

Solare Reformierung von Biogas: Potentialanalyse mittels Prozesssimulation und techno-ökonomischer Bewertung

Solar reformation of biogas:
Potential analysis by means of process simulation
and techno-economic evaluation

Masterarbeit

Institut für Verbrennung und Gasdynamik
Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Universität Duisburg-Essen

Institut für Future Fuels
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

erstellt von

Simon Schmeing

Matrikelnummer: 3033363

Datum der Abgabe: 7. Oktober 2022

Erstgutachter:

Prof. Dr. Burak Atakan

Zweitgutachter:

Dr. Ulf Bergmann

Vorgesetzte am DLR:

Dipl.-Ing. Nathalie Monnerie, Dr. Michael Wullenkord

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Notation	IV
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Biogas	3
2.2 Reformierung	6
2.3 Fischer-Tropsch-Synthese	8
2.3.1 Ablaufende Reaktionen und Nutzungsverhältnis	8
2.3.2 Verschiedene Varianten der FT-Synthese	9
2.3.3 Syncrude-Zusammensetzung	10
2.3.4 Mögliche Produkte aus der FT-Synthese	11
2.4 Wärmebereitstellung mittels konzentrierter Solarstrahlung	13
2.4.1 Typen von Konzentrierenden Systemen	13
2.4.2 Solarfeld	14
2.4.3 Receiver	15
2.4.4 Wärmespeicher	19
2.5 Recitsol®-Verfahren	21
3 Prozessbeschreibung und Prozessauswahl	22
3.1 Prozessbeschreibung	22
3.2 Auswahl der Technologievarianten und der Betriebsbedingungen	25
4 Methoden	26
4.1 Modellierung Chemieteil in Aspen Plus®	26
4.1.1 Simulationssoftware Aspen Plus® und verwendetes Stoffmodell	26
4.1.2 Biogasmodell	29
4.1.3 Reformer	29

4.1.4	FT-Reaktor	30
4.1.5	Hydrocracker	32
4.1.6	Pumpen und Verdichter	32
4.1.7	Brenner	32
4.1.8	Absorber und Desorber	32
4.1.9	Rektifikationskolonnen	33
4.1.10	Materialauswahl	34
4.2	Wärmeintegration und Auslegung der Wärmeübertrager	35
4.3	Modellierung Solarteil	36
4.3.1	Modellteil 1: Solarfeld, Receiver und Turm in HFLCAL	36
4.3.2	Modellteil 2: Wärmespeicher und Wärmeträgerfluid-Kreislauf in Python	38
4.4	Technische Bewertungsmethoden	40
4.4.1	Produktdefinition	40
4.4.2	Stoffliche und Energetische Wirkungsgrade	41
4.5	Ökonomische Bewertung	41
4.5.1	Investitionskosten	41
4.5.2	Betriebskosten	45
4.5.3	Herstellungskosten	46
4.5.4	Sensitivitätsanalyse	47
5	Ergebnisse und Diskussion	48
5.1	Stoffliche Analyse	48
5.1.1	Analyse der Stoffströme	48
5.1.2	Einfluss der Rückführung der Tail-Gase	51
5.1.3	Kohlenstoffverluste	52
5.2	Pinch-Analyse und Wärmeübertrager-Netzwerk	53
5.3	Solare Wärmebereitstellung	55
5.3.1	Ergebnisse Modellteil 1: Solarfeld, Receiver und Turm	55
5.3.2	Ergebnisse Modellteil 2: Wärmeträgerfluid-Kreislauf	57
5.4	Energetische Effizienz	60

5.5	Ökonomische Analyse	62
5.5.1	Investitionskosten	62
5.5.2	Betriebskosten	64
5.5.3	Herstellungskosten	65
5.5.4	Sensitivitätsanalyse	68
6	Zusammenfassung und Ausblick	70
7	Anhang	72
7.1	Zugrundeliegende Daten für die Werkstoffauswahl	72
7.2	Weiteres Material zur Kostenberechnung	74
7.3	Wechselkurse und CEPCI-Werte	75
7.4	Überschlägige Berechnung der zusätzlichen Biogas-Reinigungskosten	76
	Abbildungsverzeichnis	77
	Tabellenverzeichnis	81
	Literaturverzeichnis	83
	Eidesstattliche Erklärung	89

Notation

Lateinische Symbole

I	Solarstrahlungsleistung
\dot{Q}	Wärmestrom
h_{Kol}	Kolonnenhöhe
C_p	Spezifische Wärmekapazität
$F_{BM,i}$	Bare-Module-Faktor
F_{GR}	Ökonomischer Zuschlagsfaktor
F_{TM}	Ökonomischer Zuschlagsfaktor
N_{min}	Mindeststufenanzahl einer Kolonne
Q_S	Speicherstand
R_{min}	Mindestrücklaufverhältnis
S_0	Referenz-Apparategröße
$T_{Rücklauf}$	Rücklauf-Temperatur
$T_{S,o}$	Obere Speichertemperatur
$T_{S,u}$	untere Speichertemperatur
T_S	Speichertemperatur
T_{Wand}	Außenwandtemperatur
h	Spezifische Enthalpie
S	Apparategröße
U	Wärmedurchgangskoeffizienten
w	Massenbruch
\dot{m}	Massenstrom

Griechische Symbole

λ_{WTF}	Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluides
η_{Boden}	Bodenwirkungsgrad
η_{is}	isotroper Wirkungsgrad für Pumpen und Verdichter
α_{ASF}	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

ε_{SM}	Schüttporosität
$\eta_{C,i}$	Kohlenstoffwirkungsgrad
η_{Feld}	Jährlicher Feldwirkungsgrad
η_{Helio}	jährlicher Heliostaten-Wirkungsgrad
η_{is}	Isetroper Verdichter- und Pumpen-Wirkungsgrad
η_{mech}	mechanischer Wirkungsgrad für Pumpen und Verdichter
Θ	Underwood-Konstante
ΔT_{log}	logarithmische mittlere Temperaturdifferenz
δ	Degressionsexponenten
ξ	Ausnutzungsfaktor eines thermoklinen Wärmespeichers

Indizes

a	aus
e	ein
h	heißer Strom
hk	Schwere Schlüsselkomponente
k	kalter Strom
lk	Leichte Schlüsselkomponente
S	Speicher
Sat	Sättigung
SM	Speichermedium
U	Umgebung
V	Verlust

Abkürzungen

ASF	Anderson-Schulz-Flory-Verteilung
BtL	Biomass-to-Liquid
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CSP	Concentrated Solar Power
CtL	Coal-to-Liquid

DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
FCI	fixe Investitionskosten
FT	Fischer-Tropsch
GtL	Gas-to-Liquid
HFLCAL	DLR interne Software zur Auslegung von Solarfeldern
HTFT	Hochtemperatur-FT-Synthese
NTFT	Niedertemperatur-FT-Synthese
OPEX	Betriebskosten
rWGS	reverse Wassergas-Shift-Reaktion
SPK	Synthetisches paraffines Kerosin
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
WTF	Wärmeträgerfluid
WC	Arbeitskapital

Summenformeln

C_i	Kohlenwasserstoff mit der Kohlenstoff-Kettenlänge i
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
Co	Cobalt
Fe	Eisen
NH_3	Ammoniak

1 Einleitung

Als eine Hauptursache für den globalen Klimawandel, der weitreichende Auswirkungen auf das Leben auf der Erde hat, werden vom Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) die anthropogenen CO₂-Emissionen gesehen [1, S. 7]. Der Flugverkehr war im Jahr 2018 für 2,5 % der weltweiten CO₂-Emissionen verantwortlich [2]. Zudem stiegen die CO₂-Emissionen des Flugsektors in den Jahren 2010 bis 2018 um jährlich 4 bis 5 % kontinuierlich an [2]. Es besteht somit Handlungsbedarf, die CO₂-Emissionen des Flugverkehrs zu reduzieren, um dem Klimawandel entgegenzuwirken.

Die zum Antrieb von Flugzeugen eingesetzten Energieträger müssen hohe Anforderungen an die gravimetrische und volumetrische Energiedichte erfüllen [3]. Stand der Technik ist die Verwendung von flüssigem Kerosin, welches über die Raffination von fossilem Erdöl hergestellt wird und dessen Verbrennung somit zum CO₂-Anstieg in der Erdatmosphäre beiträgt. Mit alternativen Kraftstoffen, wie Batterien und Wasserstoff, ist es heute noch schwierig, die benötigten Energiedichten in Flugzeugen bereitzustellen [3]. Deshalb wird in dieser Arbeit eine alternative Herstellungsrouten für Kerosin aus CO₂-armen Edukten und Energien betrachtet. Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung weist das alternativ hergestellte Kerosin nicht nur ähnliche Energiedichten wie konventionelles Kerosin auf, sondern es können auch die etablierten technischen Einrichtungen zu dessen Speicherung, Transport und Verbrennung weiterverwendet werden. Dieser „drop-in“-Ansatz hat somit das Potential, eine schnelle Maßnahme zur Emissionsminderung zu sein.

Ein bereits industriell etabliertes Verfahren zur Herstellung von Kerosin aus anderen Rohstoffen als Erdöl ist die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) [4]. Die FT-Synthese nutzt Synthesegas – ein Gasgemisch aus CO und H₂ – als Ausgangsstoff. Das Synthesegas wird zumeist über die Reformierung von Erdgas erzeugt und ist dann auch fossilen Ursprunges. Es bedarf somit für die CO₂-arme Kerosinproduktion eines alternativen Konzeptes der Synthesegaserzeugung. In der Literatur werden verschiedene Ansätze diskutiert. Adelung et al. [5] und König et al. [6] verfolgen die Ansätze der Kombination von Elektrolyse zur Wasserstoff-Erzeugung und anschließender reversen-Wassergas-Shift-Konvertierung (rWGS) zu Synthesegas. Das für die rWGS benötigte CO₂ wird aus den Abgasen von Industrieprozessen oder der Umgebung gewonnen. Ein anderer Ansatz ist die Vergasung von fester Biomasse zu Synthesegas [7]. Ein dritter Ansatz, der untersucht wird, ist die Reformierung von Biogas [8, 9]. Der Hauptbestandteil von Biogas ist, wie ebenfalls von Erdgas, Methan. Der im Biogas enthaltene Kohlenstoff stammt ursprünglich aus der Atmosphäre, weshalb dessen Nutzung netto CO₂-neutral sein kann. Aufgrund der Ähnlichkeit zum etablierten Verfahren der Erdgas-Reformierung erscheint der Ansatz der Biogas-Reformierung vielversprechend und wird deshalb auch in dieser Arbeit verfolgt. Der größte Unterschied zum konventionellen Ansatz besteht in dem deutlich größeren CO₂-Gehalt im Biogas.

Da die Reformierung endotherm ist, besteht ein Wärmebedarf, der im konventionellen Verfahren durch den zusätzlichen Einsatz von Erdgas als Brennstoff bereitgestellt wird. In dieser Arbeit wird stattdessen die Wärmebereitstellung mit Hilfe von Solarstrahlung betrachtet, um Brennstoff einzusparen. Da die Wärmebereitstellung über Solarstrahlung nicht den Umweg über andere Energieformen, wie elektrische Energie oder chemische Energie, geht, hat sie das Potential, eine

effiziente und kostengünstige Methode zu sein. Zudem ist sie mit geringen CO₂-Emissionen verbunden. Die solare Reformierung wurde bereits von verschiedenen Autoren untersucht [10], beschränkt sich aber zumeist auf die Reformierung von Methan. Die wissenschaftliche Neuerung des in dieser Arbeit betrachteten Prozesskonzeptes ist somit vor allem in der Kombination von Biogas-Reformierung und solarer Wärmebereitstellung, sowie dessen Auswirkungen auf den Gesamtprozess zu sehen.

An das verfolgte Prozesskonzept der solaren Reformierung von Biogas und der anschließenden FT-Synthese zu Kerosin stellen sich somit die folgenden wissenschaftlichen Fragestellungen:

- Welche Ausführungsvarianten sind für den Reformier und die FT-Synthese am geeignetsten?
- Welche Auswirkungen hat der hohe CO₂-Gehalt des Biogases im Reformier und im weiteren Prozess?
- Wie lässt sich die solare Wärme möglichst effizient bei den Temperaturen des Reformiers bereitstellen?
- Wie lässt sich mit dem inhärent instationären Solarstrahlungsangebot umgehen?
- Wie viel kostet es im Vergleich zum industriellen Standard, Kerosin über das alternative Verfahren herzustellen? Was sind die größten Kostentreiber?
- Welche Kostenreduktionen können im Sinne einer Potentialanalyse in Zukunft oder durch Prozessverbesserungen erwartet werden?
- Wie stark lassen sich die CO₂-Emissionen mit dem Herstellungsverfahren reduzieren?

Dieser Fragestellung wird in der vorliegenden Arbeit auf folgende Weise nachgegangen: Auf Basis einer gegebenen Technologieübersicht werden die Hauptkomponenten des Prozesses ausgewählt und ein detailliertes Fließbild des Herstellungsprozesses erstellt. Die stationäre Fließbildmodellierung erfolgt mit Hilfe des Software-Programms Aspen Plus®. Die instationäre solare Wärmebereitstellung wird stündlich aufgelöst über einen Tag hinweg betrachtet. Die Modellierung erfolgt anhand der Software HFLCAL und einem selbst geschriebenen Python Skript. Der Gesamtprozess wird abschließend hinsichtlich der auftretenden Stoff- und Energieströme analysiert. Es wird eine Kostenschätzung basierend auf der Bare-Module-Methode [11] durchgeführt, mit deren Hilfe die Herstellungskosten für Kerosin bestimmt werden. Es werden zwei verschiedene Biogastypen mit unterschiedlichen Kosten betrachtet. Zur Fehlereinschätzung und Potentialanalyse werden verschiedene Kostenparameter in einer Sensitivitätsanalyse variiert. Begonnen wird im Folgenden mit der Technologieübersicht und den grundlegenden Eigenschaften der wichtigsten Prozesskomponenten.

2 Grundlagen

2.1 Biogas

Biogas entsteht durch die mikrobielle Vergärung von Biomasse unter anaeroben Bedingungen. Die Vergärung wird im industriellen Maßstab in verschiedenen Anlagentypen durchgeführt. Die International Energy Agency unterscheidet zwischen drei Haupttechnologien: Deponieanlagen, Abwasseraufbereitungsanlagen und landwirtschaftliche Anlagen [12, S. 25]. Die eingesetzten Ausgangsstoffe – auch Substrate genannt – sind sehr vielseitig und variieren sowohl zwischen den verschiedenen Anlagentypen, als auch zwischen Anlagen des gleichen Typs und für eine spezifische Anlage mit der Zeit. Die Substrate lassen sich in vier Kategorien einteilen: Ernterückstände, Tierischer Dünger, organische Abfälle und Klärschlamm [12, S. 25].

Die zwei Hauptkomponenten von Biogas sind CH_4 und CO_2 . Die genaue Zusammensetzung variiert mit den Bedingungen bei der Vergärung und dem eingesetzten Substrat [12, S. 13]. Typische Volumenanteile betragen 45 bis 70 % für CH_4 und 30 bis 45 % für CO_2 [13]. Der Energiegehalt des Biogases wird maßgeblich durch CH_4 bestimmt. Somit sind hohe CH_4 -Gehalte für die meisten Anwendungen wünschenswert. Für die oben genannten Zusammensetzungen liegt der untere Heizwert von Biogas zwischen 16 und 25 MJ/Nm³ [12]. Nebenbestandteile sind N_2 , O_2 und H_2O , die wenige Volumenprozent ausmachen. Tabelle 2-1 zeigt Mittelwerte und Wertebereich der Volumenanteile von trockenem Biogas aus drei Anlagentypen. Die Unterschiede zwischen den Anlagentypen sind gering verglichen mit den Unterschieden, die innerhalb eines Anlagentyps auftreten können. Dies deutet darauf hin, dass es für eine gewünschte Biogaszusammensetzung nicht entscheidend welcher Anlagentyp verwendet wird.

Tabelle 2-1: Zusammensetzung hinsichtlich der Hauptkomponenten von drei verschiedenen Biogastypen nach [14]. Die Daten basieren auf Biogaszusammensetzungen aus mehr als 20 verschiedenen Anlagen.

Hauptkomponente	Landwirtschaftliches Biogas		Biogas aus organischen Abfällen		Deponie-Biogas	
	Spanne (Vol-%)	Mittelwert (Vol-%)	Spanne (Vol-%)	Mittelwert (Vol-%)	Spanne (Vol-%)	Mittelwert (Vol-%)
CH₄	49 - 69	56	44 - 67	56	40 - 70	53
CO₂	29 - 44	40	30 - 44	37	25 - 40	35
N₂	0,6 - 13	3	0,1 - 6	1	0 - 17	< 5
O₂	0,2 - 3	0,6	0,1 - 3	0,6	0 - 3	< 1

Zusätzlich enthält Biogas eine Vielzahl Spurenstoffe im ppb- bis ppm-Bereich. Trotz der geringen Konzentration stellen manche Spurenstoffe erhebliche Probleme für technische Komponenten dar und

müssen vor der Weiterverwendung aus dem Biogas entfernt werden. Problematische Spurenstoffe für Prozesse, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden, sind schwefelhaltige Komponenten – hauptsächlich Schwefelwasserstoff (H₂S) –, Siloxane, Halogene und Ammoniak. Schwefelkomponenten gelten als die problematischsten Spurenstoffe. H₂S kann Schwefeldioxid und Schwefelsäure bilden, die gesundheitsschädlich und hoch korrosiv sind [14]. Zudem wirken die Schwefelkomponenten, sowie die Halogene, als Katalysatorgifte, d.h. sie mindern die Aktivität vieler Katalysatoren; unter anderem die in dieser Arbeit betrachteten Ni-, Co- und Fe-Katalysatoren [15, 16]. Für die Entfernung der Spurenstoffen aus dem Biogas sind verschiedene Prozesse etabliert [17]. Sie stellt jedoch einen zusätzlichen Kostenaufwand dar. Tabelle 2-2 zeigt den Gehalt der Spurenstoffe im Biogas aus verschiedenen Anlagentypen, sowie deren Auswirkung auf den Prozess und etablierte Reinigungsverfahren. Im Mittel weisen Deponieanlagen ca. ein Drittel geringere H₂S-Gehalte als die anderen beiden Anlagentypen auf. Die Anteile der übrigen Spurenstoffe sind in Deponieanlagen jedoch am größten und in landwirtschaftlichen Anlagen am geringsten.

Tabelle 2-2: Mittelwerte der Spurenstoffgehalte drei ausgewählter Biogastypen nach [14]. Die Daten basieren auf Biogaszusammensetzungen aus mehr als 20 verschiedenen Anlagen.

Spurenstoff	Landwirtschaftliches Biogas	Biogas aus organischen Abfällen	Deponie-Biogas	Wirkung
H₂S (ppm_v)	661	688	437	Katalysatorgift, Korrosion
Siloxane (mg/m³)	< 0,02	1	3	Mech. Verschleiß
Halogene (ppm_v)	-	-	89	Katalysatorgift

Der gesamte im Biogas enthaltene Kohlenstoff stammt ursprünglich aus atmosphärischem CO₂, welches beim pflanzlichen Wachstum des organischen Ausgangsstoffs in Biomasse umgesetzt wurde. Dadurch wird selbst bei der vollständigen Umwandlung des im Biogas enthaltenen Kohlenstoffs zu CO₂ maximal so viel CO₂ freigesetzt, wie ursprünglich gebunden wurde. Somit ist die Biogasnutzung an sich CO₂-neutral. Das Emissionshandelssystem der Europäischen Union schreibt für die Emission von CO₂ und anderen Treibhausgasen in gewissen Industriebranchen den Besitz von Emissionszertifikaten vor. Der Erwerb von Zertifikaten ist für den Emittenten mit zusätzlichen Kosten verbunden. Emissionen aus der Biogasnutzung fallen jedoch nicht unter den EU-Emissionshandel [18]. Dies stellt einen möglichen ökonomischen Vorteil gegenüber fossilen Alternativen, wie Erdgas, dar.

Abbildung 2-1 zeigt den Preis von ungereinigtem Biogas in Abhängigkeit des eingesetzten Substrates. Der Preis liegt zwischen 2,5 und 22 \$/MBtu. Die geringsten Preise lassen sich mit Biogas aus organischen festen Abfällen realisieren, welche in Deponieanlagen zum Einsatz kommen. Ein Mittlerer Preis für Deponieanlagen liegt bei etwa 8 \$/MBtu. Landwirtschaftliche Biogasanlagen, die primär

Nutzpflanzen und tierischen Dünger verarbeiten, weisen etwa doppelt so hohe Biogaskosten von ca. 16 \$/MBtu auf.

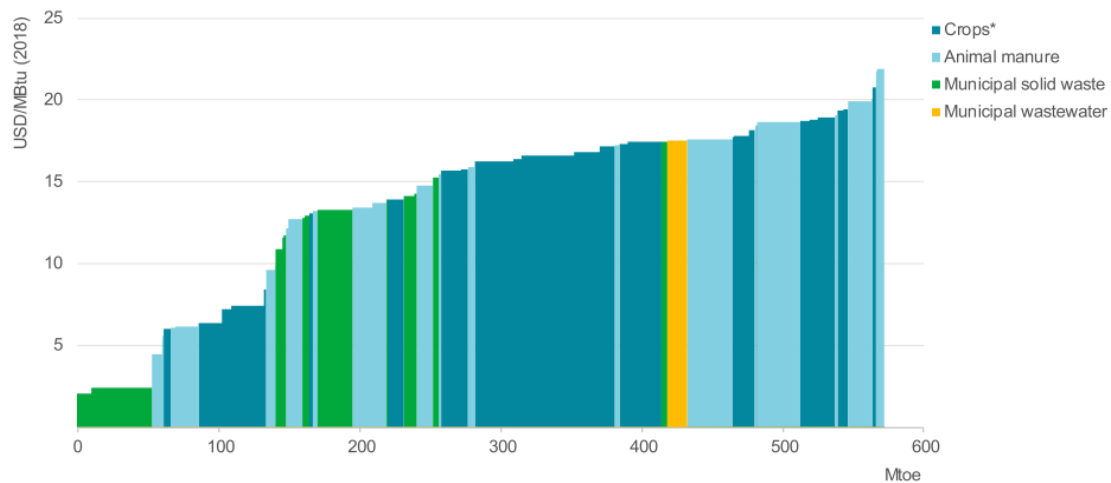


Abbildung 2-1: Biogaspreis für Biogas aus verschiedenen Substratklassen in Abhängigkeit der Verfügbaren weltweiten Produktionspotentiale. Deponieanlagen nutzen feste organische Abfälle (grün); landwirtschaftliche Anlagen verarbeiten Nutzpflanzen und tierischen Dünger (blau). Die Preise gelten für ungereinigtes Biogas und sind auf den unteren Heizwert bezogen. Entnommen aus [12].

Die häufigste Anwendung von Biogas ist dessen Verbrennung zur Strom- und Wärmeerzeugung. Ebenfalls etabliert ist die Biogasaufwertung. Dabei wird das enthaltene CO₂ durch Reinigungsverfahren, wie Absorption, Adsorption oder Membranverfahren entfernt [19]. Dadurch lässt sich der Heizwert steigern. Die Aufwertung eröffnet die Möglichkeit, Biogas ins Erdgasnetz einzuspeisen oder als Kraftstoff für Fahrzeuge zu nutzen.

Als Regionen mit den größten Biogasproduktionskapazitäten konnten Europa, China und die USA identifiziert werden [12]. Die drei Länder mit der höchsten Biogasproduktion innerhalb Europas sind Deutschland, gefolgt von Großbritannien und Italien. In China kommen überwiegend kleinstanlagen zum Einsatz, die aufgrund ihrer Größe für die vorliegende Arbeit als ungeeignete Biogas-Quellen beurteilt werden. Da in dieser Arbeit ein Prozess mit solarer Wärmebereitstellung entwickelt werden soll, besteht an einen möglichen Standort neben der Anforderung der Biogas-Verfügbarkeit zusätzlich die Anforderung der hohen Solareinstrahlung. Außerdem werden für die solare Wärmebereitstellung große und ebene Flächen benötigt. Dies grenzt die möglichen Standorte weiter ein. Abbildung 2-2 zeigt weltweite Gebiete mit hoher Solareinstrahlung und geeigneter Flächenbeschaffenheit. Es lässt sich erkennen, dass innerhalb Europas die geeignete Fläche für die solare Wärmebereitstellung stark begrenzt ist. In Italien sind vereinzelt geeignete Flächen vorhanden. Innerhalb der USA lassen sich viele geeignete Flächen ausmachen, insbesondere in Texas. Es wird sich deshalb im Rahmen dieser Arbeit auf mögliche Standorte in Italien und in Texas beschränkt. In Italien wird Biogas primär in landwirtschaftlichen Anlagen produziert. 1255 der insgesamt 1555 Biogas-Anlagen sind landwirtschaftlichen Anlagen [20]. In Texas wird primär Deponie-Biogas produziert [21]. Es werden daher in dieser Arbeit zwei Biogastypen betrachtet: Deponie-Biogas und landwirtschaftliches Biogas.

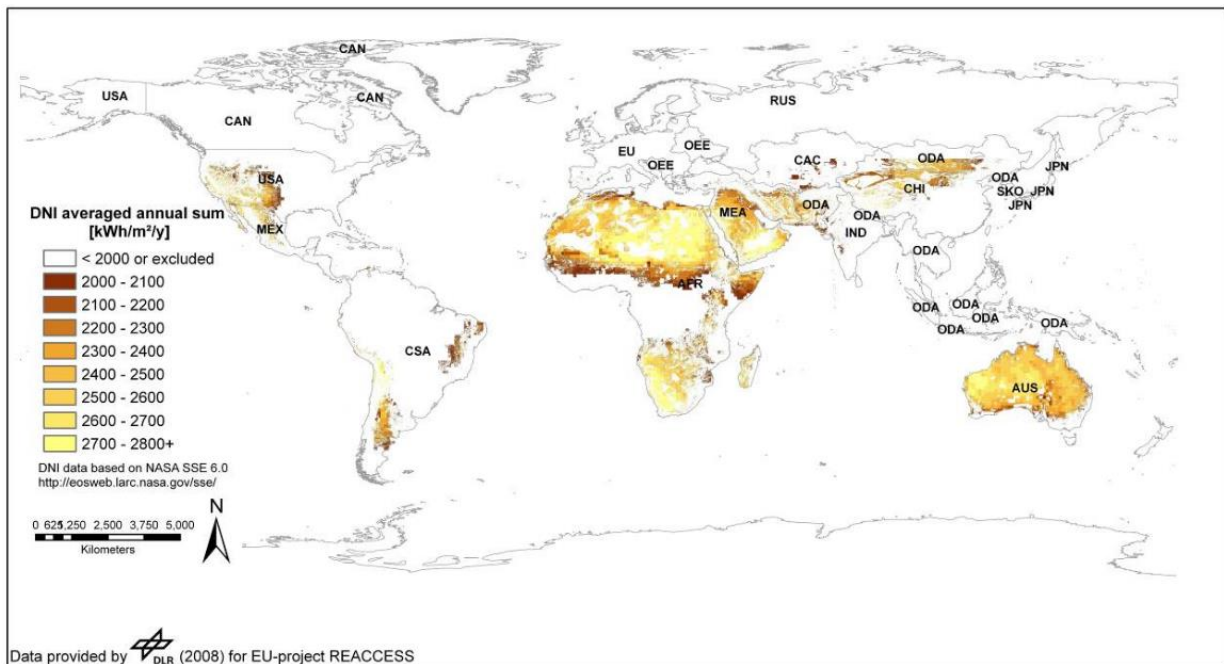
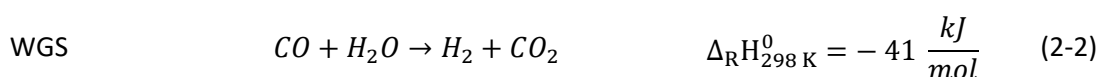
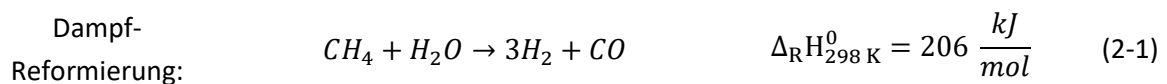


Abbildung 2-2: Weltweite Flächeneignung für die solare Wärmebereitstellung. Entnommen aus [22].

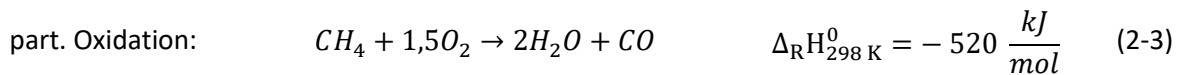
2.2 Reformierung

Die Reformierung ist ein etabliertes Verfahren zur Produktion von Synthesegas. 90 % des weltweit industriell hergestellten Synthesegases wird über die Dampf-Reformierung von Erdgas erzeugt [23]. Unter Synthesegas wird dabei ein Gasmisch aus H_2 und CO verstanden. Es sind verschiedene Arten der Reformierung etabliert, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

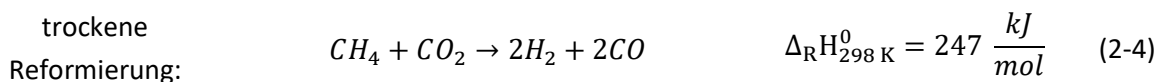
Bei der Dampf-Reformierung wird Methan zusammen mit Wasserdampf zu Synthesegas nach Gl. (2-1) umgesetzt. Die Reaktion ist mit einer Standardreaktionsenthalpie von 206 kJ/mol stark endotherm. Die benötigte Reaktionswärme wird typischerweise über die Verbrennung eines Teils des Methans bereitgestellt und von außen auf den Reaktor übertragen. Parallel läuft die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) nach Gl. (2-2) ab.



Ein alternatives Verfahren ist die autotherme Reformierung. Dabei wird Dampf-Reformierung kombiniert mit der partiellen Oxidation von Methan nach Gl. (2-3). Die partielle Oxidation ist stark exotherm und deckt den Wärmebedarf der Dampf-Reformierung, sodass dem Reaktor keine Wärme von außen zugeführt werden muss. Es wird somit zusätzliches Methan als Brennstoff benötigt, genau wie bei Dampf-Reformierung.



Zudem wird die trockene Reformierung nach Gl. (2-4) diskutiert, die eine Möglichkeit bietet, CO_2 in ein nützliches Produkt umzuwandeln. Diese Variante ist somit insbesondere bei der Nutzung von CO_2 -haltigem Biogas als Edukt vielversprechend. Die Reaktion ist ähnlich stark endotherm, wie die Dampf-Reformierung. Ein Nachteil ist, dass es aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils zur problematischen Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator kommen kann. Dem kann durch eine Kombination aus trockener und Dampf-Reformierung entgegengewirkt werden, welche als gemischte Reformierung bezeichnet wird. Die weiteren Ausführungen beschränken sich daher auf die gemischte Reformierung.



Die Kohlenstoffablagerung ist deshalb problematisch, weil sie die Aktivität und die Lebensdauer der typischerweise verwendeten Nickel-Katalysatoren herabsetzt [24]. Edelmetall-Katalysatoren sind resistenter gegen die Kohlenstoffablagerung, werden aber aufgrund der hohen Kosten selten eingesetzt. Die Kohlenstoffablagerung erfolgt anhand verschiedener Reaktionen, von denen eine Auswahl in den Gl- (2-5) bis (2-7) dargestellt ist. In einer Gleichgewichtsanalyse nach von Storch et al. konnte gezeigt werden, dass geringe Temperaturen die Kohlenstoffablagerung begünstigen [24]. Unter den betrachteten Bedingungen sind Temperaturen von mindestens 750 °C notwendig, um die Kohlenstoffbildung im Gleichgewicht zu verhindern. Außerdem führen kleine Verhältnisse von Dampf zu Kohlenstoff im Edukt zu einer erhöhten Kohlenstoffablagerung [15, S. 92].



Die Reformierung wird oft bei hohen Temperaturen von 800 bis 1000 °C durchgeführt [25]. Aufgrund der hohen Temperaturen läuft die Kinetik der Reaktionen schnell ab. Es wird dann auch bei hohen Raumgeschwindigkeiten die Zusammensetzung des chemischen Gleichgewichts fast vollständig erreicht [15, S. 82]. Es ist daher wichtig zu betrachten, wie sich die Gleichgewichtslage beeinflussen lässt. Beide Reformierungsreaktionen der gemischten Reformierung sind endotherm, sodass eine Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht so verschiebt, dass mehr Synthesegas gebildet wird. In beiden Reaktionen reagieren zwei Eduktmoleküle zu vier Produktmolekülen, sodass nach dem Prinzip von Le Chatelier geringe Drücke die Bildung von Synthesegas begünstigen. In der Praxis werden aber dennoch oft hohe Betriebsdrücke gewählt, um einen erhöhten Gasmassenstrom im Reaktor umsetzen zu können, sodass der Reaktor kleiner gebaut werden kann.

Vergleicht man die Reaktionsgleichungen der trockenen und der gemischten Reformierung, fällt auf, dass beide Synthesegas mit einem unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnis erzeugen. Bei der Dampfreformierung wird dreimal so viel H_2 wie CO gebildet. Bei der trockenen Reformierung hingegen liegt das H_2/CO -Verhältnis bei eins. Es lassen sich somit bei gleichzeitigem Ablauf beider Reaktionen für die gemischte Reformierung H_2/CO -Verhältnisse zwischen 1 und 3 erwarten. In der Praxis werden

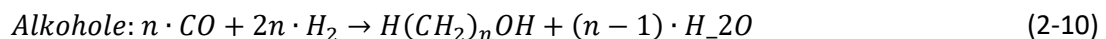
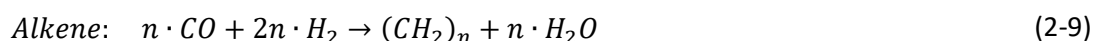
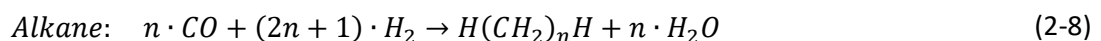
Abweichungen von diesen Werten beobachtet, weil parallel auch die WGS-Reaktion abläuft. Es ist wichtig, dass die Synthesegaszusammensetzung den Anforderungen des nachgeschalteten Prozessschritts genügt. Für die Fischer-Tropsch-Synthese, die als folgender Prozessschritt in dieser Arbeit diskutiert wird, werden H_2/CO -Verhältnisse von knapp über 2 benötigt [15, S. 73] (im Falle einer Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese). Die gemischte Reformierung ist somit gut dazu geeignet Synthesegas in der benötigten Zusammensetzung bereitzustellen. Die Fischer-Tropsch-Synthese wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

2.3 Fischer-Tropsch-Synthese

2.3.1 Ablaufende Reaktionen und Nutzungsverhältnis

Die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) ist ein großtechnisch etabliertes Verfahren, das heute primär genutzt wird, um feste oder gasförmige kohlenstoffhaltige Energieträger in flüssige Kraftstoffe oder Chemikalien zu überführen [16, S. 3]. In diesem Zusammenhang wird auch von Gas-to-Liquid (GtL) und Coal-to-Liquid (CtL) Verfahren gesprochen.

Im Detail wandelt die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) Synthesegas in ein breites Produktgemisch um, welches als Syncrude bezeichnet wird. Die Hauptbestandteile des Produktes sind Alkane und Alkene in einem weiten Kohlenstoff-Kettenlängen-Bereich, sowie Wasser. Nebenproduktgruppen sind Alkohole, Aromaten und Carbonsäuren. Bei der FT-Synthese laufen Polymerisationsreaktionen ab, bei denen sukzessive ein weiteres Monomer zu einer bestehenden Kette aus Monomeren hinzugefügt wird. Aufgrund dieses Reaktionsmechanismus bilden sich alle Spezies der homologen Reihen. Die Bildung der Komponenten der drei wichtigsten Stoffklassen können vereinfacht nach Gl. (2-8) bis (2-10) dargestellt werden. Dabei steht n für die Kohlenstoff-Kettenlänge (C-Kettenlänge) der gebildeten Komponente. Die FT-Synthese ist heterogen katalysiert. Manche der verwendeten Katalysatoren beschleunigen zudem die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) nach Gl. (2-14). Die genau Reaktionsenthalpie der FT-Synthese hängt davon ab, welche Reaktionen in welchem Maße ablaufen. Sie ist jedoch in der Praxis stets exotherm.



Es lässt sich anhand der Gleichungen (2-8) bis (2-10) erkennen, dass bei der Bildung der Produkte je nach Produktgruppe und Kettenlänge die Synthesegas-Komponenten CO und H_2 in einem bestimmten Verhältnis verbraucht werden. Für Alkane werden die Synthesegaskomponenten beispielsweise im folgenden Verhältnis verbraucht:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{2n + 1}{n} \quad (2-12)$$

Das Verbrauchsverhältniss ist immer größer als zwei. Je langkettiger das Produktgemisch ist, desto näher liegt das Verbrauchsverhältnis bei zwei. Das Verbrauchsverhältnis in dem alle Reaktionen in Summe die Synthesegaskomponenten verbrauchen wird als Nutzungsverhältnis N_{FT} bezeichnet. Damit sich die Synthesegaszusammensetzung im FT-Reaktor nicht ändert, muss das H₂/CO-Verhältnis des zugeführten Synthesegases dem Nutzungsverhältnis entsprechen. Eine konstante Synthesegaszusammensetzung im FT-Reaktor ist wichtig, da sich sonst die Produktzusammensetzung in unerwünschter Weise verändern kann [16, S. 84].

2.3.2 Verschiedene Varianten der FT-Synthese

Es werden verschiedene Typen der FT-Synthese unterschieden, die in Tabelle 2-3 zusammengefasst sind. Die Hauptunterscheidung erfolgt anhand der Temperatur und des verwendeten Katalysators. Bei der Hochtemperatur-FT-Synthese (HTFT) liegt die Reaktionstemperatur zwischen A und B. In der Praxis kommen nur Eisen-Katalysatoren zum Einsatz. Verwendete werden Wirbelschicht-Reaktoren. Bei der Niedertemperatur-FT-Synthese (NTFT), die in einem Temperaturbereich von A bis B abläuft, kommen sowohl Eisen- als auch Cobalt-Katalysatoren zum Einsatz. Beide Katalysatorarten werden hier in Festbett- und Slurry-Reaktoren eingesetzt.

Tabelle 2-3: Übersicht über die Temperaturbereiche, Katalysatoren und Reaktorbauweisen, die bei den verschiedenen Typen der FT-Synthese zum Einsatz kommen.

	HTFT	NTFT	
Temperaturbereich	320 – 350 °C [16]	220-250 °C [16]	
Katalysator Hauptkomponente	Eisen	Eisen	Cobalt
Reaktorbauweise	Wirbelschicht, zirkulierende Wirbelschicht	Festbett, Slurry	Festbett, Slurry

Aufgrund der geeigneteren Produktzusammensetzung für die Kerosinproduktion, die im nächsten Unterkapitel dargestellt wird, fokussieren sich die folgenden Ausführungen auf die NTFT. Im Folgenden werden zunächst die beiden bei der NTFT eingesetzten Reaktorbauweisen näher vorgestellt. Diese sind dazu in Abbildung 2-3 veranschaulicht. In einem Festbett-Reaktor befindet sich die Katalysatorschüttung in einer Vielzahl parallel angeordneter Rohre, die von dem Synthesegas durchströmt werden. Die Rohre werden auf der Außenseite von einem Kühlmedium gekühlt. Um den mit der Zeit deaktivierten Katalysator zu ersetzen, muss der Betrieb unterbrochen und die Katalysatorschüttung ausgetauscht werden. In einem Slurry-Reaktor hingegen befindet sich in einem Tank das Gemisch der flüssigen FT-Reaktionsprodukte. Der Katalysator ist in der Flüssigkeit dispergiert. Das Flüssiggemisch wird als Slurry bezeichnet, und es wird von unten vom Synthesegas durchströmt. Zur Abfuhr der Reaktionswärme sind Rohre, durch die ein Kühlmittel strömt, in den Tank eingelassen. Damit der Katalysator nicht mit dem flüssigen Produkt ausgetragen wird, muss der Katalysator kontinuierlich abgetrennt und in den Slurry zurückgeleitet werden. Auf diese Weise kann der Katalysator auch während des Betriebs ersetzt werden. Die Abtrennung des Katalysators aus dem

Slurry ist technisch anspruchsvoll, wurde aber in den realisierten GtL-Anlagen „Oryx“ und „Escravos“ verwirklicht [16, S. 243]. Der Slurry-Reaktor zeichnet sich gegenüber dem Festbett-Reaktor durch geringe Betriebs- und Kapitalkosten, sowie eine einfachere Bauweise aus [26]. Außerdem ermöglicht er prinzipiell geringere Stillstandszeiten aufgrund der Art des Katalysatorwechsels.

Die bei der NTFT eingesetzten Katalysatoren unterscheiden sich u.a. hinsichtlich ihres Preises. Cobalt ist deutlich teurer als Eisen [27]. Im Gegenzug weisen Cobalt-Katalysatoren dafür längere Lebensdauern und höhere Katalytische-Aktivitäten auf, weshalb weniger Katalysatormenge benötigt wird. Zudem katalysiert Eisen die rWGS-Reaktion, Cobalt hingegen nicht. Etwaiges CO₂ im Edukt des FT-Reaktors, womit insbesondere bei dem Einsatz von CO₂-haltigem Biogas zu rechnen ist, kann somit bei Verwendung eines Cobalt Katalysators nicht umgesetzt werden.

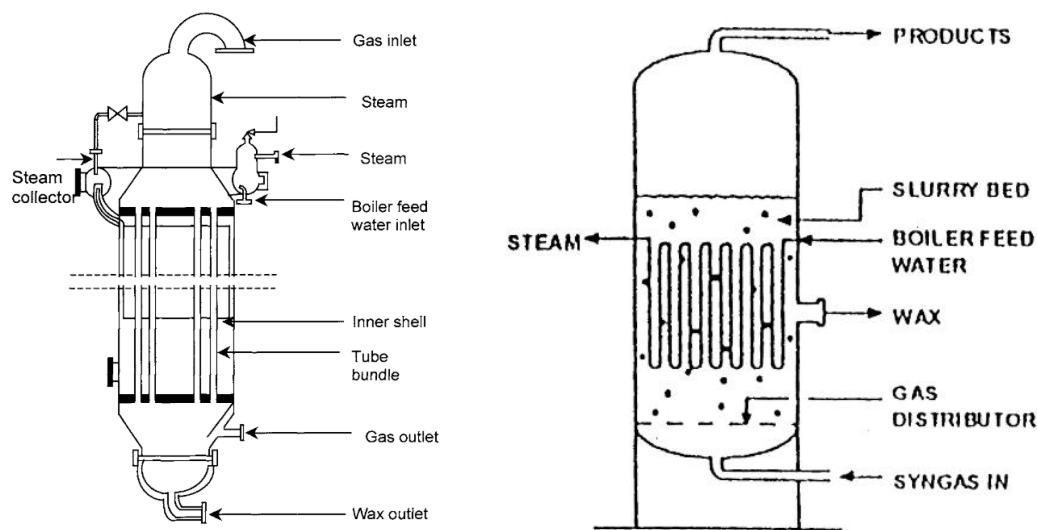


Abbildung 2-3: Eingesetzte Reaktorbauweisen bei der Niedertemperatur-FT-Synthese. **Links:** Festbett-Rohrreaktor. Entnommen aus [28, S. 69]. **Rechts:** Slurry-Reaktor. Entnommen aus [29].

2.3.3 Syncrude-Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Syncrudes ist von vielen Faktoren abhängig. Einen wichtigen Einfluss haben Temperatur, Druck, Katalysator und die Eduktzusammensetzung [30, S. 24]. Abbildung 2-4 zeigt typische Syncrude Zusammensetzungen für die drei gängigen FT-Varianten. Für die Fe-HTFT weist das Syncrude die kürzeste C-Kettenlängenverteilung auf. Über 70 % der Produkte weisen Kettenlängen von zehn oder geringer auf. Zudem ist der Anteil der Alkene deutlich höher als bei den anderen beiden Varianten. Der Hauptbestandteil der beiden niedertemperaturigen FT-Verfahren sind langkettige Alkane. Über 60 % des Produktes machen Alkane mit einer Kettenlänge von elf und länger aus. Die beiden NTFT Verfahren unterscheiden sich primär dadurch, dass die Co-NTFT einen nochmals erhöhten Gehalt an Alkanen aufweist.

Product fraction	Carbon range	Compound class	Syncrude composition ^a (mass%)		
			Fe-HTFT	Fe-LTFT	Co-LTFT
Tail gas	C ₁	Alkane	12.7	4.3	5.6
	C ₂	Alkene	5.6	1.0	0.1
		Alkane	4.5	1.0	1.0
LPG	C ₃ -C ₄	Alkene	21.2	6.0	3.4
		Alkane	3.0	1.8	1.8
Naphtha	C ₅ -C ₁₀	Alkene	25.8	7.7	7.8
		Alkane	4.3	3.3	12.0
		Aromatic	1.7	0	0
		Oxygenate	1.6	1.3	0.2
Distillate	C ₁₁ -C ₂₂	Alkene	4.8	5.7	1.1
		Alkane	0.9	13.5	20.8
		Aromatic	0.8	0	0
		Oxygenate	0.5	0.3	0
Residue/wax	C ₂₂ +	Alkene	1.6	0.7	0
		Alkane	0.4	49.2	44.6
		Aromatic	0.7	0	0
		Oxygenate	0.2	0	0
Aqueous product	C ₁ -C ₅	Alcohol	4.5	3.9	1.4
		Carbonyl	3.9	0	0
		Carboxylic acid	1.3	0.3	0.2

Abbildung 2-4: Typische Syncrude-Zusammensetzung der drei gängigen FT-Synthese-Typen. Entnommen aus [16, S. 9].

Die Kettenlängenverteilung innerhalb einer Produktklasse lässt sich oft in guter Genauigkeit mit Hilfe der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF-Verteilung) beschreiben. Diese basiert auf der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der ein weiteres Monomer an der Oligomerkette hinzugefügt wird, unabhängig von der Kettenlänge ist. Diese Wahrscheinlichkeit wird als Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_{ASF} bezeichnet. Der Massenanteil der Spezies mit der Kettenlänge n lässt sich nach der ASF-Verteilung bei Kenntnis von α_{ASF} wie folgt berechnen:

$$w_n = n\alpha^{(n-1)}(1 - \alpha)^2 \quad (2-13)$$

Typische Werte für α_{ASF} liegen zwischen 70 und 95 % [28]. Je höher α_{ASF} , desto langkettiger ist das Produktgemisch. Die Gültigkeit der ASF-Verteilung weist gewisse Einschränkungen auf. In einigen Fällen werden zwei Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten benötigt, um die Verteilung akkurat zu beschreiben. Eine für den kurz-kettigen und eine für den langkettigen Teil des Produktes. Zudem weichen bestimmte Spezies merklich von der ASF-Verteilung ab. Dazu zählen u.a. Methan und Ethen.

2.3.4 Mögliche Produkte aus der FT-Synthese

Da das Syncrude eine breite Kettenlängenverteilung und viele verschiedene Stoffklassen aufweist, lassen sich viele unterschiedliche Produkte aus Syncrude herstellen. Die HTFT bietet sich aufgrund des großen Massenanteil von Komponenten innerhalb der Benzinfraktion (hier als C5-C10 definiert) und des hohen Anteils an kurz-kettigen Alkenen für die kombinierte Produktion von Benzin und Chemikalien, wie z.B. Ethen, an. Bei der NTFT fallen mehr langkettige Produkte im Syncrude an. Daher bieten sich länger-kettige Kraftstoffe wie Diesel und Kerosin, sowie Wachse als Produkte an.

Die Zusammensetzung des Syncrudes erfüllt jedoch im Allgemeinen noch nicht die Anforderungen an die Produkte, sodass nachfolgende Raffinationsschritte notwendig sind. Typische Raffinationsschritte sind Hydrocracken, Hydrotreating, Aromatisierung und Isomerisierung. Das Hydrocracken ist insbesondere wichtig für die Diesel- und Kerosinproduktion aus der NTFT-Synthese um, langkettige Kohlenwasserstoffe zu spalten und so in den gewünschten Kettenlängenbereich der Kraftstoffe zu überführen. Die gleichzeitige Wasserstoffzufuhr im Cracker hilft dabei den Anteil an Alkanen aufrechtzuerhalten, die mit kürzer werdender Kettenlänge ein höheres Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen aufweisen. Für die Herstellung von Kerosin aus NTFT-Syncrude gelten die benötigten Raffinationsschritte als überschaubar [31]. Die Raffination von NTFT-Syncrude zu Diesel gilt hingegen als komplexer [31].

Für Kraftstoffe, die in Flugzeugen eingesetzt werden, bestehen internationale Regularien. Die ASTM-Norm D7566 [32] regelt die Verwendung von Flugzeugtreibstoffen, welche über die FT-Synthese hergestellt wurden. Flugzeugtreibstoff aus der FT-Synthese wird in diesem Zusammenhang als synthetisches paraffines Kerosin (SPK) bezeichnet. Die Norm erlaubt eine Beimischung von SPK zu konventionellem Kerosin von bis zu 50 Vol.-%. Die Mischung muss den Anforderungen an konventionellem Kerosin genügen, die in der ASTM-Norm D1655 [33] festgelegt sind. Zusätzlich stellt die ASTM-Norm D7566 Anforderungen an die Eigenschaften von SPK, die sich von den Anforderungen an konventionelles Kerosin unterscheiden. Einige vorgegebene Eigenschaften sind in Tabelle 2-4 aufgeführt. Eine hohe Energiedichte ist vorgegeben, um Langstreckenflüge zu ermöglichen und die Kraftstoffeffizienz zu erhöhen. Niedrige Gefrierpunkte sind erforderlich, um einen sicheren Betrieb bei niedrigen Temperaturen in großen Flughöhen zu gewährleisten. Der Aromatengehalt ist entscheidend für die Schmiereigenschaften des Flugzeugtreibstoffs und gewährleistet die Dichtigkeit von O-Ringen. Die Zusammensetzung von SPK ist nicht direkt vorgeschrieben, sondern ergibt sich aus den Anforderungen an die Eigenschaften. Um einen Eindruck zu gewinnen, welche SPK-Zusammensetzungen die Anforderungen erfüllen, werden fünf kommerzielle SPKs nach [34, S. 5 f.] betrachtet. Alle fünf SPKs bestehen zu über 90 % aus den Stoffklassen der n-Alkane und iso-Alkane. Dabei kann je nach Herstellungsverfahren der Anteil an n-Alkanen oder der Anteil an iso-Alkanen überwiegen. Bis auf geringfügige Ausnahmen weisen die Bestandteile Kohlenstoffkettenlängen im Bereich von 8 bis 17 auf. Vergleicht man diese Zusammensetzungen mit dem Syncrude aus den verschiedenen FT-Synthese-Typen nach Abbildung 2-4 lässt sich feststellen, dass der hohe Anteil an Alkanen und die Kettenlängenverteilung am ehesten durch Syncrude aus der Co-NTFT-Synthese erreicht wird. Ein Unterschied besteht in dem hohen Anteil an C_{22+} , welcher nicht in den kommerziellen SPKs vorkommt.

Tabelle 2-4:

Ausgewählte Eigenschaften an SPK und konventionelles Kerosin, die durch die Normen ASTM D7566 und ASTM D1655 vorgeschrieben werden. Bei Konventionellem Kerosin wird zwischen den Kraftstofftypen Jet-A (Verwendet in Nordamerika) und Jet-A1 (Verwendet in Europa) unterschieden. Der Hauptunterschied besteht in der Gefrierpunktsanforderung.

Eigenschaft	Anforderung an SPK nach ASTM D7566	Anforderung an konventionelles Kerosin nach ASTM D1655
Dichte	730 bis 770 kg/m ³	775 bis 840 kg/m ³
Gravimetrischer Heizwert	-	größer 42,8 MJ/kg
Aromatenanteil	< 0,5 Gew.-%	8 bis 25 Vol.-%
Gefrierpunkt	< -40 °C	< -40 °C (Jet A) bzw. < -47 °C (Jet-A1)
Destillationstemperatur T10	Max. 205 °C	Max. 205 °C

2.4 Wärmebereitstellung mittels konzentrierter Solarstrahlung

2.4.1 Typen von Konzentrierenden Systemen

Systeme zur Wärmebereitstellung über konzentrierte Solarstrahlung nutzen Spiegel, um Solarstrahlung auf einen Receiver zu bündeln. Der Receiver absorbiert die auf ihn reflektierte Solarstrahlung und überträgt sie weiter auf ein Wärmeträgerfluid (WTF). Es sind vier verschiedene Anordnungen von Spiegeln und Receivern etabliert: die auf eine Linie fokussierende Systeme der Parabolrinnen und der Fresnel-Reflektoren, sowie die auf einen Punkt fokussierenden Systeme der Zentralreceiver und der Parabolschüsseln. Je stärker die Solarstrahlung von den Spiegeln konzentriert wird, desto höhere Temperaturen lassen sich prinzipiell im Receiver erreichen. Aufgrund des geringeren Konzentrationsvermögens erreichen linien-fokussierende Systeme geringere Temperaturen von typischerweise unter 500 °C [10]. Mit punktfokussierenden Systemen können Temperaturen von über 1000 °C erreicht werden [35]. Parabolschüssel-Systeme sind in der Praxis auf geringe Leistungsgrößen von wenigen Hundert kW beschränkt [36]. In dieser Arbeit wird jedoch die großskalige Wärmebereitstellung für Reformierungsreaktionen, die typischerweise bei Temperaturen über 800 °C ablaufen [10], betrachtet. Diese Temperaturen und Leistungsgrößen erreichen lediglich die Zentralreceiver-Systeme, weshalb sich die weiteren Darstellungen auf diesen Typ beschränken. Bei Zentralreceiver-Systemen wird die Solarstrahlung mit vielen zweiachsig der Sonne nachgeführten Spiegeln – Heliostate genannt – auf einen zentralen Receiver fokussiert. Der Receiver ist auf der Spitze eines Turmes montiert.

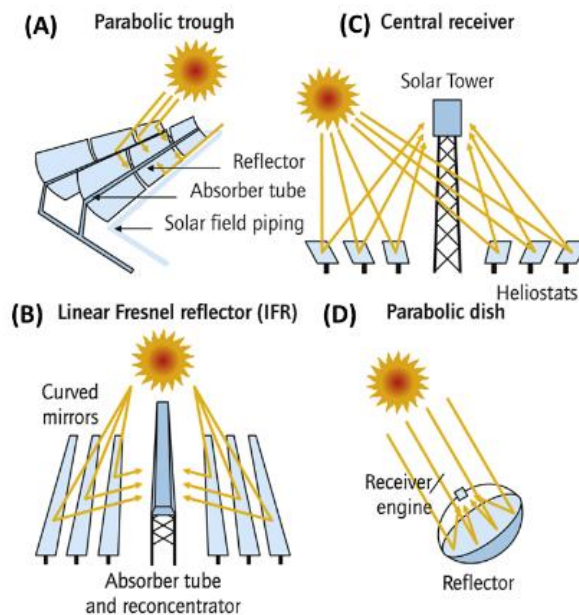


Abbildung 2-5: Etablierte Typen von konzentrierenden Systemen zur solaren Wärmebereitstellung. A) Parabolrinnen, B) Fresnel-Reflektoren, C) Zentralreceiver, D) Parabolspiegel. Entnommen aus [10] und modifiziert.

Die konzentrierende solare Wärmebereitstellung mit Zentralreceiver-Systemen bei Temperaturen bis ca. 565 °C ist ein großtechnisch etabliertes Verfahren. Es kommt in Solarkraftwerken (im Englischen: Concentrated Solar Power [CSP]) zum kommerziellen Einsatz [37]. Dabei werden Wärmeströme in der Größenordnung von mehreren Hundert MW_{th} bereitgestellt. Die solare Wärmebereitstellung für Reformierungsreaktionen bei Temperaturen um 800 °C und höher befindet sich im Entwicklungsstadium von Pilotanlagen. Einen Überblick über die Forschungsaktivitäten geben Agrafiotis et al. [10]. Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten bei der solaren Wärmebereitstellung näher erklärt.

2.4.2 Solarfeld

Die Gesamtheit aller um den Receiver herum angeordneten Heliostate wird auch als Solarfeld bezeichnet. Es wird zwischen zwei grundlegenden Anordnungsweisen unterschieden: Polarfelder und Rundum-Felder. Bei einem Polarfeld werden die Heliostate nur auf einer Seite des Receivers platziert. Für Standorte auf der Nordhalbkugel wird die nördliche Seite des Receivers gewählt, da die Sonne überwiegend im Süden steht und so geringere Cosinus-Verluste auftreten. Cosinus-Verluste bezeichnen den nicht reflektierten Anteil der Solarstrahlung und resultieren daraus, dass die Spiegelfläche nicht senkrecht zur eintreffenden Solarstrahlung ausgerichtet ist. Ist die Fläche nicht exakt senkrecht ausgerichtet, steht nur noch die mit dem Cosinus des Winkels zwischen Solarstrahlen und Flächennormale multiplizierte Fläche für die Reflektion zur Verfügung. Bei einem Rundum-Feld hingegen werden die Heliostate zu allen Seiten des Receivers aufgestellt. Die Voraussetzung um ein Rundum-Feld sinnvoll nutzen zu können, ist ein optisch von allen Seiten zugänglicher Receiver.

Zur Beurteilung der energetischen Güte der einzelnen Heliostaten und des Solarfeldes werden zwei Wirkungsgrade wie folgt definiert. Der jährliche Heliostaten-Wirkungsgrad η_{Helio} nach Gl. (2-14) beschreibt, wie viel der jährlich maximal möglichen Strahlungsleistung ein Heliostat i auf den Receiver bündelt. Dabei steht $I_{\text{Rec},i}$ für die Strahlungsleistung, die von einem Heliostaten zu einem Zeitpunkt

auf den Receiver reflektiert wird. DNI steht für die Solarstrahlungsdichte der direkten Solarstrahlung, die auf eine senkrecht zur Strahlung ausgerichteten Fläche auftritt. Sie ist abhängig von der Zeit und vom Standort. Allen konzentrierenden Systemen ist gemein, dass nur der Direktstrahlungsanteil der Solarstrahlung genutzt werden kann. Der restliche diffuse Strahlungsanteil wechselwirkt mit Bestandteilen der Erdatmosphäre und fällt infolge der Wechselwirkung aus allen Richtungen kommend auf eine Fläche, weshalb er nicht präzise fokussiert werden kann.

$$\eta_{Helio} = \frac{\int_0^{1^a} I_{Rec,i}(t) dt}{\int_0^{1^a} DNI(t) A_i dt} \quad (2-14)$$

Der jährliche Feldwirkungsgrad η_{Feld} beschreibt die gleichen Größen, wie der jährliche Heliostaten-Wirkungsgrad, nur dass die Strahlungsleistungen über alle Heliostate aufsummiert werden:

$$\eta_{Feld} = \frac{\sum_i \int_0^{1^a} I_{Rec,i}(t) dt}{\sum_i \int_0^{1^a} DNI(t) A_i dt} = \sum_i \eta_{Helio} \frac{A_i}{A_{Feld}} \quad (2-15)$$

2.4.3 Receiver

Der Receiver hat die Aufgabe die mit den Heliostaten auf ihn fokussierte Solarstrahlung $I_{Rec,ein}$ zu absorbieren und möglichst vollständig auf das Wärmeträgerfluid (WTF) zu übertragen. Wie gut ein Receiver diese Aufgabe erfüllt, lässt sich über den Receiverwirkungsgrad η_{Rec} nach Gl. (2-16) beurteilen. Für solare Wärmestrahlung wird in dieser Arbeit das Formelzeichen I genutzt, wohingegen für andere Wärmeströme das Formelzeichen \dot{Q} verwendet wird.

$$\eta_{Rec} = \frac{\dot{Q}_{Nutz}}{I_{Rec,ein}} = \frac{\dot{m}_{WTF}(h_a - h_e)}{I_{Rec,ein}} \quad (2-16)$$

Stand der Technik sind Rohr-Receiver und der Einsatz von flüssigen Wärmeträgerfluiden [37]. Die eingesetzten Wärmeträgerfluide sind Salzschnmelzen basierend auf Natrium und Wasser [38]. Der Einsatz von Salzschnmelzen ist auf Temperaturen unter ca. 600 °C beschränkt, da sie sich bei höheren Temperaturen zersetzen. In einem Rohr-Receiver wird das Wärmeträgerfluid durch mehrere parallele Rohrleitungen, die von außen mit der konzentrierten Solarstrahlung bestrahlt werden, gepumpt und dabei erhitzt. Es sind verschiedene geometrische Anordnungen der Rohre möglich. Typische Ausführungen sind in Abbildung 2-6 dargestellt. Es wird zwischen externen Receivern und Hohlraum-Receivern unterschieden. In der externen Bauweise sind die Rohre auf der Außenfläche des Receivers angeordnet. Die Außenfläche kann eben oder gekrümmt sein. Siehe dazu Ausführung a) und b) in Abbildung 2-6. Bei Hohlraum-Receivern sind die Rohre in einem Hohlraum angeordnet, der durch eine Öffnung – auch Apertur genannt – für Solarstrahlung optisch zugänglich ist. Der Hohlraum hat eine abschirmende Wirkung gegenüber der Umgebung, wodurch die Wärmeverluste durch Konvektion und Strahlung verringert werden können. Nachteilig ist die komplexere Bauweise und es kann nur ein polares Solarfeld mit Heliostaten auf der Seite der Öffnung verwendet werden.

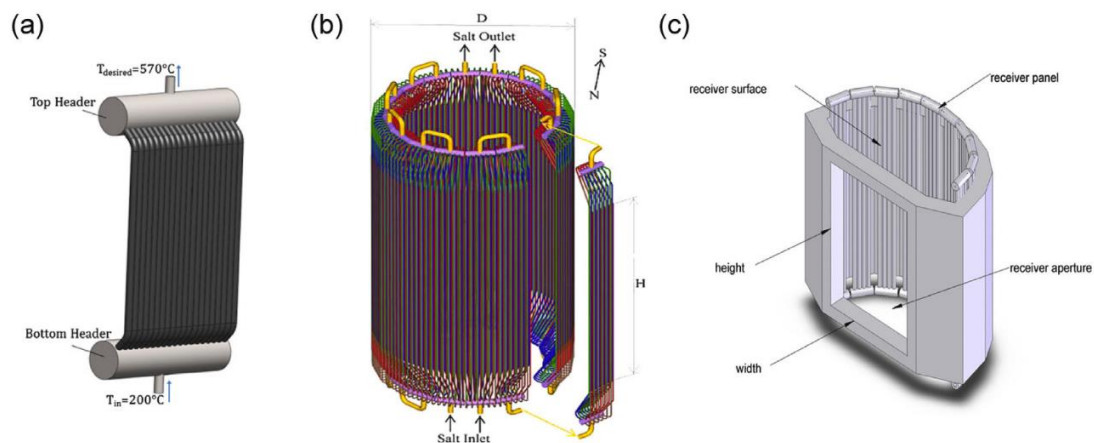


Abbildung 2-6: Verschiedene geometrische Ausführungsformen von Rohr-Receiver: a) Ebener externer Rohr-Receiver, b) Zylindrischer externer Rohr-Receiver, c) Hohlraum-Rohr-Receiver.

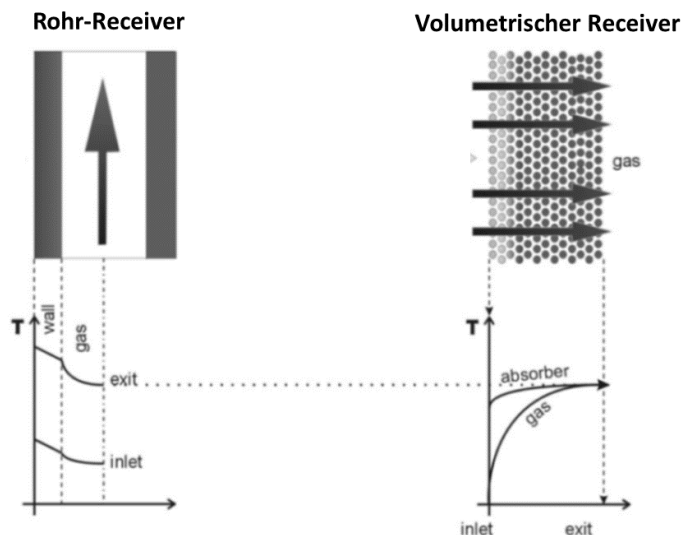


Abbildung 2-7: Vergleich der Strömungsanordnung und des Temperaturprofils von Rohr-Receiver und volumetrischen Receiver. Die Solarstrahlung trifft jeweils von der linken Seite auf die Receiver. Die Pfeile symbolisieren die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluides.

Eine Alternative zu Rohr-Receiver stellen volumetrische Receiver dar. Die Funktionsweise beider Receiver-Typen werden in Abbildung 2-7 verglichen. Ein volumetrischer Receiver verfügt anstelle von Rohren über eine poröse Absorber-Struktur, auf die die Solarstrahlung trifft. Aufgrund der Porosität wird die Strahlung nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in der Tiefe von der porösen Struktur absorbiert und dort auf das Wärmeträgerfluid übertragen. Im Volumen reemittierte Strahlung kann von weiter außen liegenden Schichten wieder absorbiert werden, wodurch die Strahlungsverluste sinken [38]. Das Wärmeträgerfluid durchströmt die poröse Struktur aus der Richtung aus der auch die Solarstrahlung eintrifft. Dadurch hat es die größte kühlende Wirkung an der Außenfläche. Daraus folgt, dass die Temperatur der Außenfläche gegenüber einem Rohr-Receiver mit gleicher Wärmeträgerfluid-Endtemperatur reduziert ist. Dies führt zu verringerten konvektiven Wärmeverlusten [38]. Siehe dazu die im unteren Teil von Abbildung 2-7 dargestellten Temperaturprofile. Eine weitere Charakteristik von Rohr-Receiver betrifft insbesondere Wärmeträgerfluide mit geringen Wärmeleitfähigkeiten. Die

Außenwandtemperatur eines Rohr-Receiver lässt sich unter Annahme eines stationären Wärmestroms mit Hilfe des Wärmewiderstandkonzeptes wie folgt darstellen:

$$T_{Wand} = T_{WTF} + \dot{Q}_{radial} \left(R_{Wand} + \frac{d}{Nu \lambda_{WTF} A_{Wand}} \right) \quad (2-17)$$

Es lässt sich erkennen, dass die Außenwandtemperatur T_{Wand} umso größer wird, je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgerfluides λ_{WTF} wird. Mit steigenden Außenwandtemperaturen gehen erhöhte Wärmeverluste einher. Es lässt sich zusammenfassen, dass für einen volumetrischen Receiver verringerte Wärmeverluste gegenüber einem Rohr-Receiver zu erwarten sind; insbesondere bei Verwendung von Wärmeträgerfluiden mit geringen Wärmeleitfähigkeiten, wie beispielsweise Luft [38].

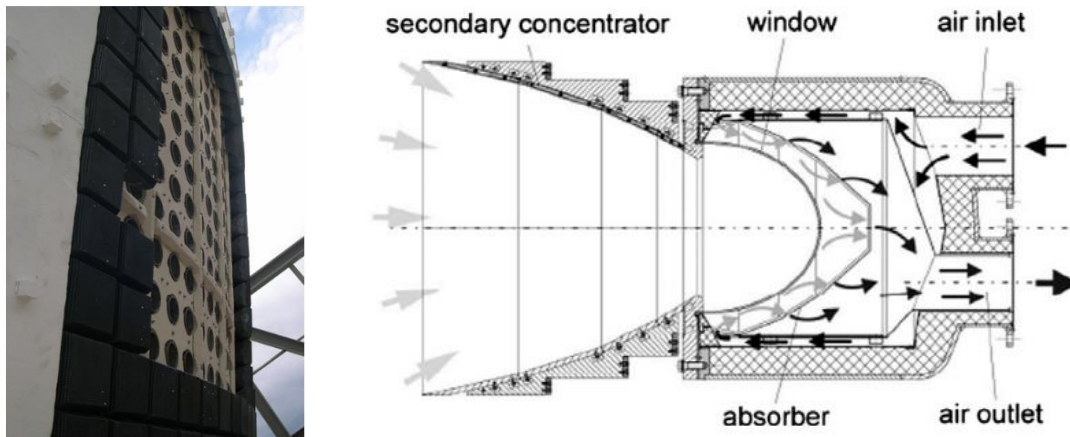


Abbildung 2-8: Aufbau von volumetrischen Receivern. Links: Foto eines offenen volumetrischen Receivers während der Montage der porösen Absorber-Module. Die Rücklauf-Luft wird durch die Spalte zwischen den Modulen ausgestoßen. Rechts: Längsschnitt durch einen geschlossenen volumetrischen Receiver. Das Fenster trennt den Absorber von der Umgebung. Abbildungen entnommen aus [35].

Volumetrische Receiver können in den gleichen geometrischen Anordnungen nach Abbildung 2-6 ausgeführt werden wie Rohrreceiver. Es wird zudem zwischen offenen und geschlossenen volumetrischen Receivern unterschieden. Beide Bauweisen sind in Abbildung 2-8 dargestellt. Bei offenen volumetrischen Receivern steht die poröse Struktur in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft, die als Wärmeträgerfluid genutzt wird. Die Luftströmung ist in Abbildung 2-9 veranschaulicht. Die Luft, die nach Aufheizung im Receiver ihre Wärme an den angeschlossenen Prozess abgegeben hat, weist oft noch eine Rücklauf-Temperatur $T_{Rücklauf}$ auf, die höher ist als die Umgebungstemperatur T_U . Um die Restenthalpie der Rücklauf-Luft zu nutzen, wird versucht, sie möglichst vollständig wieder anzusaugen. Dazu wird sie in der Nähe der porösen Struktur ausgestoßen. Aufgrund der offenen Bauweise erfolgt die Luftrückströmung nicht vollständig. Der Anteil des Gesamtluftstroms, der erfolgreich zum Receiver zurückströmt, wird über das Rückströmungsverhältnis ARR angegeben:

$$ARR = \frac{\dot{m}_{rück}}{\dot{m}_{ges}} \quad (2-18)$$

In der Praxis werden Rückströmungsverhältnisse von ca. 40 bis 60 % erreicht [35]. Die übrige Luft muss durch Umgebungsluft mit geringerer Enthalpie ersetzt werden. Dies stellt einen zusätzlichen Energieverlust für offene volumetrische Receiver dar, der nach Gl. quantifiziert werden kann.

$$\dot{Q}_{V,ARR} = c_p(T_{Rücklauf} - T_U) \dot{m}_{ges} (1 - ARR) \quad (2-19)$$

Unter Berücksichtigung dieser Verluste lässt sich der Wirkungsgrad eines offenen volumetrischen Receivers in Abhängigkeit der auftretenden Verluste $\dot{Q}_{V,ges}$ darstellen. Dabei sind die Wärmeleitungsverluste, wie in der Literatur üblich, vernachlässigt worden [39]:

$$\eta_{Rec} = 1 - \frac{\dot{Q}_{V,ges}}{I_{Rec,ein}} = 1 - \frac{\dot{Q}_{V,Konvektion} + \dot{Q}_{V,Stahlung} + c_p(T_{Rücklauf} - T_U) \dot{m}_{ges}(1 - ARR)}{I_{Rec,ein}} \quad (2-20)$$

Hohe Rücklaufemperaturen führen demnach zu verringerten Receiver-Wirkungsgraden, weshalb es für das Prozessdesign wichtig ist, diese gering zu halten. In Pilotanlagen werden für volumetrische Receiver häufig Wirkungsgrade von etwa 70 % bei Receiver-temperaturen von ca. 800 °C erreicht [35]. Höchsttemperaturen vieler volumetrischer Receiver liegen bei etwa 1000 °C [35].

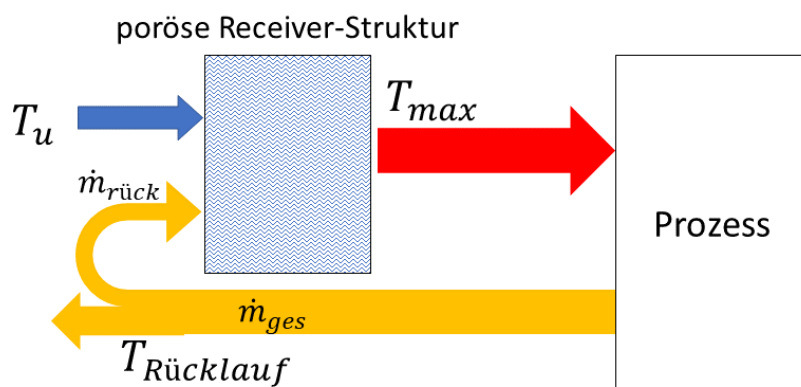


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Luftströmungen am offenen volumetrischen Receiver.

Eine Alternative zu offenen volumetrischen Receivern stellen geschlossene volumetrische Receiver dar. Der Hauptunterschied besteht darin, dass geschlossene volumetrische Receiver über ein transparentes Quarz-Fenster verfügen, welches die poröse Absorber-Struktur von der Umgebung trennt. Dadurch treten keine Rückströmungsverluste auf. Außerdem können so auch andere Wärmeträgerfluide als Luft eingesetzt und diese bei Überdruck betrieben werden. Das Quarzfenster stellt jedoch insbesondere bei hohen Temperaturen oder Drücken eine problematische Komponente dar, weil zeitgleich dessen Stabilität und geeignete optische Eigenschaften gewährleistet werden müssen [35]. Geschlossene volumetrische Receiver werden typischerweise als Hohlraum-Receiver ausgeführt. Bei dieser Bauweise besteht nicht die Möglichkeit ein 360°-Solarfeld zu nutzen.

2.4.4 Wärmespeicher

Das solare Strahlungsangebot steht aufgrund des Tages- und Jahresgangs der Sonne, sowie aufgrund von Wolken nicht gleichmäßig zur Verfügung. Für technische Prozesse, insbesondere für verfahrenstechnische Prozesse, sind jedoch stationäre Betriebsbedingungen wichtig. Um die Fluktuationen im Wärmeangebot abzumildern, werden daher Wärmespeicher eingesetzt.

Prinzipiell lassen sich drei Typen von Wärmespeichern unterscheiden: sensible, latente und chemische. In sensiblen Wärmespeichern wird die Energie durch eine Temperaturänderung des Speichermediums gespeichert. Bei latenten Wärmespeichern beruht das Speicherprinzip auf einer Phasenänderung des Speichermediums und bei einem chemischen Speicher auf einer reversiblen chemischen Umwandlung des Speichermediums. In kommerziellen CSP-Anlagen werden ausschließlich latente Wärmespeicher eingesetzt [36]. Gründe dafür sind unter anderem die geringen Exergieverluste, die bei der Wärmeübertragung von und auf ein einphasiges Wärmeträgerfluid entstehen, weil die Temperaturdifferenz geringgehalten werden kann [36], sowie des geringen Entwicklungsstandes von chemischen Wärmespeichern [36]. Deshalb beschränken sich die folgenden Ausführungen auf latente Wärmespeicher.

Die meisten CSP-Anlagen nutzen Salzschnmelzen als Speichermedien [37]. Typische Ausführungsform ist die Nutzung von zwei Speichertanks bei unterschiedlichen Temperaturen, die auf der linken Seite von Abbildung 2-10 dargestellt ist. Die kalte Salzschnmelze wird aus dem kalten Tank heraus und durch den Receiver gepumpt und dabei erhitzt. In dem heißen Tank wird die Wärme zwischengespeichert. Die heiße Salzschnmelze gibt dann ihre Wärme an den nachgeschalteten Prozess ab und fließt zurück in den kalten Tank. Die Salzschnmelze ist somit sowohl Speichermedium als auch Wärmeträgerfluid.

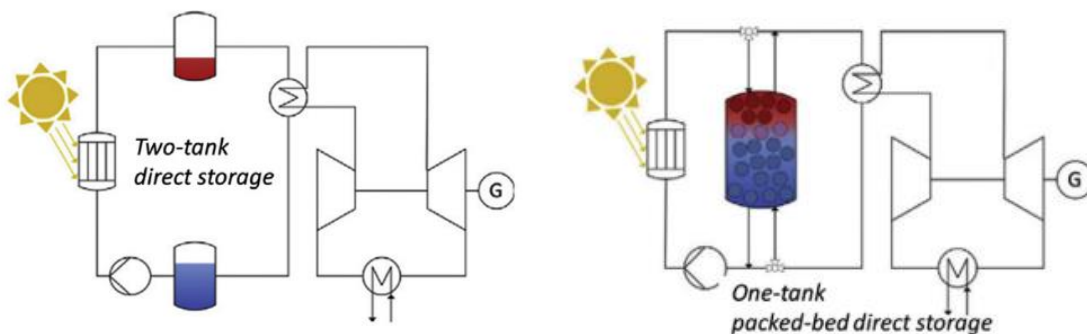


Abbildung 2-10: Ausgewählte Wärmespeicherkonzepte für Systeme zur solaren Wärmebereitstellung. Links: Konzept mit zwei Wärmespeichern und Salzschnmelzen als Speichermedium. Rechts: Thermokliner Speicher mit einer Festbettschüttung als Speichermedium. Abbildung entnommen aus [40].

Ein alternatives Konzept sind thermokline Wärmespeicher mit einer Festbettschüttung. Das Konzept ist in Abbildung 2-10 auf der rechten Seite veranschaulicht. Thermoklin bedeutet, dass es innerhalb des Speichers zu einer Temperaturabstufung kommt. Es bilden sich so eine heiße und eine kalte Seite im Speicher aus. Der Bereich in dem es zur Temperaturstufe kommt wird thermokline Zone genannt. Aufgrund der Temperaturabstufung wird nur ein Tank benötigt, wodurch Kosten eingespart werden können. Als Speichermedium können günstige und temperaturresistente Feststoffe mit hohen volumetrischen Wärmekapazitäten genutzt werden. Diskutierte Speichermedien sind u.a. Beton, verschiedene Gesteinsarten und Quarz-Sand. Da das Wärmeträgerfluid nicht gleichzeitig auch das

Speichermedium ist, können auch Wärmeträgerfluide mit schlechten Wärmespeichereigenschaften, wie Luft, verwendet werden. Der Speicher wird beladen, indem heißes Wärmeträgerfluid, von der heißen Seite des Speichers aus, durch den Speicher strömt und dabei seine Temperatur verringert. Das Temperaturprofil im Speicher ist für verschiedene Zeitpunkte während des Beladens in Abbildung 2-11 dargestellt. Die thermokline Zone bewegt sich dabei in Strömungsrichtung durch den Speicher, sodass immer mehr Speichermedium bei der oberen Speichertemperatur vorliegt. Zudem lässt sich erkennen, dass die Temperaturstufen mit der Zeit immer weiter abflachen. Dieser Prozess wird auch als thermokline Degradation bezeichnet. Gründe für das Phänomen sind unter anderem die axiale Wärmeleitung im Speicher und ein limitierter konvektiver Wärmeübergang zwischen WTF und Speichermedium [41]. Thermokline Degradation hat negative Auswirkungen auf den Speicherbetrieb, wie die Änderung der Austrittstemperaturen des WTFs und die Verringerung der nutzbaren Speicherkapazität. Der Anteil der maximalen Speicherkapazität, die infolge thermokliner Degradation noch nutzbar ist, lässt sich über den Ausnutzungsfaktor ξ angeben:

$$\xi = \frac{\text{nutzbare Speicherkapazität}}{\text{maximale Speicherkapazität}} \quad (2-21)$$

Geissbühler et al. [42] geben für den Ausnutzungsfaktor nach Anwendung geeigneter Gegenmaßnahmen für ein bestimmtes Speicherdesign Werte in der Größenordnung von 60 bis 80 % an. Damit ein thermokliner Speicher auch in Folge der Degradation die geforderte Kapazität liefert, muss dieser größer dimensioniert werden. In einem idealen thermoklinen Speicher sind die Temperaturstufen 90 ° steil und es findet keine thermokline Degradation statt.

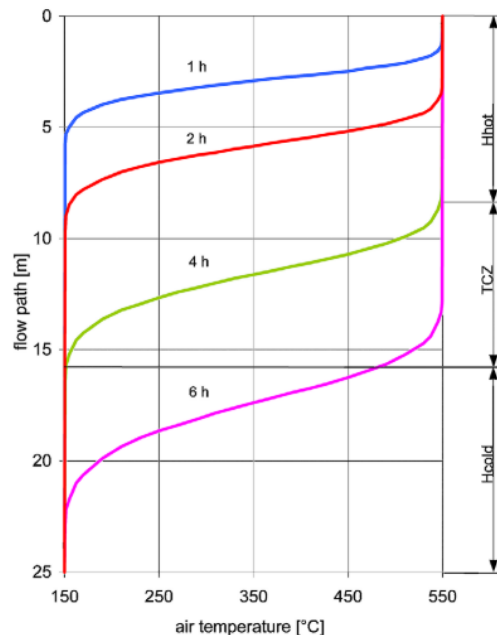


Abbildung 2-11: Temperaturprofil innerhalb eines thermoklinen Wärmespeichers zu verschiedenen Zeitpunkten. Entnommen aus [43]. Die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluides durch den Speicher ist von oben nach unten.

2.5 Recisol®-Verfahren

Das Recisol®-Verfahren wird u.a. zur Abscheidung von CO₂ aus Synthesegas eingesetzt. Es wurde unabhängig von den Firmen Linde und Lurgi entwickelt. Das Verfahren basiert auf der absorptiven Abtrennung von sauren Gasen wie CO₂ und H₂S über das Lösungsmittel Methanol bei geringen Temperaturen von bis –75 °C [44]. Das Lösungsmittel wird in einem Desportionsprozess regeneriert.

3 Prozessbeschreibung und Prozessauswahl

Im Folgenden wird zunächst eine Übersicht über das Prozesskonzept gegeben. Diese ist vereinfacht in Abbildung 3-1 visualisiert. Eine detaillierte Darstellung des Fließbildes ist in Abbildung 4-2 gezeigt. Im darauffolgenden Kapitel wird die Auswahl wichtiger Komponenten erläutert.

3.1 Prozessbeschreibung

Die Edukte des Prozesses, Biogas und Wasserdampf, werden im Hauptverdichter auf den Betriebsdruck des Reformers von 20 bar komprimiert. Anschließend erfolgt eine Aufwärmung der Edukte auf die Betriebstemperatur des Reformers von 900 °C. Im Reformer werden die Edukte zu Synthesegas umgesetzt. Anschließend wird erst nicht umgesetztes Wasser und anschließend nicht umgesetztes CO₂ aus dem Synthesegas abgeschieden, um die Bedingungen während der anschließenden FT-Synthese zu verbessern. Für die Abscheidung von Wasser wird das Synthesegas auf 5 °C abgekühlt, wodurch das Wasser auskondensiert. Die CO₂-Abscheidung erfolgt in Anlehnung an das Rectisol®-Verfahren. Dazu wird das CO₂ in einem Absorber mithilfe des Lösungsmittels Methanol bei -50 °C ausgewaschen. Das Lösungsmittel wird in einem Desorber bei -15 °C und verringertem Druck regeneriert. Das im Absorber gereinigte Synthesegas wird auf die Betriebstemperatur des FT-Reaktors von 230 °C erwärmt. Im FT-Reaktor wird das Synthesegas bei 20 bar zu Syncrude umgesetzt. Als Nebenprodukt fällt Wasser an.

Anschließend folgt die Auftrennung der FT-Produkte. Ziel der Produktauftrennung ist es Kohlenwasserstoffe in dem C-Kettenlängenbereich der Kerosinfraktion (C₈-C₁₇) zu isolieren. Kohlenwasserstoffe größerer C-Kettenlänge sollen zum Hydrocracker geleitet werden, um dort in Kohlenwasserstoffe kürzerer Kettenlänge gespalten zu werden. Die Produktauftrennung erfolgt durch Abkühlen der FT-Produkte in drei Stufen. Siehe für die Details der Produktauftrennung insbesondere Abbildung 4-2. Die Kohlenwasserstoffe, die schon bei den Temperaturen im FT-Reaktor flüssig vorliegen, werden abgezogen und direkt zum Hydrocracker geleitet. Nach dem Hydrocracker findet in einer Rektifikationskolonne eine scharfe Trennung zwischen C₁₆ und C₁₇ statt. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe im Kolonnensumpf werden vor den Hydrocracker zurückgeführt. Das Destillat der Rektifikation bildet einen Teil des Endprodukts des Gesamtprozesses. Die Gasphase der FT-Produkte wird in der 1. Abkühlungsstufe auf 130 °C abgekühlt, wodurch sich zwei flüssige Phasen bilden: eine organische und eine wässrige. Die Temperatur ist so gewählt, dass Kohlenwasserstoffe mit größerer Kettenlänge als die Kerosinfraktion nahezu vollständig in die organische Flüssigphase übergehen. Die organische Phase wird einer Rektifikationskolonne zugeleitet, in der eine scharfe Trennung zwischen den Kohlenwasserstoffen C₁₆ und C₁₇ stattfindet. Das Sumpfprodukt der Rektifikation, welches die höheren Kohlenwasserstoffe beinhaltet, wird zum Hydrocracker geleitet und das Destillat bildet einen Teil des Endproduktes. Die wässrige Phase der 1. Abkühlungsstufe enthält neben Wasser geringe Mengen des Lösungsmittels Methanol und wird deshalb einer Rektifikationskolonne zugeleitet, in der beide Stoffe voneinander getrennt werden, um das Methanol zurückzugewinnen. Das so gereinigte Wasser wird als Edukt des Reformers eingesetzt. Die Gasphase der 1. Abkühlungsstufe wird nun in zwei weiteren Stufen abgekühlt: in der 2. Stufe bis auf 30 °C und in der 3. Stufe bis auf -15 °C. Dabei fallen analog zur 1. Abkühlungsstufe jeweils eine organische Flüssigphase, die dem Endprodukt zu geführt

wird, und eine wässrige Flüssigphase an, die der Methanol-Rückgewinnung zugeführt bzw. aus dem Prozess herausgeführt wird. Die Temperatur von -15 °C ist dabei so gewählt, dass C8 nahezu vollständig über die flüssige Phase gewonnen werden kann. Die einfache Kondensation stellt keine scharfe Trennung dar, sodass auch kürzerkettige Kohlenwasserstoffe in signifikantem Anteil in die Flüssigphase übergehen und somit dem Endprodukt zugeführt werden.

Der Gasstrom, der sich auch in der 3. Abkühlungsstufe nicht verflüssigen lässt, wird als Tailgas bezeichnet. Um den Gesamtumsatz des Prozesses zu erhöhen, wird ein Teil der Tailgase vor den Reformier und ein anderer Teil vor den FT-Reaktor zurückgeführt. Der restliche Teil der Tailgase wird aus dem Prozess herausgeführt, um die Anreicherung von inerten Komponenten im Prozess zu verhindern. Dieser Gasstrom wird als Purge bezeichnet. Bei der Aufteilung der Tailgase findet keine Änderung der Zusammensetzung statt; alle drei Teilströme haben somit die gleiche Zusammensetzung.

Die im Reformier benötigte Reaktionswärme bei 900 °C wird aus drei Wärmequellen gedeckt: über Wärme aus konzentrierter Solarstrahlung, über Verbrennung der Purge-Gase und einer Zusatzfeuerung, in der Biogas verbrannt wird. Die solare Wärme wird wie folgt bereitgestellt: Die Sonnenstrahlung wird von den Heliostaten eines Solarfeldes auf einen Receiver an der Spitze eines Solarturms gebündelt und dort auf ein Wärmeträgerfluid (WTF) übertragen. Das WTF transportiert die Solarwärme entweder direkt zum Reformier oder erst zur Zwischenspeicherung zu einem Wärmespeicher. Der WTF-Kreislauf wird weiter im Detail in Kapitel 4.3 beschrieben.

Obwohl der Reformier und der FT-Reaktor in der vorangegangenen Prozessbeschreibung nur einen kleinen Teil ausmachen, stellen sie einen Hauptfokus dieser Arbeit dar. Im folgenden Kapitel werden die genauen technischen Ausführungen wichtiger Prozesskomponenten näher beschrieben und die Gründe erläutert, warum sich für diese Ausführungen entschieden wird.

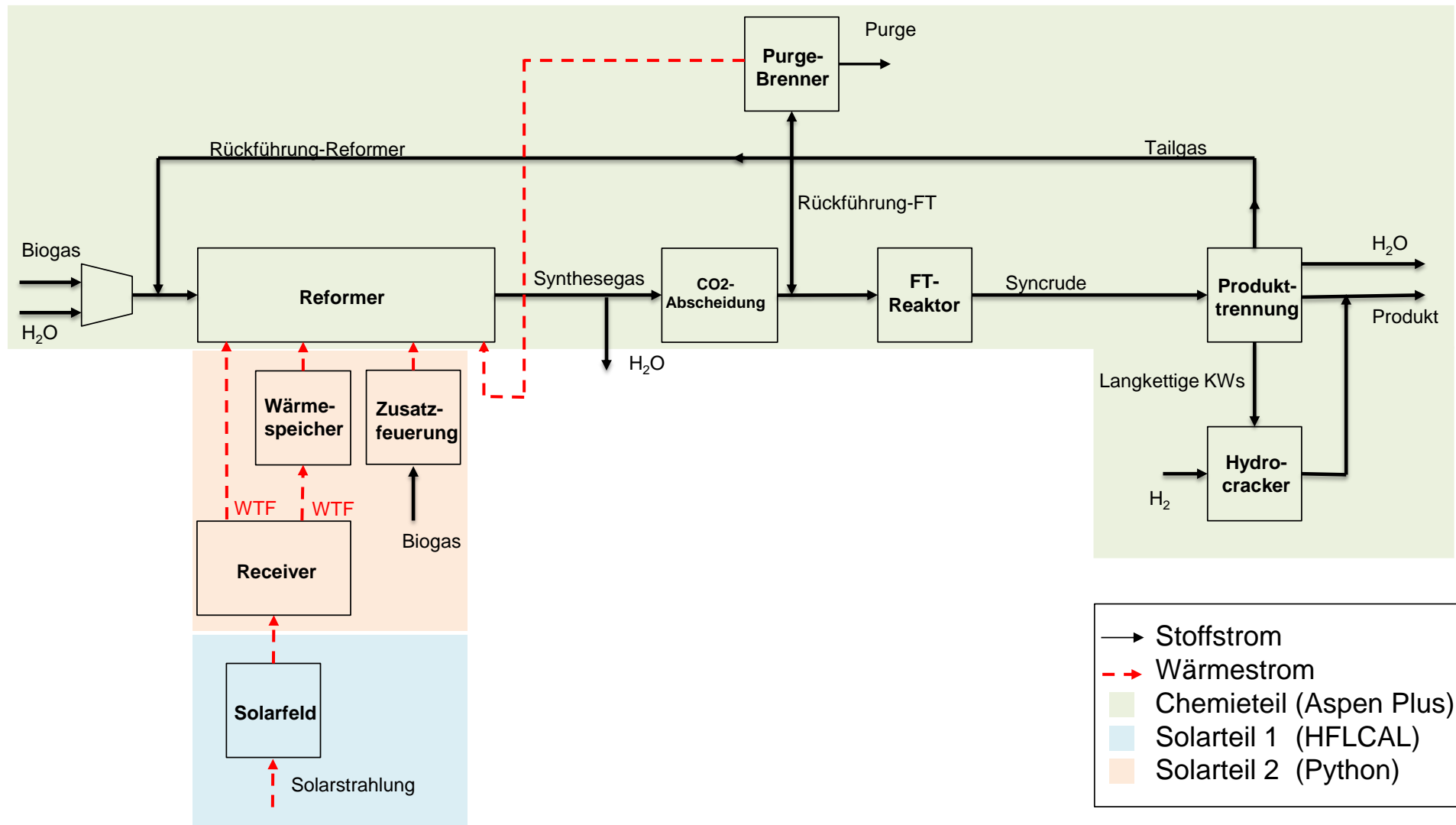


Abbildung 3-1: Vereinfachtes Fließbild des Gesamtprozesses. Die Farbhinterlegung kennzeichnet, welcher Teil des Fließbildes dem Chemieteil und welcher dem Solarteil zugeordnet wird und mit welcher Software dieser Teil modelliert wurde.

3.2 Auswahl der Technologievarianten und der Betriebsbedingungen

Als Ziel des Prozesses wird festgelegt möglichst viel Produkt zu erzeugen, dass die Anforderungen an SPK möglichst vollständig erfüllt. Dazu wird der Herstellungsweg über die Co-NTFT gewählt, weil das erzeugte Syncrude von allen FT-Varianten am nächsten an den Eigenschaften von SPK liegt und der zu erwartende Raffinationsaufwand gering ist. Der FT-Reaktor wird aufgrund der geringen Kosten als Slurry-Reaktor ausgeführt. Die Betriebstemperatur wird auf 230 °C und der Betriebsdruck auf 20 bar festgelegt, weil für diese Bedingungen gut dokumentierte experimentelle Daten gefunden werden konnten, auf denen das FT-Modell aufgebaut werden kann. Da die zu erwartende Syncrude-Zusammensetzung langkettiger ist als typisches SPK, wird dem FT-Reaktor ein Hydrocracker nachgeschaltet.

Zur Synthesegasbereitstellung wird die gemischte Reformierung unter Verwendung eines Nickel-Katalysators ausgewählt. Die gemischte Reformierung bietet im Vergleich zu anderen Arten der Reformierung den fundamentalen Vorteil, dass der hohe CO₂-Anteil im Biogas zumindest anteilig auch in Synthesegas umgewandelt werden kann. Aufgrund ihres endothermen Charakters bietet die gemischte Reformierung die Möglichkeit Solarwärme in den Prozess einzubinden und so Brennstoff einzusparen, der sonst für die Wärmebereitstellung aufzubringen wäre. Die Reformertemperatur wird so hoch gewählt, wie es die solare Wärmebereitstellung zulässt, um das chemische Gleichgewichts derart zu verschieben, dass möglichst viel Synthesegas produziert wird. Als maximal erreichbare Temperatur der Solarwärme wird 1000 °C ermittelt. Damit die Wärme auf den Reformer mit ausreichender Temperaturdifferenz übertragen werden kann, wird eine Reformer-Temperatur von 900 °C gewählt. Der Druck im Reformer wird mit 20 bar dem Druck des FT-Reaktor gleichgesetzt. Durch den erhöhten Druck kann bei gleicher Reformiergröße ein höherer Massenstrom umgesetzt werden. Außerdem ermöglicht diese Wahl des Druckes, dass die Verdichtung auf den Druck des FT-Reaktors nun vor dem Reformer durchgeführt werden kann und nicht nach dem Reformer stattfinden muss. Dies stellt einen Vorteil dar, da so Biogas und nicht Synthesegas verdichtet wird. Aufgrund der Erhöhung der Molekülzahl während der Reformierung ist auch der Volumenstrom von Synthesegas höher als für Biogas. Da ein erhöhter Volumenstrom mit größerer Verdichtungsarbeit einhergeht, kann so Verdichtungsarbeit eingespart werden.

Aufgrund der hohen Reformertemperaturen von 900 °C kann die solare Wärmebereitstellung nicht über die etablierten Salzschnmelzen als Wärmeträgerfluid erfolgen, die auf Temperaturen unter 600 °C beschränkt sind. Es wird stattdessen Luft als Wärmeträgerfluid gewählt, weil Luft für die hohen Temperaturen geeignet ist, einfach handhabbar ist und kostenlos zur Verfügung steht. Aufgrund der hohen Einsatztemperaturen und der geringen Wärmeleitfähigkeit von Luft sind hohe Wärmeverluste im Receiver zu erwarten. Es wurde gezeigt, dass ein volumetrischer Receiver vielversprechend ist, um diese Verluste gering zu halten, was seine Auswahl begründet. Er wird als offener volumetrischer Receiver mit zylindrischer Form ausgeführt, um so einerseits auf ein problematisches Quarz-Fenster verzichten zu können und andererseits ein Rundum-Solarfeld nutzen zu können, für das erhöhte Feldwirkungsgrade zu erwarten sind. Als Wärmespeicherkonzept wird ein thermokliner Speicher mit Festbettschüttung ausgewählt, da dieser eine kostengünstige Variante darstellt, für hohe Temperaturen geeignet ist und es erlaubt, Luft als Wärmeträgerfluid zu nutzen.

4 Methoden

Das Modell des Gesamtprozesses ist in zwei Prozessteile untergliedert, die als „Solarteil“ und „Chemieteil“ bezeichnet werden. Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, beinhaltet der Solarteil alle Komponenten zur solaren Wärmebereitstellung und alle übrigen Komponenten sind dem Chemieteil zuzuordnen. Im Folgenden werden zunächst die angewandten Methoden für den Chemieteil und in den darauffolgenden Kapiteln für den Solarteil vorgestellt. Abschließend erfolgt eine Beschreibung der Vorgehensweise der ökonomischen Betrachtung.

4.1 Modellierung Chemieteil in Aspen Plus®

4.1.1 Simulationssoftware Aspen Plus® und verwendetes Stoffmodell

Zur Modellierung des Chemieteils wird die kommerzielle Fließbildsimulationssoftware Aspen Plus® der Firma Aspen Technology genutzt. Aspen Plus® verfügt über verschiedene vorgefertigte Modelle für die gängigen Komponenten eines verfahrenstechnischen Prozesses, wie Reaktoren, Kolonnen und Verdichter, die als Standard-Blöcke bezeichnet werden. Die Blöcke können auf dem Fließbild platziert und über Stoff- und Energieströme miteinander verbunden werden. Die Hauptaufgabe des Anwenders besteht in der Verschaltung und Auswahl der Betriebsbedingungen der Standard-Blöcke. Für die Lösung des Gleichungssystems, das den Modellen zugrunde liegt, werden Stoffdaten benötigt. Dazu ist in Aspen Plus® eine große Stoffdatenbank vorhanden. Für die Berechnung nicht vorhandener Stoffdaten sind verschiedene Zustandsgleichungen und Aktivitätskoeffizienten-Modelle implementiert. Um realistische Ergebnisse zu erhalten, ist es wichtig ein für das Stoffsystem und die auftretenden Temperaturen und Drücke adäquates Stoffmodell zu wählen. Für die Auswahl wird das in Abbildung 4-1 dargestellte Baumdiagramm nach [45] zurate gezogen. In die Entscheidung fließen ein, dass mit Wasser, als Edukt der Dampfreformierung und Produkt der FT-Synthese, eine stark polare Komponente in vielen Prozessteilen zu erwarten ist, keine Elektrolyte betrachtet werden und Prozessdrücke größer als 10 bar ausgewählt wurden. Aufgrund der großen Anzahl an Komponenten bei der FT-Synthese sind nicht alle Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten vorhanden. Gemäß dem untersten Zweig des Baumdiagramms ist somit die Peng-Robinson-Zustandsgleichung (PR) eine adäquate Wahl. Diese wird ebenfalls in der Literatur für die Modellierung von FT-Synthesen verwendet [5, 34, 46] und wird deshalb ausgewählt. Es wird die Modifikation der Zustandsgleichung nach Boston und Matthias verwendet, die die Beschreibung leichtflüchtiger Gase verbessert [34].

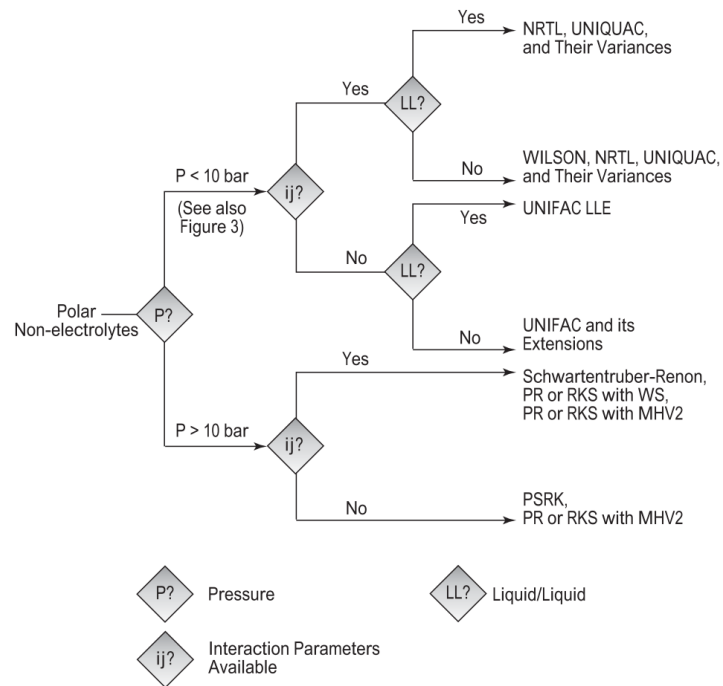


Abbildung 4-1: Baumdiagramm mit Entscheidungsregeln zur Auswahl eines geeigneten Stoffmodells für das Aspen Plus Fließbild. Entnommen aus [9].

Das in Aspen Plus® erstellte Fließbild ist in Abbildung 4-2 dargestellt und dient für die folgenden Unterkapitel als Orientierungshilfe. Es wird in jedem Teil des Aspen-Fließbildes ein stationäres Verhalten angenommen. In den folgenden Unterkapiteln werden die Modelle der jeweiligen Prozesselemente näher erläutert, beginnend mit der Modellbeschreibung für Biogas.

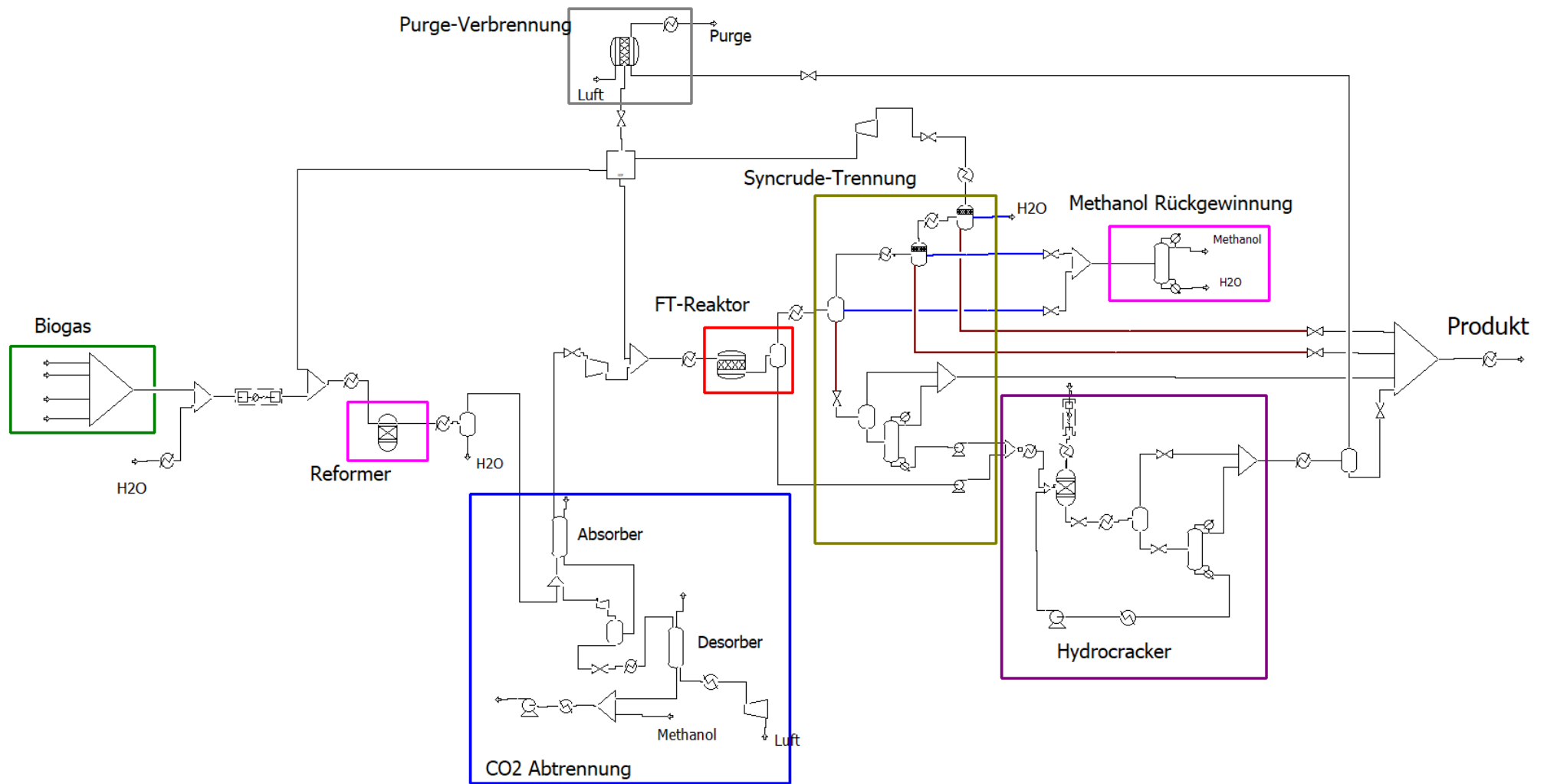


Abbildung 4-2: In Aspen Plus® erstelltes Fließbild des Chemieteils.

4.1.2 Biogasmodell

Der eintretende Biogasstrom bildet den Ausgangspunkt des Fließbildes. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Biogastypen betrachtet: Biogas aus Deponieanlagen (Deponiegas) und landwirtschaftliches Biogas. Diese beiden Biogastypen werden ausgewählt, da sie an Potentiellen Standorten mit guten Voraussetzungen für die solare Wärmebereitstellung in Italien bzw. in Texas zur Verfügung stehen. Für beide Biogastypen wird die gleiche Zusammensetzung bezüglich der Hauptkomponenten angenommen, die in Tabelle 4-1 dargestellt ist. Es wurde dabei ein für Biogas hoher CO₂-Gehalt gewählt. Es ist davon auszugehen, dass ein hoher CO₂-Gehalt nachteilig ist. Diese Auswahl wurde dennoch getroffen, da es wahrscheinlich erscheint, dass aufgrund der gleichzeitigen Anforderung nach einem Standort mit hoher Direkteinstrahlung an diesem Standort nur Biogas zur Verfügung steht, das nicht die optimale Zusammensetzung aufweist. Die gewählte Zusammensetzung kann experimentell für beide Biogastypen bis auf kleine Abweichungen beobachtet werden [8, 47]. Für beide Biogastypen werden unterschiedliche Spurenstoffgehalte angenommen. Es wird angenommen, dass das Biogas vollständig gereinigt von Spurenstoffen in das Fließbild eintritt. Die Biogasreinigung wird nur über zusätzliche Kosten berücksichtigt. Andere Spurenstoffe außer H₂S werden können aus Zeitgründen nicht berücksichtigt werden, obwohl sie wichtig sein könnten.

Tabelle 4-1: Modellzusammensetzungen der beiden betrachteten Biogastypen.

Komponente		Deponiegas	Landwirtschaftliches Biogas
Hauptkomponenten	CH ₄	51,4 mol-%	
	CO ₂	45 mol-%	
	N ₂	3 mol-%	
	O ₂	0,6 mol-%	
Spurenstoffe (nicht Teil des Aspen-Modells)	H ₂ S	437 ppm _{molar}	661 ppm _{molar}

4.1.3 Reformier

Die Reformierungsreaktionen erreichen aufgrund der hohen Temperaturen im Reformier auch bei hohen Raumgeschwindigkeiten das chemische Gleichgewicht [15, S. 81]. Der Reformier wird deshalb, wie in der Literatur üblich, als Gleichgewichts-Reaktor modelliert [24, 48]. Er wird in Aspen Plus® als „RGibbs“-Block abgebildet. Bei diesem Reaktormodell wird die Methode der Gibbsenergie-Minimierung angewandt. Dass die Gibbsenergie eines Systems bei konstanter Temperatur und Druck im Gleichgewicht minimal wird, folgt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Die Methode basiert darauf, dass unter Einhaltung der Atombilanz die Menge und Art der Verbindungen gebildet werden, die in Summe die geringste Gibbsenergie aufweisen. Bei der Methode werden die Art und Menge der im Gleichgewicht vorliegenden Verbindungen mit numerischen Algorithmen solange

variiert, bis die Gibbsenergie der Gleichgewichtszusammensetzung minimal ist. Dabei wird zusätzlich die Atombilanz eingehalten. Reaktionsgleichungen müssen dazu nicht vorgegeben werden. Als Verbindungen, die in der Gleichgewichtszusammensetzung vorliegen können, werden die in Tabelle 4-2 aufgeführten Verbindungen zugelassen. Diese Beschränkung der möglichen Produktspezies dient der Erhöhung der Berechnungsgeschwindigkeit. Es werde nur die Verbindungen, die gemäß der Hauptreaktionen in Frage kommen, sowie die davon nicht abgedeckten Bestandteile des Biogases zugelassen. Zusätzlich werden eine Temperatur von 900 °C und ein Druck von 20 bar vorgegeben, deren Auswahl in Kapitel 3 beschrieben wurde.

Die Bildung von elementarem Kohlenstoff, die vermieden werden muss, da sie die Aktivität des Katalysators herabsetzen würde, wird ebenfalls über die Gleichgewichtszusammensetzung beurteilt. Diese Vorgehensweise wird so auch in der Literatur verfolgt [24].

Die Menge an Dampf, die dem Reformier zugeführt wird, wird so eingestellt, dass sich das für den FT-Reaktor benötigte H₂/CO-Verhältnis (Nutzungsverhältnis N_{FT}) im Synthesegas einstellt.

Tabelle 4-2: Zugelassene Produktspezies im Reformier-Modell.

Zugelassene Produktspezies
CH ₄
CO ₂
H ₂ O
N ₂
H ₂
CO
C (Graphit)

4.1.4 FT-Reaktor

Die Reaktionen der TF-Synthese erreichen typischerweise nicht das chemische Gleichgewicht. Es muss somit ein anderer Ansatz als für den Reformier gewählt werden. Das Reaktormodell wird auf einer experimentell gemessene Produktverteilung nach Bertocini et al. aufgebaut [49]. Die Messungen wurden an einer Pilotanlage mit einem Slurry-FT-Reaktor mit Cobalt Katalysator bei 230 °C und 20 bar durchgeführt. Der gleiche Reaktortyp und die gleichen Betriebsbedingungen werden auch in der vorliegenden Arbeit ausgewählt. Bertocini et al. geben als Produkt drei Stoffklassen an: Alkane, Alkene und Oxygenate. Eine übliche Vereinfachung in der Modellierung der FT-Synthese, die auch in dieser Arbeit angewandt wird, ist die Beschränkung auf die Stoffklasse der n-Alkane [5, 34]. Die Massenanteile der übrigen Stoffklassen werden den Alkanen zugeschrieben. Innerhalb der Alkane geben Bertocini et al. die Massenbrüche der einzelnen Spezies über eine ASF-Verteilung mit einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_{ASF} von 0,912 an. Der Massenanteil von Methan lässt sich nicht gut durch die ASF-Verteilung beschreiben, was häufig in der Literatur beobachtet wird [50], und wird

daher gesondert mit 8,2 Gew.-% angegeben. Die Massenanteile der übrigen Alkane im FT-Produkt werden anhand von Gl. (2-15) und der angegebenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit berechnet. Die so bestimmten Produkt-Massenanteile sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Die Massenbrüche von Alkanen mit einer C-Kettenlänge von 37 und länger werden zusammengefasst und $C_{46}H_{92}$ zugeschrieben. $C_{46}H_{92}$ wird als repräsentierende Spezies gewählt, weil die C-Kettenlänge von $C_{46}H_{92}$ der mittleren Kettenlänge der Zusammengefassten Alkane entspricht.

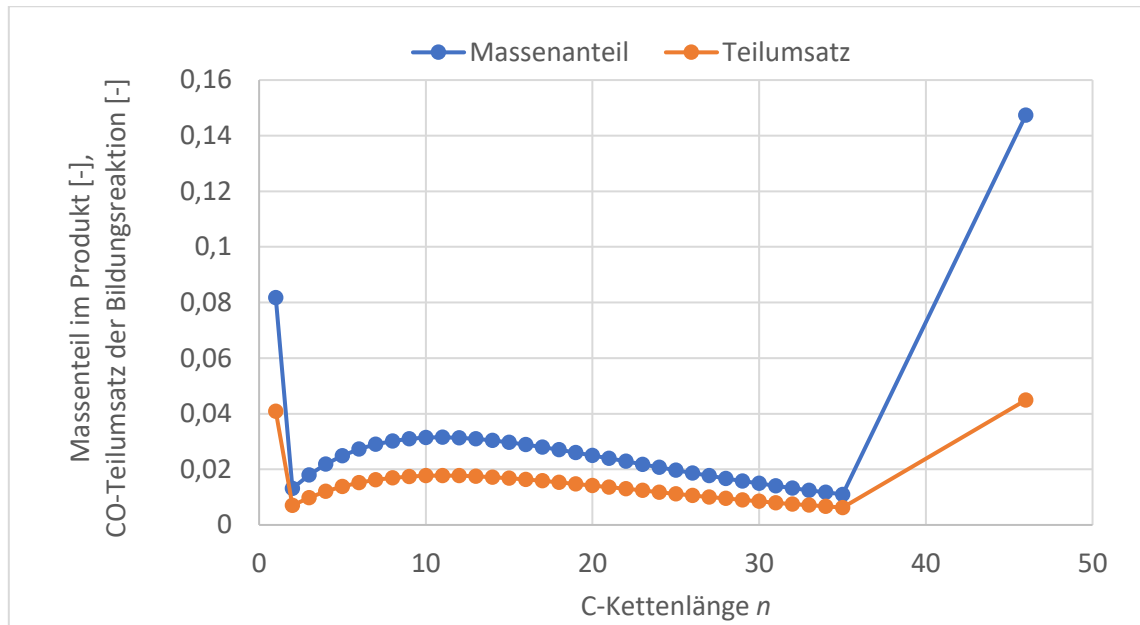
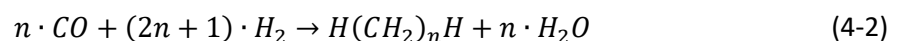


Abbildung 4-3: Massenanteilsverteilung innerhalb des FT-Produktes ermittelt über eine ASK-Verteilung mit $\alpha_{ASF} = 0,912$. Massenanteile von Methan und $C_{46}H_{92}$ werden gesondert ermittelt. Sowie: Im FT-Reaktor-Modell in Aspen Plus vorgegebene CO-Teilumsätze aufgetragen über der Kohlenstoffkettenlänge.

Die ermittelte Produktverteilung wird in Aspen Plus® über einen „RStoic“-Block implementiert. Bei diesem Reaktormodell müssen die Reaktionsgleichungen der stattfindenden Reaktionen angegeben werden. Der Reaktionsfortschritt jeder Reaktion wird über den CO-Teilumsatz, den die jeweilige Reaktion erzielt, angegeben. Der CO-Teilumsatz $U_{CO,i}$ ist definiert als die Stoffmenge von CO, die in einer Reaktion umgesetzt wird, bezogen auf die Stoffmenge von CO im Edukt:

$$U_{CO,i} = \frac{\Delta n_{CO,i}}{n_{CO,Edukt}} \quad (4-1)$$

Es werden 36 Reaktionen vom folgenden Typ hinterlegt, die die Bildung eines Alkans mit der Kettenlänge n aus Synthesegas beschreibt:



Pro Reaktordurchgang wird ein CO-Gesamtumsatz U_{CO} durch alle Reaktionen gemeinsam von 56 % beobachtet [49]. Der CO-Gesamtumsatz wird so auf die einzelnen Reaktionen aufgeteilt, dass sich die ermittelte Produktverteilung einstellt. Die dafür benötigten Teilumsätze sind in Abbildung 4-3 aufgeführt.

4.1.5 Hydrocracker

Für das Hydrocracker-Modell wird eine experimentelle Produktverteilung nach [51] in Aspen Plus® vorgegeben.

4.1.6 Pumpen und Verdichter

Pumpen und Verdichter werden an verschiedenen Stellen im Prozess eingesetzt, um die Stoffströme auf die Betriebsdrücke der Apparate zu bringen. In den einzelnen Prozessschritten werden keine Druckverluste berücksichtigt. Diese werden stattdessen gebündelt an zwei Stellen im Prozess berücksichtigt, an denen jeweils ein Verdichter einen Druckverlust von 1,5 bar ausgleicht. Die Aufteilung auf zwei Verdichter wurde durchgeführt, um zu berücksichtigen, dass die Verdichterarbeit, die zum Ausgleich der Druckverluste benötigt wird, auch von der Dichte des Stoffstromes abhängt, der sich im Prozess stark ändert. Der angenommene Wert für die Gesamtdruckverluste von 3 bar orientiert sich an Arbeiten mit ähnlich aufgebauten Fließbildern [5, 34]. Pumpen und Verdichter werden in Aspen Plus® als Maschinen mit einem konstanten isentropen Wirkungsgrad η_{is} modelliert. Außerdem wird ein mechanischer Wirkungsgrad η_{mech} berücksichtigt. Die verwendeten Werte für die Wirkungsgrade sind in Tabelle 4-3 aufgeführt. Der Biogasverdichter und der Wasserstoffverdichter müssen große Druckdifferenzen von 20 bzw. 35 bar überwinden und werden als Mehrstufige Verdichter mit Zwischenkühlung nach jeder Stufe ausgeführt, um die Verdichterleistung zu reduzieren. In jeder Stufe wird das gleiche Druckverhältnis erzielt, was ebenfalls die Verdichterleistung verringert [11]. Es wird in jeder Stufe bis auf eine Maximaltemperatur von 200 °C verdichtet, um eine günstige Bauweise zu gewährleisten [11].

Tabelle 4-3: Angenommene isentrope und mechanische Wirkungsgrade für Pumpen und Verdichter.

	Verdichter	Pumpen	Quelle
η_{is}	72 %	40 %	[52]
η_{mech}	95 %	95 %	[52]

4.1.7 Brenner

Im Prozess werden zwei Brenner eingesetzt, die Biogas und die Purge-Gase für die zusätzliche Wärmebereitstellung im Reformer verbrennen. Es wird angenommen, dass eine Vollständige Verbrennung zu den Produkten CO₂ und Wasser stattfindet. Als Oxidationsmittel wird Umgebungsluft bei einem Luftverhältnis von ca. 1,3 verwendet. Wärmeverluste werden vernachlässigt. Die zur Ermittlung des Wärmestromes benötigten Enthalpien der Edukte und Produkte werden über die in Aspen Plus hinterlegten Stoffdatenbanken und das Stoffmodell ermittelt.

4.1.8 Absorber und Desorber

Die CO₂-Abscheidung aus dem Synthesegas wird in Anlehnung an das Rectisol®-Verfahren durchgeführt. Dazu werden ein Absorber und ein Desorber eingesetzt. Beide Kolonnen werden in

Aspen Plus® über einen „RadFrac“-Block abgebildet. Bei diesem Modelltyp wird das Phasengleichgewicht für jede Stufe im Absorber bzw. Desorber berechnet, welches nach der allgemein bekannten Gleichung (4-3) für die Komponente i beschrieben wird. Die Poynting-Korrektur wurde nicht aufgeführt, da sie bei moderaten Drücken keinen nennenswerten Einfluss hat. Das Modell nimmt an, dass sich der Dampf und die Flüssigkeit, die eine Stufe verlassen, im Phasengleichgewicht stehen. Aus dem Phasengleichgewicht lassen sich die Verteilungen der der Komponenten auf die Gas- und Dampfphase berechnen und zusammen mit der Stoffbilanz die Zusammensetzungen der Stoffströme ermitteln, die in die weiteren Stufen eintreten. Aspen Plus gibt die Zusammensetzung der Austrittsströme der letzten Stufen aus. Die Gesamtstufenanzahl N_{Stufen} wird händisch variiert, bis die gewünschten Zusammensetzungen der Austrittsströme erreicht werden.

$$y_i p \phi_{i,vap} = x_i \gamma_i p_{sat,i} \quad (4-3)$$

Zur Bestimmung der Investitionskosten werden die Höhen der Kolonnen benötigt. Absorber und Desorber werden dazu als Bodenkolonnen mit einem Abstand zwischen den Böden von 0,5 m spezifiziert [11, S. 238]. Die Kolonnenhöhe h_{Kol} ergibt sich dann nach Gl.(4-3). Um zu berücksichtigen, dass in der Realität die Verweilzeit auf einem Boden nicht ausreicht, um das Phasengleichgewicht vollständig zu erreichen, wird ein Bodenwirkungsgrad η_{Boden} berücksichtigt. Dieser wird nach [11, S. 240] für den Absorber zu 25 % und für den Desorber zu 17 % bestimmt.

$$h_{Kol} = \frac{N_{Stufen} 0,5 \text{ m}}{\eta_{Boden}} \quad (4-4)$$

4.1.9 Rektifikationskolonnen

Um langkettige Kohlenwasserstoffe aus dem Produkt der FT-Synthese abzutrennen werden zwei Rektifikationskolonnen eingesetzt. Die Modellierung in Aspen Plus® erfolgt anhand der vereinfachenden Berechnungsmethode nach Winn, Underwood und Gilliland. Die Trennung findet zwischen der leichten (Index: lk) und der schweren Schlüsselkomponente (Index: hk) statt. Die Aufteilung der Schlüsselkomponenten auf Destillat und Sumpfprodukt wird vorgegeben. Es wird angenommen, dass die anderen Komponenten vollständig in das Sumpfprodukt bzw. Destillat übergehen. Die minimale Stufenzahl wird über die Fenske-Gleichung ermittelt:

$$N_{min} = \frac{\ln \left[\left(\frac{x_{lk}}{x_{hk}} \right)_{Kopf} \left(\frac{x_{hk}}{x_{lk}} \right)_{Sumpf} \right]}{\ln \alpha_{lk}} \quad (4-5)$$

Nach Winn wird für die Relative Flüchtigkeit α_{lk} das geometrische Mittel aus den relativen Flüchtigkeiten am Kopf und im Sumpf verwendet:

$$\alpha_{lk} = \sqrt{\alpha_{Kopf} \alpha_{Sumpf}} \quad (4-6)$$

Das Mindestrücklaufverhältnis R_{min} wird aus den Underwood-Gleichungen bestimmt. Die Underwood-Konstante Θ wird durch Iteration so bestimmt, dass Gl. (4-7) erfüllt ist. Das Mindestrücklaufverhältnis ergibt sich dann aus Gl. (4-14).

$$\sum_i \frac{\alpha_i x_{Feed,i}}{\alpha_i - \Theta} = 1 - q, \text{ mit } i \text{ über alle Komponenten} \quad (4-7)$$

$$R_{min} = \sum_i \frac{\alpha_i x_{Feed,i}}{\alpha_i - \Theta} - 1 \quad (4-8)$$

Das Rücklaufverhältnis R wird als das 1,3-fache des Mindestrücklaufverhältnisses vorgegeben, was ein Erfahrungswert ist, unter dem oft minimale Gesamtkosten beobachtet werden [11, S.236]. Das tatsächliche Rücklaufverhältnis wird nach der Gilliland-Korrelation aus den Werten für N , R_{min} und R bestimmt. Die Korrelation ist beispielsweise in [11, S. 236] gezeigt.

Die Winn-Underwood-Gilliland-Methode beruht auf der Annahme der äquimolaren Verdampfung und Kondensation innerhalb der Kolonne. Damit eine äquimolare Verdampfung und Kondensation stattfinden kann, müssen die molaren Verdampfungsenthalpien ähnlich groß sein. Um zu validieren, ob diese Annahme erfüllt ist, werden die molaren Verdampfungsenthalpien der Feed-Komponenten Octan, Decan und Dodecan bei 1 bar miteinander verglichen. Diese betragen 34,6, 39,7 bzw. 43,7 kJ/mol [53] und unterscheiden sich somit um bis zu ca. 26 % voneinander. Da neben den genannten Alkanen noch weitere Alkane mit deutlich größeren und kürzeren Kettenlängen vorhanden sind, zu insgesamt noch größere Unterschiede hinsichtlich der Verdampfungsenthalpien zu erwarten. Die Annahme ist somit nicht gut erfüllt und es sind nur ungenaue Ergebnisse zu erwarten. Da die Ergebnisse primär zu Bestimmung der Kosten der Kolonnen benutzt werden und nicht davon auszugehen ist, dass die Kolonnen einen maßgeblichen Anteil an den Gesamtkosten ausmachen, wird das Verfahren für diese Zwecke als noch ausreichen genau betrachtet.

Für die Bestimmung der Investitionskosten der Rektifikationskolonnen wird die Kolonnenhöhe benötigt. Die Ermittlung erfolgt auf dem gleichen Wege, wie für Absorber und Desorber und kann in Kapitel 4.1.8 nachgelesen werden.

4.1.10 Materialauswahl

Bei der Werkstoffauswahl der Prozesskomponenten werden die Kriterien Preis, Korrosionsverhalten und Temperaturfestigkeit berücksichtigt. Die Grundlage der Auswahl bilden die im Anhang 7.1 dargestellten Werkstoffeigenschaften. Wann immer möglich wird Kohlenstoffstahl als günstiger Werkstoff mit guten Festigkeitseigenschaften verwendet. Wenn der Werkstoff korrosiven Stoffen wie Wasser, H₂ oder CO₂ ausgesetzt ist, ist die Verwendung von Kohlenstoffstahl aufgrund der schlechten Korrosionsbeständigkeit nicht mehr möglich und es wird stattdessen Edelstahl verwendet. Für Hochtemperaturanwendungen werden weitere Werkstoffe wie Nickel-Legierungen und Beton in Betracht gezogen.

4.2 Wärmeintegration und Auslegung der Wärmeübertrager

Das Aspen Plus® Fließbild umfasst eine Vielzahl an Stoffströmen, die aufgeheizt oder abgekühlt werden müssen. Um die dazu extern aufzubringende Wärmeströme zu reduzieren, können die Ströme untereinander verschaltet werden. Dazu wird eine Wärmeintegration nach den bekannten Methoden Pinch-Analyse durchgeführt. Es wird die Software Aspen Energy Analyzer verwendet, in die auftretenden Stoffströme, samt deren Temperaturänderung und Stoffeigenschaften, aus Aspen Plus eingelesen werden. Um die Wärmeintegration zu vereinfachen, werden nur die zehn energetisch größten Stoffströme berücksichtigt. Diese machen in Summe 92 % des Wärmebedarfs aller Stoffströme aus, sodass nur ein geringer Energiestrom vernachlässigt wird. Die vernachlässigten Stoffströme werden so berücksichtigt, dass die Abschließenden Ergebnisse um diesen Faktor hochskaliert werden. Die heißen und kalten Ströme werden zu einer heißen bzw. einer kalten Summenkurve zusammengefasst. Diese werden im $T-\dot{H}$ -Diagramm bis auf einere Mindesttemperaturdifferenz von 10 K aneinandergeschoben. Aus dem Diagramm können dann die Pinch-Temperatur und die minimalen benötigten externen Wärmeströme abgelesen werden. Die Software wird außerdem genutzt, um mehrere Verschaltungsmöglichkeiten der Stoffströme nach den Pinchregeln zu generieren. Zwischen zwei verschalteten wärmeströmen wird je ein Wärmeübertrager platziert. Aus den vorgeschlagenen Verschaltungsmöglichkeiten wird die vielversprechendste ausgewählt. Da die programminterne Kostenberechnung das System nur ungenau beschreibt, wird zudem nach energetischen Gesichtspunkten ausgewählt.

Um die Größe der einzelnen Wärmeübertrager zu bestimmen, wird die benötigte Wärmeübertragungsfläche bestimmt. Der Aspen Energy Analyzer nutzt dazu Gl. (4-9), die auf dem Konzept von in Reihe geschalteten Wärmewiderständen beruht:

$$A = \frac{\dot{Q}}{\Delta T_{log} U} = \frac{\dot{m} c_p \Delta T_k}{\Delta T_{log} U} \quad (4-9)$$

Mit der logarithmischen mittleren Temperaturdifferenz ΔT_{log} nach Gl. (4-10) und dem Wärmedurchgangskoeffizienten U nach Gl. (4-11). Dabei wurde die Dicke der Trennwand zwischen beiden Fluiden und somit auch ihr Wärmewiderstand vernachlässigt. Der dadurch gemachte Fehler wird abgeschätzt. Der Wärmeübertragungsfläche wird dadurch bei Wahl moderater Parameter um ca. 15 % unterschätzt. Wenn die Wärmeübertragungsfläche einen großen Einfluss auf die Endergebnisse haben sollte, sollte die Berechnung präzisiert werden.

$$\Delta T_{log} = \frac{(T_{h,e} - T_{k,a}) - (T_{h,a} - T_{k,e})}{\ln \frac{T_{h,e} - T_{k,a}}{T_{h,a} - T_{k,e}}} \quad (4-10)$$

$$U = \left(\frac{1}{\alpha_k} + \frac{1}{\alpha_h} \right)^{-1} \quad (4-11)$$

Die für die Flächenberechnung benötigten Wärmeübergangskoeffizienten α werden im Aspen Energy Analyzer mit Hilfe von Nusselt-Korrelationen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl und der Prandtl-Zahl bestimmt. Die zur deren Bestimmung notwendigen Stoffdaten werden mit den Stoffströmen von

Aspen Plus importiert. Für die Berechnung der Reynoldszahl werden typische Strömungsgeschwindigkeiten in Wärmeübertragern nach [11, S. 194] vorgegeben (15 m/s für Gase und 2,5 m/s für Flüssigkeiten). Aus dem Volumenstrom kann dann der benötigte Strömungsdurchmesser berechnet werden.

4.3 Modellierung Solarteil

Das Modell für den Solarteil ist zweigeteilt. Der erste Teil beinhaltet das Solarfeld, den Solarturm und den Receiver und wird mit der DLR internen Software HFLCAL modelliert [54]. Der Zweite Teil beinhaltet den WTF-Kreislauf, den Wärmespeicher, sowie die Zusatzfeuerung und wird in einem selbst erstellten Skript in der Programmiersprache Python realisiert.

4.3.1 Modellteil 1: Solarfeld, Receiver und Turm in HFLCAL

Die Größe des gesamten Prozesses wird dadurch vorgegeben, dass eine Solarstrahlungsleistung von 37,5 MW am Designtag zum Sonnenhöchststand um 12 Uhr wahrer Ortszeit auf den Receiver trifft. Als Designtag wird der 21. März gewählt. Die Leistungsgröße orientiert sich an der typischen Größe von Scale-Up- Solarturmanlagen. Befindet sich dort aber am unteren Ende des Spektrums.

Der Receiver wird als zylinderförmig modelliert. Es wird ein konstanter Receiver-Wirkungsgrad von 70 % angenommen, der sich an experimentellen Daten für einen offenen volumetrischen Luft-Receiver bei der gewählten Einsatztemperatur orientiert (Projekt „HiTRec I“ in [35]).

In der Literatur herrscht Uneinigkeit über die optimale Größe der Spiegelfläche eines Heliostaten. Es werden Spiegelflächen zwischen 14 bis 120 m² [55] verwendet. Für diese Arbeit wird eine Fläche von 50 m² pro Heliostat gewählt, die etwas in der Mitte des Spektrums liegt.

Zur Auslegung des Solarfeldes wird in HFLCAL die folgende Methodik angewandt. Turmhöhe und Receivergeometrie werden vorgegeben. Dann werden auf Basis von Feld-Geometrieparametern Positionen für Heliostaten ermittelt, an denen jeweils ein Heliostat platziert wird. Dabei werden deutlich mehr Heliostate platziert, als für die geforderte Designleistung notwendig sind. Abbildung 4-4 zeigt anhand der graphischen Benutzeroberfläche von HFLCAL das Vorgehen für ein Solarfeld, bei dem Heliostate auf der Nord- und auf der Südseite des Turmes platziert wurden. Anschließend wird die Leistung, die jeder Heliostat über das gesamte Jahr auf den Receiver einstrahlt berechnet. Dann werden aus dem überdimensionierten Feld nach und nach Heliostate für das finale Felddesign ausgewählt, bis die geforderte Designleistung am Receiver erreicht wird. Dabei wird immer der Heliostat mit der größten jährlichen Einstrahlungsleistung als nächstes ausgewählt. So wird sichergestellt, dass möglichst wenige Heliostate benötigt werden. Es resultiert so das Feld mit dem höchsten jährlichen Feldwirkungsgrad für diese Kombination aus Eingabeparametern. Abschließend werden die Feld-Geometrieparameter – und dadurch die Positionierung der Heliostate –, sowie der Neigungswinkel des Receivers mit implementierten Algorithmen optimiert. Zielfunktion der Optimierung ist der Feldwirkungsgrad, welcher maximiert wird. Zusätzlich wird die Turmhöhe variiert, bis die Gesamtkosten aus Heliostatenfeld und Turm minimal werden.

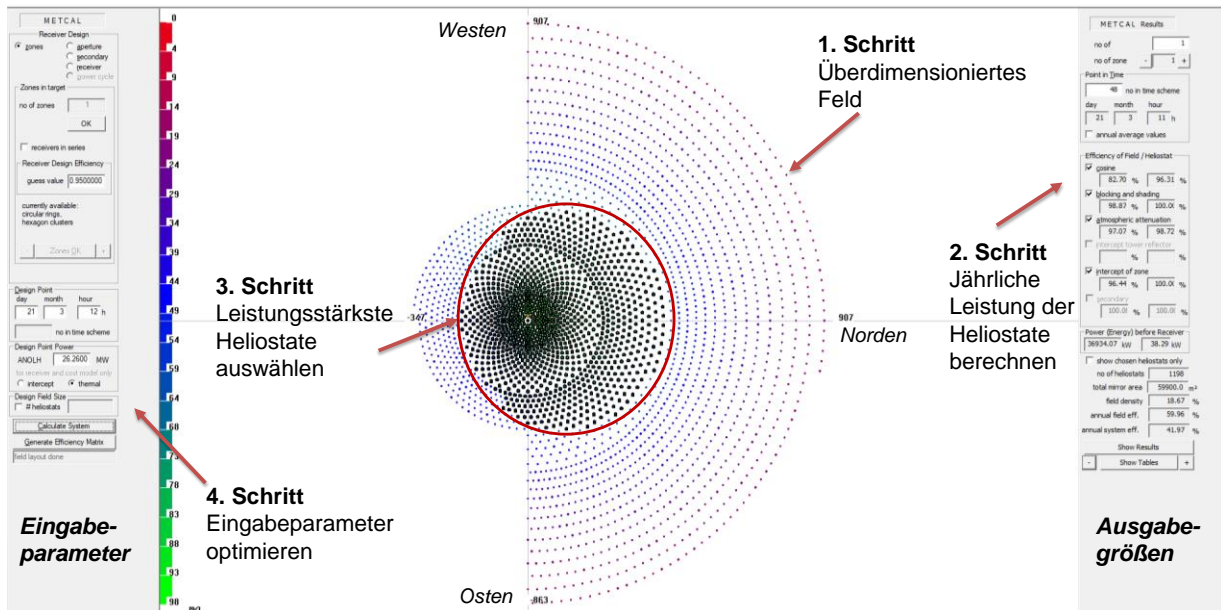


Abbildung 4-4: Grafische Benutzeroberfläche von HFLCAL zur Ermittlung des Solarfelldesigns. Zusätzlich dargestellt sind die vier Schritte der Methodik von HFLCAL. Im Achsenursprung befindet sich der Solarturm. Rechts in der Abbildung befindet sich Norden.

Ein wichtiger Schritt bei der Methodik ist die Berechnung der Leistung, die jeder Heliostat auf den Receiver einstrahlt, welche deshalb im Folgenden näher erläutert werden soll. Zur Berechnung werden zeitabhängige Daten für die auf die Heliostate treffende Solarstrahlung benötigt. Es werden dazu die Direktstrahlungsdaten bei wolkenlosem Himmel an einem vorgegebenen Breitengrad genutzt. Es wird ein Standort auf 32° nördlicher Breite gewählt, was sich an potentiellen Standorten in Texas orientiert. Zur Beschreibung der von einem Heliostaten reflektierten Solarstrahlung wird in HFLCAL ein vereinfachtes mathematisches Modell verwendet, um den Rechenaufwand zu reduzieren: Aufgrund verschiedener Effekte werden Sonnenstrahlen nicht exakt auf den vom Heliostaten anvisierten Fokuspunkt reflektiert. Gründe dafür sind Abweichung des Spiegels von der Idealform, fehlerhafte Nachführung der Spiegel und die endliche Größe der Sonne, aufgrund derer Sonnenstrahlen unter leicht unterschiedlichen Winkeln ein- und ausfallen. Um diese Auffächerung der reflektierten Strahlen zu berücksichtigen wird die auf den Receiver treffende Strahlung als kreisförmig Normalverteilt um den Fokuspunkt herum modelliert. Die genannten Richtungsfehler werden über die Breite der Normalverteilung berücksichtigt. Je breiter die Normalverteilung, desto mehr Strahlen verfehlen den Receiver und können nicht genutzt werden. Zudem werden weitere Effekte berücksichtigt, die die Receiver-Leistung weiter reduzieren. Dazu zählen Abschatten von Heliostaten durch den Turm und andere Heliostate, Blocken der reflektierten Strahlen durch andere Heliostate, Verluste aufgrund des nicht-senkrecht Auftreffens auf die Spiegelfläche (auch Cosinus-Verluste genannt), Reflexionsverluste an der Spiegeloberfläche, atmosphärische Absorption und weitere. Eine detailliertere Beschreibung der Methodik von HFLCAL kann in [54] gefunden werden.

Die Schnittstelle zum nächsten Modellteil ist die thermische Leistung, die der Receiver auf das WTF überträgt. Diese berechnet sich aus der Leistung, die auf den Receiver trifft multipliziert mit dem Receiver-Wirkungsgrad und wird stündlich aufgelöst von HFLCAL ausgegeben.

4.3.2 Modellteil 2: Wärmespeicher und Wärmeträgerfluid-Kreislauf in Python

Der Wärmespeicher wird als idealer thermokliner Speicher mit einer Festbettschüttung modelliert. Es wird in Anlehnung an die Arbeiten von Zanganeh et al. [56] designt, die dieses Wärmespeicherkonzept ebenfalls für Luft als WTF bereits experimentell bei Temperaturen bis 650 °C erprobt haben. Bei der Materialauswahl wird insbesondere darauf geachtet den nochmal erhöhten Temperaturen Rechnung zu tragen. Als Speichermaterial (Index: SM) wird eine Schüttung aus Sand und Steinen mit einer Schütt-Porosität ε_{SM} ausgewählt. Diese Materialien werden gewählt, weil sie eine zufriedenstellende volumetrische Wärmekapazität aufweisen, für die Einsatztemperaturen geeignet sind (Schmelzpunkt über 1250 °C [57]) und günstig sind. Die verwendeten Stoffeigenschaften der Speichermaterialien sind in Tabelle X zusammengefasst. Der Speicher wird Zylinderförmig ausgeführt mit einem Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis von eins, um sich einer Kugelform anzunähern und so die Wärmeverluste pro Volumen zu reduzieren. Als Wandmaterial wird Beton (Schmelzpunkt ca. 1500 °C [58]) gewählt und in Anlehnung an [59] eine Windstärke von 0,5 m vorgesehen. Zur Isolation wird eine 0,2 m dicke Schicht „Foamglass“ auf der Außenwand angebracht.

Im angenommenen idealen Fall ändert sich die Temperatur des Speichermaterials sprunghaft von der oberen Speichertemperatur $T_{S,o}$ auf die untere Speichertemperatur $T_{S,u}$ in einer unendlich kleinen thermoklinen Zone. Bei vollständiger Entladung des Speichers befindet sich das gesamte Speichermaterial bei der unteren Speichertemperatur und analog bei vollständiger Beladung bei der oberen. Aus der Differenz beider Zustände ergibt sich die Speicherkapazität $Q_{S,max}$:

$$Q_{S,max} = m_{SM} C_{V,SM} (T_{S,o} - T_{S,u}) = V_S \rho_{SM} (1 - \varepsilon_{SM}) \quad (4-12)$$

Die so bestimmte Speicherkapazität gilt für einen idealen thermoklinen Speicher und vernachlässigt die thermokline Degradation, deren Einfluss nur sehr aufwendig zu berechnen ist. Der Einfluss wird bei der Analyse der Ergebnisse dadurch berücksichtigt, dass ein typischer Ausnutzungsfaktor nach Gl. (2-21) herangezogen wird. Die Speicherkapazität wird für eine thermisch Versorgung des Reformers für eine Dauer von 10,5 h ausgelegt. Diese Dauer orientiert sich an typischen Werten für Salzspeicher, die bei Solarkraftwerken zum einsatzkommen [37]. Da die hier verwendete Speichertechnologie Kostenreduktionen gegenüber Salzspeichern verspricht, wird eine Dauer etwas Oberhalb der typischen Werte gewählt. Durch einen großen Speicher können Kosten bei der Zusatzfeuerung eingespart werden und so bei einem spezifisch günstigen Speicher die Gesamtkosten verringert werden. Durch Umstellen von Gl. (4-21) lässt sich das Speichervolumen V_S und daraus dessen Abmessungen ermitteln. Für die Wärmeverluste werden die Wärmewiderstände der Speicherwand, der Isolationsschicht und der freien Konvektion auf der Außenseite ($\alpha_{frei} = 25 \text{ W/Km}^2$ [40]) berücksichtigt. Ihre Berechnung erfordert die aktuelle Speichertemperatur T_S , die in Abhängigkeit des Speicherstandes Q_S über Gl. (4-13) bestimmt wird:

$$T_S = T_{S,u} + \frac{Q_S}{Q_{S,max}} (T_{S,o} - T_{S,u}) \quad (4-13)$$

Tabelle 4-4: Stoffeigenschaften der verwendeten Materialien für den Wärmespeicher.

Komponente	Material	Eigenschaft	Wert	Quelle
Speichermaterial	Granitgestein und Sand	Dichte ρ_{SM}	2643 kg/ m ³	[40]
		Spezifische Wärmekapazität $C_{V,SM}$	1020 J / (kg K)	
		Schütt-Porosität ϵ_{SM}	0,22	
Wand	Beton	Wärmeleitfähigkeit	1 W/(K m)	[40]
		Dichte	2800 kg/m ³	
Isolation	Foamglass	Wärmeleitfähigkeit	0,05 W/(K m)	[59]

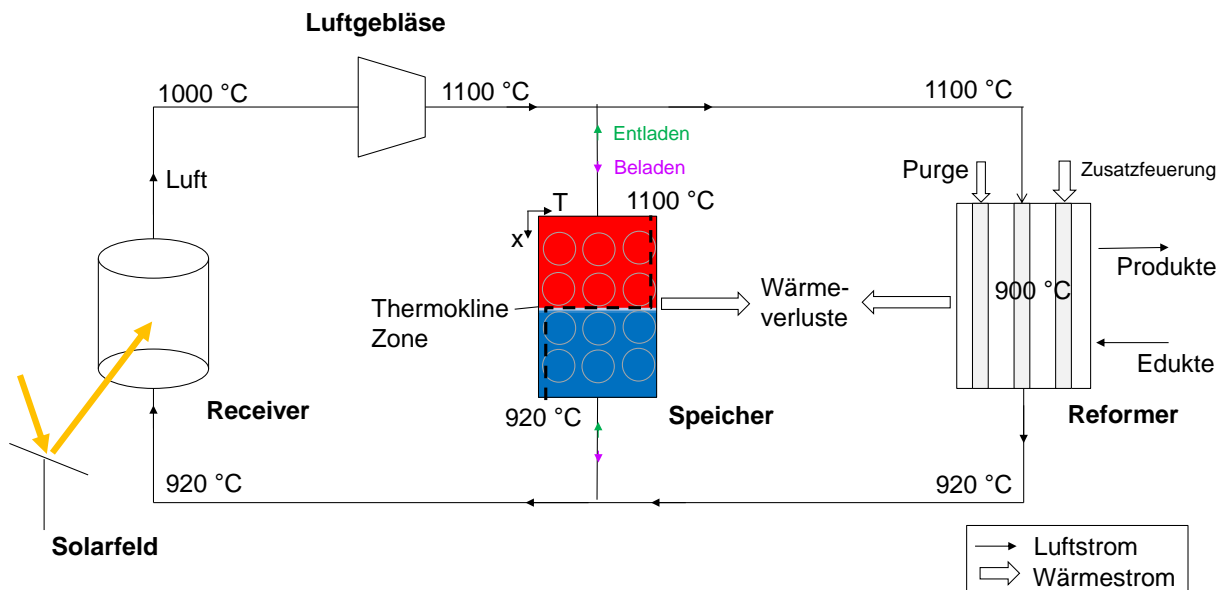


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung des Wärmeträgerfluid-Kreislaufes. Während des Beladevorgangs strömt das Wärmeträgerfluid von oben nach unten durch den Wärmespeicher. Beim Entladevorgang ist die Strömungsrichtung im Speicher umgekehrt. Zusätzlich eingetragen sind die Temperaturen des Wärmeträgerfluides an verschiedenen Stellen im Kreislauf, welche in Kapitel 5.3 ermittelt werden.

Der Wärmespeicher ist wie in Abbildung 4-5 dargestellt in den WTF-Kreislauf eingebunden und über das WTF Luft thermisch mit dem Receiver und dem Reformer verbunden. Die Luft durchströmt den Receiver und wird dabei aufgeheizt. Anschließend durchströmt die Luft den Reformer, wo sie abgekühlt wird und so einen Wärmestrom abgibt. Soll der Speicher beladen werden, wird ein Teilstrom der heißen Luft abgezweigt und durch den Speicher geleitet. Beim Entladen wird die

Durchströmungsrichtung des Speichers umgekehrt. Alle anderen Strömungsrichtungen bleiben unverändert. Es wird angenommen, dass die Temperaturen der Luft an den verschiedenen Stellen des Kreislaufes zeitlich konstant gehalten werden können, auch wenn sich die mit ihr ausgetauschten Wärmeströme ändern. Dies kann durch eine Anpassung der Luftmassenströme realisiert werden. Die Berechnung des Speicherfüllstandes und der benötigten Zusatzfeuerungsleistung basiert auf einer Bilanz der Wärmeströme innerhalb des WTF-Kreislaufes, die für jede Stunde des Designtages durchgeführt wird und beruht auf Gl. (4-14):

$$\dot{Q}_{Receiver}(t) + \dot{Q}_{Speicher}(t) + \dot{Q}_{Zusatzfeuerung}(t) = \dot{Q}_{Bedarf} = \dot{Q}_{Reformer} + \dot{Q}_{Verluste\ Reformer} - \dot{Q}_{Purge} \quad (4-14)$$

Der benötigte Wärmestrom des Reformers ist konstant und kann teilweise durch die Verbrennung der Purge-Gase gedeckt werden. Zusätzlich treten im Reformer Wärmeverluste auf, die mit 20 % des Reformerwärmestroms angenommen wurden. Es ergibt sich so ein zeitlich konstanter restlicher Wärmestrombedarf \dot{Q}_{Bedarf} , der zu jeder Zeit durch eine Kombination der Wärmequellen Receiver, Wärmespeicher und Zusatzfeuerung bereitgestellt werden muss. Für jede Stunde werden die folgenden Fallunterscheidungen getroffen. Wenn die aktuelle Receiverleistung größer ist als der Wärmebedarf, wird die überschüssige Leistung im Wärmespeicher eingespeichert. Der neue Speicherfüllstand ergibt sich nach Gl. (4-15), in der der Wärmestrom zum Speicher $\dot{Q}_{Speicher}$ positiv wird.

$$Q_{S,neu} = Q_{S,alt} + \left[\dot{Q}_{Speicher}(t) - \dot{Q}_{Verluste\ Speicher}(t) \right] \Delta t \quad (4-15)$$

Reicht die Receiverleistung zu einem Zeitpunkt jedoch nicht aus, um den Bedarf zu decken, wird der verbleibende Wärmestrombedarf nach Möglichkeit aus dem Speicher ausgespeichert ($\dot{Q}_{Speicher}$ wird negativ), sofern der Speicherfüllstand dazu ausreicht. Sollte auch die Kombination der Wärmeströme aus Receiver und Speicher nicht ausreichend sein, wird der übrige Wärmebedarf durch die Zusatzfeuerung bereitgestellt. Ist die Receiverleistung zu einem Zeitpunkt so groß, dass sie den Bedarf vollständig deckt und den Speicher über dessen Kapazität hinaus aufladen würde, müsste die Receiverleistung abgeregelt werden. Dieser Fall würde auf ein zu groß dimensioniertes Solarfeld hindeuten und wird dadurch vermieden, dass der Reformerwärmestrom so groß gewählt wird, dass gerade keine Receiverleistung abgeregelt werden muss.

4.4 Technische Bewertungsmethoden

Für die Bewertung des Prozesses wird zunächst eine Produktdefinition gegeben und anschließend werden verschiedene stoffliche und energetische Wirkungsgrade definiert.

4.4.1 Produktdefinition

Das Ziel des Prozesskonzeptes ist es möglichst viel SPK zu erzeugen, das als Hauptprodukt betrachtet wird. Im Rahmen dieser Arbeit werden als SPK alle Kohlenwasserstoffe in einem C-Kettenlängenbereich von C₈ bis C₁₇ angesehen. Dieser Kettenlängenbereich orientiert sich an der Zusammensetzung von SPKs aus fünf realen Anlagen, die fast ausschließlich aus Komponenten dieser Kettenlänge bestehen [34, s. 6]. Da in dieser Arbeit keine Isomere betrachtet werden, besteht das SPK ausschließlich aus n-Alkanen dieser Kettenlänge.

4.4.2 Stoffliche und Energetische Wirkungsgrade

Für die Bewertung der Stofflichen Umwandlung des Prozesses wird der Kohlenstoffwirkungsgrad $\eta_{C,i}$ verwendet. Er wird definiert als das Verhältnis aus dem insgesamt zugeführten Strom an Kohlenstoffatomen und dem den Prozess mit dem Produktstrom i verlastenden Kohlenstoffstrom:

$$\eta_{C,i} = \frac{\dot{n}_{C,i}}{\dot{n}_{C,Edukte}} = \frac{\dot{n}_{C,i}}{\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{CO_2}} \quad (4-16)$$

Die energetische Bewertung wird mit Hilfe des chemischen Wirkungsgrades η_{Chem} und des energetischen Gesamtwirkungsgrades η_{Ges} durchgeführt. Der chemische Wirkungsgrad vergleicht, wie viel Energie bei vollständiger Verbrennung der Produkte einer chemischen Umwandlung gewonnen werden kann, mit der vollständigen Verbrennung der Edukte. Er bewertet somit die energetische Aufwertung der Edukte und wird wie folgt definiert:

$$\eta_{Chem} = \frac{\sum_i^{n_{Produktströme}} \dot{m}_i H_{u,i}}{\sum_j^{n_{Euktströme}} \dot{m}_j H_{u,j}} \quad (4-17)$$

Die für die Ermittlung benötigten Heizwerte werden für Reinstoffe der Literatur entnommen und für Gemische mit Aspen Plus ermittelt. Es werden stets die unteren Heizwerte bei 25 °C und 1 bar verwendet.

Der Gesamtwirkungsgrad η_{Ges} wird definiert als die Heizleistung aller Produkte bei vollständiger Verbrennung bezogen auf die Heizleistung aller eingesetzten Edukte, sowie alle andern dem Gesamtprozess extern zugeführten Energieströme:

$$\eta_{Ges} = \frac{\sum_i^{n_{Produktströme}} \dot{m}_i H_{u,i}}{(\dot{m} H_u)_{Biogas} + (\dot{m} H_u)_{H_2} + I_{Rec} + P_{el} + (\dot{m} H_u)_{Zusatzfeuerung}} \quad (4-18)$$

4.5 Ökonomische Bewertung

Für die ökonomische Bewertung des Prozesses werden die Herstellungskosten des Hauptproduktes des Prozesses ermittelt. Dazu werden die annualisierten Investitionskosten und Betriebskosten benötigt, deren Ermittlung in den folgenden Kapiteln beschrieben wird. Zur Fehlerquantifizierung wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, deren Methodik anschließend erklärt wird.

4.5.1 Investitionskosten

Die Investitionskosten der Standard-Anlagenkomponenten Wärmeübertrager, Verdichter, Pumpen, Brenner, Entspannungsverdampfer (Engl.: flash) und Kolonnen werden über die Bare-Module-Methode nach Ulrich et al. abgeschätzt [11]. Für diese Methode geben die Autoren eine Genauigkeit von ca. +50 bis -30 % an. Neben dem Kaufpreis zieht ein Apparat eine Vielzahl weiterer Kostenpunkte mit sich, bis dieser in einer Neuanlage einsatzbereit installiert ist. Die Zusammensetzung dieses Neuanlagenpreises eines Apparates $C_{GR,i}$ (im Englischen: *grass root cost*) wird in Gl. (4-16)

veranschaulicht. Ausgangspunkt ist der Kaufpreis $C_{i,0}$ bei einer Referenz-Apparategröße S_0 . Aufgrund von Skaleneffekten ändert sich der spezifische Preis mit der Apparategröße S gemäß eines Degressionsexponenten δ . Dieser Sachverhalt wird durch den zweiten Faktor in Gl. (4-16) berücksichtigt. Viele Apparate werden mit steigender Größe spezifisch günstiger. Ein typischer Degressionsexponent ist 0,6 [11].

$$C_{GR,i} = C_{i,0} \left(\frac{S_i}{S_0}\right)^{\delta_i} F_{BM,i} F_{TM} F_{GR} \left(\frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_0}\right) \quad (4-19)$$

Weitere Kostenpunkte werden über die Zuschlagsfaktoren $F_{BM,i}$, F_{TM} und F_{GR} berücksichtigt. Der Bare-Module-Faktor $F_{BM,i}$ berücksichtigt die direkten und indirekten Kosten. Zu den direkten Kosten zählen: Lohnkosten und Material zur Installation des Apparates und dessen Hilfskomponenten wie Verrohrung, Elektronik, Isolationsmaterial. Die indirekten Kosten berücksichtigen: Transport, Versicherung, Steuern, Baugemeinkosten und Ingenieursarbeit. In $F_{BM,i}$ sind zudem auch der Kosteneinfluss von hohen Betriebsdrücken und verwendetem Werkstoff enthalten. Ulrich et al. stellen Diagramme bereit, mit deren Hilfe die ersten drei Faktoren der Gl. (4-19) komponentenspezifisch ermittelt werden. Zur Veranschaulichung des Vorgehens sind exemplarisch die Kostendiagramme für Wärmeübertrager nach Ulrich et al. in Anhang 7.1 dargestellt. Die dazu benötigten technischen Inputparameter wie Apparategröße S (dies kann z.B. die Oberfläche bei Wärmeübertragern oder die thermische Leistung bei Reaktoren sein), Betriebsdruck und Werkstoff werden über die Fließbildsimulation und die Komponentendetaillauslegung ermittelt; wie in Kapitel 4 beschrieben. Der Zuschlagsfaktor F_{TM} beinhaltet einen Sicherheitszuschlag für Unvorhergesehenes (15 %), sowie die Provision des Auftragnehmers (3 %) und wird daher mit einem für alle Komponenten gleichen Wert von 1,18 angesetzt. F_{GR} beinhaltet indirekte Kosten, die beim Aufbau einer Neuanlage auftreten, welche auf die Anlagenkomponenten umgelegt werden. Dazu zählen Standorterschließung und Nebengebäude. Ulrich et al. geben hierfür einen Faktor von 1,3 an.

Aufgrund von Inflation sind Kostendaten aus verschiedenen Jahren nicht direkt miteinander vergleichbar. Um Kostendaten auf ein gemeinsames Betrachtungsjahr umzurechnen, wird der Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) genutzt. Dieser zeichnet sich gegenüber anderen Kostenindizes dadurch aus, dass dieser auf Daten speziell für die Chemische Industrie basiert und somit genauere Ergebnisse zu erwarten sind. In dieser Arbeit wird das Betrachtungsjahr 2019 gewählt, um einerseits möglichst aktuell zu sein, aber andererseits ungewöhnliche Schwankungen ökonomischer Daten, ausgelöst durch die Covid-19 Pandemie, zu umgehen. Da sich der CEPCI auf US-Dollar bezieht, werden Kostendaten in anderen Währungen zunächst in US-Dollar umgerechnet, bevor die zeitliche Umrechnung mittels CEPCI erfolgt. Abschließend werden alle Kostendaten in Euro umgerechnet. Es werden dazu die Jahresmittelwerte der Wechselkurse nach [60] verwendet. Die verwendeten Wechselkurse und CEPCI-Werte sind in Anhang 7.3 dargestellt. Wenn nicht anders angegeben gelten alle Preise in dieser Arbeit für das Betrachtungsjahr 2019.

Für die Nicht-Standard-Komponenten (Solarreceiver, Wärmespeicher, Heliostate, Solarturm, Hydrocracker, FT-Reaktor und Reformier) sind nach der Bare-Module-Methode keine Kostendaten ermittelbar. Diese werden stattdessen aus verschiedenen Literaturquellen zusammengetragen. Gemein ist den Quellen die Angabe eines Grundpreises und von individuellen Zuschlagsfaktoren F_j . Welche Zusatzkosten neben dem Kaufpreis in den Grundkosten und in den Zuschlagsfaktoren

enthalten sind, variiert zwischen den Quellen. Es wird darauf geachtet, dass alle relevanten Zusatzkosten abgedeckt werden. Bei Bedarf werden komponentenunspezifische Zuschlagsfaktoren nach [61] oder [11] für fehlende Zusatzkosten hinzugefügt. Die Berechnung der Neuanlagenkosten der Nicht-Standard-Komponenten erfolgt nach Gl. (4-20). In Tabelle 4-5 sind die verwendeten Kostendaten aufgelistet.

$$C_{GR,i} = C_{i,0} \left(\frac{S_i}{S_0} \right)^{\delta_i} F_I \left(\frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_0} \right) \quad (4-20)$$

Tabelle 4-5: Verwendete Kostendaten für Nicht-Standard-Komponenten

Komponente	Jahr	Basis-Grundpreis $C_{i,0}$	Basis-Kapazität S_0	Degression s-exponent δ_i	Individueller Zuschlagsfaktor F_I	Quelle
Hydrocracker	2009	9,37 M\$	1,13 kg _{feed} /s	0,7	1,25	[62]
FT-Reaktor^a	2007	13,6 M\$	2,52 MSCF _{feed} /h	0,75	1,429 ^b	[63]
Reformer^c	2001	9,4 M\$	1390 kmol _{feed} /s	0,6	2,3	[65]
Receiver	2018	127,5 M\$	1,02 GW _{th,aus}	0,8	1,2 · 0,85 ^d	[67]
Land	2018	1\$/m ²	-	-	-	[67]

^a Typ: Co-Katalysator, Slurry Reactor. Der gleiche Typ wird in dieser Arbeit verwendet.

^b Berechnung: Zuschlag von 32 % für Indirekte Kosten und „Balance of Plant“-Kosten nach (0,8867/Biomass MW_{HHV}^{0,2096}). Dazu wird mit der Heizleistung vom eintretenden Biogas gerechnet. Die Quelle bezieht sich jedoch auf Systeme für Biomassevergasung. Die Verwendung impliziert die Annahme, dass die „Balance of Plant“-Kosten im Vorliegenden System gleichverteilt sind, wie in den Systemen für Biomassevergasung und dass die Systemgröße akkurat durch die Biogasleistung beschrieben werden kann. Aufgrund des kleinen Exponenten von 0,2096 ist der Einfluss aber gering und der Fehler für die geforderten Genauigkeiten akzeptabel.

^c Daten für einen Dampfreformer, weil keine Daten für gemischte Reformierung gefunden werden konnten. Nach [64] sind Kosten beider Reformertypen ähnlich. Dies erscheint plausibel zumal die Reaktionsenthalpien und die Änderung der Stoffmenge der trockenen und der Dampfreformierung ähnlich bzw. gleich sind.

^d Die Daten gelten ursprünglich für einen Salz-Receiver und werden verwendet, weil für die ausgewählten Luftreceiver keine aktuellen Kostendaten gefunden werden konnten. Da es sich um eine neue Technologie handelt sind zeitliche Kostenreduktionen zu erwarten und die Aktualität wichtig. Nach [66] sind Luftreceiver um den Faktor 0,85 günstiger als Salzreceiver, weshalb dieser Faktor ergänzt wird.

Die Kostendaten für den Solarturm und den Wärmespeicher weisen eine andere Struktur auf. Aus Ermangelung an Kostendaten für einen Solarturm der für Luft als Wärmeträgerfluid ausgelegt ist, werden Kostendaten von einem Solarturm für Flüssigsalz verwendet. Diese werden nach Gl. (4-21) ermittelt, die eine Anpassung an die Kostenkurve nach SAM (NREL) in [68] enthält ($R^2 = 0,999$). Der Zuschlagsfaktor F_I wird nach [67] mit 1,2 angesetzt.

$$C_{GR,Turm} = 1,49067 \text{ M\$} \cdot e^{0,0113 h_{Turm}} F_I \left(\frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2010}} \right) \quad (4-21)$$

Die Grundkosten für den Wärmespeicher wurden eigenständig berechnet. Aus den Abmessungen des Speichers, der Wand- und der Isolationsmaterial-Stärke lassen sich über die Dichten die benötigten Massen der Materialien berechnen. Es werden die in Tabelle 4-6 dargestellten Kostendaten verwendet. Kosten für Installation und Hilfskomponenten werden von [69] für einen Salz-Festbett-Wärmespeicher angegeben. Da in dieser Arbeit Luft als Wärmeträgerfluid verwendet wird, werde nur die dafür zutreffenden Zusatzkosten übernommen und auf die verwendete Speicherkapazität umgerechnet. Diese ergeben sich zu 7,67 \$₂₀₁₄/kWh. Fehlende Zuschlagsfaktoren werden nach [11] ergänzt. Die Kosten berechnen sich folgendermaßen:

$$C_{GR,Speicher} = (C_{Material} + C_{Hilf} \cdot Q_{Speicher}) F_I \quad (4-22)$$

Tabelle 4-6: Verwendete Kostendaten für die Berechnung der Wärmespeicherkosten

Komponente	Wert / Berechnung	Quelle
Spez. Kosten Wand (Beton)	0,05 \$ ₂₀₁₅ / kg	[40]
Spez. Kosten Wärmespeichermaterial (Granitgestein und Sand)	0,015 \$ ₂₀₀₂ / kg	[40]
Spez. Kosten Isolation	230 \$ ₂₀₁₄ / m ²	[70]
Kosten Installation und Peripherie	7,67 \$ ₂₀₁₄ /kWh	[69]
Zuschlagsfaktor (für Engineering, Unvorhergesehenes und Hilfseinrichtungen)	$F_I = 0,03 \cdot 1,18 \cdot 1,3$	[69],[11]

Die Summe über die Neuanlagenpreise aller Komponenten bilden die fixen Investitionskosten FCI .

$$FCI = \sum_i C_{GR,i} \quad (4-23)$$

Neben den fixen Investitionskosten besteht ein weiterer Kapitalbedarf, um das Arbeitskapital WC (engl.: working capital) bereitzustellen. Dieses beinhaltet u.a. auf Lager gehaltene Rohstoffe und Produkte, Steuerzahlungen, Barvermögen für anstehende Gehaltszahlungen. Zusammen mit den fixen

Investitionskosten bildet das Arbeitskapital den Gesamtkapitalbedarf $CAPEX$. Das Arbeitskapital wird nach Peters [61] mit 15 % des Gesamtkapitalbedarfs angesetzt:

$$CAPEX = FCI + WC = FCI + \frac{0,15}{1 - 0,15} FCI \quad (4-24)$$

4.5.2 Betriebskosten

Es werden fünf verschiedenen Betriebskostenarten Berücksichtigt: Lohnkosten, Wartungskosten, Versicherungs- und Steuerkosten, Rohmaterialkosten, Hilfsstoffkosten und Erlöse für Nebenprodukte.

Die Lohn- und Wartungskosten werden für den Chemieteil und den Solarteil der Anlage getrennt berechnet, weil der Solarteil weniger Wartungs- und Arbeitsintensiv ist. Dies gilt insbesondere für die Heliostate, die in dieser Hinsicht simple Komponenten darstellen, aber trotzdem typischerweise einen Großteil der Kosten ausmachen. Dadurch würde der Arbeitsaufwand bei Gleichbehandlung überschätzt werden. Die Wartungskosten des Chemieteils werden nach [61] mit 7 % der fixen Investitionskosten des Chemieteils pro Jahr angesetzt. Die Kombinierten Wartungs- und Lohnkosten für den Solarteil werden niedriger mit 1,5 % der fixen Investitionskosten des Solarteils abgeschätzt [67].

Die jährlichen Lohnkosten des Chemieteils können nach [61] mit Hilfe von Gl. (4-25) berechnet werden.

$$O_{Lohn} = \text{Stundenlohn} \cdot \frac{\text{Personenstunden}}{\text{Prozessschritt}} \cdot \text{Prozessschritte} \cdot 365 \frac{d}{a} \left[\frac{\text{€}}{a} \right] \quad (4-25)$$

Es wird der durchschnittliche Stundenlohn für die Chemiebranche in den USA verwendet, welcher für das Jahr 2019 32,59 \$/h beträgt. Der Arbeitsaufwand pro Prozessschritt kann nach [61] in Abhängigkeit des Anlagentyps und der Anlagenkapazität bestimmt werden. Für die betrachtete Fluidprozessanlage wird ein Arbeitsaufwand von 20 Personenstunden pro Prozessschritt ermittelt. Die Autoren definieren nicht genau, was Sie als Prozessschritt ansehen, sodass die Anzahl der Prozessschritte nur ungenau ermittelt werden kann. Es wird sich dabei an dem Vorgehen nach [34] orientiert und fünf Prozessschritte ermittelt (Reformierung, CO₂-Abscheidung, FT-Synthese, Hydrocracken und Produktgewinnung).

Kosten für Versicherung und Steuern werden mit 1,5 % der gesamten Investitionskosten berücksichtigt [61].

Die Rohstoffkosten beinhalten die Kosten für das Biogas, das als Edukt dem Reformer zugeführt wird (Biogas für die Zusatzfeuerung wird als Hilfsstoff gewertet), und die Kosten des Wasserstoffs. Da die Reinigung des Biogases von Spurenstoffen nicht Teil der Fließbildsimulation ist, wird sie über zusätzliche Kosten auf den Biogaspreis berücksichtigt. Es wird nach [71] von einer H₂S-Reinigung mittels Adsorption an einem Eisenoxid-Festbett ausgegangen, wofür die Autoren 90 \$ pro entferntem kg H₂S angeben. Es wird mit einer vollständigen Entfernung von H₂S gerechnet. Das Entfernen anderer Spurenstoffe wird aus zeitlichen Gründen nicht berücksichtigt, obwohl deren Einfluss wichtig sein könnte. Rasi et al. [13] berichten, dass die Weiterverarbeitung von Deponie-Biogas zu Kraftstoffen oft

aufgrund der hohen Spurenstoffanteile nicht wirtschaftlich ist. Durch die Vernachlässigung weiterer Spurenstoffe wird das Deponiegas in dieser Arbeit im Vergleich mit dem Landwirtschaft-Biogas vorteilhaft bewertet, weil das Deponiegas (mit Ausnahme von H₂S) mehr Spurenstoffe beinhaltet, die sonst zusätzliche Kosten verursachen würden. Diese Vereinfachung soll daher in den folgenden Kapiteln kritisch diskutiert werden. Der Preis für ungereinigtes Biogas wird nach Abbildung 2-1 für beide betrachteten Biogasarten ermittelt. Es werden dabei für die jeweilige Biogasart mittlere Preise verwendet. Für Deponiegas werden 24,57 €/MWh (entspricht 8 \$₂₀₁₈/MBtu in Abbildung 2-1) und für Landwirtschaft-Biogas 49,13 €/MWh (entspricht 16 \$₂₀₁₈/MBtu) ermittelt. Wasserstoff für den Hydrocracker wird extern bezogen und mit 4,47 €/kg bepreist [72].

Für die Hilfsstoffkosten werden die Lösungsmittelverluste, Strom und das Biogas für die Zusatzfeuerung berücksichtigt. Teile des Lösungsmittels Methanol werden im Absorber und Stripper der CO₂-Abscheidung über die Gasphase ausgetragen und müssen ersetzt werden. Es wird ein Methanolpreis von 0,348 €/kg verwendet [73]. Für den Strombedarf werden die Verbräuche der Verdichter, Pumpen und Kältemaschinen berücksichtigt. Es wird mit einem Strompreis von 4,87 Cent/kWh gerechnet, welcher für Industriekunden in Texas gilt [74].

Der Fokus der Kostenrechnung liegt auf der Ermittlung der Herstellungskosten für das Hauptprodukt. Nebenprodukte werden daher so behandelt, dass die zu erwartenden Erlöse aus deren Verkauf als negative Betriebskosten verrechnet werden. Für die Benzinfraktion, die typischerweise als Nebenprodukt bei FT-Synthesen anfällt, wird ein Preis von 70 % des Großhandelspreises von Benzin angesetzt. Dieser wurde mit 0,49 €/L für das Jahr 2019 angenommen [75]. Durch den Vorfaktor von 70 % wird berücksichtigt, dass das FT-Produkt noch nicht vollständig raffiniert ist.

Aufgrund von Wartungsarbeiten stehen Chemieanlagen nicht das ganze Jahr über zur vollen Verfügung. Dies wird über einen Vollauslastungsfaktor berücksichtigt, der angibt wie viele Stunden pro Jahr die Anlage bei voller Kapazität arbeitet. Kostenpunkte, die nur anfallen, wenn die Anlage in Betrieb ist, werden mit diesem Faktor multipliziert. Es wird ein für Chemieanlagen typischer Wert von 0,9 gewählt [11, S. 410].

Die Summe über alle Betriebskostenarten O_i bilden die Gesamtbetriebskosten OPEX:

$$OPEX = \sum_i O_i \left[\frac{\text{€}}{\text{a}} \right] \quad (4-26)$$

4.5.3 Herstellungskosten

Zur Berechnung der Herstellungskosten werden die fixen Investitionskosten FCI und das Arbeitskapital WC in die jährlichen Kapitalkosten ACC gemäß Gl. (4-27) umgerechnet. Diese stellen eine jährlich gleichmäßige Zahlung dar, die notwendig ist, um die Anfangsinvestition zum Ende der Betriebsdauer der Anlage N (in Jahren) zurückzuzahlen und die jährlich erwartete Kapitalrendite IR zu decken [76, S. 412]. Dazu werden die fixen Investitionskosten mithilfe der Annuitätenmethode annualisiert. Es wird eine Kapitalrendite von 7 % und eine Betriebsdauer von 30 a angenommen [34]. Die ursprünglichen Investitionen für das Arbeitskapital WC können nach der Stilllegung der Anlage

wieder zurückgewonnen werden und es wird deshalb nur einfach verzinst [77]. Die Berücksichtigung des Arbeitskapital-Beitrags zu den jährlichen Kapitalkosten ist jedoch in der Literatur nicht einheitlich [34, 78].

$$ACC = FCI \frac{IR (1 + IR)^N}{(1 + IR)^N - 1} + WC \cdot IR \left[\frac{\text{€}}{a} \right] \quad (4-27)$$

Neben den jährlichen Kapitalkosten ACC fallen die Gesamtbetriebskosten $OPEX$ (in €/a) an, um die jährliche Menge an Hauptprodukt $\dot{m}_{\text{Hauptprodukt}}$ (kg/a) herzustellen. Die Herstellungskosten NPC ergeben sich zu:

$$NPC = \frac{ACC + OPEX}{\dot{m}_{\text{Hauptprodukt}}} \left[\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right] \quad (4-28)$$

4.5.4 Sensitivitätsanalyse

Da die Kosten mit den beschriebenen Methoden nur ungenau bestimmt werden können, werden die Kostenwerte größer und nur unsicher bestimmter Kostenträger in einer Sensitivitätsanalyse variiert und deren Einfluss auf die Herstellungskosten untersucht. Dadurch soll der zu erwartende Fehler abgeschätzt werden. Die Kostenwerte werden um +50 bis -50 % vom ermittelten Wert variiert. Diese Spanne orientiert sich an den zu erwartenden Genauigkeiten der Kostenbestimmungsmethode.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Stoffliche Analyse

5.1.1 Analyse der Stoffströme

Der vorgeschlagene Prozess ist in der Lage einen Produktstrom von 2159 kg/h bereitzustellen, der zu über 99 Gew.-% aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Verteilung der Kohlenstoffkettenlänge im Produkt ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Ca. 76 Gew.-% des Produktes entfallen auf das Hauptprodukt SPK (C₈-C₁₇), wovon 1655 kg/h hergestellt werden können. Als maßgebliches Nebenprodukt fällt die Fraktion C₅-C₇ an, die mit 431 kg/h 20 Gew.-% ausmacht. Alle anderen Kohlenwasserstoffe machen insgesamt lediglich 3 Gew.-% aus und spielen somit eine untergeordnete Rolle.

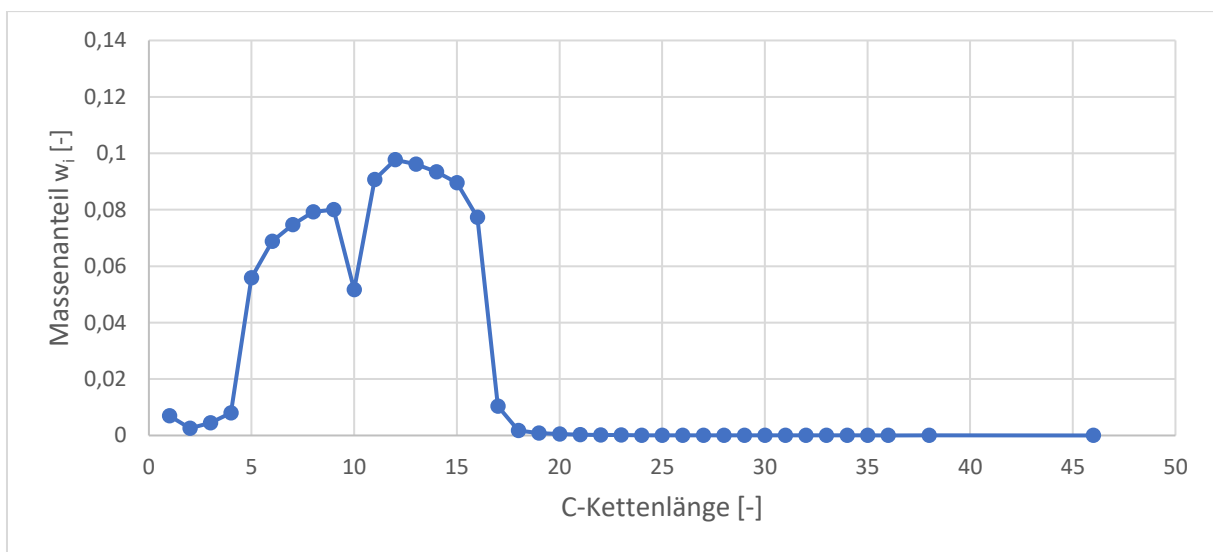


Abbildung 5-1: Massenanteil der Kohlenwasserstoffe im Endprodukt aufgetragen über der C-Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe.

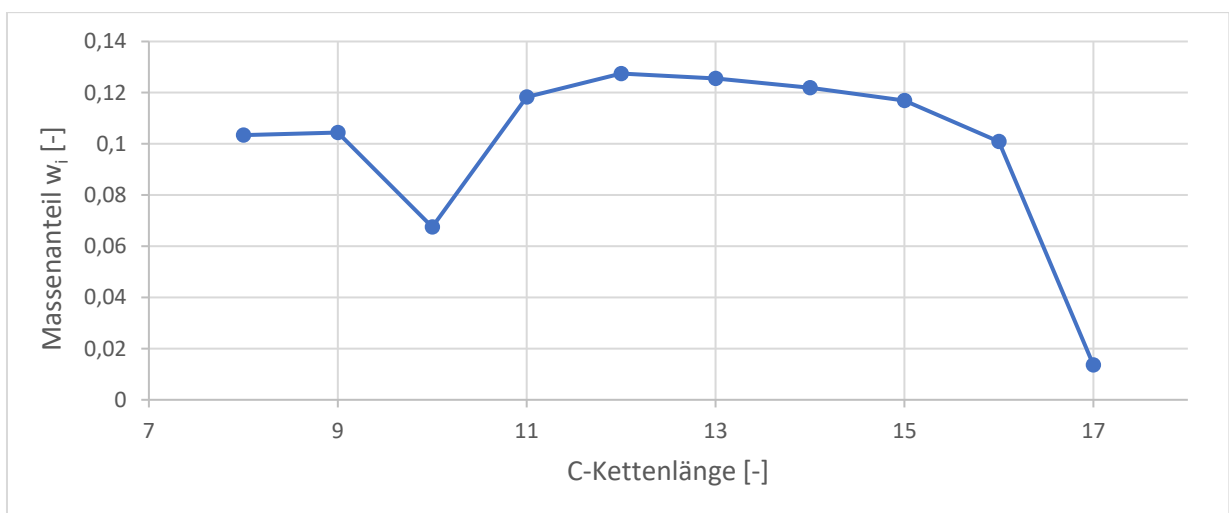


Abbildung 5-2: Massenanteil der Kohlenwasserstoffe innerhalb der SPK-Fraktion aufgetragen über der C-Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenstoffketten-Längenverteilung innerhalb der SPK-Fraktion ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Mit Ausnahme von Decan und Heptadecan sind die Massenanteile zwischen den übrigen Komponenten relativ homogen verteilt und liegen zwischen 11 und 13 %. Der auffällig niedrige Anteil an Decan lässt sich durch die Vorgabe der Produktausbeute des Hydrocrackers erklären, die auf experimentellen Daten basiert [51]. Die Autoren wechseln für die Bestimmung der Massenanteile im Produkt des Crackers zwischen Nonan und Decan das Messverfahren. Dies könnte den im Vergleich zu Nonan geringen Massenanteil an Decan erklären. Aus Mangel an anderen passenden experimentellen Daten, wird dieser Datensatz dennoch verwendet.

Unter der Annahme einer idealen Mischung lassen sich aus der Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften der SPK-Fraktion berechnen und mit den Eigenschaften von konventionellem Kerosin, sowie den Anforderungen an SPK gemäß der ASTM-Norm D7566 vergleichen. Die Annahme einer idealen Mischung erscheint vertretbar, da in dem Gemisch nur Verbindungen der homologen Reihe der Alkane vorkommen und sie sich somit chemisch ähnlich sind. Die betrachteten Eigenschaften sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die Dichte liegt mit 749 kg/m^3 in der Mitte des zugelassenen Bereichs für SPK nach ASTM D7566 und ist etwa 6 % geringer als die mittlere Dichte von konventionellem Kerosin. Dies ist sehr zufriedenstellend, da so auch wenn noch weitere Raffinationsschritte zur Veredelung des Produktes notwendig sein sollten, die Dichteanforderung wahrscheinlich weiterhin erfüllt bleibt. Die Energiedichte für SPK nicht direkt in reglementiert. Dennoch ist es sinnvoll ähnliche Werte, wie konventionelles Kerosin zu erreichen, weil SPK stets mit mindestens 50 % konventionellem Kerosin gemischt werden muss und die Eigenschaften der Mischung den Anforderung nach ASTM D1655 genügen müssen. Der gravimetrische Heizwert des SPK beträgt $44,2 \text{ MJ/kg}$ und liegt so leicht über der Mindestanforderung für konventionelles Kerosin. Aufgrund der geringeren Dichte ist der volumetrische Heizwert etwas geringer als für Kerosin. Insgesamt konnte somit die wichtige Anforderung der hohen Energiedichte für den Einsatz in Flugzeugen erfolgreich umgesetzt werden. Die Reglementierungen stellen keine allzu hohen Anforderungen an die Molekulare Zusammensetzung von SPK [31]. Die strengsten Beschränkungen resultieren aus den Vorgaben für den Gefrierpunkt und Aromaten-Gehalt [31], weshalb diese beiden Größen näher betrachtet werden. Der Aromaten-Gehalt von Syncrude aus der Co-NTFT-Synthese ist nahezu Null [16, 31, 51]. Da auch später im Prozess keine Aromaten gebildet werden, ist Kriterium von weniger als 0,5 Gew.-% erfüllt. Der Gefrierpunkt für die das modellierte SPK liegt mit -20 °C deutlich über den Anforderungen von -40 °C . Dies lässt sich dadurch erklären, dass in dem Modell lediglich n-Alkane abgebildet wurden, um die Gefrierpunkts-Anforderungen zu erreichen aber üblicherweise einen gewisser iso-Alkanen-Anteil benötigt wird [31], da viele bei geringeren Temperaturen erstarren iso-Alkane als ihre unverzweigten Komplemente. Es soll daher abgeschätzt werden, ob in den Prozessschritten ausreichend iso-Alkane gebildet werden können. Im einem Cobalt-FT-Reaktor werden nur wenige iso-Alkane bei einem iso/n-Verhältnis von ca. 1:20 gebildet. Viele Molekülverzweigungen werden durch den Hydrocracker eingebracht [31]. Unter Verwendung der experimentell ermittelten iso/n-Verhältnisse im Cracker nach [51]^e lassen sich eine iso-Alkanen-Verteilung im Produkt berechnen, die zu einem SPK-Gefrierpunkt von -35 °C führt. Dieser

^e Dieselben experimentellen Daten wurden ebenfalls für die Bestimmung der Hydrocracker-Produktverteilung genutzt.

Gefrierpunkt entspricht immer noch nicht ganz den Anforderungen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das SPK viele der betrachteten Anforderungen erfüllt. Dennoch ist für die Veredelung des Produktes mindesten ein weiterer Schritt zur Gefrierpunktsabsenkung erforderlich, der durch eine Isomerierungs-Einheit realisiert werden könnte.

Tabelle 5-1: Gegenüberstellung der berechneten Eigenschaften der modellierten SPK-Fraktion mit den Vorgaben aus den Normen ASTM D7566 und ASTM D1655 für SPK und konventionelles Kerosin.

Eigenschaft	SPK gemäß Modell	Anforderung an SPK nach ASTM D7566	Konventionelles Kerosin nach ASTM D1655
Dichte (bei 15 °C)	749 kg/m ³	730 bis 770 kg/m ³	775 bis 840 kg/m ³
Gravimetrischer Heizwert	44,2 MJ/kg	-	größer 42,8 MJ/kg
Volumetrischer Heizwert	33 MJ/L	-	Ca. 35 MJ/L
Aromaten-Anteil	Nicht im Modell enthalten	< 0,5 Gew.-%	8 bis 25 Vol.-%
Gefrierpunkt	-20	< -40 °C	< -40 °C (Jet A) bzw. < -47 °C (Jet-A1)

Das Nebenprodukt C₅-C₇ könnte nach dessen Abtrennung und Isomerisierung als Beimischung für die Herstellung von Ottokraftstoff verkauft werden, weshalb sie als wertvolles Nebenprodukt eingeschätzt wird. Iso-Alkane der Kettenlänge C₅-C₇ sind dafür geeignet, weil sie in der typischen Kettenlängenverteilung von Ottokraftstoffen liegen und wünschenswert hohe Oktanzahlen von 90 und höher aufweisen. Die Produktzusammensetzung wird somit als zufriedenstellend beurteilt, weil mit dem Haupt- und Nebenprodukt 96 % des Gesamtproduktes mittelbar zu vielversprechenden Gemischen weiterverarbeitet werden können.

Als Edukte müssen dem Prozess 5628 Nm³/h Biogas und 5877 kg/h Wasser für die Reformierung, sowie 15 kg/h Wasserstoff für das Hydrocracken zugeführt werden. Der Biogas Bedarf entspricht etwa den mittleren Produktionskapazitäten von einer Biogas-Deponieanlage in Texas oder von 16 landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Italien. Durch den Bezug von 16 verschiedenen Anlagen sind für den Standort Italien höhere Transportkosten zu erwarten. Andererseits könnten durch eine Vielzahl an Biogasquellen Schwankungen in der Biogaszusammensetzung, ausgelöst durch zeitliche Äderung des verwendeten Substrates, statistisch ausgeglichen oder zumindest abgeschwächt werden. Schwankungen der Biogaszusammensetzung würden Prozessanpassungen notwendig machen.

Aus dem Prozess treten 7077 kg/h Wasser mit einer Reinheit von über 99,9 % aus, welches zur Deckung des gesamten Wasserbedarfs genutzt werden kann. Dies stellt besonders in trockenen Regionen einen

Vorteil dar. Da der Prozess ebenfalls eine hohe solare Direkteinstrahlung benötigt, ist ein wolkenarmes, trockenes Klima wahrscheinlich.

5.1.2 Einfluss der Rückführung der Tail-Gase

Mit dem Ziel den stofflichen Umsatz des Biogases zu erhöhen, werden verschiedene Gestaltungen der Tailgas-Rückführung betrachtet. Dazu werden verschiedene Aufteilungen des Tailgas-Stromes auf den Reformier, den FT-Reaktor und an die Umgebung untersucht. Zur Veranschaulichung siehe Abbildung 3-1. Die stoffliche Zusammensetzung ist dabei für jeden Strom gleich, da eine Gastrennung als zu aufwendig erachtet wird. Der Anteil, der an die Umgebung abgegeben wird (auch Purge genannt), wird so klein wie möglich gehalten, um die Verluste an nicht umgesetzten Edukten zu minimieren. Die Ergebnisse zeigen, dass dieser Anteil bis auf 5 % des Tailgas-Stromes reduziert werden kann. Für kleinere Werte reichert sich der inerte Stickstoff im Prozess an und die Simulation konvergiert nicht. Dieser Purge-Gasstrom hat einen Massenstrom von 5081 kg/h und beinhaltet neben Stickstoff 63 mol-% Synthesegas und 14 mol-% nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe. Deshalb weist er einen hohen Energiestrom von ca. 3 MW (basierend auf dem unteren Heizwert H_u) auf und wird zur Beheizung des Reformers und weiterer Prozessströme genutzt. Der Stoffliche Umsatz wird mithilfe des Kohlenstoffwirkungsgrades für SPK beurteilt, dessen Abhängigkeit von der Gestaltung der Rückführung in Tabelle 5-2 dargestellt ist. Mit Erhöhung des zum Reformier zurückgeführten Anteils steigt der Kohlenstoffwirkungsgrad zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt für noch höhere Werte wieder ab. Der maximale SPK-Kohlenstoffwirkungsgrad wird mit 48,1 % beobachtet, wenn 45 % zum Reformier und 50 % zum FT-Reaktor zurückgeführt werden. Diese Rückführungsverhältnisse werden deshalb für den Prozess ausgewählt. Dass die Rückführung zu beiden Komponenten sinnvoll ist lässt sich dadurch begründen, dass im Reformier die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe und im FT-Reaktor die nicht umgesetzte Synthesegase am besten umgesetzt werden können.

Tabelle 5-2: Einfluss der Aufteilung des zurückgeführten Tailgas-Stromes auf den Kohlenstoffwirkungsgrad.

Aufteilung des Tailgas-Stroms				
Rückführung zum Reformier	Rückführung zum FT-Reaktor	An die Umgebung (Purge)	$\eta_{C,SPK}$	Ausgewählt
20%	75%	5%	47,3%	
30%	65%	5%	47,5%	
45%	50%	5%	48,1%	✓
55%	40%	5%	37,1%	

Tabelle 5-3: Kohlenstoffwirkungsgrad und Kohlenstoffverluste, die über die verschiedenen aus dem Prozess austretenden Stoffströme auftreten.

Stoffstrom	Produktströme		Verlustströme		
	SPK	Nebenprodukt C ₅ -C ₇	CO ₂	Purge	Alle Abwasserströme zusammen
Kohlenstoffwirkungsgrad bzw. -Verluste	48,1 %	13,6 %	32,5 %	6,0 %	0,002 %

5.1.3 Kohlenstoffverluste

Um zu verstehen, wo der Kohlenstoff, der nicht in die SPK Fraktion überführt werden kann, verbleibt, werden der Kohlenstoffwirkungsgrad und die Kohlenstoffverluste aller Austrittsströme in Tabelle 5-3 betrachtet. 13,6 % des Kohlenstoffs entfallen auf das Nebenprodukt C₅-C₇, sodass insgesamt 61,7 % des Kohlenstoffs in nützliches Produkt überführt werden können. Die dominierenden Kohlenstoffverluste treten mit 32,5 % in der CO₂-Abscheidung zwischen Reformier und FT-Reaktor auf. Diese überwiegen die Purge-Verluste um mehr als den Faktor fünf und die Verluste über die Abwasserströme sind vernachlässigbar. Die Verluste durch die CO₂-Abscheidung könnten verringert werden indem nur auf einen höheren CO₂-Restgehalt aufgereinigt wird. Dieser wird durch den tolerierbaren CO₂-Gehalt des FT-Reaktor vorgegeben. In der Literatur besteht allerdings Uneinigkeit darüber, wie viel CO₂-Gehalt akzeptabel ist. Ullmann et al. [44, S. 96] nennen 1 %. Riedel et al. hingegen konnten für drei von vier getesteten Co-Katalysatoren keinerlei negativen Einfluss feststellen [79]. In dieser Arbeit wird auf einen Restgehalt von 0,6 % gereinigt, was eine konservative Beurteilung liefert. Für eine abschließende Beurteilung sind eine detailliertere Auswahl und Betrachtungen des Katalysators notwendig. Wenn das CO₂ nicht entfernt wird, könnte es zum Reformier zurückgeführt und dort doch noch umgesetzt werden, um so den Kohlenstoffwirkungsgrad zu steigern. Nachteil wäre ein größerer CO₂-Strom im FT-Reaktor, der sich hier inert verhält und lediglich die Apparate-Größe und somit auch die Kosten erhöht. Eine andere Möglichkeit den Kohlenstoffwirkungsgrad zu erhöhen besteht darin, den Methan- und CO₂-Umsatz im Reformier zu erhöhen. Für den vorgeschlagenen Prozess lassen sich ein CO₂-Umsatz U_{CO_2} von 31,1 % und ein Methan-Umsatz U_{CH_4} von 80,8 % im Reformier beobachten. Dem Reformier werden dazu ein Dampfstrom von 1,94 mol_{H₂O}/mol_{CH₄} und ein CO₂ Strom von 0,86 mol_{CO₂}/mol_{CH₄} zugeführt. Das CO₂/CH₄-Verhältnis ist durch die gewählten Rückführungsverhältnisse und den CO₂-Gehalt des Biogases bestimmt. Der Dampfstrom ist so eingestellt, dass die für den FT-Reaktor benötigte Synthesegaszusammensetzung von H₂/CO = 2,14 erreicht wird. Unter diesen Edukt-Verhältnissen wird im Gleichgewicht keine Kohlenstoffablagerung beobachtet. In der Literatur werden für geringere CO₂-Anteile im Reformier höhere Umsätze beobachtet ($U_{CH_4} > 85\%$ und $U_{CO_2} > 50\%$) [24]. Um geringere CO₂-Anteile auch in dem betrachteten

Prozess zu realisieren, müsste CO_2 vor dem Prozess aus dem Biogas abgetrennt werden. Dies wurde in Vorstudie an einer Vorversion des Prozessmodells untersucht. Dabei wurde der vorher abgetrennte CO_2 -Strom ebenfalls als ein Verluststrom für den Kohlenstoffwirkungsgrad gewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass der SPK-Kohlenstoffwirkungsgrad am größten ist, wenn kein CO_2 vor dem Prozess abgetrennt wird. Deshalb wird in dem vorgeschlagenen Prozess das gesamte CO_2 im Biogas belassen. Um diese Entscheidung abschließend beurteilen zu können, sollte die Untersuchung für den finalen Prozess wiederholt werden. Außerdem könnte der Verbleib des gesamten CO_2 im Biogas andere negative Auswirkungen auf den Prozess haben, wie höhere Investitionskosten, weil die Apparate aufgrund des höheren Volumenstroms, größer dimensioniert werden müssen. Eine detailliertere Betrachtung anhand mehrerer Bewertungsparameter ist somit notwendig, um ein optimales Prozessdesign zu erreichen.

5.2 Pinch-Analyse und Wärmeübertrager-Netzwerk

Die Ergebnisse der Pinch-Analyse werden für zwei Prozessvarianten vorgestellt. Bei der ursprünglichen Prozessvariante A sind die Temperaturen im CO_2 -Absorber und -Desorbers so hoch gewählt, dass es zu unerwartet hohen Verlusten des Lösungsmittels Methanol kommt, welches über die Gasphase ausgetragen wird. Bei der überarbeiteten Prozessvariante B sind diese Temperaturen so niedrig gewählt, dass es nur zu Lösungsmittelverlusten in den üblichen Ausmaßen kommt. Prozessvariante A ist aufgrund der hohen Kosten für den Ersatz des Lösungsmittels aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll und wird hier nur präsentiert, weil es aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich war, das Wärmeübertrager-Netzwerk an die überarbeitete Prozessvariante B anzupassen. Abgesehen von der Dimensionierung der Wärmeübertrager und deren Verschaltung bezieht sich die gesamte vorliegende Arbeit ausschließlich auf die überarbeitete Prozessvariante B.

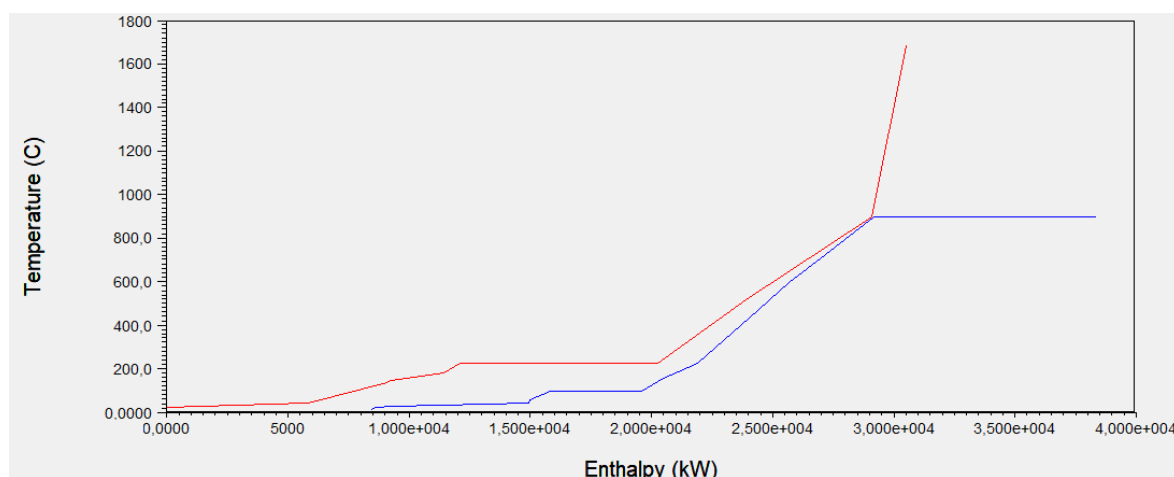


Abbildung 5-3: Summenkurven der Pinch-Analyse für die ursprüngliche Prozessvariante A

Abbildung 5-3 zeigt die Summenkurven der Pinch-Analyse für Prozessvariante A. In dem Bereich, wo sich die heiße und die kalte summenkurve überlappen kann die Wärme bei optimaler Verschaltung der Wärmeströme innerhalb des Systems übertragen werden. Es besteht ein externer Wärmebedarf bei

900 °C zur Bereitstellung der Reaktionswärme im Reformier. Zusätzlich besteht ein Kühlbedarf Temperaturen auf 30 °C herunter.

Mit Hilfe des ermittelten Wärmeübertrager-Netzwerkes wird versucht einen Großteil der Wärme intern zu übertragen. Das Netzwerk ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Dabei muss nicht für jede Verschaltung von Wärmeströmen ein Wärmeübertrager platziert werden, weil manche Wärmeübertragungen in anderen Bauteilen, wie Brennern und Reaktoren implementiert werden können. Mit diesem Netzwerk ist es möglich so viel Wärme intern zu übertragen, dass der extern abzuführende Wärmestrom 581,7 % und der extern zuzuführende Wärmestrom 105,0 % der minimalen Bedarfe entsprechen. Die Wärmeabfuhr fällt somit deutlich größer aus als im Minimalfall, was aber als unproblematisch erachtet wird, da dies kostengünstig mit Kühlwasser werden kann. Der extern zuzuführende Wärmestrom entspricht nahezu dem Minimum. Dies ist zufriedenstellend, da Hochtemperaturwärme mit höheren Kosten verbunden ist. Sie fällt nahezu ausschließlich bei 900 °C an. Ansonsten besteht kein externer Wärmebedarf bei anderen Temperaturniveaus. Dies führt zu dem Problem, dass die Restwärme der externen Wärmeströme zur Bereitstellung der Wärme bei 900 °C nicht weiter im Prozess genutzt werden kann. Als externes Kühlmedium wird ein Kühlwasserstrom von 602,3 kg/s benötigt, der von 20 auf 25 °C aufgewärmt wird. Die Bereitstellung des Wärmebedarfs des Reformers bei 900 °C erfolgt mit Hilfe des Solarteils und wird im folgenden Kapitel diskutiert.

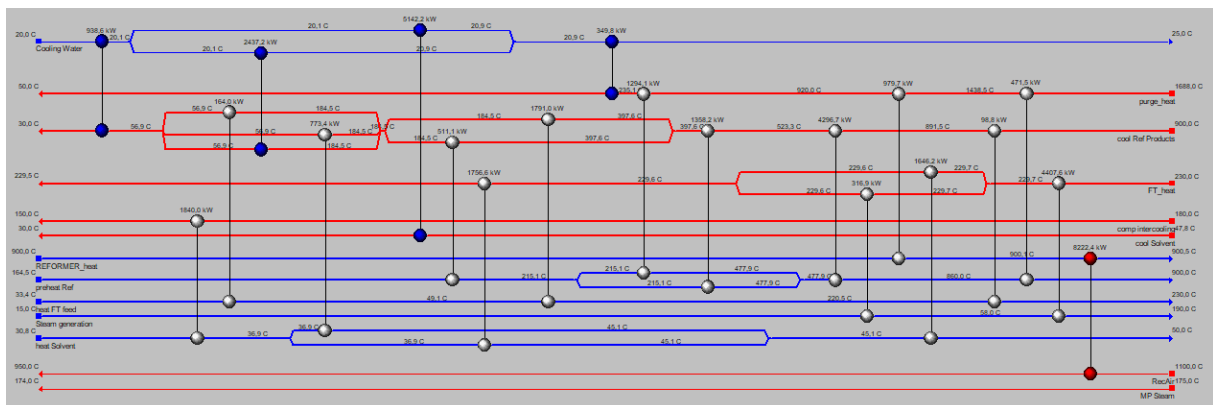


Abbildung 5-4: Wärmeübertragernetzwerk für die ursprüngliche Prozessvariante A

Abbildung 5-5 zeigt die Summenkurven der Pinch-Analyse für die überarbeitete Prozessvariante B. Der einzige Unterschied zu den Summenkurven der ursprünglichen Prozessvariante A besteht für beide Summenkurven am unteren linken Ende, wo die Wärmeströme auf und vom Lösungsmittel zu finden sind. Diese fallen nun kleiner aus und liegen bei negativen Temperaturen von bis zu -50 °C. Da alle andern Wärmeströme unverändert bleiben, ist davon auszugehen, dass er Einfluss auf die Kosten des Wärmeübertrager-Netzwerkes gering ist. Für das Abkühlen auf die negativen Temperaturen werden zwei Kältemaschinen eingesetzt. Alle benötigten Kühlmittel werden in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

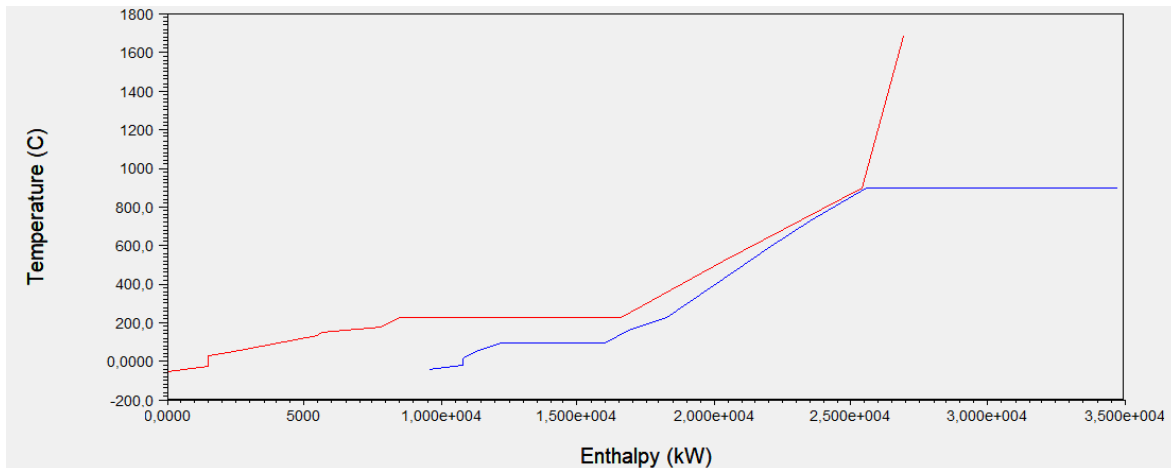


Abbildung 5-5: Summenkurven der Pinch-Analyse für die überarbeitete Prozessvariante B

Tabelle 5-4: Verwendete Kühlmittel, sowie benötigte Kühlleistung und Einsatztemperatur.

Kühlmittel	Temperatur	Leistung [kW]	Massenstrom [kg/s]
Kühlwasser	20-25 °C	8868	602,3
Kältemaschine 1	-50 °C	717	-
Kältemaschine 2	-20	609	-

5.3 Solare Wärmebereitstellung

5.3.1 Ergebnisse Modellteil 1: Solarfeld, Receiver und Turm

Das Solarfeld erreicht die geforderte Nennstrahlungsleistung auf den Receiver von 37,5 MW. Daraus resultiert eine thermische Nennleistung des Receivers von 26,3 MW. Das entworfene Solarfeld besteht aus 1198 Heliostaten, die wie in Abbildung 5-6 dargestellt angeordnet sind. Der schwarze Kreis im Ursprung der Achsen repräsentiert den Solarturm, an dessen Spitze der Receiver montiert ist. Jeder farbige Kreis stellt einen Heliostaten dar. Die Farbskala gibt den jährlichen Wirkungsgrad des Heliostaten an. Die Heliostaten-Wirkungsgrade liegen zwischen 57 % und 81 %.

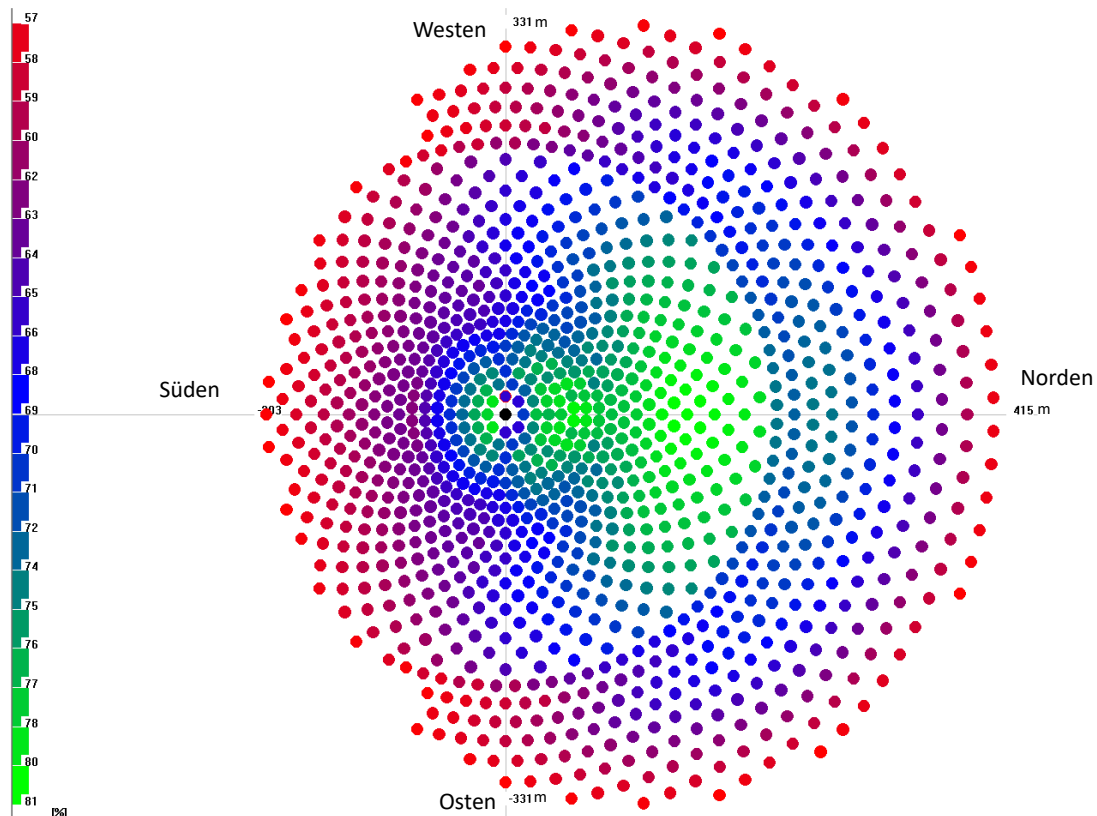


Abbildung 5-6: Draufsicht auf das mit HFLCAL ermittelte Solarfeld-Design. Schwarzer Punkt im Koordinatenursprung: Solarturm. Farbige Punkte: Heliostate. Farbskala: Jährlicher Heliostatenwirkungsgrad.

Aufgrund der Verwendung eines Zylindrischen Receivers, der von allen Seiten bestrahlt werden kann, konnten Heliostate auf allen Seiten des Turms platziert werden. Ca. 80 % der Heliostate befinden sich auf der Nordseite des Turmes. Dieses Ergebnis ist erwartbar, weil auf der Nordhalbkugel die Sonne meist im Süden steht und dadurch auf der Nordseite geringere Cosinus-Verluste auftreten.

Die Turmhöhe wurde so gewählt, dass die Gesamtkosten aus Heliostaten und Turm minimal werden und beträgt 58,7 m. Bei dieser Turmhöhe wird ein Feldwirkungsgrad von 60 % durch HFLCAL prognostiziert. In der Literatur gelten Feldwirkungsgrade von 60 % als akzeptabel und 70 % als sehr gut. Für relativ kleine Anlagen, wie die vorliegende, sind höhere Feldwirkungsgrade als der berechnete zu erwarten, weil die Heliostate an besonders effektiven Positionen bereits ausreichen, um die geforderte Leistung zu erreichen. Je größer die Leistungsklasse, desto mehr ineffiziente Heliostate müssen hinzugefügt werden, was den Feldwirkungsgrad verringert. Bei vergrößerten Turmhöhen lassen sich zufriedenstellende Feldwirkungsgrade von bis zu 65 % beobachten, die aber aufgrund der gestiegenen Gesamtkosten nicht realisiert werden. Dass erwartbare Feldwirkungsgrade erreichbar sind, ist ein Indiz dafür, dass das Solarfelddesign sinnvoll ist.

Jeder Heliostat hat eine rechteckige Spiegelfläche von 50 m^2 , sodass sich eine Gesamtspiegelfläche von 53.750 m^2 ergibt. Da Abstände zwischen den Heliostaten eingehalten werden müssen, um Abschatten und optisches Blocken zu vermindern, wird eine größere Landfläche von 315.263 m^2 für das Heliostatenfeld benötigt. Dies entspricht einer Kreisfläche mit einem Durchmesser von 634 m.

5.3.2 Ergebnisse Modellteil 2: Wärmeträgerfluid-Kreislauf

Als nächstes werden die Ergebnisse der Komponenten des WTF-Kreislaufes erläutert. In Abbildung 5-4 sind die Temperaturen des WTF an verschiedenen Stellen des Kreislaufes dargestellt. Die Luft verlässt den Receiver mit der für die Receiver-Technologie maximal erreichbaren Temperatur von 1000 °C. Im Luftgebläse wird eine Druckdifferenz von 0,3 bar aufrechterhalten, um die Druckverluste im Speicher und im Reformier zu überwinden. Daraus resultiert eine weitere Erwärmung der Luft auf 1100 °C. Diese Temperatur ist gleichzeitig die obere Speichertemperatur und die Eintrittstemperatur in den Reformier. Im Reformier wird die Luft auf 920 °C bis knapp über der Reaktionstemperatur des Reformiers von 900 °C abgekühlt. Die untere Speichertemperatur ist in der vorgeschlagenen Verschaltung durch die Luftaustrittstemperatur aus dem Reformier bestimmt, weil beim Entladen des Speichers Luft mit dieser Temperatur in den Speicher strömt und so den Speicher auf diese Temperatur herunterkühlt. Die Rücklaufstemperatur der Luft zum Receiver entspricht ebenfalls der Reformier-Austrittstemperatur.

Damit keine Solarleistung abgeregelt werden muss, wird eine Reformierwärmestrom von 11,23 MW (inklusive Wärmeverluste) gewählt. Aus der Forderung den Reformier 10,5 h lang versorgen zu können, resultiert eine Speicherkapazität von ca. 107,6 MWh. Dazu werden bei den oben beschriebenen Speichertemperaturen eine Speicherhöhe und ein Innendurchmesser von je 10,9 m benötigt.

Der Tagesgang der Auftretende Wärmeströme innerhalb des WTF-Kreislaufes und des Speicherfüllstandes sind in Abbildung 5-7 bzw. in Abbildung 5-8 über der Uhrzeit für den Designtag aufgetragen. Die Größen wurden nach Gl. (4-14) und Gl. (4-15) berechnet. Es lässt sich erkennen, dass nach Abzug der nutzbaren Purge-Feuerungsleistung noch ein Wärmestrombedarf von 10,25 MW besteht, der zu jedem Zeitpunkt von den drei Wärmequellen bereitgestellt werden muss. Am ersten betrachteten Zeitpunkt nach Sonnenaufgang um 7 Uhr reicht die Receiverleistung noch nicht aus, um den Wärmebedarf vollständig zu decken. Der Wärmespeicher ist noch aus der vorherigen Nacht vollständig entladen. Der Restwärmestrom wird durch die Zusatzfeuerung bereitgestellt. Ab 8 Uhr übersteigt die Receiverleistung den Wärmebedarf und der Speicher wird aufgeladen. Die Zusatzfeuerung wird abgeschaltet. Der symmetrische Verlauf der Receiverleistung erreicht sein Maximum von 26,3 MW um 12 Uhr mittags. Um 16 Uhr ist der Speicher vollständig beladen. Danach reicht die Receiverleistung nicht mehr aus, um der Bedarf zu decken und der Speicher wird entladen. In der Zeit zwischen Sonnenuntergang um 18 Uhr und 3 Uhr nachts deckt der Wärmespeicher den gesamten Bedarf. Er muss dazu mit einer Leistung von 10,25 MW entladen werden. In den Stunden vor Sonnenaufgang muss der Gesamtbedarf durch die Zusatzfeuerung gedeckt werden, weshalb sie auf die Maximalleistung von 10,25 MW ausgelegt werden muss.

Um abzuschätzen, ob die maximale Entladeleistung des Speichers realisierbar ist, wird die dazu benötigte Strömungsgeschwindigkeit der Luft berechnet, die dazu durch den Speicher strömen muss. Es ergibt sich eine moderate Strömungsgeschwindigkeit von ca. 2,2 m/s (zum Vergleich: In Wärmeübertragern sind Gasgeschwindigkeiten von 15 m/s üblich [11]), weshalb die Entladeleistung als gut realisierbar beurteilt wird.

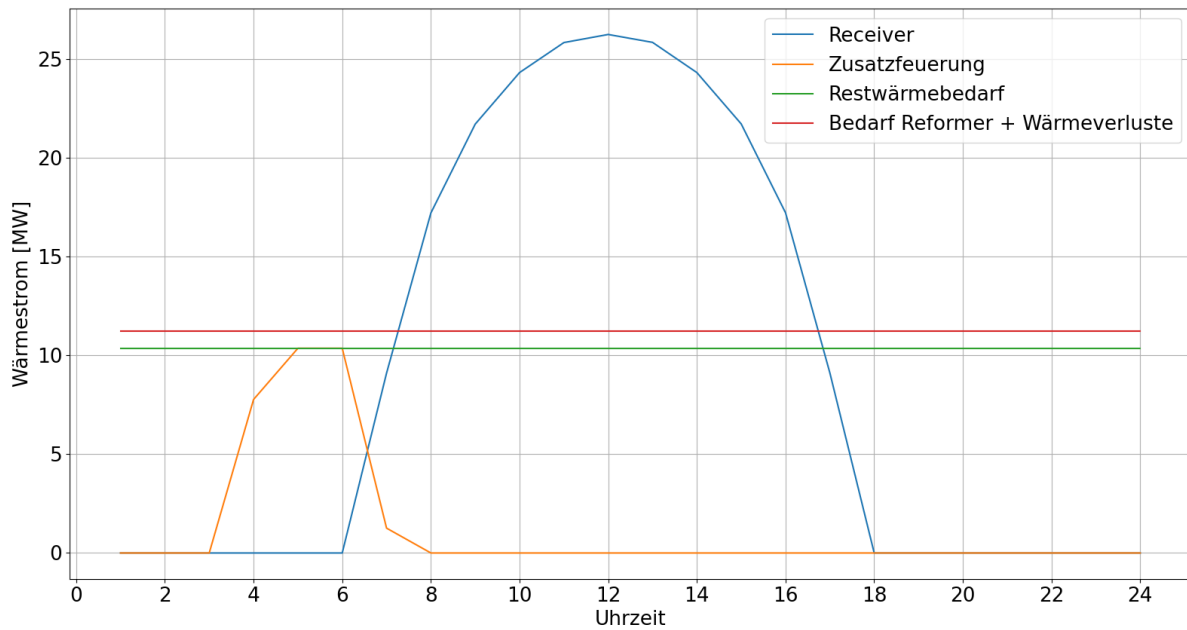


Abbildung 5-7: Tagesgang der Wärmeströme innerhalb des WTF-Kreislaufes. Der Restwärmebedarf ergibt sich aus dem Reformerwärme inclusive Wärmeverluste abzüglich der zeitlich konstanten Purge-Wärme.

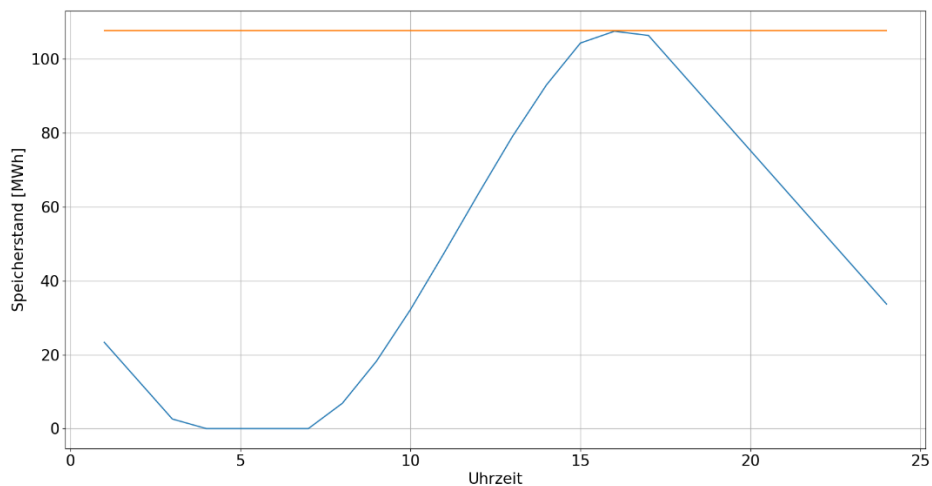


Abbildung 5-8: Tagesgang des Speicherfüllstandes. Die horizontale Linie kennzeichnet die Speicherkapazität.

Das in Abbildung 5-9 dargestellte Sankey-Diagramm zeigt die über einen Tagesverlauf gemittelten Wärmeströme innerhalb des WTF-Kreislaufes. Es lässt sich erkennen, dass der Großteil des benötigten Wärmestromes (ca. 79 %) durch die solare Wärme bereitgestellt werden kann. Etwa zu gleichen Teilen direkt durch den Receiver und durch Zwischenspeicherung im Wärmespeicher. Durchschnittlich 1,25 MW müssen durch die Zusatzfeuerung bereitgestellt werden, die zu vier Stunden am Morgen aktiv ist. Dazu werden der Zusatzfeuerung 535 Nm³/h Biogas zugeführt. Dies entspricht 9,1 % der Biogasmenge, die dem Prozess als chemischer Ausgangsstoff zugeführt wird. Die Wärmeverluste im Speicher betragen durchschnittlich 0,125 MW und würden zu einer Abkühlung des Speichers von ca. 5 °C pro Tag führen, wenn der Speicher nicht von Luft durchströmt würde. Durch die Luftströmung wird die Abkühlung verringert und die Speicher Ein- und Austrittst-Temperaturen können somit in akzeptabler Genauigkeit als konstant angesehen werden.

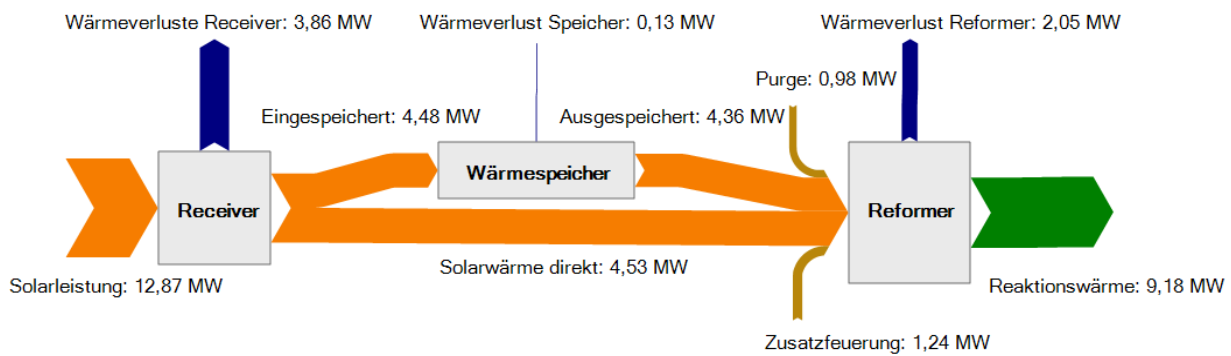


Abbildung 5-9: Sankey-Diagramm der Wärmeströme im Solarteil.

Die am Anfang dieses Unterkapitels angesprochenen hohen Temperaturen auf der Rücklaufseite des Kreislaufes führen zu mehreren Problemen. Erstens bewirkt eine große untere Speichertemperatur ein kleines nutzbares Temperaturgefälle im Speicher. Dadurch wird nach Gl. (4-12) für eine vorgegebene Speicherkapazität ein größerer Speicher benötigt, was erhöhte Investitionskosten verursacht. Zweitens führt eine hohe Rücklauftemperatur zum Receiver zu erhöhten Rückströmungsverlusten, weil Teile des Luftstroms mit einer noch sehr hohen Enthalpie an die Umgebung verloren und durch Umgebungsluft mit deutlich geringerer Enthalpie ersetzt werden müssen. Unterstellt man ein typisches Rückströmungsverhältnis von 0,6 wären die Verluste so groß, dass nach einer Abschätzung maximal ein Receiver-Wirkungsgrad von 33 % möglich wäre. Es muss somit festgestellt werden, dass der in dieser Arbeit verwendete Receiver-Wirkungsgrad von 70 % die Rückströmungsverluste nicht adäquat berücksichtigt. Um den verringerten Wirkungsgrad auszugleichen, müsste das Solarfeld vergrößert werden. Beide Probleme könnten gelöst werden, wenn die Temperatur nach dem Reformer weiter abgesenkt werden kann, weil dadurch auch in gleichem Maße die untere Speichertemperatur sowie die Receiver-Rücklauftemperatur fallen. Eine mögliche technische Umsetzung der Lösung bestünde darin mit der aus dem Reformer austretenden Luft weitere prozessinterne Stoffströme aufzuwärmen. Die Ergebnisse der Wärmeintegration haben jedoch gezeigt, dass es neben der Reaktionswärme im Reformer keinen externen Wärmebedarf im System gibt. Der zusätzliche Wärmestrom könnte also nicht sinnvoll eingebunden werden. Außerdem würde dem WTF-Kreislauf so ein größerer Wärmestrom entzogen werden, welcher durch die Zufuhr eines größeren Receiverwärmestromes ausgeglichen werden müsste. Es bleibt abzuwägen, ob diese größeren energetischen Aufwände die verringerten Verluste überwiegen können. Vielversprechender wäre die zusätzliche Wärmeabfuhr von der Luft nach Reformeraustritt auf einen externen Prozess mit einem Wärmebedarf bei Temperaturen unter 900 °C. Da der Wärmestrom kontinuierlich zur Verfügung steht könnte dieser einfach eingebunden werden, z.B. zur Hochtemperatur-Dampferzeugung in Kraftwerksprozessen. Zudem könnte dann das Luftgebläse nach dem weiteren Abkühlungsschritt platziert werden und wäre so geringeren Temperaturen ausgesetzt. Dadurch könnte der hohe Strombedarf des Gebläses von 6 MW, was 60 % des Gesamtstrombedarfs entspricht, reduziert werden und günstigere Werkstoffe verwendet werden. Die aktuelle Verwendung des Luftgebläses bei Temperaturen bis zu 1100 °C übersteigt den typischen Stand der Technik und müsste im Detail geprüft werden. Die Positionierung nach dem Receiver wurde gewählt, um die Rückströmungsverluste nicht weiter zu erhöhen. Eine andere Lösungsmöglichkeit wäre die Verwendung eines geschlossenen

volumetrischen Receivers. Durch die geschlossene Bauweise wird keine Luft mit der Umgebung ausgetauscht und es kommt zu keinen Rückströmungsverlusten. Für diese Technologie konnten vergleichbare Receiver-Wirkungsgrade wie für offene Receiver bei den gewählten Temperaturen beobachtet werden (Projekt „SOLGATE“ in [35]). Geschlossene Receiver weisen aber mit dem Quarzfenster zur Trennung von der Umgebung eine Komponente auf, die oft Probleme bereitet und sind aufgrund der Hohlraum-Bauweise nur für einseitige Solarfelder geeignet. Da in der vorliegenden Arbeit die hohen Rückströmungsverluste nicht adäquat berücksichtigt wurden, die Wirkungsgrade aber ähnlich sind, gelten die energetischen Ergebnisse eher für einen geschlossenen, als für einen offenen volumetrischen Receiver.

5.4 Energetische Effizienz

Bei Anwendung des chemischen Wirkungsgrad nach Gl. (4-17) auf den Reformier, den FT-Reaktor und den Gesamtprozess wurden die in Tabelle 5-5 dargestellten Wirkungsgrade berechnet. Zusätzlich angegeben sind die Stoffströme, die für jeden Prozessteil als Edukte und Produkte angesehen wurden. Im Reformier findet zunächst eine energetische Aufwertung der Edukte um 20 % statt, die größtenteils durch die chemische Einspeicherung von Solarwärme erreicht wurde. Im FT-Reaktor wird der Energiegehalt der Produkte gegenüber den Edukten reduziert. Selbiges gilt für den Nettoeffekt aller übrigen Prozessschritte, sodass für den Gesamtprozess insgesamt eine Verringerung des Energiegehalts der Produkte gegenüber den Edukten zu verzeichnen ist. Es wäre somit aus rein energetischer Sicht sinnvoller die Edukte Biogas und Wasserstoff direkt zu verbrennen, als sie erst in die Produkte umzuwandeln und dann zu verbrennen. Für die Anwendung als Treibstoff in Flugzeugen bestehen jedoch noch weitere Anforderungen, die bereits an anderer Stelle diskutiert wurden.

Tabelle 5-5: Chemische Wirkungsgrade des Reformiers, des FT-Reaktors und des Gesamtprozesses

Prozessteil	Chemischer Wirkungsgrad η_{Chem}	Edukte	Produkte
Reformier	120 %	Biogas, Dampf, Rückführung- Reformier	Synthesegas
FT-Reaktor	92 %	Synthesegas, Rückführung-FT	FT-Produkt
Gesamtprozess	87,5 %	Biogas, H ₂	SPK, C ₅ -C ₁₇

Der energetische Gesamtwirkungsgrad des Prozesses berechnet nach Gl. (4-18) beträgt 47,2 %. Zur Einordnung des Wertes wird er mit den Wirkungsgraden anderer Prozesskonzepten in Tabelle 5-6 verglichen, die ebenfalls flüssige Energieträger über die FT-Synthese herstellen, jedoch andere Edukte verwenden. Über das Biomass-to-Liquid Konzept werden etwas geringere Wirkungsgrade erreicht als in dieser Arbeit. Höhere Wirkungsgrade können mit Erdgas-to-Liquid und Power-to-Liquid Konzepten

erreicht werden. Mittlere Wirkungsgrade dieser Technologien liegen bei etwa 60 % und sind somit knapp 13 %-Punkte größer als für die vorgeschlagene solare Reformierung von Biogas. Besonders interessant ist der Vergleich mit Erdgas-to-Liquid Verfahren, da sich dieses primär nur durch einen deutlich geringeren CO₂-Gehalt im Edukt und durch die Art der Wärmebereitstellung im Reformier unterscheidet. Es wird im Folgenden betrachtet, ob sich der beobachtete geringere Wirkungsgrad durch diese Unterschiede begründen lässt. Im Solarteil treten im Receiver große Wärmeverluste und im Luft-Geläse ein großer elektrischer Leistungsbedarf auf, die beide den Wirkungsgrad verringern. Berechnet man den Gesamtwirkungsgrad unter Vernachlässigung dieser Verluste^f kann ein Wirkungsgrad von 57,4 % erreicht werden, der nahe an den Werten für Erdgas-to-Liquid Prozesse liegt. Die Verluste im Solarteil können somit einen Großteil der Unterschiede erklären. Der mögliche Einfluss des hohen CO₂-Gehaltes im Biogas ist schwieriger zu quantifizieren. Qualitativ lässt sich aber feststellen, dass der geringe Umsatz des CO₂ im Reformier dazu beiträgt, dass nur wenig Produkt gebildet werden kann. Gleichzeitig verursacht der große CO₂-Strom aber einen energetischen Aufwand, beispielsweise bei dessen Verdichtung. Beide Effekte tragen ebenfalls zur Verringerung des Wirkungsgrades bei.

Tabelle 5-6: Gesamtwirkungsgrade verschiedener Prozesskonzepte zur Erzeugung von flüssigen Energieträgern mittels FT-Synthese

Prozesskonzept	Gesamtwirkungsgrad	Quelle
Biomass-to-Liquid	45,1 %	[34, S. 97]
	43,6 %	
	39 %	
Erdgas-to-Liquid	59,2 %	[80]
	59,4 %	
	65,3 %	
Power-to-Liquid (Festoxid-Elektrolyseur)	51 %	[34, s. 97]
	57 %	
	70 %	

^f Die Wärmeverluste im Reformier bleiben berücksichtigt. Diese Stellen die Art der Verluste dar, die auch für ein Erdgas-to-Liquid Prozess mit Reformierung bei der Wärmebereitstellung zu erwarten sind, sodass der Vergleich einigermaßen genau durchgeführt zum Erdgas-to-Liquid Prozess werden kann.

5.5 Ökonomische Analyse

5.5.1 Investitionskosten

Für die betrachtete Anlagenkapazität von 1655 kg/h SPK ergeben sich fixe Investitionskosten in Höhe von 104,2 Mio. €. Den größten Investitionskostenanteil stellen Pumpen und Verdichter mit 24,4 % dar, gefolgt vom Reformier mit 21,7 %. Die Kosten für den Solarteil machen 20,2 % aus. Der weitaus größere Teil entfällt somit auf den Chemieteil mit 79,8 %, dem die übrigen Kostengruppen zuzuordnen sind. Den maßgeblichen Anteil der Pumpen und Verdichter Kosten macht der Biogas-Verdichter aus. Dieser ist für 81 % der Pumpen und Verdichter Kosten verantwortlich. Aufgrund des großen Kostenanteils ist es wichtig ihn so günstig wie möglich auszuführen. Die dazu möglichen Optionen, wie Zwischenkühlung und Platzierung an einer Stelle im Prozess mit möglichst geringem Volumenstrom, die beide die Verdichterleistung reduzieren, wurden dazu bereits weitestgehend ausgeschöpft. Die Kostenverteilung zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Kostenverteilung eines ähnlichen Prozesses nach Zhao et al. [8], die jedoch keine Solarwärme nutzen. Es werden insbesondere ähnliche Kostenanteile für den Reformier, den FT-Reaktor, die Verdichter und Pumpen beobachtet. Ein merklicher Unterschied besteht in den Wärmeübertragerkosten, die mit 2,4 % in der vorliegenden Arbeit deutlich geringer ausfallen, als bei Zhao et al., die 20 % angeben. Dies lässt sich zum Teil dadurch erklären, dass ein Großteil der Wärmeübertragung anderen Komponenten wie Brenner, Reaktoren oder der Zwischenkühlungseinheit von Verdichtern zugeschrieben wurde. In der Literatur wird berichtet, dass die Synthesegaserzeugung, zu der insbesondere der Reformier und der Verdichter für die Reformieredukte zu zählen sind, den größten Kostenanteil in konventionellen Gas-to-Liquid-Prozessen ausmacht [81]. Es werden Investitionskostenanteile von 41 % berichtet [82]. Für die Summe aus Biogasverdichter und Reformier konnten ähnliche Werte von 41,3 % beobachtet werden. Die Synthesegaserzeugung also bleibt auch bei solarer Wärmebereitstellung der dominierende Investitionskostenanteil. Unter Berücksichtigung des Arbeitskapitals ergibt sich der Gesamtkapitalbedarf zu 122,6 Mio. €.

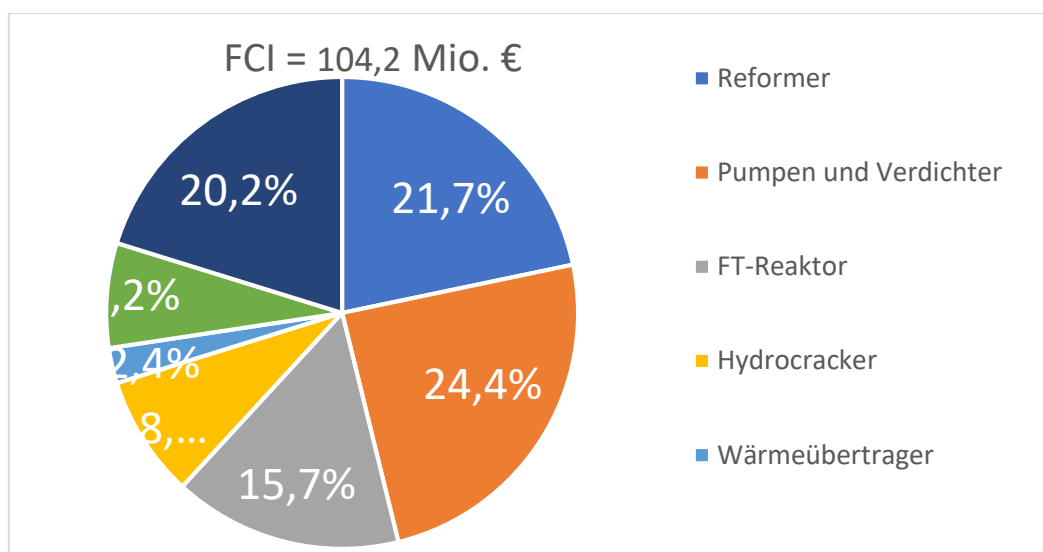


Abbildung 5-10: Aufteilung der fixen Investitionskosten.

Weil der Solarteil eine wissenschaftliche Neuerung im Prozesskonzept darstellt, wird dessen Kostenstruktur in Abbildung 5-11 Teil A genauer betrachtet. Zum Vergleich ist in Abbildung 5-11 Teil B die Kostenschätzung eines Solarteils für einen Solarturmkraftwerk nach Dersch et al. [67] dargestellt, um die berechnete Kostenstruktur zu validieren. Das Vergleichssystem ist für eine deutlich größere Leistung ausgelegt und verwendet im Unterschied zum Solarteil dieser Arbeit einen Salz-Wärmespeicher, sowie einen Salz-Receiver. In der vorliegenden Arbeit machen die Heliostate mit 40 %, gefolgt vom Receiver mit 30 %, die größten Kostenanteile aus. Die Kostenanteile für die Heliostate fallen etwas geringer als bei Dersch. Dies ist erwartbar, da das Solarfeld dieser Arbeit kleiner ist, was prinzipiell höhere Feldwirkungsgrade ermöglicht und somit weniger Heliostate pro Leistungseinheit benötigt werden. Der Kostenanteil für den Wärmespeicher fällt mit 11,7 % gering aus. Dieser ist auch im Vergleich mit dem Vergleichssystem nochmals reduziert, was zu erwarten war, da mit einem Wärmespeicher mit Festbettschüttung eine günstigere Technologie verwendet wurde als der Salz-Wärmespeicher im Vergleichssystem. Die spezifischen Investitionskosten für den Wärmespeicher belaufen sich auf 20,42 €/kWh, was ca. 60 % günstiger ist, als die Kosten für einen Salz-Wärmespeicher [69].

Aufgrund der geringen Speicherkosten lässt sich vermuten, dass eine Vergrößerung der Speicherkapazität zu verringerten Gesamtkosten führen könnte, weil dadurch Brennstoff für die Zusatzfeuerung eingespart werden kann. Dies sollte in Zukunft durch eine Variation der Speichergröße überprüft werden. Der Solarturm macht 16,2 % der Kosten aus. Dies ist ein deutlich erhöhter Wert im Vergleich mit dem Referenzsystem. Dies ist unerwartet, da der Turm kleiner ist als im Referenzsystem und ein kleiner Turm mit spezifisch geringeren Kosten verbunden ist, weil große Türme stabiler gebaut werden müssen (siehe das exponentielle Verhalten von Gl. (4-21)). Eine mögliche Erklärung ist, dass ab einer gewissen Solarfeldgröße die Turmhöhe nur noch geringfügig ansteigen muss um ein größeres Heliostatenfeld zu ermöglichen. Insgesamt zeigt die Kostenverteilung des Solarteiles, mit Ausnahme der Turmkosten, die aber nur einen geringen Kostenanteil ausmachen, eine gute Übereinstimmung mit dem Vergleichssystem oder weicht in der erwarteten Weise davon ab. Insgesamt wird die Kostenschätzung des Solarteils somit als zufriedenstellend beurteilt.

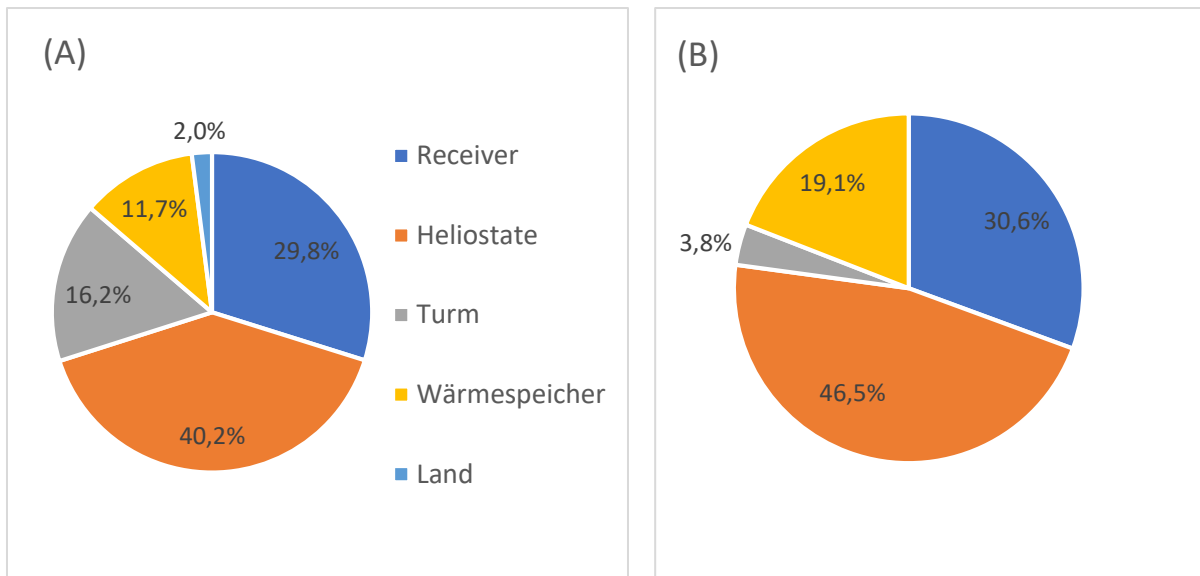


Abbildung 5-11: (A): Aufteilung der fixen Investitionskosten des Solarteils für die vorliegende Arbeit. (B): Kostenstruktur des Solarteils für ein Solarturmkraftwerk nach [67].

5.5.2 Betriebskosten

Für die Betriebskosten werden zwei Fälle unterschieden. Einerseits die Verwendung von Deponie-Biogas und andererseits von Landwirtschafts-Biogas. Der Biogastyp beeinflusst die Kosten für Biogas als Edukt und für die Zusatzfeuerung, sowie deren Aufreinigungskosten aufgrund der unterschiedlichen Spurenstoffgehalte. Alle anderen Betriebskosten sind für beide Fälle gleich. Auch die Investitionskosten unterscheiden sich für beide Fälle nicht. Bei Verwendung von Deponiegas liegen die Betriebskosten nach Verrechnung der Erlöse für den Verkauf des Nebenproduktes bei netto 20,3 Mio. €/a. Bei Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas fallen die Betriebskosten mit netto 27,8 Mio. €/a um 37 % größer aus. Die Biogaskosten inklusive Reinigung sind in beiden Fällen der größte Betriebskostentyp und machen einen Anteil zwischen 39,2 und 53,2 % aus. Im Vergleich mit den Kostenanteilen von Hauptausgangsstoffen anderen Arbeiten [8, 34] sind diese Werte aber gering, weshalb Biogas, insbesondere Deponiegas, als günstiger Rohstoff bewertet werden kann. Die Reinigung des Biogases macht je nach Biogastyp etwa ein Viertel bis ein Drittel der gesamten Biogaskosten aus.

Bei der Berechnung der Biogasreinigungskosten wurden die Kosten für die Reinigung anderer Spurenstoffe nicht berücksichtigt. Der dadurch gemachte Fehler soll im Folgenden abgeschätzt werden. Durch eine überschlägige Rechnung werden die Kosten für die Entfernung von Ammoniak, Siloxanen und Halogenen aus dem Deponiegas abgeschätzt. Die Berechnung ist in Anhang 7.4 gezeigt. Es entstehen zusätzliche Kosten in Höhe von ca. 40 % der bereits berücksichtigten Reinigungskosten. Für landwirtschaftliches Biogas fallen die Zusatzkosten geringer aus, weil in ihm weniger Spurenstoffgehalte vorhanden sind. Durch Berücksichtigung der Zusatzkosten steigen die

Betriebskosten für die Verwendung von Deponiegas um 5 % auf 21,4 Mio. € an. Der gemachte Fehler ist somit gering und ändert die Kostenstruktur nicht nennenswert. Die Betriebskosten bleiben auch unter Berücksichtigung der zusätzlichen Reinigungskosten für Deponiegas geringer als für landwirtschaftliches Biogas.

Weitere große Betriebskostenpunkte entstehen durch Lohn und Instandhaltung, sowie durch Hilfsstoffe, von denen Strom den überwiegenden Anteil (82 %) ausmacht.

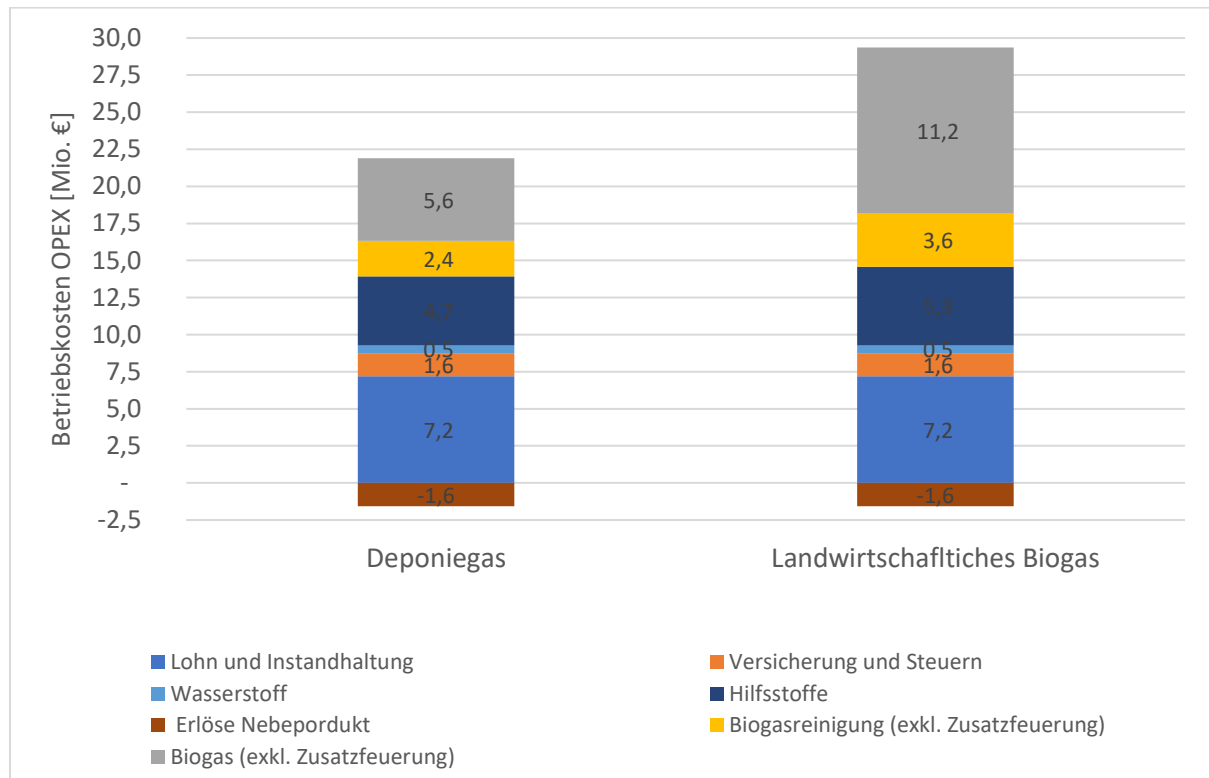


Abbildung 5-12: Aufteilung der Betriebskosten OPEX bei Verwendung von Deponiegas bzw. bei Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas. Beide Biogastypen werden jeweils sowohl als Reformier-Edukt, als auch als Brennstoff die Zusatzfeuerung eingesetzt.

5.5.3 Herstellungskosten

Die jährlichen Kapitalkosten betragen 9,68 Mio. €/a. Zusammen mit den Betriebskosten und bezogen auf den Hauptproduktmassenstrom ergeben sich die Herstellungskosten des Hauptproduktes SPK zu 2,3 €/kg_{SPK} bei der Verwendung von Deponiegas bzw. zu 2,87 €/kg_{SPK} bei der Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas. Somit fallen die Herstellungskosten für SPK aus landwirtschaftlichem Biogas um ca. 25 % höher aus. Der Unterschied resultiert aus einem erhöhten Rohbiogaspreis, sowie einem höheren Gehalt an zu entfernendem H₂S und äußert sich in gesteigerten Rohstoff- und Hilfsstoffkosten (letztere durch das teurere Biogas für die Zusatzfeuerung). Dies zeigt, dass der Biogastyp einen großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses hat. Die Kostenstruktur ist in Abbildung 5-13 dargestellt. In der Darstellung ist zu beachten, dass die Erlöse durch den Verkauf des Nebenproduktes als negative Werte aufgeführt sind. Die Netto-Herstellungskosten sind als schwarzer Punkt markiert. Die größten Kostenanteile machen die Rohstoffkosten mit 28,3 bzw. 40,8 % aus. Gefolgt von den jährlichen Kapitalkosten mit 32,2 bzw. 25,8 %. Verglichen mit einem Power-to-Liquid-Konzept machen die Kapitalkosten einen erhöhten Anteil an den Herstellungskosten aus [34, S. 63]. Ein hoher

Kapitalkostenanteil war zu erwarten, da einerseits die Solare Wärmebereitstellung kapitalintensiv ist und andererseits die Rohstoffkosten durch die Verwendung von günstigem Biogas verglichen mit anderen Prozesskonzepten gering ausfallen. Um die Höhe der Herstellungskosten einordnen zu können, sind in Abbildung 5-13 ebenfalls die Herstellungskosten für SPK aus zwei anderen innovativen Prozesskonzepten, sowie der Großhandelspreis für konventionelle Kerosin dargestellt [83]. Für beide Biogastypen wurden geringere Herstellungskosten als für das PtL-Konzept nach [34] berechnet werden. Mit dem Biomass-to-Liquid-Konzept (BtL) nach Seiler et al. [7] lassen sich ähnliche Herstellungskosten erreichen, wie in der vorliegenden Arbeit bei Verwendung von Deponiegas. Anhand der Fehlerbalken lässt sich erkennen, dass mit dem BtL bei günstigen Randbedingungen auch merklich weiter reduzierte Herstellungskosten möglich sind. Mit keiner der betrachteten innovativen Herstellungsrouten lassen sich die geringen Kosten von konventionellem Kerosin von 0,36 €/kg erreichen. Die Herstellungskosten sind bei dem vorgeschlagenen Verfahren mit Deponiegas um mehr als den Faktor sechs höher als die Kosten für konventionelles Kerosin.

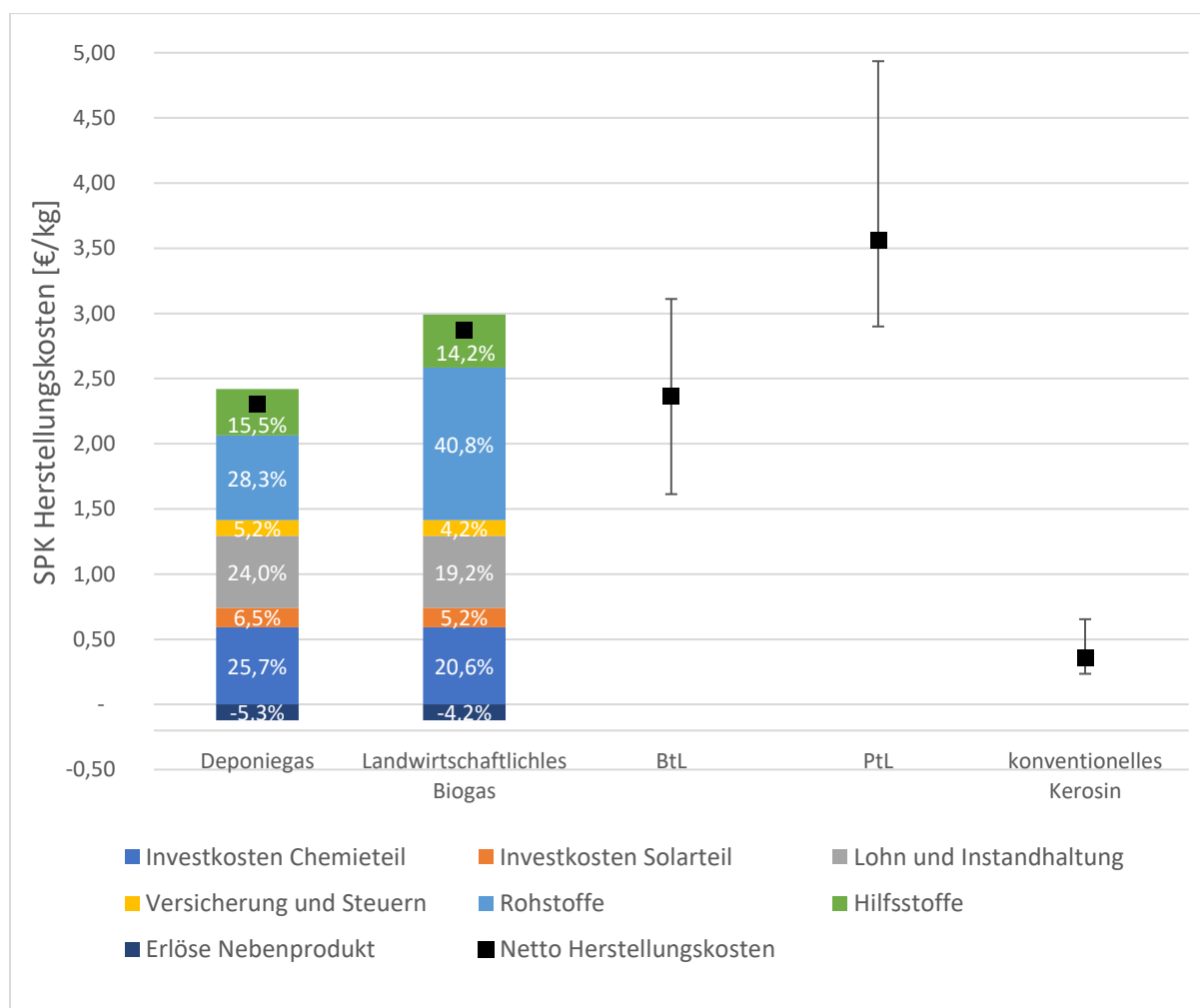


Abbildung 5-13: SPK Herstellungskosten dieser Arbeit für die Verwendung von Deponiegas und für die Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas. Außerdem: Herstellungskosten von einem BtL- [7] und einem PtL-Verfahren [34]. Die Fehlerbalken geben die Herstellungskosten bei verschiedenen Prozessvarianten und Randbedingungen an. Sowie: der Großhandelspreis von konventionellem Kerosin in den USA für 2019. Die Fehlerbalken geben die Preisschwankung der letzten zehn Jahre wieder. Alle Preise sind auf das Jahr 2019 umgerechnet.

Um die wirtschaftliche Sinnhaftigkeit der solaren Wärmebereitstellung in dem vorgestellten Prozesskonzept zu untersuchen, werden die Herstellungskosten bei solarer Wärmebereitstellung verglichen mit Herstellungskosten, die sich ergeben, wenn der gesamte externe Wärmebedarf des Prozesses über eine Biogas-Feuerung bereitgestellt wird. Dies ist in Abbildung 5-14 für Deponiegas und in Abbildung 5-15 für landwirtschaftliches Biogas dargestellt. Für beide Biogastypen entfallen die Investitionskosten für den Solarteil. Die Hilfsstoffkosten, die die Kosten für das Biogas für die Zusatzheizung beinhalten, steigen an. Für das Deponiegas ist der Kostenanstieg der Hilfsstoffkosten aufgrund des geringen Biogaspreises gering, sodass insgesamt die Einsparungen durch den Wegfall des Solarteils überwiegen. Es können um 2 % reduzierte Kosten erreicht werden, wenn die Wärmebereitstellung vollständig mit Biogas erfolgt. Bei Verwendung von teurerem landwirtschaftlichem Biogas hingegen überwiegen die gesteigerten Hilfsstoffkosten die Einsparungen für den Solarteil. Die solare Wärmebereitstellung ist hier um ca. 9 % günstiger. Es lässt sich also zusammenfassen, dass die solare Wärmebereitstellung aus wirtschaftlicher Sicht nur vorteilhaft ist, wenn der Biogaspreis eine gewisse Höhe überschreitet. Für den angenommenen Deponiegaspreis lohnt sie sich noch nicht.

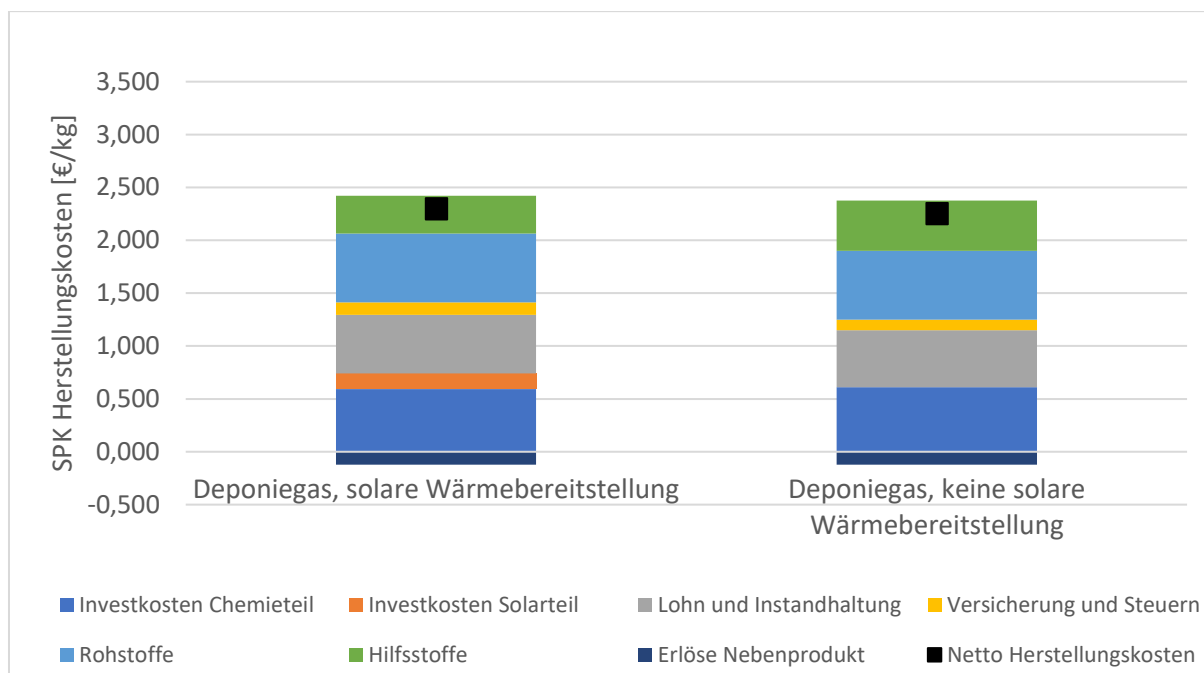


Abbildung 5-14: SPK-Herstellungskosten bei Verwendung von **Deponiegas** bei solarer Wärmebereitstellung und bei vollständiger Wärmebereitstellung über die Verbrennung von Biogas.

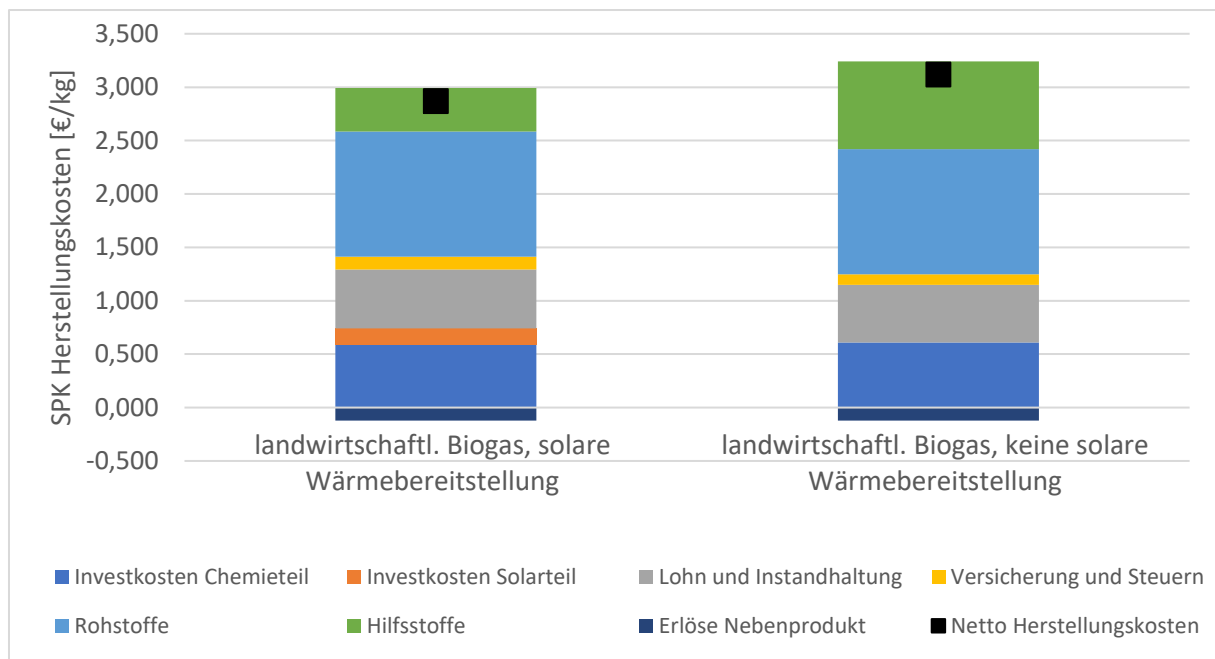


Abbildung 5-15: SPK-Herstellungskosten bei Verwendung von **landwirtschaftlichem Biogas** bei solarer Wärmebereitstellung und bei vollständiger Wärmebereitstellung über die Verbrennung von Biogas.

5.5.4 Sensitivitätsanalyse

Um den Einfluss der Kostenparameter auf die Herstellungskosten zu untersuchen, wurde eine Sensitivitätsanalyse für ausgewählte Parameter durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-16 bei Verwendung von Deponiegas dargestellt. Den größten Einfluss zeigte die Variation der fixen Investitionskosten des Gesamtprozesses. Unterstellt man eine Genauigkeit bei deren Ermittlung von +50 bis -30 %, wie Ulrich et al. für die für viele Apparate verwendete Bare-Module-Methode angeben, ergeben sich Herstellungskosten zwischen 1,94 und 2,97 €/kg. Diese Kostenspanne ist vergleichbar mit der, die für das BtL-Konzept angegeben wurde (siehe Abbildung 5-13). Die Herstellungskosten ändern sich dadurch um -16 bzw. + 30 %. Der große Einfluss rührt zum einen daher, dass die Investitionskosten einen großen Kostenanteil ausmachen, aber zusätzlich haben sie einen Einfluss auf die Lohn- und Wartungskosten, die als prozentualer Anteil der Investitionskosten berechnet werden. Um den Einfluss eines einzelnen teuren Apparates verdeutlichen ist zusätzlich der Einfluss der Reformerkosten dargestellt. Ebenfalls einen großen Einfluss zeigt die beiden Parameter der Annuitätenmethode Kapitalrendite und Anlagenlebensdauer. Letzterer jedoch nur bei stark negativen Abweichungen vom Referenzwert. Außerdem weist die Anlagenlebensdauer als einziger der betrachteten Parameter einen stark nicht-linearen Einfluss auf die Herstellungskosten auf. Ebenfalls einen großen Einfluss zeigt der Roh-Biogaspreis. Dessen Erhöhung um 50 % führt zu einem Anstieg der Herstellungskosten um 10 %. Da die verwendeten Technologien zur solaren Wärmebereitstellung noch relativ jung sind, sind für die Zukunft Kostenreduktionen zu erwarten. Für das Solarfeld, das die größten Kosten verursacht, sind Kostenreduktionen um 24 % bis zum Jahr 2030 zu erwarten [67]. Für die anderen Komponenten werden ähnlich große Reduktionen erwartet [67]. Die Sensitivität der Investitionskosten des Solarfeldes zeigt, dass bei deren Senkung um 24 % die Herstellungskosten um 4,3 % fallen. Das Kostensenkungspotential ist somit an dieser Stelle begrenzt. Der Biogaspreis hat zwar

einen größeren Einfluss auf die Kosten, aber es wurde mit Deponiegas schon ein günstiger Biogastyp gewählt. Zudem ist das weltweite Potential an günstigem Biogas ist begrenzt (Abbildung 2-1). Die Herstellungskosten könnten auch durch Verbesserungen des Prozesskonzepts verringert werden. Die bereits angesprochene Reduktion der Rücklaufstemperatur des WTF im WTF-Kreislauf könnte die aufgenommene Leistung des Luft-Gebläses reduzieren, welches 60 % des Strombedarfs ausmacht. Nimmt man eine Reduktion des Strombedarfs um 50 % an, würden die Herstellungskosten auf 2,15 €/kg fallen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass auch die Summe der hier betrachteten Kostenreduktionspotentiale die Preisdifferenz zu konventionellem Kerosin (ca. 0,36 €/kg) nicht schließen kann. Um die Wettbewerbsfähigkeit des Verfahrens zu ermöglichen, sind daher wahrscheinlich auch in Zukunft politische Lenkungsmechanismen, wie ein CO₂-Emissionspreis, erforderlich.

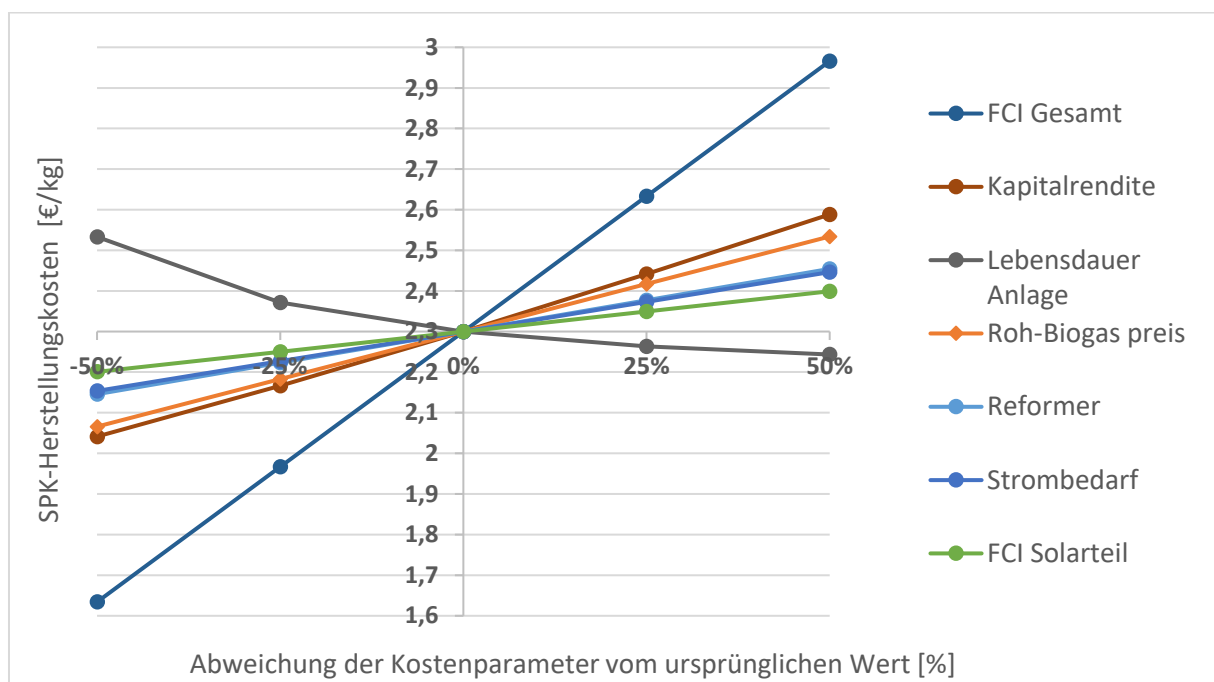


Abbildung 5-16: Einfluss ausgewählter Kostenparameter auf die SPK-Herstellungskosten bei Verwendung von Deponiegas.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das entwickelte Prozesskonzept, basierend auf der gemischten Reformierung von Biogas mit anschließender Cobalt-NTFT-Synthese, ist in der Lage 1655 kg/h des Hauptproduktes SPK herzustellen. Das SPK besteht aus Alkanen der Kettenlänge C₈ bis C₁₇. Als Nebenprodukt fällt primär die Fraktion C₅ bis C₇ an. Als Edukte müssen dem Prozess 5628 Nm³/h Biogas, Wasser, Umgebungsluft und Wasserstoff zugeführt werden. Das erzeugte SPK erfüllt die Anforderungen gemäß den Normen für Flugzeugtreibstoff hinsichtlich der Dichte und des gravimetrischen Heizwertes. Die wichtige Produkthanforderung der hohen Energiedichte konnte somit zufriedenstellend erfüllt werden. Der vorgeschriebene Gefrierpunkt wird um ca. 5 °C nicht erreicht. Es ist somit mindestens eine weitere Raffinationsstufe erforderlich bevor das SPK als Flugzeugtreibstoff eingesetzt werden kann.

Der Kohlenstoffwirkungsgrad bezüglich SPK liegt bei 48,1 %. Die größten Kohlenstoffverluste treten mit 32,5 % in der CO₂-Abscheidung nach dem Reformier auf. In Zukunft sollten Prozessanpassungen untersucht werden, die versuchen diese Verluste zu minimieren. Mögliche Lösungen könnten die Implementierung einer rWGS-Konvertierungsstufe nach dem Reformier oder die Verwendung eines rWGS-aktiven Eisen-Katalysators im FT-Reaktor darstellen, um so das CO₂ teilweise umsetzen zu können, anstatt es abscheiden zu müssen. Einen Nachteil dieser Maßnahmen stellt der gleichzeitige Verbrauch von H₂ durch die rWGS-Reaktion dar, sodass die Vor- und Nachteile genau abgewogen werden müssen.

Der Gesamtkapitalbedarf für die Anlage wurde zu 122,6 Mio. € bestimmt. Der Solarteil macht dabei ca. 20 % der Investitionskosten aus. Die Herstellungskosten von SPK betragen 2,3 €/kg_{SPK}, wenn das günstigere Deponie-Biogas verwendet wird. Bei Verwendung von teurerem Biogas aus landwirtschaftlichen Quellen steigen die Herstellungskosten auf 2,87 €/kg_{SPK}. Den größten Kostenanteil machen die Rohstoffkosten aus. Mit ca. 28 % fällt ihr Anteil insbesondere bei der Verwendung von Deponiegas im Vergleich zu anderen Arbeiten dennoch relativ gering aus. Dafür fallen die Investitionskosten mit 25,7 % der Herstellungskosten für den Chemieteil und 6,5 % für den Solarteil relativ hoch aus. Die berechneten Herstellungskosten sind im Vergleich mit einem BtL-Konzept ähnlich hoch bzw. günstiger als die Herstellungskosten eines PtL-Konzeptes. Im Vergleich mit konventionellem Kerosin (0,36 €/kg) sind die Herstellungskosten um mehr als Sechsfache größer. Um das zukünftige Potential des Prozesses zu analysieren, wurden für das Jahr 2030 um 24 % reduzierte Investitionskosten für den Solarteil betrachtet. Das Reduktionspotential bezüglich der Herstellungskosten fällt mit 4,3 % begrenzt aus. Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass eine Variation der Gesamtinvestitionskosten um die zu erwartende Genauigkeit der verwendeten Bare-Module-Methode von 50 % zu Herstellungskosten zwischen 1,63 und 2,97 €/kg_{SPK} führt. Selbst unter diesen extremen Annahmen werden die Herstellungskosten von konventionellem Kerosin nicht erreicht. Es lässt sich also feststellen, dass dieses Herstellungsverfahren ohne staatliche Subventionen, wie z.B. einem CO₂-Emissionspreis, nicht wirtschaftlich ist.

Die solare Bereitstellung der Wärme für die Reformierung bei 900 °C wurde mit Hilfe eines offenen volumetrischen Luftreceivers mit 37,5 MW_{solar} Nennleistung realisiert. Zusätzlich wird ein Heliostatenfeld mit einer Spiegelfläche von 59.900 m² und ein Solarturm mit einer Höhe von 58,7 m

benötigt. Der eingesetzte thermokline Wärmespeicher mit Festbettschüttung zeigt geringe Wärmeverluste von 0,13 MW und niedrige Kosten von 20,4 €/kWh auf. Bei einer Speicherdimensionierung für 10,5 Vollaststunden des Reformers ist der Speicher in der Lage über einen Tag verteilt 39 % der Reformerwärme bereitzustellen. Insgesamt können zufriedenstellende 80 % der Reformerwärme über Solarwärme bereitgestellt werden. 9 % werden über die Verbrennung der Purge-Gase bereitgestellt. Die übrigen 11 % müssen über eine Zusatzfeuerung, die Biogas verbrennt, bereitgestellt werden. Der energetische Gesamtwirkungsgrad des Herstellungsverfahrens liegt bei 47,2 %. Die SPK-Herstellungskosten zeigen, dass die solare Wärmebereitstellung nur bei Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas ökonomisch sinnvoll ist. Deponiegas mit einem angenommenen Preis von 24,57 €/MWh ist hingegen so günstig, dass die Herstellungskosten insgesamt geringer sind, wenn die Wärmebereitstellung vollständig über Biogas-Verbrennung erfolgt.

Die Pinch-Analyse zeigt das Ergebnis, dass der einzige externe Wärmebedarf des Prozesses die Reformerwärme bei 900 °C ist. Alle anderen Wärmebedarfe werden durch interne Verschaltung der Wärmeströme übertragen. Dies führt zu der Problematik, dass das Wärmeträgerfluid mit knapp über 900 °C zum Receiver zurückläuft. Aufgrund der Ausführung als offener Receiver treten so hohe Rückströmungsverluste auf, weil Teile der heißen Luft an die Umgebung verloren gehen. Dadurch wird der Receiverwirkungsgrad herabgesenkt, was allerdings in den Berechnungen nicht angemessen berücksichtigt wurde. Diese Problematik könnte in Zukunft gelöst werden, indem der Prozessentwurf angepasst wird. Eine mögliche Lösung könnte die Wärmebereitstellung für einen externen Prozess sein. So könnte die Wärmeträgerfluidtemperatur gewinnbringend abgesenkt und die Rückströmungsverluste reduziert werden. Eine andere Lösung könnte die Verwendung eines geschlossenen volumetrischen Receivers sein, bei dem die Rückströmungsverluste nicht auftreten. Geschlossene Receiver benötigen allerdings ein Quarz-Fenster, welches eine problematische Komponente darstellt.

7 Anhang

7.1 Zugrundeliegende Daten für die Werkstoffauswahl

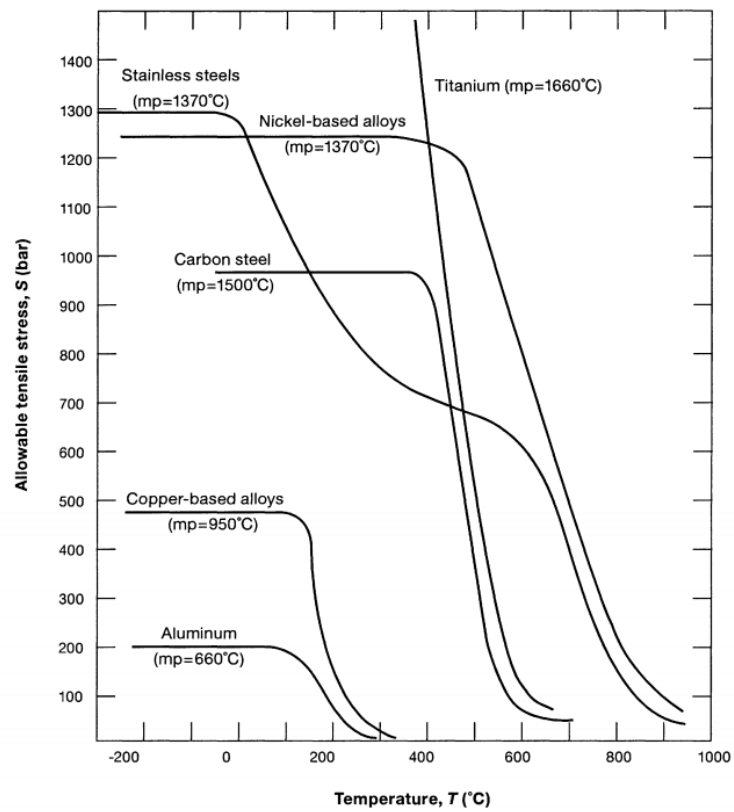


Abbildung 7-1: Aushaltbare Zugbeanspruchung und Schmelzpunkte gängiger Werkstoffe der Prozessindustrie als Funktion der Temperatur. Entommen aus [11, S. 96].

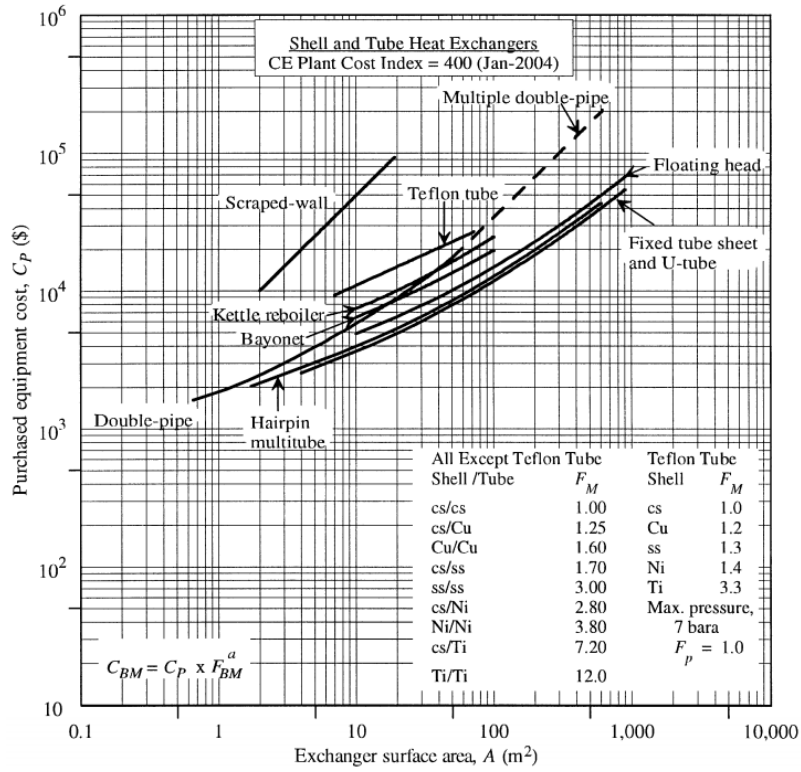
Temperature (°C): Exposure	Construction Material				
	Steels		Other Metals and Alloys		
	Carbon Steel (cs) and Alloy Steel (as)	Stainless Steels (ss)	Aluminum- Based (Al)	Copper- Based (Cu)	Nickel-Based (Ni)
	0 200 400 600	-200 0 200 400 600 800	-200 0 200	-200 0 200	-200 0 200 400 600
Aqueous Solutions					
Acetates	XXXX	AAAA	AAAA	AAAA	BBBB
Ammonium salts	BDD E	AAAA	BCC	DEXX	AABC
Carbonates	BBBB	AAAA	DEE	AABC	BCC
Chlorides	DEE	CCD	DEE	AACC	CCC
Nitrates and nitrites	AAB	AAAA	BDD	BCC	AABC
Sulfates and Sulfides	BBBB	AAAA	DDD	BCC	AAA
Acid Solutions and Wet Acid Vapors					
HBr	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	CCC
HCl	XXXX	XXXX	XXXX	CCXX	CCC
HF	XXXX	XXXX	XXXX	CCC	CCC
HNO ₃	XXXX	AAAA	XXXX	XXXX	AAA
H ₂ SO ₄	XXXX	BBDX	DDXX	XXX	ABCX
H ₂ PO ₄	XXXX	AABC	XXXX	CCXX	AABC
Organic acids	XXXX	AABC	AABX	AABX	AAA
Basic Solutions and Wet Vapors					
Ca (OH) ₂	BDD	AAAA	XXXX	AAAA	AAA
NaOH	BBB	AAAA	XXXX	XXX	AAA
NH ₃ OH	XXXX	AAAA	BDD	XXXX	AABC
Food Intermediates					
Dairy products	XXXX	AAAA	DDXX	BDD	AAA
Fruit juices	XXXX	AAAA	BDX	BBB	BBB
Sugar syrups	BBB	AAAA	AAA	BBB	AAA
Vegetable oils	BBBBBBBB	AAAAAAA	AAAA	BBBBDD	AAAAAAA
Vinegar	XXXX	AAAA	BBB	BBB	AAA
Gases (moist) and Cryogenic Liquids					
Air	AAAAAAABDD	AAAAAAAABDD	AAAAAAD	AAAAABDD	AAAAAAAABDD
Br ₂	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXX	CCCC	AAAAAAA
CO ₂	XXXXBBBB	DDDDAAAA	BBBAA	AABE	AAAAAAA
Cl ₂	XXXXXXXXXX	ABXXXXXXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	AAAAAAA
F ₂	XXXXXXXXXX	AAABXXXXXXXXXX	XXXXXXXX	XXXXXX	AAAAAAA
Flue gases	XXBBBB	XXBBBB	XXBB	CCCC	AAAAAAA
HBr	XXXXXXXXXX	BDDXXXXXXXXXX	XXXXAA	XXXXXX	AABBBBB
HCl	XXXXXXXXXX	BDDXXXXXXXXXX	XXXXAA	XXXXXX	AABBBBB
HF	XXXXXXXXXX	BDDXXXXXXXXXX	XXXXBB	XXXXXX	AABBBCCCEEE
H ₂	DDXXXXXXXX	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA
H ₂ S	ABDD	AAAAAAA	AABDD	XXXXXX	AABBBBB
Halogenated hydrocarbons	BBDE	BBBB	XXXX	CCCC	AAAAAAA
Hydrocarbons	BBBB	BBBB	AAAAAAA	CCCC	AAAAAAA
NH ₃	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA
N ₂	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAAAA
O ₂	AAAD	AAAAAAA	AAAAAAA	AAAAABDD	AAAAAAA
SO ₂	BBXX	BBXX	BBXX	CCCC	AAAAAAA
SO ₃	BBXX	BBXX	BBXX	CCCC	AAAAAAA
Steam	AAAAAAA	AAAAAAA	BBB	BBCC	AAAAAAA
Liquids and Solvents					
Acetone	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Alcohols	BBB	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Dowtherm	AAAABBB	AAAAAAA	AABX	AABXX	AAAAAAA
Ethers	BDD	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Freon	XXX	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Glycols	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Halogenated hydrocarbons	BBDD	BBB	XXX	CCDE	AAAA
Hydrocarbons	BBB	BBB	BBB	CCC	AAA
Mercury	AAAAAAA	CCCCCCCC	XXXXXX	XXXXXX	CCCCDDDDDEEE
Molten alkali metals	AAAAAAA	AAAAAAA	XXXX	AAAA	AAAAAAA
Molten salts					
Halides	AAA	AAAAAA	X	X	AAAA
Nitrates	AAAAAAA	AAAAAAA	XX	XX	AAAAAAA
Sulfates	AAAAAAA	AAAAAAA	XXX	XXX	AAAAAAA
Water					
Boiler feed	AAA	AAA	CCC	AAA	AAA
Brackish	XXX	BBC	XXX	ABD	AAA
Cooling tower	AAA	AAA	CCC	AAA	AAA
Fresh	XXX	AAA	XXX	ABD	AAA
Sea	XXX	CCD	XXX	CCC	AAA

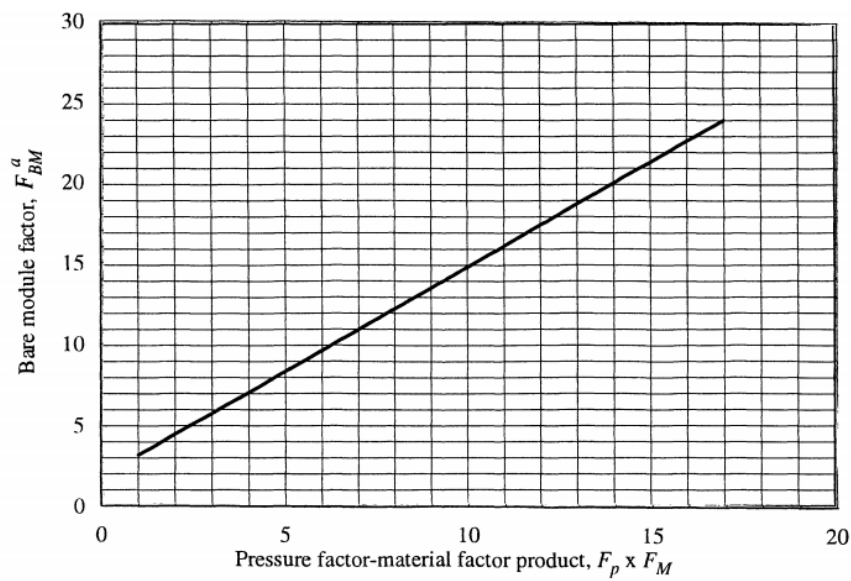
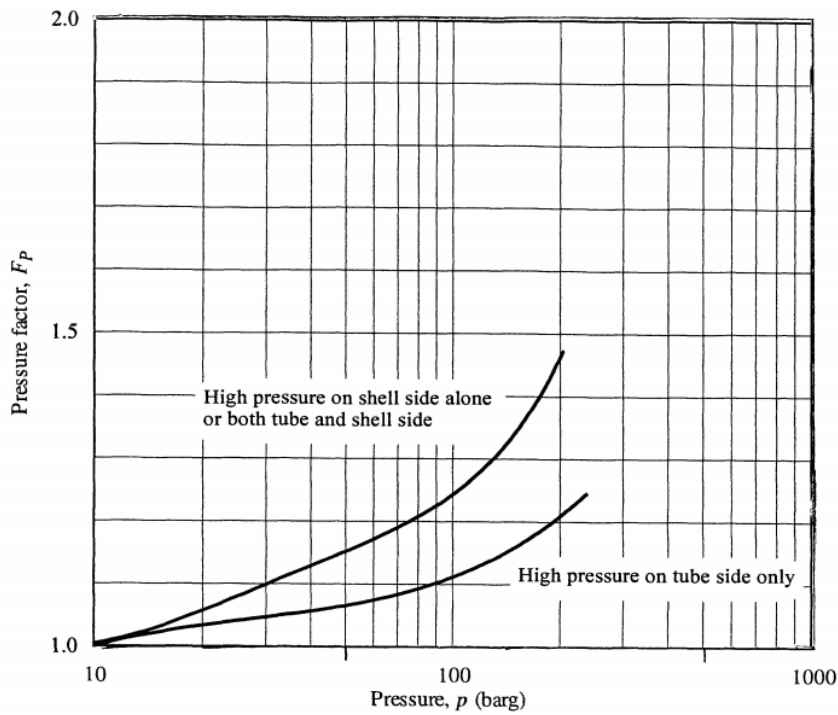
KEY
A excellent or no limitations; B modest limitations; C special materials available at higher cost to minimize problems; D limited in this regard; E severely limited in this regard; X unacceptable

Abbildung 7-2: Entscheidungshilfen zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit typischer Werkstoffe der Prozessindustrie. Entnommen aus [11, S. 98].

7.2 Weiteres Material zur Kostenberechnung

Abbildungen zur Veranschaulichung des Vorgehens bei der Ermittlung der Neuanlagenkosten von Standardapparaten nach der Bare-Module-Methode nach Ulrich et al [11].





7.3 Wechselkurse und CEPCI-Werte

Tabelle 7-1: Verwendete Werte des Chemical Engineering Plant Cost Index. Quelle: [84]

Jahr	CEPCI	Jahr	CEPCI
1995	381,10	2007	525,40
1996	381,70	2008	575,40
1997	386,50	2009	521,90
1998	389,50	2010	550,90

1999	390,60	2011	585,70
2000	394,10	2012	584,60
2001	394,30	2013	567,60
2002	395,60	2014	576,10
2003	402,00	2015	556,8
2004	400,00	2016	541,70
2004	444,20	2017	567,50
2005	468,20	2018	603,10
2006	499,60	2019	607,50

Tabelle 7-2: Verwendete Wechselkurse

Jahr	Wechselkurs (€/€)
2003	0,884017
2010	0,754318
2014	0,752729
2019	0,893256

7.4 Überschlägige Berechnung der zusätzlichen Biogas-Reinigungskosten

Zur Überschlägigen Berechnung der zusätzlichen Reinigungskosten für andere Spurenstoffe außer H₂S werden die Gehalte der problematischen Verbindungen Ammoniak, Siloxanen und Halogenen aus [14] und [47] ermittelt. Es werden Gehalte von 0,23 ppm für Siloxane, 89 ppm für Halogene und 27 ppm für Ammoniak verwendet. Die Entfernung dieser Komponenten kann nach [8] mit einem Festbettadsorber mit Aktivkohle als Adsorbens realisiert werden. Somit findet die gleiche Technologie Anwendung, wie für die Entfernung von H₂S, die an einem Eisenoxid-Adsorbens durchgeführt wird. Die Investitionskosten sind somit vergleichbar und der Hauptunterschied besteht in den Betriebskosten, die durch das Verhältnis der Adsorbenskosten bestimmt werden. Es werden Kosten für Aktivkohle von 1,8 €/kg [8] und für Eisenoxid von 1,24 €/kg [17] verwendet. Es wird angenommen, dass die Reinigungskosten proportional zur zu reinigenden Stoffmenge sind [71]. Die Zusatzkosten werden somit durch folgende Gleichung aus den Reinigungskosten für H₂S bestimmt:

$$C_{\text{Zusatzkosten}} = C_{\text{H}_2\text{S Reinigung}} \cdot \frac{x_{\text{NH}_3} + x_{\text{Siloxane}} + x_{\text{Halogene}}}{x_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \frac{C_{\text{Aktivkohle}}}{C_{\text{Eisenoxid}}} \quad (7-1)$$

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Biogaspreis für Biogas aus verschiedenen Substratklassen in Abhängigkeit der Verfügbaren weltweiten Produktionspotentiale. Deponieanlagen nutzen feste organische Abfälle (grün); landwirtschaftliche Anlagen verarbeiten Nutzpflanzen und tierischen Dünger (blau). Die Preise gelten für ungereinigtes Biogas und sind auf den unteren Heizwert bezogen. Entnommen aus [12]. 5
- Abbildung 2-2: Weltweite Flächeneignung für die solare Wärmebereitstellung. Entnommen aus [22]. 6
- Abbildung 2-3: Eingesetzte Reaktorbauweisen bei der Niedertemperatur-FT-Synthese. **Links:** Festbett-Rohrreaktor. Entnommen aus [28, S. 69]. **Rechts:** Slurry-Reaktor. Entnommen aus [29]. 10
- Abbildung 2-4: Typische Syncrude-Zusammensetzung der drei gängigen FT-Synthesen-Typen. Entnommen aus [16, S. 9]. 11
- Abbildung 2-5: Etablierte Typen von konzentrierenden Systemen zur solaren Wärmebereitstellung. A) Parabolrinnen, B) Fresnel-Reflektoren, C) Zentralreceiver, D) Parabolschüssel. Entnommen aus [10] und modifiziert. 14
- Abbildung 2-6: Verschiedene geometrische Ausführungsformen von Rohr-Receiver: a) Ebener externer Rohr-Receiver, b) Zylindrischer externer Rohr-Receiver, c) Hohlraum-Rohr-Receiver. 16
- Abbildung 2-7: Vergleich der Strömungsanordnung und des Temperaturprofils von Rohr-Receiver und volumetrischen Receiver. Die Solarstrahlung trifft jeweils von der linken Seite auf die Receiver. Die Pfeile symbolisieren die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluides. 16
- Abbildung 2-8: Aufbau von volumetrischen Receiver. Links: Foto eines offenen volumetrischen Receiver während der Montage der porösen Absorber-Module. Die Rücklauf-Luft wird durch die Spalte zwischen den Modulen ausgestoßen. Rechts: Längsschnitt durch einen geschlossenen volumetrischen Receiver. Das Fenster trennt den Absorber von der Umgebung. Abbildungen entnommen aus [35]. 17
- Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Luftströmungen am offenen volumetrischen Receiver. 18

Abbildung 2-10:	Ausgewählte Wärmespeicherkonzepte für Systeme zur solaren Wärmebereitstellung. Links: Konzept mit zwei Wärmespeichern und Salzschmelzen als Speichermedium. Rechts: Thermokliner Speicher mit einer Festbettschüttung als Speichermedium. Abbildung entnommen aus [40].	19
Abbildung 2-11:	Temperaturprofil innerhalb eines thermoklinen Wärmespeichers zu verschiedenen Zeitpunkten. Entnommen aus [43]. Die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluides durch den Speicher ist von oben nach unten.	20
Abbildung 3-1:	Vereinfachtes Fließbild des Gesamtprozesses. Die Farbhinterlegung kennzeichnet, welcher Teil des Fließbildes dem Chemieteil und welcher dem Solarteil zugeordnet wird und mit welcher Software dieser Teil modelliert wurde.	24
Abbildung 4-1:	Baumdiagramm mit Entscheidungsregeln zur Auswahl eines geeigneten Stoffmodells für das Aspen Plus Fließbild. Entnommen aus [9].	27
Abbildung 4-2:	In Aspen Plus® erstelltes Fließbild des Chemieteils.	28
Abbildung 4-3:	Massenanteilsverteilung innerhalb des FT-Produktes ermittelt über eine ASK-Verteilung mit $\alpha_{ASF} = 0,912$. Massenanteile von Methan und $C_{46}H_{92}$ werden gesondert ermittelt. Sowie: Im FT-Reaktor-Modell in Aspen Plus vorgegebene CO-Teilumsätze aufgetragen über der Kohlenstoffkettenlänge.	31
Abbildung 4-4:	Grafische Benutzeroberfläche von HFLCAL zur Ermittlung des Solarfelddesigns. Zusätzlich dargestellt sind die vier Schritte der Methodik von HFLCAL. Im Achsenursprung befindet sich der Solarturm. Rechts in der Abbildung befindet sich Norden.	37
Abbildung 4-5:	Schematische Darstellung des Wärmeträgerfluid-Kreislaufes. Während des Beladevorgangs Strömt das Wärmeträgerfluid von oben nach unten durch den Wärmespeicher. Beim Entladevorgang ist die Strömungsrichtung im Speicher umgekehrt. Zusätzlich eingetragen sind die Temperaturen des Wärmeträgerfluides an verschiedenen Stellen im Kreislauf, welche in Kapitel 5.3 ermittelt werden.	39
Abbildung 5-1:	Massenanteil der Kohlenwasserstoffe im Endprodukt aufgetragen über der C-Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe.	48
Abbildung 5-2:	Massenanteil der Kohlenwasserstoffe innerhalb der SPK-Fraktion aufgetragen über der C-Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe.	48
		78

Abbildung 5-3:	Summenkurven der Pinch-Analyse für die ursprüngliche Prozessvariante A	53
Abbildung 5-4:	Wärmeübertragernetzwerk für die ursprüngliche Prozessvariante A	54
Abbildung 5-5:	Summenkurven der Pinch-Analyse für die überarbeitete Prozessvariante B	55
Abbildung 5-6:	Draufsicht auf das mit HFLCAL ermittelte Solarfeld-Design. Schwarzer Punkt im Koordinatenursprung: Solarturm. Farbige Punkte: Heliostate. Farbskala: Jährlicher Heliostatenwirkungsgrad.	56
Abbildung 5-7:	Tagesgang der Wärmeströme innerhalb des WTF-Kreislaufes. Der Restwärmebedarf ergibt sich aus dem Reformerverwärmer inklusive Wärmeverluste abzüglich der zeitlich konstanten Purge-Wärme.	58
Abbildung 5-8:	Sankey-Diagramm der Wärmeströme im Solarteil.	59
Abbildung 5-9:	Aufteilung der fixen Investitionskosten.	62
Abbildung 5-10:	(A): Aufteilung der fixen Investitionskosten des Solarteils für die vorliegende Arbeit. (B): Kostenstruktur des Solarteils für ein Solarturmkraftwerk nach [67].	64
Abbildung 5-11:	Aufteilung der Betriebskosten OPEX bei Verwendung von Deponiegas bzw. bei Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas. Beide Biogastypen werden jeweils sowohl als Reformerverwärmer, als auch als Brennstoff die Zusatzfeuerung eingesetzt.	65
Abbildung 5-12:	SPK Herstellungskosten dieser Arbeit für die Verwendung von Deponiegas und für die Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas. Außerdem: Herstellungskosten von einem BtL- [7] und einem PtL-Verfahren [34]. Die Fehlerbalken geben die Herstellungskosten bei verschiedenen Prozessvarianten und Randbedingungen an. Sowie: der Großhandelspreis von konventionellem Kerosin in den USA für 2019. Die Fehlerbalken geben die Preisschwankung der letzten zehn Jahre wieder. Alle Preise sind auf das Jahr 2019 umgerechnet.	66
Abbildung 5-13:	SPK-Herstellungskosten bei Verwendung von Deponiegas bei solarer Wärmebereitstellung und bei vollständiger Wärmebereitstellung über die Verbrennung von Biogas.	67
Abbildung 5-14:	SPK-Herstellungskosten bei Verwendung von landwirtschaftlichem Biogas bei solarer Wärmebereitstellung und bei vollständiger Wärmebereitstellung über die Verbrennung von Biogas.	68

- Abbildung 5-15: Einfluss ausgewählter Kostenparameter auf die SPK-Herstellungskosten bei Verwendung von Deponiegas. 69
- Abbildung 7-1: Aushaltbare Zugbeanspruchung und Schmelzpunkte gängiger Werkstoffe der Prozessindustrie als Funktion der Temperatur. Entommen aus [11, S. 96]. 72
- Abbildung 7-2: Entscheidungshilfen zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit typischer Werkstoffe der Prozessindustrie. Entnommen aus [11, S. 98].

73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Zusammensetzung hinsichtlich der Hauptkomponenten von drei verschiedenen Biogastypen nach [14]. Die Daten basieren auf Biogaszusammensetzungen aus mehr als 20 verschiedenen Anlagen.	3
Tabelle 2-2:	Mittelwerte der Spurenstoffgehalte drei ausgewählter Biogastypen nach [14]. Die Daten basieren auf Biogaszusammensetzungen aus mehr als 20 verschiedenen Anlagen.	4
Tabelle 2-3:	Übersicht über die Temperaturbereiche, Katalysatoren und Reaktorbauweisen, die bei den verschiedenen Typen der FT-Synthese zum Einsatz kommen.	9
Tabelle 2-4:	Ausgewählte Eigenschaften an SPK und konventionelles Kerosin, die durch die Normen ASTM D7566 und ASTM D1655 vorgeschrieben werden. Bei Konventionellem Kerosin wird zwischen den Kraftstofftypen Jet-A (Verwendet in Nordamerika) und Jet-A1 (Verwendet in Europa) unterschieden. Der Hauptunterschied besteht in der Gefrierpunktsanforderung.	13
Tabelle 4-1:	Modellzusammensetzungen der beiden betrachteten Biogastypen.	29
Tabelle 4-2:	Zugelassene Produktspezies im Reformer-Modell.	30
Tabelle 4-3:	Angenommene isentrope und mechanische Wirkungsgrade für Pumpen und Verdichter.	32
Tabelle 4-4:	Stoffeigenschaften der verwendeten Materialien für den Wärmespeicher.	39
Tabelle 4-5:	Verwendete Kostendaten für Nicht-Standard-Komponenten	43
Tabelle 4-6:	Verwendete Kostendaten für die Berechnung der Wärmespeicherkosten	44
Tabelle 5-1:	Gegenüberstellung der berechnete Eigenschaften der modellierten SPK-Fraktion mit den Vorgaben aus den Normen ASTM D7566 und ASTM D1655 für SPK und konventionelles Kerosin.	50
Tabelle 5-2:	Einfluss der Aufteilung des zurückgeführten Tailgas-Stromes auf den Kohlenstoffwirkungsgrad.	51
		81

Tabelle 5-3:	Kohlenstoffwirkungsgrad und Kohlenstoffverluste, die über die verschiedenen aus dem Prozess austretenden Stoffströme auftreten.	52
Tabelle 5-4:	Verwendete Kühlmittel, sowie benötigte Kühlleistung und Einsatztemperatur.	55
Tabelle 5-5:	Chemische Wirkungsgrade des Reformers, des FT-Reaktors und des Gesamtprozesses	60
Tabelle 5-6:	Gesamtwirkungsgrade verschiedener Prozesskonzepte zur Erzeugung von flüssigen Energieträgern mittels FT-Synthese	61
Tabelle 7-1:	Verwendete Werte des Chemical Engineering Plant Cost Index. Quelle: [84] 75	
Tabelle 7-2:	Verwendete Wechselkurse	76

Literaturverzeichnis

- [1] IPCC AR6 Working Group I: Summary for Policymakers.
- [2] Ritchie, H.: Climate change and flying: what share of global CO2 emissions come from aviation? (<https://ourworldindata.org/co2-emissions-from-aviation>; Abruf 6.10.22).
- [3] Gray, N., et al.: Decarbonising ships, planes and trucks: An analysis of suitable low-carbon fuels for the maritime, aviation and haulage sectors. In: *Advances in Applied Energy* 1 (2021), S. 100008.
- [4] Eilers, J. ; Posthuma, S. A. ; Sie, S. T.: The shell middle distillate synthesis process (SMDS). In: *Catalysis Letters* 7 (1990), S. 253–270.
- [5] Adelung, S. ; Maier, S. ; Dietrich, R.-U.: Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the Power-to-Liquid process efficiency. In: *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 43 (2021), S. 100897.
- [6] König, D. H., et al.: Simulation and evaluation of a process concept for the generation of synthetic fuel from CO2 and H2. In: *Energy* 91 (2015), S. 833–841.
- [7] Seiler, J.-M., et al.: Technical and economical evaluation of enhanced biomass to liquid fuel processes. In: *Energy* 35 (2010), Heft 9, S. 3587–3592.
- [8] Zhao, X., et al.: Conversion of landfill gas to liquid fuels through a TriFTS (tri-reforming and Fischer–Tropsch synthesis) process: a feasibility study. In: *Sustainable Energy & Fuels* 3 (2019), Heft 2, S. 539–549.
- [9] Kenkel, P. ; Wassermann, T. ; Zondervan, E.: Biogas Reforming as a Precursor for Integrated Algae Biorefineries: Simulation and Techno-Economic Analysis. In: *Processes* 9 (2021), Heft 8, S. 1348.
- [10] Agrafiotis, C., et al.: Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014), S. 656–682.
- [11] Ulrich, G. ; Vasudevan, P.: *Chemical Engineering: Process Design and Economics*. 2. Auflage: XanEdu, 2004.
- [12] International Energy Agency: *Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth* (2020).
- [13] Rasi, S. ; Veijanen, A. ; Rintala, J.: Trace compounds of biogas from different biogas production plants. In: *Energy* 32 (2007), Heft 8, S. 1375–1380.
- [14] Calbry-Muzyka, A., et al.: Biogas composition from agricultural sources and organic fraction of municipal solid waste. In: *Renewable Energy* 181 (2022), S. 1000–1007.
- [15] Rostrup-Nielsen, J. R. ; Sehested, J. ; Nørskov, J. K.: Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO2 reforming. In: *Advances in Catalysis* 47 (2002), S. 65–139.
- [16] Klerk, A. de: *Fischer-Tropsch Refining*: Wiley-VCH, 2012.

- [17] Abatzoglou, N. ; Boivin, S.: A review of biogas purification processes. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3 (2009), Heft 1, S. 42–71.
- [18] European Commission: Guidance Document: Biomass issues in the EU ETS (https://climate.ec.europa.eu/system/files/2018-07/gd3_biomass_issues_en.pdf; Abruf 5.10.22).
- [19] Bauer, F., et al.: *Biogas upgrading – Review of commercial technologies* (2013).
- [20] ISAAC: State of the art of Biogas in Italy (<http://www.isaac-project.it/en/biogas-in-italia/>).
- [21] American Biogas Council: *Biogas Projects* (<https://americanbiogascouncil.org/resources/biogas-projects/>; Abruf 6.10.22).
- [22] Trieb: *Global Potential of Concentrating Solar Power*.
- [23] Muritala, I. K., et al.: *Roadmap for commercialization strategies: Indirectly solar heated mixed reforming technology (INDIREF)* (2020).
- [24] Storch, H. von ; Becker-Hardt, S. ; Sattler, C.: (Solar) Mixed Reforming of Methane: Potential and Limits in Utilizing CO₂ as Feedstock for Syngas Production—A Thermodynamic Analysis. In: *Energies* 11 (2018), Heft 10, S. 2537.
- [25] Liu, K. ; Song, C. ; Subramani, V.: *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. Hoboken N.J., New York: Wiley; AIChE, 2010.
- [26] Espinoza, R. L., et al.: Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. In: *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 1-2, S. 13–26.
- [27] Dry, M. E.: High quality diesel via the Fischer–Tropsch process - a review. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77 (2002), Heft 1, S. 43–50.
- [28] Steynberg, A. ; Dry, M. E.: Fischer Tropsch Technology. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 152 (2004).
- [29] Dry, M. E.: The fischer-tropsch process: 1950–2000. In: *Catalysis Today* 71 (2002), Heft 2, S. 227–241.
- [30] Kaneko, T. ; Derbyshire, F.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th edition: Coal Liquefaction* (2005).
- [31] Klerk, A. de: Fischer–Tropsch fuels refinery design. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), Heft 4, S. 1177.
- [32] ASTM: D7566 – 20b: *Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons* (2020).
- [33] ASTM: D1655-22: *Standard Specification for Aviation Turbine Fuels* (2022).
- [34] König, D. H.: *Techno-ökonomische Prozessbewertung der Herstellung synthetischen Flugturbinentreibstoffes aus CO₂ und H₂* (2016).
- [35] Ávila-Marín, A. L.: Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review. In: *Solar Energy* 85 (2011), Heft 5, S. 891–910.

- [36] Pitz-Paal, R.: Solar Thermal Power Production (2013).
- [37] Merchán, R. P., et al.: High temperature central tower plants for concentrated solar power: 2021 overview. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 155 (2022), S. 111828.
- [38] Lubkoll: SURVEY ON PRESSURIZED AIR RECEIVER DEVELOPMENT.
- [39] Storch, H. von, et al.: Available online Efficiency potential of indirectly heated solar reforming with different types of solar air receivers. In: Applied Thermal Engineering 92 (2016), S. 202–209.
- [40] Xie, B., et al.: Thermocline packed bed thermal energy storage system. In: Renewable Energy Production and Distribution: Elsevier, 2022, S. 325–385.
- [41] Geissbühler, L., et al.: An assessment of thermocline-control methods for packed-bed thermal-energy storage in CSP plants, Part 1: Method descriptions. In: Solar Energy 178 (2019), S. 341–350.
- [42] Geissbühler, L., et al.: An assessment of thermocline-control methods for packed-bed thermal-energy storage in CSP plants, Part 2: Assessment strategy and results. In: Solar Energy 178 (2019), S. 351–364.
- [43] Fricker, H. W.: Regenerative thermal storage in atmospheric air system solar power plants. In: Energy 29 (2004), 5-6, S. 871–881.
- [44] Ullmann: Gaasproduction: In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [45] Carlson: Don't gamble with physical properties for simulations.
- [46] Sudiro, M. ; Bertucco, A.: Production of synthetic gasoline and diesel fuel by alternative processes using natural gas and coal: Process simulation and optimization. In: Energy 34 (2009), Heft 12, S. 2206–2214.
- [47] Benato, A. ; Macor, A.: Italian Biogas Plants: Trend, Subsidies, Cost, Biogas Composition and Engine Emissions. In: Energies 12 (2019), Heft 6, S. 979.
- [48] Hernández, B. ; Martín, M.: Optimal Process Operation for Biogas Reforming to Methanol: Effects of Dry Reforming and Biogas Composition. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 55 (2016), Heft 23, S. 6677–6685.
- [49] Bertoncini, F., et al.: Unravelling Molecular Composition of Products from Cobalt Catalysed Fischer-Tropsch Reaction by Comprehensive Gas Chromatography: Methodology and Application. In: Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP 64 (2009), Heft 1, S. 79–90.
- [50] Yao, Y., et al.: Fischer–Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 49 (2010), Heft 21, S. 11061–11066.
- [51] Leckel, D. ; Liwanga-Ehumbu, M.: Diesel-Selective Hydrocracking of an Iron-Based Fischer–Tropsch Wax Fraction (C₁₅–C₄₅) Using a MoO₃-Modified Noble Metal Catalyst. In: Energy & Fuels 20 (2006), Heft 6, S. 2330–2336.
- [52] Hall, S. M.: Fans, Blowers, and Compressors. In: Rules of Thumb for Chemical Engineers: Elsevier, 2018, S. 143–159.

- [53] Lemmon, E. W. ; Huber, M. L. ; McLinden, M. O.: NIST Standard Reference Database 23, Version 9.1. In: National Institute of Standards and Technology (2013).
- [54] boezl: Microsoft Word - 090625_SolarPACES2009_Paper_HFLCAL_final.doc.
- [55] ASTRI: ASTRI Heliostat Cost Down Scoping Study – Final Report.
- [56] Zanganeh, G., et al.: Design of a 100 MWhth Packed-bed Thermal Energy Storage. In: Energy Procedia 49 (2014), S. 1071–1077.
- [57] material-properties.org: Granite – Density – Heat Capacity – Thermal Conductivity (<https://material-properties.org/granite-density-heat-capacity-thermal-conductivity/>; Abruf 23.09.2022).
- [58] material-properties.org: Concrete – Density – Heat Capacity – Thermal Conductivity (<https://material-properties.org/concrete-density-heat-capacity-thermal-conductivity/>; Abruf 23.9.22).
- [59] Zanganeh, G., et al.: Design of packed bed thermal energy storage systems for high-temperature industrial process heat. In: Applied Energy 137 (2015), S. 812–822.
- [60] Europäische Zentralbank: Euro-Referenzkurse (https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/eurofxref-graph-usd.en.html; Abruf 20.09.2022).
- [61] Peters ; Timmerhaus: Plant Design and Economics for Chemical Engineers (2002).
- [62] Becker, W. L., et al.: Production of Fischer–Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units. In: Energy 47 (2012), Heft 1, S. 99–115.
- [63] Liu, G., et al.: Online Supporting Material for: Making Fischer-Tropsch Fuels and Electricity from Coal and Biomass: Performance and Cost Analysis. In: Energy & Fuels 25 (2011), Heft 1, S. 415–437.
- [64] Uddin, M. M. ; Simson, A. ; Wright, M. M.: Techno-economic and greenhouse gas emission analysis of dimethyl ether production via the bi-reforming pathway for transportation fuel. In: Energy 211 (2020), S. 119031.
- [65] Hamelinck: Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass.
- [66] EU: ECOSTAR Report.
- [67] DLR interne Daten. Teilweise publiziert in: Dersch, Jürgen, et al.: LCOE reduction potential of parabolic trough and solar tower technology in G20 countries until 2030. In: SOLARPACES 2019: International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems: AIP Publishing, 2020 (AIP Conference Proceedings), S. 120002.
- [68] DLR interne Daten. Teilwesie publiziert in: Weinrebe, G. ; Reeken, F. von ; Wöhrbach, M.: Towards Holistic Power Tower System Optimization. In: Energy Procedia 49 (2014), S. 1573–1581.

- [69] Strasser, M. N. ; Selvam, R. P.: A cost and performance comparison of packed bed and structured thermocline thermal energy storage systems. In: Solar Energy 108 (2014), S. 390–402.
- [70] Mostafavi Tehrani, S. S., et al.: Annual comparative performance and cost analysis of high temperature, sensible thermal energy storage systems integrated with a concentrated solar power plant. In: Solar Energy 153 (2017), S. 153–172.
- [71] Hernandez, B. ; Martin, M.: Optimization for biogas to chemicals via tri-reforming. Analysis of Fischer-Tropsch fuels from biogas. In: Energy Conversion and Management 174 (2018), S. 998–1013.
- [72] International Energy Agency: CCUS in clean energy transitions.
- [73] Methanex: Historical Methanex Posted Price (<https://www.methanex.com/our-business/pricing>; Abruf 16.09.2022).
- [74] U.S. Energy Information Administration: Electric Sales, Revenue, and Average Price (https://www.eia.gov/electricity/sales_revenue_price/; Abruf 16.09.2022).
- [75] U.S. Energy Information Administration: U.S. Total Gasoline Wholesale/Resale Price by Refiners (https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=pet&s=ema_epm0_pwg_nus_dpg&f=a; Abruf 27.09.22).
- [76] Towler, G. ; Sinnott, R.: Economic Evaluation of Projects. In: Chemical Engineering Design: Elsevier, 2013, S. 389–429.
- [77] Schemme, S.: Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂.
- [78] Albrecht, F. G., et al.: A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study. In: Fuel 194 (2017), S. 511–526.
- [79] Riedel: Low-Temperature Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts—Effects of CO₂.
- [80] Hao, X., et al.: Simulation Analysis of a GTL Process Using Aspen Plus. In: Chemical Engineering & Technology 31 (2008), Heft 2, S. 188–196.
- [81] P.L. Spath and D.C. Dayton: NREL: Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas.
- [82] Okeke, I. J. ; Mani, S.: Techno-economic assessment of biogas to liquid fuels conversion technology via Fischer-Tropsch synthesis. In: Biofuels, Bioproducts and Biorefining 11 (2017), Heft 3, S. 472–487.
- [83] U.S. Energy Information Administration: U.S. Gulf Coast Kerosene Spot Price (https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=PET&s=EER_EPJK_PF4_RGC_DPG&f=A; Abruf 28.09.2022).
- [84] CHEMICAL ENGINEERING: The Chemical Engineering Plant Cost Index (<https://www.chemengonline.com/pci-home>; Abruf 30.09.22).

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass ich die Arbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat und von dieser als Teil einer Prüfungsleistung angenommen wurde. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Köln, den _____

Unterschrift: _____