

Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen durch Umwandlung von Biogas zu flüssigem Biomethan zur Langzeitspeicherung von Energie

Korbinian Nachtmann¹, Josef Hofmann

Technologiezentrum Energie der Hochschule Landshut, Am Wiesenweg 1, 94099 Ruhstorf a. d. Rott, +49 871 506 138, korbinian.nachtmann@haw-landshut.de, www.haw-landshut.de

Kurzfassung:

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines geeigneten und effizienten Langzeitspeichers für Energie. Als Langzeitspeicher dient dabei der vom Kohlenstoffdioxid (CO₂) abgetrennte und im Anschluss verflüssigte Methananteil aus Biogas. Das vorzustellende System besteht aus einer für Biogas individuell angepassten Gasreinigung und einer kryogenen Verflüssigungseinheit. Das abgeschiedene CO₂ kann als Trockeneis stofflich oder energetisch verwertet werden. Aus den Ergebnissen des Projekts sind Empfehlungen und Strategien für den Aufbau einer Demonstrationsanlage mit einer Durchsatzleistung von 25 m³ Biogas je Stunde abzuleiten. Projektschwerpunkte sind der Austrag von CO₂ in Form von Trockeneis sowie der Betrieb der Anlage bei Atmosphärendruck. Wie in Abbildung 1 ersichtlich kann durch das Ausfrieren von CO₂ und die Verflüssigung von Methan (CH₄) im Endprodukt flüssiges Biomethan (LBM; Liquefied Biomethane) die Energiedichte im Vergleich zu Biogas um den Faktor 1.000 erhöht werden [1]. Das Forschungsprojekt wird in Kooperation mit der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf durchgeführt.

$$1 \text{ m}^3 \text{ Biogas} \begin{cases} \rightarrow 580 \text{ l}_{\text{CH}_4} \triangleq 1 \text{ l}_{\text{LBM}} \\ \rightarrow 420 \text{ l}_{\text{CO}_2} \triangleq 1,2 \text{ kg}_{\text{CO}_2 \text{ fest}} \end{cases}$$

Abbildung 1: Volumen von Biogas und flüssigem Biomethan im Vergleich

Keywords: Biogas, Biomethan, flüssiges Biomethan, Kohlenstoffdioxid, Trockeneis, CO₂-Abtrennung, Erneuerbare Energien, Upgrading, Kryotechnik, Energiespeicherung

1 Motivation und zentrale Fragestellung

Biogasanlagen sind ein wichtiger Teil der regenerativen Stromversorgung in Deutschland, da sie sowohl grundlast- als auch regellastfähig sind. Die derzeitige Betriebsweise von vielen Biogasanlagen als Grundlastkraftwerk sorgt für ein zeitweises Stromüberangebot im Sommer. Daher wird eine jahreszeitliche Entkopplung der Gewinnung und Nutzung von Biogas erforderlich. Mit kryogenen Biogas-Aufbereitungsverfahren gelingt es, flüssiges

¹ Jungautor

Biomethan mit einer Reinheit von mind. 99 % CH_4 herzustellen [2]. Die entscheidenden Nachteile der Energieversorgung aus Biogas wie eine derzeit niedrige Energieeffizienz, begrenzte Lagermöglichkeiten von Biogas, der Mangel an Wärmenutzungsmöglichkeiten oder die unflexible Stromeinspeisung können damit umgangen werden.

2 Verfahrensbeschreibung

Die drucklose Separierung von gasförmigen CH_4 und CO_2 in fester Form (Trockeneis) kann aufgrund der Dampfdruckkurven beider Elemente nur bei Temperaturen unterhalb von -80 °C stattfinden. Flüssiges CO_2 kann sogar erst ab einem Druck von 5,19 bar oder höher abgetrennt werden. Die anschließende drucklose Verflüssigung von CH_4 hin zu LBM ist erst ab einer Temperatur unter -161 °C möglich [1]. In Abbildung 2 ist zu den Dampfdruckkurven der geplante Verlauf der Aufbereitung durch Temperaturabsenkung in vier Schritten dargestellt. Das mit ca. 37 °C aus dem Fermenter strömende Biogas wird langsam auf eine Temperatur unterhalb der Verflüssigungstemperatur von CH_4 abgekühlt. Durch das stetige Ausflocken von CO_2 sinkt der partielle Dampfdruck des CO_2 . Im Gegenzug steigt der partielle Dampfdruck von CH_4 , so dass während des gesamten Kühlvorgangs ein konstanter Druck von nahezu Atmosphärendruck in der Aufbereitungsanlage herrscht.

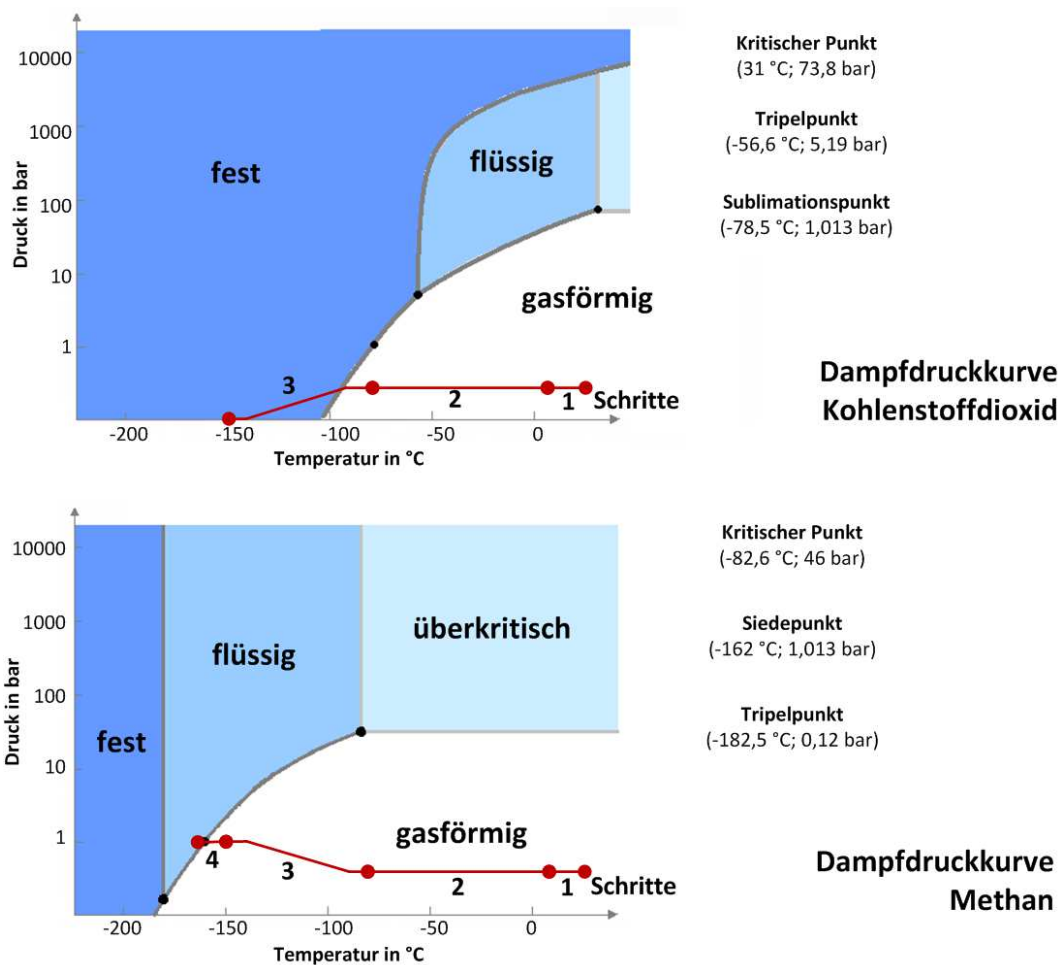


Abbildung 2: Dampfdruckkurven von Methan und Kohlenstoffdioxid [eigene Anfertigung nach 1]

Abbildung 3 zeigt den Aufbau des Trennverfahrens. Der Prozess ist in 4 Schritte aufgeteilt. Im **ersten Schritt** wird das Biogas durch die individuell angepasste Gasreinigung der Hochschule Weihenstephan geleitet. Dabei werden Störstoffe wie Wasser, Ammoniak oder Schwefelwasserstoff dem Biogas entzogen. Biogas das im Wesentlichen nur noch aus CO_2 und CH_4 besteht, wird durch einen Kondensat-Abscheider von der Fermenter-Temperatur ($37\text{ }^\circ\text{C}$) auf ca. $7\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt.

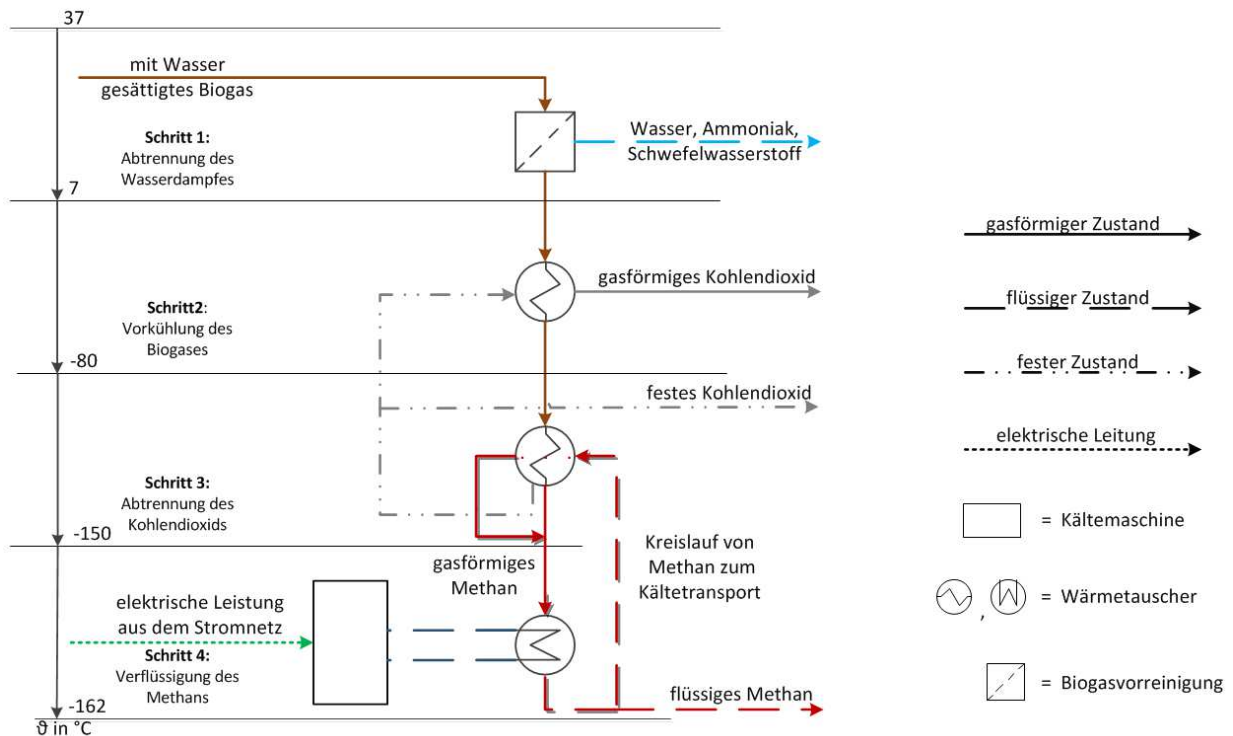


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Verfahrens

Im **zweiten Schritt** ist ein Wärmetauscher vorgesehen, welcher als Vorkühler und Backup-Einheit fungiert, um mögliche Störstoffe final durch Ausfrieren abzuscheiden. Dies funktioniert vor allem bei Komponenten wie etwa Wasser oder Ammoniak sehr gut. Ein Betrieb des Wärmetauschers mit in Alkohol gelöstem Trockeneis zur Steigerung der Energieeffizienz ist prinzipiell möglich. Ca. 20 % des anfallenden Trockeneises sind für die Vorkühlung nötig. Das Gas ist nach dem ersten Wärmetauscher auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt.

Der zweite Wärmetauscher – das Kernstück der Anlage – ist im **dritten Schritt** für das Abtrennen des festen CO_2 zuständig. Durch gezieltes Ausflocken wird versucht, das CO_2 dem Gasstrom in Form von Trockeneisschnee zu entziehen. Das Trockeneis kann am Boden des Wärmetauschers entnommen und anschließend als Produkt veräußert werden. Das verbleibende gasförmige Methan, welches eine Temperatur von $-150\text{ }^\circ\text{C}$ aufweist, wird anschließend in **Schritt 4** verflüssigt. Die dafür notwendige Kälteleistung wird durch eine drucklos arbeitende Boil-off-Kältemaschine bereitgestellt. Das verflüssigte CH_4 ist gleichzeitig als Kühlmedium im zweiten Wärmetauscher zur Kühlung des Gasstroms vorgesehen.

3 Einsatzbereich

Durch die Abscheidung von CO_2 und die Verflüssigung von CH_4 entsteht ein qualitativ hochwertiger, lagerfähiger, leicht transportierbarer und flüssiger Energieträger. Dieser Energieträger besitzt einen Heizwert von 5,87 kWh/l bei einer Temperatur von -162 °C (Biogas: 0,0055 kWh/l bei 21 °C) [1]. Mit einem LKW können ca. 14.000 Liter flüssiges Biomethan über weite Strecken transportiert werden. Der Einsatz von LBM in hocheffizienten Gas- und Dampfkraftwerken oder zur Spitzenstromerzeugung in Gaskraftwerken ist daher möglich. So kann Biogas einen wichtigen Teil für die bedarfsgerechte Stromerzeugung durch Erneuerbare Energien beitragen.

LBM kann den fossilen Kraftstoff LNG (flüssiges Erdgas) im Schwerlastverkehr ersetzen. Alleine in den USA sind bereits über 10.000 Busse, Transporter und Abfallsammelfahrzeuge mit LNG- und LBM-Betrieb im Einsatz. Gegenüber CNG (komprimiertes Erdgas) kann die Reichweite der Fahrzeuge verdoppelt werden. Der Schadstoffausstoß gegenüber konventionellen Dieselantrieben wird deutlich gesenkt. So können Stickoxid- und Partikelemissionen sogar um 100 Prozent reduziert werden [3]. Mercedes und Volvo werben bereits explizit mit dem Einsatz von LBM in ihren Schwerlastverkehrsfahrzeugen [4].

Auch das anfallende Trockeneis lässt sich z.B. in den Bereichen der Kühlung und Oberflächenbehandlung vermarkten. Die in nachfolgendem Punkt 4. „Wirtschaftlichkeit“ aufgeführten Berechnungen zeigen, dass die angedachte Aufbereitung nur wirtschaftlich sein kann, wenn CO_2 als Produkt absetzbar ist. Festes Kohlenstoffdioxid besitzt einen höheren Marktwert als flüssiges. CO_2 liegt bei Atmosphärendruck bis zu einer Temperatur von ca. $-78,5\text{ °C}$ in kristalliner Form vor [1]. Erwärmt sich das Trockeneis, schmilzt es nicht, sondern wechselt unmittelbar in den gasförmigen Zustand, es sublimiert. Trockeneis eignet sich damit ideal zur ungiftigen und bakterienhemmenden Lagerung gefrorener oder gekühlter Lebensmittel, ohne dass die Verpackung oder die Ware durch Auftreten von Schmelzwasser Schaden nimmt [5]. Mit Kohlensäureschnee können diverse Oberflächen wie Innenräume von Motoren oder Maschinen ohne Strahlmittelrückstände gereinigt werden. Das Entgraten von Kunststoffteilen ist mit der Zuhilfenahme von Trockeneis rückstandsfrei möglich.

Im Vergleich zu anderen Aufbereitungsmethoden ist die Integration in Biogasanlagen auch mit einem Volumenstrom von weniger als $250\text{ m}^3_{\text{Biogas}}/\text{h}$ wirtschaftlich sinnvoll. Der niedrige Druck, die Abwesenheit von toxischen Chemikalien und der sehr geringe Methanschluß sind entscheidende Vorteile dieses Prozesses. Die Entwicklung einer modularen Verflüssigungseinheit für Biogasvolumenströme im Bereich von 25 bis $30\text{ m}^3/\text{h}$ ist das langfristige Ziel des Projekts. Ein Biogasvolumenstrom von $25\text{ m}^3/\text{h}$ entspricht in etwa einer elektrischen Anlagenleistung von 50 kW_{el} .

Durch die Kombination der Strom-, Wärme- und Kältenutzung ist eine wirtschaftliche Betriebsweise auch außerhalb des deutschen EEG-Förderrahmens (Erneuerbare Energien Gesetz) möglich. Weitere Ziele sind die dezentrale saisonübergreifende Speicherung von großen Biogasmengen und das Aufzeigen alternativer Verwertungswege von Biogas als Kraftstoff oder Chemierohstoff, sowie eine effiziente Nutzung der im Rohgas enthaltenen Energie.

4 Wirtschaftlichkeit

Die für den Prozess geplante Stirling-Kältemaschine kann mit einer thermischen Leistung von 6 kW_{th} ca. $26 \text{ m}^3/\text{h}$ Biogas verflüssigen [6]. Dies kann durch Ermittlung der minimalen Verflüssigungsarbeit nach Claude (Gleichung 1) für ein synthetisches Gas mit 58 Vol.-% CH_4 und 42 Vol.-% CO_2 beispielhaft bestimmt werden

$$\begin{aligned} w_{\min, \text{Biogas}} &= 0,58 \cdot w_{\min, \text{CH}_4} + 0,42 \cdot w_{\min, \text{CO}_2} && \text{Gleichung 1} \\ &= 0,227 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3 \text{Biogas}} \sim 0,23 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3 \text{Biogas}} \end{aligned}$$

$w_{\min, \text{Biogas}}$ = minimale Verflüssigungsarbeit Biogas in kWh/m³ Biogas

w_{\min, CH_4} = minimale Verflüssigungsarbeit Methan, 0,229 kWh/m³ Methan [7]

w_{\min, CO_2} = minimale Verflüssigungsarbeit Kohlenstoffdioxid, 0,225 kWh/m³ Kohlenstoffdioxid [8]

Für eine wirtschaftliche Betrachtung sind sowohl fixe als auch variable Kosten zu berücksichtigen. Um diese Kosten auf die produzierte Menge an LBM umlegen zu können, ist der Volumenstrom des LBM nach Gleichung 2 zu berechnen. Der Betrieb von vier parallel arbeitenden Kältemaschinen mit einer Anlagenverfügbarkeit von 85 % wird ebenso wie ein Methangehalt im Biogas von 55 % vorausgesetzt.

$$\begin{aligned} \dot{V}_{\text{LBM}} &= (\dot{V}_{\text{Biogas}} \cdot \varphi_{\text{CH}_4} \cdot \tau_{\text{Jahr}} \cdot \%_{\text{Verfüg.}} \cdot Hu_{\text{CH}_4}) / Hu_{\text{LBM}} && \text{Gleichung 2} \\ &= (104 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 0,55 \cdot 8760 \frac{\text{h}}{\text{a}} \cdot 0,85 \cdot 9,969 \frac{\text{kWh}_{\text{th}}}{\text{m}^3}) / 5,868 \frac{\text{kWh}_{\text{th}}}{\text{l}} \\ &= 723\,570 \frac{\text{l}}{\text{a}} \end{aligned}$$

Volumenstrom Biogas: 104 m³/h

Energieinhalt Methan: 9,969 kWh_{th}/m³

Volumenanteil Methan: 55 %

Energieinhalt LNG/LBM: 5,868 kWh_{th}/l

Anlagenverfügbarkeit: 85 %

Die fixen Kosten (Bauteilkosten der Verflüssigungsanlage, Rohrleitungs- und Ventiltechnik, MSR-Technik, Planungs- und Entwicklungskosten) betragen in etwa 1,5 Mio. € [6]. Bei Annahme eines für den Anlagenbau typischen Abschreibungszeitraumes von 15 Jahren errechnet sich nach Gleichung 3 bei einer gewünschten Eigenkapitalverzinsung von 5 % ein Annuitätenfaktor von 9,63 %. Dies entspricht nach Gleichung 4 Fixkosten in Höhe von 20,6 ct/l_{LBM}.

$$a_{\text{TTD}} = \frac{0,05 \cdot (1+0,05)^{15}}{(1+0,05)^{15} - 1} = 9,63 \% \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\text{Annuität}_{\text{Anlage}} = 1\,548\,947,96 \text{ €} \cdot 0,09634 = 149\,225,65 \text{ €}$$

$$K_{\frac{\text{fix}}{\text{LNG}}} = K_{0\text{Anlage}} / \dot{V}_{\text{LNG}} \quad \text{Gleichung 4}$$

$$K_{\frac{\text{fix}}{\text{LNG}}} = 149\,225,65 \frac{\text{€}}{\text{a}} / 723\,570 \frac{\text{l}_{\text{LNG}}}{\text{a}} = 0,206 \frac{\text{€}}{\text{l}_{\text{LNG}}} = 20,6 \text{ ct/l}_{\text{LNG}}$$

Die Betriebskosten für die Regeneration der Aktivkohlefilter, der Eigenstromverbrauch der Anlage, Wartungs- und Instandhaltungskosten usw. können mit ca. 24,4 ct/l_{LBM} prognostiziert

werden [6]. Dabei sind Personalkosten und laufende Kosten für Kühlmedien zur Entfeuchtung des Biogases bereits beinhaltet. Die Kosten für die Erzeugung von Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen wie Mais, Roggen oder Hirse betragen ca. 7,3 ct/kWh_{th} oder 42,8 ct/l_{LBM} [9]. Diese Kosten können entsprechend niedriger angesetzt werden, wenn das Biogas aus landwirtschaftlichen Reststoffen, Gülle, Mist oder biogenen Abfällen erzeugt wird. Aufgrund der hohen Energiedichte tragen die Transportkosten nur in einem sehr geringen Maße zur Erhöhung der Gesamtkosten bei (Tabelle 1). Angenommen wird ein durchschnittlicher Transportweg von 50 km zwischen Erzeugungs- und Einsatzstandort des flüssigen Biomethans.

Tabelle 1: Addition der Kosten

	Kosten in ct/kWh _{th}	Kosten in ct/l _{LNG}
Anlagenkosten	3,5	20,6
Betriebskosten	4,2	24,4
Biogaserzeugungskosten	7,3	42,8
Transportkosten	0,1	0,5
Gesamtkosten	15,1	88,3

Den Gesamtkosten von ca. 88,3 ct/l_{LBM} stehen Erlöse aus dem Verkauf von Trockeneis und flüssigem Biomethan entgegen. Durch die Verstromung eines Liters flüssigen Biomethans lassen sich etwa zwei Kilowattstunden elektrische Energie gewinnen ($\eta_{el} = 33\%$). Der Verkauf dieser Energiemengen ist zur Zeit nur durch Erzeugung von Spitzenlaststrom wirtschaftlich darstellbar. Beim Vergleich der Heizwerte von Benzin (ca. 9,2 kWh_{th}/l) und LBM, errechnet sich ein zum LBM-Preis gleichwertiger Benzinpreis von ungefähr 1,39 €/l_{Benzin}. Ab diesem Benzinpreis ist, unter Ausschluss des Trockeneises und jeglichem Aufschlag von Steuern oder Gebühren, ein wirtschaftlicher Betrieb einer Nawaro-Biogasanlage mit dem vorgestellten Verflüssigungsmodul erreichbar. Bei Klär- oder Biogasanlagen auf Basis organischer Abfälle ist ein wirtschaftlicher Betrieb aufgrund der geringeren Substratkosten bereits eher möglich. Gelingt es, flüssiges Biomethan mit einer Reinheit von 99,9 % CH₄ oder höher bereit zu stellen, können für dessen Einsatz als Rohstoff in der chemischen Industrie Verkaufspreise von 1,50 €/l_{LBM} erzielt werden [10].

Beim Verkauf von Trockeneis muss sich an den verfügbaren Marktpreisen orientiert werden. Für kleinere Mengen sind zwischen 3 und 6 €/kg zu bezahlen. Trockeneisblöcke mit einem Gesamtgewicht von mehr als 400 kg sind nicht unter 62 ct/kg erhältlich. Ein Verkaufspreis von 25 ct/kg gilt somit als wahrscheinlich [11]. Als Lager- und Transportverlust wird bei dem entstehenden Trockeneis ein volumetrischer Abschlag von 20 % berücksichtigt.

Tabelle 2: Addition der Erlöse

	Erlöse in ct/l _{LBM}
Trockeneisverkauf	25,00
LBM Verkauf an Tankstelle	69,10
Gesamterlöse	94,10

5 Ausblick

Entscheidend für den wirtschaftlichen Betrieb der Gasreinigung ist die Bildung von Trockeneisschnee während des Abscheidvorgangs von CO_2 . Maßgeblich für die Schneebildung ist die Oberfläche des Wärmetauschers. Eine Modifizierung durch Gold-, Silber-, Kohlenstoffbeschichtung, uvm., siehe Abbildung 4, kann zu einer Verbesserung der Ausbeute beitragen. Um das Vereisen des Wärmetauschers zu verhindern, ist eine Beschichtung zu wählen, welche das kontinuierliche Ablösen des gebildeten Trockeneises gewährleistet. Sobald der störungsfreie beständige Betrieb des Trockeneiswärmetauschers nachgewiesen ist, kann die Auslegung und Dimensionierung eines Prototyps im großtechnischen Maßstab erfolgen.



Abbildung 4: Wärmetauscher von links nach rechts Glasnanopartikel auf Edelstahl und Kupfer, Teflon, Edelstahl elektropoliert, Gold, Silber und Trockeneisbildung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit auf Edelstahl

Der Erfolg von Biogasverflüssigungsverfahren wird nicht von der Verwertung des flüssigen Biomethans, sondern vielmehr von der des gewonnenen Kohlenstoffdioxids abhängen. Gelingt die vollständige CO_2 -Abtrennung, sind noch zwei weitere ausschlaggebende Faktoren zu berücksichtigen: Lagern sich giftige Inhaltsstoffe aus dem Biogas wie Schwefelwasserstoff oder Ammoniak im CO_2 ab, wird die Veräußerungsmöglichkeit eher unwahrscheinlich, zumindest aber problematisch gesehen. Der dritte erfolgsbestimmende Faktor ist der Trockeneisabsatz, d. h. ob es gelingt, das anfallende Trockeneis vollständig gewinnbringend zu verkaufen [6].

Mit den berechneten Werten kann der Nachweis für den wirtschaftlichen Betrieb der Verflüssigungsanlage erbracht werden. Ein derzeit realisierbarer Markteintritt für LBM wird vorerst in den Bereichen industrieller Rohstoffe bzw. als Substitut fossiler Kraftstoffe gesehen.

Literatur

- [1] VDI Wärmeatlas, VDI Verlag, Düsseldorf, 11. Auflage 2013
- [2] M. Kaltschmitt, Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren, Springer-Verlag, 2. Auflage 2009
- [3] http://www.dnv.de/Binaries/DNV_LNG-Kompaktinformation_tcm70-486640.pdf, LNG als Schiffsantrieb, abgerufen am 23.01.2015
- [4] <http://www.lngbc.eu>, Hardstaff Mercedes Benz Actros, abgerufen am 22.01.2015
- [5] <http://www.trockeneis.net>, Was ist Trockeneis, abgerufen am 27.01.2015
- [6] http://www.biukat.de/fileadmin/user_upload/Abschlussarbeiten/Abschlussarbeit_Korbinian_Nachtmann.pdf, Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren. Ansbach, 2012, abgerufen am 27.01.2015
- [7] ASHRAE, Handbuch, American Society of Heating, Refrigeration and Air-conditioning Engineers, Atlanta, 1981
- [8] D. Seime, Biogasreinigung bei tiefen Temperaturen, Dissertation, TU Dresden, 1996
- [9] S. Ramesohl, Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse, Band 3, Wuppertal, 2005
- [10] B. Aumann, eeMaxx, Persönliche Mitteilung vom 21.06.2013
- [11] A. Jäger, Marktanalyse für die Verwertung von Kohlenstoffdioxid in fester Form, Abschlussarbeit, Landshut, 2014