

BEWERTUNG DER HERSTELLUNG VON SAUERSTOFFHALTIGEN DIESELERSATZKRAFTSTOFFEN DURCH INDIREKTE BIOMASSEVERFLÜSSIGUNG

Joachim Drack

Graz, Oktober 2015



Technische Universität Graz
in Zusammenarbeit mit
OMV AG und AVL List GmbH
im Rahmen des FFG-Projektes „OxyGen2“



JOACHIM M. DRACK, BSC

**Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen
Dieselersatzkraftstoffen durch indirekte
Biomasseverflüssigung**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieur in Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Oktober 2015



Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	IV
Danksagung	V
Kurzfassung.....	VI
1 Begriffserklärung.....	1
2 Einleitung	2
2.1 Aufgabenstellung.....	3
3 Grundlagen der indirekten Biomasseverflüssigung	4
3.1 Herstellung von Polyoxymethyldimethylethern aus Lignocellulose basiertem Synthesegas	6
3.2 Bereitstellung der Biomasse	8
3.2.1 Biomassetrocknung.....	10
3.2.2 Biomassezerkleinerung und Vorbehandlung.....	11
3.3 Biomassevergasung	14
3.3.1 Grundlagen der Vergasung.....	14
3.3.2 Vergaserbauarten	17
3.3.3 Asche/Staubabscheidung	25
3.3.4 Teerabscheidung	26
3.4 Synthesegaskonditionierung und Reinigung.....	27
3.4.1 Dampf-Reformierung.....	28
3.4.2 Wassergas-Shift.....	29
3.4.3 Entschwefelung und CO ₂ -Wäsche	31
3.5 Methanolsynthese.....	34
3.6 Formaldehydsynthese	37
3.7 Trioxansynthese	40
3.8 Methylalsynthese	41
3.9 POMDME – Synthese.....	42
4 Prozessauswahl	46
4.1 Biomassevorbehandlung	46
4.2 Vergasungsverfahren	46
4.3 Gasreinigung und Konditionierung.....	49
4.4 Methanolsynthese.....	51
4.5 Formaldehydsynthese	54
4.6 Trioxansynthese	57
4.7 Methylalsynthese	59
4.8 POMDME-Synthese	60
5 Bewertung	63

5.1	Energetische Kraftstoffeffizienz	64
5.2	Prozessaufwand	66
5.2.1	Rohstoffkosten	66
5.2.2	Sauerstoffbedarf.....	67
5.2.3	Energiekosten	67
5.2.4	Personalkosten	68
5.2.5	Wartungskosten	69
5.2.6	Endergebnis	70
5.3	Treibhausgaseinsparung	71
5.3.1	Berechnungsmethode nach (2009/28/EG) [52]	71
5.3.2	Getroffene Annahmen	72
5.3.3	Kultivierung und Ernte	73
5.3.4	Transport.....	74
5.3.5	Prozess	76
5.3.6	Endergebnis	77
5.4	Schätzung der Anlagenkosten	78
5.4.1	Vergasungssystem.....	79
5.4.2	Reinigung und Konditionierung	81
5.4.3	Methanolsynthese	82
5.4.4	Formaldehydsynthese	82
5.4.5	Trioxansynthese	82
5.4.6	Methylalsynthese	83
5.4.7	POMDME-Synthese	84
5.4.8	Zusammenfassung der Investitionskosten	85
5.5	Rohstoffverfügbarkeit.....	86
6	Zusammenfassung.....	87
7	Anhang.....	88
7.1	Literaturverzeichnis.....	88
7.2	Simulationsfließbilder und Berechnungen.....	92
7.3	Persönliche Mitteilungen und Auskünfte von Firmen	96

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen, als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

Statutory Declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

.....

(signature)

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer bedanken, nicht nur für die fachliche Unterstützung bei meiner Masterarbeit, sondern auch für die ausgezeichnete Lehre und Motivation während meines gesamten Studiums.

Mein besonderer Dank gilt dem Betreuer meiner Masterarbeit, Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger, der immer ein offenes Ohr für mich hatte und der mir bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten mit seiner umfangreichen, technischen Erfahrung sehr viel vermitteln konnte, insbesondere über das wissenschaftliche Arbeiten. Ebenso möchte ich mich bei Manuel und Thomas, die unser „OxyGen2-Projektteam“ vervollständigen, für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die zahlreichen genialen und gleichermaßen witzigen Kaffeepausen in unserer eingeschworenen Runde bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt vor allem meinen Eltern, Christian und Irmgard, die mich zu meinem Studium ermutigt und durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium erst möglich gemacht haben. Gleichzeitig möchte ich mich bei meiner gesamten Familie für den Rückhalt und die sehr erholsamen Wochenenden und Ferien daheim im Elternhaus bedanken. Ich kann behaupten, dass ich mich während meiner gesamten Zeit in Graz, bei meinen Besuchen zuhause immer sehr willkommen und wohl gefühlt habe und den Weg zurück in die Studenten-WG immer voll bepackt, mit Naturalien antrat. Auch meiner Schwester Kristin möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung und Motivation bei meinem Studium danken. Des Weiteren danke ich auch meiner Großmutter Barbara, die mit ihrer finanziellen Unterstützung dafür sorgte, dass es mir an nichts fehlte.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Studienkollegen in Graz bedanken, die meine Studienzeit sehr bereichert haben, sei es während den Vorlesungen, oder auch auf Festen und in privater Hinsicht.

Kurzfassung

Die indirekte Verflüssigung von Biomasse stellt eine Möglichkeit dar um flüssige Treibstoffe aus Lignocellulose zu synthetisieren. Zunächst wird bei der indirekten Verflüssigung von Biomasse ein Synthesegas erzeugt, welches den Ausgangsstoff für eine Vielzahl von chemischen Aufbaureaktionen zu Kohlenwasserstoffen darstellt. Polyoxymethylendimethylether stellen ein mögliches Zielprodukt dieser Synthese dar.

Diese Arbeit gibt einen Überblick über die wirtschaftlichen und umwelttechnischen Aspekte eines Herstellungsverfahrens von Polyoxymethylendimethylether als potentieller sauerstoffhaltiger Dieseleratzkraftstoff.

Um ein Megajoule chemisch gebundene Energie in Form von POMDME's bereitzustellen müssen 2,77 MJ in Form von Lignocellulose eingesetzt werden. Der Prozessaufwand ohne Katalysatorkosten und Energieaufwand beläuft sich für eine Tonne Biotreibstoff auf 477,6 Euro. Das Einsparungspotential an Treibhausgasen liegt bei 70,9% im Vergleich zu fossilen Treibstoffen und die Investitionskosten einer repräsentativen Anlage mit 250.000 t/a wurden auf 532,2 Millionen Euro geschätzt.

Abstract

The indirect liquefaction of biomass represents one possibility for the synthesis of fuel out of lignocellulose. First of all biomass is converted into a synthesis gas, which is the raw material for a variety of further reactions. Polyoxymethylene dimethyl ethers are the objective liquid fuel of this process.

This project gives an overview of the economic and ecologic aspects of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers out of lignocellulose.

To produce one mega joule of chemical bound energy in form of POMDME, 2.77 MJ of bound energy in form of lignocellulose have to be processed.

The processing costs for one ton of biofuel, irrespective of the catalyst costs and energy expenses amount to a total of 477.6 euro. The savings potential of greenhouse gases is 70.9% compared to the use of fossil fuel. The capital costs of a representative production plant for 250.000 tons per year were estimated at 532.2 million euro.

1 Begriffserklärung

ASU	= „Air Separation Unit“ (Luftverflüssigungsanlage)
BFB	= „Bubbling Fluidised Bed Gasifier“ (Stationärer Wirbelschichtvergaser)
BTL	= „Biomass to Liquid“ (Biomasseverflüssigung)
CE-Index	= „Chemical Engineering Index“
CFB	= „Circulating Fluidised Bed Gasifier“ (Zirkulierender Wirbelschichtvergaser)
CTL	= „Coal to Liquid“ (Kohleverflüssigung)
daf	= „dry and ashfree“ (trocken und aschefrei)
Dual	= „Dual Fluidised Bed“ (Zweibettwirbelschichtvergaser)
EF	= „Entrained Flow Gasifier“ (Flugstromvergaser)
Fm	= Festmeter (Ein Kubikmeter Holz ohne Zwischenräume)
FMO	= Festmeter mit Rinde geliefert, ohne Rinde weiterverarbeitet
HTV	= Hochtemperatur Vergasung
IGCC	= „Integrated Gasification Combined Cycle“ (Kombinierter Prozess mit integrierter Vergasung)
jato	= Jahrestonnen
LPMEOH	= „Low Pressure Methanolsynthesis“ (Niedrigdruck Methanolsynthese)
NTV	= Niedrigtemperatur Vergasung
POMDME	= Polyoxymethylendimethylether
Rm	= Raummeter (Ein Kubikmeter Holz mit Zwischenräume)
Srm	= Schüttraummeter
WSV	= Wirbelschicht Vergasung
%	= Wenn nicht anders gekennzeichnet handelt sich um Gewichtsprozent

2 Einleitung

Die einzig wahre Lösung, wenn es um Nachhaltigkeit und Treibhausgaseinsparung im Mobilitätssektor geht, gibt es noch nicht, dies zeigt alleine schon die Vielfalt an Prototypen der Automobilindustrie. Vielmehr wird noch in naher Zukunft eine breite Palette an unterschiedlichsten Biokraftstoffen, von Bioethanol bis hin zu BTL-Kraftstoffen, einen Beitrag zur Reduktion der Treibhausgase liefern. Als Triebkraft in dieser stark von wirtschaftlichen Faktoren gekennzeichneten Thematik fungiert der Gesetzgeber. Die Formulierung von Zielen zur Treibhausgaseinsparung auf nationaler, europäischer und internationaler Ebene soll den Ausstoß an relevanten Gasen minimieren und gleichzeitig alternativen Technologien der Kraftstoffproduktion den Weg bereiten.

Um die ausgereifte Technologie des Verbrennungsmotors und das bereits vorhandene Treibstoffversorgungssystem nutzen zu können, ist man darauf bedacht, Biotreibstoffe einzusetzen, die dem Treibstoff aus fossilem Ursprung ohne zusätzlichen Aufwand beigemischt werden können und eine Veränderung am Motor unnötig machen.

Ein Schlagwort das im Zusammenhang mit Biokraftstoffen in den vergangenen Jahren immer öfter fiel, ist der Begriff „Biotreibstoffe der zweiten Generation“. Bei diesen werden im Gegensatz zu Biotreibstoffen der ersten Generation nicht nur die Früchte von sogenannten Energiepflanzen, sondern die gesamte Pflanze zu Treibstoff verarbeitet.

Da Biotreibstoffe der ersten Generation in Debatten hinsichtlich Lebensmittelknappheit und Artenvielfalt (Monokulturen von Energiepflanzen) immer öfter zur Zielscheibe wurden, wird nun vermehrt versucht ungenutzte Ressourcen, wie beispielsweise Stroh und Abfallholz zu verwerten. Diese beachtliche Menge an unerschlossener Biomasse, die auf diesem Weg energetisch genutzt werden kann, stellt eine große Chance im Wettlauf gegen die Erderwärmung dar.

Die Technologien zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation sind weder zur Gänze erforscht, noch sind deren Applikationen mit hohen Investitionskosten verbunden. Die große Schwierigkeit dabei liegt hauptsächlich in der Verarbeitung der hoch komplexen, auf Lignocellulose basierten Rohstoffe.

2.1 Aufgabenstellung

Durch eine intensive Literaturrecherche und Simulation soll ein Prozess zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen auf Basis von Lignocellulose erarbeitet werden. Ziel dieser Arbeit ist die ökologische und ökonomische Bewertung dieser Kraftstoffe der zweiten Generation. Zu diesem Zweck wurden vorab 5 Bewertungskriterien definiert. Die Hauptkriterien der Bewertung sollen die energetische Kraftstoffeffizienz und der Prozessaufwand darstellen. Als Nebenkriterien wurden die Treibhausgaseinsparung, die Anlagenkosten und die Rohstoffverfügbarkeit festgelegt. Basierend auf einer 250.000 jato Anlage sollen diese Kriterien die Grundlage für einen Vergleich mit alternativen Herstellungsverfahren von Biokraftstoffen bilden

3 Grundlagen der indirekten Biomasseverflüssigung

Die indirekte Verflüssigung biogener Energieträger ist nur eine von verschiedenen Möglichkeiten der Kraftstoffgewinnung aus Rohstoffen biologischen Ursprungs. Im engeren Sinne wird darunter die Zerlegung von Biomasse in Kleinstmoleküle und die anschließende Synthese zu größeren organischen Molekülen verstanden. Der Abbau zu Kleinstmolekülen erfolgt dabei durch eine thermische Vergasung der Biomasse unter Sauerstoffmangel zu Synthesegas.

Dieses Synthesegas kann je nach eingesetztem Rohstoff, Verfahren und Vergasungsmittel in der Zusammensetzung variieren. Abhängig von der Verwendung des Synthesegases ist eine unterschiedliche Zusammensetzung und Reinheit notwendig.

In Abb. 3-1 wird in einem Fließbild der vereinfachte Ablauf der indirekten Biomasseverflüssigung, sowie die alternative Nutzung des Synthesegases zur Strom- und Wärmeerzeugung dargestellt. Die Bereitstellung des Festbrennstoffs reicht von der Biomasseernte über den Transport zum Standort bis hin zur Trocknung und Zerkleinerung. Anschließend erfolgt die Vergasung zu einem Rohgas, welches im nächsten Schritt von Schadstoffen befreit wird, die entweder toxisch sind, oder die Katalysatorlebensdauer negativ beeinflussen. Die Gaskonditionierung dient der Einstellung des optimalen Verhältnisses der Gaskomponenten für die Synthese des Flüssigtreibstoffes.

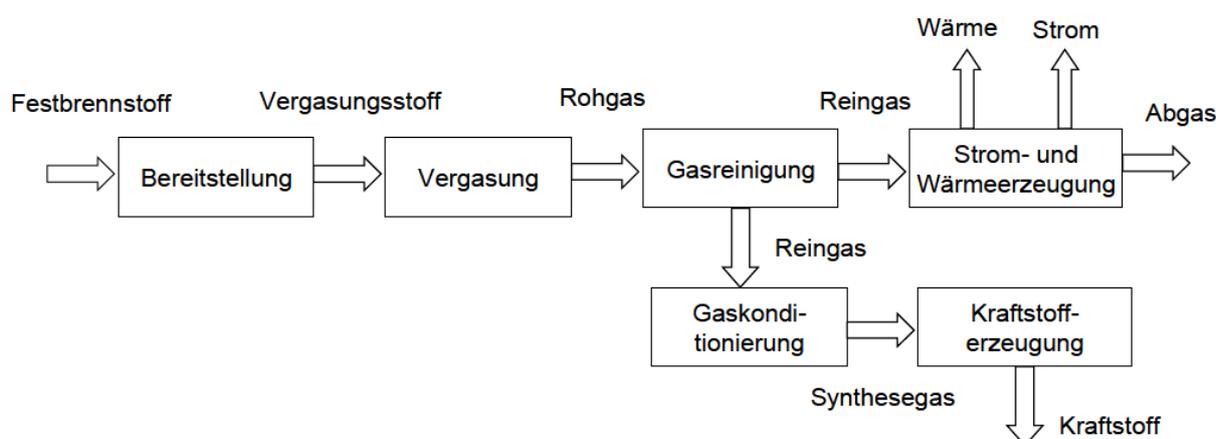


Abb. 3-1: Schema der Biomassevergasung zur Strom- Wärme- und Kraftstoffherzeugung [1]

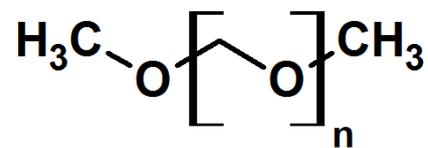
Den bekanntesten Vertreter der Verfahren zur indirekten Verflüssigung zu Treibstoffen, stellt dabei bis dato das Fischer-Tropsch Verfahren dar. Das Verfahren wurde während dem zweiten Weltkrieg in Deutschland zur Verflüssigung von Kohle genutzt. Im vergangenen Jahrzehnt erlebte das Fischer-Tropsch Verfahren, durch ansteigende Erdölpreise und der Förderung von Biotreibstoffen, eine Renaissance und war im Fokus zahlreicher Forschungsarbeiten. Aktuell betreibt jedoch nur „Sasol“ (Suid Afrikaanse Steenkool en Olie) in Südafrika und Katar die Fischer-Tropsch Synthese auf Basis von Steinkohle und Erdgas im großen Stil. Die politische Lage und das große Vorkommen an Kohle in Südafrika sorgten schon in den 1950er Jahren für die Inbetriebnahme einer derartigen Anlage [2]. Noch 2006 deckte Südafrika 40% seines Kraftstoffbedarf mit CTL-Diesel (Coal to Liquid) [3].

Neben der Fischer-Tropsch Synthese kann das Synthesegas auch zur Herstellung von Methanol, Ethanol und höheren Alkoholen, sowie zur fermentativen Ethanolsynthese genutzt werden.

3.1 Herstellung von Polyoxymethyldimethylethern aus Lignocellulose basiertem Synthesegas

Zielprodukt der Biomasseverflüssigung in dieser Arbeit ist „Polyoxymethyldimethylether“ (POMDME) mit drei bis fünf Wiederholungseinheiten. POMDME ist ein sauerstoffhaltiger Treibstoff der bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegt, eine beliebige Mischbarkeit mit Diesel aufweist und nicht toxisch ist.

POMDME mit n Wiederholungseinheiten:



Zur Herstellung von POMDME wird vorerst aus Synthesegas Methanol hergestellt. Die Methanolherstellung aus Synthesegas gilt heutzutage als weitgehend erforscht und wird weltweit im großtechnischen Maßstab durchgeführt. Das erhaltene Methanol wird im Folgeschritt mit Luftsauerstoff zu einer wässrigen Formaldehydlösung umgesetzt. Anschließend wird ein Teil des Formaldehyds zusammen mit Methanol zu Methylal, dem Vollacetal des Formaldehyds, umgesetzt. Der andere Teil des Formaldehyds wird separat säurekatalytisch zum zyklischen Trioxan umgesetzt. Abschließend erfolgt die Polymerisierungsreaktion zu langkettigen POMDME's, wobei durch eine nachgeschaltete destillative Trennung, zu kurze und zu lange POMDME's abgetrennt und rückgeschleust werden. In Abb. 3-2 wird der Syntheseweg von der Biomasse bis hin zum POMDME-Treibstoff schematisch dargestellt.

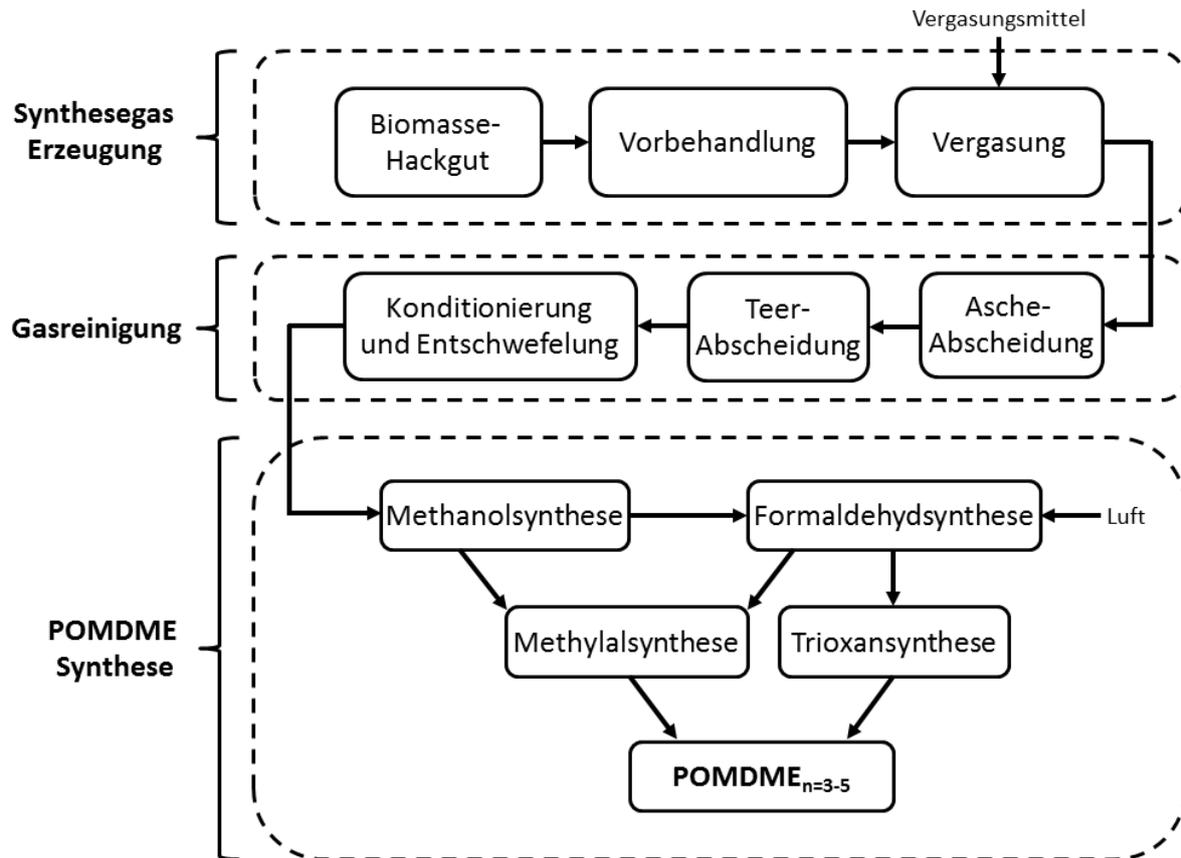


Abb. 3-2: POMDME – Syntheseweg

Der genaue Reaktionsablauf der POMDME-Synthese wird im Kapitel 3.9 beschrieben.

3.2 Bereitstellung der Biomasse

Der Beginn der Biomasseernte kennzeichnet das Ende der ersten Phase der Biomassebereitstellung, dem Pflanzenwachstum. Während in der ersten Phase der Aufbau der chemisch gebundenen Energie durch die Photosynthese erfolgt ist, werden nun die Brennstoffeigenschaften der Biomasse durch mechanische und physikalische Vorgänge optimiert [1].

Als Rohstoffquelle wird in dieser Arbeit vorwiegend Lignocellulose in Form von Holz in Betracht gezogen. Der Vorteil von Holz gegenüber einjährigen Pflanzen besteht hauptsächlich im geringeren Mineralstoffgehalt, der sich im Vergasungsprozess positiv auf den Aschegehalt auswirkt.

Grundsätzlich wird Holz als Biomasse in drei Kategorien unterteilt: Waldholz, Holz aus Kurzumtriebsplantagen und Holz aus der Landschaftspflege [1]. Zusätzlich stellen sowohl Abfallholz aus der Holzernte, als auch Abfälle der Holzverarbeitenden Industrie (Sägespäne und Hackgut) ein großes Rohstoffpotential dar [4]. Der Vorteil bei Abfallholz ist die Tatsache, dass bereits eine Vorbehandlung in Form einer mechanischen Zerkleinerung bzw. einer Trocknung stattgefunden hat. Allerdings kann die Bereitstellung von Abfallholz mit einem hohen logistischem Aufwand verbunden sein, der wiederum stark von den bezogenen Mengen abhängt.

Der Transport der Biomasse zum Standort der Vergasungsanlage kann also entweder in Form von Rundholz, Hackgut oder Sägemehl erfolgen. Am Beispiel des „Bioliq- Prozesses“ des KIT (Karlsruher Institut für Technologie) [5] wird gezeigt, dass auch eine dezentralisierte Vorbehandlung der Biomasse durch eine Schnellpyrolyse erfolgen kann. Das so erhaltene Pyrolyseöl hat bereits eine höhere Energiedichte als Biomasse und spart so Transportkosten, andererseits geht so auch bereits ein Teil des Heizwertes der Biomasse verloren.

Ob der Rohstofftransport nun per LKW, Bahn oder Schiff erfolgt, ist grundsätzlich ausschließlich von ökonomischen Faktoren abhängig.

Als Berechnungsgrundlage dieser Arbeit wurden für die Zusammensetzung und den Heizwert der Biomasse folgende Messwerte (Tab. 3-1) herangezogen. Alle Angaben beziehen sich auf absolut trockenes Fichtenholz.

Eigenschaften von Fichtenholz		
Energiedichte		
Brennwert	18,90	MJ/kg
Heizwert*	17,48	MJ/kg
Elementaranalyse		
C	49,42	%
H	6,50	%
O	43,77	%

*Aus Brennwert und Elementaranalyse berechnet

Tab. 3-1: Zusammensetzung der Biomasse [6]

3.2.1 Biomassetrocknung

An Faserholz, das für die thermische Verwertung vorgesehen ist, werden grundsätzlich nur sehr geringe Anforderungen gestellt. Das bedeutet, dass dieses Rundholz vor dem Abtransport oder Einhacken bereits mehrere Monate auf Lagerplätzen im Wald liegt. Biologische Fäulnisprozesse führen währenddessen zu einer Verringerung der Qualität des Holzes, gleichzeitig findet aber schon in diesem Stadium der Verarbeitungskette eine Trocknung statt, welche den Feuchtigkeitsgehalt stark verringert.

Je nach Jahreszeit schwankt die Feuchtigkeit von waldfrischem Fichtenholz zwischen 55 und 70%. Durch die Lagerung im Freien kann der Feuchtigkeitsgehalt durch den Trocknungsvorgang an der Luft auf bis zu 15% reduziert werden [1].

Wie Tab. 3-2 zeigt, hängen die Anforderungen an Biomasse hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehalts stark vom verwendeten Vergasungsverfahren ab. Während der Lagerung in Silos muss die Biomasse schon alleine aus brandsicherheitstechnischen Gründen belüftet werden, wodurch der Feuchtigkeitsgehalt weiter abnimmt.

Im großtechnischen Bereich wird daher fast immer eine konvektive Trocknung mit der Biomasselagerung kombiniert. Mithilfe eines Gebläses wird Luft, die zuvor durch Abwärme erhitzt wurde, durch einen Verteilerboden in das Hackgutlager eingeblasen. Da in vielen Prozessschritten, angefangen bei der Vergasung Abwärme anfällt, die nur mehr ausschließlich für Heizzwecke verwendet werden kann, ergibt sich so eine Möglichkeit diese Abwärme sinnvoll zu nutzen.

3.2.2 Biomassezerkleinerung und Vorbehandlung

Abhängig von der Art des eingesetzten Vergasungsverfahrens ist es notwendig die Biomasse mit unterschiedlicher Intensität vorzubehandeln. Tab. 3-2 zeigt die unterschiedlichen Anforderungen, die bei bestimmten Vergasungsprozessen, an die Biomasse gestellt werden.

Vergaser	Partikel-durchmesser	Feuchtigkeit	Zusammensetzung	Sonstiges
EF	< 1mm	15%	Sollte sich über die Zeit nicht ändern. Limitierter Anteil an Pflanzen mit hohem Ascherückstand.	Vorbehandlung notwendig.
BFB (und Dual mit BFB)	< 50 – 150 mm	10 - 55%	Darf sich über die Zeit ändern. Besondere Vorbehandlung bei bestimmten Pflanzen notwendig.	
CFB (und Dual mit CFB)	< 20 mm	5 - 60%	Darf sich über die Zeit ändern. Besondere Vorbehandlung bei bestimmten Pflanzen notwendig.	
Plasma	Unwichtig	Unwichtig	Unwichtig. Darf sich über die Zeit ändern. Hoher Energiegehalt der Rohstoffe bevorzugt.	Für eine Vielzahl von Abfällen genutzt.

Tab. 3-2: Anforderungen an die eingesetzten Rohstoffe [7]

Zur Zerkleinerung des Rundholzes zu Hackschnitzel werden entweder schnell laufende Hacker und Schredder, oder langsam laufende Zerspaner eingesetzt. Bei Hackern erfolgt in der Regel eine Längszufuhr des Rundholzes, wogegen bei Schreddern und Zerspanern die Ausrichtung des Rundholzes keine Rolle spielt.

Die Zerkleinerung kann entweder direkt im Wald durch mobile Hacker oder erst im Betrieb durch stationäre Industriebacker erfolgen. Solche Industriebacker übertreffen mobile Geräte sowohl in der Größe, als auch im Durchsatz. In der Holzverarbeitenden Industrie kommen hauptsächlich Trommelhacker, vereinzelt auch Scheibenhacker zum Einsatz. Die technische Leistung solcher Anlagen erreicht bis zu 450 Rm/h was einer Antriebsleistung von etwa 1500 kW entspricht [1].

Die Zerkleinerung der Biomasse auf die gewünschte Partikelgröße findet üblicherweise in Schneid- bzw. Hammermühlen statt (siehe: Abb. 3-3). Anders als bei Hackern und Zerspanern werden mit Mühlen ausschließlich schüttfähige Materialien zerkleinert.

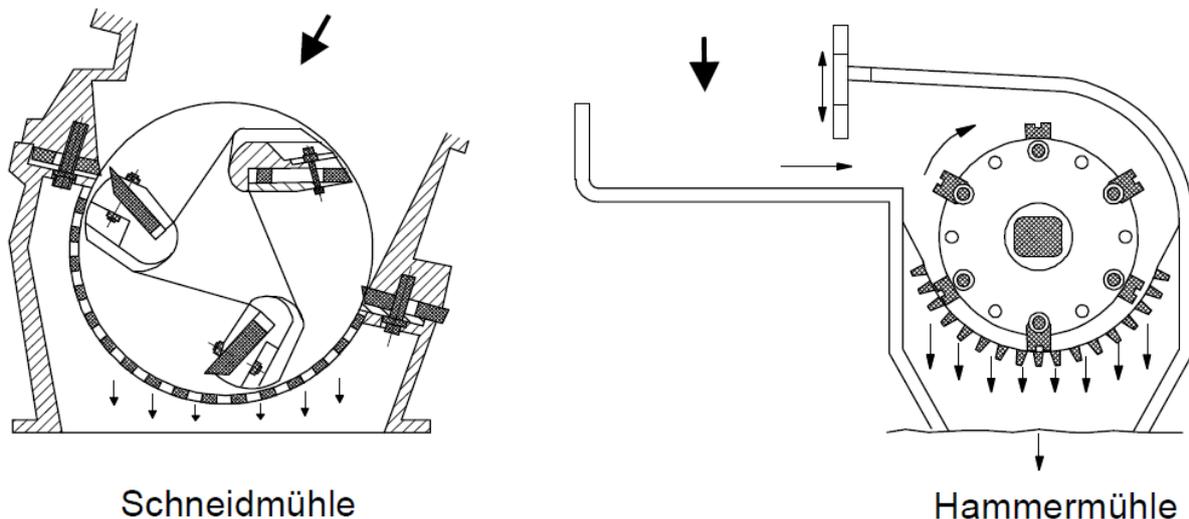


Abb. 3-3: Schneid- und Hammermühle [1]

Der Energieeinsatz bei der Mahlung ist stark von der Feuchte des eingesetzten Rohmaterials abhängig, daher wird die Biomasse zum Teil zuvor torrefiziert. Wie Abb. 3-4 zeigt kann eine Torrefizierung den Energieverbrauch der Mahlung deutlich senken.

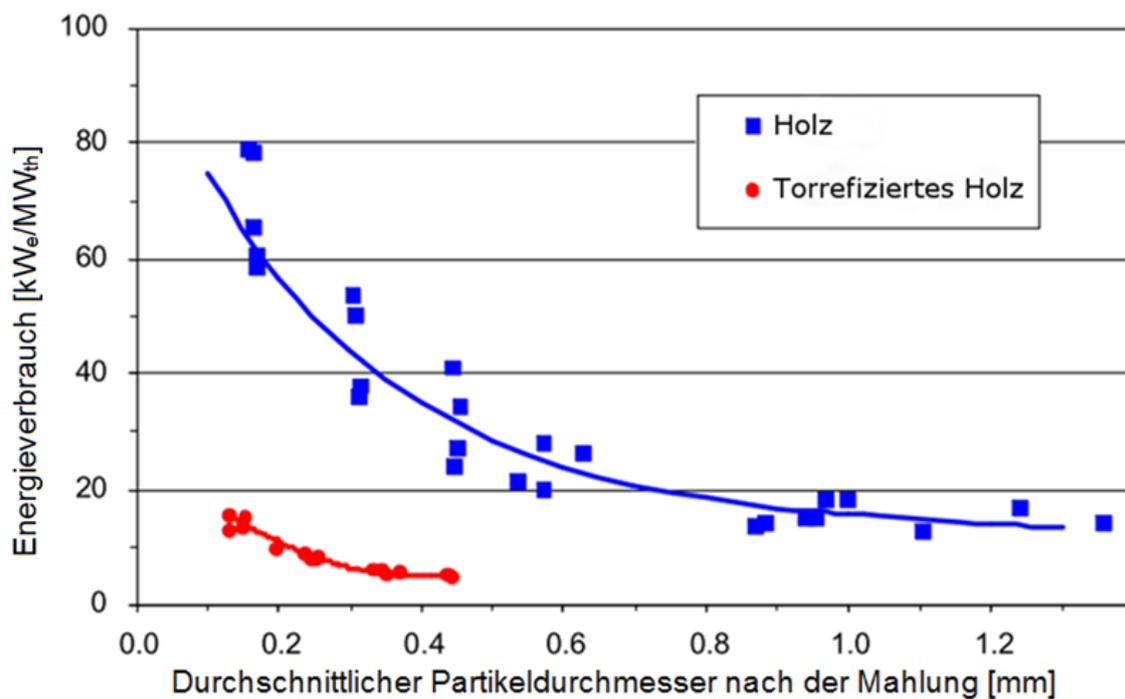


Abb. 3-4: Energieverbrauch bei der Biomassezerkleinerung [8]

Nicht unbedeutend bei der Vorbehandlung der Biomasse ist auch die Art und Weise wie die Biomasse in den Vergaserraum zugeführt wird. Da der Vergaserraum aus prozesstechnischen Gründen (geringere Baugröße) oft unter Druck steht, muss die Biomasse über Schleusen eingebracht werden. Für die Feststoffzufuhr kommen je nach Druckniveau, Partikelgröße und Massenstrom folgende vier Biomassefeed-systeme in Frage [9]:

- Druckschleusenbehälter („lock hopper“)
- Schneckenzufuhr („screw feeder“)
- Zellradschleuse („rotary valve feeder“)
- Kolbenschleuse („piston feeder“)

Zusammenfassend ergeben sich nun 4 Optionen um Biomasse vorzubehandeln:

1. Direkte Holzpulverisierung:

- Sehr energieintensiv für kleine Partikeldurchmesser.
- + Zufuhr über Kolbenschleuse.

2. Torrefizierung und anschließende Pulverisierung:

- + Geringerer Energieaufwand bei der Mahlung.
- + Zufuhr über Kolbenschleuse oder Druckschleusenbehälter.

3. Dezentrale Flashpyrolyse zu einer Suspension aus Pyrolyseöl und –kohle:

- + Geringere Biomassetransportkosten.
- Energieverlust durch die Schnellpyrolyse.
- + Einfache Zufuhr über Pumpe und Einspritzung in den Vergasungsraum.

4. Zentrale Tieftemperaturpyrolyse in einer Wirbelschicht und anschließende Flugstromvergasung:

- + Einfache Zufuhr der teilweise bereits vergasten oder aufgewirbelten Biomasse.
- Anfällig für Störungen und daher schwierig in der technische Umsetzung.

3.3 Biomassevergasung

Unter Vergasung wird im Allgemeinen eine thermische Umsetzung von organischer Masse zu einem Gasgemisch unterschiedlicher Zusammensetzung verstanden. Neben dem Produktgas (Synthesegas) können ebenso Feststoffe und Flüssigkeiten als Produkt anfallen. Die Temperatur bei der Vergasung liegt abhängig vom Verfahren und der Prozessführung zwischen 700 und 1600°C und geschieht unter Sauerstoffmangel ($\lambda < 1$).

3.3.1 Grundlagen der Vergasung

Die Biomassevergasung kann im Wesentlichen durch die folgenden Reaktionen beschrieben werden [1]. Diese Reaktionen unterscheiden sich grundsätzlich nicht von denen der Kohlevergasung. Da aber Sauerstoff bereits in der Biomasse enthalten ist, können somit auch sauerstoffhaltige Verbindungen wie Wasser und Kohlendioxid durch pyrolytische Zersetzungsprozesse schon bei Temperaturen ab 300°C entstehen. Die Zusammensetzung der Produktgase ist abhängig von den bei der Vergasung vorherrschenden Reaktionsbedingungen, sowie vom eingesetzten Vergasungsmittel.

Exotherme Verbrennungsreaktionen zur Wärmebereitstellung:



Wassergas-Reaktion:



Boudouard-Gleichgewicht:



Hydrierende Vergasung:



Die so entstehenden Gase können durch katalytische Gas-Gas-Reaktionen weiter umgesetzt werden:

Wassergas-Shift-Reaktion:



Methanisierungs-Reaktion:



Die Durchführung der Vergasung ist in verschiedenen Varianten möglich. Abb. 3-5 zeigt die unterschiedlichen Arten der Biomassevergasung.

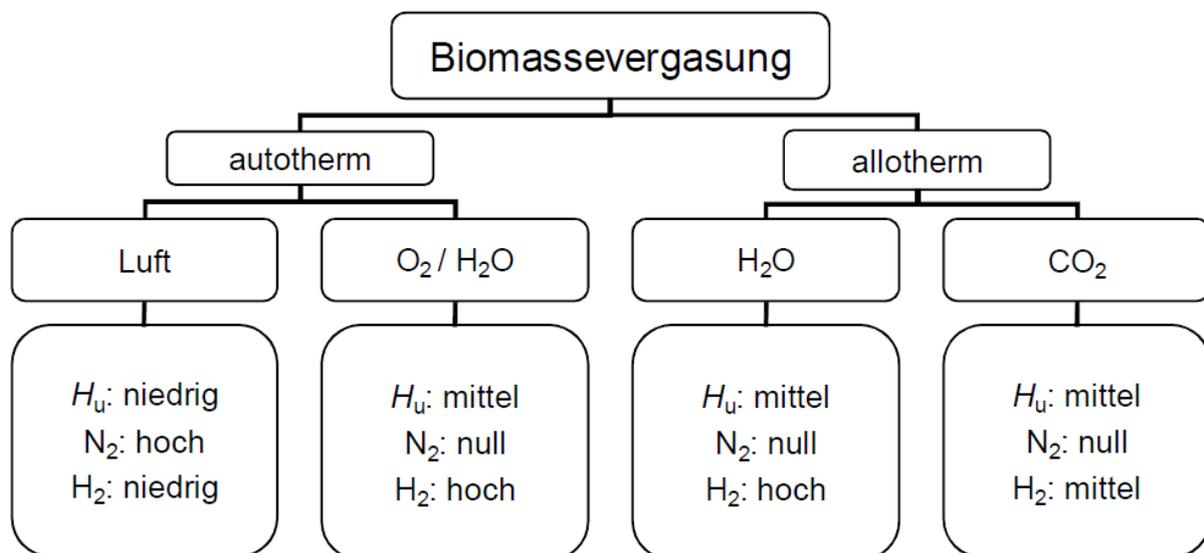


Abb. 3-5: Arten der Biomassevergasung [1]

Bei der autothermen Vergasung oder auch direkten Vergasung wird ein Teil der Biomasse verbrannt, um die notwendige Energie für die endothermen Reaktionen bei der Vergasung zu liefern. Die Verwendung von Luft als Vergasungsmittel hat zwar den Vorteil, dass es am günstigsten und am einfachsten handhabbar ist, aber gleichzeitig bewirkt es eine starke Verdünnung des produzierten Gases durch den inerten Stickstoffanteil der Luft. Dies hat zur Folge, dass durch den erhöhten Volumenstrom ein größerer apparativer Aufwand in den nachgeschalteten Anlagenteilen notwendig ist. Die Verwendung von Sauerstoff als Vergasungsmittel ist hingegen mit Kosten bei der Bereitstellung verbunden und erst bei großen Anlagen wirtschaftlich relevant.

Bei der allothermen Vergasung, auch als indirekte Vergasung bezeichnet, wird hingegen von außen Energie in das System eingebracht. Um die Verdünnung durch Luftstickstoff zu vermeiden, werden als Vergasungsmittel ausschließlich Wasserdampf oder Kohlendioxid verwendet, letzteres ist technisch jedoch nicht von Bedeutung.

Abb. 3-6 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Synthesegaszusammensetzung der Biomassevergasung, bei einem Druck von 24 bar und einem vorgegebenen C:H:O-Verhältnis von 1:2:1,6. Aus der Abbildung wird deutlich, dass bei Temperaturen unter 1200°C noch ein nennenswerter Anteil an Methan erzeugt wird und ab einer Temperatur von 1400°C der Wasserstoffanteil zurückgeht.

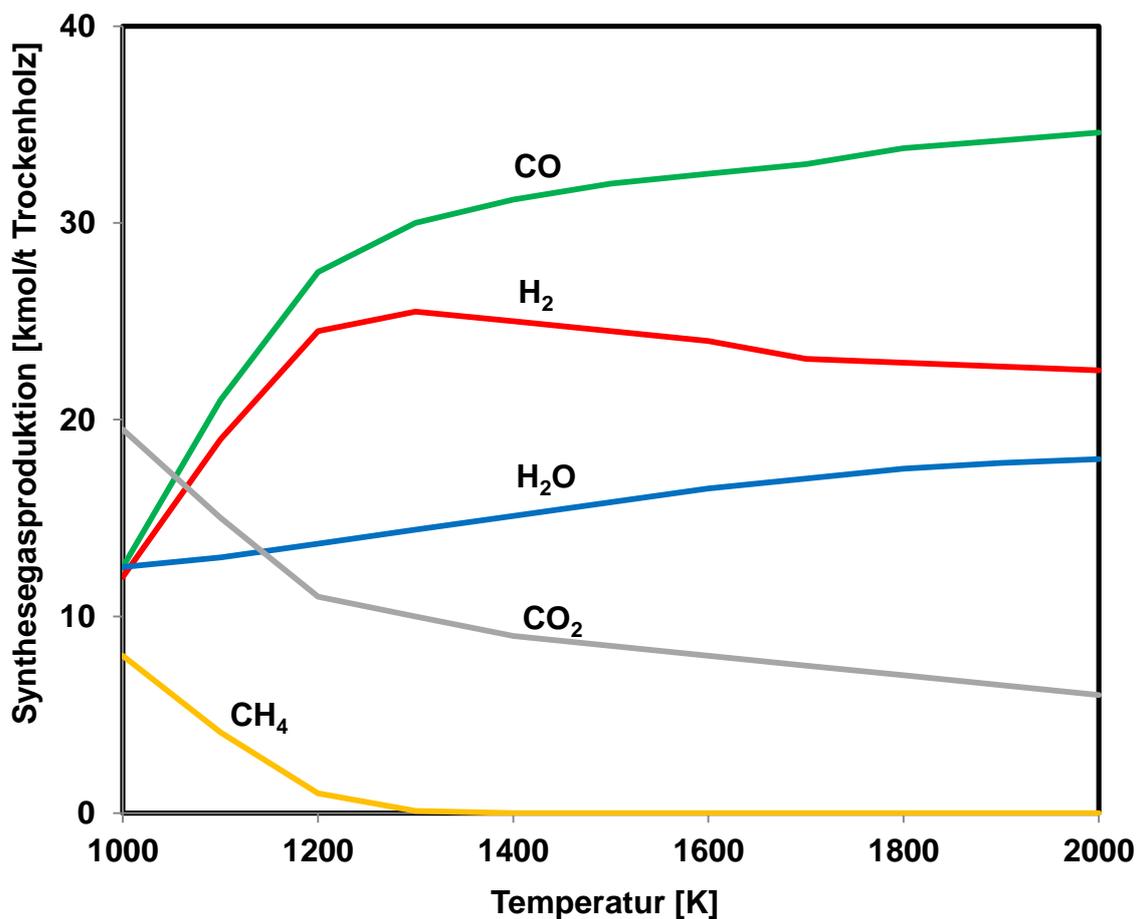


Abb. 3-6: Synthesegaszusammensetzung in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur [10]

3.3.2 Vergaserbauarten

Gegenwärtig existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Bauarten von Biomassevergäsern, die vorwiegend zur Wärme- und Stromgewinnung entwickelt wurden. Die Vergasung zu einem Synthesegas für die indirekte Verflüssigung erlangte erst in der jüngeren Vergangenheit an Bedeutung und stellt wesentlich höhere technische Anforderungen an den Vergaser. Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl des Vergasers ist eine zeitlich möglichst konstant bleibende Qualität des Produktgases, sowie eine geringe Belastung des Synthesegases mit Asche und Teer, welche stark von der Vergasungstemperatur abhängig ist.

Die Hauptunterschiede zwischen den Vergasertypen sind [7]:

1. Die Art der Zufuhr der Biomasse in den Vergaser und die durch die Gravitation und dem Gasstrom angetriebene Strömung innerhalb des Vergaserraums.
2. Die Art des verwendeten Oxidations- bzw. Vergasungsmittels.
3. Der Temperaturbereich in dem der Vergaser betrieben wird.
4. Ob die Wärme durch eine partielle Verbrennung der Biomasse (direkte Beheizung) oder durch eine externe Quelle (indirekte Beheizung), wie ein zirkulierendes inertes Material, bereitgestellt wird.
5. Die Höhe des Druckniveaus bei dem der Vergaser betrieben wird. Die Vergasung bei höherem Druck führt zu größeren Durchsätzen, zu folglich günstigeren nachgeschalteten Apparaturen und fördert die Produktion von Wasserstoff. Jedoch führt ein höherer Druck von 25 - 30 bar zu rasch ansteigenden Anschaffungskosten.

Festbettvergaser:

Der Festbettvergaser stellt wahrscheinlich die einfachste Vergaserbauart dar. Die Biomasse wird in der Regel von oben auf einem Rost aufgebracht. Von der Schwerkraft getrieben, wandert der Festbrennstoff durch Zersetzungsvorgänge nach unten und bildet am Rost, ein Bett aus heißer Kohle. Die entstehende Asche wird nach unten hin durch den Rost abgeschieden. Unterschieden werden die Festbettvergaser nach der Stromrichtung des Vergasungsmittels, in Gegen- und Gleichstromvergaser.

Der Gegenstromvergaser zeichnet sich vor allem durch ein sehr breites Brennstoffspektrum aus. Der größte Nachteil ist hingegen der hohe Anteil an Methan und Teer im Produktgas, was für die Nutzung als Synthesegas einen aufwändigen nachgeschalteten Gasreinigungsschritt zur Notwendigkeit macht. Dies schränkt diese Bauart auf den Einsatz zur Wärmegewinnung für Nah- und Fernwärmezwecke ein.

Im Gleichstrombetrieb wird eine deutlich höhere Reinheit des Produktgases erreicht, besonders der Anteil an kondensierbaren Teeren kann deutlich gesenkt werden. Die Anforderungen an den eingesetzten Brennstoff sind jedoch um ein vielfaches höher. Die Gefahr der Schlackenbildung, in Folge der hohen Temperatur in der Oxidationszone und die der Kanal- und Brückenbildung im Glutbett, nimmt mit zunehmendem Durchsatz abhängig vom Querschnitt des Vergasers, rasant zu. Das begrenzt die Vergasergröße auf maximal 2 MW [1] thermische Brennstoffleistung.

Von beiden Bauarten kann man behaupten, dass sie nur für geringe thermische Brennstoffleistungen (maximal 10 MW [1]) geeignet sind und daher hat der Festbettvergaser für eine großtechnische Synthesegaserzeugung keine nennenswerte Bedeutung.

Der Wunsch, die Vorteile der beiden Betriebsweisen miteinander zu kombinieren, führte zur Entwicklung weiterer Vergasertypen, wie dem Doppelfeuervergaser und dem Mehrstufigen-Vergaser. All diese Vergasertypen werden in Abb. 3-7 schematisch dargestellt.

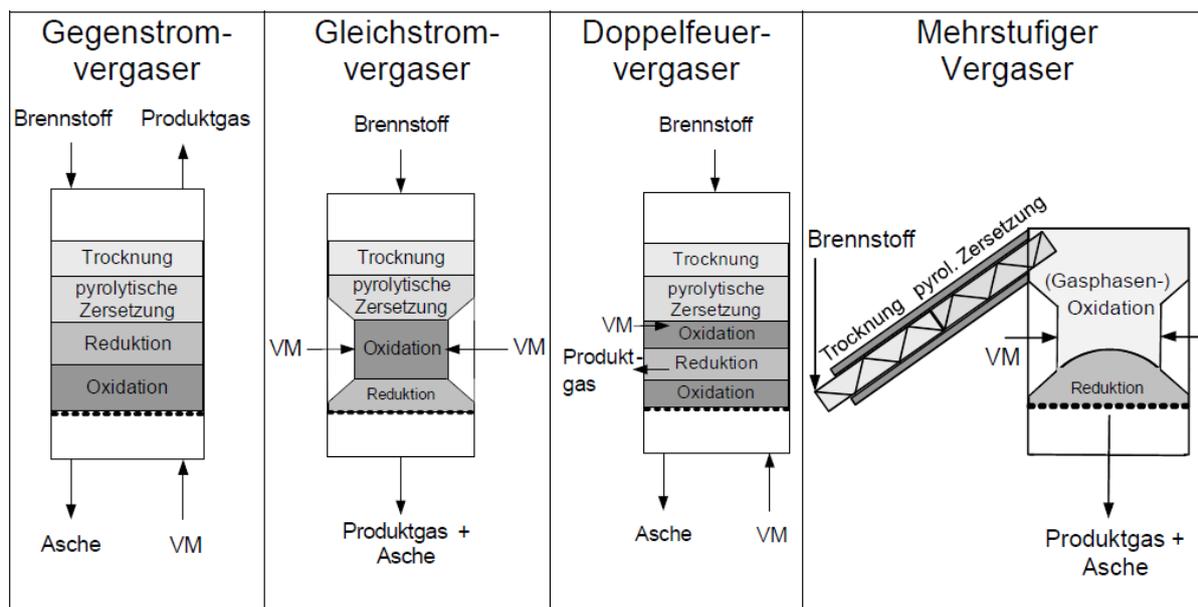


Abb. 3-7: Festbettvergäserbauarten [1]

Wirbelschichtvergaser:

In einem Wirbelschichtvergaser strömt das Vergasungsmittel von unten durch einen Verteilerboden, auf dem sich ein inertes Bettmaterial (Quarzsand) befindet. Ab einer bestimmten Anströmgeschwindigkeit beginnt das Bettmaterial zusammen mit dem Brennstoff eine Wirbelschicht auszubilden. Durch die Umströmung des Gemisches aus Brennstoff und Inertmaterial kommt es zu einer sehr guten Vermischung und damit zu einem sehr homogenen Reaktionsraum. Die Temperatur lässt sich über die Zufuhr des Verbrennungsmittels regeln und liegt bei etwa 700 - 900°C um das Schmelzen der Asche zu vermeiden. Als Verbrennungsmittel kann sowohl Luft oder ein Sauerstoff/Dampf Gemisch verwendet werden. Die ausgeprägte Wärmeübertragung von Bettmaterial auf Brennstoff und die geringe Korngröße führen zu kurzen Verweilzeiten im Reaktor und damit zu einer höheren Kapazität. Die Möglichkeit den Wirbelschichtreaktor unter Überdruck zu betreiben, kann den Stoffdurchsatz, bezogen auf die Reaktorgröße, steigern und bietet den Vorteil, dass das erzeugte Gas bereits verdichtet ist. Nachteil der Wirbelschichtvergasung ist der höhere Anteil an Teer im Produktgas, im Vergleich mit einer Gleichstromvergasung.

In Abb. 3-8 sind die drei grundlegenden Bauarten eines Wirbelschichtreaktors angeführt, der stationäre Wirbelschichtvergaser, der zirkulierende Wirbelschichtvergaser und der Zweibettwirbelschichtvergaser.

Bei der stationären Wirbelschicht wird der Brennstoff in einen Schwebезustand versetzt. Dies geschieht bei sehr moderaten Gasgeschwindigkeiten von circa 1 - 3 m/s [7]. Die Partikelgröße des eingesetzten Brennstoffs kann dabei zwischen 1 - 70 mm [1] variieren. Der Betrieb einer stationären Wirbelschicht lässt eine Brennstoffwärmeleistung von bis zu 50 MW erreichen.

Steigert man die Gasgeschwindigkeit weiter, bis der Feststoff aus dem Reaktor ausgetragen wird, so spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht (5 - 10 m/s Gasgeschwindigkeit [7]). In diesem Fall wird anschließend das Feststoffgemisch aus Inertmaterial und nicht vergastem Kohlenstoff in einem Zyklon abgeschieden und in den Vergaserraum rückgeführt. Die Ausdehnung der Wirbelschicht über den gesamten Reaktor führt zu einer ausreichenden Verweilzeit aller Partikelgrößen (1 - 50 mm [1]) und einem geringeren Vergaservolumen.

Die Brennstoffwärmeleistung bei zirkulierenden Wirbelschichtvergäsern kann mehr als 100 MW betragen.

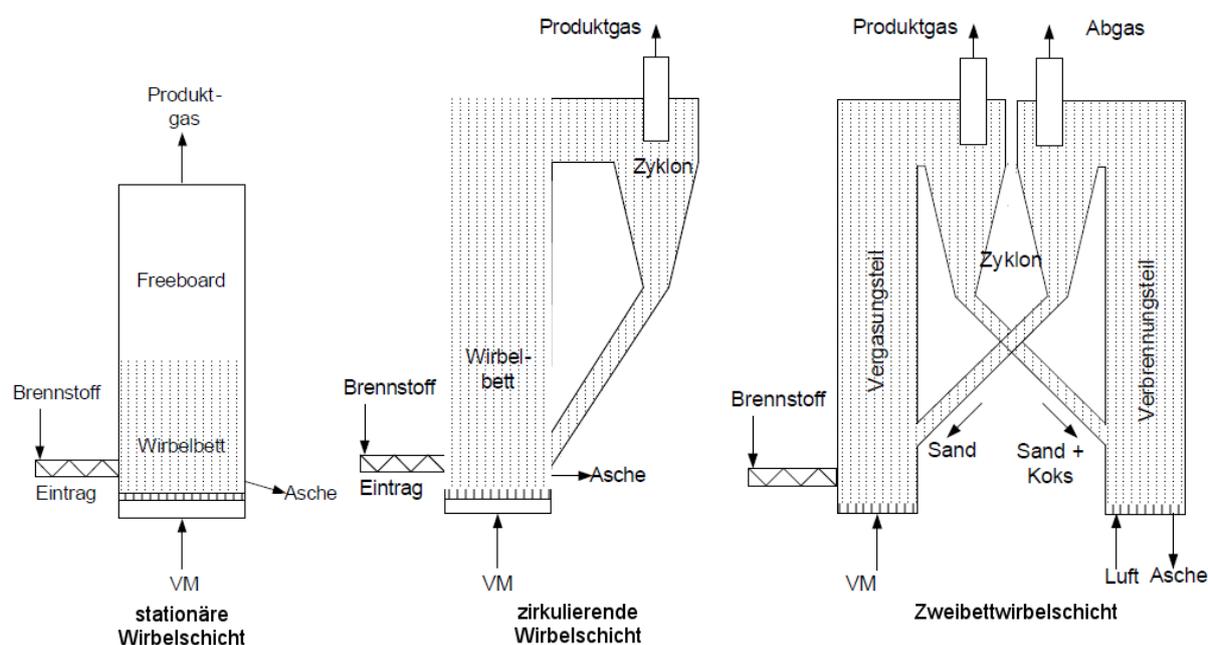


Abb. 3-8: Wirbelschichtvergaserbauarten [1]

Die Absicht eine höhere Produktqualität im Sinne einer geringeren Belastung mit Stickstoff und Kohlendioxid zu erreichen, führte zur Entwicklung der Zweibettwirbelschicht. Die Wirbelschicht im Vergaser- bzw. Verbrennungsraum kann entweder stationär und/oder zirkulierend ausgeführt sein.

Die Brennstoffwärmeleistung ist daher abhängig von der Art der Wirbelschicht.

Der Vergasungsteil des Zweibettvergaser wird mit Dampf als Vergasungsmittel betrieben, die dazu notwendige Wärme wird in einem separaten Verbrennungsteil generiert. Im Verbrennungsraum wird ein Wärmeträger durch die vollständige Verbrennung von Koks aus dem Vergaserraum mit Luft erhitzt. Das Abgas des Verbrennungsraums wird gesondert vom Produktgas aus dem Reaktor ausgeschieden. Zweibettwirbelschichtvergaser lassen sich weiter nach der Art des verwendeten Wärmeträgers unterteilen. Besteht dieser Wärmeträger aus Sand, (siehe: Abb. 3-8) so spricht man von einem Wirbelschichtvergaser mit umlaufendem Wärmeträger. Bei Wirbelschichtvergäsern mit einem Hochtemperatur-Wärmeüberträger wird die Wärme durch ein Fluid (Natrium oder Kalium) dem Vergaserraum über geschlossene Rohre zugeführt. Der Hochtemperatur-Wärmeüberträger wird im Verbrennungsraum verdampft und anschließend im Vergaserraum wieder kondensiert. Diese Variante des Zweibettvergaser wird allerdings nur im kleinen Leistungsbereich verwendet.

Wesentlicher Vorteil der Zweibettwirbelschicht ist, dass trotz Einsatz von Luft als Verbrennungsmittel, das Synthesegas kaum mit Stickstoff und lediglich in geringerem Ausmaß mit Kohlendioxid verdünnt ist. Diese Tatsache erspart den Einsatz einer Luftzerlegungsanlage. Von Nachteil ist allerdings die hohe Komplexität solcher Anlagen.

Eine der ersten Zweibettwirbelschichtvergaser wurde mit einer Brennstoffleistung von 8 MW 2002 in Güssing/Österreich in Betrieb genommen. [1]

Flugstromvergaser:

Wie in Abb. 3-9 zu erkennen ist wird in einen Flugstromvergaser ein Gemisch aus Biomasse und Vergasungsmittel (Sauerstoff und Dampf) eingeblasen und unter hohen Temperaturen (1200 - 1500°C [7]) vergast. Die hohe Temperatur während der Vergasung führt nicht nur zu sehr kurzen Verweilzeiten und damit verbundenen hohen Durchsätzen, sondern auch zu einer geringen Belastung des Synthesegases mit Teer. Zusätzlich bilden anorganische Bestandteile der Biomasse eine flüssige Asche, die an der Reaktorinnenwand abläuft und am Boden des Vergasers als Granulat ohne großen Aufwand abgetrennt werden kann. Durch Zugabe eines Flussmittels wie etwa SiO_2 kann der Schmelzpunkt der Asche zusätzlich abgesenkt werden. So können auch große Anteile von stark aschebildenden Rohstoffen wie Stroh vergast werden. Die Bildung von Methangas wird durch die hohe Vergasungstemperatur auch weitgehend unterbunden, wie in Abb. 3-6 gezeigt wird. Dies hat den Vorteil, dass bei einer Nutzung des Produktgases zu Synthesezwecken ein Reformierungsschritt entfallen kann.

Neben anderen Vergasungstechniken findet die Flugstromvergasung im Biomassebereich bisweilen nur wenig Anwendung, nicht zuletzt aufgrund des hohen technischen Aufwandes.

Erst ab einer ausreichend großen Anlage wird eine Flugstromvergasung als sinnvoll erachtet. Die Notwendigkeit einer Luftzerlegungsanlage zur Erzeugung des benötigten Sauerstoffs und einer aufwändigen Vorbehandlung der Biomasse führt in gleicher Weise dazu, dass sich diese Vergasungsart erst ab einer gewissen Größe rechnet. Die Vorbehandlung der Biomasse kann auf sehr unterschiedliche Weise erfolgen. Zum einen besteht die Möglichkeit die Biomasse unter hohem Energieaufwand auf den nötigen Partikeldurchmesser ($d < 1 \text{ mm}$ [11]) zu mahlen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Biomasse zuvor einer Torrefizierung zu unterziehen, um anschließend das spröde Zwischenprodukt unter geringerem Energieeinsatz zu mahlen. Alternativ wird beispielweise am KIT („Karlsruhe Institute of Technology“ [12]) eine Anlage betrieben bei der die Biomasse zuvor einem „Flashpyrolyseschritt“ unterzogen wird. So wird ein Slurry aus Pyrolyseöl und -kohle erzeugt, dieser wird daraufhin dem Flugstromvergaser zugeführt.

Ein Wasserquench im unteren Teil des Vergasers sorgt für einen abrupten Temperatursturz (Wärmerückgewinnung durch Dampferzeugung) und damit für einen Reaktionsabbruch.

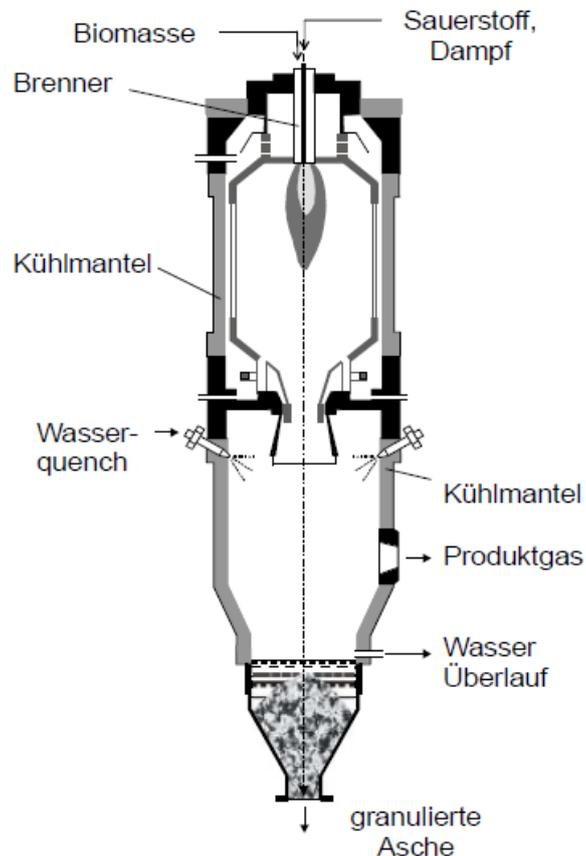


Abb. 3-9: Flugstromvergaser [1]

Plasmavergaser:

Neben den bisher genannten Vergaserbauarten ist als weitere Alternative noch der Plasmavergaser zu erwähnen. Im Plasmavergaser wird unbehandelte Biomasse bei sehr hohen Temperaturen (1500 - 5000°C) in einem elektrisch erzeugten Plasma zu hoch reinem Synthesegas umgesetzt. Plasmavergaser eignen sich daneben auch dazu jegliche brennbare Abfälle zu verwerten. [7]

Abb. 3-10 zeigt den schematischen Aufbau eines Plasmavergasers.

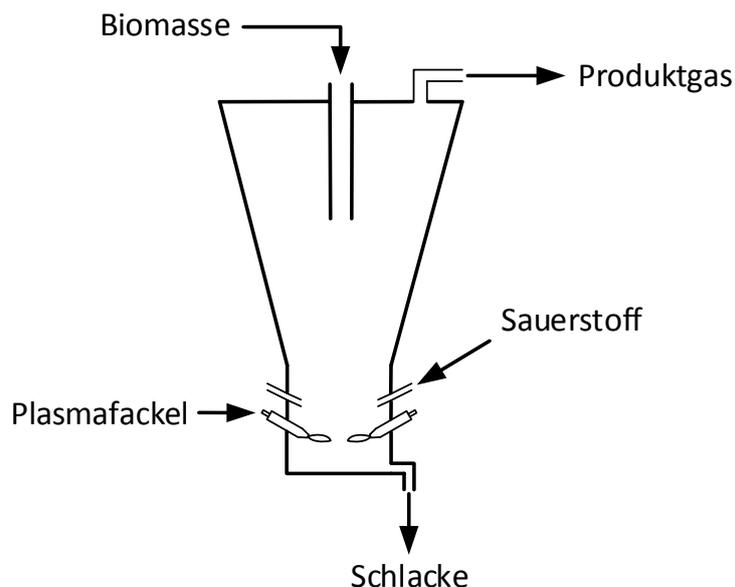


Abb. 3-10: Plasmavergaser [7]

Abb. 3-11 zeigt die Brennstoffwärmeleistung unterschiedlicher Vergaserbauarten. Die Daten dazu wurden in Form von Vergaserkapazitäten in ofentrockenen Tonnen pro Tag dem “Review of technology for gasification of biomass and wastes, 2009” entnommen und mit dem Brennwert von Holz (18,895 MJ/t [6]) auf die Brennstoffwärmeleistung umgerechnet. Diese Abbildung lässt deutlich werden, dass für eine großtechnische Synthesegasproduktion über $100 \text{ MW}_{\text{th}}$ beinahe ausschließlich ein Flugstromvergaser oder ein Überdruck-Wirbelschichtvergaser in Frage kommen.

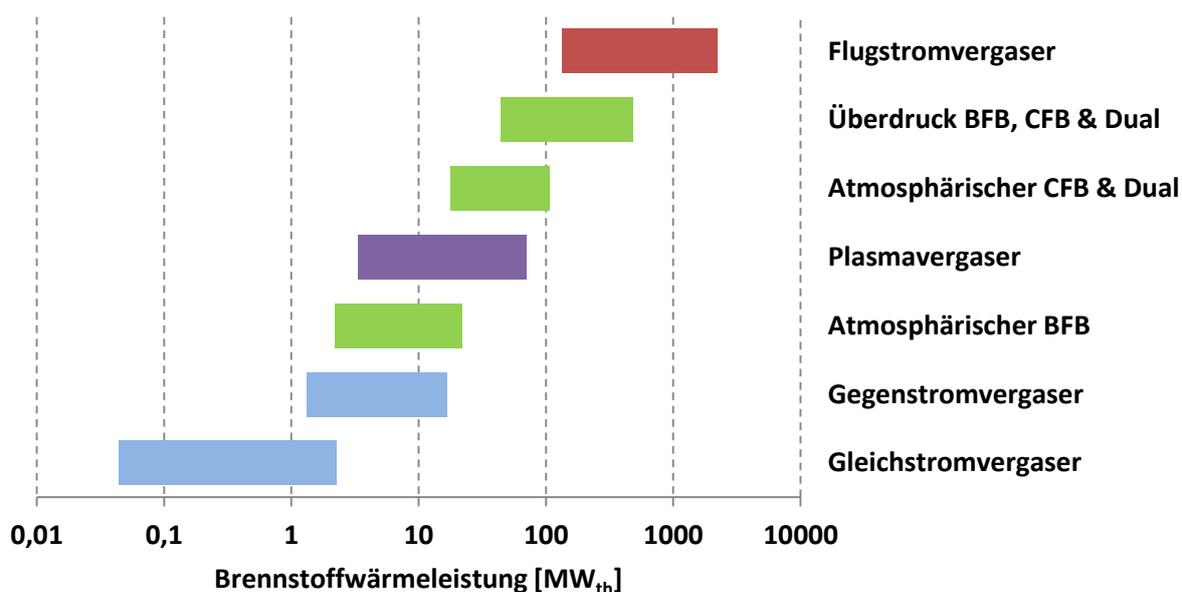


Abb. 3-11: Kapazitäten unterschiedlicher Vergasungstechnologien [7]

3.3.3 Asche/Staubabscheidung

Die Abscheidung von Feststoffpartikeln aus dem Synthesegasstrom stellt wahrscheinlich die geringste Herausforderung in der Gasreinigung dar. Dabei können je nach geforderter Abscheideleistung unterschiedliche Apparate eingesetzt werden. Die verbreitetste Methode ist die der Fliehkraftabscheidung. Dabei werden Feststoffpartikel, darunter Flugasche sowie unreaktierter Kohlenstoff, in einem oder mehreren Zyklonen abgeschieden. Vorteil dabei ist, dass Zyklone gegenüber Hitze weitgehend unempfindlich sind und daher in einem breiten Temperaturbereich eingesetzt werden können. Fliehkraftabscheider stellen die erste Stufe der Feststoffabscheidung dar, da sie große Feststoffbeladungen bewältigen können. Das abgeschiedene Material wird nach dem Zyklon wieder in den Vergaserraum rückgeführt. Anschließend kommen Filter, elektrostatische Filter und Nasswäscher zur Reinigung zum Einsatz.

Zu den wichtigsten verwendeten Filtern zählen Gewebefilter, Schütttschichtfilter und Kerzenfilter.

Tab. 3-3 zeigt einige unterschiedliche Nasswäscher zur Feststoffabscheidung in Gasströmen.

Wäscher	Trenn- Korngröße [μm]	Druckverlust [mbar]	Energieverbrauch [kWh/1000m ³]
Waschturm	0,7 - 1,5	2 - 25	0,2 – 1,5
Strahlwäscher	0,8 - 0,9	-	1,2 – 3
Wirbelwäscher	0,6 - 0,9	15 - 28	1 – 2
Rotationswäscher	0,1 - 0,5	4 - 10	2 - 6
Venturiwäscher	0,05 - 0,2	30 - 200	1,5 - 6

Tab. 3-3: Nasswäscher [1]

3.3.4 Teerabscheidung

Die Teerabscheidung kann entweder auf physikalische Prinzipien beruhen oder durch katalytische und thermische Prozesse erfolgen.

Die physikalische Teerentfernung ist oftmals mit der Feststoffabscheidung kombiniert, die katalytischen und thermischen Verfahren hingegen brechen die chemischen Teerverbindungen in kürzere gasförmige Verbindungen auf und sorgen daher für geringere Abfallmengen.

Durch die Kombination mit Nasswäscheverfahren werden die Teerverbindungen infolge der Abkühlung des Gasstroms kondensiert und im Waschwasser emulgiert. Nasswäscher benötigen aus diesem Grund zusätzlich einen Tropfenabscheider. Im Gegensatz dazu können in ölbasierten Wäschern die Teerverbindungen gelöst und anschließend thermisch verwertet werden.

Weitere physikalische Verfahren die häufig eingesetzt werden, sind die Nasselektroabscheidung und eine Filtration durch ein Filtermedium.

Der große Vorteil der katalytischen und thermischen Verfahren ist die Möglichkeit Teerverbindungen bereits im Vergaser zu cracken. Die hohe Temperatur im Vergaser und die Option, durch Einblasen von Verbrennungsluft, die Oxidation von Teerverbindungen zu beschleunigen, erhöht die Attraktivität dieses Verfahrens. Besonders effizient ist die Verwendung eines katalytisch aktiven Bettmaterials bei Wirbelschichtreaktoren. Eingesetzt werden hauptsächlich mineralische Katalysatoren wie Kalzium- und Magnesiumoxid, aber auch metallbasierte Katalysatoren (Nickel und Eisen). Ein weiterer positiver Begleiteffekt ist, dass neben den Teerverbindungen auch ein Großteil der Ammoniakverunreinigungen abgebaut werden [1].

Die maximal zulässige Teerbelastung im Synthesegasstrom bei der Methanolsynthese ist über den Taupunkt der Teerverbindungen definiert [7]. Dies soll gewährleisten, dass die Teerverbindungen im Synthesereaktor nicht kondensieren und damit die Katalysatoroberfläche verkleben.

3.4 Synthesegaskonditionierung und Reinigung

Die Gaskonditionierung für nachfolgende Synthesereaktionen dient der Einstellung des richtigen Verhältnisses der Reaktanden. Eine sehr wichtige Kennzahl bei der Fischer-Tropsch-Synthese und der Methanolsynthese ist das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid. Bei der Methanolsynthese wird in der Literatur jedoch vorwiegend das „Stoffmengenverhältnis von $(\text{H}_2\text{-CO})/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ angegeben. Für Kohlendioxid wird in „Review of technology for gasification of biomass and wastes“ [7] zusätzlich ein Richtwert von 4 - 8% angeführt, mit der Begründung, dass zu wenig CO_2 die Reaktion verlangsamt, jedoch zu viel CO_2 die Reaktion wiederum hemmt. Tab. 3-4 zeigt die Unterschiede bei der Fischer-Tropsch-Synthese und der Methanolsynthese hinsichtlich der Synthesegasanforderungen auf.

Produkte	Fischer-Tropsch		Methanol	
	Olefine + CO_2	Paraffine + H_2O	Methanol	Methanol
Katalysator	Fe	Co	Cu/ZnO/ AlO_3 (Gaskontakt)	Cu/ZnO (Flüssigkontakt)
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	300-350	200-250	220-275	225-265
Druck [bar]	20-40	10-40	50-100	50
H_2/CO	0,6-1,7	Leicht >2	Unwichtig	Unwichtig
$(\text{H}_2\text{-CO})/(\text{CO}+\text{CO}_2)$	Unwichtig	Unwichtig	Leicht >2	Ca. 0,68
CO_2	5%	5%	4-8%	4-8%
Schwefel (COS, H_2S , CS_2)	<100ppb	<60ppb	<100ppb	

Tab. 3-4: Anforderungen an das Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Synthese und Methanolsynthese [7]

3.4.1 Dampf-Reformierung

Üblicherweise enthält Synthesegas aus der Biomassevergasung signifikante Mengen an Methangas. Bei der Flugstromvergasung ist der Anteil an Methan mit 0 - 1% auf Grund der hohen Vergasungstemperatur relativ gering. Bei Wirbelschichtvergasern kann dieser Anteil durchaus Werte von 5-10% annehmen [13] (siehe: Abb. 3-6). Um die Ausbeute der nachfolgenden Methanolsynthese nicht zu schmälern und eine Akkumulation des Methans in den Recycle-Strömen zu vermeiden, wird bei hohen Methankonzentrationen in einem Reformierungsschritt bei 800 - 1100°C [1] und einem Druck von 3 - 25 bar [14] Methan zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Diese Reaktion ist stark endotherm und wird auf einem Nickel-Katalysator durchgeführt [1].

Dampf-Reformierungs-Reaktion:



Die benötigte Wärme kann entweder durch eine externe Beheizung oder autotherm durch eine partielle Verbrennung des Synthesegases zugeführt werden.

Man unterscheidet daher zwischen einem autothermen Reformer (Abb. 3-12, links) und einem Dampfreformer (Abb. 3-12, rechts).

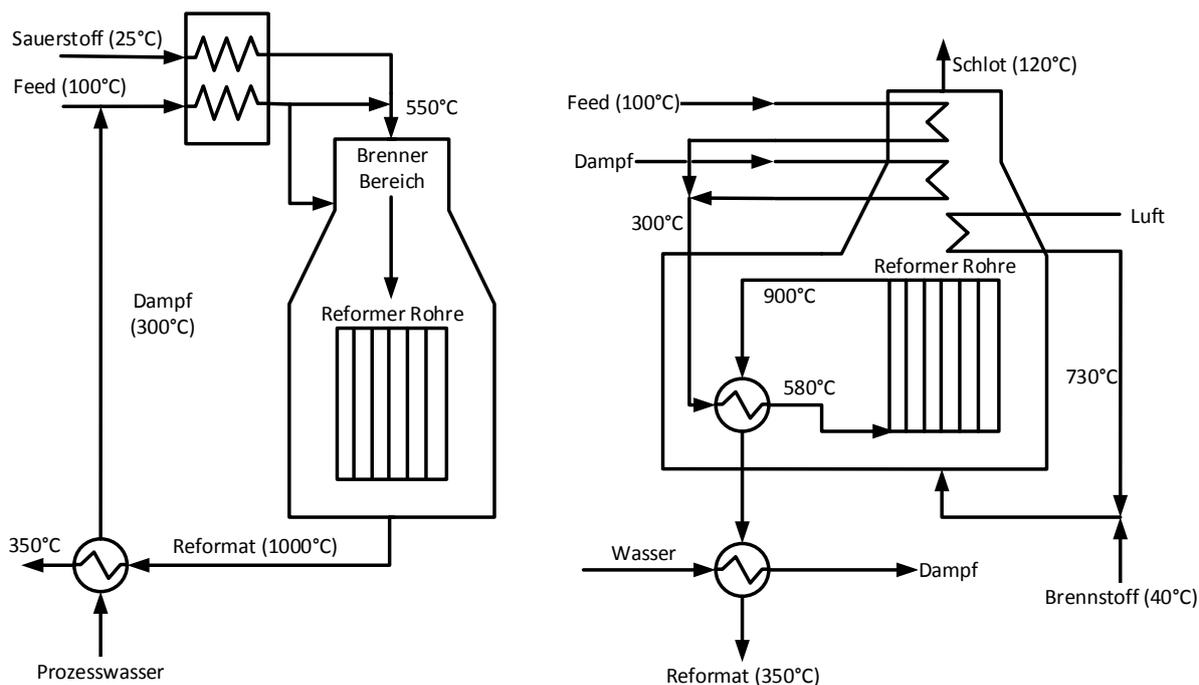


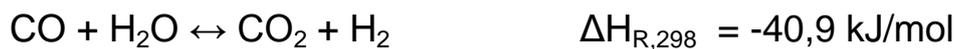
Abb. 3-12: Reformertypen [10]

3.4.2 Wassergas-Shift

Die wichtigste Rolle bei der Einstellung des Verhältnisses der Produktgase spielt die Wassergas-Shift-Reaktion. Das Verhältnis der Produktgase Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ist abhängig von der Verwendung des Synthesegases.

Die Wassergas-Shift-Reaktion oder auch CO-Shift genannt, wird infolge der exothermen Reaktionsenthalpie bei moderaten Temperaturen von 200 - 500°C [15] durchgeführt. Da die Reaktion äquimolar abläuft, ist die Gleichgewichtslage vom Druck weitgehend unabhängig. Die Wassergas-Shift-Reaktion findet in der Praxis bei einem stöchiometrischen Wasserüberschuss statt: $H_2O/CO=1,8 - 2,25$ [16]

Wassergas-Shift-Reaktion:



Der CO-Shift erfolgt auf zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus. Zuerst erfolgt ein Hochtemperatur-Shift bei Temperaturen zwischen 300 - 500°C [15] auf einem eisenbasierten Katalysator mit Chrom bzw. Kupfer. Nach einer Zwischenkühlung findet bei verringerter Temperatur (200 - 250°C) ein Niedrigtemperatur-Shift statt. Der Hauptgrund für die Notwendigkeit einer Zwischenkühlung ist, dass der Katalysator bei höheren Temperaturen zerstört wird, gleichzeitig aber bewirkt die Temperaturabsenkung auch eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der Produkte da, es sich um eine exotherme Reaktion handelt.

In Abb. 3-13 wird das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion, sowie der Temperaturverlauf eines zweistufigen Shifts mit Zwischenkühlung, in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

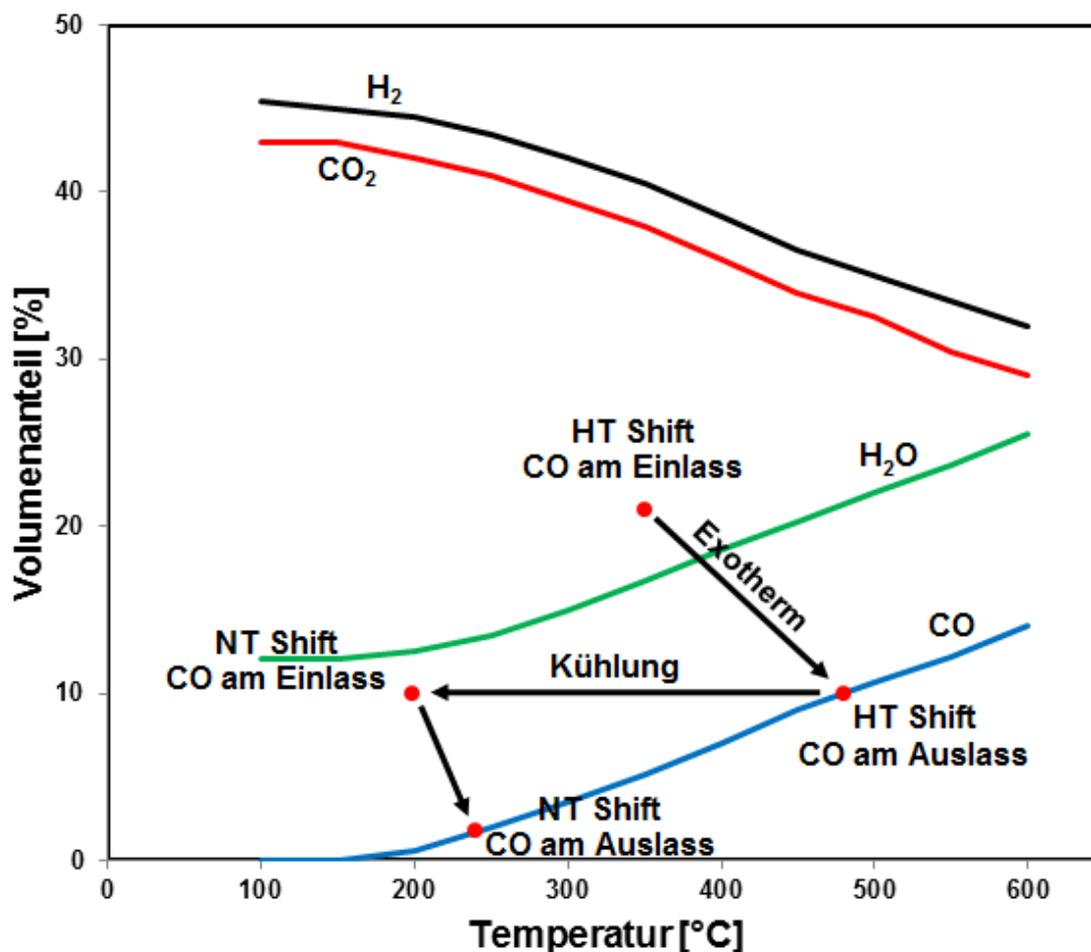


Abb. 3-13: Temperaturabhängigkeit der Wassergas-Shift Reaktion [13]

Rohgas-Shift:

Der Rohgas-Shift wird auch als „sour shift“ oder „dirty shift“ bezeichnet, da das Synthesegas in diesem Fall zuvor nicht entschwefelt wird. Der Ablauf eines Rohgas-Shifts ist schematisch in Abb. 3-14 dargestellt.

Eingesetzt wird hier ein Kobalt- Molybdän-Katalysator, der weitgehend unempfindlich gegenüber Schwefel ist. [15]

Der Shift erfolgt in zwei bis drei adiabaten Stufen mit einer Zwischenkühlung, so lässt sich ein Rest CO-Gehalt von 0,8 - 1,6 mol% erreichen. Der Vorteil dabei ist, dass parallel zur Wassergas-Shift-Reaktion das im Synthesegas enthaltene Carbonylsulfid zu Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Der Wassergas-Shift erfolgt grundsätzlich unter einem stöchiometrischen Überschuss von Wasser, wobei darauf Acht gegeben wird, dass die Temperatur mindestens 10 - 15°C über dem Sättigungsdampfdruck des Wassers liegt. [17]

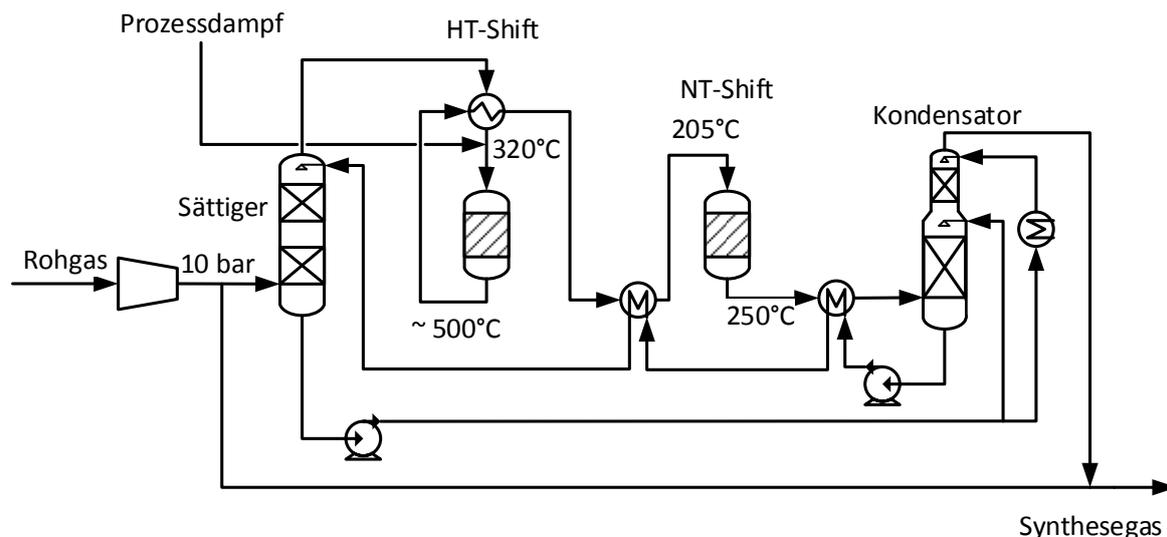


Abb. 3-14: Zweistufiger Rohgas-Shift [15]

Carbonylsulfid-Hydrolyse:



Diese Nebenreaktion ist durchaus erwünscht, da die meisten Absorptionsmittel der darauf folgenden Entschwefelung, Schwefelwasserstoff effektiver abscheiden können als Carbonylsulfid. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit später in der Prozessauslegung ein Rohgas-Shift dem konventionellen Shiftreaktor vorgezogen.

3.4.3 Entschwefelung und CO₂-Wäsche

Unter dem Begriff „Entschwefelung“ wird im Allgemeinen die Entfernung von sauren Gasen, vor allem CO₂, H₂S, SO₂, organischer Schwefelverbindungen und anderer Verunreinigungen verstanden [18]. In Tab. 3-5 sind einige der bedeutendsten Verunreinigungen der Gasindustrie aufgelistet.

Die Entschwefelung stellt bei der Reinigung und Konditionierung des Synthesegases ohne Zweifel die größte verfahrenstechnische Herausforderung dar. Den Anlass für diesen sehr energieintensiven und aufwändigen Prozess liefert die stark toxische Wirkung der Schwefelverbindungen, auf die in der Methanolsynthese verwendeten Katalysatorverbindungen. Die Summe aus Schwefelwasserstoff, Carbonylsulfid und Kohlenstoffdisulfid führt sowohl bei der Fischer-Tropsch-Synthese als auch bei der Methanolsynthese in sehr geringen Konzentrationen (>100 ppb) zu einem permanenten Aktivitätsverlust des Katalysators.

Verunreinigungstyp	Sauergas-Entfernung	Abgasentschwefelung
Saure Gase	Kohlendioxid (CO ₂) Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	Schwefeldioxid (SO ₂)
Organische Schwefelverbindungen	Carbonylsulfid (COS) Kohlenstoffdisulfid (CS ₂) Thiophene Mercaptane (RSH) Organische Sulfide (RSSR, RSR)	
Andere Verunreinigungen	Wasser (H ₂ O) Blausäure (HCN) Ammoniak (NH ₃) Kohlenwasserstoffe Partikel Schwefeldioxid (SO ₂) Schwefeltrioxid (SO ₃) Teer	Wasser (H ₂ O) Kohlendioxid (CO ₂) Sauerstoff (O ₂) Partikel NO _x

Tab. 3-5: Verunreinigungen in der Gasbehandlung [18]

Aus verfahrenstechnischer Sicht lassen sich Methoden der Gasreinigung wie folgt unterteilen [18]:

- Chemische Wäscher
- Physikalische Absorptionsverfahren
- Physikalisch-chemische Absorptionsprozesse
- Direkte Konversionsverfahren
- Festbett-Adsorptionsverfahren
- Membranverfahren

Physikalische Absorptionsverfahren eignen sich hervorragend zur Entfernung der Hauptmenge an CO₂ („bulk-CO₂-removal“) und zur selektiven Absorption von H₂S. Sie zeichnen sich vor allem durch niedrige Betriebskosten und geringe Lösungsmittelumlaufzeiten aus. Allgemein gilt, dass bei tiefen Temperaturen und

hohen Drücken eine bessere Abscheidung erfolgt. Von Nachteil sind dagegen die oftmals hohen Kosten für das Absorptionsmittel. [18]

Absorptionsverfahren lassen sich nach der Art des verwendeten Lösungsmittels einteilen. In Tab. 3-6 sind einige Absorptionsmittel und die zugehörigen Prozessnamen angeführt.

Lösungsmittel für die Absorption	Typ	Effektiv für die Absorption von				Name
		CO ₂	H ₂ S	COS	Thiole	
Monoethanolamin (MEA)	Chemisch	Ja	Ja	Nein	Nein	MEA
Diethanolamin (DEA)	Chemisch	Ja	Ja	Nein	Nein	DEA
Kaliumcarbonat	Chemisch	Ja	Ja	Ja	Nein	Benfield
Methanol	Physikalisch	Ja	Ja	Ja	Ja	Rectisol
N-Methylpyrrolidon (NMP)	Physikalisch	Ja	Ja	Ja	Ja	Purisol
Polyethylenglycol Dimethyl Ether	Physikalisch	Ja	Ja	Ja	Ja	Selexol

Tab. 3-6: Absorptionsmittel und Prozesse der Sauer gasentfernung [19]

Ein Nachteil den alle Absorptionsverfahren gemeinsam haben, ist zweifelsohne die tiefe Temperatur auf die das Synthesegas zuvor abgekühlt werden muss. Beim Rectisolverfahren etwa, wird für eine ausreichende Trennleistung eine Temperatur von -40°C in der Absorptionskolonne benötigt. Dass diese tiefe Temperatur nicht nur eine hohe prozesstechnische Herausforderung darstellt, sondern vor allem auch aus energetischer Sicht höchst bedenklich ist, steht außer Frage.

Bei der adsorptiven Abscheidung werden hingegen die Schwefelverbindungen beispielsweise auf einem Zinkoxid-Bett bei 350 - 450°C [1] abgeschieden, wodurch sich sehr geringe Schwefelkonzentrationen im ppb Bereich erreichen lassen. Allerdings fungiert dieses Zinkoxid-Bett als Opferbett und erweist sich als nicht abfallfrei.

Die Entschwefelung wird in dieser Arbeit bewusst erst nach dem Shift-Reaktor angeführt, da dort auch parallel Carbonylsulfid zu Schwefelwasserstoff hydrolysiert wird und somit eine separate COS-Hydrolyse vermieden wird. Während manche Entschwefelungsverfahren, wie zum Beispiel das Rectisolverfahren, Carbonylsulfid zusammen mit Schwefelwasserstoff entfernen können, benötigt eine Aminwäsche etwa eine Umwandlung zu H₂S. [15]

3.5 Methanolsynthese

Gegenwärtig wird Methanol ausschließlich aus Synthesegas hergestellt. Die Produktion von Methanol im industriellen Maßstab wurde ursprünglich von BASF in den 1920er Jahren entwickelt. Dabei wurden sehr hohe Drücke (250 - 350 atm) und Temperaturen von 300 - 400°C benötigt. Mit der Entwicklung neuartiger Entschwefelungstechniken während der 1960er Jahre bot sich die Chance selektivere Katalysatoren auf Kupfer- und Zinkbasis einzusetzen. Dieses neue Verfahren wurde von ICI Syntex eingeführt und kann bei vermindertem Druck (50 - 100 atm) und 200 - 300°C durchgeführt werden. Bisweilen werden überwiegend Festbettreaktoren mit Gas-Phasen-Kontakt verwendet. Es werden extrem aktive kupferbasierte Katalysatoren eingesetzt. Als Neuheit gilt zurzeit die Verwendung von sogenannten Slurry-Reaktoren, dabei durchströmt das Synthesegas den in einem Trägeröl suspendierten Katalysator. Große Vorteile sind dabei die Möglichkeit Synthesegas mit einem geringeren H₂/CO-Verhältnis einzusetzen, die einfachere Kühlung des Reaktors und die Möglichkeit den Katalysator in vollem Betrieb zu tauschen. Dieses Verfahren wurde von Air Products entwickelt und wird unter dem Namen LPMEOHTM (Low Pressure Methanol) betrieben.

Folgendes Verhältnis ist bei der Methanolsynthese für die Zusammensetzung des Synthesegases von Relevanz [20]:

$$S = \frac{\text{Stoffmenge}(\text{H}_2) - \text{Stoffmenge}(\text{CO}_2)}{\text{Stoffmenge}(\text{CO}) + \text{Stoffmenge}(\text{CO}_2)}$$

Folgende Reaktionen laufen in Gegenwart geringer Kohlendioxidkonzentrationen bei der Methanolsynthese parallel ab [21]:

1. Die exotherme Methanolsynthese auf Basis CO/H₂:



2. Die exotherme Methanolsynthese auf Basis CO₂/H₂:



3. Die endotherme Rekonvertierung von CO₂ zu CO:



Reaktion 1 und 2 werden gemäß Le Chatelier durch hohen Druck und tiefe Temperatur bevorzugt. Durch den Ablauf von Reaktion 2 und 3 wird Wasser gebildet, doch auch Reaktion 1 führt über Nebenreaktionen zur Wasserbildung. Durch eine geringe CO_2 -Konzentration im Eduktgas kann die Wasserbildung aber gering gehalten werden. [21]

Abb. 3-15 zeigt ein typisches Verfahrensfliessbild einer Methanolsynthese basierend auf einer Biomassevergasung in einem Flugstromvergaser der Firma Shell.

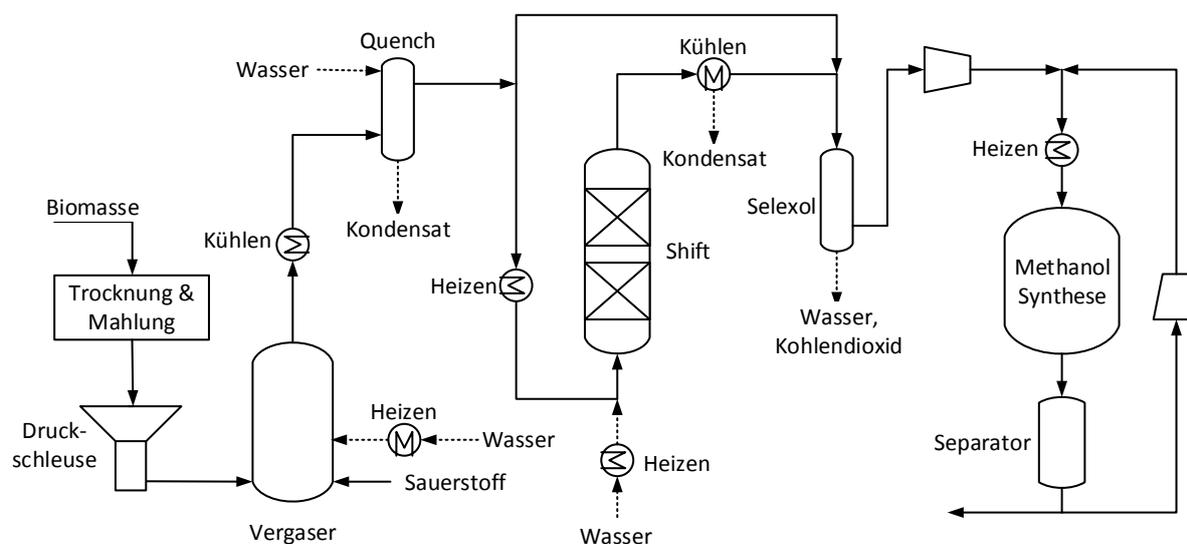


Abb. 3-15: Methanolsynthese nach Katofsky [10]

In Abb. 3-16 hingegen wird ein Prozess basierend auf einer Wirbelschichtvergasung dargestellt, in diesem Fall wird infolge der tieferen Vergasungstemperatur zusätzlich ein Reformer zur Reduktion des Methangases benötigt. In beiden Fällen erfolgt jedoch nach der Vergasung ein Wasserquenchen zur Abkühlung des Gasgemisches. Nach dem CO-Shift wird in beiden Varianten eine Selexolwäsche eingesetzt um Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff abzutrennen.

Im Anschluss wird das Synthesegas verdichtet und auf die benötigte Temperatur für die Methanolsynthese gebracht. In Folge wird in einem Destillationsschritt das erzeugte Methanol abgetrennt. In einem Recyclestrom wird das nicht umgesetzte Synthesegas wieder verdichtet und in den Reaktor rückgeführt. Zusätzlich wird ein Teil des Recyclestroms aus dem Prozess ausgeschleust und abgebrannt um eine Aufladung der Inertgaskomponenten im Prozesskreislauf zu vermeiden.

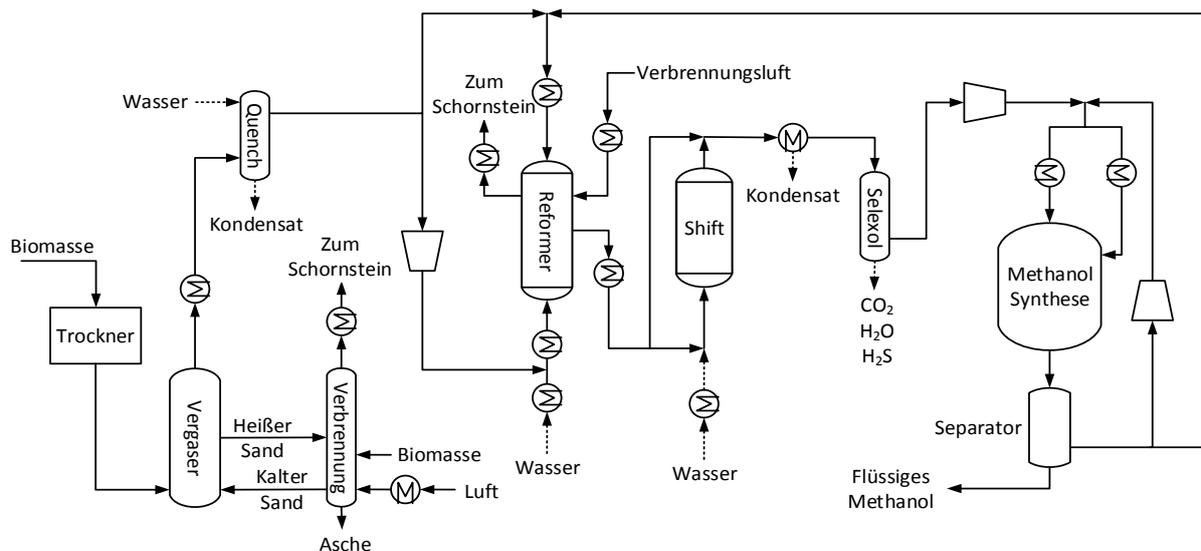


Abb. 3-16: Methanolsynthese nach Kaltschmitt 2009 [1]

M. Bertau et al. [19] gibt in "Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, 2014" zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Methanoldestillation an: Zum einen eine investitionskosten sparende Variante (siehe: Abb. 3-17) mit zwei Destillationskolonnen und zum anderen, eine energiesparende Variante mit drei Destillationskolonnen. Wie auch in diesem Fall, wird bei zur Verfügung stehendem Heißdampf an anderen Stellen im Prozess, erstere Variante bevorzugt. Dieser Heißdampf wird zum Beheizen des Verdampfers der Kolonne eingesetzt.

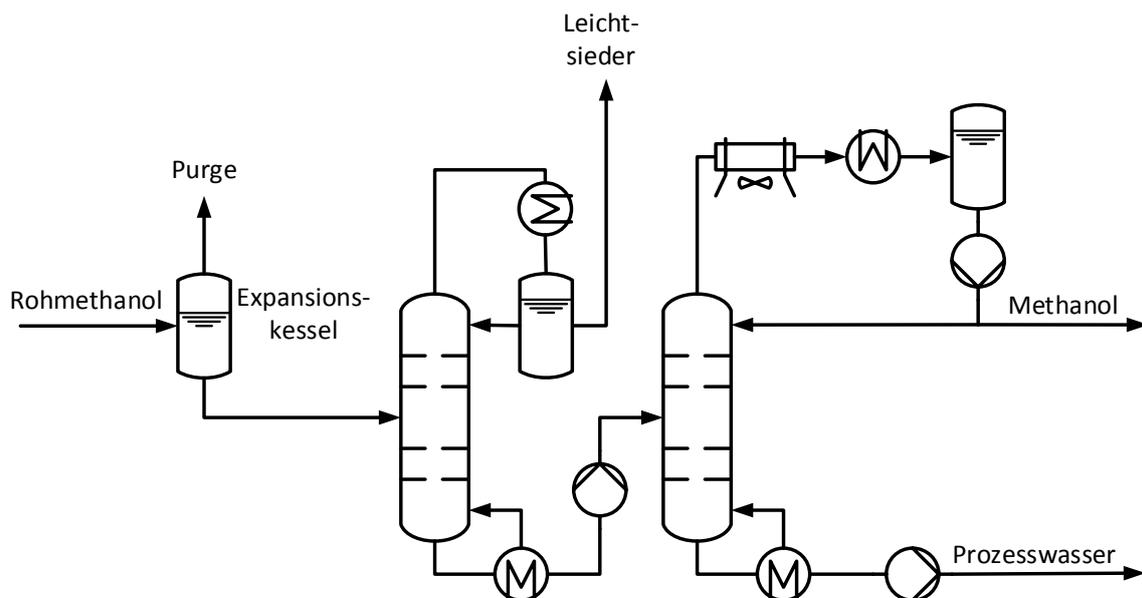
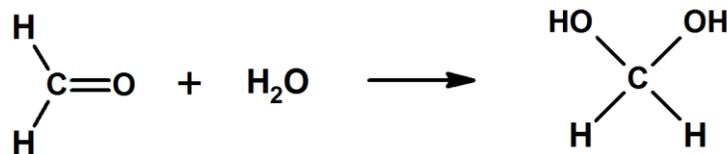


Abb. 3-17: Methanoldestillation [22]

3.6 Formaldehydsynthese

Formaldehyd als Reinstoff hat einen Siedepunkt von -19°C und liegt bei Normalbedingungen als Gas vor. In wässrigen formaldehydhaltigen Lösungen liegt Formaldehyd allerdings fast zur Gänze chemisch gebunden in Form seiner Reaktionsprodukte mit Wasser vor. Als eines der häufigsten Reaktionsprodukte tritt dabei Methylenglykol auf [23]:



Eine Polykondensation führt speziell bei höheren Formaldehydkonzentrationen zur Bildung von langkettigen und damit schwerer löslichen Methylenglykolen. In einer Lösung von 40 mol% Formaldehyd in Wasser, liegt Formaldehyd bei einer Temperatur von 50°C beispielsweise zu 34 mol% als Methylenglykol und nur zu 0,42 mol% als monomeres Formaldehyd vor. Der Rest des Formaldehyds ist in Form von länger-kettigen Methylenglykolen gebunden. [23]

Die Lösung von Formaldehyd in Wasser wird auch als Formalin bezeichnet. Die Konzentration des industriell erzeugten Formaldehyds liegt je nach angewandtem Verfahren zwischen 37 - 57 %. Zur Stabilisation des Formaldehyds wird teilweise bis zu 16 % Methanol zugesetzt. [24]

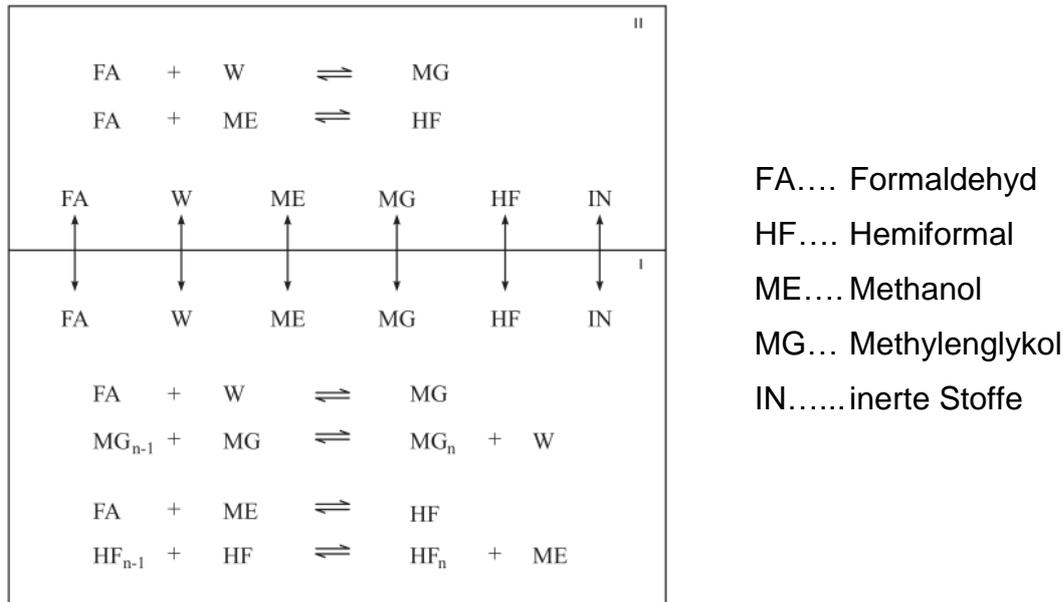


Abb. 3-18: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht in wässrigen formaldehydhaltigen Systemen [23]

Abb. 3-18 zeigt schematisch die chemischen und physikalischen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.

Zur Auslegung verfahrenstechnischer Grundoperationen für formaldehydhaltige Systeme ist daher ein sehr genauer Einblick in das Stoffsystem notwendig. Die Dissertation von C. Kuhnert [23] (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in mehrkomponentigen formaldehydhaltigen Systemen) beschäftigt sich im Detail mit der Erstellung von Modellen zur Beschreibung derartiger Systeme.

Aktuell wird Formaldehyd im industriellen Maßstab durch drei unterschiedliche Verfahren gewonnen [24]:

1. Durch eine partielle Oxidation und einer Dehydrierung mit Luft in Gegenwart von Silberkristallen, Dampf und überschüssigem Methanol bei 680 - 720°C (BASF-Prozess, Methanolumsatz = 97 - 98%)
2. Durch eine partielle Oxidation und einer Dehydrierung mit Luft in Gegenwart von kristallinem Silber oder Gewebe, Dampf und einem Überschuss an Methanol bei 600 - 650°C (Methanolumsatz = 77 - 87%). Der Umsatz wird durch eine Produktdestillation und dem Recycling des unreaktierten Methanols vervollständigt.

3. Durch Oxidation nur mit einem Überschuss an Luft in Gegenwart eines modifizierten Eisen- Molybdän- Vanadium- Oxid Katalysators bei 250 - 400°C (Formox-Prozess, Methanolumsatz = 98 - 99%).

Bei einem wirtschaftlichen Vergleich der angeführten Prozesse wird klar, dass die Größe der Anlage und der Preis des Methanols einen wesentlichen Einfluss auf die Auswahl des Verfahrens haben. Im Allgemeinen zeichnet sich der Formox-Prozess durch einen höheren Methanolumsatz aus, allerdings wird eine größere Anlage benötigt, um die höheren notwendigen Investitionskosten zu kompensieren. Beim Formox- Prozess wird daneben ein sehr hoher Überschuss an Luft (13mol je mol Methanol) benötigt, was dazu führt, dass die Gasmenge die bewältigt werden muss mindestens dreimal so hoch ist, wie bei den silberkatalysierten Prozessen. Dies führt gleichzeitig zum wahrscheinlich größten Nachteil, etwa dass das erzeugte Abgas nicht brennbar ist und daher zusätzlich Brennstoff benötigt wird um enthaltene Schadstoffe zu verbrennen. [24]

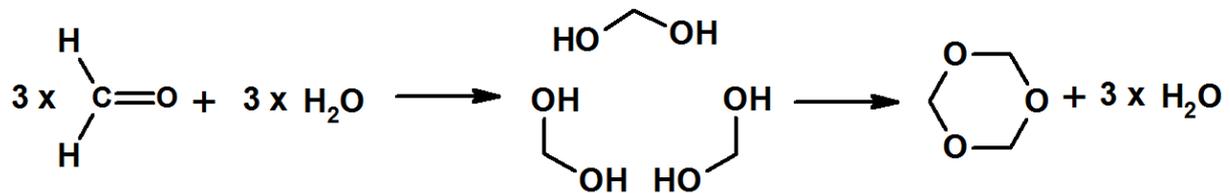
Der silberkatalysierte Formaldehydprozess basierend auf einer unvollständigen Umsetzung von Methanol, benötigt zusätzlich eine Destillationskolonne zur Abtrennung des Methanols und zur Aufkonzentrierung des Formaldehyds. Damit wird im Vergleich zum BASF-Prozess mehr Dampf bzw. Prozesswasser für Heizzwecke benötigt. [24]

Das Hauptmerkmal des BASF-Prozesses für die Produktion einer Formaldehyd-lösung mit 50% Formaldehyd, ist ein Flüssigkeitskreislauf der die Wärme von der Absorptionseinheit zu einer Strippereinheit transportiert, um dort das Methanol-Wasser-Gemisch zu verdampfen. Daneben ist der Prozess einfach zu regeln und lässt sich bei einem Stillstand problemlos wieder anfahren. Das Abgas stellt keine Probleme dar und kann zur Dampferzeugung thermisch verwertet werden. Der Katalysator kann innerhalb eines Stillstands von 8 - 12h ausgetauscht werden. [24]

Der größte bekannte Reaktor der nach dem BASF- Prozess betrieben wird, hat einen Durchmesser von 3,2 m und eine Produktionskapazität von 72.000 jato Formaldehyd. Der Formox- Prozess ist bereits mit einer Menge von etwa 20.000 jato (100% Formaldehyd) je Reaktor begrenzt. [24]

3.7 Trioxansynthese

Die Produktionskapazität von Trioxan beträgt weltweit 400.000 t [24]. Folgende Reaktion zeigt die säurekatalysierte Trimerisation von Formaldehyd zu Trioxan:



Trioxan wird im großtechnischen Maßstab aus einer wässrigen Formaldehydlösung (30 - 55%) hergestellt. Die Aufarbeitung des Produktstroms geschieht durch eine flüssig-flüssig Extraktion mit Dichlormethan und einer Auftrennung des Azeotrops von Trioxan und Dichlormethan in einer Zweidruckdestillation. Im Kapitel 4.6 (Abb. 4-7) wird dieses Verfahren im Detail dargestellt.

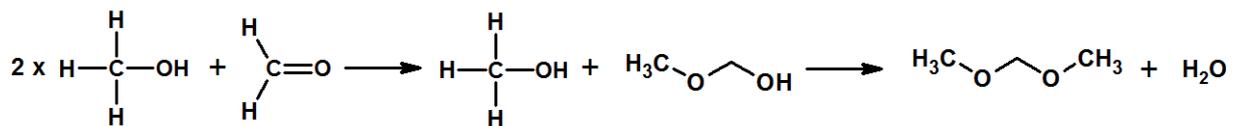
Ein neuer Prozess, der ausschließlich auf einer destillativen Trennung in drei Kolonnen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt wird, befindet sich in der Entwicklung und steht kurz vor einer Pilotanlage. [25]

Eine weitere Möglichkeit Trioxan zu synthetisieren, besteht in einer Gasphasenreaktion von Formaldehyd zu Trioxan in Gegenwart einer Lewis-Säure (z.B.: 1-Vanado-11-Molybdänphosphoric Säure) als Katalysator. [26]

3.8 Methylalsynthese

Methylal (Dimethoxymethan) zeichnet sich durch äußerst gute Lösungsmittel-eigenschaften aus und findet daher vorwiegend im Haushalt und als Industriespray Verwendung. Daneben wird Methylal auch verwendet um hochreinen Formaldehyd zu synthetisieren. [27]

Methylal wird durch die exotherme Reaktion ($\Delta H_{R,298} = -77,2 \text{ kJ/mol}$) von Formalin (Formaldehydlösung) mit Methanol gewonnen:



Als Katalysator wurde ursprünglich Schwefelsäure verwendet, in den vergangenen Jahren wurden jedoch vermehrt feste saure Katalysatoren (Kationentauscher) eingesetzt um Korrosionsprobleme zu unterbinden. Die Reaktion wird durch die Gleichgewichtslage beschränkt. Daher kann durch eine kontinuierliche Entfernung der Reaktionsprodukte die Effizienz gesteigert werden. Der bevorzugte Weg der Synthese und simultanen Abtrennung führt über eine Reaktivdestillation. Das Azeotrop aus 92,2% Methylal und 7,8% Methanol am Kopf der Kolonne kann durch eine Extraktivdestillation aufgetrennt werden [27]. Dazu wird als Schlepptmittel Wasser im oberen Teil der Kolonne eingebracht. Das Prinzip der apparativen Ausführung wird in Kapitel 4.7 dargestellt. Eine weitere, jedoch noch nicht zur Gänze erforschte Technologie, ist die direkte Umsetzung von Methanol auf einem Niobkatalysator. [28]

3.9 POMDME – Synthese

Polyoxymethylendimethylether (POMDME) zeichnen sich im Gegensatz zu anderen sauerstoffhaltigen Kraftstoffen wie Dimethylether und Methanol durch eine höhere Viskosität und einen höheren Siedepunkt aus. Diese Faktoren erlauben die Zumischbarkeit zu Diesel ohne Einfluss auf das Treibstoffversorgungssystem zu nehmen. Gleichzeitig reduzieren POMDME's den Ruß bei der Verbrennung im Dieselmotor. Dimethylether muss beispielsweise unter Druck gespeichert werden und hat unter 0°C eine Mischungslücke mit Diesel. Methanol als Treibstoff steht hingegen immer wieder aufgrund der hohen Toxizität in der Kritik. All diese Probleme treten bei POMDME's nicht auf. Auch die Cetanzahl liegt bei POMDME's für $n = 3-5$ zwischen 70 und 100 und damit deutlich über der von konventionellem Diesel (55). Von Nachteil ist allerdings die geringere Energiedichte von POMDME gegenüber seiner sauerstoffhaltigen Konkurrenten, dies wird in Tab. 3-7 dargestellt. [29]

	Diesel	Methanol	DME	POMDME*
Brennwert [MJ/kg]	45,4	22,7	33,9	21,0
Heizwert [MJ/kg]	42,6	19,9	31,0	18,0

* Mischung aus 50% POMDME_{n=3} und 50% POMDME_{n=4}

Tab. 3-7: Vergleich der kalorischen Daten von Diesel und sauerstoffhaltigen Kraftstoffen [29]

Die höheren Produktionskosten von POMDME's resultieren aus dem längeren Syntheseweg gegenüber Methanol und Dimethylether. Aber in Anbetracht der Einsparung einer aufwändigen und kostenintensiven Lagerung unter Druck, wie beispielsweise bei Dimethylether, könnten die höheren Produktionskosten bis zu einem gewissen Grad kompensiert werden. [29]

In Tab. 3-8 ist die Zusammensetzung der POMDME-Oligomere, die als Grundlage aller weiteren Berechnungen dient, dargestellt. Die Zusammensetzung basiert auf dem Simulationsmodell von Burger [30]. Brennwert und Heizwert dieses Treibstoffgemisches wurden aus den Bildungsenthalpien, basierend auf der Gruppenbeitragsmethode nach Domalski und Hearing [31] berechnet.

Treibstoffeigenschaften	
Zusammensetzung [%]	
POMDME _{n=3}	42,83
POMDME _{n=4}	33,77
POMDME _{n=5}	22,40
Brennwert [MJ/kg]	20,88
Heizwert [MJ/kg]	19,21

Tab. 3-8: Treibstoffzusammensetzung und kalorische Daten

In Tab. 3-9 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Diesel und seinen sauerstoffhaltigen Ersatzkraftstoffen aufgelistet. Ebenfalls sind Trioxan und Methylal angeführt, welchen bei der Herstellung der POMDME's eine wichtige Rolle zukommt. Die optimale Kettenlänge von POMDME's liegt bei n=3 - 5. POMDME's mit n=2 haben einen sehr niedrigen Flammpunkt, bei längeren POMDME's dagegen besteht die Gefahr, dass sie ähnlich wie Komponenten von Diesel bei tiefen Temperaturen ausflocken.

	Diesel	DME	TRI	DMM	POMDME		
					n=2	n=3	n=4
Schmelzpunkt [°C]	-	-141	64	-105	-70	-43	-10
Siedepunkt [°C]	170-390	-25	115	42	105	156	201
Viskosität (25°C) [mPa s]	2,71	-	-	0,58	0,64	1,05	1,75
Flüssigkeitsdichte (25°C) [kg/m³]	830	-	-	860	960	1024	1067
Cetanzahl	55	55	-	29	63	70	90
Sauerstoffanteil [%]	-	34,7	53,3	42,1	45,3	47,1	48,2

Tab. 3-9: Physikalische Eigenschaften von Diesel, Dimethylether, Trioxan, Methylal und POMDME [29]

Eine Möglichkeit POMDME's aus Methanol zu synthetisieren, führt über Formaldehyd, Methylal und Trioxan und ist in Abb. 3-19 dargestellt. Die eigentliche Polymerisationsreaktion zu den POMDME's findet abschließend durch Trioxan und Methylal statt.

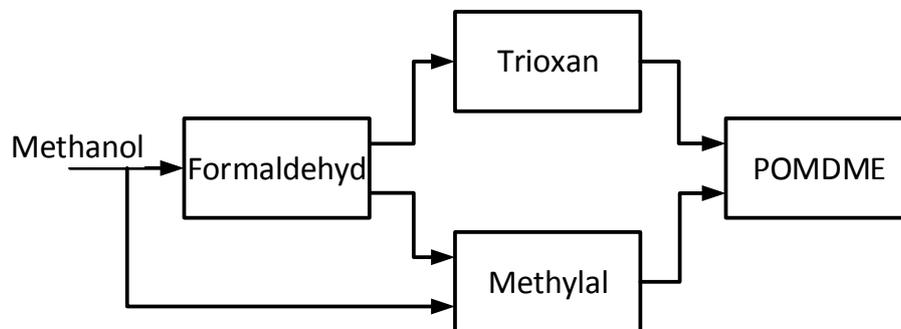


Abb. 3-19: Syntheseweg von POMDME [29]

In Abb. 3-20 ist der Reaktionsablauf der POMDME-Synthese dargestellt. Formaldehyd wird für die Polymerisationsreaktion durch den Zerfall von Trioxan bereitgestellt. Anschließend erfolgt ausgehend von Methylal, der einfachsten Form eines POMDME's, und Formaldehyd der Kettenaufbau zu längeren POMDME's. Die Summe der Reaktionsenthalpien ist leicht exotherm und bewirkt nur einen sehr geringen Temperaturanstieg.

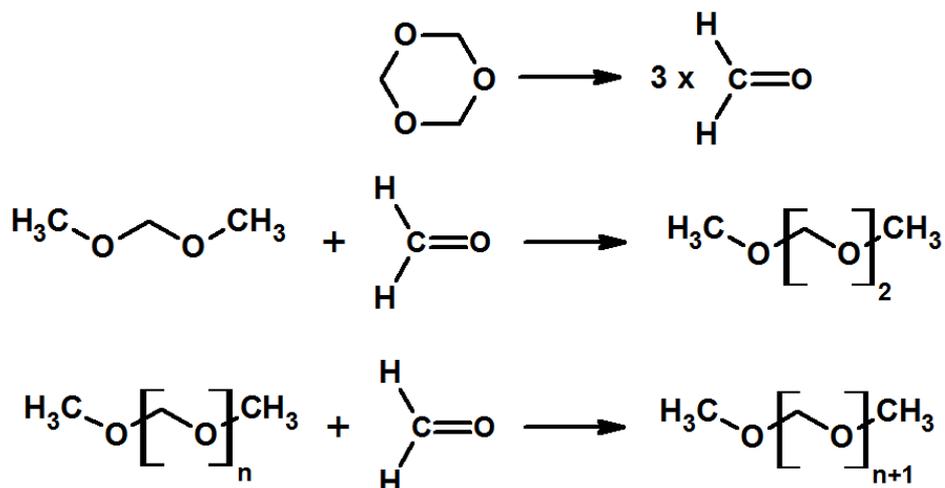


Abb. 3-20: Polymerisationsreaktion von POMDME [29]

2013 veröffentlichte Burger [32] zum ersten Mal ein Konzept für die kontinuierliche POMDME-Synthese. Der Prozess besteht aus einem Festbettreaktor mit einem Säurekatalysator und zwei Destillationskolonnen wie Abb. 3-21 zeigt.

Der Syntheseweg fundiert auf Experimenten, die schon zuvor in einem kontinuierlichen Rührkessel durchgeführt wurden und die reaktionskinetischen Zusammenhänge offen legten. In Gegenwart des Katalysators „Amberlyst 46“ und moderaten Reaktionstemperaturen von weniger als 70°C wurde als einziges Nebenprodukt Methylformiat in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen. [33]

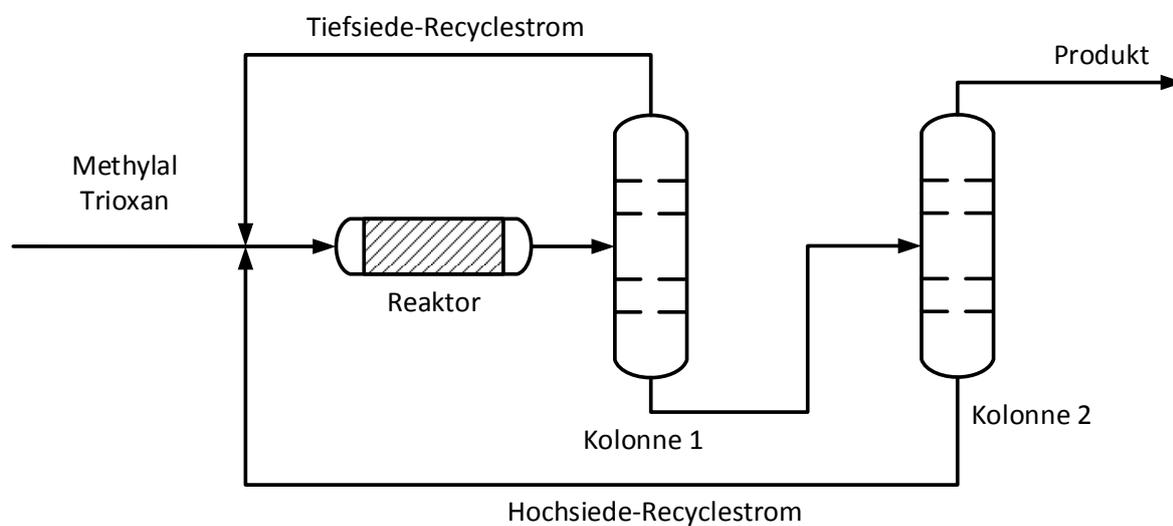


Abb. 3-21: Apparative Ausführung der POMDME-Synthese [32]

4 Prozessauswahl

In diesem Kapitel wird die Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Herstellung eines vordefinierten POMDME-Treibstoffs (siehe: Tab. 3-8) getroffen. Dazu ist eine Definition aller verfahrenstechnischen Grundoperationen notwendig. Die Prozessauswahl bildet in Folge die Grundlage für die anschließende Bewertung des Herstellungsverfahrens.

4.1 Biomassevorbehandlung

Grundsätzlich wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die Biomasse als Faserrundholz am Standort der Biotreibstoffraffinerie eintrifft. Das bedeutet, die Zerkleinerung zu Hackschnitzel findet erst im Werk statt. Dennoch besteht gleichzeitig die Möglichkeit als Ergänzung zum Frischholz, kostengünstige Abfälle aus der Holzverarbeitenden Industrie als Rohstoff einzusetzen.

Für die Zerkleinerung des Faserholzes erweisen sich Trommelhacker am geeignetsten. Bei der benötigten Fichtenholzmenge von $95 \text{ t}_{\text{atro}}/\text{h}$ (Dichte von 304 kg/Rm bei 15% Feuchtigkeit [1]) ergibt sich ein Durchsatz von 368 Rm/h .

Ein Trommelhacker mit einem maximalen Durchsatz von 450 Rm/h und einer Antriebsleistung von 1500 kW kostet 219.000 Euro . [4]

Da im betrachteten Vergasungsprozess (Carbo V- Verfahren) als erster Schritt eine Niedrigtemperaturvergasung erfolgt, bei der Hackgut als Rohstoff genügt, kann eine weitere Zerkleinerung (Mahlung) entfallen.

Die Lagerung der Hackschnitzel erfolgt aufgrund der großen Mengen in Großmieten im Außenbereich. Getrocknet werden die Hackschnitzel auf ihrem Weg in die erste Vergasungsstufe in einem Bandtrockner mit vorgewärmter Luft.

4.2 Vergasungsverfahren

Nach eingehender Recherche und Studie unterschiedlicher Vergasungsverfahren wurde das Carbo-V-Verfahren, das von Choren entwickelt und später von Linde nach dem Kauf der Patente adaptiert wurde, als am geeignetsten angesehen.

Dieses Verfahren gilt als eines der am besten ausgereiften Vergasungsverfahren zur

Herstellung eines hochwertigen Synthesegases für die Biotreibstoffherstellung. Gleichzeitig besitzt das Carbo-V-Verfahren ein ausreichendes ScaleUp-Potential und war bereits vor der Adaption durch Linde erfolgreich als Pilotanlage im Betrieb.

Der Prozess läuft bei einem Überdruck von 4 bar ab. Die eigentliche Vergasung geschieht bei diesem Verfahren in 3 Stufen, zuerst wird die getrocknete Biomasse in einer Tieftemperaturvergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf bei etwa 450°C zu Pyrolysekoks und einem Pyrolysegas umgesetzt. Das erzeugte Pyrolysegas wird anschließend bei 1400°C in einem Flugstromvergaser mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht. In einem Wirbelschichtreaktor wird der zuvor erzeugte Pyrolysekoks endotherm zu einem Rohgasgemisch vergast, dabei fällt die Temperatur auf etwa 1000°C ab.

Die zweite und dritte Vergasungsstufe besteht somit aus einer Kombination eines Flugstromvergasers und eines Wirbelschichtvergasers.

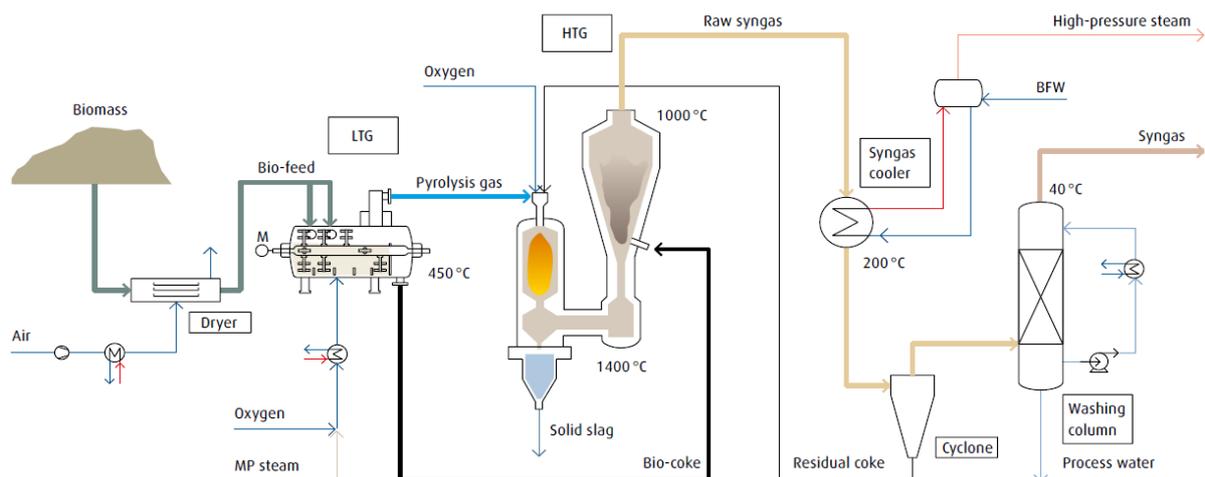


Abb. 4-1: Carbo-V Vergasungsprozess [34]

Bevor das Synthesegas zur eigentlichen Reinigung und Konditionierung gelangt, wird mit der Restwärme Hochdruckdampf erzeugt und die Feststoffpartikel im Rohgasgemisch in einem Zyklon abgeschieden.

Vorteile dieses Vergasungsprozesses sind [35]:

- Die Kaltgaseffizienz liegt bei mehr als 73%
- Das erzeugte Synthesegas ist frei von Teer und enthält nur wenig Methan
- Hohe Kohlenstoff-Umsatz (99,5%)
- Keine Vorbehandlung der Biomasse notwendig (abgesehen von hacken und trocknen)
- Hohes ScaleUp-Potential

Das so gewonnene Synthesegas hat nach der in Abb. 4-1 abgebildeten Reinigungsbehandlung folgende Zusammensetzung (ohne Wasser):

Synthesegas	Volumenanteil [Vol%]	Volumenanteil gemittelt und normiert [Vol%]
CO	38 – 41	40,04
CO₂	24 – 27	25,85
H₂	31 – 33	32,43
CH₄	0,1 – 0,2	0,15
N₂	1 – 2	1,52
H₂S/COS	0,01	0,01

Tab. 4-1: Synthesegaszusammensetzung des modifizierten Carbo-V Prozesses [35]

Das Verhältnis von NH₃ zu HCN, liegt laut einer persönlichen Mitteilung von S. Petersen vom 31.07.2015 [36] bei 10:1 und erreicht in Summe einen Anteil von weniger als 100 ppm. Das Verhältnis von H₂S zu COS liegt ebenso bei 10:1. Aus der Kondensationstemperatur von 40°C und dem Überdruck von 4 bar ergibt sich somit ein Wasseranteil von etwa 1,5% im Produktgas der Vergasungseinheit.

Der Carbo-V Prozess kann aus ScaleUp Gründen nur bis zu einer thermischen Brennstoffleistung von circa 160 MW_{th} betrieben werden, dies entspricht einer Brennstoffmenge von etwa 720 t ofentrockener Biomasse pro Tag. Aus diesem Grund wird für eine 250.000 jato Anlage die Vergasung auf drei parallel betriebenen Vergaserlinien forciert.

4.3 Gasreinigung und Konditionierung

Zur Gasreinigung und Konditionierung wurde im ersten Schritt ein zweistufiger Wassergas-Shift vorgesehen. Ausschlaggebendes Argument für einen Rohgas-Shift ist die simultane Hydrolyse von Carbonylsulfid zu Schwefelwasserstoff. Ziel des CO-Shifts ist die Einstellung des notwendigen H_2/CO -Verhältnisses. Daher wird zuvor ein Teil des Rohgases abgezweigt und über einen Bypass wieder eingeschleust (siehe Abb. 3-14).

Zur Entschwefelung des Rohgases wurde das Selexolverfahren, ein Absorptionsverfahren, ausgewählt. Maßgeblich für die Auswahl des Selexolverfahrens waren die höhere Prozesstemperatur (0 - 40°C) im Vergleich zum Rectisolverfahren und die höhere Selektivität gegenüber einer Vielzahl an Schwefelverbindungen verglichen mit Aminwäscheverfahren. Nach der Absorption der Schwefelverbindungen wird in einem zweiten Absorber Kohlendioxid auf etwa 4 - 8% reduziert. Als Lösungsmittel wird beim Selexolverfahren Polyethylenglycol Dimethyl Ether eingesetzt, welches große Ähnlichkeit mit dem Zielprodukt (POMDME) der Biotreibstoffraffinerie hat.

Um sicher zu gehen, dass die maximal zulässige Konzentration von 0,1 ppm Gesamtschwefel im Eduktgas der Methanolsynthese eingehalten wird, wurde direkt vor der Methanolsynthese noch ein Opferbett zur Abscheidung der restlichen Schwefelverbindungen vorgesehen.

Abb. 4-2 zeigt den schematischen Aufbau eines Selexolprozesses zur Entschwefelung und CO_2 -Erfassung.

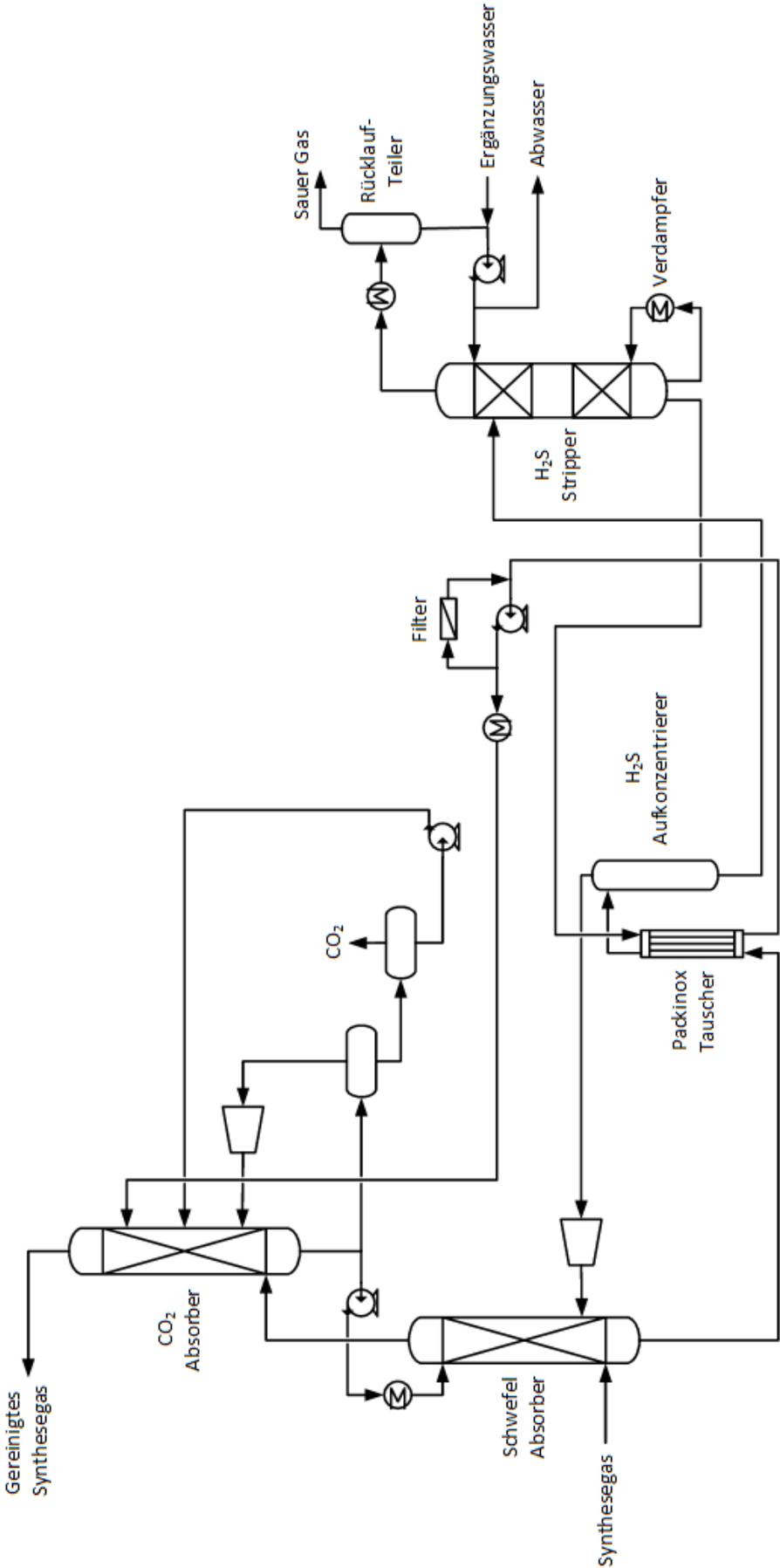


Abb. 4-2: Selexolprozess zur Entschwefelung und CO₂-Erfassung [37]

4.4 Methanolsynthese

Der LPMEOH-Prozess wurde ursprünglich von „Air Products“ ohne CO-Shift und Nasswäscheverfahren geplant, da so Investitionskosten eingespart werden konnten. Gleichzeitig wurde auf einen Recyclestrom verzichtet, um so eine CO₂-Aufladung im Prozess zu vermeiden. Da die Reaktion zu Methanol aber in einem Reaktordurchlauf nur unvollständig abläuft und das CO/H₂-Verhältnis nur sehr selten stöchiometrisch ist, fällt eine große Menge an Abgas an, das einen hohen Heizwert besitzt. Dieser Abgasstrom wird daher anschließend in einem IGCC-Prozess, („Integrated Gasification Combined Cycle“) in einer Gasturbine verbrannt und anschließend verstromt.

Im originalen LPMEOH-Prozess kommen zur Reinigung des Synthesegases einzig und allein Adsorptionsverfahren wie ein Carbonylopferbett und ein Schwefelopferbett zum Einsatz. Metallcarbonyle wie Nickeltetracarbonyl und Eisenpentacarbonyl können zu einem Druckverlust in adsorptiven Gasreinigungssystemen und zu einem Aktivitätsverlust des Katalysators führen [38]. Eine COS-Hydrolyse sorgt zuvor dafür, dass Carbonylsulfid zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wird, welcher wesentlich besser abgeschieden werden kann.

Der LPMEOH-Prozess stellt also grundsätzlich ein flexibles Verfahren dar, das je nach Bedarf Methanol und Strom oder bei Bedarfsspitzen ausschließlich Strom produzieren kann. Jedoch ist dieses Verfahren in dieser Berechnung ungeeignet, da das ausschließliche Ziel die Produktion von Biokraftstoff ist.

Um jedoch die Vorteile des LPMEOH-Prozesses (geringeres H₂/CO-Verhältnis, einfacherer Katalysatortausch und leichtere Temperaturkontrolle) nutzen zu können, wurde ein Slurryreaktor ausgewählt. Zusätzlich wird zur Konditionierung des Synthesegases ein CO-Shift, sowie eine Sauergaswäsche (Selexolverfahren) benötigt. Auch Metallcarbonyle werden durch das Selexolverfahren entfernt [37], daher kann ein Opferbett aus Aktivkohle für deren Abtrennung entfallen. Die COS Hydrolyse kann aufgrund des CO-Shifts (siehe: Kapitel 3.4.2) entfallen. Ein Recyclestrom sorgt für höhere Umsätze bei der Methanolsynthese. Auf einen Purgestrom kann aufgrund der Aufladung mit Inertgasen (Stickstoff und Methan) jedoch nicht vollständig verzichtet werden. Daher wurden 10% des Recyclestroms

als Abgas veranschlagt. Dieser Abgasstrom wird anschließend in einer Gasturbine verbrannt und verstromt.

Abb. 4-4 zeigt den adaptierten Prozess zur Methanolsynthese. Das zuvor gereinigte Synthesegas wird auf 50 bar verdichtet, zusammen mit dem unreaktierten Recyclegasstrom vorgewärmt und in einem Schwefelopferbett von Schwefelverbindungen befreit. Anschließend wird das Synthesegasgemisch in den Slurryreaktor eingeblasen. Im Reaktor befindet sich ein inertes Trägeröl, in dem die Katalysatorpartikel suspendiert sind. Ein Wasserkreislauf zur Kühlung sorgt über ein Rohrsystem im Reaktor dafür, dass die Temperatur zwischen 230 und 260°C bleibt. In Abb. 4-3 wird die Funktionsweise eines Slurryreaktors zur Methanolsynthese schematisch dargestellt.

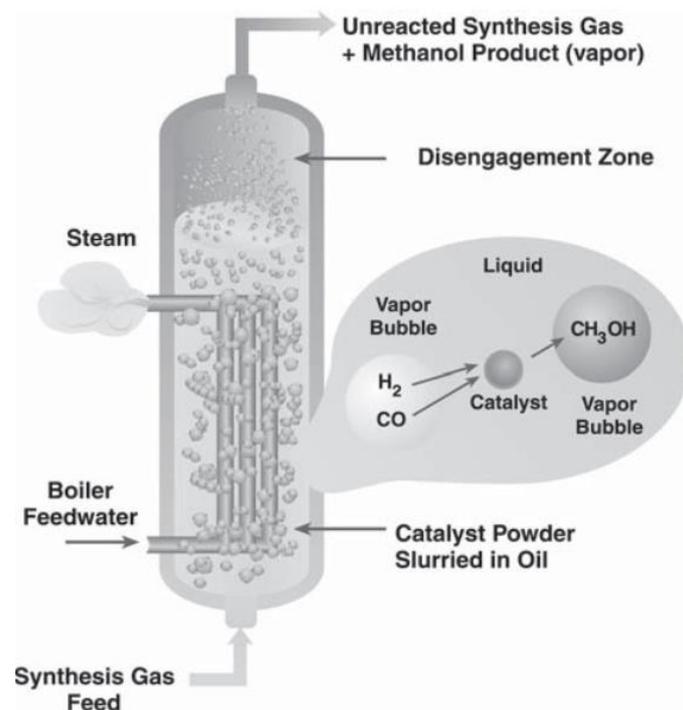


Abb. 4-3: Slurryreaktor [39]

Ein Tropfenabscheider (Zyklon) und ein Ölabscheider sorgen dafür, dass das Trägeröl, das zusammen mit dem Produktgasstrom ausgetragen wird, abgeschieden und rückgeführt wird. Im Anschluss wird Methanol aus dem Gasstrom kondensiert, unreaktiertes Synthesegas wird zum Teil wieder rückgeführt bzw. aus dem Prozess ausgeschleust und thermisch verwertet. Nach einer Druckentspannung auf 5 bar erfolgt in zwei Destillationskolonnen die Aufreinigung des Methanols auf 98%.

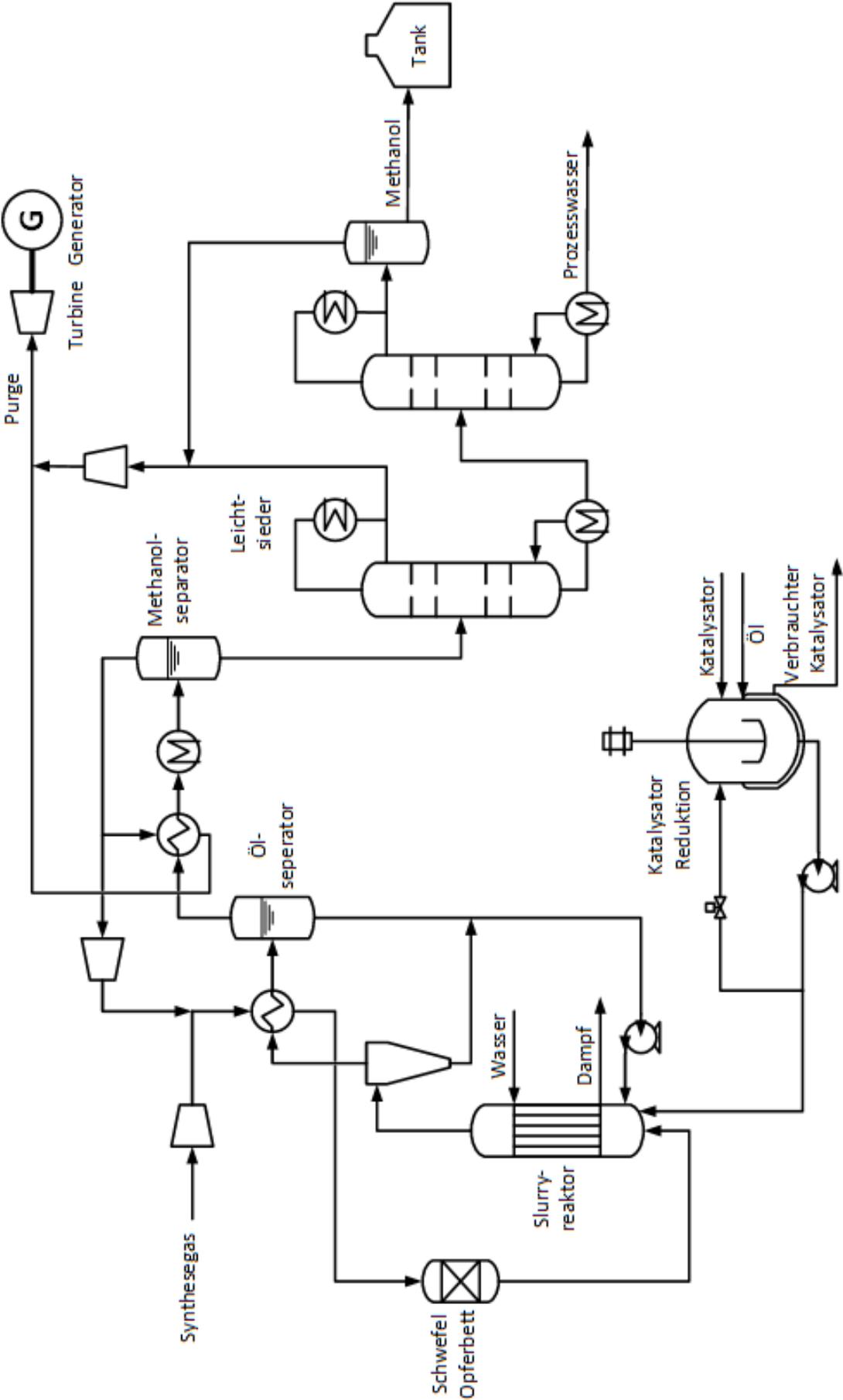


Abb. 4-4: Methanolsynthese

4.5 Formaldehydsynthese

Wie in Kapitel 3.6 bereits erwähnt wurde, ist die Produktionsmenge der Formaldehydsynthese mit etwa 72.000 jato (100% Formaldehyd) je Reaktor nach oben hin begrenzt. In Anbetracht der großen erforderlichen Menge an Formaldehyd für die geforderte Jahresproduktion von 250.000 jato Treibstoff, zeigt sich die Notwendigkeit mehrere Reaktoren zur Formaldehydsynthese parallel zu betreiben.

Dies führt zu der Problematik, dass mindestens drei Reaktoren die nach dem BASF-Prozess betrieben werden, notwendig sind um eine Produktionsmenge, von 22.000 kg/h Formaldehyd bewältigen zu können.

Aufgrund der hohen Kapazität des BASF-Prozesses verglichen mit seinen konkurrierenden Verfahren, erscheint dieser daher als der wirtschaftlich Sinnvollste. Dieses Verfahren wird bei atmosphärischem Druck und Temperaturen von 680 - 720°C durchgeführt.

Der Reaktionsmechanismus lässt sich bei diesem silberkatalysierten Verfahren durch den Ablauf der folgenden beiden Reaktionen beschreiben [24]:



Andere Produkte können durch folgende Nebenreaktionen entstehen:



Daneben können noch Produkte wie Ameisensäuremethylester, Ameisensäure und Methan entstehen. Der Umsatz der endothermen Dehydrierungsreaktion (Reaktion 1) ist sehr stark von der Temperatur abhängig (50% bei 400°C, 90% bei 500°C und 99% bei 700°C).

In Abb. 4-5 wird der BASF- Prozess schematisch dargestellt. Ein Gemisch aus 60% Methanol und 40% Wasser wird zusammen mit Luft in den Verdampfer eingebracht.

Die notwendige Wärme zum Verdampfen stammt von der ersten Stufe der Absorptionskolonne. Nach dem Verdampfen und Überhitzen strömt das Gasgemisch in den Reaktor, wo es ein 25 - 30 mm dickes Bett aus Silberkristallen durchströmt und dabei reagiert. Das Katalysatormaterial ist direkt über einem Wasserverdampfer (Kühler) positioniert, in dem das Produktgas auf 150°C abgekühlt wird. Anschließend strömt das Gasgemisch in eine vierstufige Absorptionskolonne, wo der Formaldehyd im Gegenstrom mit Wasser ausgewaschen wird. Dieser Lösungsvorgang ist exotherm (-62 kJ/mol) und stellt genügend Wärme bereit um den Verdampfer zu versorgen. Das Endprodukt hat eine Konzentration von 40 - 55% Formaldehyd, einen Methanolanteil von 1,3% und etwa 0,01% Ameisensäure.

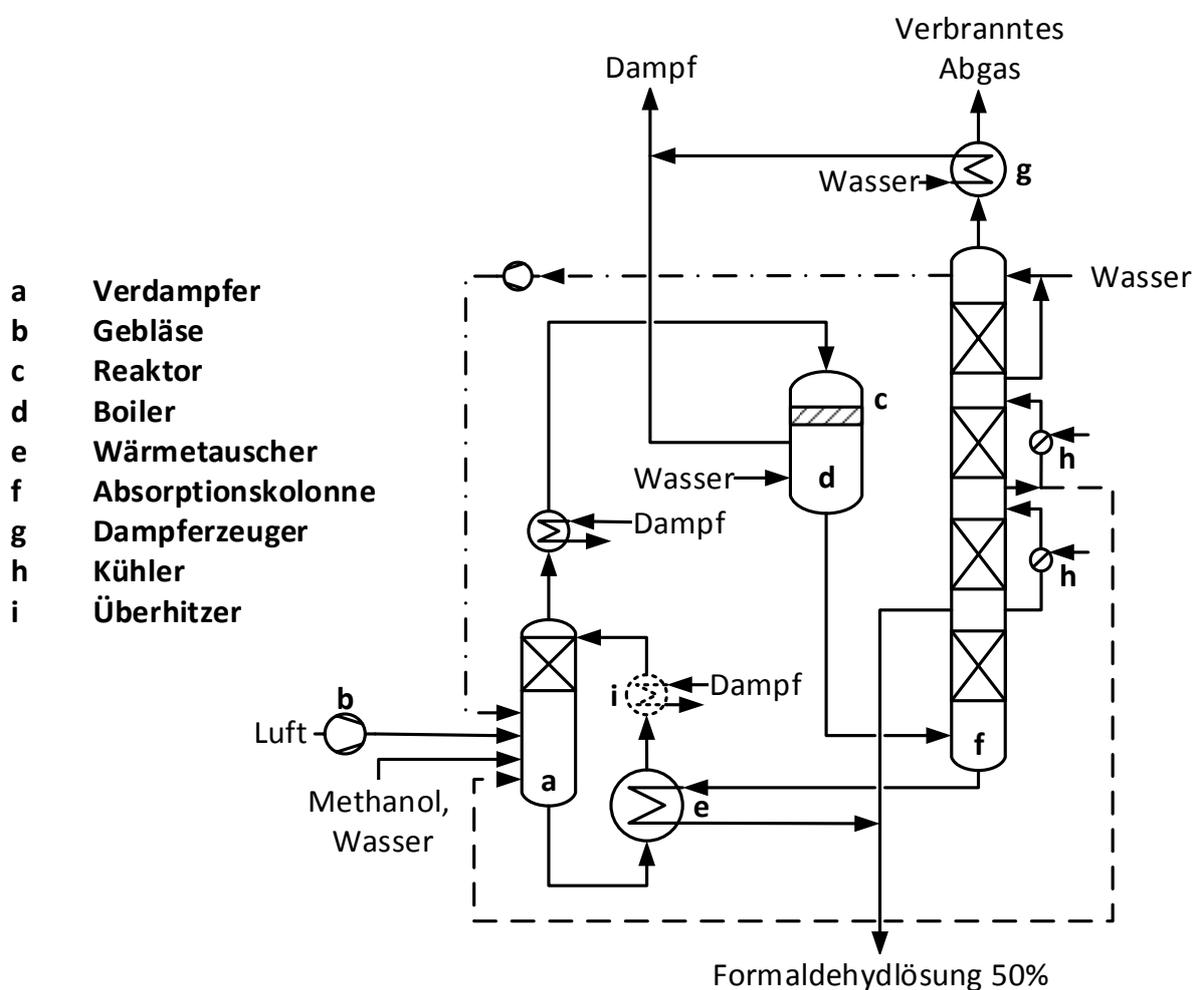


Abb. 4-5: BASF-Prozess zur Synthese von Formaldehyd [24]

Die Ausbeute des BASF- Prozesses beträgt zwischen 89,5 und 90,5 mol%. Das Abgas am Ende der Absorptionskolonne wird in einem Dampferzeuger thermisch verwertet und besteht aus etwa 4,8 Vol% CO₂, 0,3 Vol% CO, 18,0 Vol% H₂ sowie

Wasser Methanol, Stickstoff und einem geringen Anteil an Formaldehyd. Die Lebensdauer des Katalysators kann durch anorganische Verunreinigungen im Feed, sowie durch zu hohe Temperaturen bzw. Durchsätze im Reaktor beeinträchtigt werden. Im Normalbetrieb muss das Katalysatormaterial alle drei bis vier Monate ausgetauscht und elektrolytisch aufbereitet werden. Aufgrund der korrosiven Eigenschaften von Formaldehydlösungen müssen sämtliche Anlagenteile die damit in Kontakt kommen, mit korrosionsbeständigen Legierungen ausgeführt werden. [24]

4.6 Trioxansynthese

Für die Synthese von Trioxan wurde ein destillationsbasiertes Verfahren von Grützner et al. [25] ausgewählt. Der Vorteil dieses neuen Verfahrens liegt darin, dass im Gegensatz zu den aktuell bestehenden Prozessen auf ein Extraktionsmittel (z.B.: Dichlormethan) verzichtet werden kann. Die Trennung des Dreistoffgemisches bestehend aus Wasser, Formaldehyd und Trioxan erfolgt in drei Destillationskolonnen, die bei unterschiedlichen Drücken betrieben werden. Nur so gelingt es, das Dreistoffgemisch welches neben einem binären Azeotropen zwischen Formaldehyd und Wasser und einem binären Azeotrop zwischen Wasser und Trioxan auch ein ternäres Azeotrop besitzt, destillativ aufzutrennen. Zusätzlich erschwert eine Mischungslücke, die durch die Fällung von Formaldehydpolymeren entsteht, den Destillationsprozess. In Abb. 4-6 ist diese destillative Auftrennung des Dreistoffgemisches in drei Dreiecksdiagrammen dargestellt (Links: Kolonne 1 bei 1 bar; Mitte: Kolonne 2 bei 4 bar und Rechts: Kolonne 3 bei 2 bar). Darin lässt sich deutlich die Verschiebung der Destillationsgrenzen in Abhängigkeit des Drucks erkennen.

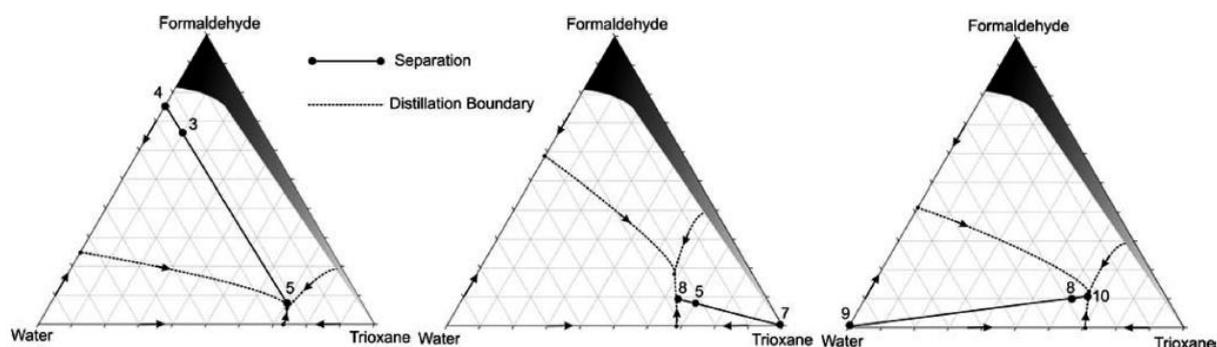


Abb. 4-6: Destillative Auftrennung des Dreistoffsystems Wasser/Formaldehyd/Trioxan [25]

Die Trimerisation von Formaldehyd zu Trioxan erfolgt in einem Rohrreaktor bei etwa 100°C und atmosphärischem Druck. Schwefelsäure als Katalysator kann durch Heteropolysäuren (z.B.: Wolframatophosphorsäure) ersetzt werden. Masamoto et al. berichtet in seiner Publikation von einer Steigerung des Umsatzes um 35% bei gleich bleibender Selektivität von 97% gegenüber Schwefelsäure. [40]

Da der Umsatz im Reaktor in einem Durchlauf nur sehr gering ist, ist es notwendig große Mengen Formaldehyd, die sich in der ersten Kolonne im Sumpfprodukt sammeln rückzuführen. Einer persönlichen Mitteilung von H. Hasse vom 11.09.2015 zufolge, kann für eine orientierende Betrachtung ein Gesamtumsatz von 100% angenommen werden. [41]

Abb. 4-7 zeigt schematisch das Verfahrensfliessbild der Trioxansynthese.

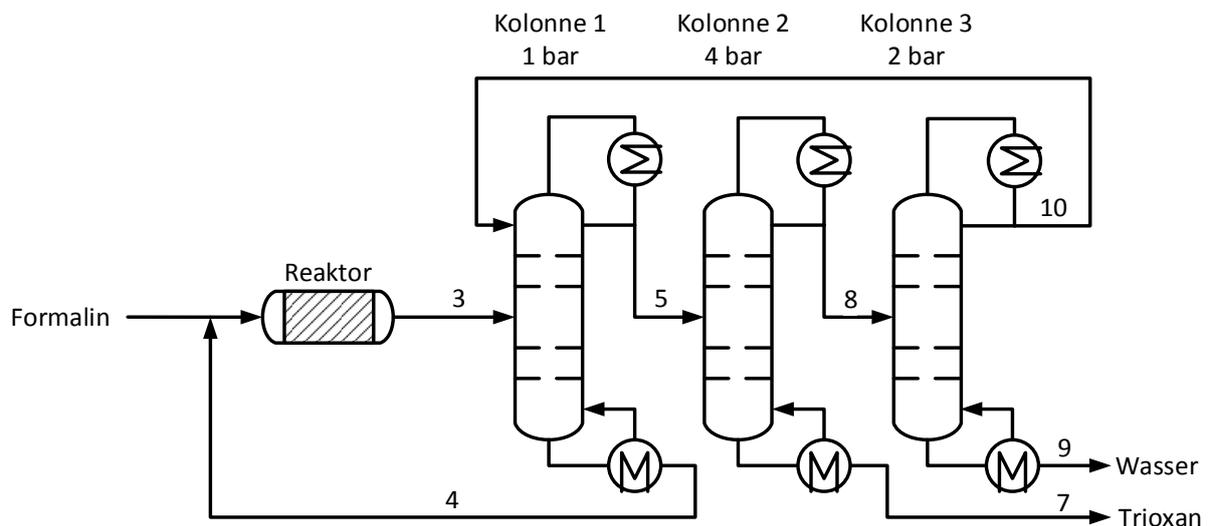


Abb. 4-7: Trioxansynthese [25]

4.7 Methylalsynthese

Durch die Kombination einer Reaktivdestillation mit einer Extraktivdestillation kann das Azeotrop (92,2% Methylal und 7,8% Methanol), das bei 41,9°C siedet, aufgetrennt werden. Somit kann eine Reinheit von bis zu 98,7% Methylal (<1,30% Wasser) erreicht werden. Als Schleppmittel wird in der Rektifikationszone Wasser zugeführt. Bei einem Molverhältnis von Methanol:Formaldehyd von 2:1 kann so ein Formaldehydumsatz von 98% erreicht werden. Das entstehende Abwasser ist zu einem geringen Ausmaß mit Methanol belastet, das im Abwasserstrom aber keine weiteren Probleme hervorruft. [27]

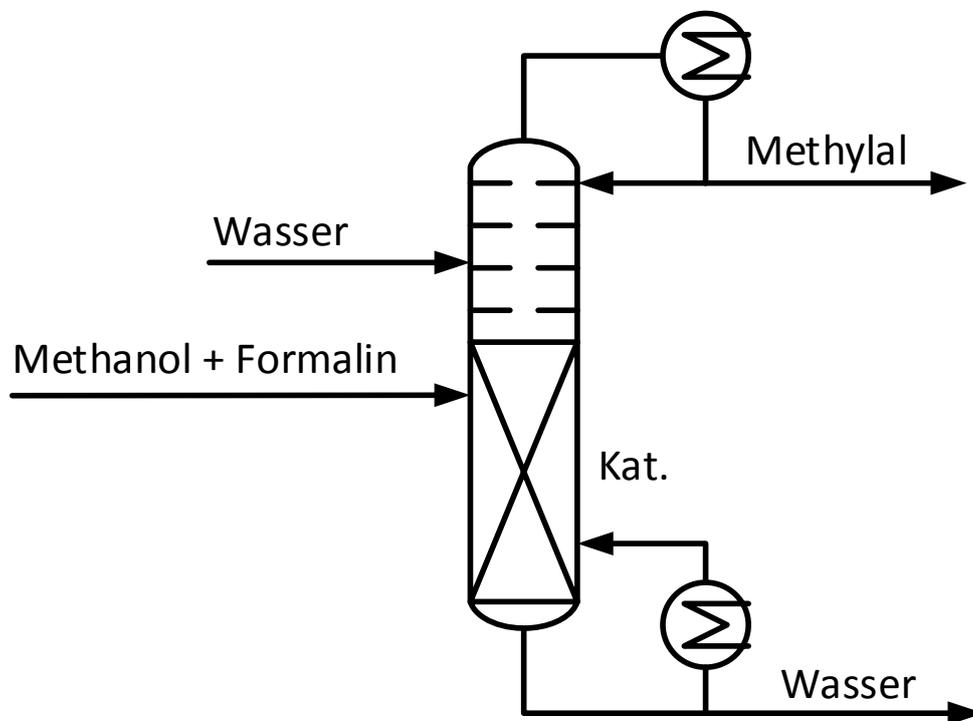


Abb. 4-8: Apparativer Aufbau der Methylalsynthese [27]

Die Temperatur dieser atmosphärischen Destillation entspricht im Sumpf etwa dem Normalsiedepunkt von Wasser (100°C) und erreicht im Kopf der Kolonne circa den Siedepunkt von Methylal (42°C). Als saurer Katalysator werden wie schon bei der Trioxansynthese Heteropolysäuren eingesetzt.

4.8 POMDME-Synthese

Burger et al. (2013) [30] gibt in seiner Publikation (Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth) folgende apparative Gestaltungsmöglichkeit des POMDME-Prozesses an:

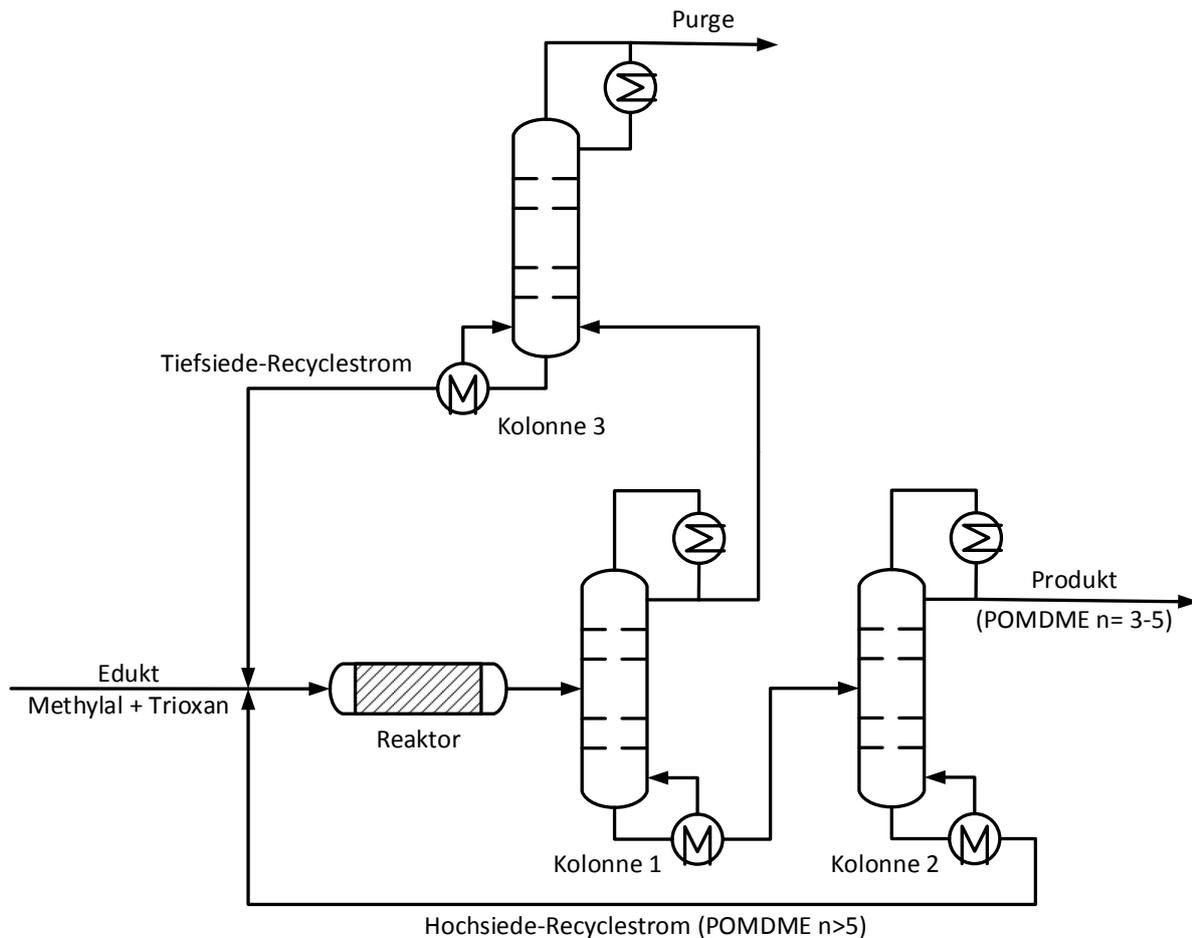


Abb. 4-9: POMDME-Synthese [30]

Der optimierte Prozess besteht aus einem Festbettreaktor mit einem Säurekatalysator („Amberlyst 46“) und drei Destillationskolonnen. Das Kraftstoffprodukt durchläuft zwei Kolonnen. In der ersten Kolonne werden die tiefsiedenden Komponenten, bestehend aus unreaktierten Edukten, Formaldehyd und $\text{POMDME}_{n=2}$ abgetrennt. In der zweiten Kolonnen werden die hochsiedenden Komponenten ($\text{POMDME}_{n>5}$) abgetrennt und rückgeführt. Der Produktstrom besteht aus einem Gemisch von $\text{POMDME}_{n=3-5}$.

Um eine Anreicherung mit dem einzigen Nebenprodukt Methylformiat im Prozess zu

vermeiden, muss ein Purgestrom eingeführt werden. Da sich das Methylformiat aufgrund des tiefen Siedepunkts (31,8°C) im Recyclestrom der Leichtsieder anreichert, ist es sinnvoll dort den Purgestrom anzusetzen. In der Kolonne 3 muss bei der Abtrennung von Methylformiat jedoch auch ein Verlust an Formaldehyd in Kauf genommen werden. Der Purgestrom ergibt sich aus dem Gasstrom des teilweise partiellen Kondensators am Kopf der Kolonne.

Um weitere Nebenreaktionen zu vermeiden, sollen die Edukte möglichst kein Wasser enthalten.

Tab. 4-2 zeigt nun die Massenströme für eine Produktionsmenge von 250.000 jato basierend auf einem simulationsbasierten Prozessdesign von Burger et al. [30]

	Edukt	Produkt	Tiefsiede Recycle	Hochsiede Recycle	Purge
Temperatur [°C]	54,40	133,23	83,04	250,00	45,00
Druck [bar]	1,000	0,315	2,658	0,329	2,628
Massenstrom [kg/h]	31285	31250	52581	14496	35
	Massenanteile [g/g]				
Formaldehyd	0,0000	0,0000	0,0044	0,0000	0,3637
Methylformiat	0,0000	0,0000	0,0494	0,0000	0,5000
Trioxan	0,5160	0,0002	0,0732	0,0000	0,0000
Methylal	0,4840	0,0000	0,4647	0,0000	0,1363
POMDME_{n=2}	0,0000	0,0003	0,3782	0,0000	0,0000
POMDME_{n=3}	0,0000	0,4283	0,0283	0,0000	0,0000
POMDME_{n=4}	0,0000	0,3377	0,0016	0,0000	0,0000
POMDME_{n=5}	0,0000	0,2240	0,0001	0,0254	0,0000
POMDME_{n=6}	0,0000	0,0094	0,0000	0,3259	0,0000
POMDME_{n=7}	0,0000	0,0001	0,0000	0,2300	0,0000
POMDME_{n=8}	0,0000	0,0000	0,0000	0,1509	0,0000
POMDME_{n=9}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0978	0,0000
POMDME_{n=10}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0629	0,0000
POMDME_{n>10}	0,0000	0,0000	0,0000	0,1072	0,0000

Tab. 4-2: Stoffströme der POMDME-Synthese [30]

Da es keine genaue Vorgabe zur Produktspezifikation gab, wurde das Verhältnis der Edukte Trioxan/Methylal mit 0,9 mol/mol der Publikation von Burger et al. [30] entnommen. Damit ergibt sich laut Burger et al. eine Produktzusammensetzung von 42,8% POMDME_{n=3}, 33,8% POMDME_{n=4}, 22,4% POMDME_{n=5} und 0,9% POMDME_{n=6}. Gleichmaßen wurde eine Katalysatormenge von ca. 870 kg „Amberlyst 46“ für eine 250.000 jato Anlage ermittelt.

Tab. 4-3 zeigt nun die wichtigsten Prozessbedingungen der Destillationskolonnen.

	Kolonne 1	Kolonne 2	Kolonne 3
Druck im Kopf [bar]	1	0,315	2628
Temperatur im Kopf [°C]	50,37	133,23	45,00
Temperatur im Sumpf [°C]	184,12	250,00	83,04
Rückflussrate	0,048	0,215	9,7
Verdampfer Leistung [kW]	8616	3318	1068
Kondensator Leistung [kW]	-6488	-3717	-43
Stufenanzahl	10	9	20
Feedposition (vom Sumpf)	9	6	0

Tab. 4-3: Betriebsbedingungen der Kolonnen [30]

5 Bewertung

Ausgehend von dem in Abb. 3-2 dargestellten Syntheseweg zur Herstellung von POMDME's und der im Kapitel 4 getroffenen Prozessauswahl wurde mit Hilfe der Simulationssoftware „Aspen Hysys“ und „Excel“ eine Massenbilanz des gesamten Prozesses erstellt. Diese Massenbilanz bildet die Grundlage der folgenden Bewertung. Im Anhang (Kapitel: 7.2) sind alle Massenbilanzen, Stoffströme und Berechnungsdaten angehängt.

Als Basis für die Bewertung des Biotreibstoffs wurde ein Gemisch bestehend aus 42,8% POMDME_{n=3}, 33,8% POMDME_{n=4} und 22,4% POMDME_{n=5} herangezogen. Die restlichen 1,0% setzen sich aus nicht umgesetzten Reaktanden und Nebenprodukten, vor allem aus kürzeren und längeren POMDME's zusammen.

Die Beurteilung des Biotreibstoffs erfolgte nach folgenden fünf Gesichtspunkten:

- Energetische Kraftstoffeffizienz
- Prozessaufwand (Betriebskosten)
- Treibhausgaseinsparung
- Anlagenkosten
- Rohstoffverfügbarkeit

All diese Kriterien sollen in späterer Folge einen Vergleich mit anderen alternativen Biotreibstoffen ermöglichen.

5.1 Energetische Kraftstoffeffizienz

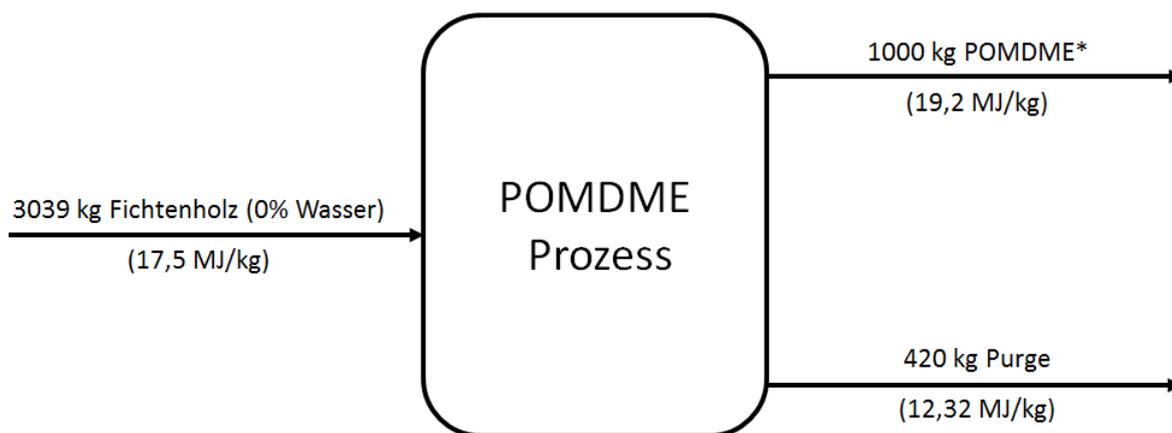
Zur Veranschaulichung des Energieinhalts während der Treibstoffproduktion, wird in Tab. 5-1 der Heizwert von trockenem Fichtenholz bis hin zum POMDME-Treibstoff dargestellt.

Substanz	Heizwert
Trockenes Fichtenholz (0% Wasser) [6]	17,5 MJ/kg
Synthesegas (vor der Konditionierung)	8,0 MJ/kg
Synthesegas (nach der Konditionierung)	20,8 MJ/kg
Methanol	19,9 MJ/kg
Formaldehyd	17,1 MJ/kg
Trioxan _g	16,0 MJ/kg
Methylal _g	23,6 MJ/kg
POMDME*	19,2 MJ/kg

*Mischung aus 42,8% POMDME_{n=3}, 33,8% POMDME_{n=4} und 22,4% POMDME_{n=5}

Tab. 5-1: Heizwertsteigerung während des Prozesses

Abb. 5-1 zeigt ein Blackboxmodell des Gesamtprozesses, in dem alle Stoffströme mit Heizwert abgebildet sind, die aus energetischer Sicht eine Rolle spielen.



* Mischung aus 42,8 Gew% POMDME_{n=3}, 33,8 Gew% POMDME_{n=4} und 22,4 Gew% POMDME_{n=5}

Abb. 5-1: Blackboxmodell des POMDME-Prozess mit allen energetisch relevanten Stoffströmen

Folgendes Verhältnis beschreibt den Energieinhalt des POMDME-Treibstoffs, der aus dem Energieinhalt des Fichtenholzes stammt und dient als Richtwert für die energetische Treibstoffeffizienz.

$$\frac{17,5 \text{ MJ/kg}_{\text{HOLZ}} * 3,039 \text{ kg}_{\text{HOLZ}}}{19,4 \text{ MJ/kg}_{\text{POMDME}} * 1 \text{ kg}_{\text{POMDME}}} = 2,77 \frac{\text{MJ}_{\text{HOLZ}}}{\text{MJ}_{\text{POMDME}}}$$

Der Prozessstrom „Purge“ geht nicht in die Berechnung der energetischen Kraftstoffeffizienz mit ein, da dessen Energieinhalt ausschließlich prozessintern zur Strom- und Dampferzeugung genutzt wird. Neben den im Blackboxmodell angeführten Prozessströmen, sind noch Sauerstoff zur Vergasung, Wasser (Kondensat und Prozesswasser), Kohlendioxid aus der Vergasung und Luft für die Formaldehydsynthese anzuführen, welche allerdings nicht zur Steigerung des Heizwertes beitragen. Darüber hinaus fallen an verschiedensten Stellen im Prozess geringe Mengen an organischen Abfallströmen, als Verunreinigung im Abwasser oder als Abgas an. Aufgrund der geringen Mengen werden diese jedoch bei der energetischen Kraftstoffeffizienz vernachlässigt.

5.2 Prozessaufwand

Die Berechnung des Prozessaufwands basiert auf einer 250.000 jato Anlage. Die Betriebszeit wurde mit 8000 Stunden pro Jahr festgelegt.

Sämtliche Betriebskosten werden in diesem Kapitel je Tonne POMDME-Treibstoff berechnet.

5.2.1 Rohstoffkosten

Durch die Bilanzierung des Gesamtprozesses wurde für die Erzeugung von einer Tonne POMDME-Treibstoff ein Rohstoffbedarf von $3,04 t_{\text{atro}}$ Fichtenholz ermittelt.

Laut den „Land- und Forstwirtschaftlichen Erzeugerpreisen 2015“ von Statistik Austria belaufen sich die Kosten für Faserholz (Fichte/Tanne ab LKW-fahrbarer Waldstraße) gemittelt von Jänner bis August 2015 auf $34,2 \text{ €/FMO}$. [42]

Zur Ermittlung der Transportkosten wurde von einer mittleren Transportdistanz von $93,75 \text{ km}$ ausgegangen (Aufschlüsselung, siehe: Kapitel 5.3.4). Für 75% der Rohstoffmenge werden LKW's eingesetzt, 25% werden per Bahn ins Werk geliefert. Laut einer persönlichen Mitteilung von E. Kastner (Leitung des Holzeinkaufs der Nettingsdorfer Papierfabrik AG & Co KG, Konzern: Smurfit Kappa) belaufen sich die durchschnittlichen Transportkosten per LKW auf $0,24 \text{ €}/(t_{\text{atro}} \cdot \text{km})$ [43]. Die Kosten per Bahn belaufen sich auf $0,04 \text{ €}/(t \cdot \text{km})$ [4]. Basis für die Umrechnung ist ein Feuchtigkeitsanteil von 15% beim Transport und eine Dichte von 475 kg/FMO .

Die Kosten, die durch die Bereitstellung der Rohstoffe entstehen, lassen sich wie folgt gliedern:

Kosten für Faserholz: **$251,6 \text{ €}/t_{\text{POMDME}}$**

Kosten für den LKW-Transport: **$51,3 \text{ €}/t_{\text{POMDME}}$**

Kosten für den Bahntransport: **$3,3 \text{ €}/t_{\text{POMDME}}$**

5.2.2 Sauerstoffbedarf

Aus der von der Firma Linde veröffentlichten Synthesegaszusammensetzung (siehe: Tab. 4-1) und der Zusammensetzung der Biomasse (siehe: Tab. 3-1) wurde die Menge des zur Vergasung eingesetzten Sauerstoffs berechnet. Gleichzeitig konnte aus dem Stickstoffanteil im Synthesegas die Reinheit des beim Carbo-V Prozesses eingesetzten Sauerstoffs berechnet werden.

Sauerstoffbedarf (100%): **2031 kg/t_{POMDME}**

Reinheit: **96%**

Der Energiebedarf für die Erzeugung einer Tonne Sauerstoff durch Luftverflüssigung über das Linde-Verfahren liegt bei 305 kWh für eine Reinheit von 95% und bei 350 kWh für eine Reinheit von 99,5% [44]. Daraus lässt sich über eine lineare Interpolation der Energiebedarf für eine Reinheit von 96% ableiten (315 kWh).

Die E-Control Austria [45] gibt als Mittelwert des 2. Halbjahres 2014 für den Verbrauch von mehr als 10 GWh/a bei mehr als 4.500 h/a Volllaststunden einen Durchschnittspreis von 0,0476 €/kWh an.

Aus einer Studie über sauerstoff-angereicherte Verbrennungssysteme [46] geht hervor, dass die Energiekosten typischerweise einen Anteil von 40% an den Produktionskosten für Sauerstoff haben.

So ergeben sich Gesamtkosten für die Bereitstellung von Sauerstoff zur Vergasung in der Höhe von **79,2 €/t_{POMDME}**.

5.2.3 Energiekosten

Durch die thermische Verwertung des Abgasstromes der Methanolsynthese (13.130 kg/h) mit einem Heizwert von 12,3 MJ/kg kann durch eine Gasturbine und einen Generator elektrische Energie erzeugt werden und ins Netz eingespeist werden. Mit einem elektrischen Wirkungsgrad einer Industriegasturbine von 37,7% [47] lässt sich damit eine Energiemenge von 16,9 MW gewinnen.

Die zusätzlich benötigte Energie für Pumpen, Verdichter und Wärmetauscher kann in dieser Arbeit nicht abgeschätzt werden.

5.2.4 Personalkosten

Der Personalbedarf beläuft sich laut einer persönlichen Mitteilung von T. Uitz vom 14.04.2015 auf je zwei Beschäftigte (ein Außenmann und ein Innenmann) je Prozess und Schicht [48]. Bei acht Prozessen im Fünfschichtbetrieb bedeutet das inklusive einer Führungskraft, 81 Mitarbeiter in der Produktion.

Für einen Mitarbeiter der chemischen Industrie (Kollektivvertrag für Angestellte der chemischen Industrie [49], Stand: 1. Mai 2014) der Verwendungsgruppe IV gilt ein Bruttomonatsgehalt von 2.909,24 Euro in den ersten beiden Jahren. Daher wird aufgrund Lohnerhöhungen und Schichtzulagen ein Bruttomonatsgehalt von durchschnittlich 5.000 Euro veranschlagt.

Die Personalkosten inklusive Lohnnebenkosten berechnen sich für einen Angestellten der chemischen Industrie wie folgt:

Lohnnebenkosten - Bestandteile		
Pensionsversicherung	12,55	%
Unfallversicherung	1,30	%
Krankenversicherung	3,83	%
Arbeitslosenversicherung	3,00	%
Wohnbauförderung	0,50	%
Dienstgeberbeitrag	4,50	%
Mitarbeitervorsorgekasse	1,53	%
Zuschlag Dienstgeberbeitrag NÖ	0,40	%
Insolvenzentsicherungszuschlag	0,45	%
Kommunalsteuer	3,00	%
2/12 Sonderzahlung	16,67	%
2/12 Sonderzahlung Lohnnebenkosten	5,09	%
Summe	52,82	%
Dienstgeber - Lohnnebenkosten	2.641,00	€
Personalkosten p. Jahr (12 Monate)	91.692,00	€

Tab. 5-2: Personalkostenrechnung

Folglich ergeben sich für 81 Angestellte, Personalkosten in der Höhe von 7.427.052 Euro im Jahr.

Unter Berücksichtigung der Jahresproduktion erhält man nun: **29,7 €/t_{POMDME}**.

5.2.5 Wartungskosten

Einer persönlichen Mitteilung von N. Schwaiger [50] vom 10.04.2015 zufolge werden für Wartungsarbeiten einer Raffinerieanlage jährlich 2 - 3% der Investitionskosten aufgewendet. Dabei ist eine totale Abschaltung bei einer großen Revision alle 6 Jahre mit inbegriffen.

Bei einer Investitionssumme (siehe: Kapitel 5.4) von 532,2 Millionen Euro ergeben sich bei einem Faktor von 2,5% somit jährlich 13,3 Millionen Euro an Wartungskosten.

Dies entspricht unter Beachtung der Jahresproduktion **53,2 €/t_{POMDME}**.

Neben den allgemeinen Wartungskosten treten zusätzlich Kosten für Chemikalien und Katalysatoren auf. Dazu zählen vor allem das Lösungsmittel der Sauergaswäsche und Katalysatoren für die chemischen Synthesen und den CO-Shift sowie Zinkoxid für das Schwefelopferbett.

Zur Berechnung der jährlichen Kosten für den Lösungsmittelbedarf der Selexolwäsche wird in einer technischen Dokumentation für IGCC-Systeme [51] folgender Zusammenhang zwischen Lösungsmittelbedarf und Synthesegasstrom angegeben.

$$m_{\text{solv},S,i} = c_f * (-350 + 1,58 * M_{\text{syn},S,i}) = 1 * (-350 + 1,58 * 15.000) = 23.350 \frac{\text{lb}}{\text{a}}$$

$$4.000 < M_{\text{syn},S,i} < 74.500 \quad \begin{array}{l} M_{\text{syn},S,i} \text{ Eingehender Stoffmengenstrom [lbmole/h]} \\ c_f \text{ Kapazitätsfaktor (Anteil)} \end{array}$$

Mit dem Preis für das Lösungsmittel der Selexolwäsche von 1,96 \$/lb (Stand: 2000) lassen sich wie folgt die jährlichen Kosten für das Lösungsmittel berechnen: [51]

$$P = 23.350 \frac{\text{lb}}{\text{a}} * 1,96 \frac{\$}{\text{lb}} * 0,89 \frac{\text{€}}{\$} * \frac{579,8 \text{ CEI}_{2014}}{394,1 \text{ CEI}_{2000}} * \frac{\text{a}}{250.000 \text{ t}_{\text{POMDME}}} = \mathbf{0,24 \text{ €/t}_{\text{POMDME}}}$$

Auf Basis einer Aufschlüsselung der variablen Kosten des LPMEOH-Prozesses von „Airliquid“ [39] wurden die Kosten für das Schwefelopferbett (**2,3 €/t_{POMDME}**) und den Katalysator der Methanolsynthese (**6,8 €/t_{POMDME}**) abgeleitet und auf die benötigte Menge hochskaliert.

Die Kosten für alle anderen Katalysatoren wurden in dieser Arbeit nicht berechnet, da in der Literatur keine Quellen zur eingesetzten Menge und dem Wechselintervall aufgefunden wurden.

5.2.6 Endergebnis

Folgende Tabelle zeigt eine Auflistung aller relevanten Betriebskosten, wie sie bei einer 250.000 jato POMDME-Anlage zu erwarten sind.

Kostenbeitragsstelle			Absolut		Anteil	
Rohstoffkosten						
Faserholz	3039	kg/t _{POMDME}	306,2	€/t _{POMDME}	64,1	%
Sauerstoff	2031	kg/t _{POMDME}	79,2	€/t _{POMDME}	16,6	%
Personalkosten						
Mitarbeiter	81	MA	29,7	€/t _{POMDME}	6,2	%
Wartungskosten						
Selexol-Lösungsmittel	23.350	lb/a	0,2	€/t _{POMDME}	0,1	%
Schwefelopferbett	0,575	Mio. €/a	2,3	€/t _{POMDME}	0,5	%
Kat. Methanolsynthese	1,688	Mio. €/a	6,8	€/t _{POMDME}	1,4	%
sonst. Wartungskosten	13,3	Mio. €/a	53,2	€/t _{POMDME}	11,1	%
Summe			477,6	€/t_{POMDME}		

Tab. 5-3: Prozessaufwand

In dieser Rechnung wurden allerdings die Kosten, die durch die Abwasserreinigung und die Entsorgung von Feststoffen entstehen, nicht berücksichtigt. Des Weiteren wurden die Kosten für die Katalysatoren des CO-Shifts, der Formaldehydsynthese, der Methylalsynthese, der Trioxansynthese und der POMDME-Synthese nicht berücksichtigt.

5.3 Treibhausgaseinsparung

Die Treibhausgasberechnung ist die Basis für den Vergleich des Einsparungspotentials an Treibhausgasen, gegenüber fossilem Treibstoff. Betrachtet werden in diesem Kapitel neben Kohlendioxid (CO₂), auch Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O).

Die Berechnung des Treibhausgasbeitrags erfolgte nach den in der Richtlinie zur Förderung erneuerbarer Energieträger (2009/28/EG) [52] gegebenen Regeln. Das Ergebnis der Treibhausgasrechnung wird als CO₂-Äquivalent pro Megajoule HVO-Treibstoff dargestellt (gCO_{2eq}/MJ_{HVO}).

5.3.1 Berechnungsmethode nach (2009/28/EG) [52]

Im Folgenden wird die Methodik zur Berechnung des Treibhausgasbeitrags erläutert.

Die Treibhausgasemissionen bei der Erzeugung und Verwendung eines Biokraftstoffes berechnen sich wie folgt:

$$E = e_c + e_l + e_p + e_{td} + e_u + e_{sca} + e_{ccs} + e_{ccr} + e_{ee}$$

wobei:

- E = Gesamtemission bei der Verwendung des Kraftstoffs;
- e_c = Emissionen bei der Gewinnung oder beim Anbau der Rohstoffe;
- e_l = auf das Jahr umgerechnete Emissionen aufgrund von Kohlenstoffbestandsänderungen infolge von Landnutzungsänderungen;
- e_p = Emissionen bei der Verarbeitung;
- e_{td} = Emissionen bei Transport und Vertrieb;
- e_u = Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs;
- e_{sca} = Emissionseinsparung durch Akkumulierung von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung;
- e_{ccs} = Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologische Speicherung von Kohlendioxid;
- e_{ccr} = Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid;
- e_{ee} = Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung;

- a) Die mit der Herstellung der Anlagen und Ausrüstung verbundenen Emissionen, auch als „Graue Energie bezeichnet“, werden nicht berücksichtigt.
- b) Zur Berechnung der CO₂- Äquivalenz werden die berücksichtigten Gase wie folgt gewichtet:

CO₂: 1

N₂O: 296

CH₄: 23

- c) Die Einsparung an Treibhausgasen ergibt sich wie folgt:

$$\text{EINSPARUNG} = (E_F - E_B) / E_F$$

E_B = Gesamtemissionen bei der Verwendung des Biokraftstoffs oder flüssigen Biobrennstoffs;

E_F = Gesamtemissionen des Komparators (Diesel in der Definition des EU-Projekts „Biograce“ für Fossilbrennstoffe.

= 83,8gCO_{2,eq}/MJ

5.3.2 Getroffene Annahmen

1. Vernachlässigung der auf das Jahr umgerechneten Emissionen aufgrund von Kohlenstoffbestandsänderungen infolge von Landnutzungsänderungen;
2. Keine Emissionseinsparung durch Akkumulierung von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung;
3. Keine Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologische Speicherung von Kohlendioxid;
4. Keine Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid;
5. Keine Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung;

Dadurch ergibt sich für die Treibhausgasemissionen folgende vereinfachte Formel:

$$E = e_c + e_p + e_{td} + e_u$$

5.3.3 Kultivierung und Ernte

Bei BTL-Treibstoffen tritt ein wesentlicher Anteil der Treibhausgasemissionen bereits während der Kultivierung auf. Riezinger A. [53] unterteilt in seiner Arbeit die Treibhausgasemissionen während der Holzproduktionskette nach ihrem Ursprung wie folgt:

- Bestandsbegrünung (Schlagräumung, Vorwald, Düngung ...)
- Forstschutz (Verbisschutz, Verbesserung des Äsungsangebotes)
- Waldpflege (Läuterung, Ästung)
- Holzernte (Fällen, Entasten, Einschneiden, Vermessen, Rücken ...)
- Wegebau
- Sonstige Betriebsarten (Grenzsicherung, Jagd, Fischerei, Sonstiges ...)

Folgende Werte beziehen sich auf eine vollmechanisierte Holzernte durch einen „Harvester“ und eine Rückung mit einem „Forwarder“ frei Waldstraße (Bereitstellung des Holzes abholbereit am Forstweg). Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden alle Werte auf Schüttraummeter Fichtenholz umgerechnet (500 kg/Fm und 2,5 Srm/Fm). Dies ergibt eine Schüttdichte von 200 kg Holz je Schüttraummeter (Srm), die einem Feuchtigkeitsgehalt von 20% entspricht.

Einflussfaktoren		CO ₂ -Äquivalent	
Schüttdichte	0,2 t _{HOLZ} /Srm		
Feuchtigkeitsgehalt	20 %		
Bestandsbegrünung	0,1 kgCO _{2,eq} /Srm	0,5	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Forstschutz	0,2 kgCO _{2,eq} /Srm	1,0	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Waldpflege	0,1 kgCO _{2,eq} /Srm	0,5	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Holzernte	3,4 kgCO _{2,eq} /Srm	17,0	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Wegebau	0,2 kgCO _{2,eq} /Srm	1,0	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Verwaltung	1,6 kgCO _{2,eq} /Srm	8	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Sonstige Betriebsarbeiten	0,1 kgCO _{2,eq} /Srm	0,5	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Summe		28,5	kgCO _{2,eq} /t _{HOLZ}
Summe		5,4	gCO_{2,eq}/MJ_{POMDME}

Tab. 5-4: Treibhausgaseinflüsse aus der Kultivierung [53]

5.3.4 Transport

Die grundlegende Annahme beim Transport des Rundholzes von der Waldstraße zum Standort der Biotreibstoffanlage, ist eine Verteilung des Transportweges wie folgt:

- 25% aus 25 km Entfernung.
- 25% aus 50 km Entfernung.
- 25% aus 100 km Entfernung.
- 25% aus 200 km Entfernung.

Somit ergibt sich eine mittlere einfache Distanz von 93,75 km. Zusammen mit den Leerfahrten erhält man daher eine Distanz von 187,5 km. Gleichzeitig wurde davon ausgegangen, dass 75% der Biomasse mit dem LKW und 25% mit der Bahn angeliefert werden.

Beim Treibstofftransport wurde von einer Distanz von 150 km zur Füllstation inklusive Leerfahrten ausgegangen.

Transportmittel	CO ₂ -Äquivalent		
Rundholz (Faserholz) Transport			
Distanz – LKW (Kapazität 75%)	187,5	km	2,11 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}
Distanz – Bahn (Kapazität 25%)	187,5	km	0,23 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}
POMDME Transport			
Distanz - LKW	150	km	0,69 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}
Summe			3,03 gCO_{2,eq}/MJ_{POMDME}

Tab. 5-5: Treibhausgaseinflüsse des Transports

In Tab. 5-6 sind die laut EU-Richtlinie 2009/28/EG [52] zu verwendenden Standardwerte für den Energiebedarf verschiedener Transportmittel je Kilometer und Tonne Nutzlast dargestellt.

Transportmittel	Transporteffizienz
LKW für den Holztransport (Diesel)	2,01 MJ/(t·km)
Bahn (Elektrisch, Mittelspannung)	0,21 MJ/(t·km)
LKW für den POMDME Transport (Diesel)	1,01 MJ/(t·km)

Tab. 5-6: Standardwerte der Transporteffizienz

Für den Bahntransport und für alle anderen Arten elektrisch zugeführter Energie wird in der EU-Richtlinie auf Standardwerte verwiesen, welche eine Umrechnung auf den Treibhausgasgehalt dieser Energie ermöglichen. Diese Richtwerte sind abhängig vom Ursprungsland und Spannungsniveau des elektrischen Stroms. Im Fall des Bahntransports wurde ein Standardwert im Mittelspannungsbereich von 127,65 gCO_{2eq}/MJ (Durchschnitt in Europa) verwendet.

Derartige Standardwerte für alle Arten an eingesetzten Treibstoffen sind ebenso auf der Webseite vom EU-Projekt „Biograce“ [54] als Download erhältlich.

Treibhausgas Bilanzen im Transportsektor sind grundsätzlich sehr kritisch zu betrachten, da für alle Wegstrecken, die in entgegengesetzte Richtung mit verringerter Fracht oder gänzlich ohne erfolgen, die Strecke mit einem Faktor zwischen 1 und 2 multipliziert werden muss. Zusätzlich wird ein gewisser Energiebedarf für die Verladung benötigt, der im angeführten Fall jedoch vernachlässigt wurde.

5.3.5 Prozess

Beim gesamten Herstellungsprozess der POMDME's wird davon ausgegangen, dass die benötigte Wärme in Form von Dampf, prozessintern durch die Vergasung, die Verbrennung von Abgasströme („Purgestreams“) und die Abwärme von exothermen Reaktionen bereitgestellt wird. Daher werden für Heizzwecke keine zusätzlichen Treibhausgase ausgestoßen. Durch die prozessinterne Stromerzeugung über eine Gasturbine kann zusätzlich elektrische Energie erzeugt und in das Netz eingespeist werden.

Da der gesamte elektrische Energiebedarf der Anlage in dieser Arbeit nicht bestimmt wird, geht ein mögliches Defizit oder ein Überschuss der elektrischen Energiebilanz nicht in die Treibhausgasberechnung mit ein.

Bei der Produktion des zur Vergasung notwendigen Sauerstoffs durch eine Luftverflüssigungsanlage entsteht jedoch eine zusätzliche Treibhausgasbelastung. Ausgehend von 2112 kg Sauerstoff (96%) pro Tonne POMDME-Treibstoff lässt sich nun wie folgt das CO₂ - Äquivalent berechnen:

Tijmensen et. al [44] führt in seiner Publikation folgende Richtwerte für den Energiebedarf der Sauerstoffproduktion durch ein Luftverflüssigungsanlage an:

- 305 kWh/t Sauerstoff (95%)
- 351 kWh/t Sauerstoff (99,5%)

Durch eine lineare Interpolation ergibt sich für den eingesetzten 96%igen Sauerstoff ein Energiebedarf von **315,2 kWh/t**.

Basierend auf dem Energieinhalt des POMDME-Treibstoffs und dem EU-Richtwert für elektrische Energie im Mittelspannungsbereich lässt sich somit das CO₂ – Äquivalent berechnen:

Heizwert des POMDME-Treibstoffs: **19,2 MJ/kg**

EU-Richtwert für elektrische Energie im Mittelspannungsbereich: **127,65 gCO_{2,eq}/MJ**

CO₂ - Äquivalent: **15,9 gCO_{2,eq}/MJ_{POMDME}**

5.3.6 Endergebnis

Tab. 5-7 zeigt die Beiträge der Produktionskette zum Treibhausgasausstoß während der POMDME-Produktion:

Phase	CO ₂ -Äquivalent	Anteil
Kultivierung und Ernte	5,4 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}	22,2 %
Transport		
Holz	2,3 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}	9,6 %
POMDME-Treibstoff	0,7 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}	2,8 %
Prozess	15,9 gCO _{2,eq} /MJ _{POMDME}	65,4 %
Summe	24,4 gCO_{2,eq}/MJ_{POMDME}	
Treibhausgaseinsparung	70,9 %	

Tab. 5-7: Treibhausgaseinsparung

Abschließend kann man anhand der Tabelle erkennen, dass die Bereitstellung des Sauerstoffs für die Vergasung mit 65,4% den größten Beitrag zum CO₂-Ausstoß liefert. Erst an zweiter Stelle steht die Kultivierung und Ernte der Biomasse. Der Transport führt unter den veranschlagten Randbedingungen zum geringsten Beitrag. CO₂-Emissionen die durch die Produktion von Katalysatormaterialien entstehen, wurden in der Berechnung nicht berücksichtigt.

5.4 Schätzung der Anlagenkosten

Die Ermittlung der Anlagenkosten stellt mit Sicherheit die größte Schwierigkeit bei der Bewertung der POMDME-Synthese dar. Viele Teilprozesse und Verfahrensabschnitte existieren bis dato weder in der benötigten Größenordnung, noch kann sich ein ScaleUp sehr unterschiedlich auf die Kosten auswirken.

Aus diesen Gründen sind die Bewertungsergebnisse der Anlagenkosten mit äußerster Vorsicht zu betrachten und dienen ausschließlich einem groben Vergleich. Eine zentrale Rolle bei der Berechnung spielt auch die Infrastruktur, die am Raffineriestandort als gegeben betrachtet wird. Um die Abschätzung der Kosten zu vereinfachen, wird für den Standort der Anlage die grundlegende Infrastruktur an einem Raffineriestandort als nicht gegeben betrachtet. Das bedeutet, die Anlage wird sozusagen auf dem „grünen Feld“ errichtet. Daher werden beispielsweise die Kosten für eine zentrale Abwasserreinigungsanlage vernachlässigt. Die Kosten für eine Luftverflüssigungsanlage zur Bereitstellung des für die Vergasung notwendigen Sauerstoffs, werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass der Sauerstoff zugekauft wird und sich daher nur im Prozessaufwand niederschlägt.

Da die aus der Literatur entnommenen Werte für den Kapitalaufwand einzelner Anlagenteile oftmals aus vergangenen Jahren stammen, muss zur Aktualisierung (Inflation bzw. Deflation) ein Abgleich durchgeführt werden. Möglich wird das durch den „Chemical Engineering Plant Cost Index“. Der CE-Index wurde für den Zeitraum 1957 - 1959 mit dem Wert 100 festgelegt. Alle Berechnungen in dieser Arbeit beziehen sich auf den CE-Index von 579,8 (Stand: Okt. 2014). Sämtliche Währungsumrechnungen beziehen sich auf einen Dollarkurs von 0,89 Euro (Stand: Okt. 2015).

Laut der Publikation, Anlagenbau von H. Ullrich [55], unterliegen Preise von technischen Ausrüstungsteilen bzw. Prozessen unterschiedlicher Kapazität einer Preisdegression. Diese Degression lässt sich gut durch ein Potenzgesetz annähern:

$$P = a * X^m$$

P	Preis
A	Bauart- bzw. Verfahrensfaktor
X	Kapazität
m	Degressionsexponent

Unter Kenntnis der Kapazität und des Preises einer vergleichbaren Anlage, sowie des Degressionsexponenten für den jeweiligen Prozesstyp, können so die Kosten für die gewünschte Kapazität genähert werden.

$$P_1 = P_2 * \left(\frac{X_1}{X_2}\right)^m$$

5.4.1 Vergasungssystem

In einer Studie aus dem Jahr 1994 vergleicht A. Bridgewater [56] die Investitionskosten von Biomassevergasungssystemen und stellt einen Zusammenhang mit der der Biomassezufuhr her. Abb. 5-2 stellt diesen Zusammenhang grafisch dar. Diese Daten berücksichtigen die Investitionskosten vom Rohstoffeingang bis hin zum gereinigten Synthesegas für die Energiegewinnung. Da die Anforderungen an das Synthesegas für die Methanolsynthese deutlich höher sind als für die Stromgewinnung, wird zusätzlich im folgenden Kapitel ein Nasswäscheverfahren (Selexolverfahren) einkalkuliert. Bridgewater unterscheidet in seiner Korrelation zusätzlich zwischen atmosphärischen Vergasungssystemen und unter Druck stehenden Vergasungssystemen.

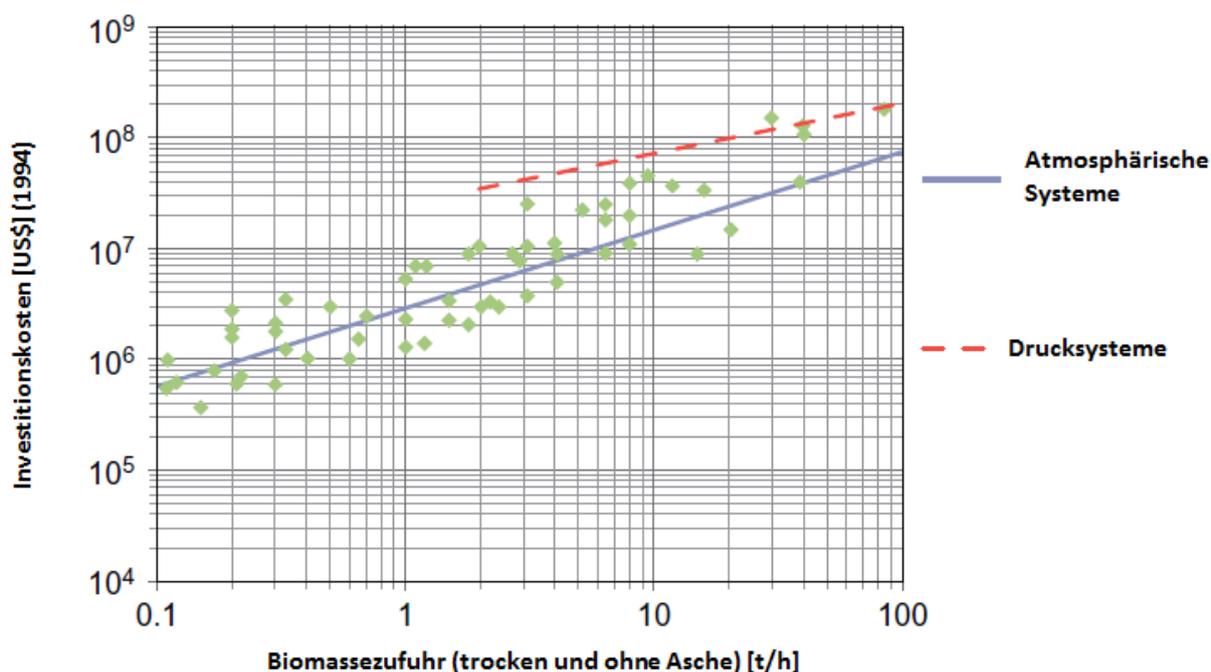


Abb. 5-2: Investitionskosten für Vergasungssysteme [56]

Folgende Formeln konkretisieren den Zusammenhang der Kapitalkosten mit der zugeführten Menge an Biomasse [56].

$$CC_P = 13,0 * F^{0,64} \quad \text{CC} \quad \text{Kapitalkosten [Mio.US\$] (1994)}$$

$$CC_{ATM} = 2,90 * F^{0,7} \quad \text{F} \quad \text{Biomassezufuhr [daf t/h]}$$

Für einen Eingangsmassenstrom von 95 t_{atro}/h Biomasse ergeben sich nun die Kapitalkosten für ein Druckvergasungssystem wie folgt:

$$CC_P = 13,0 * (95 \text{ t/h})^{0,64} = 239,7 \text{ Mio. \$ (1994)}$$

Ein Abgleich führt nun zu den Kosten in Euro (2014):

$$P = 239,7 \text{ Mio. \$} * 0,89 \frac{\text{€}}{\text{\$}} * \frac{579,8 \text{ CEI}_{2014}}{368,1 \text{ CEI}_{1994}} = \mathbf{336,0 \text{ Mio. €}}$$

Die Kosten für eine Luftverflüssigungsanlage wurden in der Berechnung der Anlagenkosten nicht berücksichtigt. Der Sauerstoff zur Vergasung wird nicht eigens erzeugt, sondern zugekauft und schlägt sich daher im Prozessaufwand nieder.

Das Ergebnis einer unverbindlichen Anfrage bei Linde Engineering vom 19.10.2015 für den selbigen Vergasungsprozess waren Investitionskosten in der Höhe von 345 Mio. Euro. [57] Dies entspricht einer Abweichung von den berechneten Kosten von 3%.

5.4.2 Reinigung und Konditionierung

Selexolverfahren:

Im Zuge einer Studie zu IGCC-Systemen an der „Carnegie Mellon University“ aus dem Jahr 2007 wurde unter anderem eine Korrelation zwischen den Kapitalkosten einer Selexolanlage und dem eintretenden Stoffmengenstrom aufgestellt. [51]

$$DC_S = \frac{0,3045 * N_{T,S}}{(1 - \eta_{HS})^{0,059}} * \left(\frac{M_{syn,S,i}}{N_{O,S}} \right)^{0,98} * 2000$$

$2.000 \leq \frac{M_{syn,S,i}}{N_{O,S}} \leq 67.300$	DC_S	Direkte Kapitalkosten
	$N_{T,S}$	Anzahl der Selexolkolonnen (Gesamt)
	$N_{O,S}$	Anzahl der Selexolkolonnen (in Betrieb)
$0,835 \leq \eta_{HS} \leq 0,997$	$M_{syn,S,i}$	Eingehender Stoffmengenstrom [lbmole/h]
	η_{HS}	Effektivität der Entschwefelung (H ₂ S-Anteil)

Unter der Annahme, dass drei Kolonnen zur Entschwefelung eingesetzt werden (Schwefelabsorber, Kohlendioxidabsorber und Stripperkolonne), wurden wie folgt die direkten Kapitalkosten bezogen auf US-Dollar (1984) berechnet:

$$DC_S = \frac{0,3045 * 3}{(1 - 0,9)^{0,059}} * \left(\frac{15.000}{3} \right)^{0,98} * 2000 = 8,83 \text{ Mio. } \$_{1984}$$

Ein Abgleich führt nun zu den Kosten in Euro (2014):

$$P = 8,83 \text{ Mio. } \$ * 0,89 \frac{\text{€}}{\text{\$}} * \frac{579,8 \text{ CEI}_{2014}}{322,7 \text{ CEI}_{1984}} = \mathbf{14,1 \text{ Mio. €}}$$

5.4.3 Methanolsynthese

Die Basis für den Kapitalaufwand des Methanolsynthese Prozesses stellt eine Aufschlüsselung der Kostenbeiträge des LPMEOH-Prozesses von „Airliquid“ dar. [39] Dieser Aufschlüsselung zu Folge belaufen sich die geschätzten totalen Kapitalkosten auf 31,1 Millionen US-Dollar (2002) für eine Anlage mit einer Kapazität von 500 „short tons/day“. Laut M. Siebenhofer wird für die Methanolsynthese ein Degressionsexponent von 0,6 verwendet. [58]

Hochskaliert auf die benötigte Methanolmenge von 317.000 jato ergibt sich so ein gesamter Kapitalaufwand von 59,9 Millionen Euro bezogen auf das Jahr 2014.

$$P = 31,1 \text{ Mio. \$} * 0,89 \frac{\text{€}}{\text{\$}} \left(\frac{317.000 \frac{\text{t}}{\text{a}}}{500 \frac{\text{sht}}{\text{d}} * 365 \frac{\text{d}}{\text{a}} * 0,907 \frac{\text{t}}{\text{sht}}} \right)^{0,6} * \frac{579,8 \text{ CEI}_{2014}}{395,6 \text{ CEI}_{2002}} = \mathbf{59,9 \text{ Mio. €}}$$

5.4.4 Formaldehydsynthese

Für die katalytische Oxidation von Methanol zu Formaldehyd ergeben sich laut M. Siebenhofer für eine Anlage mit einer Kapazität von 5000 jato, Kapitalkosten in der Höhe von 3 Millionen US-Dollar (1968). Der Degressions-exponent liegt bei 0,55. [58]

Für eine Produktionsmenge von 175.000 jato ergibt sich somit ein Kapitalaufwand von 96,2 Millionen Euro bezogen das Jahr 2014.

$$P = 3 \text{ Mio. \$} * 0,89 \frac{\text{€}}{\text{\$}} \left(\frac{175.000 \frac{\text{t}}{\text{a}}}{5.000 \frac{\text{t}}{\text{a}}} \right)^{0,55} * \frac{579,8 \text{ CEI}_{2014}}{113,7 \text{ CEI}_{1968}} = \mathbf{96,2 \text{ Mio. €}}$$

5.4.5 Trioxansynthese

Da es sich bei der Trioxansynthese aus prozesstechnischer Sicht um einen sehr ähnlichen Prozess wie bei der POMDME-Synthese handelt, bilden die Investitionskosten der POMDME-Synthese in einer ersten Näherung die Grundlage bei der Ermittlung der Investitionskosten der Trioxansynthese. Zur Anpassung an die unterschiedliche Kapazität der Anlage wird ein Abgleich mit einem typischen Degressionsexponenten von 0,6 durchgeführt.

$$P = 13,0 \text{ Mio. €} * \left(\frac{121.200 \frac{\text{t}}{\text{a}}}{250.000 \frac{\text{t}}{\text{a}}} \right)^{0,6} = \mathbf{8,42 \text{ Mio. €}}$$

5.4.6 Methylalsynthese

Zur Abschätzung der Investitionskosten der Methylalsynthese wurden zuerst die Kosten für die grundlegenden Apparate der Anlage ermittelt. Die Dimensionierung der Anlage basiert auf der Arbeit von Liu et al. [27]. Die Kostenkalkulation der Apparate erfolgte in Anlehnung an das Buch „Chemical Engineering-Process Design and Economics“ von Ulrich und Vasudevan. [59]

Die Kostenbeiträge von Pumpen und Wärmetauscher wurden durch Zuschlagssätze berücksichtigt. Einer persönlichen Mitteilung von N. Schwaiger zufolge, liefern Pumpen bei chemischen Anlagen einen Kostenbeitrag von 15% bezogen auf die Kosten der zentralen Prozesskomponenten. Für Wärmetauscher wird ein Beitrag von 10% aufgeschlagen. [50]

In der Publikation „Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie“ von Kölbel und Schulze sind sogenannte globale Zuschlagsfaktoren zur Ermittlung der Investitionskosten aufgelistet [60]. Diese Globalfaktoren ermöglichen die Ableitung der gesamten Investitionskosten von chemischen Anlagen, aus den Kosten der wichtigsten Anlagen und Apparate. Für Destillationsanlagen nach R. E. Johnstone wird für den kontinuierlichen Betrieb ein Globalfaktor von 2,8 angegeben [61].

Position	Kosten
Apparate	
Methylal-Tank	49.022 €
Trioxan-Tank	44.120 €
Reaktivdestillationskolonne	1.230.150 €
Summe	1.323.292 €
Zuschläge für Pumpen und Wärmetauscher	
Pumpen	10 % 132.329 €
Wärmetauscher	15 % 198.494 €
Summe	1.654.115 €
Globalfaktor	2,8
Summe	4.631.522 €

Tab. 5-8: Kostenkalkulation der Methylalsynthese

5.4.7 POMDME-Synthese

Für die Abschätzung der Investitionskosten des POMDME-Syntheseprozesses wurden zuerst die Kosten für die grundlegenden Apparate der Anlage ermittelt. Die Dimensionierung der Anlage basiert auf der Veröffentlichung von Burger [30]. Die Kostenkalkulation der Apparate erfolgte in Anlehnung an das Buch „Chemical Engineering-Process Design and Economics“ von Ulrich und Vasudevan. [59]

Die Kostenbeiträge von Pumpen und Wärmetauscher wurden durch Zuschlagssätze berücksichtigt.

Wie schon bei der Methylalsynthese wurde auch bei der POMDME-Synthese ein Globalfaktor von 2,8 für Destillationsanlagen verwendet.

Position	Kosten
Apparate	
Methylal-Tank	34.315 €
Trioxan-Tank	34.315 €
Rohrreaktor	1.023.159 €
Destillationskolonne 1	976.920 €
Destillationskolonne 2	767.238 €
Destillationskolonne 3	872.602 €
Summe	3.708.551 €
Zuschläge für Pumpen und Wärmetauscher	
Pumpen	10 % 370.855 €
Wärmetauscher	15 % 556.283 €
Summe	4.635.688 €
Globalfaktor	2,8
Summe	12.979.927 €

Tab. 5-9: Kostenkalkulation der POMDME-Synthese

5.4.8 Zusammenfassung der Investitionskosten

Tab. 5-10 zeigt eine Schätzung der Anlagenkosten, die auf verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden und Kennwerten beruht. In der Abschätzung der Investitionskosten sind eine Luftverflüssigungsanlage zur Bereitstellung des Sauerstoffs und eine Gasturbine, sowie ein Generator zur Abgasverstromung nicht einkalkuliert. Die Abweichung dieser Kostenschätzung von den Realkosten kann schwer beziffert werden und unterliegt möglicherweise einer Unsicherheit von $\pm 50\%$.

Position	Kosten	Anteil
Vergasungssystem	336,0 Mio.€	63,1 %
Selexolverfahren	14,1 Mio.€	2,6 %
Methanolsynthese	59,9 Mio.€	11,3 %
Formaldehydsynthese	96,2 Mio.€	18,1 %
Trioxansynthese	8,4 Mio.€	1,6 %
Methylalsynthese	4,6 Mio.€	0,9 %
POMDME-Synthese	13,0 Mio.€	2,4 %
Summe	532,2 Mio.€	

Tab. 5-10: Zusammenfassung der Investitionskosten

Im Vergleich dazu waren von der Firma Choren für eine Fischer-Tropsch Anlage mit einer Carbo-V Vergasung und einer Produktionskapazität von 200.000 jato Investitionskosten von mehr als 800 Millionen Euro veranschlagt. Diese Anlage sollte als Rohstoff jährlich eine Million Tonnen Biomasse verarbeiten.

5.5 Rohstoffverfügbarkeit

Laut dem „Ministerium für ein lebenswertes Österreich“ belief sich der österreichische Holzeinschlag im Kalenderjahr 2014 auf 17,1 Millionen Erntefestmeter ohne Rinde. Dieser Gesamteinschlag lässt sich wie folgt aufschlüsseln [62]:

- 44,3% Sägeholz (> 20 cm)
- 7,5% Sägeschwachholz
- 18,6% Industrieholz
- 29,6% Rohholz für die energetische Nutzung

Der Anteil an Nadelhölzern am Gesamteinschlag betrug 81,5%, der Schadholzanteil belief sich in Summe auf 27,5%.

6 Zusammenfassung

Die Vergasung von Biomasse zu flüssigen Dieseleratzkraftstoffen konnte in dieser Arbeit schematisch dargestellt werden. Als unproblematisch erwies sich die Ermittlung der energetischen Kraftstoffeffizienz und der Treibhausgaseinsparung. Wogegen eine Erstellung einer Energiebilanz aufgrund der begrenzten Transparenz der in der Literatur dargestellten Prozesse, nicht möglich war.

Aus demselben Grund kamen zur Ermittlung der Investitionskosten zum Großteil empirische Schätzmethode zum Einsatz. Schlussendlich zeigte jedoch ein Vergleich mit Linde Engineering am Beispiel des Vergasungsprozesses auf, dass sich die Investitionskosten der Näherung um lediglich 3% unterscheiden. Dies rechtfertigt durchaus den Einsatz einer solchen Abschätzung.

Bei der Erhebung des Prozessaufwandes wurden der Energieaufwand und die Kosten der Katalysatoren vernachlässigt. Erfahrungsgemäß kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese Positionen zusammen nicht mehr als 10% des gesamten Prozessaufwandes ausmachen.

Das Ergebnis der Bewertung ist in Form von vier Kennzahlen in Tab. 6-1 dargestellt und bezieht sich auf eine 250.000 jato Anlage.

Kriterium	Kennzahl
Energetische Kraftstoffeffizienz	2,77 MJ/MJ_{POMDME}
Prozessaufwand	477,6 €/t_{POMDME}
Treibhausgaseinsparung	70,9 %
Anlagenkosten	532,2 Mio.€

Tab. 6-1: Kennzahlen der POMDME-Anlage

7 Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [2] F. Benthous, *Rohstoff Kohle: Eigenschaften, Gewinnung, Veredelung*. 1978.
- [3] W. Drechsler, "Der heimliche Ölkonzern aus Südafrika," 2006. [Online]. Available: <http://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/petrochemie-konzern-sasol-der-heimliche-oelkonzern-aus-suedafrika/2699502.html>. [Accessed: 13-Aug-2015].
- [4] T. Pichler, "Lignocellulose," Technische Universität Graz, 2015.
- [5] KIT, "Der Bioliq - Prozess." [Online]. Available: <http://www.bioliq.de/55.php>. [Accessed: 14-Aug-2015].
- [6] N. Schwaiger, "Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse," Technische Universität Graz, 2011.
- [7] E4Tech and NNFCC, "Review of technology for gasification of biomass and wastes," 2009.
- [8] A. Van der Drift, H. Boerrigter, and B. Coda, "Entrained flow gasification of biomass," *Energy Cent. ...*, no. April, 2004.
- [9] A. Rautalin and C. Wilén, "Feeding biomass into pressure and related safety engineering," 1992.
- [10] R. E. Katofsky, "The Production of Fluid Fuels From Biomass." Center of Energy and Environmental Studies Princeton University, 1993.
- [11] A. Van der Drift, "Entrained Flow Gasification of Biomass: Ash behaviour, feeding issues, and system analyses," 2004.
- [12] Karlsruhe Institute of Technology, "Flash Pyrolysis for the Thermochemical Conversion of Biomass." [Online]. Available: <https://www.ikft.kit.edu/english/255.php>. [Accessed: 21-Jul-2015].
- [13] C. Pfeifer, "Biofuels from Synthesis Gas," 2015.
- [14] U.S. Department of Energy, "Hydrogen Production: Natural Gas Reforming." [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>. [Accessed: 15-Jul-2015].
- [15] C. Higman and M. van der Burgt, *Gasification*, 2nd ed. 2008.
- [16] National Energy Technology Laboratory, "Pre-Combustion Carbon Capture Selexol Process for IGCC Plants."
- [17] U.S. Department of Energy, "Water Gas Shift & Hydrogen Production." [Online]. Available: <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/water-gas-shift>. [Accessed: 16-Jul-2015].
- [18] J. Bohnenstingl, *Erdöl- und Erdgastechnologie*. .

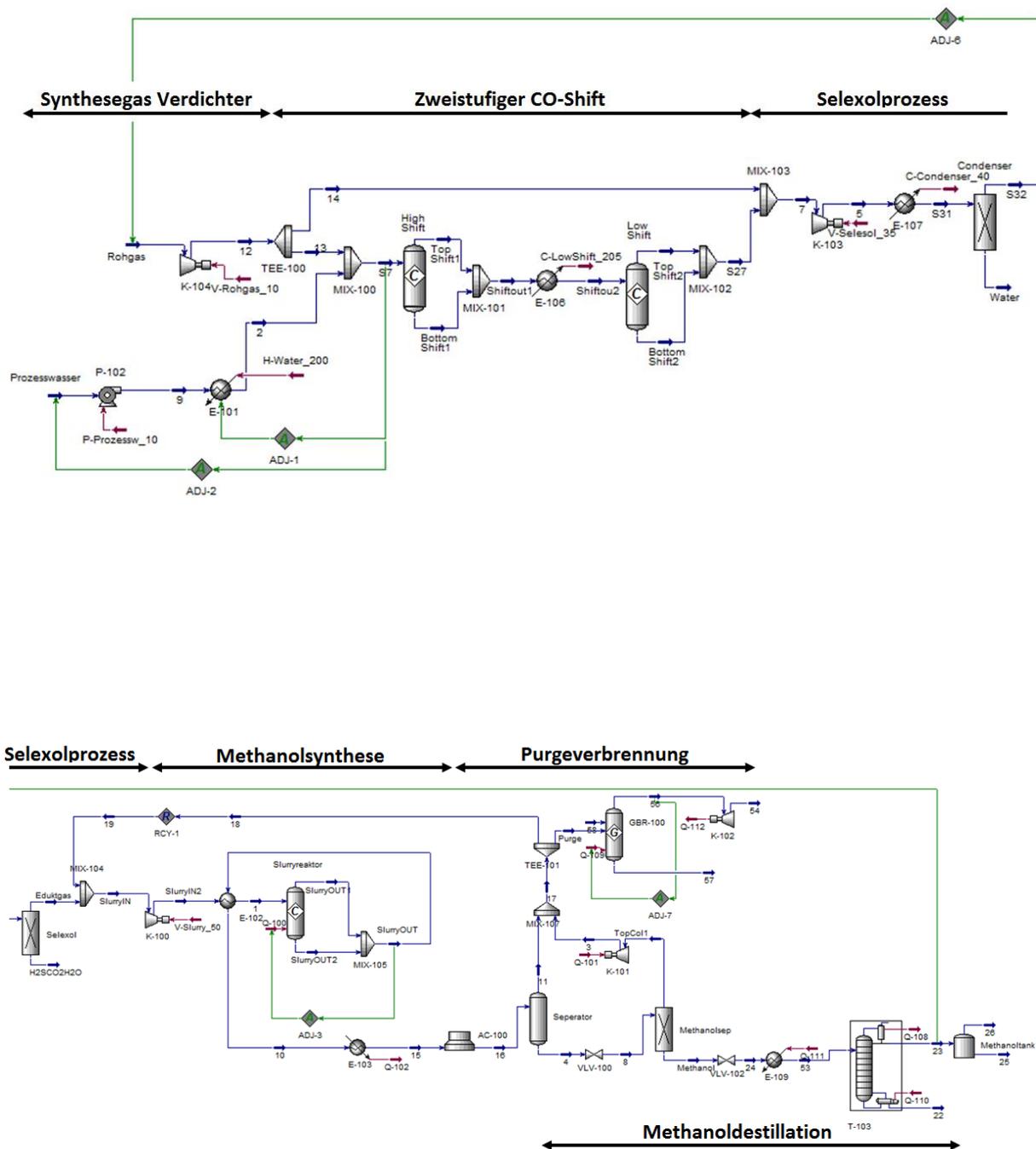
- [19] A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*. 2011.
- [20] G. Olah, A. Goepfert, and S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Weinheim, 2009.
- [21] F. Asinger, *Methanol- Chemie- und Energierohstoff*. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo: Springer-Verlag, 1986.
- [22] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, and F. Schmidt, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. 2014.
- [23] C. Kuhnert, "Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in mehrkomponentigen formaldehydhaltigen Systemen," 2004.
- [24] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, and A. Hilt, "Formaldehyde," in *Ullmann's Encyclopedia*, 2012, pp. 73–198.
- [25] T. Grützner, N. Lang, M. Siegert, E. Ströfer, and H. Hasse, "Development of a new distillation based process for trioxane production," *Symp. A Q. J. Mod. Foreign Lit.*, no. 152, pp. 336–343, 2006.
- [26] F. Kern, S. Ruf, and G. Emig, "Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 150, no. 1, pp. 143–151, 1997.
- [27] H. Liu, H. Gao, Y. Ma, Z. Gao, and W. Eli, "Synthesis of High-Purity Methylal via Extractive Catalytic Distillation," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 5, pp. 841–846, 2012.
- [28] N. T. Prado, F. G. E. Nogueira, A. E. Nogueira, C. a. Nunes, R. Diniz, and L. C. a Oliveira, "Modified niobia as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from methanol," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 9, pp. 4793–4796, 2010.
- [29] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, and H. Hasse, "Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts," *Fuel*, vol. 89, no. 11, pp. 3315–3319, Nov. 2010.
- [30] J. Burger, E. Ströfer, and H. Hasse, "Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 12, pp. 2648–2662, 2013.
- [31] E. S. Domalski and E. D. Hearing, "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 22, no. 4, p. 805, 1993.
- [32] J. Burger and H. Hasse, "Multi-objective optimization using reduced models in conceptual design of a fuel additive production process," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 99, pp. 118–126, 2013.
- [33] J. Burger, E. Ströfer, and H. Hasse, "Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 39, pp. 12751–12761, 2012.
- [34] Linde, "Discover the Carbo-V® process."
- [35] S. Petersen, "Carbo-V® Biomass Gasification Technology: Status after Application of Sound Engineering Practices," 2015, no. June.
- [36] S. Petersen, "Persönliche Mitteilung von Linde Engineering," 2015.

- [37] Uop, "UOP Selexol Technology for Acid Gas Removal Main," 2009.
- [38] R. Eijkhoudt, C. J. Smit, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, "Removal of Volatile Metal Carbonyls From Raw Syngas," *Water*, pp. 119–123.
- [39] Air Products, "Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOH) Process," 2004.
- [40] J. Masamoto, K. Hamanaka, K. Yoshida, H. Nagahara, K. Kagawa, T. Iwaisako, and H. Komaki, "Synthesis of trioxane using heteropolyacids as catalyst.pdf," no. 12, pp. 2102–2104, 2000.
- [41] H. Hasse, "Umsatz der Trioxansynthese." pp. 9–11, 2015.
- [42] Statistik Austria, "Land- und Forstwirtschaftliche Erzeugerpreise 2015," 2015. [Online]. Available: http://www.statistik.at/web_de/statistiken/wirtschaft/land_und_forstwirtschaft/preise_bilanzen/preise_preisindex/index.html. [Accessed: 16-Sep-2015].
- [43] E. Kastner, "Persönliche Mitteilung." 2015.
- [44] M. J. a Tijmensen, a. P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, and M. R. M. Van Hardeveld, "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification," *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, no. 2, pp. 129–152, 2002.
- [45] Energie-Control Austria, "Ergebnisse Industriestrompreise 2. HJ 2014." [Online]. Available: <http://www.e-control.at/de/industrie/strom/strompreis/industriestrompreise/energiepreis>. [Accessed: 08-Apr-2015].
- [46] G. B. Tuson, H. Kobayashi, and M. J. Campbell, "Oxygen Enriched Combustion System Performance Study," vol. 1, 1994.
- [47] Siemens, "Gasturbine SGT-800." [Online]. Available: <http://www.energy.siemens.com/hq/de/fossile-stromerzeugung/gasturbinen/sgt-800.htm>. [Accessed: 15-Oct-2015].
- [48] T. Uitz, "Persönliche Mitteilung der OMV," p. 1.
- [49] Verband der Chemischen Industrie, *Kollektivvertrag- Angestellte der Chemischen Industrie*, vol. 43, no. November 1996. 2014, pp. 1–4.
- [50] N. Schwaiger, "Persönliche Mitteilung."
- [51] E. S. Rubin, M. B. Berkenpas, H. C. Frey, and C. Chen, "Technical Documentation : Integrated Gasification Combined Cycle Systems (IGCC) with Carbon Capture and Storage (CCS)," 2007.
- [52] Eu, "Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG," *Amtsblatt der Eur. Gemeinschaften*, vol. L, no. April, pp. 16–62, 2009.
- [53] A. Riezinger, "Die Ermittlung der ökologischen Effizienz der Bereitstellungskette von Waldhackgut anhand ausgewählter Fallstudien," 2008.
- [54] BioGrace, "The BioGrace GHG calculation tool," 2013. [Online]. Available: <http://www.biograce.net/content/ghgcalculationtools/recognisedtool/>. [Accessed: 12-Apr-2015].

-
- [55] H. Ullrich, *Anlagenbau*. New York: Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1983.
- [56] A. V Bridgwater, "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation," *Fuel*, vol. 74, no. 5, pp. 631–653, 1995.
- [57] H. Kittelmann, "Persönliche Anfrage an Linde Engineering," 2015.
- [58] M. Siebenhofer, "Persönliche Mitteilung," 2015.
- [59] G. D. Ulrich and P. T. Vasudevan, *Chemical Engineering-Process Design and Economics*. 2004.
- [60] H. Kölbl and J. Schulze, *Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie*. 1960.
- [61] R. E. Johnstone, *Pre-Design Estimation of the Capital Cost of Chemical Plant*. London, 1957.
- [62] Ministerium für ein lebenswertes Österreich, "Holzeinschlagsmeldung über das Kalenderjahr 2014 (in Erntefestmetern ohne Rinde – EFM O. R.)," pp. 1–8, 2015.

7.2 Simulationsfließbilder und Berechnungen

Aspen Hysys Simulationsfließbilder der Synthesegaskonditionierung und der Methanolsynthese:



Bilanz der Vergasung:

Holz (Stoffmengeanteil)	
C	0,3094
H	0,4849
O	0,2057

Wasseranteil der Biomasse	
w(H ₂ O)	0
Dampf	

Vergasung							
Input			Output				
Biomasse (atro)			Kondensat				
C	1506,6 kg/t _{POVIDME}	3920,1 kmol/h	47082,6 kg/h	Wasser:	596,8 kg/t _{POVIDME}	1035,2 kmol/h	18649,6 kg/h
H	198,2 kg/t _{POVIDME}	6143,6 kmol/h	6192,4 kg/h	Summe:	596,8 kg/t _{POVIDME}	1035,2 kmol/h	18649,6 kg/h
O	1334,3 kg/t _{POVIDME}	2606,2 kmol/h	41697,5 kg/h				
Summe:	3039,1 kg/t _{POVIDME}	12669,9 kmol/h	94972,5 kg/h				
Sauerstoff			Synthesegas				
Sauerstoff (O ₂)	2030,9 kg/t _{POVIDME}	1983,3 kmol/h	63464,1 kg/h	CO	2130,2 kg/t _{POVIDME}	2376,6 kmol/h	66570 kg/h
Stickstoff (N ₂)	81,1 kg/t _{POVIDME}	90,4 kmol/h	2533,4 kg/h	CO ₂	2160,9 kg/t _{POVIDME}	1534,4 kmol/h	67527 kg/h
Summe:	2111,9 kg/t _{POVIDME}	2073,8 kmol/h	65997,5 kg/h	H ₂	124,2 kg/t _{POVIDME}	1925,7 kmol/h	3882 kg/h
			0,96	CH ₄	4,6 kg/t _{POVIDME}	9,0 kmol/h	145 kg/h
Wasseranteil im Holz				N ₂	81,1 kg/t _{POVIDME}	90,4 kmol/h	2533 kg/h
Wasser	0,0 kg/t _{POVIDME}	0,0 kmol/h	0,0 kg/h	H ₂ S/COS	0,7 kg/t _{POVIDME}	0,6 kmol/h	21 kg/h
Summe:	0,0 kg/t _{POVIDME}	0,00 kmol/h	1,0 kg/h	H ₂ O	53,2 kg/t _{POVIDME}	92,2 kmol/h	1662 kg/h
				Summe:	4554,9 kg/t _{POVIDME}	6029,00 kmol/h	142340 kg/h
							135049,60 Nm ³ /h
SUMME:	5151,0 kg/t _{POVIDME}	14743,63 kmol/t _{POVIDME}	160971 kg/h	SUMME:	5151,7 kg/t _{POVIDME}	7064,21 kmol/h	160989 kg/h

Bilanz der Synthesegaskonditionierung:

Synthesegas	
npkt	6029
CO	0,3942
CO ₂	0,2545
H ₂	0,3194
CH ₄	0,0015
N ₂	0,0150
H ₂ S/COS	0,0001
H ₂ O	0,0153

Prozesswasser	
npkt	1663

Kondensat	
npkt	915

Selexolabgas	
npkt	2334
CO ₂	0,9957
H ₂ O	0,0040
H ₂ S	0,0003

Konditionierung							
Input			Output				
Synthesegas			Kondensat				
CO	2130,2 kg/t _{POVIDME}	2376,6 kmol/h	66569,69 kg/h	Wasser:	527,5 kg/t _{POVIDME}	915,0 kmol/h	16484,0 kg/h
CO ₂	2160,9 kg/t _{POVIDME}	1534,4 kmol/h	67527,3 kg/h	Summe:	527,5 kg/t _{POVIDME}	915,0 kmol/h	16484,0 kg/h
H ₂	124,2 kg/t _{POVIDME}	1925,7 kmol/h	3881,905 kg/h				
CH ₄	4,6 kg/t _{POVIDME}	9,0 kmol/h	145,08 kg/h				
N ₂	81,1 kg/t _{POVIDME}	90,4 kmol/h	2533,392 kg/h				
H ₂ S/COS	0,7 kg/t _{POVIDME}	0,6 kmol/h	20,54736 kg/h				
H ₂ O	53,2 kg/t _{POVIDME}	92,2 kmol/h	1661,796 kg/h				
Summe:	4554,9 kg/t _{POVIDME}	6029,00 kmol/h	142339,73 kg/h	Summe:	3279,0 kg/t _{POVIDME}	2334,00 kmol/h	102468,5 kg/h
			135049,6				
Prozesswasser			Eduktgas				
Wasser:	958,7 kg/t _{POVIDME}	1663,0 kmol/h	29959,41 kg/h	CO	1385,4 kg/t _{POVIDME}	1545,6 kmol/h	43293 kg/h
Summe:	958,7 kg/t _{POVIDME}	1663,00 kmol/h	29959,41 kg/h	CO ₂	58,8 kg/t _{POVIDME}	41,8 kmol/h	1838 kg/h
				H ₂	177,9 kg/t _{POVIDME}	2757,1 kmol/h	5558 kg/h
				CH ₄	4,6 kg/t _{POVIDME}	8,9 kmol/h	143 kg/h
				N ₂	81,3 kg/t _{POVIDME}	90,7 kmol/h	2540 kg/h
				H ₂ S/COS	0,0 kg/t _{POVIDME}	0,0 kmol/h	0 kg/h
				H ₂ O	0,0 kg/t _{POVIDME}	0,0 kmol/h	0 kg/h
				Summe:	1707,9 kg/t _{POVIDME}	4444,00 kmol/h	53372 kg/h
SUMME:	5513,6 kg/t _{POVIDME}	7692,00 kmol/t _{POVIDME}	172299 kg/h	SUMME:	5514,4 kg/t _{POVIDME}	7693,00 kmol/h	172324 kg/h

Bilanz der Methanolsynthese:

Methanolanteil im Produkt: 0,9 mol/mol	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Eduktgas</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>npkt</td> <td>4444</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>0,3478</td> </tr> <tr> <td>CO2</td> <td>0,0094</td> </tr> <tr> <td>H2</td> <td>0,6204</td> </tr> <tr> <td>CH4</td> <td>0,0020</td> </tr> <tr> <td>N2</td> <td>0,0204</td> </tr> <tr> <td>H2S/COS</td> <td>0,0000</td> </tr> <tr> <td>H2O</td> <td>0,0000</td> </tr> <tr> <td>H2/CO</td> <td>1,783783784</td> </tr> </tbody> </table>	Eduktgas		npkt	4444	CO	0,3478	CO2	0,0094	H2	0,6204	CH4	0,0020	N2	0,0204	H2S/COS	0,0000	H2O	0,0000	H2/CO	1,783783784	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Purge</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>npkt</td> <td>682,1</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>0,4820</td> </tr> <tr> <td>CO2</td> <td>0,0176</td> </tr> <tr> <td>H2</td> <td>0,3435</td> </tr> <tr> <td>CH4</td> <td>0,0133</td> </tr> <tr> <td>N2</td> <td>0,1326</td> </tr> <tr> <td>Methanol</td> <td>0,0110</td> </tr> </tbody> </table>	Purge		npkt	682,1	CO	0,4820	CO2	0,0176	H2	0,3435	CH4	0,0133	N2	0,1326	Methanol	0,0110	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Prozesswasser</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>npkt</td> <td>20,4</td> </tr> <tr> <td>Wasser</td> <td>0,9700</td> </tr> <tr> <td>Methanol</td> <td>0,0300</td> </tr> </tbody> </table>	Prozesswasser		npkt	20,4	Wasser	0,9700	Methanol	0,0300
Eduktgas																																															
npkt	4444																																														
CO	0,3478																																														
CO2	0,0094																																														
H2	0,6204																																														
CH4	0,0020																																														
N2	0,0204																																														
H2S/COS	0,0000																																														
H2O	0,0000																																														
H2/CO	1,783783784																																														
Purge																																															
npkt	682,1																																														
CO	0,4820																																														
CO2	0,0176																																														
H2	0,3435																																														
CH4	0,0133																																														
N2	0,1326																																														
Methanol	0,0110																																														
Prozesswasser																																															
npkt	20,4																																														
Wasser	0,9700																																														
Methanol	0,0300																																														

Methanolsynthese							
Input			Output				
Eduktgas			Purge (10%)				
CO	1385,4 kg/t _{POMDME}	1545,6 kmol/h	43293,1 kg/h	CO	294,7 kg/t _{POMDME}	328,8 kmol/h	9209 kg/h
CO2	58,8 kg/t _{POMDME}	41,8 kmol/h	1838,4 kg/h	CO2	16,9 kg/t _{POMDME}	12,0 kmol/h	528 kg/h
H2	177,9 kg/t _{POMDME}	2757,1 kmol/h	5557,9 kg/h	H2	15,1 kg/t _{POMDME}	234,3 kmol/h	472 kg/h
CH4	4,6 kg/t _{POMDME}	8,9 kmol/h	142,6 kg/h	CH4	4,7 kg/t _{POMDME}	9,1 kmol/h	146 kg/h
N2	81,3 kg/t _{POMDME}	90,7 kmol/h	2539,6 kg/h	N2	81,1 kg/t _{POMDME}	90,4 kmol/h	2534 kg/h
H2S/COS	0,0 kg/t _{POMDME}	0,0 kmol/h	0,0 kg/h	Methanol:	7,7 kg/t _{POMDME}	7,5 kmol/h	240 kg/h
H2O	0,0 kg/t _{POMDME}	0,0 kmol/h	0,0 kg/h				
Summe:	1707,9 kg/t_{POMDME}	4444,0 kmol/h	53371,61 kg/h	Summe:	420,1 kg/t_{POMDME}	682,10 kmol/h	13129,3 kg/h
		99545,6					
			Prozesswasser				
				Wasser:	11,4 kg/t _{POMDME}	19,8 kmol/h	357 kg/h
				Methanol:	0,6 kg/t _{POMDME}	0,6 kmol/h	20 kg/h
				Summe:	12,0 kg/t_{POMDME}	20,41 kmol/h	376,28 kg/h
			Methanol:				
				Methanol:	1269,5 kg/t _{POMDME}	1238,082 kmol/h	39670 kg/h
				Wasser:	79,3 kg/t _{POMDME}	137,6 kmol/h	2478 kg/h
				Summe:	1348,8 kg/t_{POMDME}	1375,65 kmol/h	42149 kg/h
SUMME:	1707,9 kg/t_{POMDME}	4444,0 kmol/t_{POMDME}	53372 kg/h	SUMME:	1780,9 kg/t_{POMDME}	2078,16 kmol/h	55654 kg/h

Bilanz der Formaldehydsynthese:

Formaldehydanteil:	0,5 g/g	
Methanolanteil im Produkt:	0,013 g/g	
Methanolanteil im Edukt:	0,98 g/g	
Formaldehydausbeute:	0,9	
Sauerstoff/Methanol:	0,4348 mol/mol	
CO2 im Abgas:	0,048 mol/mol	soll
H2 im Abgas:	0,18 mol/mol	soll
CO im Abgas:	0,003 mol/mol	soll
Wasser/Methanol im Edukt:	0,667 mol/mol	

Formaldehydsynthese							
Input			Output				
Methanol			Abgas				
Methanol:	831,1 kg/t _{POMDME}	810,6 kmol/h	25972,25 kg/h	CO2	83,9 kg/t _{POMDME}	59,6 kmol/h	2621,2 kg/h
Wasser:	17,0 kg/t _{POMDME}	29,4 kmol/h	530,0 kg/h	CO	3,3 kg/t _{POMDME}	3,7 kmol/h	104,3 kg/h
Summe:	848,1 kg/t_{POMDME}	839,99 kmol/h	26502,30 kg/h	H2	14,4 kg/t _{POMDME}	223,4 kmol/h	450,3 kg/h
			Methanol:				
			0,0 kg/t _{POMDME}				
			N2				
			2720,737 kg/t _{POMDME}				
			1325,79 kmol/h				
			85023,02 kg/h				
			Summe:				
			2822,4 kg/t_{POMDME}				
			1612,43 kmol/h				
			88198,8 kg/h				
			Produkte				
			Formaldehyd:				
			700,9 kg/t _{POMDME}				
			729,5 kmol/h				
			21904 kg/h				
			Wasser:				
			682,7 kg/t _{POMDME}				
			1184,3 kmol/h				
			21335 kg/h				
			Methanol:				
			18,2 kg/t _{POMDME}				
			17,8 kmol/h				
			569,5 kg/h				
			Summe:				
			1401,9 kg/t_{POMDME}				
			1931,56 kmol/h				
			43809 kg/h				
SUMME:	4224,2 kg/t_{POMDME}	3029,17 kmol/t_{POMDME}	132008 kg/h	SUMME:	4224,2 kg/t_{POMDME}	3543,98 kmol/h	132008 kg/h

Bilanz der Methylal synthese:

Formaldehydsatz:	0,98 g/g
Methanol/Formaldehyd:	2 mol/mol
Methanolkonzentration:	0,98 g/g
Formaldehydanteil:	0,5 g/g
Methanolanteil im FA:	0,013 g/g
Methylalkonzentration:	0,987 g/g
Wasser/Feed	1,2 mol/mol

Methylal synthese					
Input			Output		
Formaldehyd			Wasser		
Formaldehyd:	207,9 kg/t _{PRODUKT}	216,4 kmol/h	6497,3 kg/h	Wasser:	1822,4 kg/t _{PRODUKT}
Wasser:	202,5 kg/t _{PRODUKT}	351,3 kmol/h	6328,4 kg/h	Methanol:	8,9 kg/t _{PRODUKT}
Methanol:	5,4 kg/t _{PRODUKT}	5,3 kmol/h	168,9 kg/h	Formaldehyd:	4,2 kg/t _{PRODUKT}
Summe:	415,8 kg/t _{PRODUKT}	572,9 kmol/h	12994,7 kg/h	Summe:	1835,5 kg/t _{PRODUKT}
			14,5 m ³ /h		
Methanol			Produkte		
Methanol:	438,3 kg/t _{PRODUKT}	427,5 kmol/h	13698,1907 kg/h	Methylal:	515,8 kg/t _{PRODUKT}
Wasser:	8,9 kg/t _{PRODUKT}	15,5 kmol/h	279,6 kg/h	Wasser:	6,8 kg/t _{PRODUKT}
Summe:	447,3 kg/t _{PRODUKT}	1588,91 kmol/h	13977,75 kg/h	Summe:	522,6 kg/t _{PRODUKT}
			17,6 m ³ /h		
Wasser					
Wasser:	1495,544 kg/t _{PRODUKT}	2594,23 kmol/h	46735,73721 kg/h		
Summe:	1495,5 kg/t _{PRODUKT}	2594,23 kmol/h	46735,74 kg/h		
SUMME:	2358,7 kg/t _{PRODUKT}	4756,06 kmol/t _{PRODUKT}	73708 kg/h	SUMME:	2358,1 kg/t _{PRODUKT}
					3393,81 kmol/h
					73708 kg/h

Bilanz der Trioxansynthese:

Gesamtumsatz:	0,983 g/g
---------------	-----------

Trioxansynthese					
Input			Output		
Edukte			Verunreinigungen		
Formaldehyd:	493,0 kg/t _{PRODUKT}	513,12 kmol/h	15407 kg/h	Formaldehyd	8,3 kg/t _{PRODUKT}
Wasser:	493,0 kg/t _{PRODUKT}	855,22 kmol/h	15407 kg/h	Wasser	488,1 kg/t _{PRODUKT}
Summe:	986,1 kg/t _{PRODUKT}	1368,35 kmol/h	30814,14 kg/h	Summe:	496,4 kg/t _{PRODUKT}
					855,4 kmol/h
					15512,9 kg/h
Methanolanteil im Edukt wurde vernachlässigt			Produkte		
				Trioxan	484,2 kg/t _{PRODUKT}
				Wasser	4,90 kg/t _{PRODUKT}
				Summe:	489,1 kg/t _{PRODUKT}
					176,66 kmol/h
					15301 kg/h
SUMME:	986,1 kg/t _{PRODUKT}	1368,35 kmol/t _{PRODUKT}	30814,139 kg/h	SUMME:	985,5 kg/t _{PRODUKT}
					1032,01 kmol/h
					30814,139 kg/h

Bilanz der POMDME-Synthese:

POMDME-Synthese					
Input			Output		
Edukte			Purge		
Methylal:	515,8 kg/t _{PRODUKT}	212,06 kmol/h	16136,80 kg/h	Formaldehyd	0,013 kg/t _{PRODUKT}
Trioxan:	484,2 kg/t _{PRODUKT}	168,17 kmol/h	15148,20 kg/h	Methylformiat	0,018 kg/t _{PRODUKT}
Summe:	1000,00 kg/t _{PRODUKT}	380,23 kmol/h	31285,00 kg/h	Methylal	0,005 kg/t _{PRODUKT}
			31,7 m ³ /h	Summe:	0,035 kg/t _{PRODUKT}
Wasseranteil der Edukte als Inertstrom angenommen			Produkte		
				Trioxan	0,2 kg/t _{PRODUKT}
				POMDME _{n=2}	0,3 kg/t _{PRODUKT}
				POMDME _{n=3}	428,3 kg/t _{PRODUKT}
				POMDME _{n=4}	337,7 kg/t _{PRODUKT}
				POMDME _{n=5}	224,0 kg/t _{PRODUKT}
				POMDME _{n=6}	9,4 kg/t _{PRODUKT}
				POMDME _{n=7}	0,1 kg/t _{PRODUKT}
				Summe:	1000,0 kg/t _{PRODUKT}
					198,96 kmol/h
					31250 kg/h
SUMME:	1000,00 kg/t _{PRODUKT}	380,23 kmol/t _{PRODUKT}	31285 kg/h	SUMME:	1000,04 kg/t _{PRODUKT}
					199,74 kmol/h
					31285 kg/h

7.3 Persönliche Mitteilungen und Auskünfte von Firmen

E-Mail Verkehr mit der Firma „Nettingsdorfer Papierfabrik AG & Co KG“, gekennzeichnet als Quelle [43]:

Betreff: Deine Frage

Von: "Kastner, Ernst" <ernst.kastner@smurfitkappa.at>

Datum: 14.10.2015 10:29

An: "Drack, Kristin" <kristin.drack@smurfitkappa.at>

EUR 0,24/atro/km für Faserholz per LKW

Freundliche Grüße

Ernst Kastner

Leiter Holzeinkauf

...

Smurfit Kappa Nettingsdorf, Nettingsdorfer Papierfabrik AG & Co KG
Nettingsdorfer Straße 40, 4053 Haid bei Ansfelden, Austria

...

Mobil: +43 664 5328946

Tel: +43 (0) 7229 863 Ext. 345

Fax: +43 (0) 7229 863 314

Betreff: Frachtkosten-Faserholz

Von: Joachim Drack <joachim.drack@student.tugraz.at>

Datum: 08.10.2015 21:39

An: kristindrack@gmx.at

Hallo Kristin!

In meiner Masterarbeit geht es unter anderem um eine wirtschaftliche Bewertung einer Biotreibstoffraffinerie.
Den Rohstoff dafür stellt Fichten-Faserholz dar.

Was ich dazu bräuchte wären die Frachtkosten per LKW für Faserholz in Abhängigkeit der Distanz und Festmeter bzw. Tonne (atro).
Also vielleicht habt ihr da einige Richtwerte wieviel an die Spediteure gezahlt wird (ev. Staffelung nach der Distanz).

Ich muss die Quelle anschließend auch in meiner Masterarbeit zitieren.

Schon mal vielen Dank für deine Bemühungen!

Liebe Grüße,

Joachim Drack

E-Mail Verkehr mit der Firma „Linde Engineering“, gekennzeichnet als Quelle [36]:

Von: holger.kittelmann@linde-LE.com [holger.kittelmann@linde-LE.com]

Gesendet: Freitag, 31. Juli 2015 14:44

An: Schwaiger, Nikolaus

Cc: sven.petersen@linde-le.com

Betreff: Fw: Carbo V Prozess

Sehr geehrter Herr Schwaiger,

Ihre Fragen haben wir in Ihrer Mail pro Anstrich beantwortet. Das Meiste erschließt sich aus der angehängten Produktbroschüre:

Mit freundlichen Grüßen/With best regards

Holger Kittelmann

Fachgebietsverantwortlicher Vertrieb Carbon and Energy Solutions / General

Manager Sales

CEB / Sales

Linde AG

Engineering Division, Bodenbacher Str. 80, 01277 Dresden, Germany

Phone +49.351.250-3273, Fax + 49.351.250-4918, Mobile +49.174.3024844

holger.kittelmann@linde-le.com, www.linde-engineering.com

Sitz der Gesellschaft: München, Registergericht: München, HRB 169850

Aufsichtsrat: Manfred Schneider (Vorsitzender), Vorstand: Wolfgang Büchele (Vorsitzender),

Thomas Blades, Christian Bruch, Georg Denoke, Bernd Eulitz, Sanjiv Lamba

Registered Office: Munich/Germany, Court of Registration: Munich, HRB 169850

Supervisory Board: Manfred Schneider (Chairman), Executive Board: Wolfgang Büchele (Chairman),

Thomas Blades, Christian Bruch, Georg Denoke, Bernd Eulitz, Sanjiv Lamba

Sehr geehrter Herr Petersen!

vielleicht können sie sich an mich noch von der Achema im Juni erinnern. Ich war der Chairman in der Session in der sie vorgetragen haben und sie waren so nett und haben mir ihren Vortrag kopiert. Ich habe einen Studenten mit dem Versuchen wir gerade in Aspen Hysys die Herstellung von Kurzkettigen Poly-(oxymethylen)-dimethyletern aus biogenen Synthesegas zu berechnen. Es würde uns wahnsinnig helfen wenn sie uns bezüglich ihres Verfahrens ein paar Tipps geben könnten. Wenn sie meine Fragen nicht beantworten können, könnten sie uns vielleicht eine Richtung oder Größenordnung nennen, mit der wir weiterrechnen könnten?

Ich hoffe ich bin nicht zu forsch aber meine Fragen wären wie folgt:

> Erfolgt beim aktuellen Carbo-V-Prozess ein Wasserquench oder wird anderweitig gekühlt?

Nein, siehe Broschüre, Technologiebeschreibung und Temperaturverlauf im Fließbild.

> Bei welchem Druck wird die Vergasung durchgeführt?

siehe Broschüre

> Auf welche Stelle im Prozess bezieht sich die Synthesegaszusammensetzung laut ihren Präsentation vom 18. Juni?

auf den Kopf der Waschkolonne, brauner Pfeil im Fließbild der Broschüre

> Wie hoch ist der Wasseranteil des erzeugten Synthesegases, bzw. bei welcher Temperatur wird das Wasser kondensiert?

das Syntesegas liegt gesättigt bei 40 grad. C vor

> Belastung des Synthesegases mit NH₃, HCN und Halogene?

abhängig von der Zusammensetzung des feed stocks variieren die Werte um folgende Bereiche:

- NH₃ : HCN ca. 10:1 in Summe < 100 ppm
- Halogene werden von der Wasserwäsche abgeschieden

> H₂S bzw. COS Anteil im Synthesegas

H₂S < 100 ppm

COS < 10 ppm

> Welches Wäsche Verfahren wird anschließend zur Entschwefelung und CO₂ Entfernung verwendet?

Vorzugsweise Rectisol, da ggf. selektiv gewaschen werden kann und es eine Konzerntechnologie ist.

Amine gehen aber auch. Ein maßgebliches Kriterium ist auch der Druck des Synthesegases, da Amine bei höheren Drücken zum degenerieren neigen.

> Warum waren ursprünglich 4 Vergaserlinien für die Sigmaanlage von Choren geplant und nicht etwa eine (ScaleUp-Schwierigkeiten)?

Genau.

Vielen Dank im Voraus für ihre Bemühungen.

mit freundlichen Grüßen,

Nikolaus Schwaiger

--

Dipl.Ing. Dr. Nikolaus Schwaiger

Technische Universität Graz

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Inffeldgasse 25/C

8010 Graz

E-Mail: nikolaus.schwaiger@tugraz.at

Tel.: +43-316-873/7965



E-Mail Verkehr mit der Technischen Universität Kaiserslautern, gekennzeichnet als Quelle [41]:

Betreff: Re: Trioxansynthese
Von: Hans Hasse <hans.hasse@mv.uni-kl.de>
Datum: 30.09.2015 12:30
An: Joachim Drack <joachim.drack@student.tugraz.at>

Hallo Herr Drack,

der Gesamtumsatz im Verfahren ist wegen der Rückführungen sehr hoch. Für eine orientierende Betrachtung ist 100 % eine gute Annahme. Im Reaktor ist im einfachen Durchgang der Umsatz viel niedriger.

Ich vermute, dass das Standardverfahren auch in Ullmanns Enzyklopädie beschrieben ist.

Viele Grüße
Hans Hasse

Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse
Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD)
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße 44
67663 Kaiserslautern
Tel: 0631 - 205 3464
Fax: 0631 - 205 3835
Email: hans.hasse@mv.uni-kl.de
Internet: <http://thermo.mv.uni-kl.de>

Am 30.09.2015 um 10:49 schrieb Joachim Drack:

Sehr geehrter Herr Prof. Hasse,

Vielen Dank für Ihre unverzügliche Antwort, ich kann Ihren Standpunkt sehr gut verstehen.

Aber vielleicht können Sie mir einen Tipp bezüglich einer ausführlichen Literaturquelle (Standardprozess zur Trioxansynthese) geben.

Von großer Bedeutung wäre der Gesamtumsatz der Trioxansynthese für mich.

mit freundlichen Grüßen,

Joachim Drack

Am 26.09.2015 um 15:39 schrieb Hans Hasse:

Sehr geehrter Herr Drack,

ich kann Ihnen wegen unserer vertraglichen Verpflichtungen leider keine über die Veröffentlichung hinausgehenden Unterlagen zur Verfügung stellen und bitte um Ihr Verständnis.

Für Ihre Arbeit wünsche ich Ihnen viel Erfolg.

Viele Grüße
Hans Hasse

Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse
Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD)
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße 44
67663 Kaiserslautern
Tel: 0631 - 205 3464
Fax: 0631 - 205 3835
Email: hans.hasse@mv.uni-kl.de
Internet: <http://thermo.mv.uni-kl.de>

Am 26.09.2015 um 13:28 schrieb Joachim Drack:

Sehr geehrter Herr Prof. Hasse!

Ich beschäftige mich momentan im Rahmen meiner Masterarbeit an der Technischen Universität Graz in Österreich mit der Synthese von Polyoxymethylen Dimethyl Ethern. Ausgangsstoff für deren Synthese ist unter anderem Trioxan.

Bei meiner Recherche bin ich auf ein Paper aus dem Jahr 2006 (Development of a new distillation based process for trioxan production, im Anhang) von Ihnen gestoßen.

Zur Durchführung einer Wirtschaftlichkeitsanalyse, wäre ich an den Details dieses Prozesses interessiert, insbesondere an einer Stoff- und Energiebilanz der Dreidruckdestillation.

Existiert bereits eine Pilotanlage oder eine großtechnische Anlage dieses Verfahrens?

Viel Dank schon im Voraus für ihre Bemühungen!

mit freundlichen Grüßen,

Joachim Drack, BSc