7 Ergebnisse der Modellierung eines CO₂-Rückgewinnungssystems

Das aus dem Gärtank strömende Gärungsgas wird nach der Entfernung der wasserlöslichen Verunreinigungen im Gaswascher durch den zweistufigen Gasverdichter angesaugt. Der enthaltene Wasserdampf kondensiert in den Gaskühlern und wird mittels Kondensatabscheidern aus dem Gasstrom nach Abbildung 7.1 entfernt. Dabei nimmt die Wasserdampfbeladung des Gärungsgases bei der Verdichtung ab. Je höher der Verdichtungsdruck, desto niedriger ist die Wasserdampfbeladung (Abbildung 7.2). So beträgt die Wasserdampfbeladung bei einem Enddruck von 16 bar, wie dies bei der konventionellen CO₂-Rückgewinnung der Fall ist, nur 0,3 g/kg Gärungsgas, bei einer Verdichtung auf 7 bar beispielsweise hingegen 0,7 g/kg. Entsprechend mehr Wasserdampf muss im Trockner adsorbiert werden, damit sich im CO₂-Verflüssiger kein Eis bildet. Die Tabelle 7.1 zeigt die Abnahme der Wasserdampfbeladung sowie die Drücke und die Temperaturen für den zweistufigen Verdichtungsprozess mit einem Enddruck von 7 bar nach Abbildung 7.1.

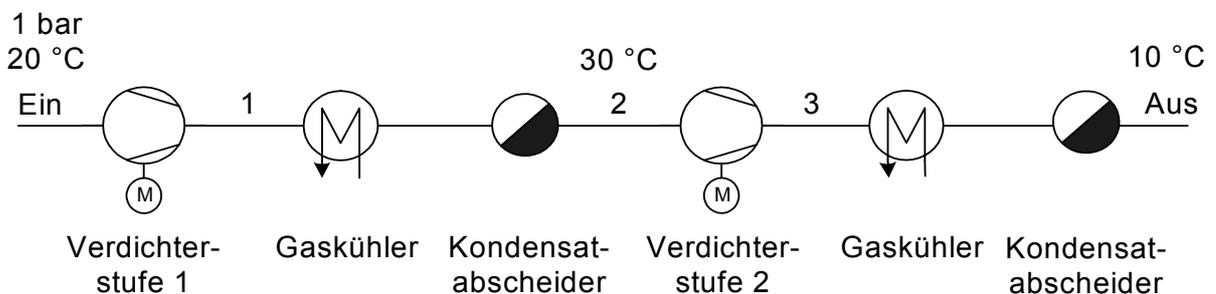


Abbildung 7.1: Verdichtungsprozess des Gärungsgases

Tabelle 7.1: Abnahme der Wasserdampfbeladung während des Verdichtungsprozesses (Enddruck 7 bar)

	Ein	1	2	3	Aus
p [bar]	1	2,8	2,8	7	7
t [°C]	20	99	30	101	10
X [g/kg]	9,5	9,5	6,2	6,2	0,7

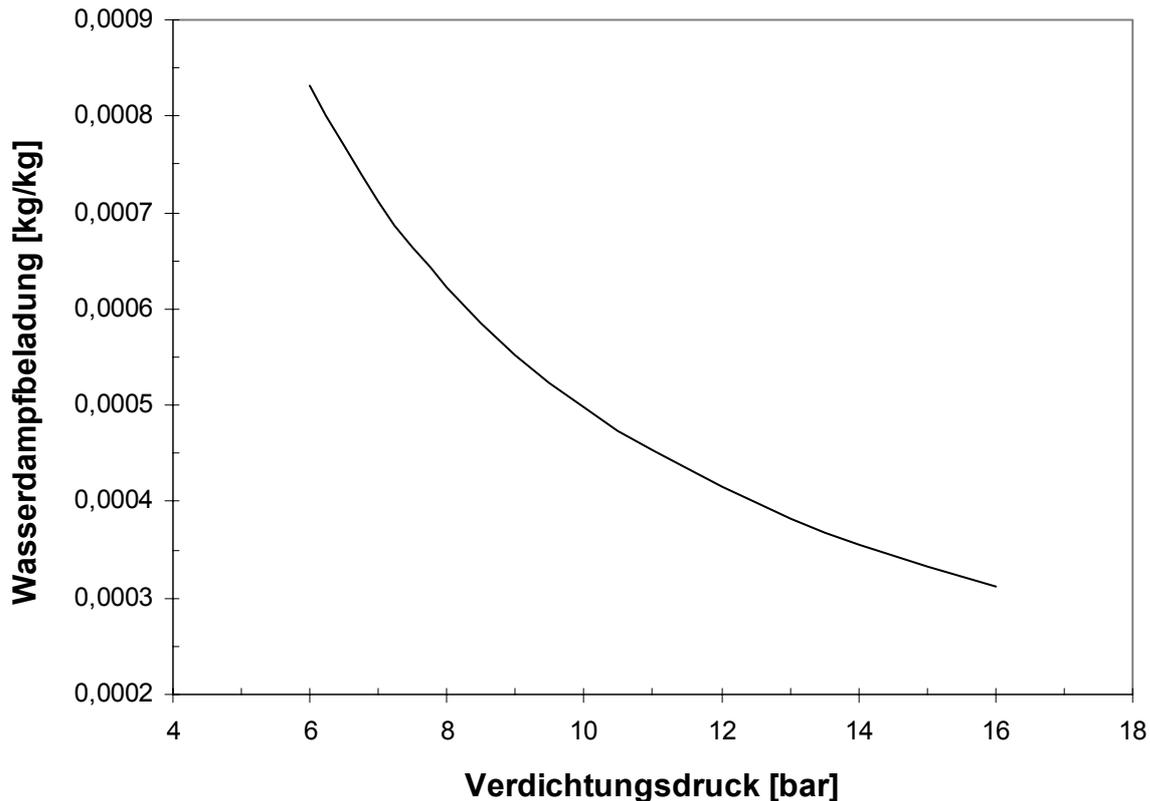


Abbildung 7.2: Wasserdampfbeladung des Gärungsgases in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für den Verdichtungsprozess nach Abbildung 7.1 ($t_{\text{Ein}} = 20 \text{ °C}$, $p_{\text{Ein}} = 1 \text{ bar}$, $t_2 = 30 \text{ °C}$, $t_{\text{Aus}} = 10 \text{ °C}$)

Das Gärungsgas kann bis zu einem Druckverhältnis von $\pi = 7 - 9$ auch einstufig, ölfrei verdichtet werden. Dabei entstehen Verdichtungstemperaturen bis über 200 °C , wodurch sich die Materialeigenschaften der Kolbenabdichtungen verändern und zu geringerer Lebensdauer des Verdichters führen können. Es sind zwar bei einem Druckverhältnis von $\pi = 9$ die Investitionskosten für das einstufige Kompressoraggregat um etwa 3 % niedriger, aber der elektrische Energiebedarf ist dafür um etwa 20 % höher als bei der zweistufigen Verdichtung.

Der Betriebsdruck eines CO_2 -Verteilungsnetzes in Brauereien liegt zwischen 6 und 8 bar. Bei der CO_2 -Rückgewinnung mit niedrigen Verdichtungsdrücken ist darauf zu achten, dass das CO_2 mindestens auf den Betriebsdruck des CO_2 -Verteilungsnetzes verdichtet wird. Denn bei Unterschreitung des jeweiligen Betriebsdruckes kann die Versorgung der CO_2 -Verbraucher in der Brauerei nicht mehr sichergestellt werden.

Nach der Verdichtung und der Reinigung strömt das Gärungsgas in den CO₂-Verflüssiger. Dort wird das Gärungs-CO₂ abgekühlt und anschließend kondensiert. Die Kondensationswärme wird durch das Kältemittel R 744 abgeführt, das auf der Kältemittelseite verdampft. Dabei ist die Verflüssigungstemperatur des CO₂ allein bedingt durch den Partialdruck des CO₂ im N₂-O₂-CO₂-Gemisch. Je niedriger der CO₂-Partialdruck, desto niedriger ist die Verflüssigungstemperatur des CO₂ und um so größer ist die Verdampfungsenthalpie. Mit sinkender Temperatur steigt also die notwendige Kälteleistung für die Verflüssigung des CO₂. Für die Verflüssigung von 500 kg CO₂ pro Stunde sind bei -50 °C etwa 7 kW mehr Kälteleistung für die Abkühlung und die Verflüssigung des CO₂ aufzubringen als bei -30 °C. Entsprechend mehr Kälte wiederum muss die Zentralkälteanlage der Brauerei zur Verfügung stellen, die den Hochtemperaturkreislauf der Kaskadenkälteanlage darstellt (Abbildung 7.3).

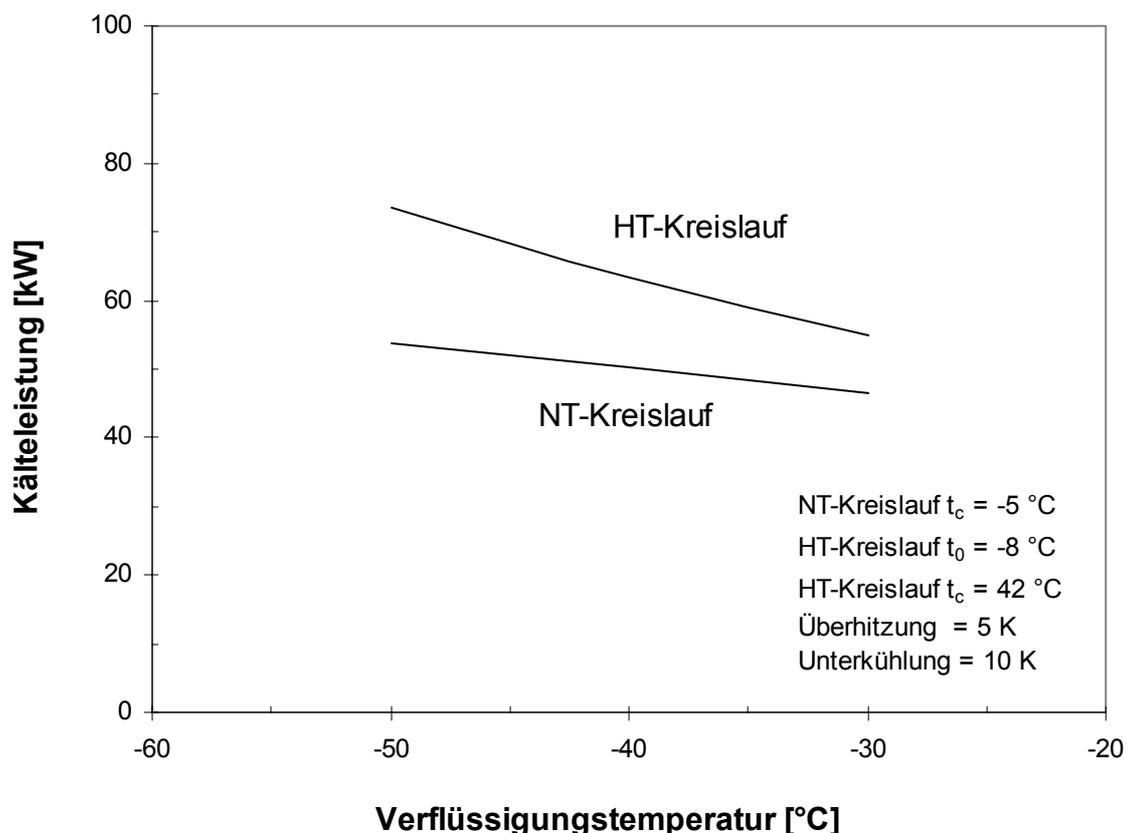


Abbildung 7.3: Notwendige Kälteleistungen für die Abkühlung und die Verflüssigung von 500 kg CO₂ pro Stunde in Abhängigkeit von der Verflüssigungstemperatur

Der Liefergrad des Kälteverdichters des Niedertemperaturkreislaufs nach Gleichung (3.11) nimmt mit sinkender Verdampfungstemperatur ab (Abbildung 7.4), bedingt durch das steigende Druckverhältnis. Zum Vergleich sind die berechneten Liefergrade sowohl für R 744 als auch für das häufig zur CO₂-Verflüssigung verwendete R 717 dargestellt. Dabei zeigt sich eine zunehmende Abweichung zwischen den beiden Funktionen bei sinkender Temperatur. Der Grund dafür liegt in der zu R 744 vergleichsweise überproportionalen Zunahme des Druckverhältnisses von R 717 (Abbildung 7.5). Bei gleicher Verdampfungstemperatur fördert also derselbe Verdichter pro Hub ein größeres Volumen von R 744 als von R 717, wodurch für R 744 kleinere Verdichter eingesetzt werden können.

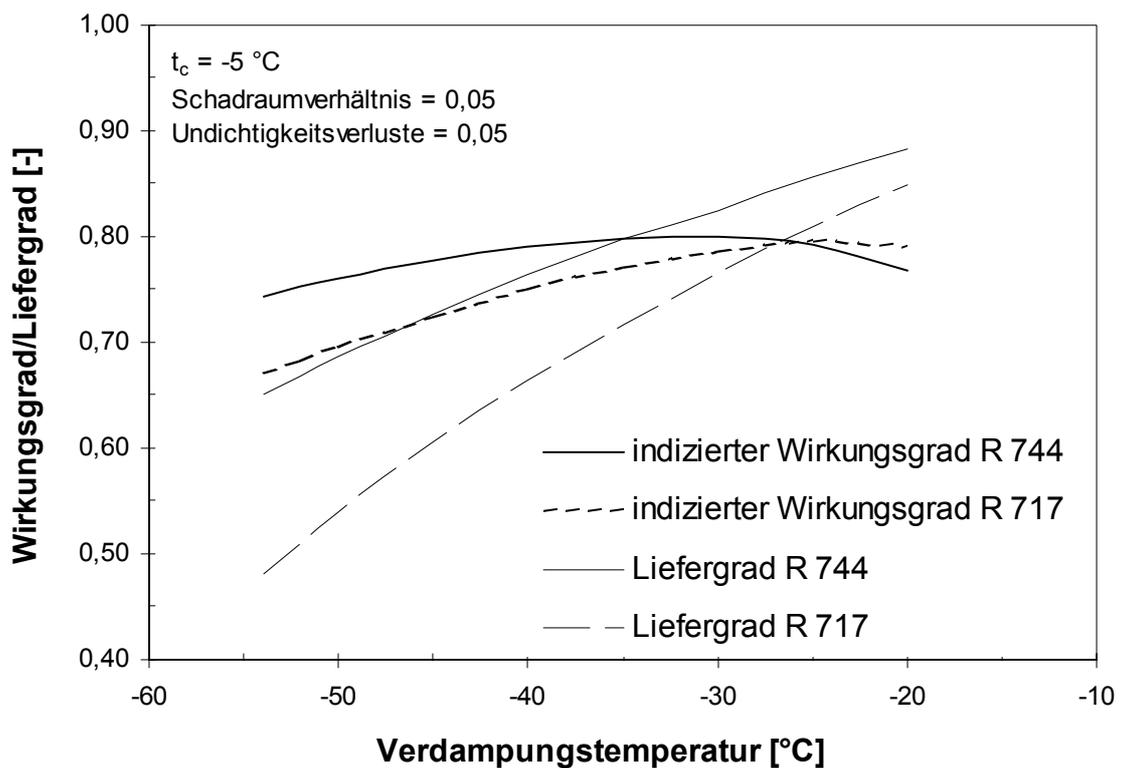


Abbildung 7.4: Indizierter Wirkungsgrad und Liefergrad in Abhängigkeit der Verdampfungstemperatur

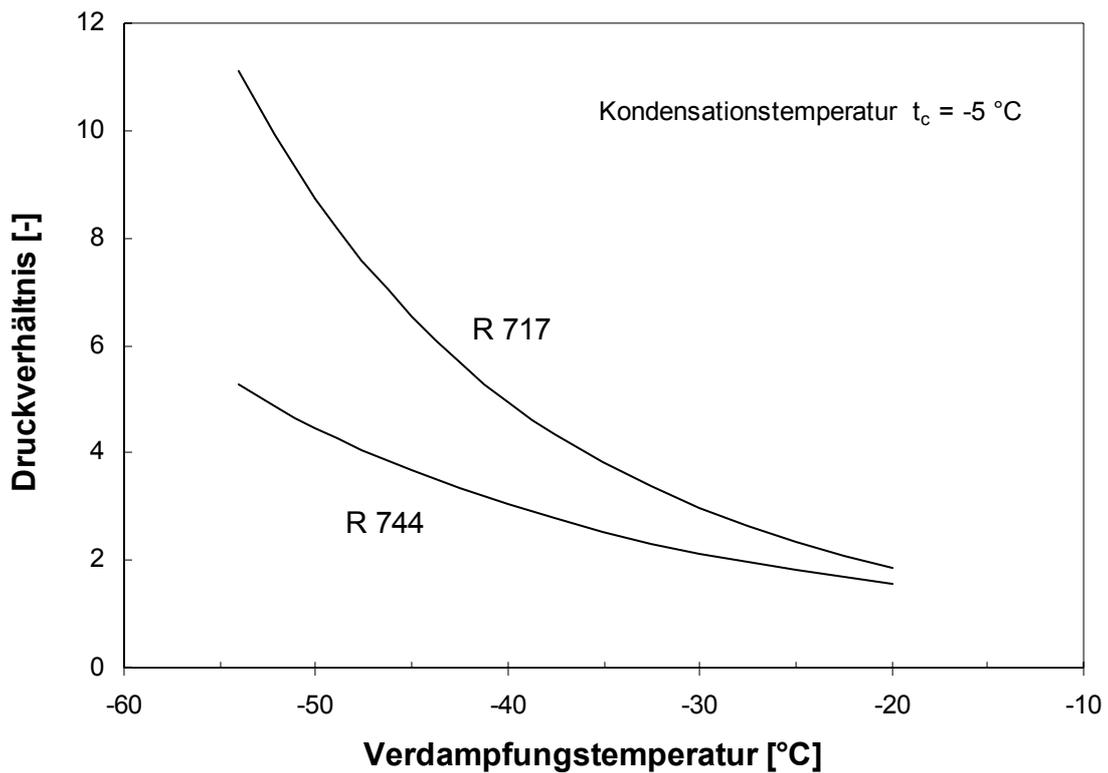


Abbildung 7.5: Druckverhältnis in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur

Ein Vergleich berechneter Liefergrade nach Gleichung (3.11) [51] für das Kältemittel R 22 mit vorhandenen Messergebnissen von Renz [97] zeigt nur geringfügige Abweichungen der Liefergradfunktionen. Daher ist die Näherung nach Gleichung (3.11) hinreichend genau für die Abschätzung des Liefergradverhaltens von Kolbenverdichtern.

Für den Hochtemperaturkreislauf der Kälteanlage ergibt sich für R 717 bei einer Verdampfungstemperatur von $t_0 = -8 \text{ °C}$ und einer Kondensationstemperatur von $t_c = 42 \text{ °C}$ der Liefergrad $\lambda = 0,657$ und der indizierte Wirkungsgrad $\eta_{\text{ind}} = 0,752$ bei einem Druckverhältnis von $\pi = 5,2$.

Nach Abbildung 7.4 schneiden sich die Funktionen der indizierten Wirkungsgrade für R 744 und R 717 bei $\eta_{\text{ind}} = 0,795$ und einer Temperatur von -26 °C . In dem für die CO_2 -Verflüssigung interessanten Temperaturbereich unterhalb von -26 °C liegt der indizierte Wirkungsgrad von R 744 deutlich über dem von R 717. Oberhalb von

-26 °C verhalten sich die Funktionsverläufe umgekehrt. Ein Maximum erreichen die indizierten Wirkungsgrade bei einem Druckverhältnis von $\pi = 2,2$. Für R 744 ergibt sich maximal $\eta_{\text{ind}} = 0,800$ bei einer Verdampfungstemperatur von $t_0 = -31$ °C, für R 717 $\eta_{\text{ind}} = 0,796$ bei $t_0 = -24$ °C.

In Abbildung 7.6 sind die Leistungszahlen der R 744-R 717-Kaskade sowie die Leistungszahlen des Niedertemperaturkreislaufs mit R 744 und vergleichsweise mit R 717 im Temperaturbereich von -54 °C und -30 °C dargestellt. Nach Gleichung (3.19) ist die Leistungszahl des Niedertemperaturkreislaufs das Verhältnis der Kälteleistung zur elektrischen Leistungsaufnahme des Verdichters des Niedertemperaturkreislaufs. Die Leistungszahl der gesamten Kaskade ist der Quotient aus Kälteleistung und elektrischer Leistungsaufnahme der Verdichter beider Temperaturkreisläufe. Mit sinkender Verdampfungstemperatur nehmen die Leistungszahlen ab, da die Verdichter gegen einen größeren Druckunterschied zwischen Saug- und Druckleitung arbeiten und die Kältebereitstellung energetisch aufwendiger wird. Unter den in dieser Arbeit getroffenen Annahmen ergeben sich bei Verdampfungstemperaturen $t_0 < -37$ °C für R 744 im Niedertemperaturkreislauf höhere Leistungszahlen als für R 717. Die R 744-R 717-Kaskade benötigt also in diesem Temperaturbereich weniger elektrische Energie als die R 717-R 717-Kaskade. Für den Hochtemperaturkreislauf mit R 717 berechnet sich ein Wert von $\varepsilon_{\text{HT}} = 2,9$.

Arbeiten Kälteanlagen aufgrund tiefer Verdampfungstemperaturen saugseitig im Unterdruck gegenüber der Atmosphäre, so dringt Luft nicht nur bei Reparatur- und Wartungsarbeiten, sondern auch über kleine Leckagen in das System ein. Die bei den Prozessbedingungen in der Kälteanlage nicht kondensierbare Luft erhöht den Kondensationsdruck und reduziert somit die Kälteleistung. Um längere Laufzeiten der Kälteverdichter und höheren Energiebedarf zu vermeiden, ist daher ein Entlüftungsgerät erforderlich [98]. Darauf ist bei R 717-Kälteanlagen zu achten, denn der Dampfdruck von R 717 liegt bereits bei Verdampfungstemperaturen $t_0 < 33$ °C unterhalb des Atmosphärendruckes. Der hohe Dampfdruck von R 744 erübrigt eine Entlüftung.

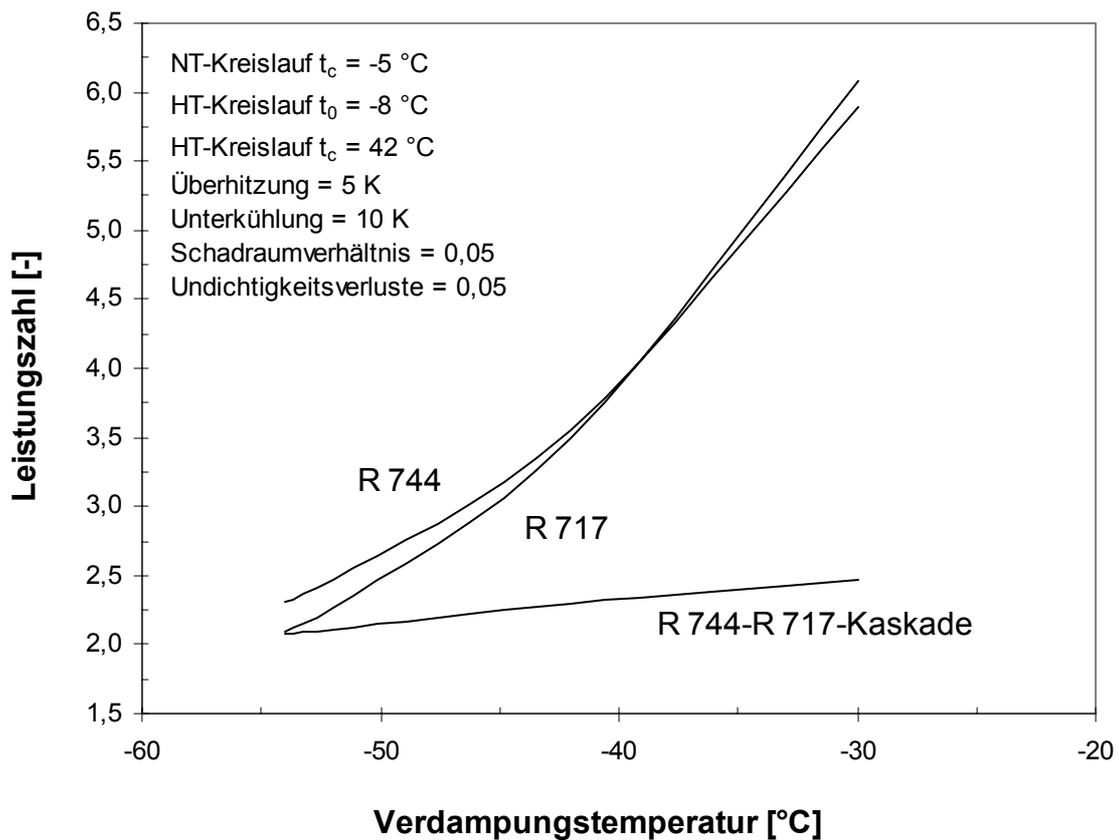


Abbildung 7.6: Leistungszahlen in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur

In der CO_2 -Rückgewinnungsanlage strömt das verdichtete und gereinigte Gärungsgas, bestehend aus CO_2 und den nicht kondensierbaren Gasen N_2 und O_2 , in den CO_2 -Verflüssiger. Dort wird das CO_2 auf der Produktseite des Wärmeübertragers abgekühlt und anschließend kondensiert. Die Kondensationswärme wird durch das Kältemittel abgeführt, das auf der Kältemittelseite des Verflüssigers verdampft. Entscheidend für die Kondensationstemperatur des CO_2 ist dabei ausschließlich der Partialdruck des CO_2 im Gärungsgas. Die Partialdrücke der nicht kondensierbaren Gase N_2 und O_2 sind für die Kondensationstemperatur des CO_2 im N_2 - O_2 - CO_2 -Gemisch nicht maßgebend.

Das Gasgemisch aus CO_2 und nicht kondensierbaren Gasen muss jedoch auf einen Gesamtdruck verdichtet werden, bei dem der zur Verflüssigung notwendige CO_2 -

Partialdruck erreicht wird. Ein höherer Anteil nicht kondensierbarer Gase führt also bei konstanter Kondensationstemperatur des CO_2 zu einem höheren Verdichtungsdruck. Somit nimmt der Arbeitsaufwand für die Gasverdichtung bei hohem Anteil an nicht kondensierbaren Gasen zu. Bei gleichbleibendem Gesamtdruck führt ein höherer Anteil an nicht kondensierbaren Gasen zu einer tieferen Kondensationstemperatur des CO_2 . Dies führt zu einer niedrigeren Verdampfungstemperatur auf der Kältemittelseite, so dass der Energiebedarf bei gleichbleibendem Verdichtungsdruck des Kältemittelverdichters steigt.

Neben der Volumenreduzierung erfüllt der CO_2 -Verflüssiger eine zweite wichtige Aufgabe. Es werden die nicht kondensierbaren Gase weitgehend abgetrennt. Diese Gase reichern sich im Kopfraum des Verflüssigers an, da sie nicht kondensieren und eine geringere Dichte als CO_2 besitzen. Die sich sammelnden Gase können über ein Ventil abgeblasen werden.

O_2 und N_2 lösen sich im flüssigen CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur, dem absolutem Druck und den Partialdrücken der Gase. Ein regelmäßiges Abblasen der nicht kondensierbaren Gase aus dem CO_2 -Verflüssiger ist für eine geringe Sauerstoffaufnahme im flüssigen CO_2 und für die Erhaltung des Systemzustandes unerlässlich.

Durch das Abblasen geht allerdings auch relativ viel CO_2 verloren, da die CO_2 -Konzentration im Abblasegas meist noch $y_{\text{CO}_2} = 90 - 95 \%$ beträgt. Hier wird ein Konflikt deutlich: Einerseits müssen aus energetischen und qualitativen Aspekten genügend nicht kondensierbare Gase abgeblasen werden, andererseits sollen aber die Abblasverluste an CO_2 möglichst gering gehalten werden.

Im CO_2 -Verflüssiger wird das einströmende Gas, bestehend aus CO_2 und den nicht kondensierbaren Gasen O_2 und N_2 in eine flüssige und eine gasförmige Phase getrennt. Dabei stellt sich annähernd ein thermisches und stoffliches Gleichgewicht ein, das sogenannte Phasengleichgewicht. Für das Lösungsverhalten von O_2 im flüssigen CO_2 ist es daher notwendig, das Phasenverhalten des ternären

Gemisches CO₂, N₂ und O₂ bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur zu kennen.

Die Berechnungen des N₂-O₂-CO₂-Phasengleichgewichtes nach den Gleichungen in Kapitel 6.4 erfolgten bei Temperaturen zwischen -55 °C und -20 °C und Gesamtdrücken von 10 bis 20 bar. Dabei zeigt sich bei konstantem Druck und konstantem Molanteil des O₂ in der gasförmigen Phase eine abnehmende O₂-Löslichkeit im flüssigen CO₂ mit sinkender Temperatur (Abbildung 7.7). Ebenso verringert sich der Molanteil von O₂ im flüssigen CO₂ bei abnehmendem Druck. Je geringer also der Druck und je niedriger die Temperatur, desto geringer ist auch der Molanteil des O₂ im flüssigen CO₂.

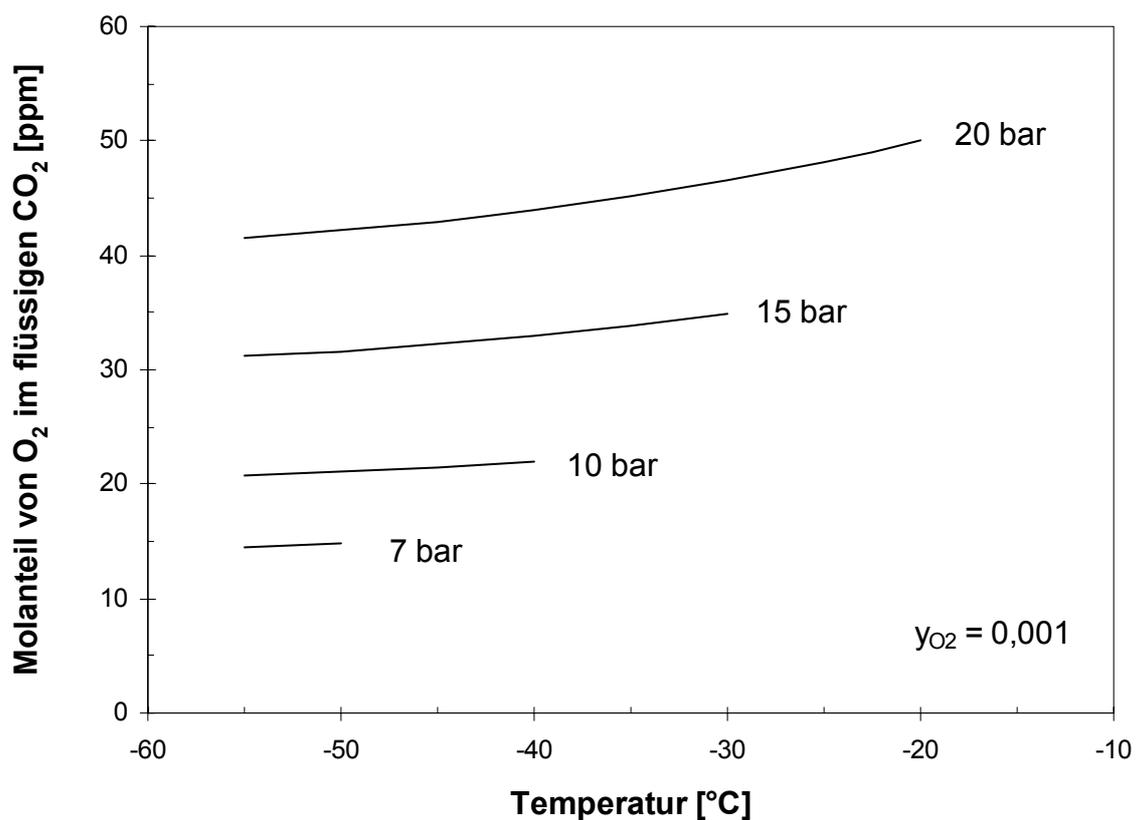


Abbildung 7.7: Molanteil von O₂ im flüssigen CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten Drücken

Für einen Molanteil $y_{O_2} = 0,001$ und $y_{N_2} = 0,004$ in der gasförmigen Phase des N_2 - O_2 - CO_2 -Gemisches, dies entspricht in etwa der Zusammensetzung des Gärungsgases bei Eintritt in eine konventionelle CO_2 -Rückgewinnungsanlage, liegt nach Abbildung 7.8 bei Temperaturen von -55 bis -20 °C der Molanteil von O_2 im flüssigen CO_2 zwischen 11 und 48 ppm bei Drücken von 5,5 bis 18,9 bar. Demnach können bei konstanter Zusammensetzung des in den CO_2 -Verflüssiger einströmenden Gärungsgases bei niedrigeren Verflüssigungsdrücken und -temperaturen geringere O_2 -Anteile im flüssigen CO_2 erreicht werden, und damit kann qualitativ hochwertigeres CO_2 produziert werden.

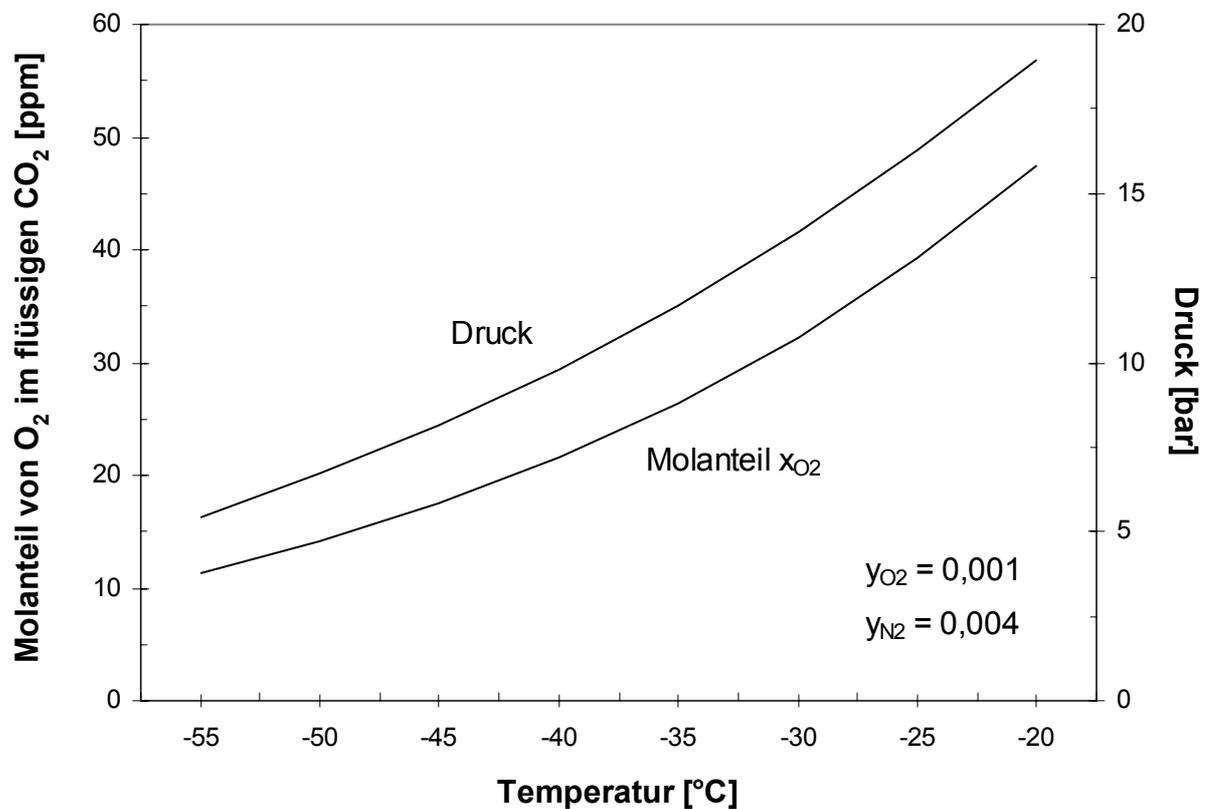


Abbildung 7.8: Molanteile von O_2 im flüssigen CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Zusammensetzung der Gasphase

In Abbildung 7.9 ist der Druck des N_2 - O_2 - CO_2 -Gemisches in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Molanteil von O_2 in der flüssigen Phase und

konstantem Verhältnis von N_2 und O_2 in der Gasphase dargestellt. Um $x_{O_2} = 21$ ppm bei konstantem Verhältnis $y_{N_2} = 4 y_{O_2}$ zu erreichen, muss der Druck mit steigender Temperatur zunehmen und der Molanteil des O_2 in der Gasphase sinken. Der gleiche Molanteil von O_2 im flüssigen CO_2 kann also bei niedrigeren Verflüssigungsdrücken und -temperaturen und gleichzeitig höherem Anteil an O_2 in der Gasphase erzielt werden. Für die CO_2 -Rückgewinnung bedeutet dies, dass qualitativ hochwertiges CO_2 aus Gärungs- CO_2 mit einem geringeren Anteil an CO_2 bei niedrigeren Verflüssigungsdrücken und -temperaturen erzielt werden kann, wodurch die Ausbeute an CO_2 steigt.

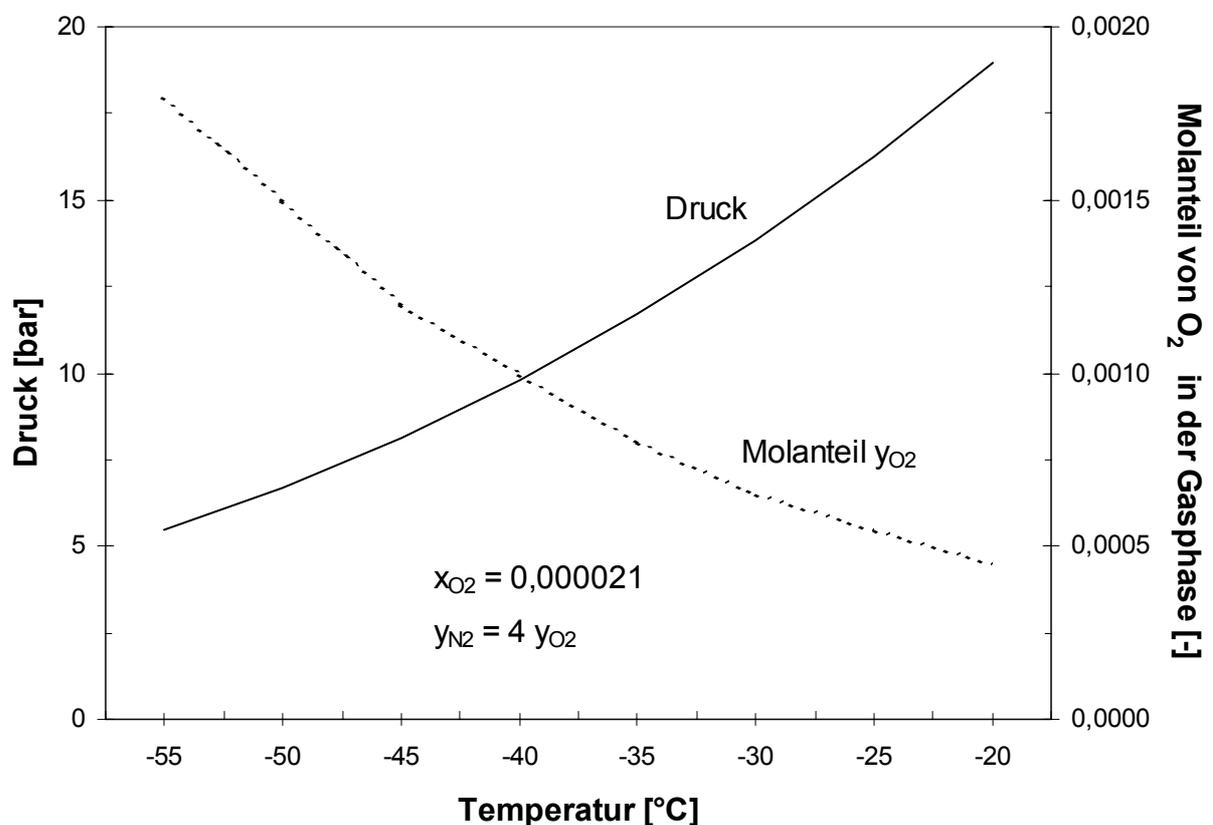


Abbildung 7.9: Druck in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Molanteil von O_2 in der flüssigen Phase und konstantem Verhältnis der Molanteile von N_2 und O_2 in der Gasphase

Durch das Vergären von Würze mit einem Massenanteil von 12,5 % Extrakt zu Bier mit einem Massenanteil von 3,5 % Restextrakt entstehen etwa 4,2 kg CO_2 pro

Hektoliter Würze, von denen etwa 3,7 kg aus der Flüssigkeit frei werden. Das aus den Gärgefäßen strömende CO₂ ist nicht nur mit Gärungsnebenprodukten und anderen Begleitstoffen verunreinigt, sondern auch mit den aus dem Kopfraum der Gärtanks mitgeschleppten Gasen O₂ und N₂. Der CO₂-Anteil im Gasstrom nimmt mit fortlaufender Gärdauer zu (Abbildung 7.10). Bei der konventionellen CO₂-Rückgewinnung werden Gärtanks bei einer CO₂-Reinheit von mindestens $z_{CO_2} = 99,5 \%$ mit der CO₂-Rückgewinnungsanlage verbunden. Dabei können bis zu 2,5 kg pro Hektoliter Würze rückgewonnen werden. Wird unter den Bedingungen der konventionellen Rückgewinnung CO₂ mit einer geringeren Reinheit zurückgewonnen, so wird der O₂-Anteil im produzierten CO₂ zu hoch.

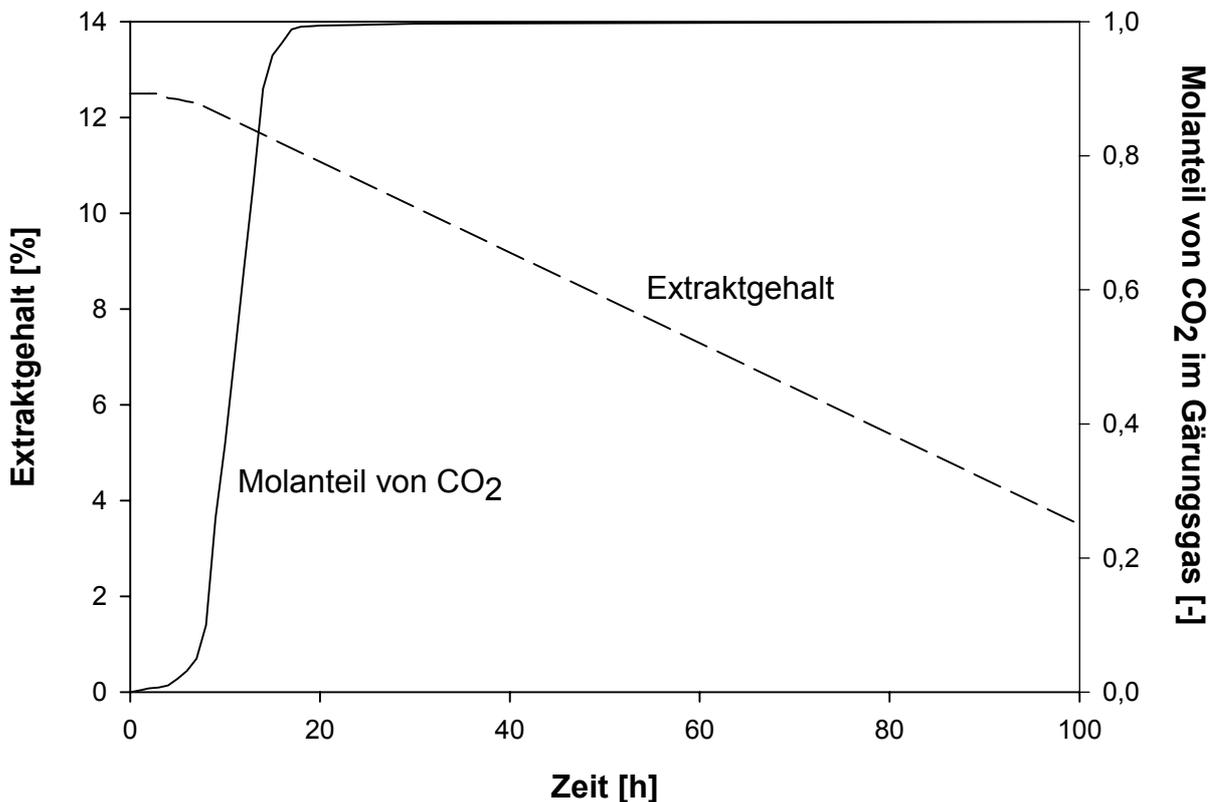


Abbildung 7.10: Gärkurve mit CO₂-Reinheit

In der konventionellen Rückgewinnung kann das Gärgefäß nach etwa 24 Stunden nach der Befüllung (bezogen auf Bier mit 12,5 % Extrakt) an die CO₂-Anlage

angeschlossen werden. Falls die CO₂-Rückgewinnung bereits früher gestartet werden kann, wird entsprechend mehr CO₂ rückgewonnen.

Den folgenden Ausführungen liegt die Annahme zugrunde, dass etwa 2 % des stündlich verflüssigten CO₂ aus dem Speichertank im Gegenstrom zum verflüssigten CO₂ verdampfen. Dadurch ergibt sich ein Strippeffekt, der den O₂-Anteil im flüssigen CO₂ reduziert. Außerdem soll für das Begleitgas im Gärungsgas die Zusammensetzung der Luft mit einem Volumenanteil von O₂ und N₂ von 21 % und 79 % angenommen werden.

Erfolgt die CO₂-Verflüssigung bei niedrigeren Temperaturen und Drücken als bei der konventionellen Rückgewinnung, so wirkt sich das positiv auf die Qualität des verflüssigten CO₂ aus. Mit einer CO₂-Reinheit von $z_{\text{CO}_2} = 99,5 \%$ und einer Verflüssigung bei -30 °C kann bei einem Druck von 13,8 bar ein O₂-Anteil im flüssigen CO₂ von 20 ppm erreicht werden; bei -40 °C/9,8 bar und -50 °C/6,7 bar sind Werte von 14 ppm und 9 ppm O₂ möglich.

Ebenso ist es möglich, durch die tieferen Verflüssigungsdrücke und -temperaturen eine höhere Ausbeute an CO₂ zu erzielen. So kann ein O₂-Anteil von 20 ppm im flüssigen CO₂ mit $z_{\text{CO}_2} = 99,25 \%$ bei -40 °C/9,8 bar sowie mit $z_{\text{CO}_2} = 98,85 \%$ bei -50 °C/6,7 bar erreicht werden. Das entsprechend frühe Verbinden der Gärgefäße mit der CO₂-Rückgewinnungsanlage nach etwa 18 Stunden bzw. 17 Stunden (bezogen auf Bier mit 12,5 % Extrakt) steigert die Ausbeute auf 3,1 bzw. 3,2 kg CO₂ pro Hektoliter Würze.

Der höheren Ausbeute steht ein etwas höherer elektrischer Energiebedarf gegenüber. Dieser ergibt sich vor allem durch den höheren elektrischen Energiebedarf der Kältemittelverdichter aufgrund der niedrigeren Verflüssigungstemperaturen, der aber teilweise wieder durch den geringeren elektrischen Energiebedarf für die Gasverdichtung resultierend aus den niedrigeren Verflüssigungsdrücken kompensiert wird (Abbildung 7.11).

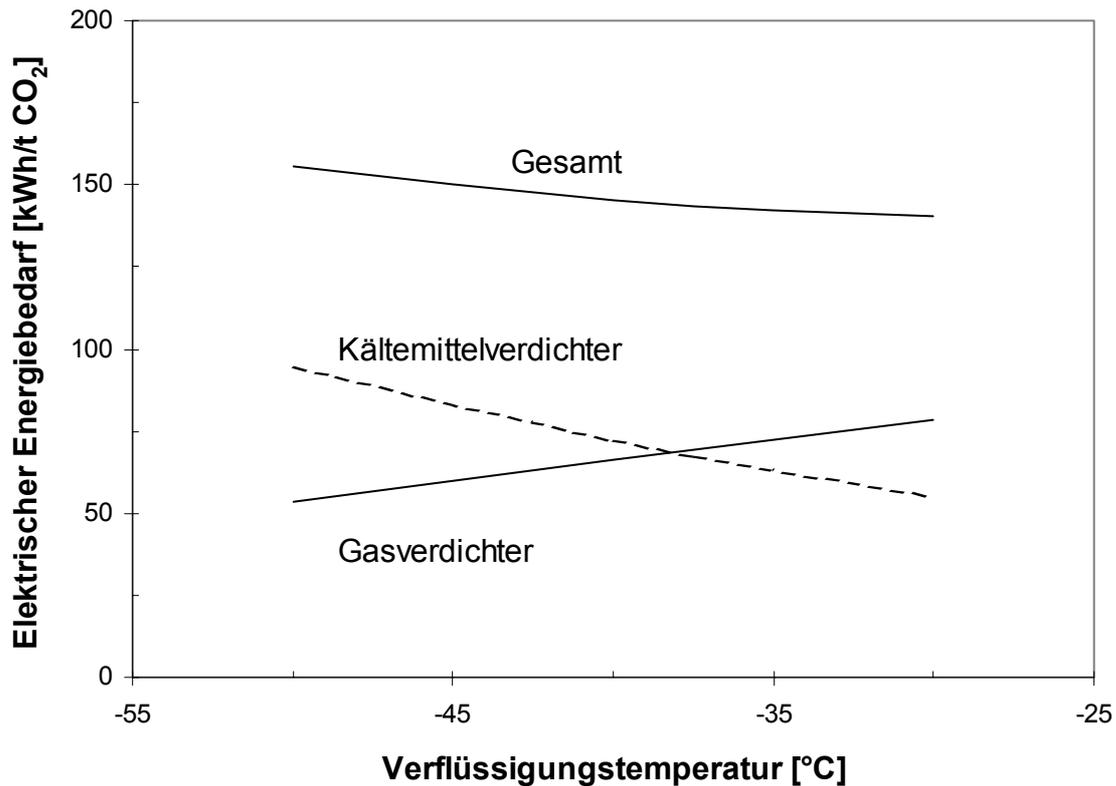


Abbildung 7.11: Elektrischer Energiebedarf in Abhängigkeit von der Verflüssigungstemperatur

Für die CO₂-Rückgewinnung ist bei einer Verflüssigung des CO₂ bei -30 °C mit einer R 744-R 717-Kaskadenkälteanlage ein elektrischer Energiebedarf von 140 kWh pro Tonne CO₂ erforderlich, bei einer R 717-R 717-Kaskade hingegen wird 1 kWh pro Tonne CO₂ weniger verbraucht. Wird das CO₂ bei -40 °C oder -50 °C verflüssigt, entsteht ein elektrischer Energiebedarf von 145 oder 156 kWh pro Tonne CO₂.

Der Prozess der Gasverdichtung nach Abbildung 7.1 benötigt für die Zylinder-, Zwischen- und Nachkühlung bei Verdichtungsendrücken von 6,9 bar, 10,1 bar und 14,3 bar Kühlleistungen von 195 MJ, 238 MJ und 281 MJ pro Tonne CO₂.

8 Wirtschaftlichkeit einer CO₂-Rückgewinnung

Betrachtet werden soll die Wirtschaftlichkeit einer CO₂-Rückgewinnung mit einer R 744-R 717-Kaskadenkälteanlage für eine Brauerei mit einem Bierausstoß von 850 000 hl/a. Hierfür sollen die folgenden Randbedingungen gelten:

Investitionskosten: 495 000 €

Anlagenleistung: 500 kg/h

Zinssatz: 7 %

Nutzungsdauer: 15 Jahre

Strombezugskosten: 0,09 €/kWh

Kosten für Glykolkühlung: 0,12 €/kWh

Wasserkosten: 3,50 €/m³.

Die Wasserkosten beinhalten die Kosten sowohl für das Frischwasser als auch für das Abwasser.

Um die zeitabhängige Kostenentwicklung zu berücksichtigen, erfolgt die Wirtschaftlichkeitsberechnung mit dem dynamischen Verfahren der Annuitätenmethode. Dabei werden die durchschnittlichen Jahreskosten ermittelt, die sich aus der Nutzung der Investition unter Berücksichtigung des Kalkulationszinssfußes und der jeweiligen Preissteigerungsraten ergeben. Diese sogenannten kalkulatorischen Abschreibungen KA können aus dem Kapitalwert KW der Anlage, dem Zinssatz i und der Nutzungsdauer n berechnet werden [99].

$$KA = KW \cdot \frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1} \quad (8.1)$$

Zu diesen jährlichen Kosten kommen noch alle jährlichen Ausgaben hinzu, die nicht kapitalabhängig sind (Betriebskosten, Energiekosten).

So entstehen für die CO₂-Rückgewinnungsanlage neben den kalkulatorischen Abschreibungen nach Gleichung (8.1) noch Kosten für die Wartung. Diese bestehen

aus den fixen Materialkosten z. B. für Öle und Ersatzteile in Höhe von 5 000 € pro Jahr und den variablen Personalkosten in Höhe von 65 € für eine Arbeitsstunde pro Tag der Gesamtlaufzeit der Anlage. Die variablen Kosten summieren sich aus den Personalkosten für die Wartung und den Kosten für den Strom, das Wasser und die Glykolkühlung.

Tabelle 8.1: Kostenrechnung für das rückgewonnene CO₂

Verflüssigungstemperatur	-30 °C	-40 °C	-50 °C
Gesamte CO ₂ -Ausbeute	2 415 t/Jahr	2 994 t/Jahr	3 091 t/Jahr
CO ₂ -Mehrausbeute		579 t/Jahr	676 t/Jahr
Fixe Kosten			
Abschreibungen	54 348 €	54 348 €	54 348 €
Materialkosten (Wartung)	5 000 €	5 000 €	5 000 €
Variable Kosten			
Personalkosten (Wartung)	13 080 €	16 219 €	16 742 €
Strom	30 252 €	39 157 €	43 368 €
Glykol	22 602 €	23 715 €	20 103 €
Wasser	8 452 €	10 480 €	10 818 €
Gesamtkosten	133 734 €	148 919 €	150 379 €
Kosten pro Tonne CO ₂	55,4 €	49,7 €	48,7 €

Alternativ zur CO₂-Rückgewinnung kann das CO₂ aus dem Gashandel bezogen werden. Die Kosten für Handels-CO₂ sind u. a. abhängig vom Standort der Brauerei und der Herkunft des CO₂ und liegen weltweit zwischen 100 und 1 000 € pro Tonne CO₂. In Westeuropa liegen die Preise an der unteren Grenze, resultierend aus den kurzen Transportwegen und dem starken Wettbewerb. Wie in Tabelle 8.1 dargestellt, liegen die Herstellungskosten für das rückgewonnene CO₂ in jedem Fall

weit unterhalb der Kosten für den Bezug der Handels-CO₂. Daher ist die Rückgewinnung des CO₂ in der Brauerei allein schon aus wirtschaftlichen Gründen dem Kauf des Handels-CO₂ eindeutig vorzuziehen.

Außerdem zeigt die Tabelle 8.1, dass die Kosten pro Tonne CO₂ bei den niedrigeren Verflüssigungstemperaturen geringer als bei der Verflüssigungstemperatur von -30 °C sind, aufgrund der höheren Ausbeute und der damit verbundenen Fixkostendegression. Wird also die Mehrausbeute an CO₂ z. B. durch zunehmende Inertisierung im Brauprozess, zusätzliche Lohnabfüllung oder die Herstellung alkoholfreier Getränke in der Brauerei benötigt, ist die Verflüssigung bei niedrigen Temperaturen und Drücken eine kostengünstige Alternative zum Kauf von Handels-CO₂.

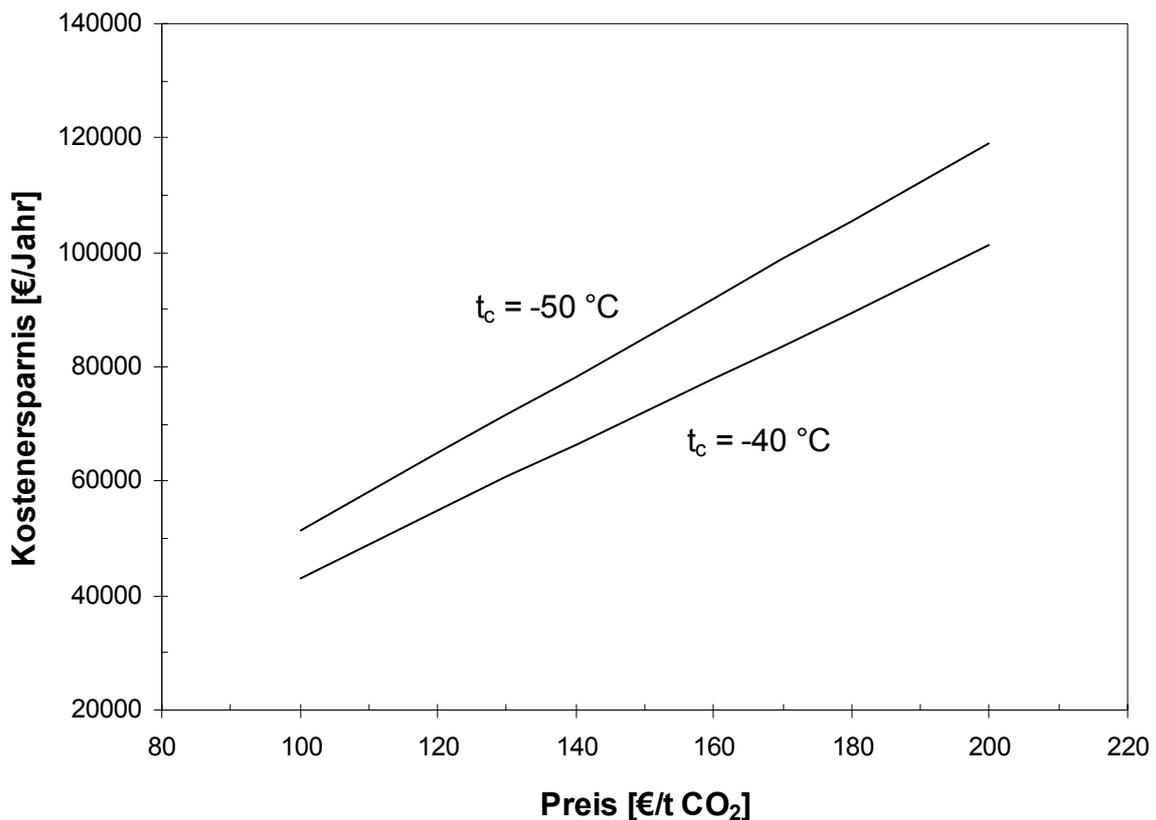


Abbildung 8.1: Kostensparnis für die CO₂-Mehrausbeute in Abhängigkeit vom Preis des Handels-CO₂

Der Mehrausbeute von 579 t/a rückgewonnenem CO₂ bei der -40 °C-Variante in Tabelle 8.1 stehen Kosten in Höhe von 15 185 €/a für die Herstellung gegenüber. Bei einem Preis von 130 € pro Tonne Handels-CO₂ ergibt sich eine Kostenersparnis von 60 085 €/a. Bei der Mehrausbeute von 676 t/a rückgewonnenem CO₂ der -50 °C-Variante werden sogar Kosten in Höhe von 71 235 €/a eingespart. Die Ersparnisse steigen mit zunehmenden Preis des Handels-CO₂ entsprechend der Abbildung 8.1. Einen Überschuss an rückgewonnenem CO₂ kann die Brauerei selbstverständlich auch verkaufen. Je höher dabei der Absatzpreis über den Herstellungskosten liegt, desto höher ist der Beitrag zur Deckung der fixen Kosten der CO₂-Rückgewinnungsanlage.

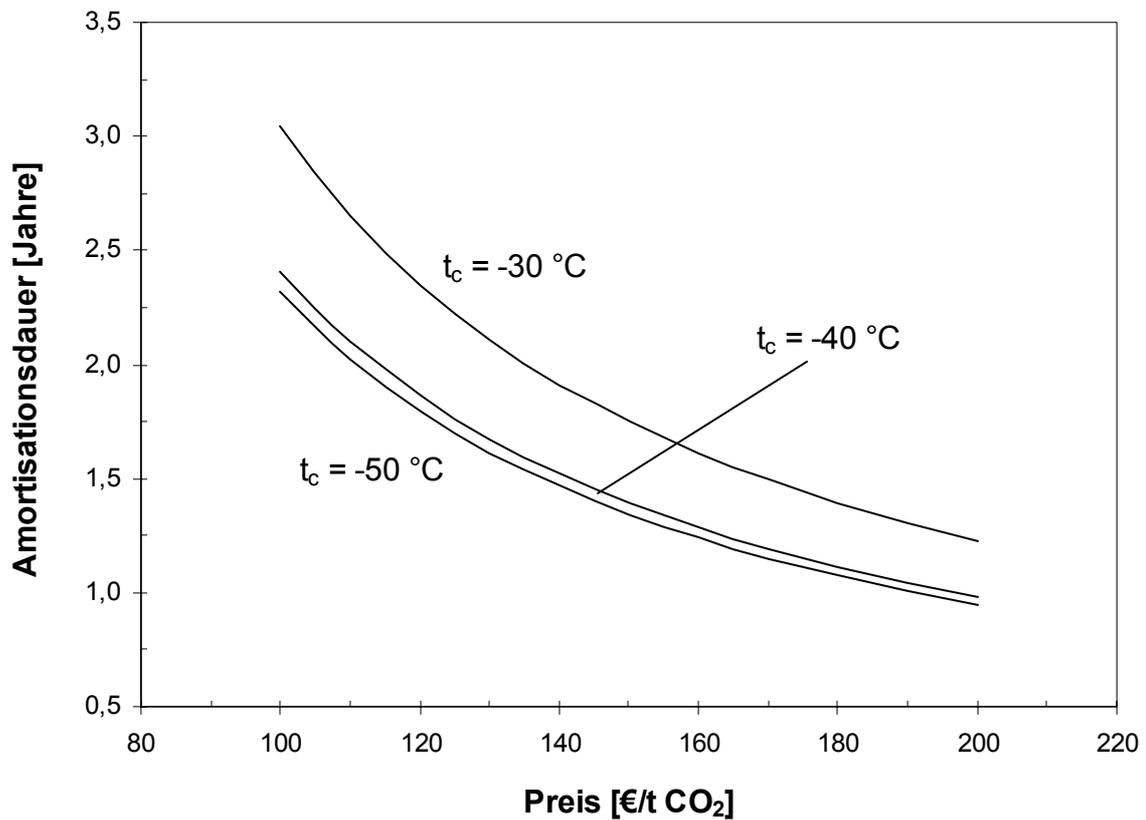


Abbildung 8.2: Amortisationsdauern in Abhängigkeit des Preises für die Handels-CO₂

Um die Kostenersparnisse für die gesamte Rückgewinnung kontrollieren und bewerten zu können, sind die Amortisationsdauern der verschiedenen Verfahren in

Abbildung 8.2 dargestellt. Diese geben die Zeit an, innerhalb der das ursprünglich eingesetzte Kapital dem Unternehmen wieder über die Kostenersparnisse zufließen wird. Wie stark dabei der Preis für das Handels-CO₂ die Amortisationsdauer der CO₂-Rückgewinnungsanlage beeinflusst, verdeutlicht Abbildung 8.2. So erreicht die Verflüssigung bei -30 °C eine Amortisationsdauer von zwei Jahren bei einem Preis für die Handels-CO₂ in Höhe von 135 €, bei -40 °C und -50 °C hingegen bereits bei 115 und 110 €.

9 Zusammenfassung

Die CO₂-Verflüssigung mit einer R 744-R 717-Kaskadenkälteanlage verbindet eine umweltfreundliche, effiziente Kältebereitstellung mit der wirtschaftlichen Versorgung eines Industriebetriebes mit hochwertigem CO₂. Niedrigere Verflüssigungstemperaturen und -drücke als bei der bisher üblichen konventionellen CO₂-Rückgewinnung mit einer R 717-R 717-Kaskadenkälteanlage ermöglichen eine höhere CO₂-Ausbeute und eine Qualitätsverbesserung des rückgewonnenen CO₂.

Infolge der hohen volumetrischen Kälteleistung des R 744 haben alle druckbeaufschlagten Kälteanlageanteile wie Verdichter, Rohrleitungen und Druckbehälter geringere Abmessungen als bei Einsatz des bisher meist verwendeten R 717. Durch die Substitution des bisher üblichen R 717 im Niedertemperaturkreislauf der Kaskadenkälteanlage reduziert sich die R 717-Füllmenge, und das brennbare und giftige R 717 bleibt auf den Maschinenraum der Kälteanlage begrenzt. Dadurch sind Sicherheitsauflagen für die Kälteanlagen leichter zu erfüllen.

Der spezifische Energiebedarf für die CO₂-Rückgewinnung ist bei Einsatz einer R 744-R 717-Kaskadenkälteanlage für Verdampfungstemperaturen von -54 °C bis -40 °C geringer als bei einer R 717-R 717-Kaskadenkälteanlage. Außerdem führt in diesem Temperaturbereich die geringe Dichte von R 717 zu sehr großen Verdichtern und zu erhöhtem Risiko der Inertgasbelastung des Kältekreislaufes, da der Verdampfungsdruck unterhalb des atmosphärischen Druckes liegt. Mit R 744 treten beide Probleme nicht auf. Die minimale Verdampfungstemperatur von -54 °C bei Industrieanwendungen ist regelungstechnisch durch den Tripelpunkt von R 744 bei -56,6 °C begrenzt.

Aus ökologischer Sicht ist die Verwendung der natürlichen Arbeitsstoffe R 744 und R 717 in einer Kaskadenkälteanlage für die Verflüssigung von CO₂ bei niedrigen Temperaturen aufgrund des nicht vorhandenen Ozonabbaupotentials (ODP) und des geringen Beitrages zum Treibhauseffekt (GWP_{dir} und GWP_{ind}) eindeutig zu bevorzugen. Entstandene Kältemittelverluste und die daraus resultierenden

Kältemittlemissionen haben damit nur noch einen untergeordneten Einfluss auf den Beitrag der Kälteanlage zum Treibhauseffekt.

Die neue Technologie der CO₂-Rückgewinnung bei niedrigen Verflüssigungstemperaturen und -drücken ermöglicht eine bis zu 28 % höhere Ausbeute als die konventionelle CO₂-Rückgewinnung bei gleichen Investitionskosten; die spezifischen Herstellkosten sind etwa 10 % niedriger.

Niedrige Verflüssigungstemperaturen bei der CO₂-Rückgewinnung wurden bisher in Kombination mit einer Rektifikation zur Senkung des O₂-Anteils im flüssigen CO₂ eingesetzt. Die hohen CO₂-Ausbeuten werden dabei durch die geringen Abblasverluste aufgrund des hohen Verdichtungsendrucks des Gasverdichters erreicht. Dadurch entstehen höhere Investitionskosten und etwa 20 % höhere Betriebskosten als bei der konventionellen CO₂-Verflüssigung, denn der Kältemittelverdichter und der Gasverdichter auf der Seite der Gasreinigung haben hohe Verdichtungsverhältnisse und benötigen einen entsprechend hohen Antriebsenergiebedarf.

Das Konzept der CO₂-Verflüssigung mit R 744 ist für Brauereien vorteilhaft, deren CO₂-Bedarf die bisher eigenerzeugte Menge an CO₂ übersteigt. Ein hoher CO₂-Bedarf kann z. B. durch die vermehrte Inertisierung beim Herstellungsprozess des Bieres, einen hohen Anteil an alkoholfreien Getränken oder durch die Fremdadfüllung für andere Brauereien begründet sein. Neben einer Reduzierung der CO₂-Emissionen bei der Energiebereitstellung können durch die dezentrale CO₂-Bereitstellung indirekte CO₂-Emissionen durch den Transport von CO₂ vermieden werden.

Für Brauereien außerhalb Europas kann die Rückgewinnung von CO₂ mit R 744 eine besonders interessante Möglichkeit sein, ihren erhöhten CO₂-Bedarf zu decken. Diese setzen bei zu geringer Ausbeute an Gärungs-CO₂ und wegen fehlender Lieferanten auch CO₂-Erzeugungsanlagen zur Deckung ihres CO₂-Bedarfes ein. Ebenso vorteilhaft ist diese Technologie in anderen Bereichen des CO₂-Marktes, z. B. für die Verflüssigung von CO₂ aus natürlichen Vorkommen oder für die Verflüssigung von CO₂ aus Energieerzeugungsprozessen mit Brennstoffzellen, z. B. vor der Verpressung des CO₂ unter den Erdboden.

10 Summary

CO₂-liquefaction with a R 744-R 717-cascade liquefaction plant combines nonpolluting efficient cooling supply with the economic production of high-quality CO₂. Lower liquefaction temperatures and pressures than at conventional CO₂ recovery with R 717-R 717-cascade liquefaction plant enable increased CO₂ yield and quality improvement of recovered CO₂.

Due to high volumetric refrigerating capacity of R 744 all pressurised refrigeration plant components like compressor, pipes and pressure vessel have smaller dimensions than compared to R 717-plants. By substitution of R 717 in the low temperature cycle of the cascade liquefaction plant the R 717-filling quantity is reduced and the flammable and toxic R 717 remains limited to the engine room of the refrigeration plant. Thus safety requirements are easier to fulfill.

The specific energy demand for CO₂ recovery by use of a R 744-R 717-cascade refrigeration plant for evaporating temperatures from -54 °C to -40 °C is lower than by a R 717-R 717-cascade refrigeration plant. Moreover the low density of R 717 in this temperature range results in huge compressors and an increased risk of inert gas load as the evaporating pressure lies below atmospheric pressure. Both problems do not occur with R 744. The minimal evaporating temperature of -54 °C at industrial's applications is limited by the triple point of R 744 at -56,6 °C.

From the ecological point of view the natural refrigerants R 744 and R 717 are to be preferred clearly because of the inexistent ozone depletion potential and the lower global warming potential. So refrigerant losses and resultant refrigerant emissions only have low influence on global warming potential of a refrigeration plant.

Compared to conventional CO₂ recovery the new technology increases the yield up to 28 % while the investment costs remain the same. The specific operating costs are about 10 % lower.

Until now low liquefaction temperatures at CO₂ recovery are used in combination with a rectification to reduce O₂ content of liquid CO₂. High CO₂ yields are achieved

by low blow-off losses on the basis of the high final compression pressure of the gas compressor. Higher investment costs and about 20 % higher operating costs arise compared to the conventional CO₂ liquefaction because the refrigeration compressor and the gas compressor of gas purification have high compression ratios and require accordingly high operating power demand.

The concept of CO₂ liquefaction with R 744 is profitable for breweries whose CO₂ demand is higher than their so far self-produced CO₂ quantity. High CO₂ demand can be caused by an increased inertisation at the production process of beer, a high fraction of nonalcoholic beverages or filling for other breweries. CO₂ emissions can be avoided by the reduction of direct CO₂ emissions at energy supply and due to the local CO₂ supply by the reduction of indirect CO₂ emissions caused by CO₂ transport.

For breweries outside of Europe the CO₂ recovery with R 744 can be an interesting possibility to satisfy their CO₂ demand. If the yield is too low and suppliers for CO₂ are missing generating plants are used to satisfy their CO₂ demand. This technology is just as profitable in other fields of the CO₂ market for example for liquefaction of CO₂ from natural sources or for liquefaction of CO₂ that arises from power generation process with fuel cells before the pressing of CO₂ below the ground.

11 Literaturverzeichnis

- [1] Statistisches Bundesamt (2004): Produktion im Produzierenden Gewerbe. Reihe 3.1. Wiesbaden
- [2] Burger, R. (2002). Kältemittel CO₂ – Aktivitäten am TWK Karlsruhe. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 5, S. 252 – 255
- [3] Süss, J. und Heinbokel, B. (2002). Renaissance des Kältemittels CO₂? KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 9, S. 408 – 410
- [4] Mosemann, D. (2001). CO₂-NH₃-Kaskadenkälteanlage für Industriekälte-Erzeugung. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 10, S. 478 – 480
- [5] Summerer, F. (2003). CO₂-Verdampfer auf dem Vormarsch. LVT Lebensmittel Industrie, Nr. 3/4, S. 30 – 31
- [6] Wobst E. et al. (2004). Statusbericht des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Verein e. V. Nr. 20. Kohlendioxid – Besonderheiten und Einsatzchancen als Kältemittel, Stuttgart: Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein e. V.
- [7] Vesovic V. et al. (1990). The Transport Properties of Carbon Dioxide. Journal of Physical and Chemical Reference Data, No. 3, pp. 763 – 808
- [8] Span, R. und Wagner, W. (1996). A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressurs up to 800 MPa. Journal of Physical and Chemical Reference Data, pp. 1509 – 1596
- [9] Krinninger, K.-D. (1996). Kohlendioxid - Kohlensäure - CO₂: Herstellung, Verteilung, Anwendung. Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie
- [10] Callendar, G. (1958). On the Amount of Carbon Dioxide in the Atmosphere. Tellus, pp. 243 – 248
- [11] Barnola, J. M. et al. (1987). Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. Nature, No. 6138, pp. 408 – 414
- [12] Römpp, H. (1995). Römpp-Chemie-Lexikon. Band 3. Stuttgart: Georg Thieme Verlag
- [13] Attiwill, P. (1971). Atmospheric Carbon Dioxide and the Biosphere. Environmental Pollution, No. 4, pp. 249 – 261
- [14] Umweltbereich Luft (1995), S. 14. Frankfurt: Fonds der Chemischen Industrie
- [15] Franz, B. und Stoll, W. (1990). Kohlendioxid – Woher? – Wohin? Der Treibhauseffekt: Fiktion und Realität. Gas aktuell, Nr. 39, S. 17 – 24

- [16] Krinninger, K.-D. (2001). „Tödlicher Geist“. Die Privatbrauerei, Nr. 7/8, S. 26 – 30
- [17] Hillenbrand, E. (1977). Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Band 14. Bartholomé, E. (Hrsg.). Weinheim: Verlag Chemie
- [18] Koch, H. (2001). Persönliche Mitteilung. Linde Gas AG. Unterschleissheim
- [19] Zetkin, M. und Schaldach, H. (1992). Wörterbuch der Medizin. Berlin: Ullstein Mosby Verlag
- [20] Hackensellner, T. (1992). CO₂-Einsparungspotentiale in Brauereibetrieben. Brauwelt, Nr. 36, S. 1652 – 1660
- [21] Brockhaus (2001). Die Enzyklopädie in 24 Bänden. Band 22. Leipzig: Brockhaus Verlag
- [22] <http://www.bundesregierung.de/Politikthemen/Kyoto-Protokoll-,12011/Kyoto-Protokoll-allgemein.htm>, 19.01.2005
- [23] Umweltbundesamt Jahresbericht 2003, S. 14 ff.
- [24] Fischer, B. (2002). Kohlendioxid – Kohlensäure – Geschichte eines interessanten Stoffes. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 9, S. 403 – 406
- [25] Kauffeld, M. et al. (1993). Kohlendioxid – CO₂ – in der Kälte-, Klima- und Wärmepumpentechnik. Die Kälte und Klimatechnik, Nr. 11, S. 768 – 781
- [26] Bitzer Kühlmaschinenbau GmbH (2003): Kältemittel-Report, 12. Aufl. (S. 3 und 6) . Firmenschrift
- [27] FCKW-Halon-Verbotsverordnung, Bundesgesetzblatt 1991, Teil I, S. 1090 – 1092
- [28] DKV-Arbeitsblätter für die Wärme- und Kältetechnik (2001). Heidelberg: C. F. Müller Verlag
- [29] VDI-Wärmeatlas (1997). Düsseldorf: VDI Verlag
- [30] Kauffeld, M. et al. (1997). Kohlendioxid – ein Kältemittel der Zukunft? Teil 2. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 11, S. 541 – 546
- [31] Selmer, K. (2002). CO₂ kompakt verpackt. Die Kälte und Klimatechnik, Nr. 3, S. 32 – 37
- [32] Halozan, H. und Rieberer, R. (1999). CO₂ – eine interessante Alternative. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 1, S. 20 – 23
- [33] Baehr, H. D. und Tillner-Roth R. (1995). Thermodynamische Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel. Berlin: Springer-Verlag

- [34] Bock, W. (1997). Kältemaschinenöl – Kältemittel: Die Physik muss stimmen. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 3, S. 114 – 119
- [35] Plank, R. (1956). Handbuch der Kältetechnik, Band IV. Berlin: Springer-Verlag
- [36] Fahl, J. (1998). Schmierstoffe für den Einsatz mit Kohlendioxid als Kältemittel. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 8, S. 375 – 379
- [37] Hauck, A. (2001). Thermo- und Fluidodynamik von synthetischen Schmierstoffen mit Kohlendioxid als Kältemittel in PKW-Klimaanlagen. Bochum: Universität, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation
- [38] Hesse, U. (1997). Schmierstoffe für Kohlendioxid. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 5, S. 206 – 208
- [39] Hauk, A. (2000). Thermodynamic and Fluid-Dynamic Properties of Carbon Dioxide with Different Lubricants in Cooling Circuits for Automobile Application. Industrial & Engineering Chemistry Research, No. 12, pp. 4646 – 4651
- [40] Marckmann, H. et al. (2003). Untersuchungen an einem CO₂-Kältekreislauf. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 7, S. 304 – 310
- [41] Heide, R. und Fahl, J. (2001): Mischbarkeit von Schmierölen mit Kohlendioxid. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 10, S. 466 – 470
- [42] Gebhardt, D. et al. (2004). Untersuchungen an CO₂/Öl-Systemen. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 3, S. 92 – 97
- [43] Heide, R. (1998). Physikalische Eigenschaften von CO₂-Öl-Gemischen. In: Dresdner Kolloquium "Kohlendioxid als Kältemittel" am 14.5.1998 in Dresden
- [44] Heide, R. und Fahl, J. (2001): Mischbarkeit von Schmierölen mit Kohlendioxid. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 10, S. 466 – 470
- [45] Clayton, W. E. und Griffin, M. L. (1995). Catastrophic failure of a liquid carbon dioxide storage vessel. Loss Prevention Bulletin, No. 125, pp. 3 – 10
- [46] Gebert B. et al. (1995). Recycling von gefärbten Kunststoffen. Kunststoffe, Nr. 2, S. 224
- [47] Jungnickel H. et al. (1981). Grundlagen der Kältetechnik. Karlsruhe: C. F. Müller Verlag
- [48] Cube H. L. et al. (1997). Lehrbuch der Kältetechnik, Band 1. Heidelberg: C. F. Müller Verlag
- [49] Dubbel, H. et al. (2005). Taschenbuch für den Maschinenbau. Berlin: Springer-Verlag

- [50] Küttner, K.-H. (1992). Kolbenverdichter. Berlin: Springer-Verlag
- [51] Bäckström, M. und Emblik, E. (1965). Kältetechnik. Karlsruhe: G. Braun Verlag
- [52] Linge, K. (1948). Der Liefergrad und der indizierte Wirkungsgrad von Kältemaschinen. Die Kälte, Nr. 5/6, S. 116 – 123
- [53] Lehngut, M. (1970). Liefergrad und indizierter Gütegrad und deren Beeinflussung durch den Wärmeaustausch im Kältekompressor. Luft- und Kältetechnik, Nr. 4, S. 182 – 189
- [54] Frenkel, M. J. (1969). Kolbenverdichter – Theorie, Konstruktion und Projektierung. Berlin: VEB Verlag Technik
- [55] Pohlmann, W. (1988). Taschenbuch der Kältetechnik, Band 1. Karlsruhe: C. F. Müller Verlag
- [56] Flacke, N. et al. (1997). Kohlendioxid – ein Kältemittel der Zukunft? Teil 1. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 10, S. 490 – 493
- [57] Römpp, H. (1995). Römpp-Chemie-Lexikon. Band 1. Stuttgart: Georg Thieme Verlag
- [58] Schäfer H. (1991). Kohlensäureanlagen für Brauereien. Der Doemensianer, Nr. 1, S. 23 – 25
- [59] Kreis, S. (1997). CO₂-Rückgewinnungsanlagen: Untersuchungen zur chemisch-analytischen und biologischen Qualität der Kohlensäure. Freising-Weihenstephan: Universität, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diplomarbeit
- [60] European Brewery Convention (1997). Brewery Utilities (Manual of Good Practice). Nürnberg: Getränke-Fachverlag Hans Carl
- [61] Sloesen, J. (1999). Nachrüstung bestehender CO₂-Rückgewinnungsanlagen. Brauwelt Nr. 40/41, S. 1814 – 1817
- [62] Gruber, J. D. (1974). One Important Brewery Utility – Carbon Dioxide. MBAA Technical Quarterly, No. 4, pp. 276 – 285
- [63] Fröhlich, F. (1961). Kolbenverdichter – Thermodynamische Grundlagen, Berechnung, Konstruktion und Betriebsverhalten. Berlin: Springer-Verlag
- [64] Bouché, C. und Wintterlin, K. (1968). Kolbenverdichter – Einführung in Arbeitsweise, Bau und Betrieb von Luft- und Gasverdichtern mit Kolbenbewegung. Berlin: Springer-Verlag
- [65] Kast, W. (1988). Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft

- [66] Swinkels, W. et. al. (1998). Rückgewinnung von CO₂ mit einem erhöhten Luftanteil. Brauwelt, Nr. 49/50, S. 2462 – 2473
- [67] Narziß, L. (1995). Abriß der Bierbrauerei. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag
- [68] Heyse, K.-U. (1995). Handbuch der Brauerei-Praxis. Nürnberg: Getränke-Fachverlag Hans Carl
- [69] Fohr, M. (2001). Versorgungstechnik in Brauereien. Teil 1: Einsatz und Rückgewinnung von CO₂. Brauwelt, Nr. 30/31, S. 1175 – 1177
- [70] Kunze, W. (1994). Technologie Brauer und Mälzer. Berlin: VLB
- [71] Fath, R. (2000). Bierabfüllung in PET – Probleme und Erfahrungen. Brauerei Forum, Nr. 9, S. 246 – 249
- [72] N. N. (2002). Sauerstoffarme Abfüllung von Bier in Kunststoffflaschen – Kombinierte Abfüllung von Glas- und PET-Flaschen. Brauwelt, Nr. 22, S. 751 – 752
- [73] Manger, H.-J. (2001). Die Rohstoffzerkleinerung und das Einmaischen unter Beachtung der Oxidation. Brauerei Forum, Nr. 3, S. 79 – 82
- [74] Zürcher, A. und Back, W. (2003). Technologische Maßnahmen zur Beeinflussung der Lipidoxidation im Brauprozess. In: 36. Technologisches Seminar in Freising, Weihenstephan
- [75] Dunbar, J. (1982). Use of ¹³C/¹²C Ratios for Studying the Origin of CO₂ in Sparkling Wines. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, Band 311, S. 578 – 580
- [76] European Industrial Gas Association Publication (1999). Carbon Dioxide Source Certification, Quality Standards and Verification IGC Doc 70/99/E
- [77] Ringo, S. M. (1999). Carbon Dioxide Guidelines – International Society of Beverage Technologists (ISBT). Master Brewers Association of the Americas Technical Quaterly, No. 4, pp. 439 – 442
- [78] Zangrando, T. und Girini, G. (1969). Flüchtige Verbindungen in der Gärungskohlensäure. In: 12. EBC-Congress in Interlaken
- [79] Sanchez, G. (2001). Selective Recovery of Flavor Compounds from Fermentation Byproduct Carbon Dioxide Gas by Adsorption. Master Brewers Association of the Americas Technical Quaterly, No. 4, pp. 235 – 241
- [80] Haffmans, B. (1996). CO₂-Rückgewinnungsanlagen. Teil 1: Gründe für die CO₂-Rückgewinnung – Kostenrechnung – Aufgaben einer CO₂-Rückgewinnungsanlage. Brauindustrie, Nr. 3, S. 172 – 175

- [81] <http://www.brauer-bund.de>, 17.10.2005
- [82] Hackensellner, T. (2000). Rationeller Energieeinsatz im Sudhaus. Kitzingen: Unternehmensgruppe Huppmann
- [83] Hackensellner, T. (1999). Kälteanwendung in Brauereien. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 9, S. 457 – 461
- [84] Lucas, K. (2000). Thermodynamik. Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen. Berlin: Springer-Verlag
- [85] Pfennig, A. (2004). Thermodynamik der Gemische. Berlin: Springer-Verlag
- [86] Dohrn, R. (1994). Berechnung von Phasengleichgewichten. Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft
- [87] Knapp, H. R. et al. (1982). Vapor-liquid Equilibrium for Mixtures of Low Boiling Substances. DECHEMA Chemistry Data Series, Volume VI. Frankfurt/Main: DECHEMA
- [88] Dodge, B. F. and Dunbar, A. K. (1927). An Investigation of the Coexisting Liquid and Vapor Phases of Solutions of Oxygen and Nitrogen. Journal of the American Chemical Society, pp. 591 – 610
- [89] Zenner, G. H. and Dana, L. I. (1963). Liquid-Vapor equilibrium compositions of Carbon Dioxide-Oxygen-Nitrogen mixtures. Chemical Engineering Progress Symposium Series, No. 44, pp. 36 – 41
- [90] Yorizane, M. et al. (1985). New Procedure for Vapor-Liquid Equilibria. Nitrogen + Carbon Dioxide, Methane + Freon 22, and Methane + Freon 12. Journal of Chemical and Engineering Data, No. 2, pp. 174 – 176
- [91] Arai, Y. et al. (1971). The Experimental Determination of the p-V-T-x-Relations for the Carbon dioxide-Nitrogen and the Carbon dioxide-Methane Systems. Journal of Chemical Engineering of Japan, No. 2, pp. 113 – 122
- [92] Fredenslund, A. and Sather, G. A. (1970). Gas-Liquid Equilibrium of the Oxygen-Carbon Dioxide System. Journal of Chemical and Engineering Data, No. 1, pp. 17 – 22
- [93] Fredenslund, A. et al. (1972). Gas-Liquid Equilibrium of the Oxygen-Carbon Dioxide System. Journal of Chemical and Engineering Data, No. 4, pp. 440 – 443
- [94] Pfohl, O. ; Petkov, S. and Brunner, G. (2002). PE for Windows. Developed at „Thermische Verfahrenstechnik“, Technische Universität Hamburg-Harburg
- [95] Pfohl, O.; Stanimir, P. and Brunner, G. (2000). PE 2000: A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria. München: Herbert Utz Verlag

- [96] REFPROP – Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (2002), NIST Standard Reference Database 23, Version 7.0
- [97] Renz, H. und Kammhoff, F. (1995). Untersuchungen halbhermetischer Hubkolbenverdichter mit Propan im Vergleich zu R 22 und R 404A. In: DKV-Tagungsbericht 1995, Band 2.1
- [98] Roth, R. und König, H. (2002). Wirtschaftlichkeitsanalyse für Industriekälteanlagen mit CO₂ als Tieftemperaturkältemittel. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 7, S. 333 – 336
- [99] Wöhe, G. (1993). Einführung in die allgemeine Betriebswirtschaftslehre. München: Verlag Franz Vahlen