

Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, SNG und flüssige Kraftstoffe II

H. Hofbauer

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

46/2009

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, SNG und flüssige Kraftstoffe II

Univ. Prof. Dr. Hermann Hofbauer, Dr. DI Reinhard
Rauch, Dr. DI Mag. Stefan Fürnsinn, DI Gudrun Bauer
Technische Universität Wien, Institut f. Verfahrenstech-
nik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften,

Projektpartner:

Repotec Umwelttechnik GmbH
Biomasse Kraftwerk Güssing GmbH und Co
OMV Refining & Marketing GmbH
Renet Kompetenzknoten Güssing Forschungsinstitut GmbH
Institut für Betriebswirtschaftslehre, Universität Wien

Wien, März 2008

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT. Sie wurde 2003 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT soll durch Forschung und Technologieentwicklung die Gesamteffizienz von zukünftigen Energiesystemen deutlich verbessert und eine Basis zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energieträger geschaffen werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und involvierten Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Mehrfache Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist, die Projektergebnisse – sei es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit leicht zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.ENERGIESYSTEMEderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

INHALTSVERZEICHNIS

I	Kurzfassung	1
II	Abstract	2
III	Projektabriss	3
1	Einleitung	8
	1.1 Motivation	8
	1.2 Vorarbeiten zum Thema	9
2	Ziele und Inhalte des Projektes	11
3	Grundlagenuntersuchungen zur Fischer Tropsch-Synthese	14
	3.1 Abscheidung von organischen Schwefelkomponenten	14
	3.1.1 Beschreibung der verwendeten analytischen Methoden	15
	3.1.1.1 Schwefelanalytik	15
	3.1.1.2 Chloranalytik	19
	3.1.2 Beschreibung der installierten Gasreinigung	19
	3.1.2.1 Allgemeiner Überblick	19
	3.1.2.2 Nasschemische Gasreinigungsstufe	21
	3.1.2.3 Trockene bzw. katalytische Gasreinigungsstufen	23
	3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick	25
	3.2 Entwicklung eines effizienten Kondensators der Produkte am Austritt aus dem FT-Reaktor	30
	3.2.1 Wärmetauscher allgemein	31
	3.2.2 Lösungsansätze	32
	3.2.2.1 Glaswärmetauscher mit doppelter Rohrwedel	32
	3.2.2.2 Spiralrohrwärmetauscher	33
	3.2.2.3 Lamellenrohrwärmetauscher	33
	3.2.2.4 Rohrbündelwärmetauscher	33
	3.2.3 Berechnung des Rohrbündelwärmetauschers	34
	3.2.4 Integration des FT-Produkt-Kondensators in die bestehende Software	41
	3.2.4.1 Aufgabenstellung	41
	3.2.4.2 Implementierung	42
	3.2.5 Ergebnisse der neuen Kondensationsmethode	43
4	Entwicklung eines Fischer-Tropsch-Reaktors bei Normaldruck (Umgebungsdruck)	45

4.1	Technikumsapparatur	47
4.1.1	Reaktordesign	47
4.1.2	Heiz- und Kühlkonzept	50
4.1.3	Feedgasversorgung	52
4.1.4	Mess- und Regeltechnik	53
4.1.5	Produktkondensation	53
4.2	Apparatur für Katalysatortests	56
4.2.1	Aufbau der Anlage	56
4.2.2	Analyse der Gase und der flüssigen Produkte	58
4.2.3	Katalysatoren	62
	4.2.3.1 Eisenkatalysator	62
	4.2.3.2 Kobalt-Rutheniumkatalysator	63
4.3	Versuche mit Eisenkatalysator	64
4.3.1	Versuche mit der Technikumsanlage	64
4.3.2	Versuche mit der Testapparatur für Katalysatoren	65
	4.3.2.1 Umsatz und Gaskontraktion	65
	4.3.2.2 Produktgas	66
	4.3.2.3 Kondensat	67
4.4	Versuche mit Kobalt-Rutheniumkatalysator	70
4.4.1	Temperaturvariation	72
	4.4.1.1 Umsatz und Gaskontraktion	72
	4.4.1.2 Produktgas	73
	4.4.1.3 Kondensat	74
4.4.2	Variation des H ₂ /CO-Verhältnisses	77
	4.4.2.1 Umsatz und Gaskontraktion	77
	4.4.2.2 Produktgas	79
	4.4.2.3 Kondensat	80
5	Technische Detailanalyse und Optimierung der Produkte der Polygenerationsanlage	84
5.1	Durchgeführte Versuche	85
5.2	Beschreibung der Analysemethoden für die FT-Produkte	87
	5.2.1 Gaschromatographische Analysen – Simulierte Destillation	87
	5.2.1.1 Verwendete Geräte und Messmethoden	87
	5.2.1.2 Auswertung der Chromatogramme	88
	5.2.2 Dieselanalysen gemäß EN590	88
5.3	Versuche mit dem Eisenkatalysator	91
	5.3.1 Wachse zum Starten der Anlage	91
	5.3.2 Analysen mit dem GC-FID	92
5.4	Versuche mit Kobaltkatalysatoren	96

5.4.1	FT-Produktanalysen mit dem Kobaltkatalysator der „Universität Louis Pasteur Strasbourg“	96
5.4.2	FT-Produktanalysen mit einem kommerziellen Katalysator	104
5.5	Zusammenfassung	108
6	Marktpotentiale von BioFiT-Kraftstoffen	110
6.1	Einleitung und Ziele	111
6.2	Marktanalyse	111
6.2.1	Aufgabenstellung	111
6.2.2	Methode	112
6.3	Untersuchungsdurchführung	113
6.3.1	Auswahl Marktsegmente und Unternehmen	113
6.3.2	Anzahl der erfassten Fahrzeuge	114
6.3.3	Befragte Unternehmen	114
6.4	Ergebnisse	115
6.4.1	Qualitative segmentspezifische Betrachtung	115
6.4.1.1	Personentransportunternehmen	115
6.4.1.2	Holzgewinnende und -verarbeitende KMUs	116
6.4.1.3	Agrarbetriebe	117
6.4.1.4	Zusteller	118
6.4.1.5	Baubranche	119
6.4.1.6	Kundendienstunternehmen mit Serviceorientierung	119
6.4.1.7	Fahrschulen	120
6.4.2	Quantitative aggregierte Betrachtung	121
6.4.2.1	Bedeutung der Qualität	121
6.4.2.2	Bedeutung für das Marketing	122
6.4.2.3	Bedeutung der regionalen Herstellung	123
6.4.2.4	Bedeutung der Preisstabilität	124
6.4.2.5	Spritpreis als wesentlicher Kostenfaktor	125
6.4.2.6	Preisaussage	126
6.4.2.7	Verteilung der Betriebstankstellen nach Branche	129
6.4.3	Weiterführende Analysen	129
6.5	Conclusio	132
7	Bewertung des Konzeptes EZ-P4	133
7.1	Prozesskette Biomasse – Kraftstoff	134
7.1.1	Rohstoffaufbereitung	134
7.1.2	Vergasung	135
7.1.3	Gasaufbereitung	136
7.1.3.1	Entfernung von Verunreinigungen	137
7.1.3.2	Optimierung der Gaszusammensetzung	138
7.1.3.3	Einstellung des Temperatur- und Druckniveaus	139

7.1.4	Synthese	140
7.1.4.1	Fischer-Tropsch Synthese	140
7.1.4.2	Methanierung	140
7.1.5	Produktaufarbeitung	141
7.1.5.1	Fischer-Tropsch Rohprodukt	141
7.1.5.2	Synthetisches Erdgas (BioSNG)	141
7.2	Prozess- und Produktstrategie	142
7.2.1	Allgemeine Überlegungen	142
7.2.1.1	Herzustellendes Syntheseprodukt	142
7.2.1.2	Produktstrategie	142
7.2.1.3	Anlagengröße	143
7.2.2	Darstellung der Fließbilder	144
7.3	Ergebnisse	146
7.3.1	Massen- und Energiebilanzen	146
7.3.2	Ausbeuten und Wirkungsgrade	147
7.3.3	Wirtschaftlichkeitsaspekte	148
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	150
8	Detailangaben zu den Zielen der “Energiesysteme der Zukunft”	151
9	Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen	154
10	Ausblick/Empfehlungen	156
11	Literatur	157

I Kurzfassung

Im gegenständlichen Projekt wird die Entwicklung und Optimierung einzelner Verfahrensstufen einer Energiezentrale zur Erzeugung eines Synthesegases aus biogenen Roh- und Reststoffen mittels Wasserdampfvergasung und der Nutzung des Gases zur Strom- und Wärmeerzeugung, zur Erzeugung von gasförmigen Energieträger und/oder flüssigen Brenn- oder Treibstoffen weitergeführt und die techno-ökonomischen Evaluierungen konkretisiert.

Die experimentellen Untersuchungen beziehen sich auf jene Verfahrensstufen, für die es am Markt derzeit keine geeigneten Lösungen gibt. Der Schwerpunkt der Arbeiten ist dabei auf die Fischer-Tropsch-Synthese (BioFiT) gerichtet, da hier noch höherer Forschungsbedarf als bei der Methanierung (BioSNG) besteht. Für die Fischer-Tropsch-Hochdrucksynthese wurde daher die Schwefelabscheidung weiter so verbessert, dass die Schwefelgehalte im gereinigten Synthesegas <1 ppmv betragen. Als zweite Komponente wurde die Produktkondensation entscheidend verbessert.

Für die angedachte Energiezentrale, die im regionalen Kontext zu sehen ist, ist es nicht erforderlich die Treibstoffausbeute zu maximieren, sondern kostengünstige Lösungen für mittlere Leistungsgrößen (50-100 MW Anlagenleistung) zu erarbeiten. Daher wurden im Rahmen dieses Projekts erste Grundlagenuntersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese bei Niederdruck (=Umgebungsdruck) durchgeführt.

Wesentlich für eine zukünftige Kommerzialisierung von synthetischen Kraftstoffen sind die erzielbaren Produktqualitäten. Daher wurden in einem weiteren Schwerpunkt dieses Projektes die Produktanalysen zusammengestellt. Generell kann man feststellen, dass mittels der FT Synthese ein hochwertiger Diesel erzeugt wird, der eine wertvolle Blendingkomponente darstellt oder auch als eigener Premiumkraftstoff verwendet werden kann.

Eine Marktstudie wurde durchgeführt, um die Akzeptanz derartiger Produkte bei möglichen Kunden zu erheben bzw. ein geeignetes Segment für die Einführung der Produkte am Markt ausfindig zu machen. Dabei wurden Unternehmen aus sieben unterschiedlichen Branchen ausgewählt. Aus den Untersuchungsergebnissen wird deutlich, dass Agrarbetriebe sowie die Holzverarbeitenden KMUs als Vorreiter in der Verwendung von alternativen Treibstoffen besonders geeignet erscheinen.

Im Bereich der techno-ökonomischen Evaluierung wurden die Ergebnisse dieses Projektes und die in der Zwischenzeit erarbeiteten Erkenntnisse aus anderen Projekten benutzt, um die eingeschlagene Strategie von EZ-P4 weiter zu entwickeln und abzusichern. Als wesentlich neuer Aspekt werden nun jeweils zwei Typen unterschieden:

- Fuel oriented - Dabei wird eine maximale Erzeugung des synthetischen Produktes (BioSNG bzw. BioFiT) angestrebt.
- Polygeneration - Dabei wird ein maximaler Profit in einer gegebenen Situation (z.B. Stromeinspeisetarife) aus allen drei Produkten angestrebt.

II Abstract

During this project the development and optimization of an energy centre for the production of synthesis gas from biological fuels and residues using steam blown gasification and the utilization of the synthesis gas for polygeneration especially for heat, power, gaseous and/or liquid fuels was continued. Techno-economic evaluations were carried out for further concretizing the basic structure of such an energy centre.

The experimental investigations are mainly focussed on those process steps for which no suitable solutions exist at the market. The work was concentrated on the Fischer-Tropsch synthesis and production of BioFiT as for this process a higher research demand is still necessary compared to the methanation process and production of BioSNG. One main focus of the experimental work was the improvement of sulphur removal as the content of the sulphur components in the syngas has to be lower than 1 ppmv. The second process step of interest was the product condensation.

The energy centre under development in this project is intended to produce several products and to be integrated into a regional context. Therefore, it is not necessary to maximise the synthetic biofuel yield but to present cost-effective solutions also for the medium size range (50-100 MW fuel power input). Under these conditions low pressure (ambient pressure) Fischer-Tropsch synthesis can be an interesting technology. Therefore, preliminary fundamental studies were carried out using this technology. The results look promising and the research work will be continued.

An essential feature for the further development and future commercializing of synthetic fuels is the achievable product quality. Due to this reason the results from product analyses carried out during the last years were collected and summarized. In general it can be stated that with the Fischer-Tropsch synthesis high grade diesel can be produced which can be used as premium diesel or as blending component.

A market study was carried out during the course of the project to find out the acceptance of such synthetic biofuels at the market. Several companies from seven different market segments were selected and evaluated. From the results it can be concluded that especially the agricultural and the wood working sector would be well suited to take the role as trailblazer for the utilisation of synthetic biofuels.

In the area of techno-economic evaluation deeper insight was obtained out of this project. This led to the following new aspect that two types of energy centre, both producing three products (heat, electricity and BioSNG or BioFiT) should be distinguished:

- Fuel oriented – in this case the production of a synthetic biofuels is maximised (BioSNG or BioFiT)
- Polygeneration – in this case the overall profit out all three products is maximised in a specific situation (e.g. green feed-in tariff)

III Projektabriss

Im diesem Projekt wird die Entwicklung und Optimierung einzelner Verfahrensstufen einer Energiezentrale für biogene Roh- und Reststoffe mit mindestens drei Produkten (Wärme, Strom, gasförmige oder flüssige synthetische Kraftstoffe) möglichst realitätsnah weitergeführt und die techno-ökonomischen Evaluierungen konkretisiert. Dabei werden jene Verfahrensstufen weiter untersucht und abgesichert, für die es am Markt derzeit keine geeigneten Lösungen gibt. Der Schwerpunkt der Arbeiten ist dabei auf die Fischer-Tropsch-Synthese gerichtet, da hier noch höherer Forschungsbedarf als bei der Methanierung besteht.

Der erste Teil der Arbeiten war der vertiefenden Untersuchungen zur Abscheidung von organischen Schwefelkomponenten aus dem Produktgas gewidmet (AP1). Für die Synthesereaktionen (BioSNG, BioFIT) wird ein hochreines Synthesegas aus der Biomassevergasung benötigt. Aufgrund der äußerst niedrigen Konzentrationen verschiedenster Stoffe, insbesondere von Schwefelverbindungen, die für einen zuverlässigen und vor allem ökonomischen Betrieb von hoch technisierten, katalytischen Verfahren notwendig sind, steht die Analytik immer vor großen Problemen. In der Forschung ist es also eine zulässige Strategie und ein profundes Mittel die Wirksamkeit der Gasreinigungsstufen, parallel natürlich zum Einsatz von weitreichenden analytischen Methoden und der ständigen Optimierung in dieser Richtung, anhand der Lebenszykluszeiten der eingesetzten Katalysatoren zu benchmarken. Auf Basis dieser Vergleichsmethode wurde ein Messprogramm entwickelt, dessen Parameter in Tabelle 0.1 dargestellt sind.

Tabelle 0.1: Untersuchte Gasreinigungstechniken

Nummer des Experiments	Wäscher	Aktivkohle	NaAlO ₂	HDS	ZnO	CuO
1	nein	nein	ja	ja	ja	nein
2	nein	nein	ja	ja	ja	nein
3	nein	nein	ja	ja	ja	nein
4	nein	nein	ja	ja	ja	nein
5	nein	nein	ja	ja	ja	nein
6	nein	nein	ja	ja	ja	nein
7	nein	nein	ja	ja	ja	nein
8	nein	nein	ja	ja	ja	ja
9	ja	nein	nein	nein	ja	ja
10	ja	nein	nein	nein	ja	ja
11	ja	bei 5 bar	nein	nein	ja	ja
12	ja	bei 5 bar	nein	nein	ja	ja
13	ja	atm	nein	nein	ja	ja, aktiviert

Tabelle 0.2: durchgeführte Versuche

Nummer des Experiments	Katalysator -typ	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Gasfluss [Nm ³ /h]	Betriebsstunden [h]
1	Eisen	250–290	25–30	6	499
2	Eisen	250–290	25–30	6	888
3	Co	200–250	20–25	7	432
4	Co/Ru	220–260	19,5–20,5	7,5	145
5	Co/Ru	230–240	22–25	7,3	610
6	Co/Ru	230	22–25	7,3	969
7	Co/Ru	230	17–20	5,5	417
8	industriell	229–234	20–21	6,5	484
9	Co/Ru	230	16–17	6,5	244
10	industriell	230–240	18–20	7	225
11	industriell	230	17–19	5,2	192
12	industriell	230	20–22	8,2	436
13	industriell	220–250	20–25	6,7	495

Die Experimente 1 bis 12 wurden neben der Findung der optimalen Gasreinigung auch zur Studie des am besten geeigneten FT-Katalysator verwendet. Nach der Variation unterschiedlichster Parameter konnten die hier dokumentierten Einstellungen gefunden werden, bei denen sich keine Desaktivierung des Katalysators zeigte. Mit den in Experiment 13 gefundenen Einstellungen wurde letztlich auch der Langzeit Test gestartet und betrieben. In Summe konnten mehr als 6000 Betriebsstunden bis Ende November 2007 mit der FT-Synthese Versuchsanlage erreicht werden.

Eine bisher noch nicht beherrschte Komponente bei der Fischer-Tropsch Synthese war vor Beginn des Projektes die Produktabscheidung nach Austritt aus dem FT-Reaktor (AP 1). Mit der neuen Kondensationsmethode, die im Rahmen dieses Projektes entwickelt wurde, ist ein kontinuierlicher Dauerbetrieb der FT Anlage ohne Störungen und ohne manuelle Reinigungsarbeiten möglich. Der neue Kondensator arbeitet wie geplant und reinigt die Wärmetauscheroberfläche selbständig, ohne dass eine permanente Verschmutzung auftritt. Dies wurde auch im 500 Stunden Versuch im Oktober/November 2007 gezeigt.

Ein weiterer Vorteil des neuen Kondensators ist auch, dass nun die Kohlenwasserstoffe von C₆ bis C₁₂ bei weitem effektiver abgeschieden werden. Die hoch siedenden Fraktionen werden im Offgas-Wäscher abgetrennt und die leicht siedenden Komponenten im neuen Offgas-Kühler abgetrennt. Somit kann nun auch die Benzinfraction aus dem Offgas entfernt werden, wodurch weitergehende Forschungsarbeiten ermöglicht werden. Dies wären z.B. Isomerisierung der Benzine und Aufarbeitung zu einem verkaufsfähigen Produkt.

Bei den heute angewandten und in Entwicklung befindlichen Verfahren zur Fischer-Tropsch-Synthese werden durchwegs Drücke zwischen 20 und 30 bar angewendet. Die ursprüngliche

Entwicklung wurde aber bei Normaldruck begonnen und auch großtechnisch angewandt. Für die hier angedachte Energiezentrale, die im regionalen Kontext zu sehen ist, ist es nicht erforderlich die Treibstoffausbeute zu maximieren, sondern kostengünstige Lösungen auch schon für mittlere Leistungsgrößen (50-100 MW Brennstoffwärmeleistung) zur Verfügung zu haben.

Daher wurden im Rahmen dieses Projekts Grundlagenuntersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese bei Niederdruck (=Umgebungsdruck) durchgeführt (AP 2). Dafür wurden zwei Apparaturen im Labormaßstab aufgebaut und betrieben. Eine Apparatur dient dazu verschiedene Katalysatoren zu testen und die Umsätze bzw. Ausbeuten an verschiedenen Produkten zu bestimmen. Beim Aufbau einer zweiten Apparatur wurde bereits darauf Wert gelegt, dass diese bei der Anlage später in Güssing zum Einsatz kommen kann.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass technisch sinnvolle Umsätze des Synthesegases zu synthetischen Kraftstoffen möglich sind, jedoch müssen erst die optimalen Katalysatoren und die optimalen Betriebsbedingungen gefunden werden. Die Ergebnisse sind jedenfalls vielversprechend, sodass diese Arbeiten fortgesetzt werden.

Wesentlich für die weitere Entwicklung und eine zukünftige Kommerzialisierung sind die erzielbaren Produktqualitäten (AP 3). Daher wurden in einem Schwerpunkt dieses Projektes die Produktanalysen, insbesondere aus der FT-Hochdrucksynthese, zusammengestellt, wobei bisher mit drei verschiedenen Katalysatoren Versuche durchgeführt wurden (Tab. 0.2). Dabei wurde das Produktgas aus dem BHKW Güssing verwendet. Aus dem FT-Rohprodukt wurde die Fraktion von 180°C bis 320°C destilliert und gemäß EN 590 analysiert. Die Eigenschaften des produzierten FT-Diesels hängen stark von den Bedingungen im FT Reaktor und von dem verwendeten Katalysator ab.

Bei der Verwendung des Haber Bosch Katalysators (Fe-Katalysator) enthielt das Produkt viele Nebenverbindungen, wie organische Säuren, Alkohole, und andere nicht identifizierte Sauerstoffverbindungen. Dadurch war dieser Diesel sehr aggressiv und kann ohne Nachbehandlung, wie z.B. Hydrotreating, nicht verwendet werden.

Bei der Verwendung eines Kobalt-Katalysators (Co/Ru, industriell) entstand ein nahezu rein paraffinisches Produkt, welches als Blendingkomponente für Diesel oder als Premiumkraftstoff eingesetzt werden kann.

Die Eigenschaften gemäß EN 590 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Cetane number: Diese liegt wesentlich über der Norm und damit hat der FT Diesel eine deutlich bessere Qualität als herkömmlicher Diesel aus Erdöl.
- Dichte: Aufgrund der Zusammensetzung liegt diese unter der Norm. Eventuell könnte mittels einer Isomerisierung der Produkte die Norm eingehalten werden.
- Aromatengehalt: Bei korrekter Betriebsweise der FT-Synthese sollten keinerlei Aromaten im Produkt vorhanden sein.

- Schwefelgehalt: Bei korrekter Betriebsweise der FT-Synthese sollte keinerlei Schwefel im Produkt vorhanden sein.
- Flammpunkt: Dieser hängt vom Destillationsbereich ab. Bei Verwendung der Fraktion mit dem Siedepunkt > 180°C kann der Flammpunkt problemlos eingehalten werden.
- Der Verkokungsrückstand und Aschegehalt sollten bei einer sorgfältigen Aufarbeitung kein Problem darstellen.
- Der Wassergehalt liegt bei den meisten Proben innerhalb der Norm. Bei manchen Proben wurde aufgrund eines höheren Alkoholgehaltes die Norm nicht eingehalten.
- Der Kupferstreifentest gibt an, wie korrosiv der FT Diesel ist. Beim Kobalt-Katalysator war im Gegensatz zum Eisenkatalysator die Korrosivität bei den meisten Proben innerhalb der Norm.
- Die Stabilität gegenüber Oxidation war bei allen Proben innerhalb der Norm.
- Die Schmierfähigkeit und Viskosität war bei den Proben vom Kobaltkatalysator auch innerhalb der Norm. Diese könnte jedoch durch Additive relativ leicht eingestellt werden.
- Das Kälteverhalten war bei allen Proben außerhalb der Norm. Dies liegt an der Zusammensetzung und kann nur durch eine Isomerisierung und Optimierung des Siedebereiches behoben werden. Falls der FT Diesel jedoch als Blendingkomponente eingesetzt wird, stellt dies kein Problem dar.

Generell kann man feststellen, dass mittels der FT Synthese ein hochwertiger Diesel erzeugt werden kann, der eine wertvolle Blendingkomponente für fossilen Diesel darstellt. Weiters könnte daraus einfach auch ein Premiumkraftstoff erzeugt werden.

Eine Marktstudie wurde durchgeführt (AP 4), um die Akzeptanz derartiger Produkte bei möglichen Kunden zu erheben bzw. ein geeignetes Segment für die Einführung der Produkte am Markt ausfindig machen. Dabei wurden Unternehmen aus folgenden Branchen gewählt:

- Personentransportunternehmen
- Holzverarbeitende Klein- und Mittelunternehmen (KMU)
- Agrarbetriebe
- Zusteller
- Bauunternehmen
- Kundendienstunternehmen
- Fahrschulen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Agrarbetriebe sowie die holzverarbeitenden KMUs sich als potenzielle Zielgruppen für einen Markteintritt zeigen. Indikatoren dafür sind die erklärte hohe Zahlungsbereitschaft für BioFiT sowie die große Bedeutung der regionalen Herstellung für diese Zielgruppen. Für die Marktsegmente der Zusteller-, Bau- und Transportunternehmen stellt die Konkurrenzfähigkeit des Preises das zentrale Kaufargument dar.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse wird deutlich, dass Agrarbetriebe als Vorreiter in der Verwendung von alternativen Treibstoffen hervorstechen. Diese Unternehmen können insbesondere als Tester und frühe Adoptoren des Produkts fungieren.

Weiters scheint auch eine starke Zusammenarbeit mit den Motorenherstellern sinnvoll, da viele Unternehmen nur nach Freigabe des Herstellers für ihre oft sehr teuren Fahrzeuge zum alternativen Kraftstoff greifen. Insbesondere kann auch der Aspekt der Umweltfreundlichkeit von BioFiT für die Motorenhersteller ein interessantes Verkaufsargument bedeuten.

Im Hinblick auf eine effektive Kommunikationsstrategie scheint eine forcierte Pressearbeit sinnvoll, da so das Produktbewusstsein potenzieller Kunden gesteigert werden kann. Vor allem zeigen die Experteninterviews, dass die Fuhrpark-verantwortlichen häufig großes Wissen im Bereich der Kraftstoffe besitzen.

Im Bereich der techno-ökonomischen Evaluierung (AP 5) wurden die Ergebnisse dieses Projektes und die in der Zwischenzeit erarbeiteten Erkenntnisse aus anderen Projekten benutzt, um die eingeschlagene Strategie von EZ-P4 weiter zu entwickeln und abzusichern. Für eine Reihe von Fällen für drei Produkte (Wärme/Strom/BioSNG und Wärme/Strom/BioFiT) wurden entsprechende technoökonomische Berechnungen durchgeführt und die Gestehungskosten für die synthetischen Produkte ermittelt. Die bereits im Projekt EZ-P4 I durchgeführten techno-ökonomischen Analysen dienten hier als Basis. Zum Unterschied von der früheren Studie wurde nun anstelle von 30 MW Brennstoffwärmeleistung 50 MW zugrunde gelegt.

Als weiterer Aspekt werden nun jeweils zwei Typen unterschieden:

- „Fuel orientation“ - Dabei wird eine maximale Erzeugung des synthetischen Produktes (BioSNG bzw, BioFiT) angestrebt.
- Polygeneration - Dabei wird ein maximaler Profit in einer gegebenen Situation (z.B. Stromeinspeisetarife) aus allen drei Produkten angestrebt.

Die Ergebnisse für dieses Arbeitspaket können wie folgt zusammengefasst werden:

- die erzielbaren Synthese-Wirkungsgrade liegen bei „Fuel orientation“
 - für BioFiT zwischen 50 und 54 %
 - für BioSNG zwischen 60 und 65 %
- die erzielbaren Synthese-Wirkungsgrade liegen bei Polygeneration
 - für BioFiT bei ca. 30 %
 - für BioSNG bei ca. 26 %
- die Nutzungsgrade (Summe aus Wärme, Strom und synthetischem Kraftstoff) liegen allesamt bei ca. 80 %
- die Kosten für FT-Produkte betragen zwischen 0,6 und 1,0 €/l
- die Kosten für BioSNG betragen zwischen 0,7 bis 0,9 €/Nm³.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die weltweite Energieversorgung beruht heute zu mehr als 80 % auf fossiler Basis. Die wichtigsten Energieträger sind Erdöl, Erdgas und Kohle, die aufgrund von endlichen Reserven bzw. Ressourcen ein Ablaufdatum besitzen, das nicht in allzu ferner Zukunft liegen wird. Die vielerorts geforderte Nachhaltigkeit unseres Handels steht im krassen Widerspruch zur Realität der derzeitigen Energieversorgung auf dieser fossilen Basis.

Die Auswirkungen dieses nicht auf nachhaltigen Prinzipien aufgebauten Energiesystems werden immer stärker spürbar. Unabhängig davon, ob man

- den gemessenen Anstieg der Treibhausgase in der Atmosphäre,
- die weltweit zu beobachtende Klimaveränderung,
- die zunehmende Heftigkeit und Frequenz von wetterbedingten Katastrophen oder
- den Anstieg der Preise unserer wichtigsten Energieträger

damit in Zusammenhang bringt oder nicht, unbestritten ist doch, dass es das Ziel sein muss, ein auf Nachhaltigkeit beruhendes Energiesystem möglichst rasch zu entwickeln und zu implementieren.

Dafür stehen eine Reihe alternativer Energieformen zur Verfügung. Aus heutiger Sicht ist es sinnvoll mehrere dieser Formen soweit zu entwickeln, dass diese einen wesentlichen Beitrag zu einem zukünftigen und nachhaltigen Energiesystem zu leisten im Stande sind.

Biomasse wird in einem zukünftigen, auf Nachhaltigkeit beruhenden Energiesystem eine besondere Rolle einnehmen. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft von Biomasse zu den heute etablierten Energieträgern (Erdöl, Erdgas und Kohle) können aus Biomasse grundsätzlich die gleichen Produkte hergestellt werden. Anstelle der heutigen Erdöl-, Erdgas- und Kohlechemie wird künftige eine Biomassechemie treten. Daher wird bereits seit ca. 10 Jahren am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien gemeinsam mit Partnern aus der Wirtschaft an den Grundlagen einer derartigen „sanften“ Umstellung unseres Energiesystems geforscht.

In vielen Regionen fallen eine Fülle von biogenen Roh- und Reststoffen in unterschiedlicher Menge und Qualität an. Diese zumeist energiereichen Stoffe könnten zur Energiebereitstellung genutzt werden, wenn geeignete Technologien angewendet werden. Die Biomasse-Vergasung stellt eine geeignete Möglichkeit dar, aus Biomasse eine Reihe von heute wichtigen Produkten herzustellen. Abbildung 1.1 zeigt eine Auswahl von möglichen Wegen aus Synthesegas der Biomassevergasung heute vielfach benötigte Produkte herzustellen.

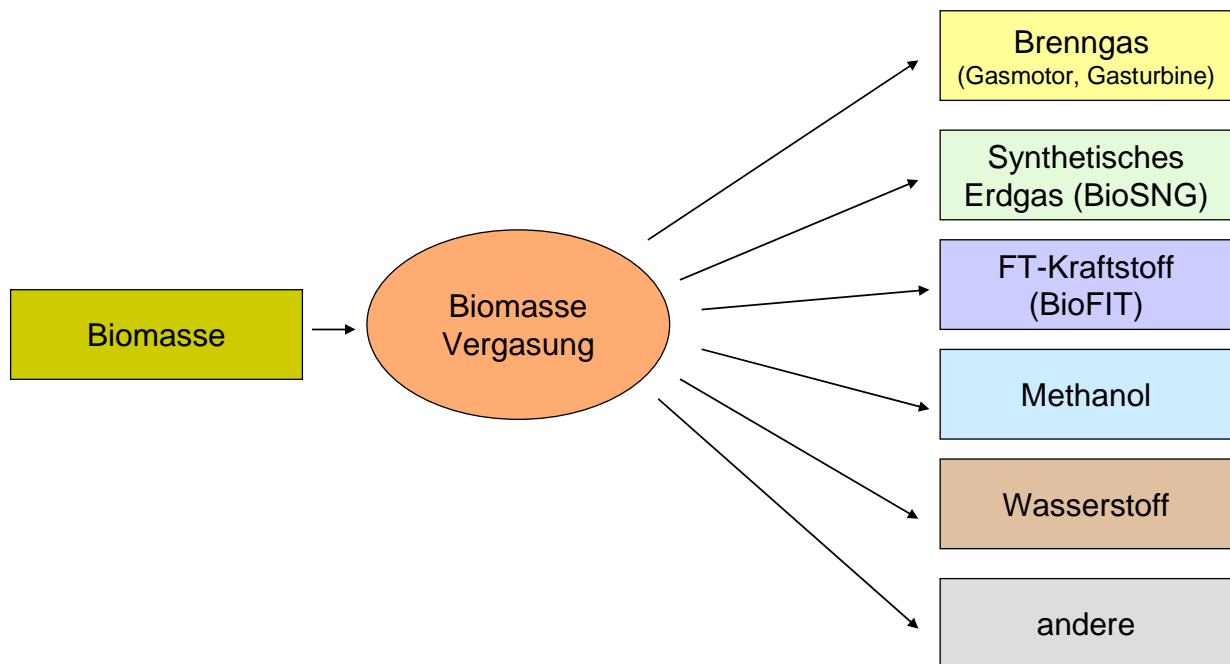


Abbildung 1.1: Anwendungsmöglichkeiten für das Produktgas aus der Biomassevergasung

Die Erzeugung von Brenngas aus Biomasse über den Weg der Vergasung und die Nutzung in einem Gasmotor bzw. Gasturbine stellt heute den Stand der Technik dar. Alle anderen Anwendungen befinden sich noch in der Entwicklungsphase, wobei manche am Sprung zur Demonstration (z.B. Synthetisches Erdgas = BioSNG, Fischer-Tropsch-Kraftstoff = BioFiT) sind, andere werden noch im Labor- oder Technikumsmaßstab (z.B. Wasserstoffherzeugung aus Biomasse) untersucht.

1.2 Vorarbeiten zum Thema

In Güssing wurde im Jahr 2001 eine Biomassevergasungsanlage zur Erzeugung eines hochwertigen Produktgases (Synthesegas) errichtet. Bei dieser Anlage wird aus dem Synthesegas Öko-Strom und Wärme erzeugt. Wärme wird in ein Fernwärmenetz und Strom in das öffentliche Stromnetz eingespeist. Zur Erzeugung von Synthesegas wird eine an der TU Wien entwickelte neuartige Wirbelschicht-Dampfvergasung eingesetzt, die ein stickstofffreies Produktgas erzeugen kann. Abbildung 1.2 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der Demonstrationsanlage in Güssing. Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme und einigen Verbesserungen aufgrund von dreijährigen Betriebserfahrungen werden heute im Jahr ca. 7000 Betriebsstunden erreicht.

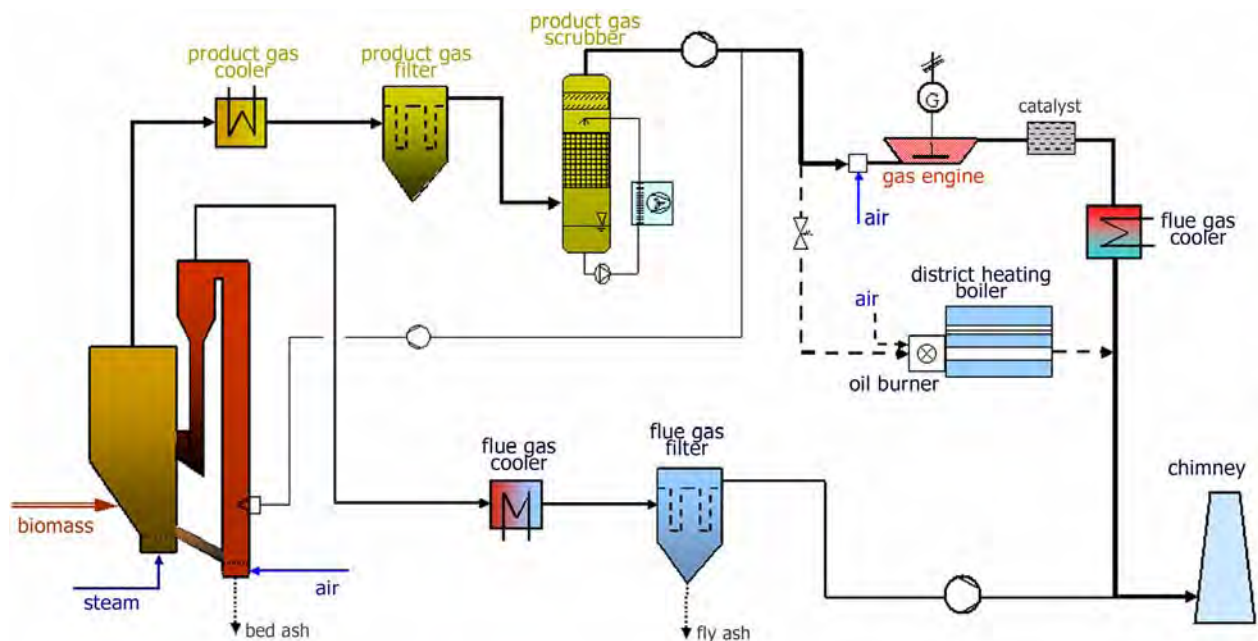


Abbildung 1.2: Fließschema der Demonstrationsanlage in Güssing

Die wichtigsten Eckdaten der KWK-Anlage in Güssing sind:

Leistung:	8	MW
Brennstoff:	ca. 2,2	to/h (Hackgut, 20 % Wassergehalt)
Elektrische Leistung	2	MW _{el}
Thermische Leistung	4,5	MW _{th}

Das in der Anlage in Güssing erzeugte Produktgas eignet sich in idealer Weise für die Herstellung der in der Abbildung 1.1 dargestellten Produkte. Da es sich um eine Dampfvergasung handelt, enthält das Produktgas (Synthesegas) praktisch keinen Stickstoff und einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserstoff, was günstig für die Herstellung einer Reihe von Syntheseprodukten ist.

2 Ziele und Inhalte des Projektes

Biomasse wird als zukünftig bedeutender regenerativer Energieträger angesehen. In vielen Regionen fallen eine Fülle von biogenen Roh- und Reststoffen in unterschiedlicher Menge und Qualität an. Diese zumeist energiereichen Stoffe könnten zur Energiebereitstellung genutzt werden, wenn geeignete Technologien entwickelt und angewendet werden.

Ziel des Projektes ist die Entwicklung von Energiezentralen für den regionalen Bedarf (z.B. Gemeinde, Stadtteil, etc.), die in der Lage sind, aus den diversen energiereichen biogenen Roh- und Reststoffen Wärme, Strom, gasförmige und flüssige Energieträger zu produzieren. Wie viel welcher Art produziert wird hängt vom Bedarf und der Größe der jeweiligen Region ab. Die Variation der Verhältnisse dieser Koppelprodukte ist sicherlich nicht beliebig, sollte aber durchaus in bestimmten Grenzen verändert werden können.

Das Projekt befasst sich daher mit der Erzeugung eines Synthesegases aus biogenen Roh- und Reststoffen mittels Wasserdampfvergasung. Weiters mit der Nutzung des Gases zur Strom- und Wärmeerzeugung, zur Erzeugung von gasförmigen Energieträger und/oder flüssigen Brenn- oder Kraftstoffen. Damit wird eine regionale Energiezentrale zur Herstellung von vier wesentlichen Energieträgern (EZ-P4) unseres Energiesystems auf nachhaltiger Basis geschaffen. Durch die Nutzung von vorhandenen Infrastrukturen (Wärmenetz, Stromnetz, Gasnetz, Tankstellensystem für flüssige Kraftstoffe) wird deren Einführung wesentlich erleichtert.

Das Verfahren EZ-P4

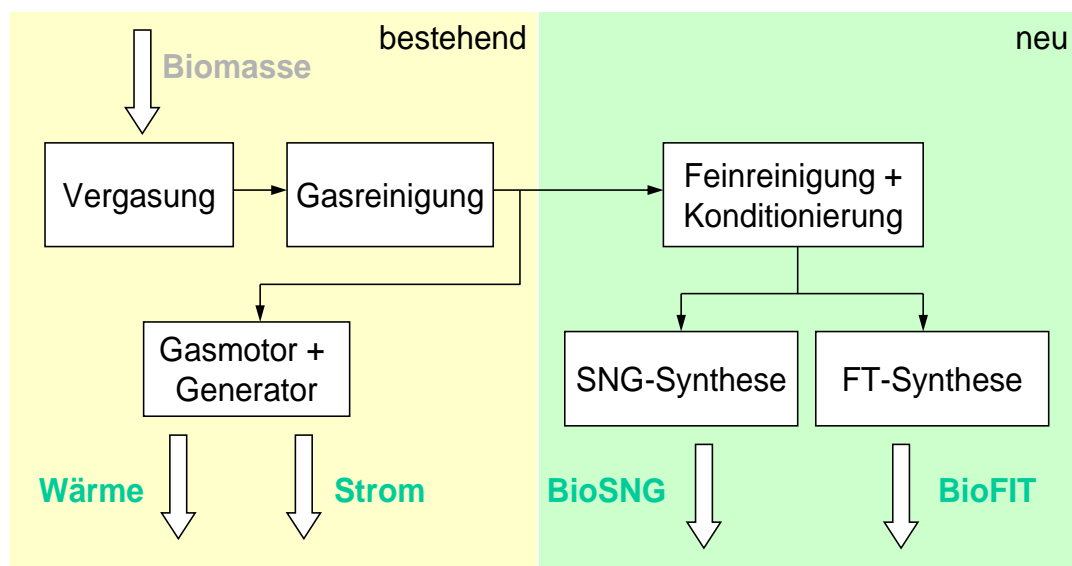


Abbildung 2.1: Die Grundidee des Verfahrens

Die Entwicklung des Verfahrens soll in drei Stufen durchgeführt werden, die in der Tabelle 2.1 kurz charakterisiert sind.

Tabelle 2.1: Durchführung des Projektes bis zur Demonstration

1. Stufe	Technisch-ökonomische Verfahrensevaluierung, Erarbeitung von fehlenden Grundlagen im Labormaßstab	EZ-P4 I 2004/2005
2. Stufe	Entwicklung und Test wichtiger Komponenten für eine Demonstrationsanlage	EZ-P4 II Dieses Projekt 2006/2007
3. Stufe	Demonstration der Energiezentrale mit drei/vier Produkten (EZ-P4) in Güssing oder an einem weiteren geeigneten Standort	Folgeprojekt 2009/2011

Die Arbeiten im Rahmen des vorliegenden Projektes beinhalten die Stufe 2 der Tabelle 2.1. Sämtliche vorgesehenen Arbeiten wurden durchgeführt und abgeschlossen und es konnten auch alle wesentlichen im Antrag genannten Ziele erreicht werden.

Im gegenständlichen Projekt wird die Entwicklung und Optimierung einzelner Verfahrensstufen möglichst realitätsnah weitergeführt und die techno-ökonomischen Evaluierungen weiter konkretisiert. Dabei werden jene Verfahrensstufen weiter untersucht und abgesichert, für die es am Markt derzeit keine geeigneten Lösungen gibt. Der Schwerpunkt der Arbeiten ist dabei auf die Fischer-Tropsch-Synthese gerichtet, da hier noch höherer Forschungsbedarf als bei der Methanierung besteht.

Im Bereich der techno-ökonomischen Evaluierung sollen die Ergebnisse dieses Projektes und die in der Zwischenzeit erarbeiteten Erkenntnisse aus anderen Projekten benutzt werden, um die in der ersten Stufe ermittelten Gestehungskosten für die synthetischen Produkte weiter abzusichern. Eine geplante Marktstudie soll die Akzeptanz derartiger Produkte bei möglichen Kunden erheben bzw. ein geeignetes Segment für die Einführung der Produkte am Markt ausfindig machen. Die Durchführung des Projektes erfolgte entsprechend dem logischen Ablauf der Arbeitspakete, wie sie im Antrag formuliert und in der Tabelle 2.2 enthalten sind.

Im folgenden Abschnitt dieses Endberichtes werden die Ergebnisse der Forschungsarbeiten dargestellt. Die Darstellung erfolgt anhand und auch in der Abfolge der Arbeitspakete, wie sie im Antrag formuliert wurden. Zur besseren Darstellung der Zielerreichung werden zunächst die geplanten Punkte gemäß Antrag kurz angeführt (kursiv geschrieben) und anschließend werden die durchgeführten Arbeiten mit den wichtigsten Ergebnissen angeführt.

Tabelle 2.2: Überblick über die Arbeitspakete im Projekt EZP4 II

No	Titel
AP 1	Grundlagenuntersuchungen zur Fischer Tropsch-Synthese
AP 2	Fischer-Tropsch Reaktor bei Normaldruck
AP 3	Technische Detailanalyse und Optimierung der Produkte
AP 4	Marktpotentiale von BioFiT-Kraftstoffen
AP 5	Bewertung des Konzeptes EZ-P4

3 Grundlagenuntersuchungen zur FT-Synthese

Dieses Arbeitspaket soll als Fortsetzung der Forschungsarbeiten aus der ersten Stufe von EZ-P4 I dienen. In der ersten Stufe wurden bereits eine Reihe von offenen Fragen für die Herstellung von BioSNG und BioFiT-Kraftstoffen beantwortet, speziell bei der Fischer-Tropsch-Synthese sind jedoch noch einzelne Punkte offen geblieben. Diese sollen durch Grundlagenuntersuchungen einer Klärung zugeführt werden. In der Folge ist zunächst die Aufgabenstellung aus dem Projektantrag dargestellt (kursiv geschrieben), wobei im wesentlichen zwei Fragestellungen (Tasks) behandelt wurden:

- Vertiefende Untersuchungen zur Abscheidung insbesondere von organischen Schwefelkomponenten aus dem Produktgas (< 1 ppmv)
- Entwicklung eines effizienten Kondensators der Produkte am Austritt aus dem FT-Reaktor

3.1 Abscheidung von organischen Schwefelkomponenten aus dem Produktgas

Die Aufgabenstellung im Antrag und auch Fördervertrag ist wie folgt formuliert und dient als Leitlinie für die durchgeführten Forschungsarbeiten.

Die derzeitige Gasreinigung für die Schwefelentfernung besteht aus einem HDS-Reaktor zur Konversion von organischen Schwefelverbindungen in H_2S und einem anschließenden Zinkoxid-Reaktor zur Abscheidung von H_2S . Analysen zeigen, dass nach dieser Reinigung noch ca. 5 ppmv Gesamtschwefel enthalten sind, sodass im Produkt ein Schwefelrest zu finden ist. Hier soll eine Optimierung erfolgen und im Sinne eines Scale-Up auf ein Wäschersystem umgestellt werden. Folgende Schritte sind dabei geplant:

- *Planung eines Aminwäschers mit Regenerator*
- *Aufbau des Wäscher und Integration in die bestehende Versuchsanlage*
- *Durchführung systematischer Untersuchungen*
- *Verbesserung der vorhandenen Schwefelanalytik*

Ziel des Task war es, vertiefende Untersuchungen zur Abscheidung insbesondere von organischen Schwefelkomponenten aus dem Produktgas (< 1 ppmv) durchzuführen und die bereits installierte Gasreinigung zu ergänzen, um die Zielparameter zu erreichen.

Die ursprüngliche Gasreinigung für die Schwefelentfernung bestand lediglich aus einem HDS-Reaktor zur Konversion von organischen Schwefelverbindungen in H_2S und einem

anschließenden Zinkoxid-Reaktor zur Abscheidung dieser anorganischen Schwefelverbindung. Analysen zeigten aber, dass nach dieser Reinigungsstufe noch mehr als ca. 5 ppmv Gesamtschwefel enthalten sind, sodass im Produkt ein relativ großer Schwefelrest zu finden sein würde bzw. im Falle des Fischer Tropsch Diesels dieses bereits nachvollzogen werden konnte. Hier sollte eine Optimierung erfolgen und im Sinne der weiteren angedachten Verwendungen [1] auf ein Wäschersystem, also ein nasschemisches Reinigungssystem umgestellt werden bzw. eine Kombination entwickelt werden, die den Anforderungen auch im Zuge des weiteren, geplanten Scale-Up Genüge tun.

Auch wenn der Fokus des vorliegenden Berichts auf der Auslegung, dem Betrieb und den Ergebnissen des eingeführten nasschemischen Gasreinigungssystems liegt, so scheint es doch zielführend auch die anderen Komponenten der installierten Gasreinigung zu erwähnen [2] und in der Ergebnisdarstellung bzw. der Zusammenfassung die Gesamtwirksamkeit aller Gasreinigungsstufen anhand der Erreichung der Zielparameter zu beurteilen.

3.1.1 Beschreibung der verwendeten analytischen Methoden

Im Hinblick auf die im Rahmen dieses Berichtes präsentierten Ergebnisse scheint es obligatorisch zu sein, einen Überblick über die grundlegenden Fragestellungen und durchgeführten Entwicklungsarbeiten am Bereich der begleitenden Analytik zur Feststellung der Effizienz der einzelnen Gasreinigungsstufen zu geben. Neben der Entwicklung geeigneter Probenahmesysteme durch Adaptierung der bestehenden Vorrichtungen und Entnahmestellen sowie der vorhandenen Leitungen (Begleitbeheizung, Flexibilisierung, etc.) und den Neubau von zwei Messsonden und die Methodenentwicklung zur Analyse der gezogenen Proben mit einer möglichst hohen Abdeckung der Zielbereiche. Ganz besondere Herausforderungen ergaben sich dabei im Bereich der Schwefelanalytik und der Einbindung von Messergebnissen in die Prozesslenkung durch online Messungen.

3.1.1.1 Schwefelanalytik

Für die Schwefelmessungen wurden vor und nach den einzelnen Gasreinigungsstufen Proben gezogen und analysiert. Generell erfolgte dies mittels Absorptionsmethode in Gaswaschflaschen in verschiedene Lösungsmittel und nachfolgender Analyse mittels Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GC-MS) oder potentiometrischer Titration. Durch Kooperationspartner wurde auch im zeitlichen Rahmen dieses Projekts versucht die Schwefelkomponenten online mittels Schwefel Chemolumineszenz Detektor (SCD) zu detektieren. Eine Übersicht ist in Tabelle 3.1 zu sehen. Ziel war die Entwicklung eines Messprogramms für die GC-MS zur Analyse von flüchtigen Schwefelverbindungen, also von „volatile organic sulphur compounds (VOSCs)“.

Für die GCMS Analyse wird Methanol als Lösungsmittel in den Gaswaschflaschen verwendet [5]. Wie bereits aus etablierten industriellen Techniken für die Gasreinigung oder Analyse bekannt, wird das Lösungsmittel in den Gaswaschflaschen unter Verwendung eines Wannenkryostaten auf -20°C abgekühlt [3], [4].

Tabelle 3.1 – An der TU Wien verwendete analytische Verfahren für die Schwefelanalytik

Analyt	Probennahme			Analysemethode	Normvorschrift
	Methode	Lösungsmittel	Badtemperatur		
H ₂ S	–	–	–	Dräger Röhrchen	–
H ₂ S	Absorption	30 % KOH	–10 °C	Potentiometrische Titration	EN ISO 6326–3
R–S–H	Absorption	30 % KOH	–10 °C	Potentiometrische Titration	EN ISO 6326–3
COS	Absorption	MEA	–10 °C	Potentiometrische Titration	EN ISO 6326–3
Thiophen	Absorption	MeOH	–10 bis –15 °C	Perkin Elmer, Turbo-mass, (GC–MS) J+W Scientific – Agilent Technologies, DB–17 MS; 30m; Ø 0,25mm; Film 0,25µm	–

Gegenwärtig werden 3 bis 6 Gaswaschflaschen in einer Reihe zur Probennahme verwendet. Die gesammelten Analyten sind in erster Linie Thiophen als Leitsubstanz für den Abscheidegrad von VOSC, weiters Benzol, Toluol, Xylol und Naphtalin. Vorgenommene Messungen haben deutlich gezeigt, dass 98% der Analyten während eines Normalbetriebs in der ersten Gaswaschflasche gefunden werden konnten.

In Abbildung 3.1 sind zwei GC-MS Chromatogramme verglichen worden, wobei eines die Thiophen Konzentration nach dem Wäscher bei suboptimalen Betriebsbedingungen zeigt und das zweite die Konzentration vor dem Wäscher. Während optimaler Betriebszyklen kann Thiophen nur sehr schwer mittels GCMS in der Probe identifiziert werden.

Im Juli 2007 wurden durch die Anschaffung eines Methrom Basic Titrinos die Möglichkeiten geschaffen nach der ISO 6326–3:1998 “Natural gas – Determination of sulphur compounds – Part 3: Determination of hydrogen sulphide, mercaptan sulphur and carbonyl sulphide sulphur by potentiometry” mittels potentiometrischer Titration Schwefelproben zu analysieren. Durch die Verwendung dieser normgerechten Methode wird es insbesondere auch einfacher, die hergestellten Treibstoffe aus Biomasse mit den fossilen Brennstoffen zu vergleichen.

Als Lösungsmittel findet hier Kalilauge Verwendung, ähnlich wie es sich auch in einem industriellen Gasreinigungsprozess, dem Amisol Prozess (Patent von Lurgi, TM 526383 nach den Madrider Verträgen), wo eine Mischung von KOH, Methanol und Aminen (es können MEA, DEA oder MDEA eingesetzt werden) darstellt. Durch dieses Verfahren werden die

Vorteile eines guten chemischen Absorbens wie Amine mit denen physikalischer Lösungsmittel, besonders niedriger Dampfdruck, verbunden [6].

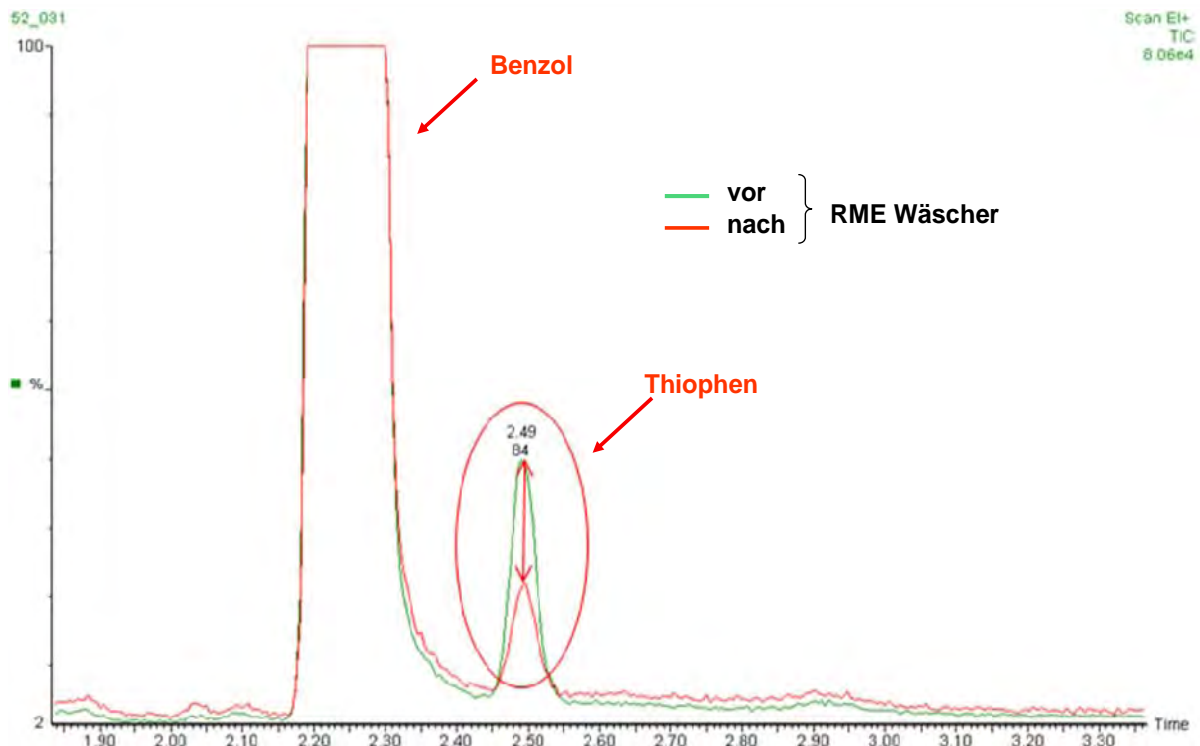


Abbildung 3.1: GCMS Messungen vor und nach dem Wäscher – Thiophen

Als Lösungsmittel findet hier Kalilauge Verwendung, ähnlich wie es sich auch in einem industriellen Gasreinigungsprozess, dem Amisol Prozess (Patent von Lurgi, TM 526383 nach den Madrider Verträgen), wo eine Mischung von KOH, Methanol und Aminen (es können MEA, DEA oder MDEA eingesetzt werden) darstellt. Durch dieses Verfahren werden die Vorteile eines guten chemischen Absorbens wie Amine mit denen physikalischer Lösungsmittel, besonders niedriger Dampfdruck, verbunden [6].

Die Abbildung 3.2 zeigt die Anordnung zur Probenahme mittels Gasflaschen. In der Abbildung 3.3 ist eine repräsentative Titrationskurve nach ISO 6326–3, AgNO₃ Titration in KOH, zu sehen.

Der bereits erwähnte SCD stellt eine online Messvariante für Schwefelkomponenten dar. In dem gewählten Setup ist es möglich zwischen organischen und anorganischen Schwefelkomponenten zu unterscheiden. Dies wird durch die alternierende Zufuhr des Gasstromes über ein Zinkoxid Bett und direkt in die Messapparatur ermöglicht. Diese sehr kostenintensive und noch nicht ausgereifte Methode soll durch weitere Vergleichsmessungen und Adaptierungen, insbesondere durch Kopplung an einen GC, zukünftig weiter untersucht werden.

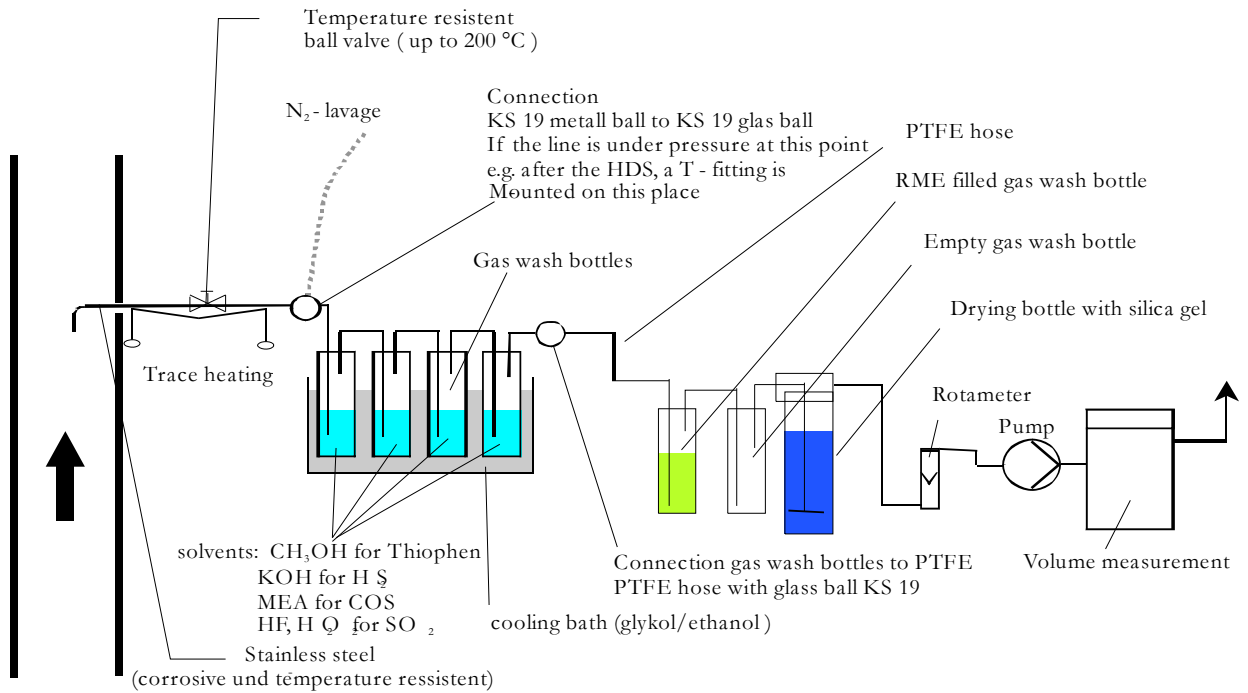


Abbildung 3.2: Probenahme mittels Gaswaschflaschen

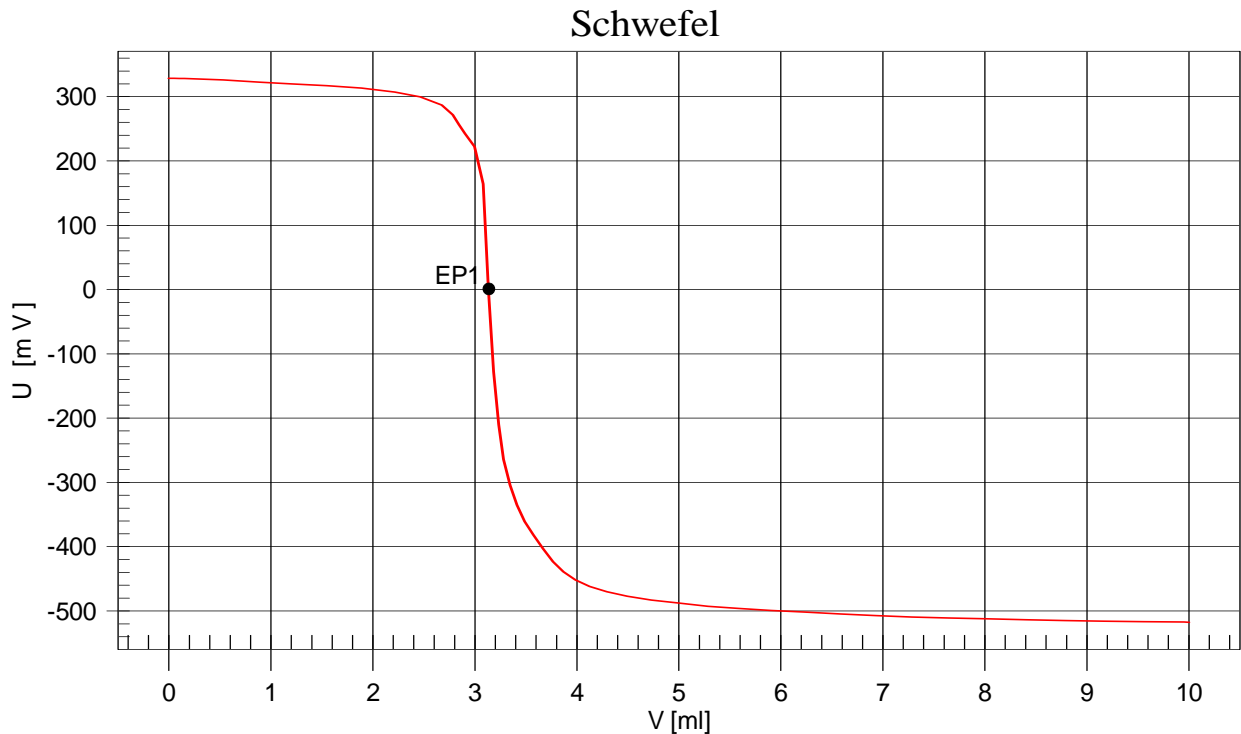


Abbildung 3.3: Repräsentative Titrationskurve nach ISO 6326–3, AgNO₃ Titration in KOH

3.1.1.2 Chloranalytik

Wie auch zu Orientierungs– bzw. zu Kontroll– und Absicherungsmessungen für den Schwefelgehalt wurden auch bei den Messungen zum Chlorgehalt Dräger Röhrchen Test–Kits verwendet.

Für genauere Messungen bzw. zur Erstellung von Bilanzen oder anderen Vergleichsaufstellungen wurde am Institut schon vor Jahren ein Verfahren entwickelt, welches ebenfalls auf einem Absorptionsverfahren zur Probenahme und anschließender Analyse mittels Ionenchromatographie (IC) basiert [7].

Gegenwärtig liegen die Chlorkonzentrationen vor der Gasreinigung oberhalb von 1–5 ppmv und nach der Gasreinigung unter der Nachweisgrenze der angewendeten Verfahren.

3.1.2 Beschreibung der installierten Gasreinigung

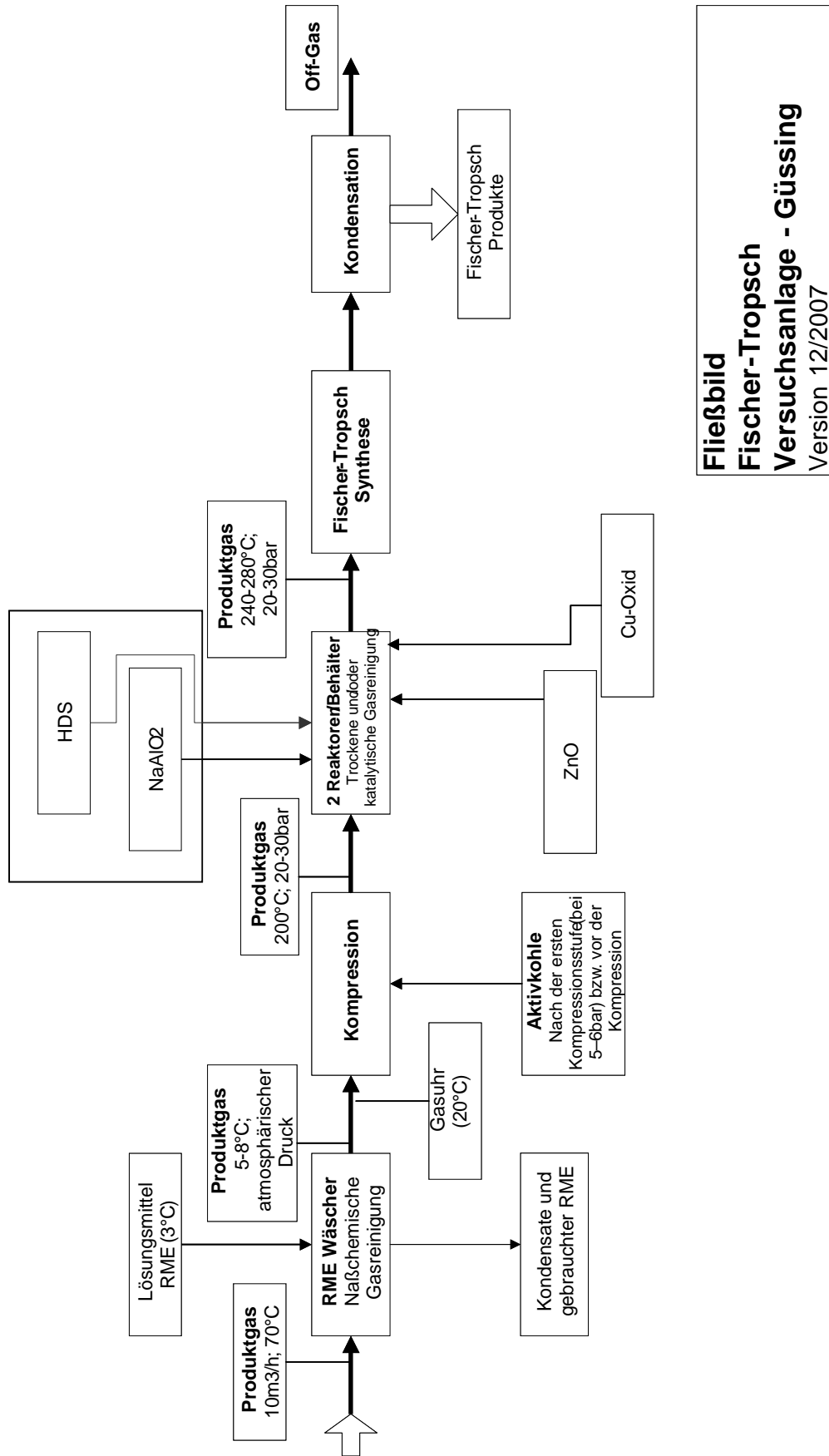
3.1.2.1 Allgemeiner Überblick

In der Fischer Tropsch Demonstrationsanlage in Güssing sind gegenwärtig eine naßchemische und eine trockene bzw. katalytische Gasreinigung installiert. Diese bestehen im Einzelnen aus:

- Rapsmethylester (RME) – Wäscher zur Trockung des Gases
- Aktivkohle*
- Natrium Aluminat (NaAlO_2)
- “HydroDeSulphurization” (HDS) Katalysator auf NiO/MoO Basis*
- Zinkoxid (ZnO) Absorber
- Kupferoxid (CuO) Adsorber

*) Es wurde entweder die Aktivkohle, oder der HDS verwendet

Nachfolgend werden die einzelnen Stufen der Gasreinigung detailliert beschrieben. In der Abbildung 3.4 ist das Grundfließschema der Fischer Tropsch Versuchsanlage in Güssing dargestellt.



Fließbild
Fischer-Tropsch
Versuchsanlage - Güssing
Version 12/2007

Abbildung 3.4 – Grundfließschema der Fischer-Tropsch Versuchsanlage in Güssing

3.1.2.2 Nasschemische Gasreinigungsstufe

Wurde zu Beginn der Installation der Fischer-Tropsch Versuchsanlage in Güssing ein rein katalytisches bzw. trockenes Gasreinigungssystem in mehreren Stufen und unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren auf metallischer Basis und anderer Filtermedien angedacht, so musste dieses System aufgrund des unzureichenden Abscheidegrades für Thiophene schon sehr bald adaptiert werden. Im Zuge grundlegender Untersuchungen zu Beginn der Planungsphase wurde, insbesondere auch im Zusammenhang mit Wirtschaftlichkeitsüberlegungen und der Zielvorstellung eines ökologischen Kreisschlusses, das System eines Aminwäschers aufgegeben und statt dessen ein naßchemisches Reinigungssystem mit organischem Lösungsmittel als Waschmedium favorisiert.

Der Wäscher wurde bereits in den Aufbau der ersten Version der Fischer-Tropsch Anlage integriert. In dieser Phase allerdings lediglich als Mittel zur Gastrocknung und nicht in der hier präsentierten Form. Die Herabsetzung des Gehalts an anderen Substanzen wie etwa Naphthalin vor der Gaskompression der Fischer-Tropsch Anlage war ein willkommener Nebeneffekt dieses Wäschersystems. Das ganze Potential des Wäschers und die Eignung als Reinigungsstufe für katalysatorgiftige Substanzen wurden in mehreren Versuchsserien getestet.

Der Wäscher in der Fischer-Tropsch Versuchsanlage in Güssing wurde modifiziert und besteht nun aus zwei Teilen. Der untere Teil dient zur Gastrocknung und der obere Teil zur Gasreinigung.

Der Trocknungsteil besteht aus einer Glaskolonne mit einem Durchmesser von 10 cm und der Reinigungsteil aus einer darauf aufgesetzten Glaskolonne mit einem Durchmesser von 5 cm. Das Lösungsmittel wird nach dem Reinigungsteil nicht getrennt abgezogen, sondern fließt direkt in den Trocknungsteil des Wäschers. Basis der beiden Glasteile ist ein Sammelbehälter für die Waschflüssigkeit, durch den auch die Gasleinleitung des Produktgases vom BHKW Güssing erfolgt. Aus diesem Sammelbehälter wird das Lösungsmittel in einem Kreislauf und über einen Wärmetauscher zur Spitze der ersten Kolonne, genauer, zu der im Verbindungsstück der beiden Glasrohre gelegenen Einleitdüse.

Das Produktgas tritt unten in den Wäscher ein und strömt im Gegenstrom zum Lösungsmittel zuerst durch den Trocknungsteil und anschließend durch den Reinigungsteil. Im Trocknungsteil wird das Produktgas im direkten Kontakt mit Lösungsmittel auf ca. 3-5 °C abgekühlt und dadurch getrocknet. Im Reinigungsteil werden die Thiophene durch frisches Lösungsmittel bei ca. 5 °C entfernt.

Um einen intensiven Kontakt der beiden Fluide im Gegenstrom zu gewährleisten, sind die beiden Glaskolonnen mit jeweils passenden Einsätzen bzw. Füllkörpern ausgerüstet. Die wechselweise Anordnung der einzelnen schräg gezahnten Lammellen dieser Einsätze bildet offene, sich kreuzende Kanäle, die beim Durchströmen eine optimale Durchmischung des

Gases und der Flüssigkeit bewirken. Die Packung hat einen Durchmesser von 0,1 m und besteht aus nichtrostendem Stahl. Diese Packungen, Sulzer Mellapak™, (Abbildung 3.5) wurden nach einer Testserie, in der verschiedenste Füllkörper miteinander verglichen wurden, ausgewählt. Auch der Einfluss der Einsetzvariante wurde überprüft.

So hat sich die Verhinderung vom Randströmen durch eine 45° Versetzung der einzelnen Packungselemente und ein intensiverer Phasenaustausch der Fluide bestätigt. Ein negativer Einfluss der Viskosität des Lösungsmittels konnte durch optimale Temperaturregulierung und das Teilen in ein zweikreisiges System vermieden werden.

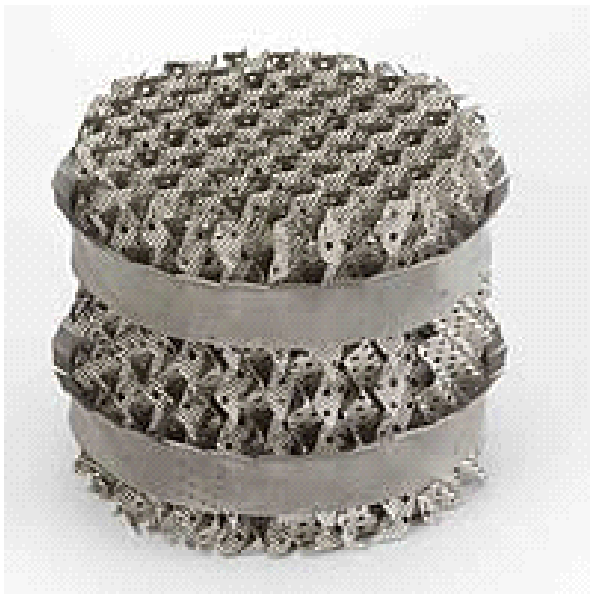


Abbildung 3.5: Sulzer Mellapak™



Abbildung 3.6: Wäscher

Die Ergebnisse der am Wäscher vorgenommenen Experimente zeigen deutlich, dass bei Temperaturen unter 5 °C des frisch zugeführten Lösungsmittels und einer Zuführungsrate von mindestens 10 l/h eine stabile Entfernung der Thiophene gewährleistet werden kann. Können optimale Betriebsbedingungen eingestellt werden, so kann eine Abscheidungsrate von bis zu 92 % in dieser Gasreinigungsstufe erreicht werden.

Die durchgeführten Analysen haben die Eignung des Wäschers zur Abscheidung von organischen Schwefelverbindungen deutlich gezeigt. Der Wäscher ist somit ein ausgezeichnetes Instrument, um neben der grundlegenden Aufgabe der Trocknung des Gases und der Teerreinigung auch noch weitere zu erfüllen, wie eben die Schwefelreinigung oder die Entfernung von Naphtalin und anderen für Katalysatoren toxischen Substanzen (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Repräsentative Ergebnisse der Abscheidung von Thiophen

Leitsubstanz	Konzentration vor dem Wäscher [mg/Nm ³]	Konzentration nach dem Wäscher [mg/Nm ³]	Abscheidung [%]
Thiophen ⁽¹⁾	16,1	5,7	64
Thiophen ⁽²⁾	20,1	2,2	90

– Versuchsserie 1 – Betriebsparameter des Wäschers:			
– Temperatur des Frisch- Lösungsmittel: ~5 °C			
– Menge des Frisch- Lösungsmittel: < 10 l/h			
– Menge des rezirkulierten- Lösungsmittel: < 10 l/min			
– Versuchsserie 2 – Betriebsparameter des Wäschers:			
– Temperatur des Frisch- Lösungsmittel: ~3 °C			
– Menge des Frisch- Lösungsmittel: > 10 l/h (20 l/h max.)			
– Menge des rezirkulierten- Lösungsmittel: 10–20 l/min			

3.1.2.3 Trockene bzw. katalytische Gasreinigungsstufen

Um die Wirksamkeit des Gasreinigungssystems weiter zu optimieren wurden neben dem Wäscher auch andere Veränderungen an den einzelnen Stufen im Berichtszeitraum durchgeführt. Die Resultate, welche aufgrund dieser Veränderungen im Bezug auf die Katalysatorlebensdauer, dies ist mit Sicherheit der beste Indikator für die Eignung der Gasreinigung in einem derart komplexen System und bei solch niedrigen Konzentrationen, die es zu überwachen gilt, erhalten wurden, sind in der Zusammenfassung dargestellt.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über die weiteren Stufen des nun bestehenden Gasreinigungssystems gegeben werden.

Aktivkohlefiltersystem

Um letztlich abzusichern, dass die Konzentrationen der potentiell katalysatorgiftigen Substanzen unter den Zielkonzentrationen bleiben und um vor allem die nachfolgenden, teuren Gasreinigungsstufen vor zu hohen Beladungen zu schützen, wurde ein Aktivkohlefiltersystem installiert.

Um die optimalen Betriebsparameter zu finden erfolgte der Einsatz dieses Systems während des Zeitraumes von Mai bis Juli 2007. Der in der ersten Phase verwendete Reaktor hatte

einen Durchmesser von 30 cm mit einer Höhe von 1,5 m und war ursprünglich nach der ersten Kompressionsstufe bei einem Druck von etwa 5bar eingesetzt.

Zwar zeigte sich während des Langzeitversuches eine sehr gute Performance der Aktivkohle, doch wurde bei systematischen Experimenten im Herbst 2007 rasch klar, dass im Falle von Anlagenstörfällen oder sonstigen Ausfällen der Kompression in der Phase der Expansion auf Normaldruck ein sehr hoher Prozentsatz der absorbierten Schadstoffe wieder abgegeben wurde. Aus diesem Grund wurde nunmehr ein Fass mit einem Volumen von 50L vor die Kompression montiert wo nun die Aktivkohlefilterung realisiert ist.

Falls der Aktivkohlefilter betrieben wird, kann der HDS nicht betrieben werden. Der Grund ist, dass der HDS-Katalysator mindestens 30 ppm Schwefel im zu behandelnden Gas benötigt. Ist dieser Wert geringer, wird der HDS-Katalysator desaktiviert.

Sodium Aluminat (NaAlO_2) und HDS Reaktor

Im ersten Schritt der Gasreinigung nach der Kompression, wird Chlor, welches in erster Linie als HCl im Gas enthalten ist, durch chemische Absorption an Natriumaluminat bei 25 bar und 250 °C entfernt.

Im zweiten Schritt erfolgt eine Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen unter Anwendung eines HydroDeSulphurization-Katalysators (HDS-Katalysator), welcher vorrangig aus NiO und MoO besteht, zu H_2S bei etwa 300 °C (maximal 500 °C).

ZnO Filtersystem

Im nächsten Schritt wird das H_2S durch Absorption an Zinkoxid bei Temperaturen unter 240 °C, in etwa in einem Temperaturfenster von 110 °C bis etwa 200 °C, und 25 bar entfernt. Diese Technik ist in der Industrie weit verbreitet und arbeitet höchst zuverlässig. Aufgrund der Kosten des Materials ist aber eine sehr gute Vorbehandlung durch primäre Gasreinigungsstufen notwendig, da es ansonsten bei zu hohen Konzentrationen der zu entfernenden Stoffe zu einem enormen Anstieg der Betriebskosten kommt.

CuO Filtersystem

Ein Absorbent auf der Basis von Kupferoxid entfernt den verbliebenen Schwefel bei etwa 50-200°C aus dem Gasstrom und wirkt als Polzeifiltersystem vor dem katalytischen Fischer Tropsch Prozess bzw. in Zukunft dem BioSNG Prozess.

3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der äußersten niedrigen Konzentrationen verschiedenster Stoffe, insbesondere eben Schwefelverbindungen, die für einen zuverlässigen und vor allem ökonomischen Betrieb von hoch technisierten, katalytischen Verfahren notwendig sind steht die Analytik immer vor großen Problemen.

In der Forschung ist es also eine zulässige Strategie und ein profundes Mittel die Wirksamkeit der Gasreinigungsstufen, parallel natürlich zum Einsatz von weitreichenden analytischen Methoden und der ständigen Optimierung in dieser Richtung, anhand der Lebenszykluszeiten der eingesetzten Katalysatoren zu benchmarken.

Auf Basis dieser Vergleichsmethode wurde ein Messprogramm entwickelt, dessen Parameter in Tabelle 3.3 dargestellt sind. Tabelle 3.4 zeigt die Betriebsbedingungen der FT-synthesestufe und die Betriebsstunden.

Tabelle 3.3: Untersuchte Gasreinigungstechniken

Nummer des Experiments	Wäscher	Aktivkohle	NaAlO ₂	HDS	ZnO	CuO
1	nein	nein	ja	ja	ja	nein
2	nein	nein	ja	ja	ja	nein
3	nein	nein	ja	ja	ja	nein
4	nein	nein	ja	ja	ja	nein
5	nein	nein	ja	ja	ja	nein
6	nein	nein	ja	ja	ja	nein
7	nein	nein	ja	ja	ja	nein
8	nein	nein	ja	ja	ja	ja
9	ja	nein	nein	nein	ja	ja
10	ja	nein	nein	nein	ja	ja
11	ja	bei 5 bar	nein	nein	ja	ja
12	ja	bei 5 bar	nein	nein	ja	ja
13	ja	atmosphärisch	nein	nein	ja	ja, aktiviert

Tabelle 3.4: Durchgeführte Versuche

Nummer des Experiments	Katalysatortyp	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Gasfluß [Nm ³ /h]	Betriebsstunden [h]
1	Eisen	250–290	25–30	6	499
2	Eisen	250–290	25–30	6	888
3	Co	200–250	20–25	7	432
4	Co/Ru	220–260	19,5–20,5	7,5	145
5	Co/Ru	230–240	22–25	7,3	610
6	Co/Ru	230	22–25	7,3	969
7	Co/Ru	230	17–20	5,5	417
8	industrieller	229–234	20–21	6,5	484
9	Co/Ru	230	16–17	6,5	244
10	industrieller	230–240	18–20	7	225
11	industrieller	230	17–19	5,2	192
12	industrieller	230	20–22	8,2	436
13	industrieller	220–250	20–25	6,7	495

Die Experimente 1 bis 12 wurden neben der Findung der optimalen Gasreinigung auch zur Studie des am besten geeigneten FT-Katalysator verwendet. Nach der Variation unterschiedlichster Parameter konnten die hier dokumentierten Einstellungen gefunden werden, bei denen sich keine Desaktivierung des Katalysators zeigte. Mit den in Experiment 13 gefundenen Einstellungen wurde letztlich auch der Langzeittest gestartet und betrieben.

In Summe konnten mehr als 6000 Betriebsstunden bis Ende November 2007 mit der FT-Synthese Versuchsanlage erreicht werden. Um nachzuweisen, dass schon geringe Abweichungen in einzelnen Parameter tatsächlich als Indikator für beispielsweise die Katalysatoraktivität herangezogen werden können, sind in den nachfolgenden Abbildungen typische Betriebsparameter dargestellt.

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen deutlich den stabilen Betrieb der FT Anlage.

Die Aktivität des FT-Katalysators ist über die Energiebilanz des Reaktors indirekt zugänglich. Die FT-Synthese selbst ist eine exotherme Reaktion. Schon in vorangegangenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass, wenn man die Energie, welche notwendig ist um die Temperatur, welche direkt proportional zur Aktivität und zur CO-Konversion ist, im FT-Reaktor auf einem Level zuhalten, konstant hält, dass die Aktivität sehr gut verfolgt werden kann.

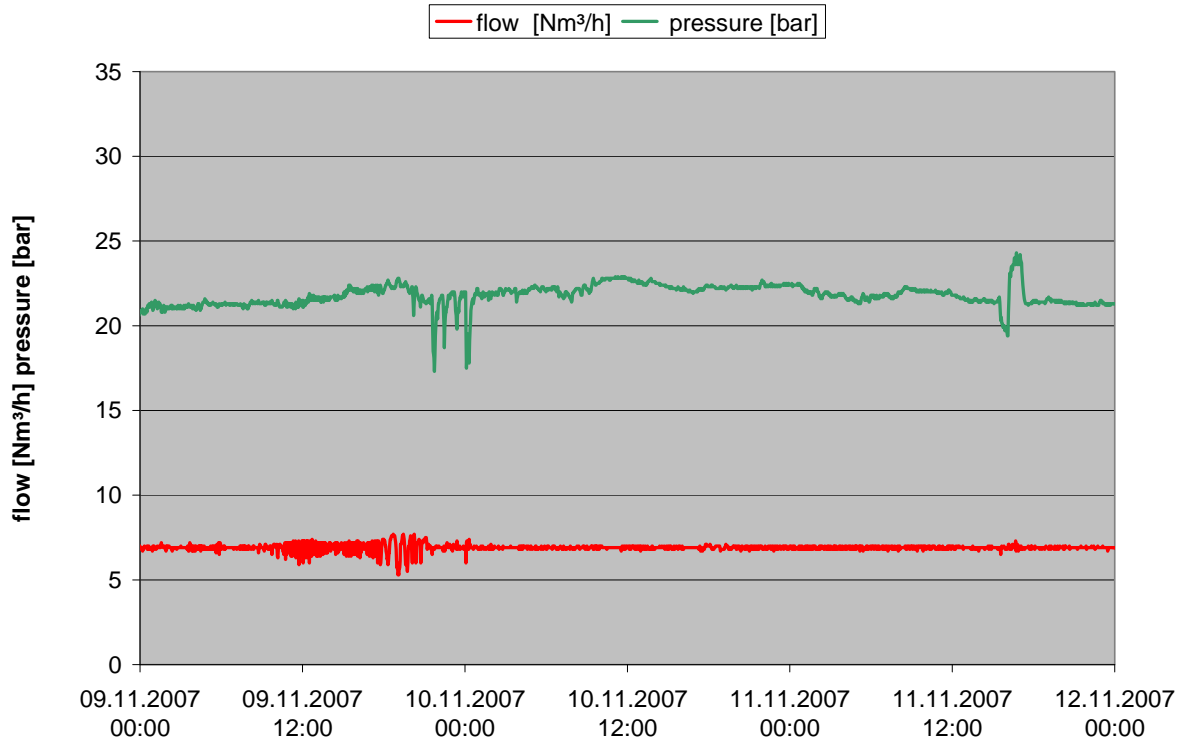


Abbildung 3.7: Durchfluss und Druck im FT Reaktor

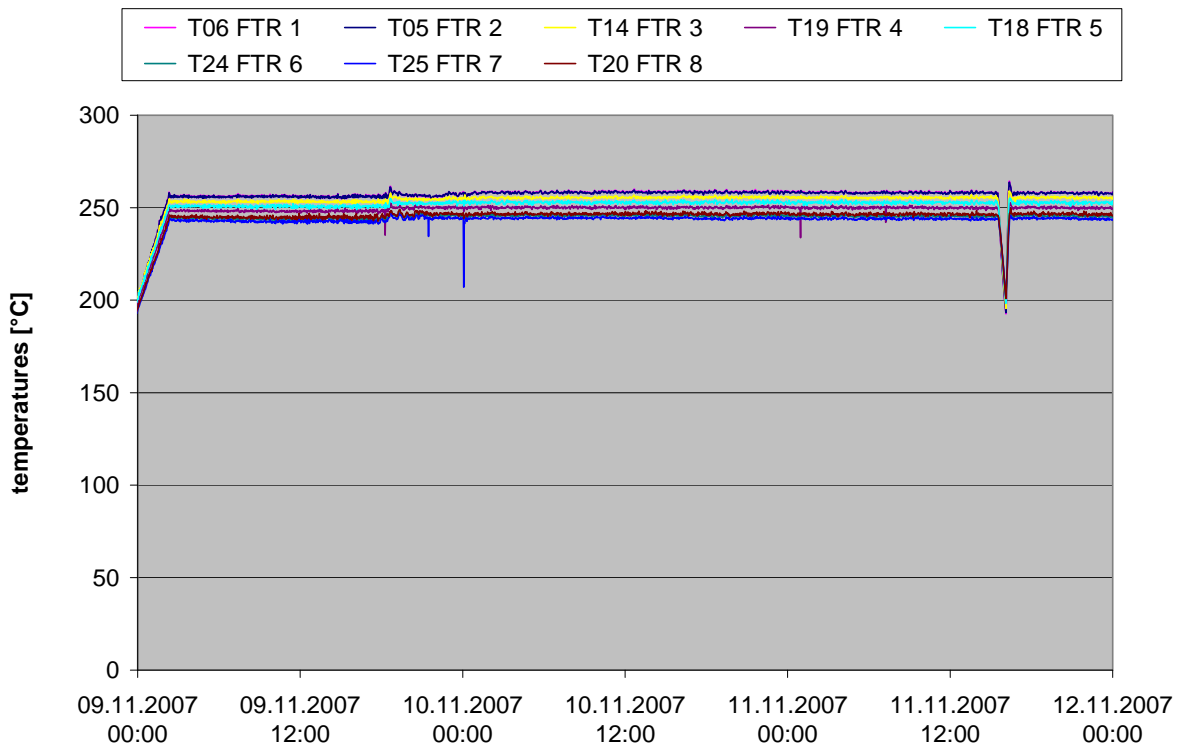


Abbildung 3.8: Temperaturen im FT Reaktor

Die Abbildung 3.9 zeigt die Desaktivierung des Katalysators anhand eines früheren Beispiels. Darin sind die Temperatur im Slurry (oberer konstanter Verlauf) und die Temperatur der elektrischen Begleitheizung (unterer ansteigender Verlauf) dargestellt.

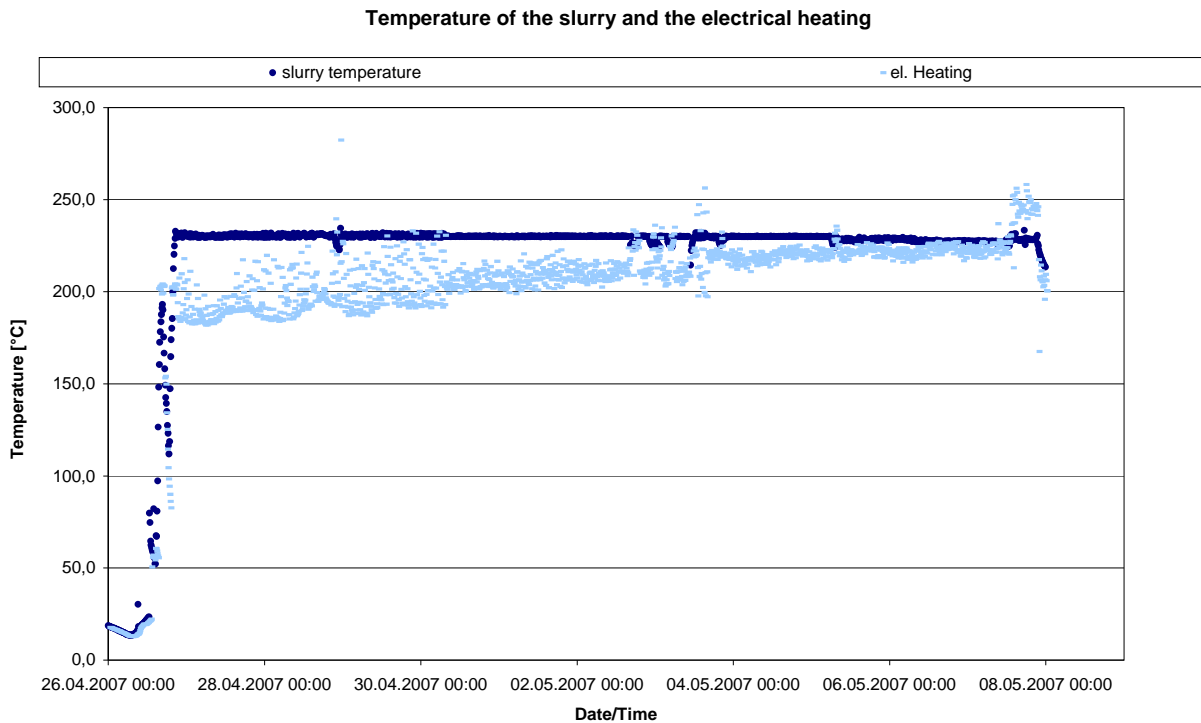


Abbildung 3.9: Temperatur des Slurry Reaktors verglichen mit der zugeführten Energie

Die Desaktivierung des FT-Katalysators ist also klar durch die Abnahme der exothermen Reaktion gekennzeichnet, welche zu einer Vergrößerung der notwendigen, zuzuführende Energiemenge führt. In Abbildung 3.10 ist ein Experiment mit den gegenwärtigen Betriebsparametern abgebildet. Analysen der Oberflächenbelegung des Katalysators nach Abschluss der Experimente ergaben eine Schwefelbeladung von 50-100mg/kg bei den Versuchen, wo der Katalysator deaktiviert wurde. Dies scheint den Desaktivierungspunkt bei den meisten Katalysatoren wiederzuspiegeln.

Ein Vergleich der Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 zeigt deutlich eben das Fehlen eines Anstieges der zugeführten Energie. Es ist also keine kontinuierliche Desaktivierung des Katalysators zu beobachten. Die leichte Desaktivierung des Katalysators scheint reversibel zu sein, da die Temperatur wieder ansteigt, bzw. ist auf Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen welche durch N_2/H_2 Spülungen entfernt werden können.

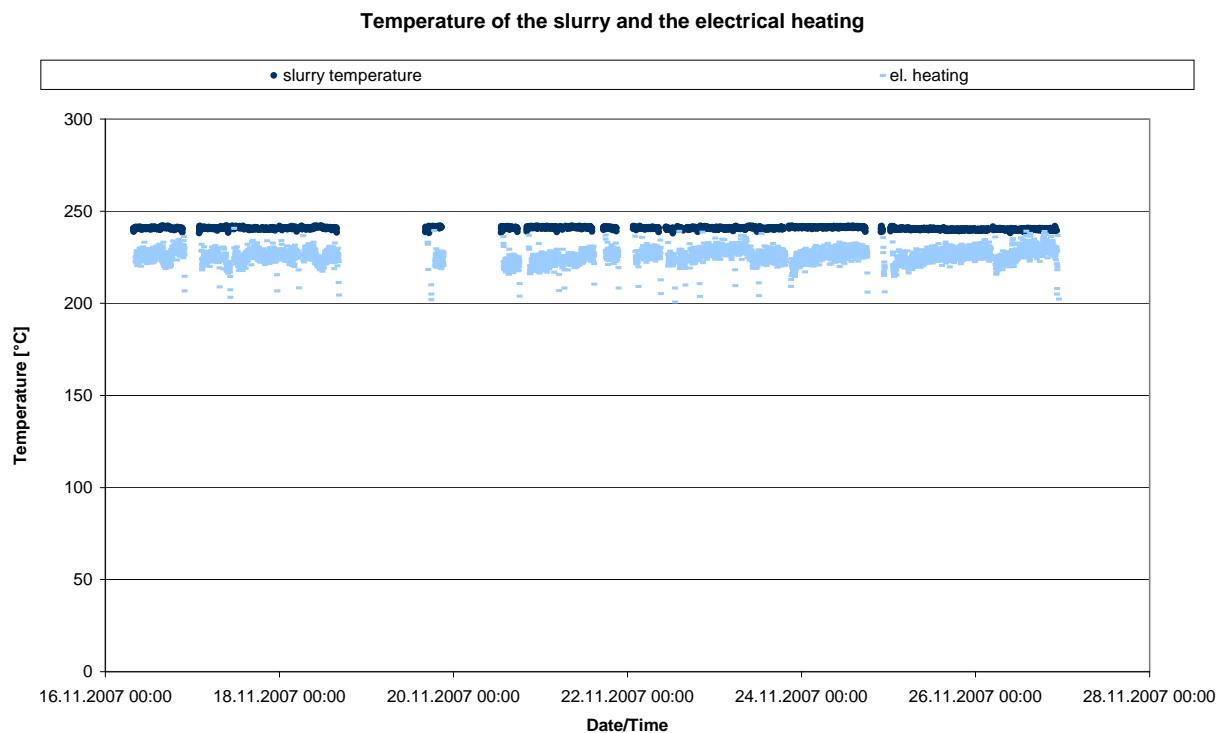


Abbildung 3.10: Temperatur des Slurry Reaktors verglichen mit der zugeführten Energie

Es muss klar als Erfolg herausgestrichen werden, dass während des 500 Stunden Versuchs keine Desaktivierung des Katalysators aufgetreten ist. Es scheint, dass der insbesondere für die FT-Synthese angestrebte Level von <1ppb als Grenzkonzentration für Schwefel oder andere problematische Verbindungen ausreicht, da es eben keine oder nur sehr geringe Auswirkungen auf die Lebensdauer des Katalysators hat.

Weiteres muss ganz besonders aber unterstrichen werden, dass eine Erreichung dieses Niveaus für kleine oder mittelgroße Anlagen im Sinne eines ökologischen und ökonomischen Betriebs ohne die Kombination eines Wäschers aus unserer Sicht nicht erreichbar ist. Gerade der Kreisschluss der erneuerbaren Energieträger bzw. Medien der mit der Verwendung von einem Waschfluid und nachfolgend die thermische Nutzung in der Wirbelschicht realisiert wird ist ein hoher Bonus dieser Technik neben der sehr guten Performance im Sinne der Konzentrationsminimierung organischer Schwefelverbindungen.

3.2 Entwicklung eines effizienten Kondensators der Produkte am Austritt aus dem FT-Reaktor

Die im Antrag formulierte Aufgabenstellung in Bezug auf die Produktkondensation lautet:

Die aus dem FT-Reaktor austretenden Dämpfe müssen auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Dieser Kühlvorgang wird zur Zeit noch nicht beherrscht, sodass es nach einiger Betriebszeit immer wieder zum Zuwachsen des Kondensators kommt. Diese Probleme sollen durch Umstellung auf ein neues Kühlkonzept (z.B. zweistufige Kühlung) behoben werden. Folgende Punkte sind dabei durchzuführen:

- *Evaluierung möglicher Kondensatorkonzepte*
- *Auswahl und Planung eines Kondensators für die Versuchsanlage*
- *Aufbau des Kondensators und Integration in die bestehende Versuchsanlage*

Bei der Fischer Tropsch Synthese entstehen Kohlenwasserstoffe von C_1 bis ca. C_{60} . Diese müssen aus dem FT Slurry Reaktor entfernt und von Offgas (nicht reagiertes Produktgas) getrennt werden. Dazu sind folgende Verfahrensstufen in der FT Anlage enthalten:

- Gemeinsame Entfernung von Offgas und FT Produkt aus dem Reaktor über einen Filter
- Entspannung des Offgases auf atmosphärischen Druck
- Entfernung der hoch siedenden Komponenten mittels Wäscher
- Entfernung der nieder siedenden Komponenten mittels Kondensation

Als vierte Verfahrensstufe wurde die Produktkondensation im Rahmen des vorliegenden Projektes deutlich verbessert. Die zu Beginn dieses Projektes vorhandene Kondensation führte laufend zu Problemen, insbesondere zu Verstopfungen. Im Zuge des Projektes wurde eine mehrstufige Produktkondensation entwickelt, die nunmehr einwandfrei funktioniert.

Nach dem Austritt aus dem Fischer-Tropsch Reaktor strömt das Produktgas (5 bis 10 Nm^3/h) in den Offgaswäscher. Durch geeignete Einbauten kommt es zu einer guten Durchmischung von Produktgas und Wasser, das mit Hilfe einer elektrischen Begleitheizung auf einer Temperatur von 50-70 °C gehalten wird. Dabei wird ein Teil der Waxes (Wachse) auskondensiert. Das mit Wasser gesättigte Produktgas soll anschließend in einem geeigneten Kondensator auf 8 bis 10 °C abgekühlt werden, sodass dabei die nutzbaren Produkte auskondensiert werden (Menge ca. 1 l/h). Die auskondensierten Produkte belegen die Wärmeübertragungsflächen, sodass der freie Gasströmquerschnitt verringert und der Wärmeübergang verschlechtert wird. In regelmäßigen Abständen muss der Wärmetauscher von den Produkten durch geeignete Maßnahmen gereinigt werden, sodass der weitere Versuchsbetrieb nicht beeinträchtigt wird. Aufgrund der Eigenschaften des Produktgases wird als Material Edelstahl verwendet.

3.2.1 Wärmetauscher allgemein

Für die Auslegung von Wärmetauschern wird im Allgemeinen folgende Gleichung für die Wärmeübertragungsleistung verwendet [13]:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta t_{\log}$$

mit der Wärmeübertragungsleistung \dot{Q} [W], dem mittleren Wärmedurchgangs-koeffizienten k [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}^{-1}$], der Wärmeübertragungsfläche A [m^2] sowie der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz Δt_{\log} [K], die wie folgt berechnet wird:

$$\Delta t_{\log} = \frac{t'_{HF} - t''_{HF}}{\ln \frac{t'_{HF} - t_{KF}}{t''_{HF} - t_{KF}}}$$

Die Temperaturen werden nach 3.11 bestimmt.

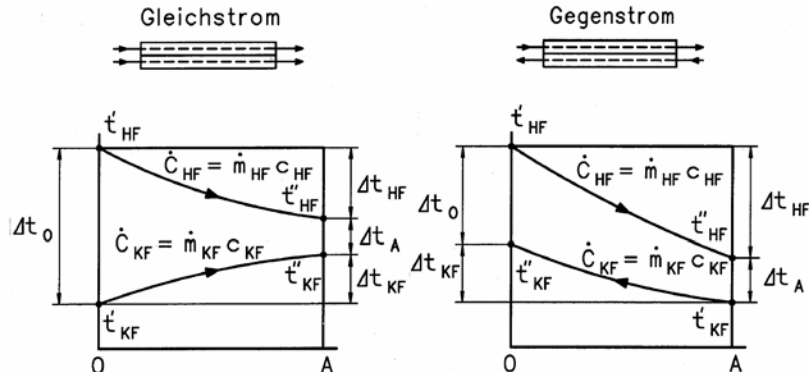


Abbildung 3.11: Temperaturdifferenz bei Gleich- und Gegenstromwärmetauschern

Aufgrund folgender Überlegungen wurden bestimmte Wärmetauscherbauformen schon von vornherein ausgeschieden:

Plattenwärmetauscher zeichnen sich durch kompakte Bauform und ausgezeichnete Wärmeübertragungseigenschaften aus und werden vor allem für den Wärmetausch zwischen zwei Fluiden oder als Verdampfer/Kondensator in der Kältetechnik eingesetzt. Aufgrund der zu erwartenden Waxes, die an der Wärmetauscheroberfläche auskondensieren bzw. erstarren ist ein Plattenwärmetauscher für die hier vorliegende Anwendung nicht besonders gut geeignet. Durch die engen Abstände der Platten sowie die für die Turbulenz

der Strömung notwendigen Profile ist ein rasches Verstopfen des Strömungsquerschnittes zu erwarten. Die erstarrten Waxes an der Oberfläche können zwar durch Aufheizen des Wärmetauschers verflüssigt werden, aufgrund der hohen Zähigkeit ist das Abfließen der flüssigen Waxes durch die engen Kanäle, Profile und Umlenkungen nur schwer möglich.

3.2.2 Lösungsansätze

3.2.2.1 Glaswärmetauscher mit doppelter Rohrwendel

Für die ersten Versuche der Kondensation der Produkte wurde ein doppelt gewedelter Glaswärmetauscher verwendet, der mit einem Kälte Träger (Vorlauf 4 °C) durchströmt wurde.



Abbildung 3.12: Glaswärmetauscher mit Doppelwendel

Abbildung 3.12 zeigt die aus Glas gefertigte Doppelwendel mit diversen auskondensierten Waxes. Mit dieser Kondensatorkonstruktion konnte nur ein kleiner Teil der umgesetzten Produkte auskondensiert werden. Berechnungen haben ergeben, dass es bei der mit den

vorhandenen Parametern durchgeführten Durchströmung des Wärmetauschers zur Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils kommt, was einen sehr schlechten Wärmeübergang bedingt. Außerdem verringert die Belegung der Wärmetauscherfläche mit Waxes die übertragbare Leistung ganz erheblich, weswegen die Wärmetauscherfläche so bemessen sein muss, dass die Anlage bis zu einer definierten Belegung betrieben werden kann.

Für die neue Wärmetauscherkonstruktion wurden drei verschiedene Arten von Wärmetauschern näher in Betracht gezogen:

- Spiralrohrwärmetauscher
- Lamellenrohrwärmetauscher
- Rohrbündelwärmetauscher

3.2.2.2 Spiralrohrwärmetauscher

Bei dieser Lösung wird ein mit Lamellen versehenes Stahlrohr als Spirale aufgewickelt, der Kern mit einem Blindrohr verstopft und das Gas an der Außenseite der Rohre geführt.

Das große Problem dabei: Aufgrund des Mindestbiegeradius der Stahlrohre ist die Minimalgröße des Wärmetauschers begrenzt. Dadurch ist auch der minimale freie Strömungsquerschnitt begrenzt, wodurch keine Re-Zahlen erreicht werden können, die Turbulenz sicherstellen.

Der Vorteil dieser Konstruktion: Der Einbau in eine Glaskolonne ist problemlos möglich, sodass jederzeit eine optische Kontrolle der auskondensierten Gasbestandteile sowie der Belegung der Wärmetauscherflächen mit Waxes erfolgen kann.

3.2.2.3 Lamellenrohrwärmetauscher

Lamellenrohrwärmetauscher werden hauptsächlich in der Lüftungstechnik zur Luftkonditionierung eingesetzt und sind deshalb in den verschiedensten Größen und Varianten erhältlich. Durch die geeignete Wahl des durchströmten Querschnitts, der Bautiefe und des Lamellenabstandes kann ein sehr intensiver Kontakt des Produktgases mit der Wärmetauscheroberfläche hergestellt werden.

Das Problem dabei: Die Wärmetauscher aus der Lüftungstechnik bestehen meist aus Kupferrohren mit Aluminiumlamellen. Durch die Zusammensetzung des Produktgases können Aluminium und Kupfer als Materialien nicht verwendet werden.

3.2.2.4 Rohrbündelwärmetauscher

Nach Prüfung der oben genannten Wärmetauscherkonzepte fiel die Wahl auf einen Rohrbündelwärmetauscher. Das Produktgas strömt dabei in den Rohren, die Kühlflüssigkeit

im Außenraum des Wärmetauschers. Aufgrund der glatten Innenrohre kann das Abreinigen der Waxes relativ leicht erfolgen. Durch die Wahl der geeigneten Rohrdurchmesser und –anzahl können die erforderlichen Strömungszustände sichergestellt werden. Ein Upscaling des Wärmetauschers bei größeren Produktgasmassenströmen ist problemlos möglich.

3.2.3 Berechnung des Rohrbündelwärmetauschers

Für die Berechnung des Wärmetauschers wurden folgende Grundannahmen getroffen:

Rohgaszusammensetzung vor FT-Synthese (Vol.%, ca.): 37 % H₂, 23 % CO, 22 % CO₂, 10 % CH₄, 8 % N₂

Menge der anfallenden Waxes (Wachse): ca. 1 l/h

Eintrittszustand:

Gasvolumenstrom	10	Nm ³ /h
Gastemperatur	70	°C
relative Feuchte	100	%

Austrittszustand:

Gastemperatur	8	°C
relative Feuchte	100	%

Die Wärmetauscherleistung, die sich aus diesen Annahmen ergibt, kann man ca. 2200 W beziffert werden. Auf der Sekundärseite wird der Wärmetauscher mit Wasser-Glykolgemisch gekühlt (VL: 3 °C, RL: 6 °C).

Die Eigenschaften des Produktgases prädestinieren Edelstahl 1.4301 als Wärmetauschermaterial, die maximale Höhe des Wärmetauschers sollte aufgrund der örtlichen Gegebenheiten 2 m nicht überschreiten.

Um eine gute Durchmischung des Produktgases im Wärmetauscher und somit eine möglichst vollständige Auskondensierung aller kondensierbaren Bestandteile zu erreichen, ist ein turbulentes Strömungsprofil im Wärmetauscher auf der Produktgasseite unbedingt erforderlich.

Unter Beachtung dieser Vorgaben sowie der lieferbaren Standarddimensionen wurde folgende Konstruktion durchgerechnet:

Rohrbündelwärmetauscher mit 4 parallelen gasführenden Rohren, Innendurchmesser 32 mm, Länge 2 m; verschlossenes Kernrohr mit Außendurchmesser 20 mm, um ein turbulentes Strömungsprofil zu erreichen.

Die Fläche des Wärmetauschers wurde so dimensioniert, dass bei einer gleichmäßigen Oberflächenbedeckung des Wärmetauschers mit einer 1 mm dicken Schicht von Waxes bei den oben angegebenen Temperaturen eine Leistung von ca. 2.220 W übertragen werden kann. Vor und nach dem Wärmetauscher ist je ein Druckmessumformer angebracht, über die der Druckverlust über den Wärmetauscher bestimmt werden kann. Im Mess- und Steuerprogramm wird die Abschmelzung der Waxes durch Überschreitung eines bestimmten Differenzdruckes gestartet.

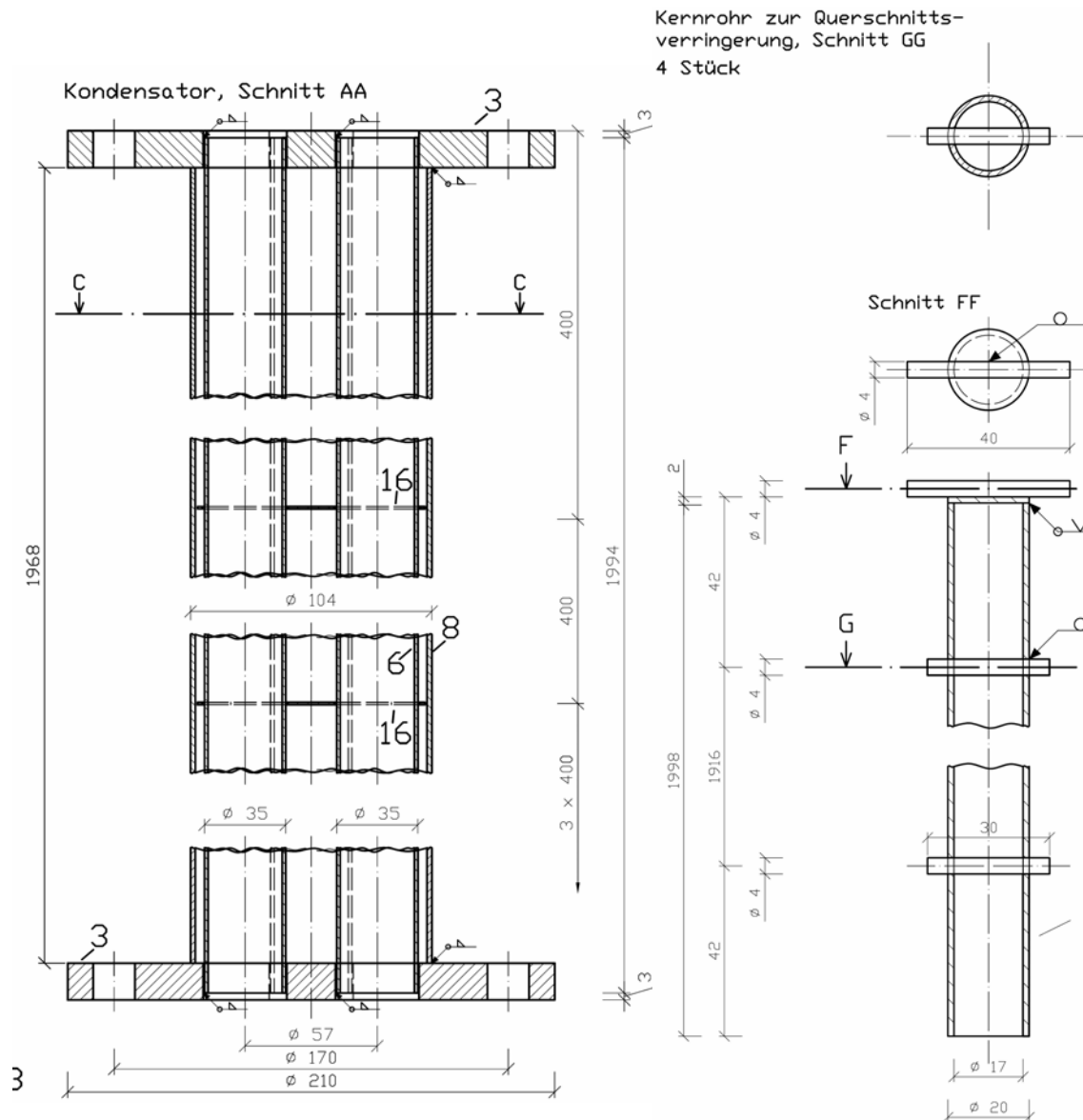


Abbildung 3.13: Pläne für Kondensatorwärmetauscher und Kernrohr

Um den Wärmeübergang weiter zu verbessern wurde nach ersten Versuchen das Kernrohr mit einem Teflonschlauch umwickelt, der als Turbulator wirkt.



Abbildung 3.14: Kernrohre mit Teflonschlauch-Turbulatoren

Der Aufbau des Kondensators wurde in zwei Stufen durchgeführt. Zu Beginn wurde ein Kondensatorwärmetauscher angefertigt und aufgebaut. Damit auf die Belegung des Wärmetauschers Rückschlüsse gezogen werden können, wird gasseitig der Differenzdruck über den Wärmetauscher gemessen. Bei Überschreitung eines festgelegten Druckverlustes wird vom Kühlbetrieb des Wärmetauschers in den Heizbetrieb umgeschaltet. Mit Hilfe eines Elektroheizstabes wird die Vorlauftemperatur auf 70 °C angehoben, sodass die an der Oberfläche des Wärmetauschers kondensierten Waxes abgeschmolzen werden und in den darunter befindlichen Auffangbehälter fließen. Während des Abschmelzvorganges kann das Produktgas nicht abgekühlt werden, sodass während dieser Zeit die kondensierbaren Bestandteile nicht abgeschieden werden.

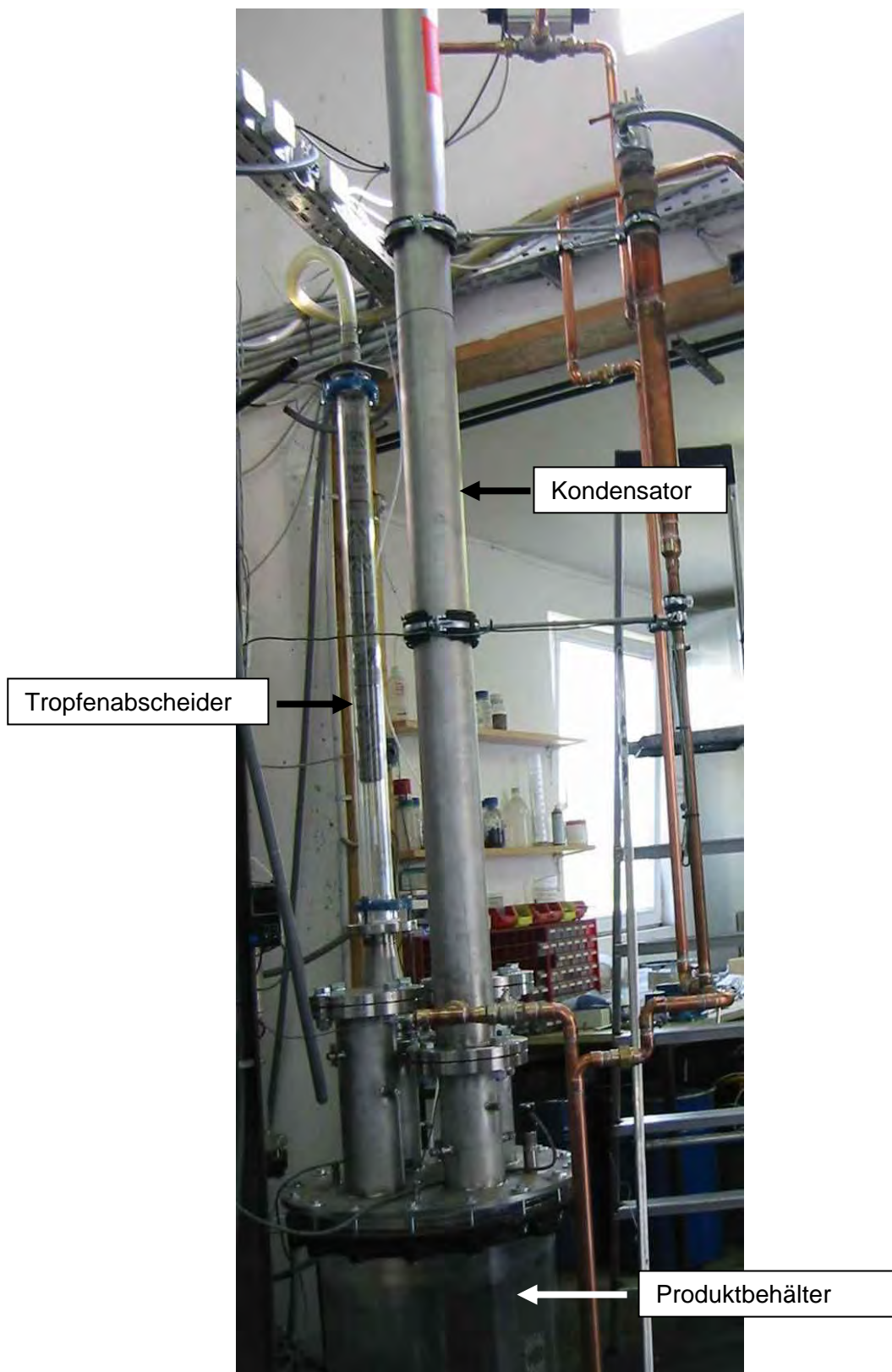


Abbildung 3.15: Ausbaustufe 1 mit einem Kondensator auf dem Produktbehälter

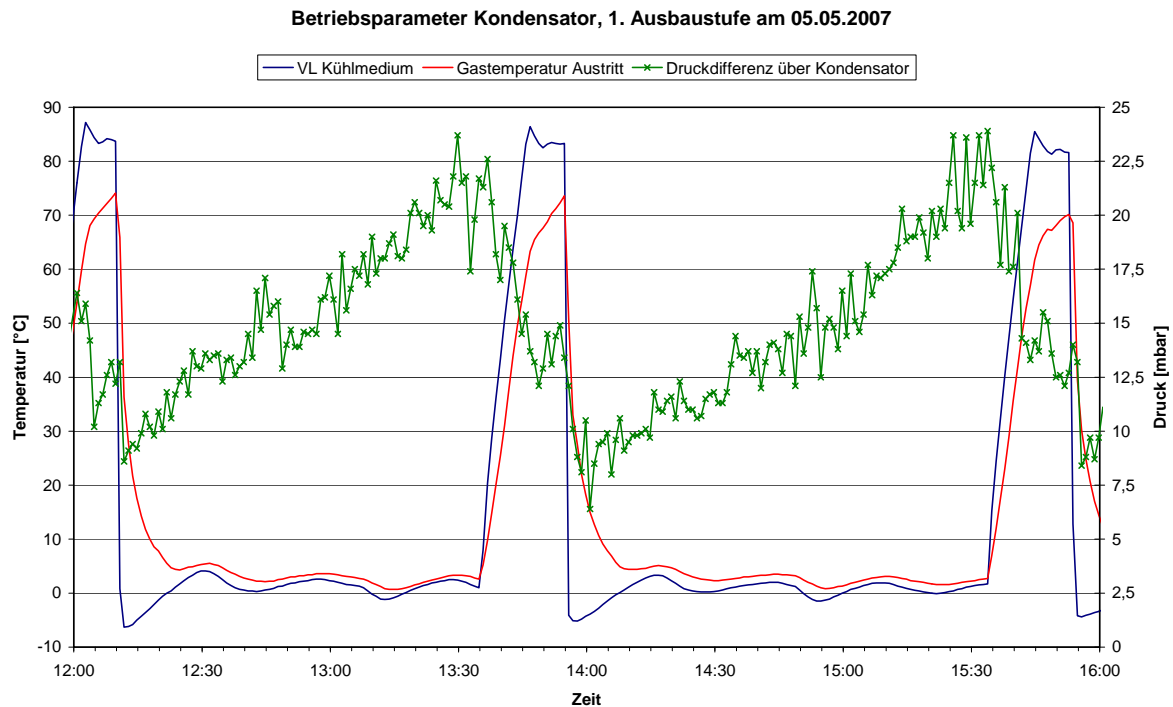


Abbildung 3.16: Betriebsdaten des Kondensators am 5. Mai 2007 (1. Ausbaustufe)

Abbildung 3.16 zeigt den typischen Verlauf der Vorlauftemperatur des Kühlmediums, der Produktgastemperatur am Austritt des Kondensators sowie der Druckdifferenz über den Kondensator. Deutlich ist der zyklische Betrieb des Kondensators mit Kühl- und Heizperioden zu erkennen. Die Vorlauftemperatur des Kühlmediums steigt zu Beginn der Darstellung (12:00 h) noch an und pendelt sich dann auf einem Temperaturniveau von ca. 85 °C ein. Der Abschmelzvorgang wurde aufgrund von empirischen Daten zeitlich auf einen Wert von 600 Sekunden festgelegt. In dieser Zeit wird die Wärmetauschoberfläche des Kondensators auf eine Temperatur von ca. 70 °C aufgeheizt, sodass die anhaftenden Waxes aufgeschmolzen werden und in den sich unter dem Kondensator befindlichen Produktbehälter abfließen können.

Der Zeitpunkt für den Beginn des Heizzyklus wird mit Hilfe einer Differenzdruckmessung über den Kondensator gesteuert. Vor und nach dem Kondensator sind gaseitig Differenzdruckmessumformer (gegen Luft) eingebaut, deren Druckdifferenz ebenfalls als Parameter in Abbildung 3.16 aufgetragen ist. Man kann klar den Anstieg des Druckverlustes über den Kondensator während des Kühlzyklus erkennen, der durch Verstopfungen des Strömungsquerschnitts durch auskondensierte Waxes an der Wärmetauschoberfläche entsteht. Durch den Abschmelzvorgang werden die Verstopfungen beseitigt, wodurch der Druckverlust über den Kondensator wieder absinkt.

Die Gastemperatur steigt während des Abschmelzzyklus, wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist, natürlich auch mit an, was dazu führt, dass Fischer-Tropsch Produkte, die im Kühlbetrieb an

der Wärmetauscheroberfläche auskondensieren würden, nicht aus dem Gasstrom entfernt werden können. Dieses Problem wurde mit dem 2. Kondensator in Ausbaustufe 2 gelöst.

In der zweiten Ausbaustufe wurde ein weiterer baugleicher Kondensator installiert, wodurch ein ununterbrochener Kondensationsbetrieb sichergestellt werden kann. Wenn der Differenzdruck über den gekühlten Kondensator (K1) über einen festgelegten Wert ansteigt, wird das Produktgas über ein Dreiwegeventil in den anderen Kondensator (K2) umgeleitet. In der Zwischenzeit werden die Waxes, die die Wärmetauscherflächen von K1 belegen, durch Aufheizen der Kühlflüssigkeit abgeschmolzen und gelangen in den Auffangbehälter.

Abbildung 3.17 zeigt das Schema des umgesetzten Kälteverteilsystems. Eine zentrale Kältemaschine kühlt ein Wasser-Glykollgemisch auf eine Temperatur von 0 °C. Um vernünftige Laufzeiten der Kältemaschine und die hydraulischen Entkopplung der Kälteverbraucher- von der Kälteerzeugungsseite sicherzustellen, wurde ein Pufferspeicher von 500 l vorgesehen. Mit Hilfe von Beimischschaltungen kann die Vorlauftemperatur eingestellt, sowie die Kühlung und Produktgaskondensation auf unterschiedlichen Temperaturniveaus betrieben werden. Die beiden Kondensatoren sind hydraulisch so verschaltet, dass die Verbindung des Kondensators 1 mit dem Kühlkreislauf gleichzeitig Kondensator 2 mit dem Heizkreislauf verbindet.

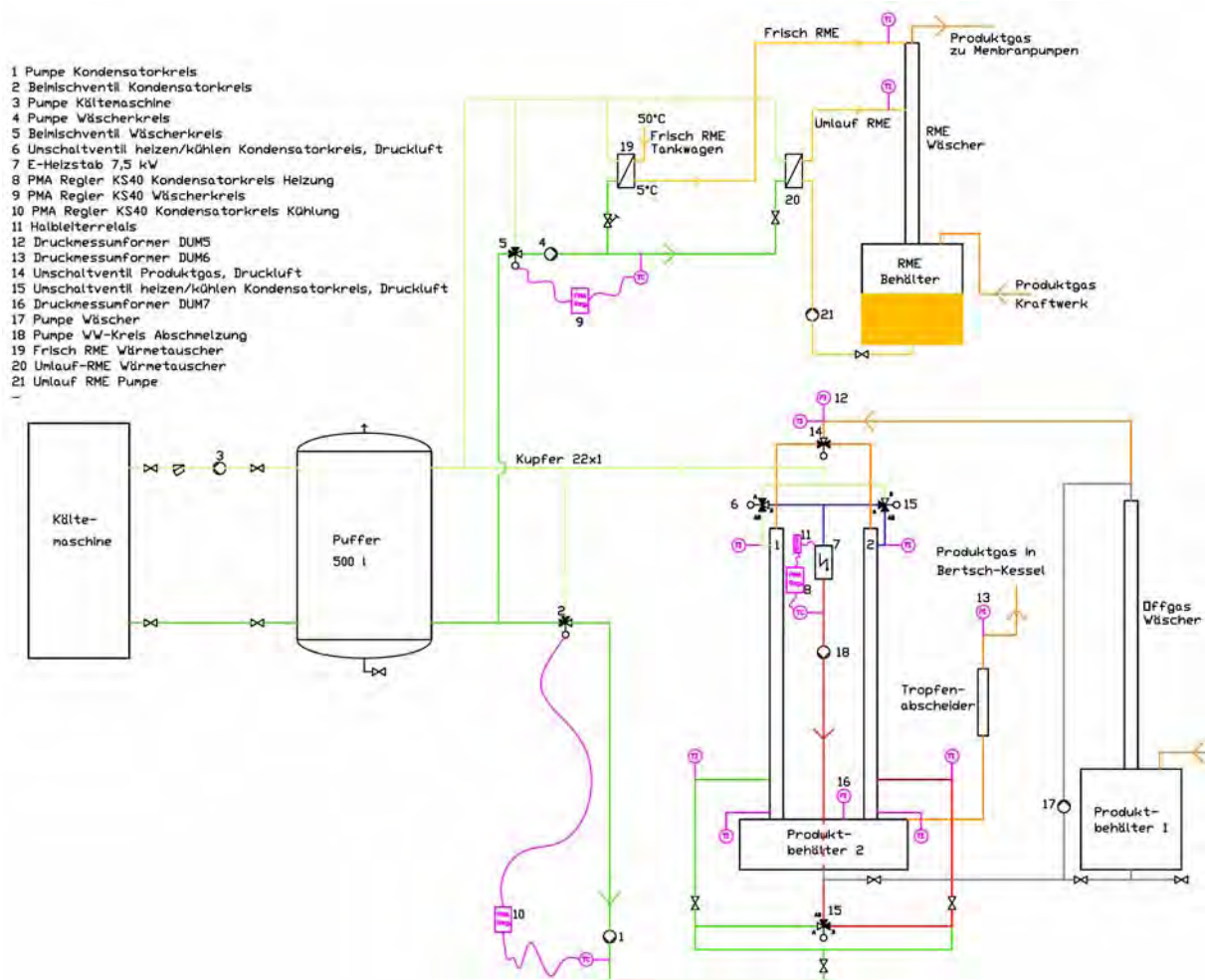


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Kühl- und Heizkreisläufe

Im Heizkreislauf wird die Vorlauftemperatur des Kühlmediums mit Hilfe eines 7,5 kW Elektroheizstabes geregelt, der über ein Halbleiterrelais mit Hilfe eines PID-Reglers angesprochen wird. Die Dauer des Abschmelzvorgangs ist über einen Timer zeitlich gesteuert.

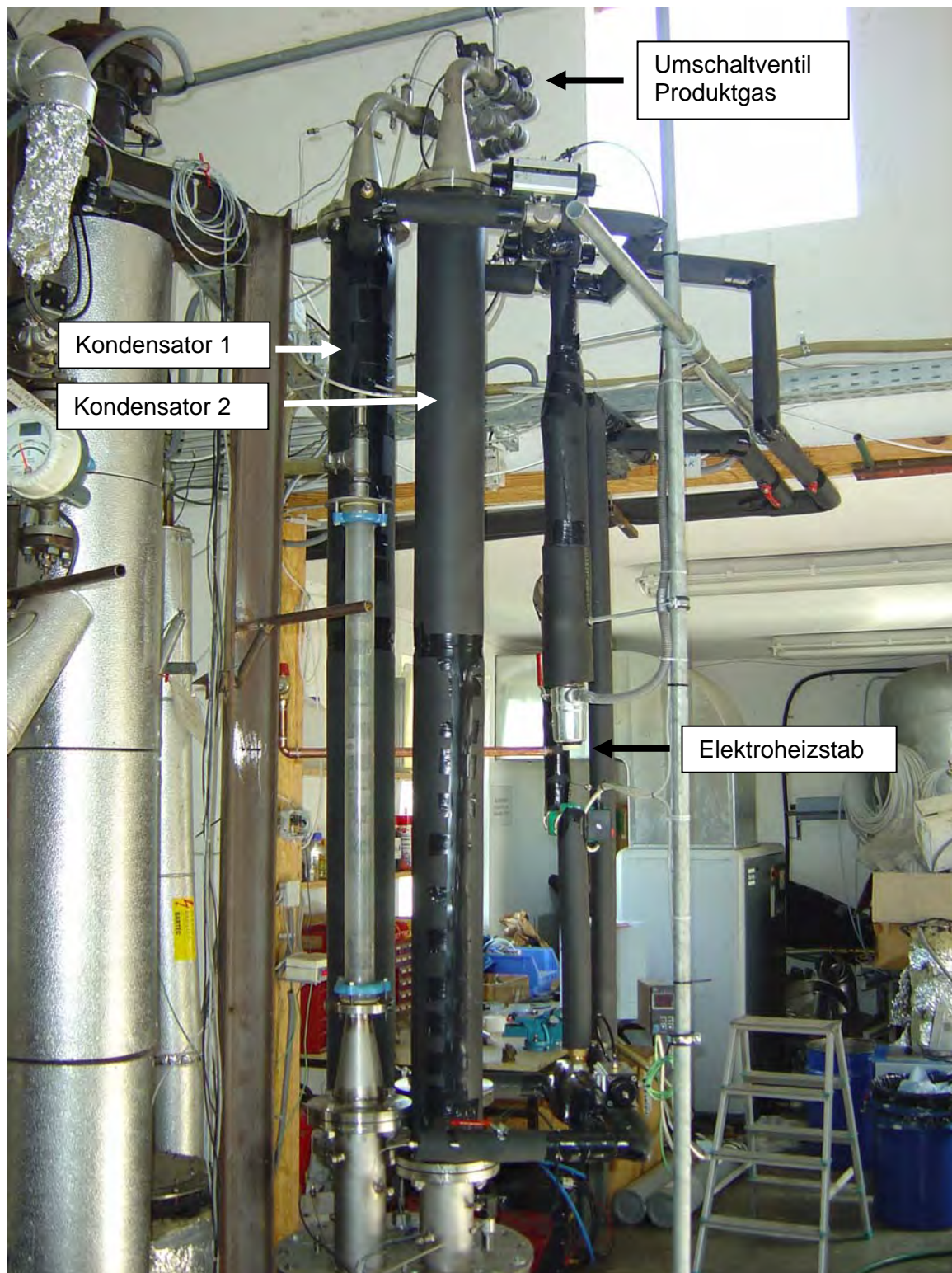


Abbildung 3.18: Kondensator in Ausbaustufe 2

3.2.4 Integration des FT-Produkt-Kondensators in die bestehende Software

3.2.4.1 Aufgabenstellung

Der Aufbau des FT-Produkt-Kondensators und dessen Integration in die bestehende SW-CoboltV6.0 wurde in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Ausbaustufe wurde der Kondensatorwärmetauscher mit nur einem Kondensator betrieben und in die bestehende Software „Cobolt V6.1“ eingebunden. In der zweiten Ausbaustufe soll der FT-Produkt-Kondensator mit zwei Kondensatoren im „Batch-Betrieb“ arbeiten und die SW entsprechend erweitert werden.

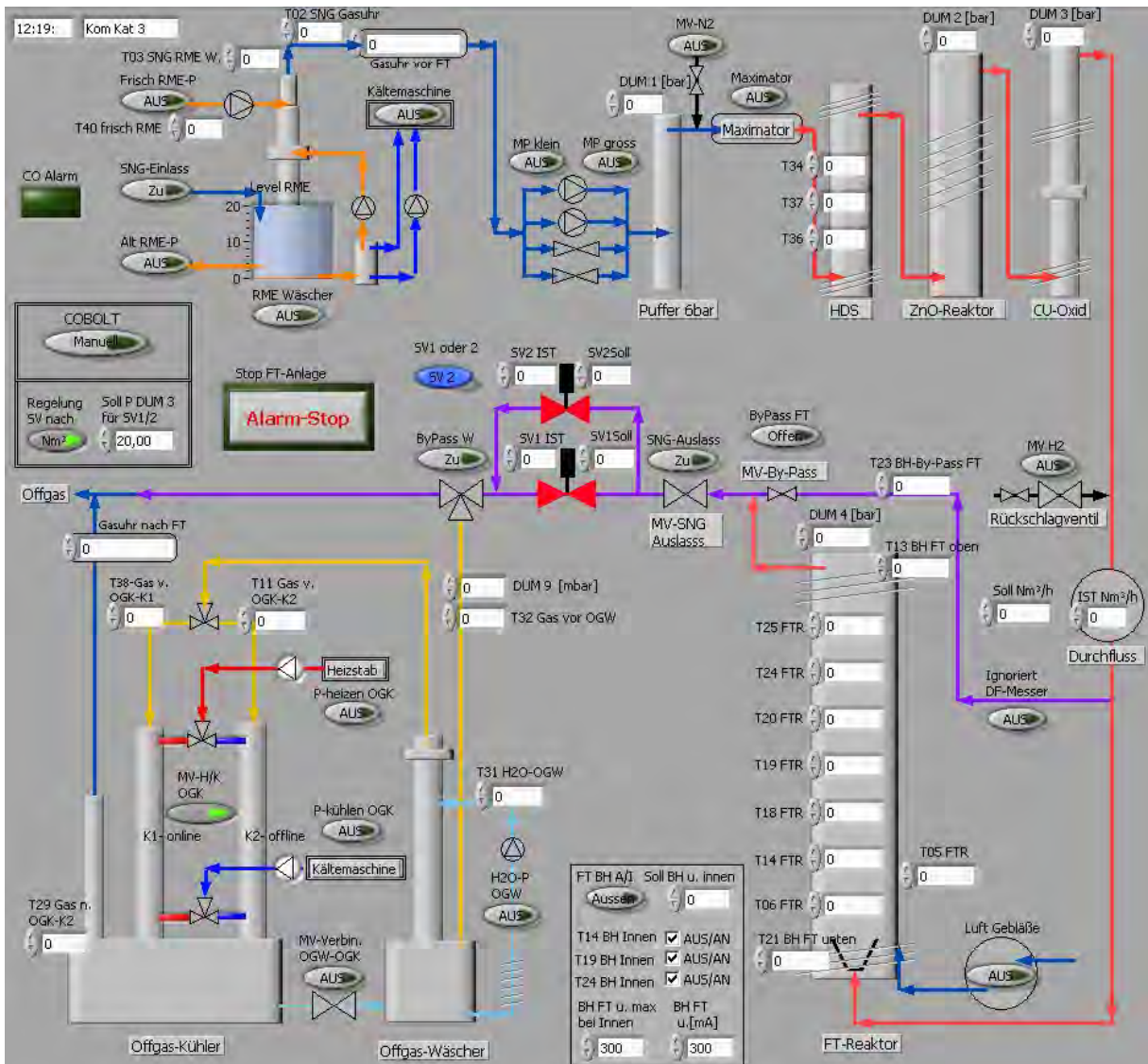


Abbildung 3.19: Implementierung des FT-Produktkondensators in die SW „Cobolt V6.0“

3.2.4.2 Implementierung

1. Ausbaustufe

Eine gasseitige Differenzdruckmessung (dp5-7) über den Wärmetauscher lässt Rückschlüsse über die Belegung des Kondensators mit Waxes schließen. Steigt der Differenzdruck über einen durch Tests ermittelten Wert, so wird vom Kühlbetrieb in den Heizbetrieb des Wärmetauschers umgeschaltet werden. Dabei wird die Vorlauftemperatur des Kondensators für eine variable Zeit mit einer Heizpatrone auf 70 °C angehoben, sodass die an der Oberfläche des Wärmetauschers kondensierten Waxes abgeschmolzen werden und in den darunter befindlichen Auffangbehälter fließen. In diesem Betriebszustand kann das Produktgas nicht abgekühlt werden, sodass die kondensierbaren Bestandteile nicht abgeschieden werden.

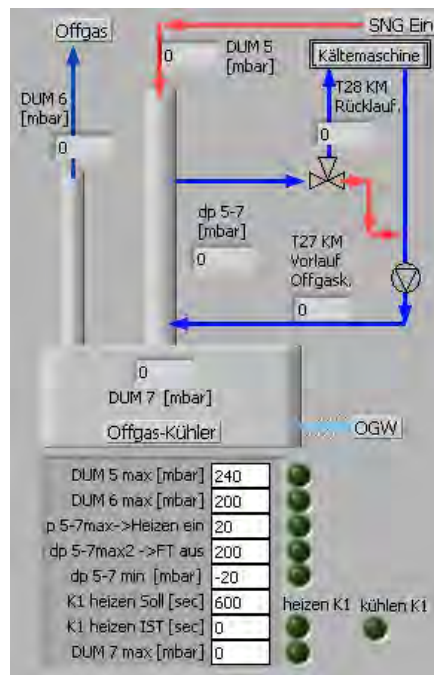


Abbildung 3.20: Implementierung des FT-Produktkondensators in die SW „Cobolt V6.1“

2. Ausbaustufe

Steigt auf Grund der Belegung des Kondensators (OGK-K1) mit Waxes der Differenzdruck (dp6-7) auf einen Sollwert an, wird dieser zum Abschmelzen der Wärmetauscherflächen in den Heizbetrieb geschaltet, während das Produktgas über ein Dreiwegeventil in den Kondensator (OGK-K2) umgeleitet wird, welcher jetzt zur FT-Produktkondensation im Kühlbetrieb arbeitet.

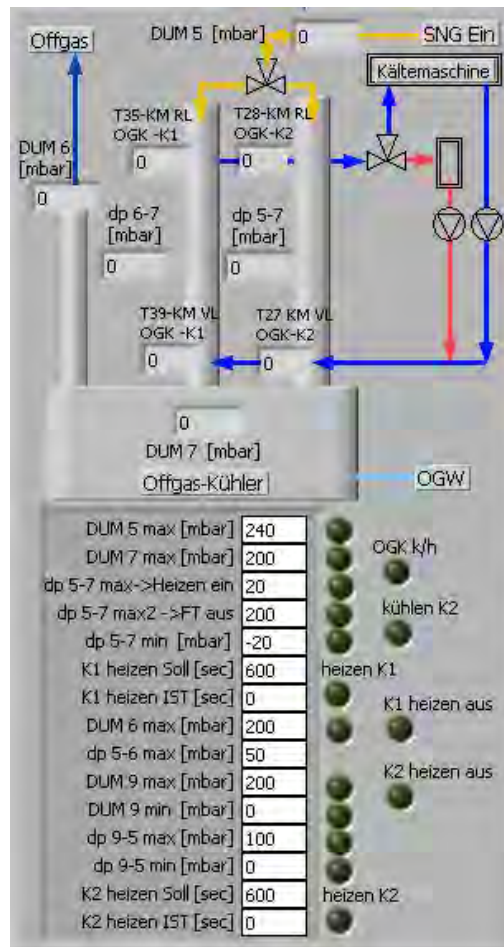


Abbildung 3.21: Implementierung des zweiten Kondensators für den „Batch-Betrieb“

3.2.5 Ergebnisse der neuen Kondensationsmethode

Mit der neuen Kondensationsmethode ist ein kontinuierlicher Dauerbetrieb der FT Anlage ohne Störungen und ohne manuelle Reinigungsarbeiten möglich. Der neue Kondensator arbeitet wie geplant und reinigt die Wärmetauscheroberfläche selbständig, ohne dass eine permanente Verschmutzung auftritt. Dies wurde auch in einem 500 Stundenversuch im Oktober/November gezeigt.

Ein weiterer Vorteil des neuen Kondensators ist auch, dass nun die Kohlenwasserstoffe von C₆ bis C₁₂ bei weitem effektiver abgeschieden werden. Wie in Abbildung 3.22 dargestellt werden die hochsiedenden Fraktionen im Offgas Wäscher abgetrennt und die leichtsiedenden Komponenten im neuen Offgaskühler abgetrennt. Somit kann nun auch die Benzinfraction aus dem Offgas entfernt werden, wodurch weitergehende Forschungsarbeiten ermöglicht werden. Dies wären z.B. Isomerisierung der Benzine und Aufarbeitung zu einem verkaufsfähigen Produkt.

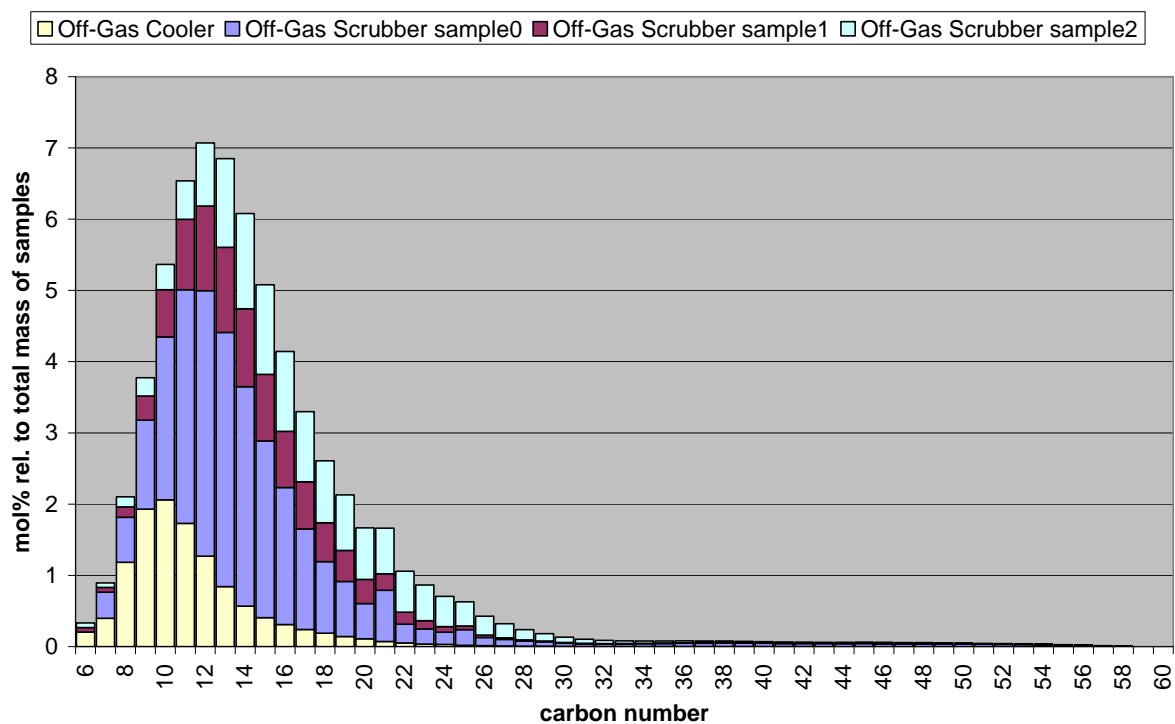


Abbildung 3.22: Verteilung der Kohlenwasserstoffe in der Produktabscheidung

4 Entwicklung eines Fischer-Tropsch-Reaktors bei Normaldruck (Umgebungsdruck)

Wie bereits vorher ausgeführt, erfolgt die Entwicklung der FT-Synthese aufgrund der gewünschten Art und Maximierung des Produktes grundsätzlich im Hochdruckbereich. Dies erfordert einen erheblichen Aufwand für die Kompression des Synthesegases bzw. eine Druckvergasung, was nur bei sehr großen Anlagen ökonomisch möglich erscheint. Im Falle von Polygeneration ist weder die Art des Produktes vorgegeben noch die Maximierung der Produktausbeute alleiniges Optimierungsziel. Daher soll eine Fischer-Tropsch Normaldrucksynthese, wie sie auch in der Literatur beschrieben ist, im Detail untersucht werden.

Folgende Schritte sind dafür vorgesehen:

- *Darstellung des Standes des Wissens auf dem Gebiet der Fischer-Tropsch Normaldrucksynthese*
- *Planung und Aufbau eines Versuchsreaktor im Labormaßstab (1 bis 10 Nm³/h)*
- *Durchführung systematischer Versuche mit synthetischen Gasmischungen im Labor*
- *Auswertung der Versuchsergebnisse und Optimierung des FT-Normaldruckreaktors*
- *Wenn möglich Kopplung des Laborreaktors mit einem Bypassstrom der Versuchsanlage in Güssing*

In der Folge handelt es sich um eine Zusammenfassung von mehreren Diplomarbeiten und einer Dissertation, die während der Projektlaufzeit ausgeführt wurden [9, 10, 11, 15]. Die Normaldrucksynthese ist keine neue Erfindung, sondern wurde bereits zu Beginn der großtechnischen Entwicklung eingesetzt. Die Ruhrchemie AG baute im April 1936 bereits den ersten FT Normaldruckreaktor (Abbildung 4.1) in Schwarzheide mit einer Produktion von 156 000 Tonnen Primärprodukt pro Jahr.

Der Reaktor bestand aus einem rechteckigen Behälter (5000 x 1500 x 2500 mm), der zu Kühlzwecken mit 555 Lamellen (Blechdicke = 1,5 mm) bestückt war. Diese waren in einem Abstand von 7,4 mm angeordnet und wurden von 630 Rohren (Außendurchmesser = 34 mm, Blechdicke = 2,5 mm) durchzogen. Der Katalysator befand sich dabei als Schüttung zwischen den Lamellen. Die Kühlrohre wurden mit Wasser durchströmt, dessen Siedepunkt durch Druckerhöhung genau bei der Reaktorbetriebstemperatur von 180 °C lag, wodurch die Reaktionswärme durch die Verdampfungsenthalpie des Kühlmediums entzogen wurde. Die Lamellen dienten dazu, die entstehende Wärme vom Reaktionsraum hin zu den gekühlten Rohren abzuleiten [8].

Der Katalysator, nämlich auf Kieselgur aufgebrachtes und mit ThO_2 und MgO versetztes Kobalt, ruhte in einer Schichthöhe von 2,5 m auf einem Rost. Dieser konnte zwecks Entleerung nach unten geklappt werden. Der Reaktor besaß einen aufgeschraubten Deckel, der mit einem Gaszuführungsstutzen und einem Gasverteiler versehen war. Zum Befüllen des Reaktors mit Katalysator konnte dieser abgenommen werden.

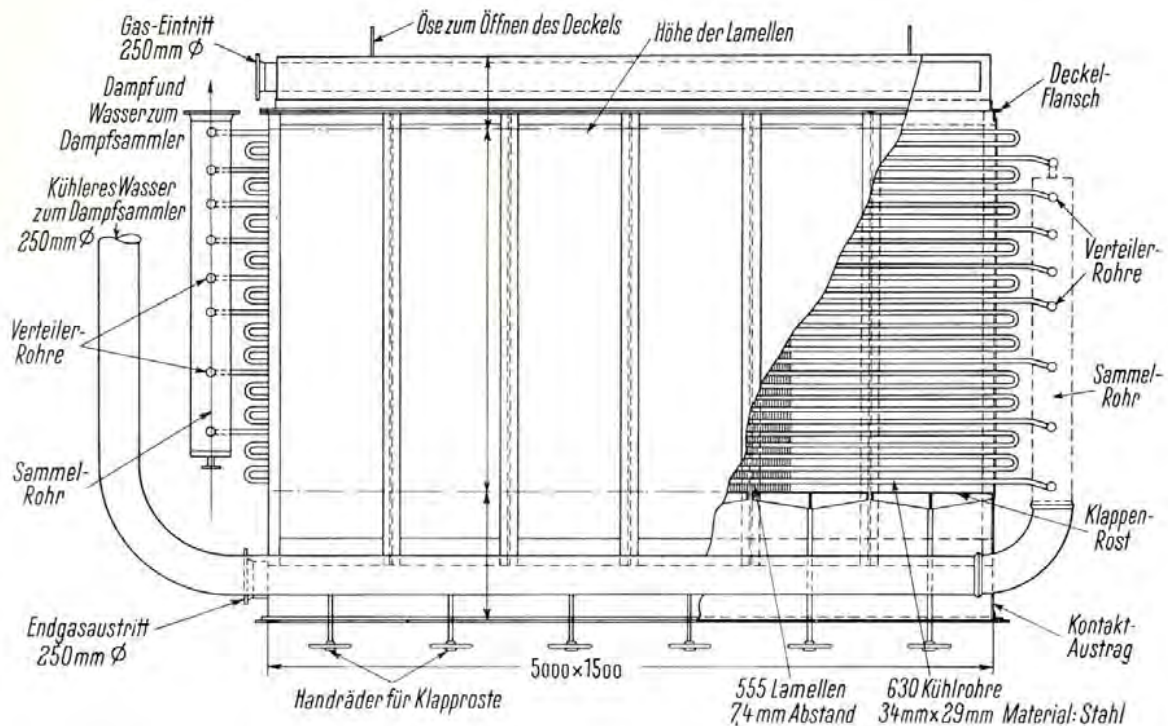


Abbildung 4.1: Industrieller Normdruck-Festbettreaktor

Schon 1938 wurden - angetrieben vom weltpolitischen Geschehen - alleine in Deutschland 9 Anlagen mit einer Gesamtproduktion von 660 000 Tonnen pro Jahr betrieben.

Ausgehend von der Idee das Synthesegas des Biomassekraftwerks Güssing zu verwenden und die Kompressionskosten für die nachfolgende Synthese einzusparen, plante das Projektteam einen Fischer-Tropsch-Festbettreaktor, der bei atmosphärischem Druck betrieben wird.

4.1 Technikumsapparatur

4.1.1 Reaktordesign

Beim konzipierten Reaktor handelt es sich um einen Festbettreaktor, der durch einen mit Wärmeträgeröl durchströmten Doppelmantel gekühlt wird. Lamellen durchziehen im Abstand von 1 cm das Festbett und führen die Reaktionswärme an die gekühlten Wände ab. Das durch die Doppelwände des Reaktors strömende Wärmeträgeröl kann sowohl zum Kühlen als auch zum Beheizen verwendet werden. Im Anschluss erfolgt eine nähere Beschreibung der einzelnen Reaktorkomponenten.

Der Reaktordeckel ist mittels Flanschverbindung mit dem Reaktoroberteil verbunden. Ebenfalls ein Flansch verbindet den Deckel mit der Synthesegaszuleitung. Das durch die Synthesegasleitung einströmende Gasgemisch wird über einen Gasverteiler gleichmäßig über den gesamten Reaktionsraum verteilt. Der Gasverteiler besteht aus einem Rohr, welches mit 38 Bohrungen mit einem Durchmesser von 2 mm versehen ist. Die Bohrungen erfolgen in Abständen von 20 mm abwechselnd in einem Winkel von 0 °C und 30 °C. Die entsprechenden Berechnungen erfolgten entsprechend dem Stand der Technik (Abbildung 4.2).

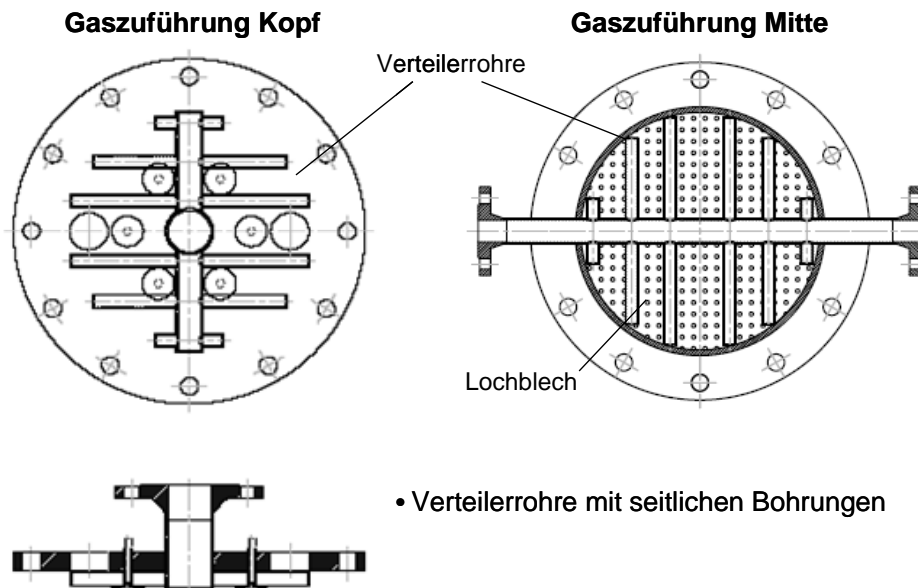


Abbildung 4.2: Gaszuführung

Zur Regeneration des Katalysators, welcher mit der Zeit seine Aktivität durch Verkleben der Oberfläche mit gebildeten Wachsen verliert, besteht die Möglichkeit ein Extraktionsmittel über den Reaktordeckel einzuleiten. Dieses kann über 8 Eindüsöffnungen mit darunter angeordneten Prallplatten eingebracht werden.

Die beiden Reaktorteile sind miteinander verbunden und mit Graphitdichtungen abgedichtet. In der Abbildung 4.3 können deutlich die Lamellen im Inneren des Reaktors und die Doppelwände in denen das Wärmeträgeröl fließt erkannt werden.

Der für die Anlage benötigte Synthesegasstrom wurde in Anlehnung an die von der Firma Ruhrchemie 1945 betriebene Normaldrucksynthese und die geplante Ausbeute von 1,5 Litern pro Tag an kondensierbarem Produkt ermittelt.

Bei einer geplanten Versuchsdauer von 6 h (ohne Aufheiz- und Abkühlzeiten) ergibt sich für die geplante Produktmenge eine erforderliche Synthesegasmenge von $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

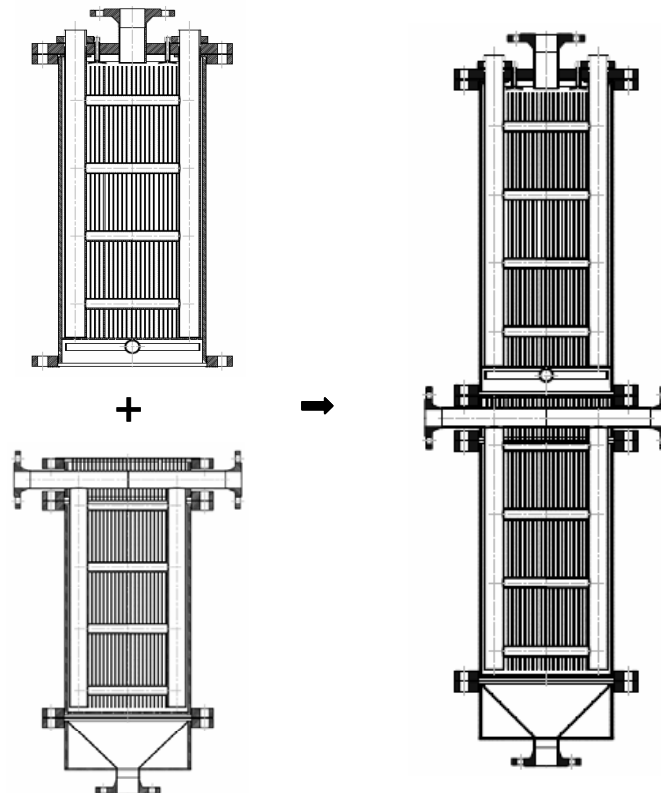


Abbildung 4.3: Oberer und unterer Reaktorteil

Zur Ermittlung des Reaktorquerschnitts wurde von der Verweilzeit t des Synthesegases im Reaktor ausgegangen. Die Berechnung erfolgte aus den Daten des historisch erfolgreich kommerziell in Schwarzheide betriebenen Fischer-Tropsch Normaldruckreaktors. Für den damals verwendeten Volumenstrom von $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Synthesegas ergibt sich eine Verweilzeit von 56,3 s.

Die Verweilzeit t , bezogen auf den leeren Reaktor, setzt sich aus dem Volumenstrom des Synthesegases, dem freien Reaktorquerschnitt und der Reaktorhöhe wie folgt zusammen.

$$t = \frac{\dot{V}}{H_R * A_R}$$

Die Reaktorquerschnittsfläche ergibt sich zu $0,026 \text{ m}^2$ (ohne Lamellen), da der Volumenstrom an Synthesegas für die Pilotanlage mit $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ vorgegeben ist und die Höhe durch die Raumhöhe und die Möglichkeit zum einfachen Hantieren auf $1,2 \text{ m}$ festgelegt wurde.

Um den Temperaturgradienten von der gekühlten Reaktorwand bis zur Lamellenmitte möglichst gering zu halten, wird eine geringe Reaktorbreite von 80 mm gewählt. Durch Abziehen der Lamellenquerschnitte ($2 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$) erhält man die gesamte freie Reaktorquerschnittsfläche von $0,032 \text{ m}^2$ und somit konnte auch die Reaktorlänge von 400 mm berechnet werden.

Tabelle 4.1: Verweilzeit als bestimmende Auslegungsgröße des Reaktors

	Historischer Industriereaktor	Technikumsreaktor	
Volumenstrom Synthesegas	1000	2	$[\text{m}^3/\text{h}]$
Höhe	2,5	1,2	$[\text{m}]$
Breite	1,5	0,08	$[\text{m}]$
Länge	5	0,4	$[\text{m}]$
Volumen	18,75	0,384	$[\text{m}^3]$
Anströmfläche Reaktor	7,5	0,032	$[\text{m}^2]$
Lamellenquerschnittslänge	1,5	0,1	$[\text{m}]$
Lamellenquerschnittsbreite	0,0015	0,002	$[\text{m}]$
Lamellenanzahl	555	30	$[\text{m}]$
Lamellenquerschnitt	1,25	0,006	$[\text{m}^2]$
Freie Anströmfläche	6,251	0,026	$[\text{m}^2]$
	83,35	81,25	$[\%]$
Leerohrgeschwindigkeit	0,044	0,021	$[\text{m}/\text{s}]$
Verweilzeit	56,3	56,2	$[\text{s}]$

Um möglichst genau Rückschlüsse bezüglich der stattfindenden Reaktion ziehen zu können, werden 12 PT-100 Widerstandsthermometer an der Breitseite des Reaktors in unterschiedlichen Höhen im Festbettreaktor über Schraubverbindungen fixiert. Bohrungen in den Lamellen ermöglichen das Verschieben der Thermometer im Bett, um möglichst viele Stellen im Bett untersuchen zu können. Die Reaktion geht mit einer starken Wärmeentwicklung einher, somit kann untersucht werden, in welcher Schicht die Reaktion

am stärksten oder am schwächsten ist. Ob die Durchströmung gleichmäßig erfolgt oder ob Teile des Reaktors inaktiv sind.

Die Pt-100 Widerstandsthermometer besitzen eine Länge von 300 mm, eine Edelstahl-Schutzhülse ($d = 6 \text{ mm}$) und einen Einsatztemperaturbereich von -75°C bis 350°C . Der Anschluss der Widerstandsthermometer an die Datenerfassung erfolgt mittels 3-Leitertechnik an Pt-100-Analogeingänge der SPS Steuerung.

Die 2 mm starken, 80 mm breiten, 600 mm langen Lamellen aus Edelstahl dienen dazu, die entstehende Reaktionswärme aus dem Reaktor abzuführen. Die Lamellen enthalten die entsprechenden Bohrungen für die Widerstandsthermometer und sind an der Längsseite 10 mm um 90° gebogen, um einen besseren Kontakt mit den von Thermoöl gekühlten Seitenwänden herzustellen. Weiters erhöht diese Konstruktion die Stabilität und stellt eine gleichmäßig dichte Packung her, um die Thermometer problemlos einzuführen. Die Lamellen sind flexibel und können je nach Bedarf entfernt oder eingesetzt werden.

4.1.2 Heiz- und Kühlkonzept

In Abbildung 4.4 sind die einzelnen Komponenten des Ölkreislaufes sehr anschaulich mit einer anschließenden Erklärung dargestellt.

Zur Kühlung des Reaktors und zur Aufrechterhaltung eines isothermen Prozesses fließt ein Wärmeträgermedium in verschweißten Doppelwänden an der Längsseite des Reaktors. Der Spalt zwischen den Wänden ist 5 mm breit und enthält Umlenkleche des Wärmeträgeröls in horizontaler Richtung. Ein flexibler Metallschlauch verbindet die beiden Reaktorhälften und versorgt somit auch die Doppelwand des unteren Reaktorteils mit dem Wärmeträgeröl.

Die entsprechenden Anforderungen von einer Betriebstemperatur von 300°C und einer relativ niedrigen Viskosität bei Raumtemperatur, um die Umwälzpumpe beim Start nicht zu sehr zu belasten, ließen das Thermoöl OMV WT32 als geeignet erscheinen. Es erfüllt mit einer maximalen Einsatztemperatur von 310°C und einer relativ niedrigen kinematischen Viskosität von $31,45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (20°C) beide Anforderungen sehr gut.

Die Umwälzpumpe, eine Spiralgehäuse-Kreiselpumpe, verdichtet das Öl von Atmosphärendruck auf maximal 2 bar Überdruck und weist einen Förderstrom von $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ auf. Vor und nach der Pumpe befindet sich ein Manometer, um optisch den Prozessdruck überprüfen und Sicherheitsrisiken wie falsche Ventilstellungen oder verstopfte Leitungen rasch erkennen zu können. Der Bypass 1, der zur Regelung des Volumenstromes durch den Reaktor dient, kann durch ein händisch verstellbares Strangreguliertventil (V6) eingestellt werden. Eine Kostenabwägung führte zu dieser Führung des Wärmeöls, da die Förderleistung der Pumpe eigentlich zu groß für die Belastbarkeit des Reaktors ist. Erst bei Förderleistungen ab $2 \text{ m}^3/\text{h}$ sind kostengünstige Wärmepumpen erhältlich.

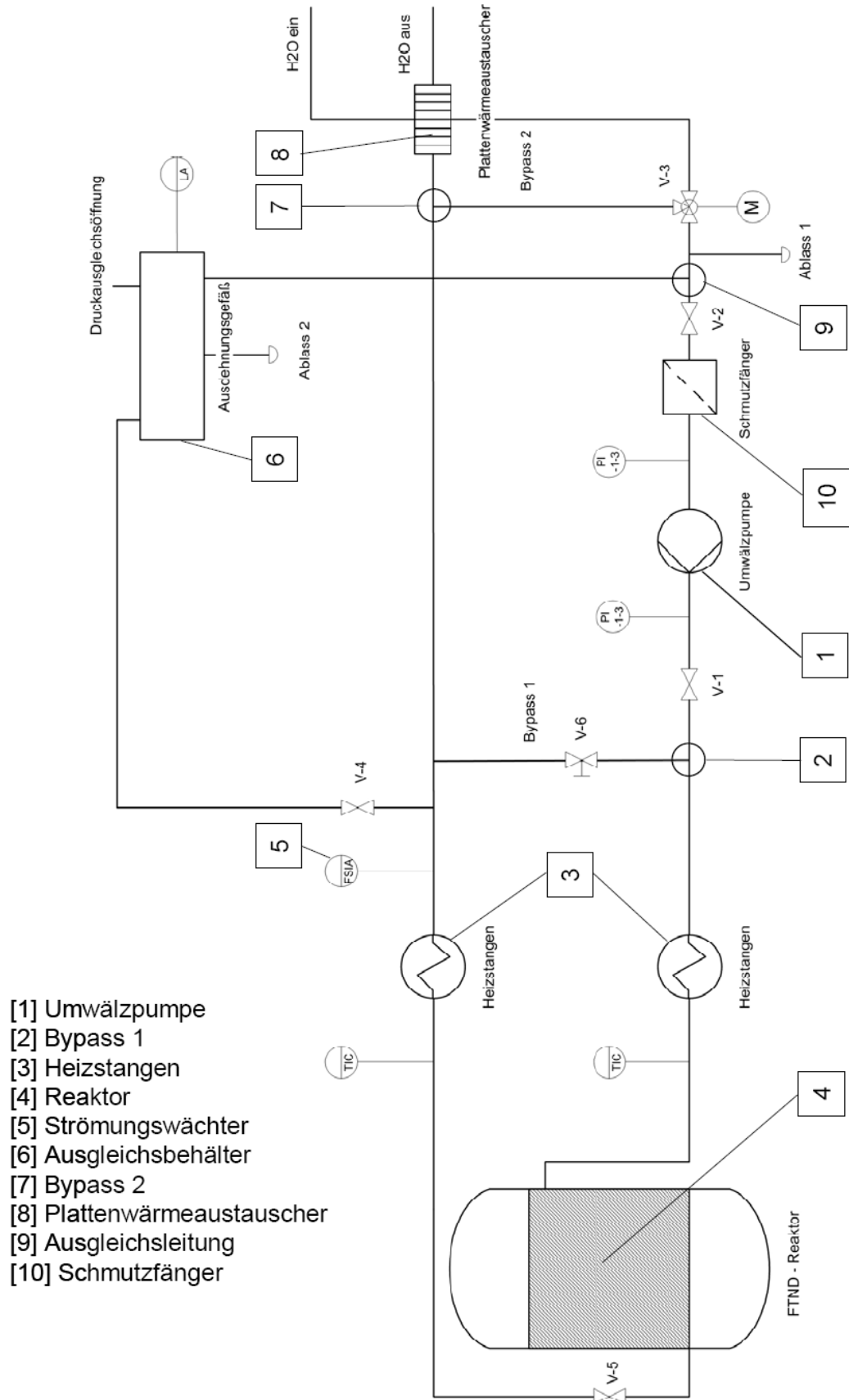


Abbildung 4.4: Fließbild Ölkreislauf

Zur Aufheizung des Wärmeträgeröls auf Betriebstemperatur sind die Leitung zum und vom Reaktor mit Widerstandsheizungen versehen, die als Stangen ausgeführt sind. Der Gesamtenergieeintrag der Heizung beträgt 12kW. Die Temperatur des Öls wird im Zulauf nach und im Rücklauf vor der Heizung mit Hilfe von in Tauchhülsen (Innendurchmesser = 4 mm) eingesteckten Pt – 100 Temperatursensoren (Außendurchmesser = 3 mm) gemessen. Durch die beiden Temperaturen lässt sich bei Kenntnis des Volumenstroms (Strömungswächter) und der Wärmekapazität des Wärmeträgeröls die dem Reaktor entzogene Wärme berechnen. Die Durchströmung des Reaktors erfolgt von oben nach unten mit Wärmeträgermedium. Über das Ventil V-5 kann eine Absperrung zwischen Rücklaufleitung und Reaktor erfolgen.

Der Ausgleichsbehälter fasst 180 l und dient als Vorratsbehälter für das Wärmeträgeröl und als Ausgleichsbehälter für Volumenausdehnungen aufgrund der Erwärmung des Öles. Der Bypass 2 dient dazu, die Öltemperatur zu regeln, indem mittels des Mischventils V-3 ein durch den Plattenwärmetauscher abgekühlter und ein ungekühlter Wärmeträgerstrom gemischt werden. Der Mischer V-3 wird durch einen Stellmotor in die jeweilig gewünschte Stellung gebracht. Als Referenztemperatur für die Regelung dient ein Temperatursensor im Reaktorraum.

Der aus zehn verschweißten Platten bestehende Wärmetauscher besitzt eine Kühlleistung von 5 kW und wird einerseits von dem zu kühlenden Wärmeträgermedium, andererseits im Gegenstrom von Leitungswasser durchströmt. Die im Fließbild dargestellte Ausgleichsleitung hat die Aufgabe, das System gegen die vom Wärmeträgermedium eventuell ausgehenden Druckschwankungen abzusichern. Vor der Abzweigung zur Ausgleichsleitung besteht noch die Möglichkeit, das System mittels eines Ablasshahnes zu entleeren.

Die Aufgabe des Schmutzfängers ist es, die im Wärmeträger mitgeführten Partikel auszufiltern. Die durch die Alterung des Öls oder durch die Abrasion der Anlagenbestandteile entstehenden Verunreinigungen, werden in einem Schrägsieb mit einer Maschenweite von 1 mm aufgefangen. In der Abbildung 4.4 sind die Ventile V-3, V-4 und V-6 bezeichnet. Diese und alle restlichen Ventile sind für eine maximal zulässige Temperatur von 350 °C ausgelegt und, um die Wartung bzw. den Austausch zu erleichtern, mittels Flanschverbindungen angeschlossen.

4.1.3 Feedgasversorgung

Die Herstellung der synthetischen Gasmischung erfolgt durch Einleiten der Gase Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H₂), Kohlendioxid (CO₂), Stickstoff (N₂) und Methan (CH₄) in ein gemeinsames 1 zolliges Edelstahlrohr. Über „Mass Flow Controller“ können die benötigten Volumenströme direkt nach den Gasflaschen eingestellt werden. Für die Anfangsversuche soll CO und H₂ verwendet werden. Für Folgeversuche soll die Gaszusammensetzung möglichst an das vom Biomassekraftwerk Güssing produzierte Synthesegas angenähert werden. Dies erfolgt durch Zudosierung von CH₄, CO₂ und N₂ im entsprechenden Verhältnis.

Um das Synthesegas auf etwa 200 °C vorzuwärmen wird auf die Gaszuleitung ein Glasseideheizband mit einer Leistung von 750 W aufgebracht. Für eine gleichmäßige Belastung des Reaktors kann das Gas im oberen und im unteren Reaktorteil zudosiert werden.

4.1.4 Mess- und Regeltechnik

Die Regelung der Anlage erfolgt durch eine SPS der Firma Rockwell. Diese ist in den Schaltschrank eingebaut und besitzt analoge sowie digitale Aus- und Eingänge. Die Kontrolle der Anlage erfolgt durch die mittels der mitgelieferten Software erstellten und auf die SPS übertragenen Kontaktpläne.

Die analogen Eingänge werden unter anderem mit den von T1 bis T20 nummerierten Pt-100 Widerstandsthermometern belegt. Davon messen 12 Stück die Temperatur im Reaktor und die restlichen 8 befinden sich an für die Regelung wichtigen Punkten wie z.B. den Ein- und Ausgängen der Ölkühlung. Die analogen Ausgänge werden dazu benützt, die einzelnen Regelventile der Produktkondensation und das des Ölkreislaufes anzusteuern. Zum Regeln der Signalgrößen werden PID Regelmodelle herangezogen. Weitere analoge Ausgänge werden dazu benützt, die „Mass Flow Controller“, die zur Regelung des Volumenstroms der einzelnen Synthesegase und somit zum Erstellen eines definierten Synthesegasgemisches dienen, anzusteuern.

4.1.5 Produktkondensation

Die Produktabscheidung erfolgt in mehreren Stufen, um sowohl die Analytik der Produkte als auch die Bilanzierung des Gesamtprozesses zu erleichtern.

Die erste Produktabtrennung erfolgt direkt am Reaktorausgang. Im Anschluss wird das Produktgas durch ein Rippenrohr weiter abgekühlt und die kondensierbaren Anteile in einem 2. Reaktionsgefäß gesammelt. In weiterer Folge strömt das Gas zur Kühlung und Kondensation durch zwei Füllkörperkolonnen, jeweils versehen mit einem Auffanggefäß. Die letzte Stufe stellt einen Intensivkühler dar, der die restlichen kondensierbaren Produkte abscheiden sollte. Während der Entnahme der Reaktionsgefäße kann der Produktstrom über einen Bypass direkt in den Abzug geleitet werden.

Die erste Stufe der Gaskühlung besteht aus einem außen gerippten Rohr der Dimension DN20. Angestrebt wird eine Abkühlung des Produktgases um 60 K. An diesen Stellen werden die ersten kondensierbaren Fraktionen abgeschieden. Dabei handelt es sich um Wachse und die Diesel-Fraktion. Zusätzlich wird durch die Abkühlung des Gases die Belastung der nachfolgenden Kolonne beträchtlich reduziert. Die Trennung von Kondensat und Gasstrom vor und nach der Kühlstrecke erfolgt in gläsernen Sammelbehältern ähnlich einer Kühlfalle.

Die Abscheidung der Fraktion $>C_4$ erfolgt in mit Raschigringen gefüllten Kolonnen. Um die Verweilzeit des Gases zu vergrößern, werden 2 Kolonnen hintereinander eingesetzt. Die

Kolonnen werden nach hydrodynamischen Gesichtspunkten entworfen mit dem Ziel die Verweilzeit – zur Verbesserung des Stoffaustausches und der Kondensation – zu maximieren. Die Temperatur soll in der ersten Kolonne möglichst auf ca. 40 °C gesenkt und in der zweiten Kolonne nochmals um etwa 20-25 °C gesenkt werden.

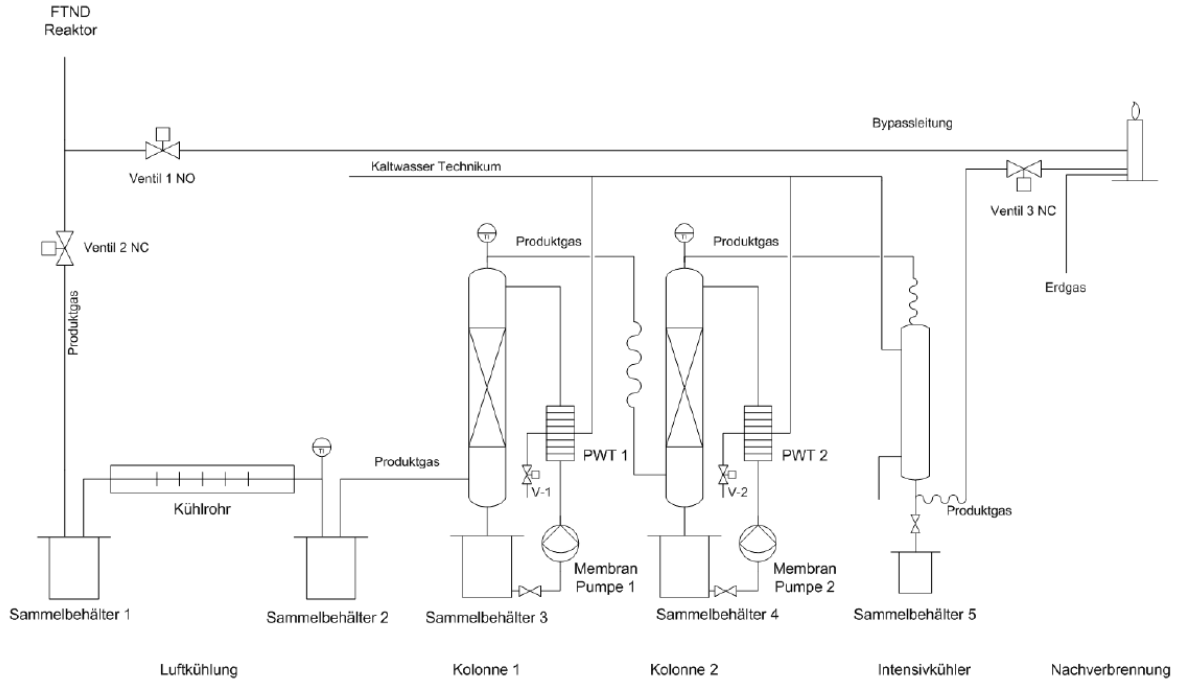


Abbildung 4.5: Schema der Produktkondensation

Es ist vorgesehen, die Kolonnen anfänglich mit Wasser als Waschmedium zu betreiben. Die kontinuierliche Anreicherung mit Kohlenwasserstoffen wird die Kondensation stetig verbessern. Um eine Trennung der beiden Phasen zu verhindern kommt ein Magnetrührer zum Einsatz. Als Förderpumpe wird eine Membranpumpe verwendet, die über Spannungsänderungen am Gleichstromantrieb als auch über den Vordruck saugseitig geregelt werden kann. Die Kühlung der Kolonnen erfolgt über jeweils einen Plattenwärmetauscher, der mittels Leitungswasser gekühlt wird. Die Verbindung des Kolonnenkopfes mit dem Sumpf der nachfolgenden Kolonne erfolgt über einen Edelstahlwellschlauch. Dieser Schlauch dient einerseits als Spannungskompensator und ermöglicht die Abnahme des Kolonnenkopfes ohne Demontearbeiten am Rohrleitungssystem.

Der Betrieb des Intensivkühlers erfolgt mit der fix installierten Kaltwasserversorgung, die Wasser mit einer Temperatur von 5 °C liefert. Diese als letzte Stufe vorgesehene Kondensationsstufe dient im Wesentlichen dazu, noch verbliebene Produktreste der C₄ und C₅ Fraktion zu kondensieren. Diese werden in einem Reaktionskolben aufgefangen.

Das verbleibende Abgas, welches hauptsächlich aus der nicht kondensierbaren Fraktion < C₄ und erheblichen Mengen CO besteht, wird in einer Fackel verbrannt. Ein kleiner Teilstrom des unverbrannten Gases wird direkt nach dem Intensivkühler abgezweigt und zur weiteren

Analyse einem Analysengerät, welches CO, H₂, CH₄, O₂ und CO₂ detektieren kann, zugeführt. Mittels Gasproberohre kann der nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffanteil analysiert werden. Die Analyse der flüssigen Produkte erfolgte mittels GC-MS, simulierter Destillation und genormter Analysemethoden der Brennstofftechnik. Diese umfassen Anilinpunkt, Dichte, Viskosität und Dampfdruck.

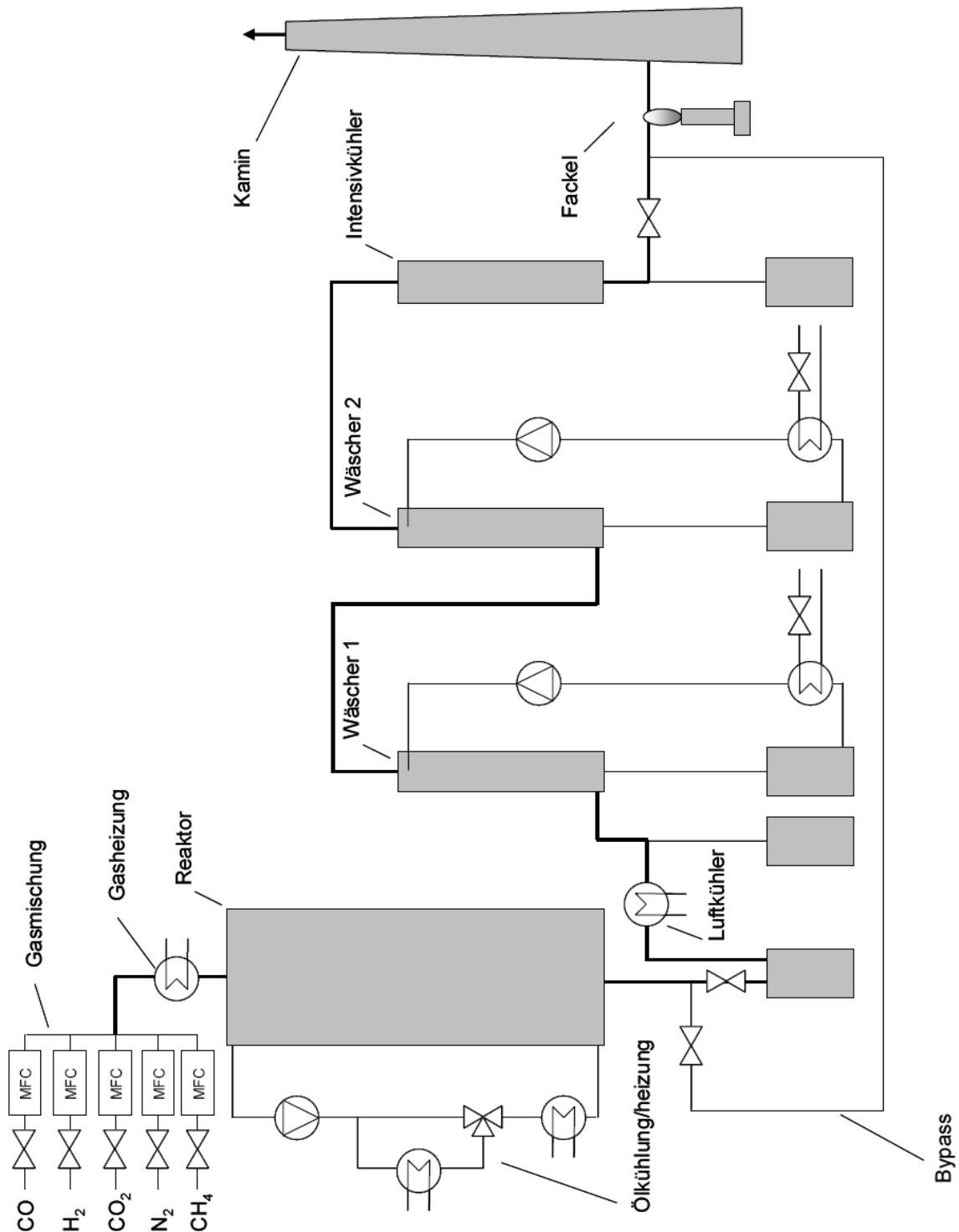


Abbildung 4.6: Anlagenfließbild der Fischer-Tropsch Anlage

4.2 Apparatur für Katalysatortests

4.2.1 Aufbau der Anlage

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus dem Reaktor, der Produktkondensation, zwei Heizschalen und der Gaszuführung.

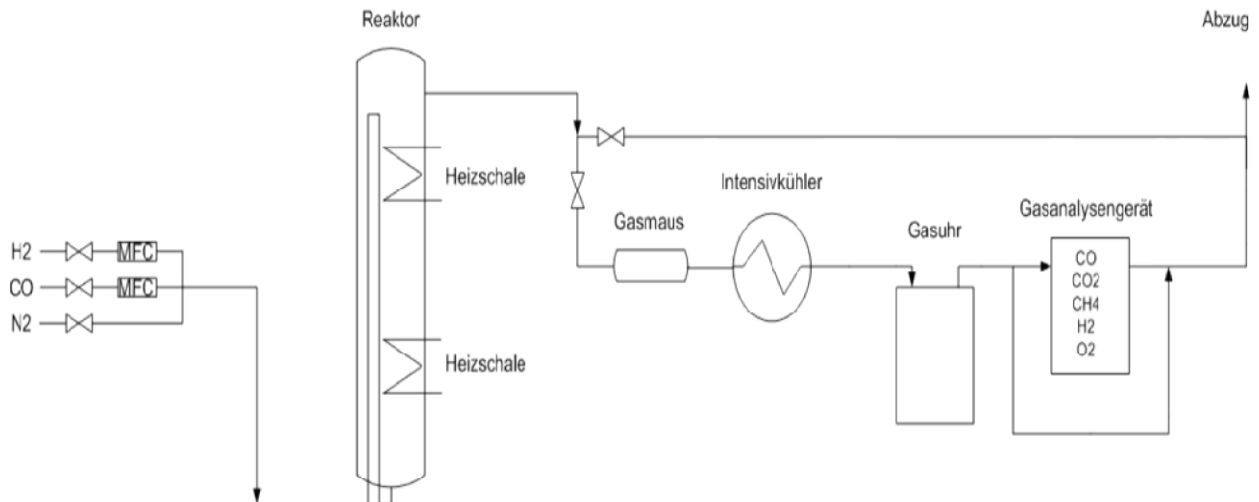


Abbildung 4.7: Fließbild der Kinetikapparatur für Katalysatortests

Der zylindrische Reaktor besteht aus Quarzglas und wird bei Umgebungsdruck als Festbett betrieben. Quarzglas hat den Vorteil, dass es bis 1000 °C eingesetzt werden kann und keinerlei Reaktion mit dem Synthesegas eingeht. Der Reaktor besitzt zwei Gaseinlässe an der Unterseite, von denen einer zur Gasvorheizung dient. Dieser Einlass besteht aus einem Glasrohr, das an der Reaktorausenseite in einer Schleife nach oben und wieder nach unten läuft und sich mit dem anderen Einlass vereinigt. Der Gasauslass befindet sich im oberen Teil des Reaktors. Verschlossen wird der Reaktor mittels eines Teflon-Schraubverschlusses. In dessen Mitte ist ein an der Unterseite zugeschweißtes Edelstahlrohr eingeschraubt. Darin befinden sich zwei Thermoelemente für die Temperaturregler der Heizschalen und ein frei verschiebbares Thermoelement.

Die Beheizung erfolgt durch elektrische Heizschalen, die um den Reaktor angeordnet sind. Für die FT-Synthese wird ein möglichst isothermes Festbett benötigt. Um dies zu erreichen, wurde die Anlage mit zwei 250mm hohen Heizschalen ausgestattet, die unabhängig voneinander über Temperaturregler der Marke Eurotherm, Modell 3116 geregelt werden. Die Temperaturelemente dieser Regler sind etwa bis in die Mitte der jeweiligen Heizschale eingeschoben. Da diese Heizschalen mit 115V betrieben werden wird jeweils ein Stelltrafo verwendet, der die Netzspannung von 230V halbiert.

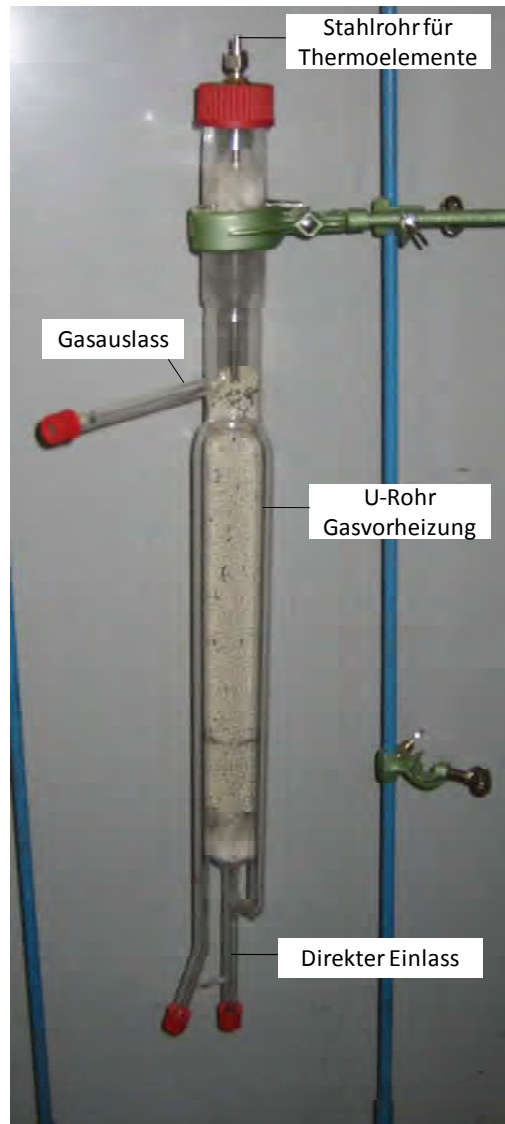


Abbildung 4.8: Reaktor (Heizschalen entfernt)

In den untersten 5 cm des Reaktors befindet sich Glaswolle. Einerseits wird sie benötigt, damit der Katalysator nicht in den Gaseinlass gelangen kann und andererseits wird das Synthesegas beim Durchströmen weiter vorgeheizt. Die Katalysatorschüttung befindet sich in einem Abstand von 5 bis 35 cm zum Boden des Reaktors.

Die Produktkondensation wurde während der Versuche laufend verändert und hinsichtlich guter Auswertbarkeit der Produkte verbessert.

Das Produktgas gelangt über eine beheizte Leitung in den Intensivkühler und danach in die Gasmaus. Das Kondensat wird in einem Kolben gesammelt, der sich in einem Eisbad befindet. Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, dass das Produkt nicht verdünnt wird.

Nachteilig wirkt sich die Größe des Kühlers im Vergleich zur produzierten Produktmenge aus. Es wird relativ viel Flüssigkeit zurückgehalten und läuft in unregelmäßigen Abständen tropfenweise in den Kolben. Über den Zeitraum von einer Stunde lässt sich durch Abwägen

des Kolbeninhaltes nur schwer eine Aussage über die gebildete Produktmenge treffen, über längere Zeiträume ist das aber sehr wohl möglich.

Nach dem Kühler wird die Produktgasmenge mittels einer Gasuhr bestimmt und die Volumenanteile von CO, CO₂, CH₄, H₂ und O₂ mittels einer Online-Gasanalyse gemessen. Die Synthesegaskomponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid können in beliebigen Verhältnissen über zwei MFC's der Firma Bronkhorst geregelt zugeführt werden. Der MFC für Wasserstoff hat einen maximalen Durchfluss von 75 NI/h, jener für Kohlenmonoxid 30 NI/h. Diese beiden Gase werden gemeinsam in ein Edelstahlrohr geleitet und dadurch gemischt. Der Stickstoff-Volumenstrom wird über ein Rotameter eingestellt. Durch die gemeinsame Einleitung mit dem Synthesegas in einen Teflonschlauch werden die Gase gemischt.

4.2.2 Analyse der Gase und der flüssigen Produkte

Das bei der Synthese anfallende Produktgas besteht aus nicht umgesetztem Synthesegas, der nicht kondensierbaren Fraktion <C₄ und CO₂. Es wird einerseits eine „Online-Gasanalyse“ durchgeführt und andererseits werden Gasproben mittels einer Gasmaus gezogen und in einem Gaschromatographen (GC) analysiert.

Der Begriff „Produktgas“ wird üblicher Weise auch für das bei der Biomassevergasung erzeugte Rohgas verwendet. Erst nach der Gasreinigung und Einstellung des für die Synthese erforderlichen H₂/CO-Verhältnisses wird es als „Synthesegas“ bezeichnet. Dies wird hier erwähnt, um Missverständnisse bezüglich des Begriffes Produktgas auszuschließen. In dieser Arbeit wird in weiterer Folge „Produktgas“ für die gasförmigen Produkte nach der FT-Synthese verwendet.

Für die kontinuierliche Gasmessung wird ein Rosemount NGA2000 eingesetzt. Es wird ein Teilstrom des Produktgases von etwa 15 l/h abgesaugt und durch einen Kühlkoffer in das Messgerät geleitet. Der Kühlkoffer dient dazu, alle noch im Gas gelösten kondensierbaren Substanzen abzuscheiden und somit eine Verunreinigung des Analysengerätes zu verhindern. Die Messung der relativen Konzentrationen von CO, CO₂, CH₄, H₂ und O₂ erfolgt über verschiedene Sensoren:

- Wärmeleitfähigkeitsdetektor für die Messung von H₂
- Infrarotdetektor für die Messung von CO, CO₂ und CH₄
- Paramagnetischer Detektor für die Messung von O₂

Der verwendete Gaschromatograph GC-17A der Firma Shimadzu besteht aus einem Injektor, einer unpolaren Trennsäule im GC-Ofen und einem Detektor. Im Injektor wird ein definiertes Volumen von 100 µl der Probe aus der Gasmaus mittels einer Injektionsnadel eingespritzt. Durch unterschiedliche Wechselwirkung der einzelnen Substanzen mit der Trennsäule werden diese aufgetrennt. Je höher die Anzahl der C-Atome der Gasmoleküle, desto mehr Zeit benötigen sie, um die Trennsäule zu passieren. Diese Zeit wird in der

Chromatographie „Retentionszeit“ genannt. Die Substanzen werden mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) detektiert. Man erhält ein Chromatogramm, in dem das Detektorsignal in Volt über der Retentionszeit in Minuten aufgetragen ist.

Durch die Kalibrierung des Gas-GC mit einem Kalibriergas ist eine Quantifizierung der einzelnen Gaskomponenten möglich. Die Fläche unter dem jeweiligen Peak entspricht der Konzentration des Gases. In der vorliegenden Arbeit wurde Methan (CH_4), Ethylen (C_2H_4), Ethan (C_2H_6) und Propan (C_3H_8) mit dem Gas-GC gemessen.

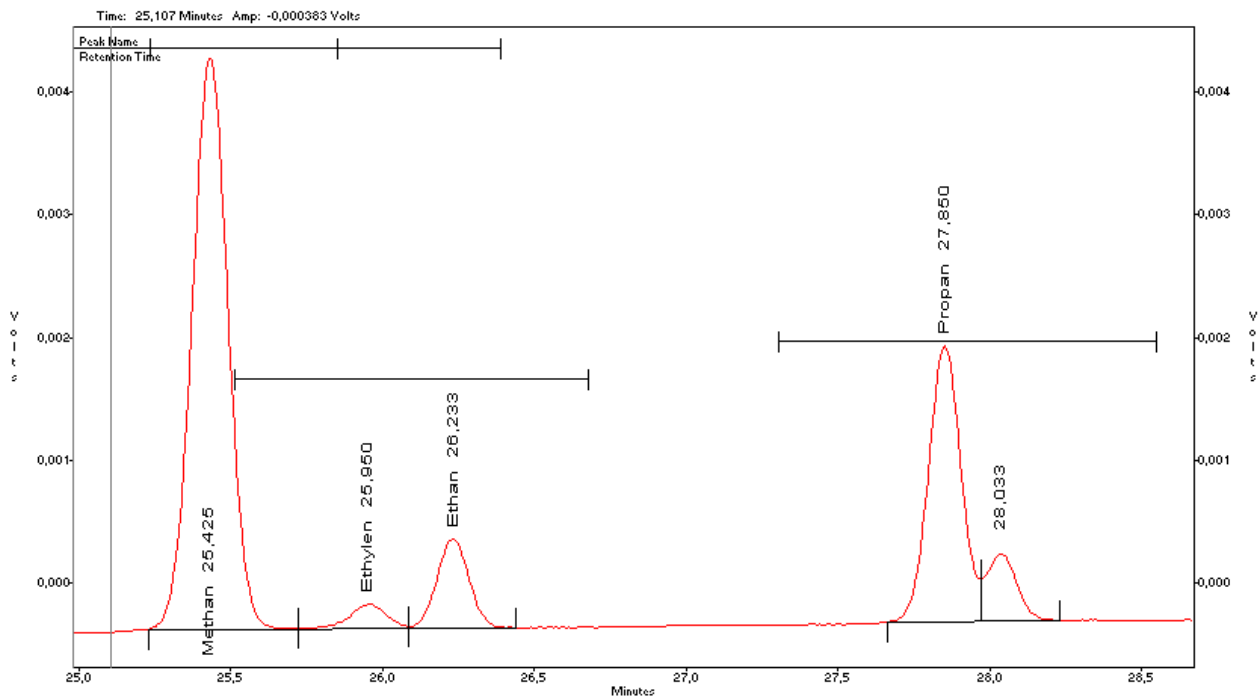


Abbildung 4.9: Chromatogramm des Gas-GC

Die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden kondensierbaren Produkte werden in einem Kolben unterhalb des Intensivkühlers aufgefangen und in einen Messkolben umgefüllt. Sie bestehen aus einer wässrigen und einer organischen Phase, die abgewogen und getrennt analysiert werden. Im Kopf des Kühlers und an den Kühltaschen lagern sich Wachse an. Diese werden mit heißem Wasser gelöst und ebenfalls analysiert. Es werden zwei Analysen durchgeführt:

- Auftrennung über einen GC und Detektion mittels Massenspektrometer (GC-MS)
- Auftrennung über einen GC und Detektion mittels Flammenionisation, eine so genannte simulierte Destillation (SimDest)

Die GC's der beiden Verfahren funktionieren nach demselben Prinzip wie der GC für die Gasanalyse. Abbildung 4.10 zeigt ein GC-MS-Chromatogramm. Über den Peaks ist die Retentionszeit aufgetragen.

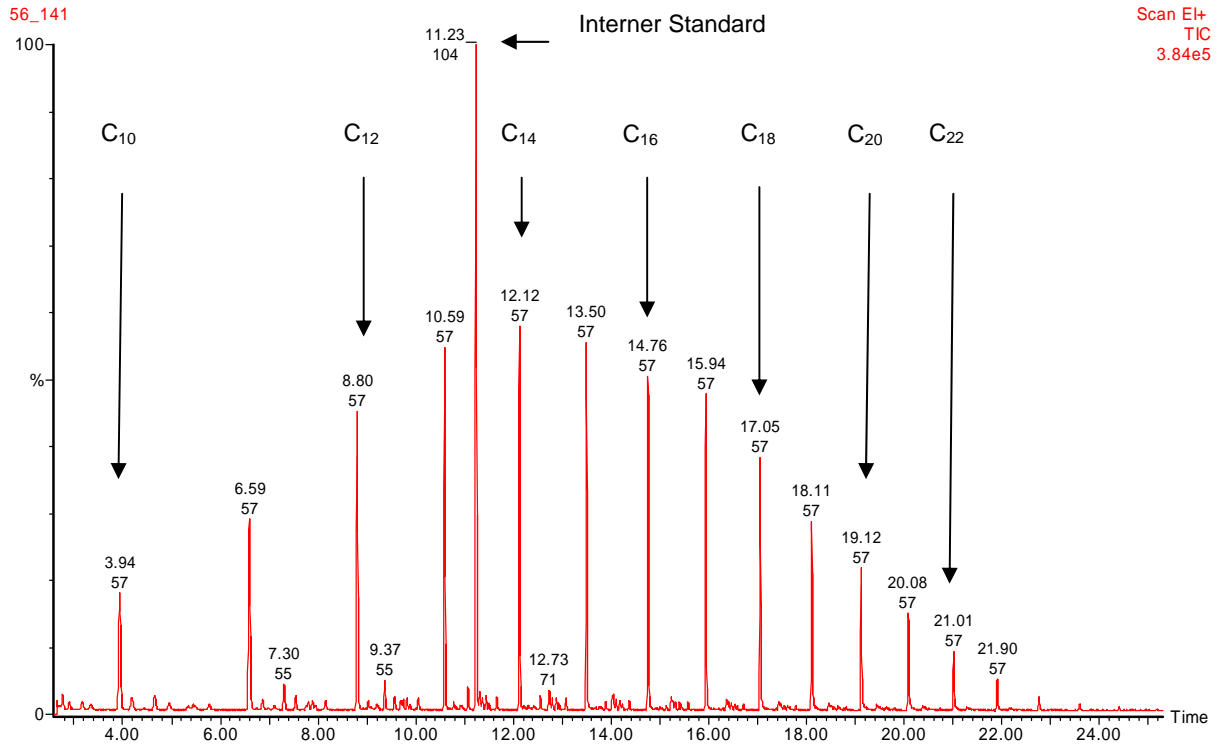


Abbildung 4.10: GC-MS-Chromatogramm der flüssigen organischen Phase

Der Peak bei einer Retentionszeit von 11,23min wird durch den internen Standard verursacht. In Tabelle 4.2 sind die Retentionszeiten verschiedener Standards von n-Alkanen angeführt.

Tabelle 4.2: Retentionszeiten verschiedener n-Alkan Standards

n-Alkan	Retentionszeit [min]
C ₁₀	3,95
C ₁₁	6,60
C ₁₂	8,80
C ₁₃	10,60
C ₁₄	12,10
C ₁₅	13,50
C ₁₆	14,75
C ₁₇	15,95
C ₁₈	17,05
C ₁₉	18,11
C ₂₀	19,12
C ₂₁	20,09
C ₂₂	21,01
C ₂₃	21,91
C ₂₄	22,77
C ₂₅	23,60

Kohlenwasserstoffe mit einer höheren Anzahl an C-Atomen haben bei der Gaschromatographie eine längere Retentionszeit. Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Retentionszeit und dem Siedepunkt. Durch die Aufgabe von Standards mit bekanntem Siedepunkt wird eine Kalibrierkurve erstellt.

Tabelle 4.3: Retentionszeiten und Siedetemperaturen der Standards für die Kalibrierung der SimDest

Name	Formel	Retentionszeit [min]	Siedepunkt [°C]
Hexan	C ₆ H ₁₄	3,13	68,75
Oktan	C ₈ H ₁₈	6,04	125,65
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	10,74	174,15
Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	21,93	270,65
Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀	36,23	391
Hexatriacontan	C ₃₆ H ₇₄	53,97	499

Mit Hilfe der Kalibrierkurve (Abb. 4.11) kann auch unbekanntes Substanzen über die Retentionszeit eine Siedetemperatur zugeordnet werden. Es ergibt sich ein Siedeverlauf für die Probe. Es können ein Siedebeginn, ein Siedeende und ein Siedebereich definiert werden (Abb. 4.12). In der vorliegenden Arbeit wird die Fraktion mit einem Siedebereich bis 180 °C als Naphtha bezeichnet. Die Fraktion Diesel siedet zwischen 180 und 320 °C, höher siedende Komponenten werden als Rückstand bezeichnet.

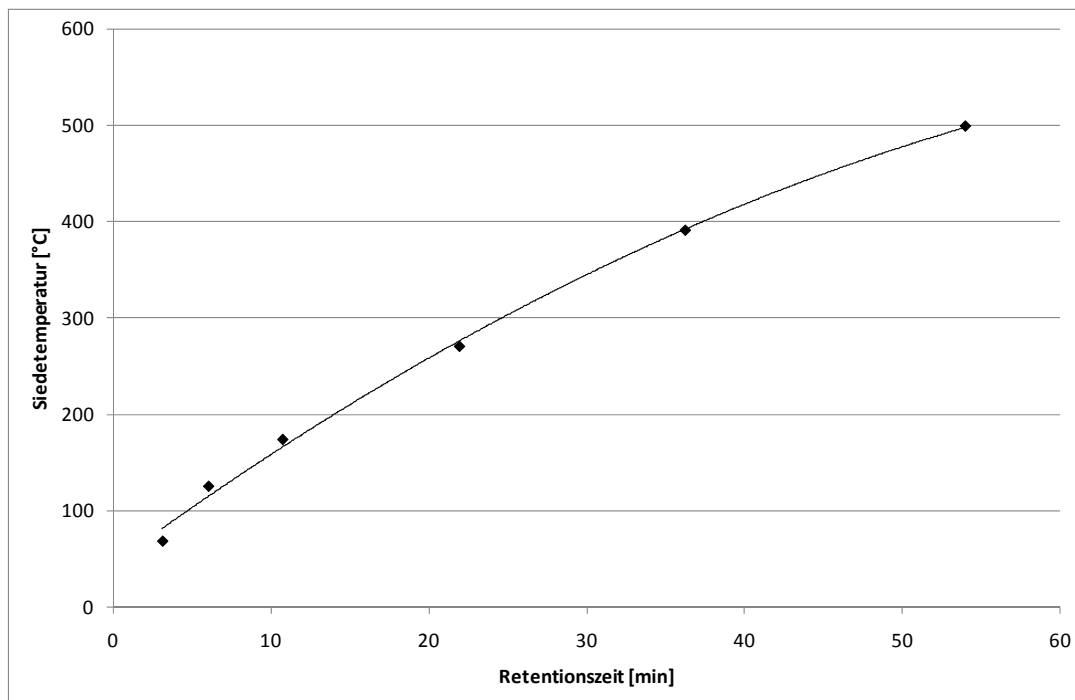


Abbildung 4.11: Kalibrierkurve für die SimDest

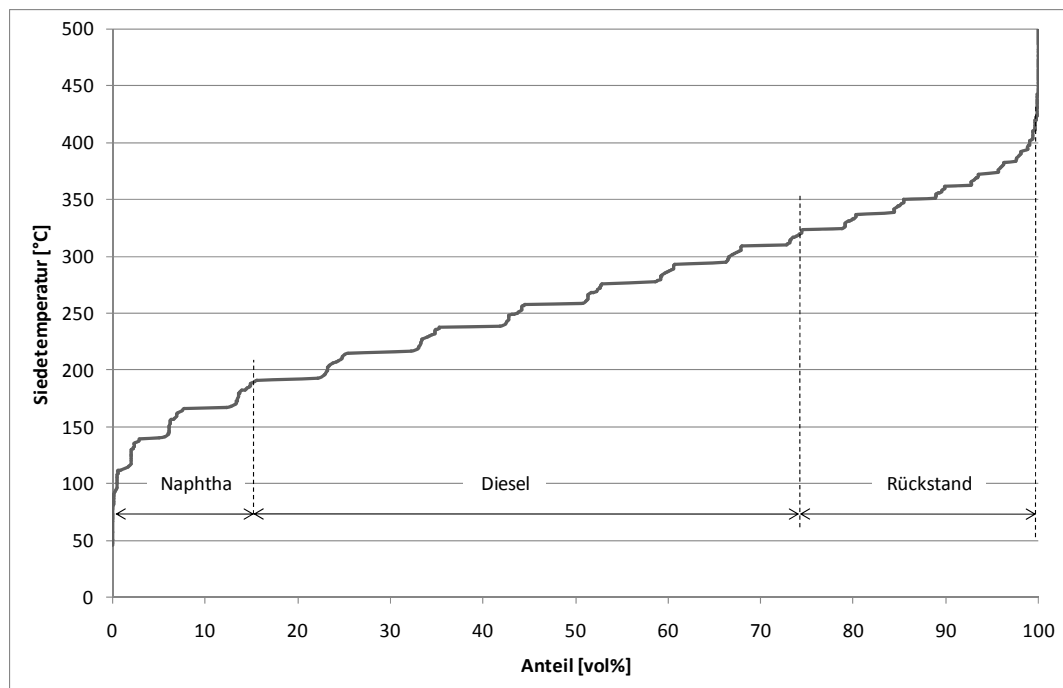


Abbildung 4.12: Siedeverlauf aus SimDest

4.2.3 Katalysatoren

Bei den durchgeführten Versuchen wurden zwei verschiedene Katalysatoren verwendet. Genauer Informationen über den Aufbau, die Bestandteile und die Herstellung der Katalysatoren sind von den Herstellern aus Geheimhaltungsgründen nicht erhältlich.

4.2.3.1 Eisenkatalysator

Der verwendete Eisenkatalysator wird normalerweise für die Ammoniak-Synthese unter hohem Druck und Temperatur (über 100 bar und 360-550 °C) eingesetzt. Er besteht aus den Hauptkomponenten Fe_2O_3 und FeO , sowie K_2O , Al_2O_3 , MgO und CaO als Promotoren. Die Katalysatoroberfläche ist bereits vorreduziert und besteht zu 90 % aus elementarem Eisen.

Der Katalysator besteht aus unregelmäßig geformten Partikeln mit einem Durchmesser von 1,5-3 mm und einer Schüttdichte von 2,2 kg/m³.



Abbildung 4.13: Eisenkatalysator

4.2.3.2 Kobalt-Rutheniumkatalysator

Der verwendete Kobalt-Rutheniumkatalysator wird normalerweise bei einem Druck von 20-30bar und Temperaturen von 180-220°C für die FT-Synthese in Festbettreaktoren eingesetzt. Über die genaue Zusammensetzung gibt es aus Geheimhaltungsgründen keine näheren Informationen. Der Katalysator wird im oxidierten Zustand geliefert und muss vor dem Einsatz reduziert werden.

Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Extrusion. Die einzelnen Partikel haben eine Länge von etwa 5mm und eine Breite von 1mm. Die Schüttdichte beträgt 0,7 kg/m³.



Abbildung 4.14: Kobalt-Katalysator

4.3 Versuche mit Eisenkatalysator

Versuche mit Fe-Katalysator wurden sowohl in der Technikumsanlage als auch in der Testapparatur für Katalysatoren durchgeführt

4.3.1 Versuche in der Technikumsanlage

Die Versuche, die im Rahmen dieses Projektes in der Technikumsanlage durchgeführt wurden, können in drei Serien eingeteilt werden. Tabelle 4.4 zeigt die Betriebsparameter.

Tabelle 4.4: Eingestellte Betriebsparameter

Reaktortemperatur [°C]	Syntesegasvolumenstrom [Nm ³ /h]	H ₂ /CO	Katalysatormenge [kg]	Inertmaterial [kg]
210-250	0,4-2	1-2	6 (vorreduziert)	36
265	0,05-0,25	2	6 (frisch reduziert)	15
250-270	0,3-0,5	0,5-3	25,7 (frisch- und vorreduziert)	0

Dem Synthesegas wurde neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid im jeweiligen Verhältnis noch 10 % Stickstoff beigemischt.

Die erste Versuchsserie wurde im Rahmen der Inbetriebnahme des Reaktors durchgeführt. Die Katalysatormenge von 6kg für einen geplanten Synthesegasvolumenstrom von 2 Nm³/h basiert auf Literaturwerten von 1938 betriebenen Fischer-Tropsch Reaktoren. Der Katalysator wurde vom Hersteller vorreduziert und für diese Versuche nicht weiter vorbehandelt. Die Mischung mit 36 kg Inertmaterial wurde in beide Reaktorhälften gefüllt. Bei der maximal erreichten Temperatur von 250°C und einem Synthesegasvolumenstrom von 2 Nm³/h kam es zu keinem merklichen Umsatz. Auch die Reduktion des Synthesegases und der damit längeren Verweilzeit im Reaktor brachte keinen Erfolg. Es bildete sich weder flüssiges Produkt noch konnten gasförmige Kohlenwasserstoffe im Produktgas nachgewiesen werden.

Für die zweite Versuchsserie wurden 6 kg Katalysator in einem Reduzierreaktor mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch reduziert. Um ein neuerliches Oxidieren durch Kontakt mit Luft zu verhindern, wurde der Katalysator vor dem Entleeren aus dem Reaktor mit n-Heptan benetzt. Nach dem Mischen mit 15 kg Inertmaterial wurde nur die obere Reaktorhälfte der Technikumsanlage befüllt. Während des Aufheizens auf Synthesetemperatur verdampft das n-Heptan rückstandsfrei. Bei einer Synthesetemperatur von 265 °C kommt es zu einem geringem Umsatz. Flüssige Produkte können nicht nachgewiesen werden. Die Analyse des Produktgases ergibt einen Methangehalt von bis zu 3 vol%, Ethylen, Ethan und Propan sind ebenfalls in Spuren enthalten.

Für die dritte Versuchsserie wurde die obere Reaktorhälfte mit 25,7 kg Katalysator befüllt. Es wurde sowohl der zusätzlich reduzierte der letzten Versuche als auch vom Hersteller vorreduzierter Katalysator verwendet. Es konnte ein geringer Umsatz festgestellt werden. Flüssige Produkte wurden nicht gebildet, das Produktgas enthält etwa die gleichen Konzentrationen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie während der zweiten Versuchsserie.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der vom Hersteller vorreduzierte Katalysator im Anlieferungszustand zu wenig Aktivität für die Fischer-Tropsch-Synthese bei Temperaturen bis 270 °C besitzt. Es wird vermutet, dass die Oberfläche im passivierten Zustand vorlag. Durch das Reduzieren kann die Aktivität gesteigert werden. Aufgrund der geringen Umsätze im Vergleich zu der Größe der Anlage ist es möglich, dass kleine Mengen an flüssigem Produkt gebildet wurden, diese aber nicht bis in die Kondensat-Sammelgefäße gelangen.

4.3.2 Versuche in der Testapparatur für Katalysatoren

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse mit dem verwendeten Eisen-Katalysator in der Technikumsanlage wurde eine Testapparatur für Katalysatoren aufgebaut. In der vorliegenden Arbeit wurden drei Versuche ausgewertet.

Tabelle 4.5: Eingestellte Betriebsparameter

Reaktortemperatur [°C]	H ₂ [NI/h]	CO [NI/h]	H ₂ /CO	Katalysatormenge [g]	Versuchsdauer [hh:mm]
280	40	20	2	750	2:00
300	40	20	2	750	2:00
310	40	20	2	750	2:00

Die Versuche wurden hintereinander durchgeführt. Der Reaktor wurde unter Stickstoffpülung auf 280 °C aufgeheizt. Nachdem diese Temperatur konstant war, wurde die Synthesegaszufuhr aktiviert und der Stickstoff abgedreht. Die Messungen begannen, sobald sich ein stabiler Betrieb einstellte. Nach der Versuchsdauer von zwei Stunden wurde die Temperatur für die Folgeversuche erhöht.

4.3.2.1 Umsatz und Gaskontraktion

In der Tabelle 4.6 sind die Umsätze und die Gaskontraktion für die Versuche 1 -3 zu sehen.

Tabelle 4.6: Umsatz und Gaskontraktion

Versuch	CO-Umsatz [%]	H ₂ -Umsatz [%]	Gaskontraktion [%]
1	20,7	3,5	4,2
2	44,5	5,8	9,8
3	57,6	7,3	13,3

Die Umsätze an CO und H₂ steigen mit zunehmender Temperatur linear an. Der CO-Umsatz ist durch die CO₂-Bildung um ein Vielfaches höher als jener von H₂.

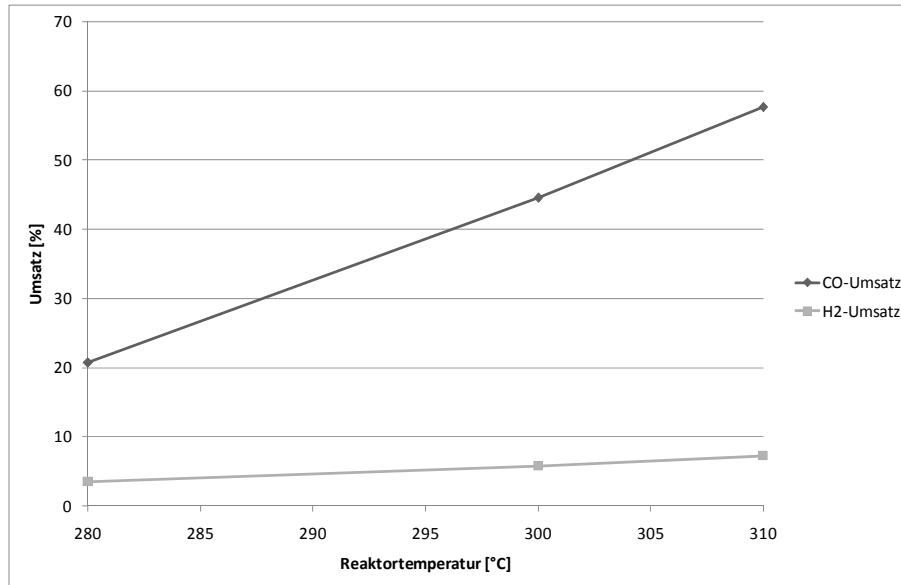


Abbildung 4.15: CO- und H₂-Umsatz

4.3.2.2 Produktgas

Tabelle 4.7 zeigt die Produktgaszusammensetzung. Im oberen Teil der Tabelle ist die Gaszusammensetzung nach allen gemessenen Komponenten aufgeschlüsselt, im unteren Teil wurden CO und H₂ als nicht umgesetztes Synthesegas zusammengefasst, sowie Methan, Ethylen, Ethan und Propan als gasförmige Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen C₁ bis C₃.

Mit steigender Temperatur nehmen der CO-Gehalt im Produktgas ab und der H₂-Gehalt zu. Dieser Trend lässt sich in erster Linie durch die stärkere CO₂-Bildung erklären. Die Summe von CO und H₂, zusammengefasst als das nicht umgesetzte Synthesegas, nimmt ab, bildet aber immer den größten Anteil am Produktgas.

Tabelle 4.7: Produktgaszusammensetzung [vol%]

Reaktortemperatur [°C]	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
280	27,89	67,92	3,63	0,31	0,12	0,06	0,07
300	20,72	70,27	8,02	0,58	0,14	0,13	0,14
310	16,34	71,48	10,71	0,93	0,31	0,05	0,18

Reaktortemperatur [°C]	nicht umgesetztes Synthesegas	CO ₂	C ₁ -C ₃
280	95,81	3,63	0,55
300	90,99	8,02	0,99
310	87,82	10,71	1,46

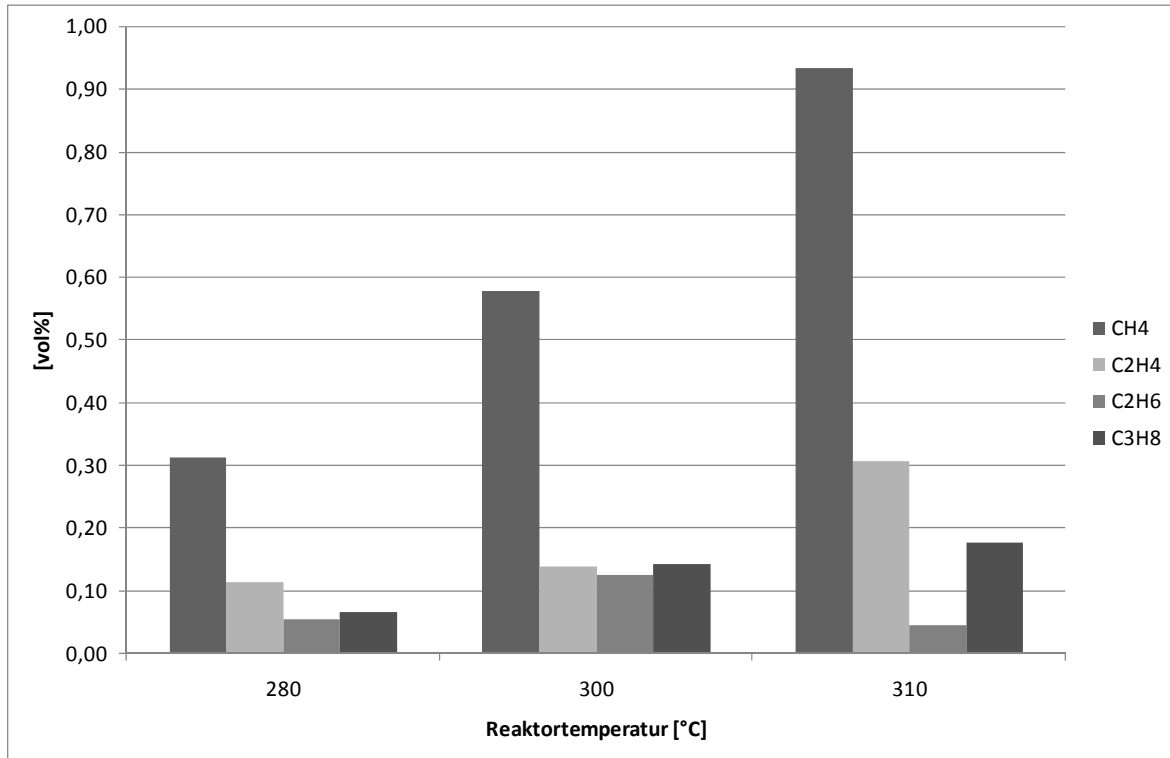


Abbildung 4.16: Gasförmige Kohlenwasserstoffe

Die Konzentration der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas nimmt mit steigender Temperatur zu. Eine Ausnahme bildet Ethan. Die Abbildung 4.16 zeigt die Verteilung der Fraktion C₁-C₃. Das Verhältnis der Gaskomponenten zueinander variiert.

4.3.2.3 Kondensat

Aufgrund der geringen Kondensatmenge ist eine gravimetrische Bestimmung nicht möglich. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Kondensates wurde eine Analyse mittels GC-MS durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt ein typisches Chromatogramm.

Die Probe besteht aus einer Vielzahl an Substanzen mit ähnlicher Retentionszeit, die durch die Trennsäule des Chromatographen nicht aufgetrennt werden können. Die einzelnen Peaks überlagern sich gegenseitig, wodurch es zu einem Anstieg der Basislinie kommt.

Durch die Aufgabe von Standards können n-Alkane mit Kohlenstoffzahlen von C₁₃ bis C₁₉ eindeutig nachgewiesen werden. Für die restlichen Substanzen standen keine Standards zur Verfügung. Die Massenspektren der Komponenten mit hohen Retentionszeiten liefern Hinweise, dass es sich um Aromaten bzw. Verbindungen von Aromaten und Alkanen, zyklische Verbindungen sowie Isomere dieser Verbindungen handelt.

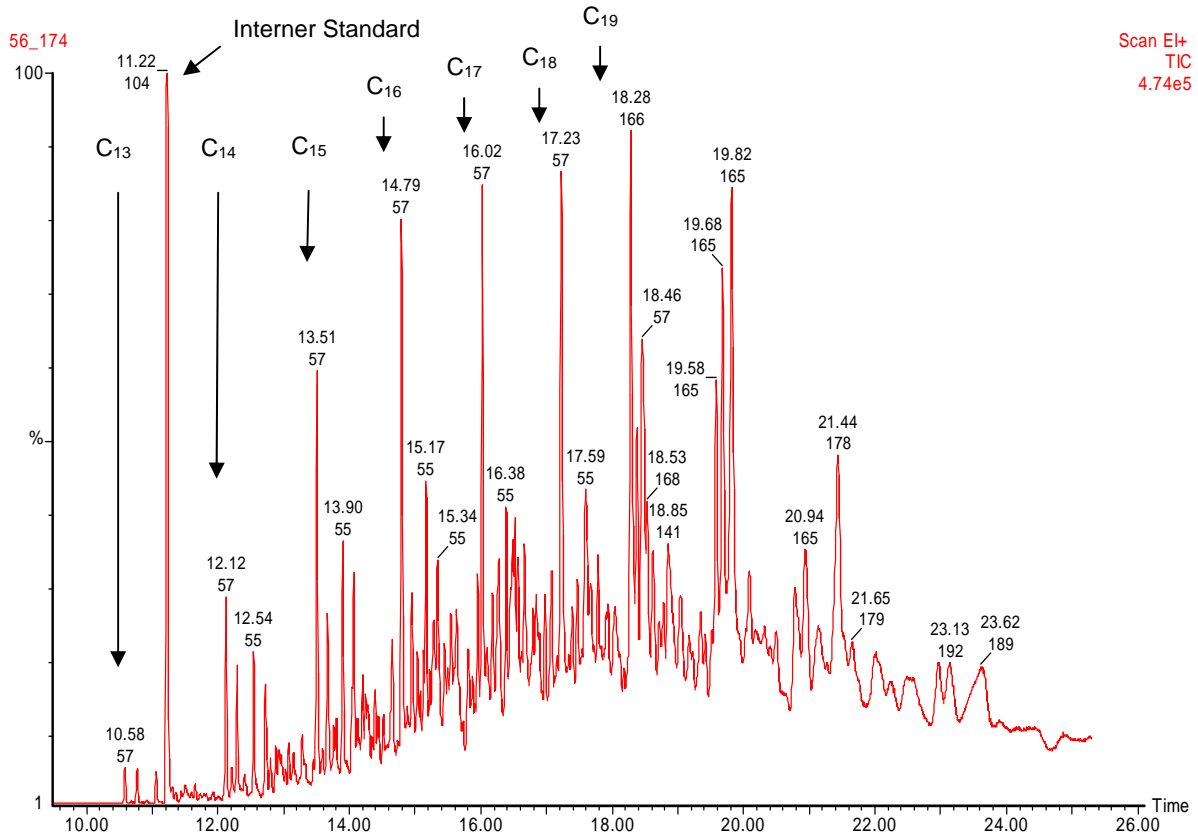


Abbildung 4.17: GC-MS Chromatogramm

In Tabelle 4.8 sind die aus der Massenbilanz berechneten Mengen an Kondensat und Koks aufgelistet. Die Menge nimmt mit steigender Temperatur linear zu. Von der Berechnung der Sauerstoffbilanz wurde abgesehen, da die dafür nötigen Annahmen nicht ohne großen Fehler getroffen werden können. Durch die große Anzahl an unbekanntem Verbindungen ist es möglich, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Kondensates aus Sauerstoffverbindungen besteht.

Tabelle 4.8: Kondensat und Koks aus der Massenbilanz berechnet

Reaktortemperatur [°C]	Kondensat und Koks [g/h]
280	0,61
300	2,08
310	2,91

Das Produktgas enthält zwischen 3,6 und 10,7 % CO₂. Es kann nicht quantifiziert werden, wie viel davon auf Koksabscheidung und den Ablauf von Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

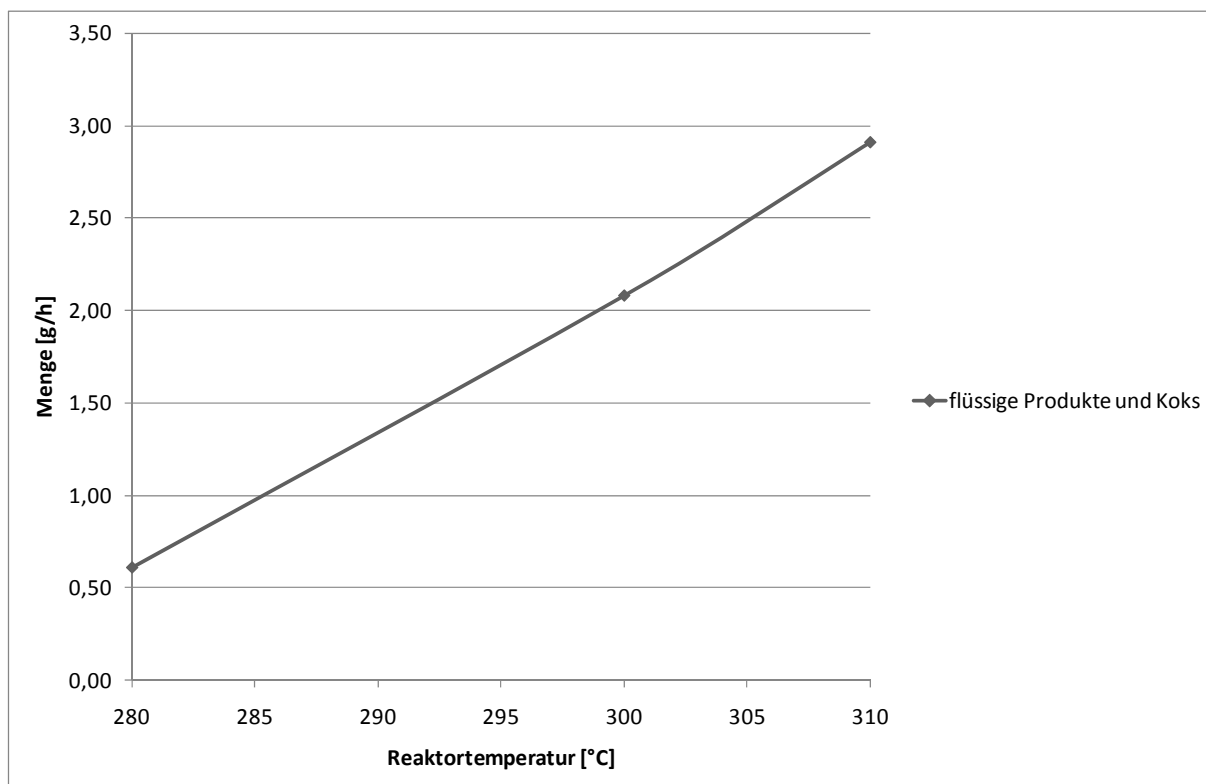


Abbildung 4.18: Flüssige Produkte und Koks

4.4 Versuche mit Kobalt-Rutheniumkatalysator

Die Versuche mit dem Kobalt-Rutheniumkatalysator wurden ausschließlich mit der Testapparatur für Katalysatoren durchgeführt.

Bei den ersten Versuchen wurde der Reaktor mit 230 g Kobalt-Rutheniumkatalysator gefüllt. Vor dem ersten Versuch wurde der Katalysator reduziert.

Für die Versuche wurde der Reaktor unter Stickstoffspülung mit etwa 50 NI/h bis auf 180 °C aufgeheizt und anschließend der Wasserstoffvolumenstrom langsam bis auf 66 NI/h gesteigert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Reaktortemperatur nicht zu stark ansteigt. Sobald sich die Temperatur bei vollem Wasserstoffvolumenstrom stabilisiert hat, wird der Kohlenmonoxidvolumenstrom langsam gesteigert. Bei einem CO-Volumenstrom von 2 NI/h springt die FT-Reaktion im Reaktor an. Man bemerkt einen deutlichen Temperaturanstieg. Bei weiterer Steigerung des CO-Volumenstromes läuft die Reaktion unkontrolliert in einer etwa 1 cm dicken Schicht am Boden des Reaktors ab. Die Reaktionswärme kann aus dieser Schicht nicht abgeführt werden. Die Temperatur steigt bis auf 600 °C an.

Der CO-Umsatz beträgt 100 %. Aufgrund der Temperatur in der Reaktionszone, die weit über der Temperatur für die FT-Synthese liegt, werden keine höheren Kohlenwasserstoffe gebildet. Das Produktgas besteht aus nicht umgesetztem Wasserstoff, Methan und CO₂. Im Kondensat des Kühlers konnte außer Wasser nichts nachgewiesen werden. Tabelle 4.9 zeigt die Produktgaszusammensetzung für verschiedene H₂/CO-Verhältnisse:

Tabelle 4.9: Produktgaszusammensetzung [vol%]

H ₂ /CO	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄
1,9	0	10,8	24,4	64,8
2,0	0	11,6	22,3	66,1
2,1	0	13,0	19,4	67,6

In der reaktiven Zone des Reaktors kommt es zu einer starken Kohlenstoffabscheidung. Dadurch lässt sich der CO₂-Gehalt des Produktgases erklären.

Das Problem der Temperaturabführung wurde für die folgenden Versuche durch Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial gelöst. Da die Form und die Schüttdichte von Katalysator und Inertmaterial stark voneinander abweichen, lässt sich nur schwierig eine homogene Mischung herstellen. Inertmaterial und Katalysator wurden in Schichten in den Reaktor eingefüllt und dieser danach waagrecht geschüttelt und gedreht. Auf diesem Weg erhält man eine gute Durchmischung (siehe Abbildung 4.19).

Es wurden sechs Versuche mit 20 g Kobalt-Rutheniumkatalysator gemischt mit 330 g Inertmaterial ausgewertet und bilanziert. Die Versuche eins bis drei und vier bis sechs wurden jeweils hintereinander durchgeführt. Während des ersten Versuchsblock wurde die Temperatur variiert, bei der zweiten Versuchsserie wurde das Synthesegasverhältnis variiert. Für alle Versuche wurde derselbe Katalysator verwendet.



Abbildung 4.19: Links: Schichten von Katalysator und Inertmaterial; rechts: die Mischung

Tabelle 4.10: Betriebsparameter

Versuch	Reaktortemperatur [°C]	H ₂ [NI/h]	CO [NI/h]	H ₂ /CO	Katalysatormenge [g]	Versuchsdauer [hh:mm]
1	200	31,5	15	2,1	20	20:40
2	210	31,5	15	2,1	20	25:30
3	220	31,5	15	2,1	20	21:30
4	220	31,5	15	2,1	20	17:20
5	220	33	15	2,2	20	23:10
6	220	30	15	2	20	24:00

Der erste Versuchsblock wurde direkt nach dem Reduzieren des Katalysators durchgeführt. Der Reaktor wurde von der Reduktionstemperatur auf 200°C abgekühlt und der H₂-Volumenstrom auf 31,5 NI/h eingestellt. Anschließend wurde die CO-Konzentration so langsam gesteigert, dass die Reaktortemperatur 210 °C nicht übersteigt.

Für den zweiten Versuchsblock wurde der Reaktor unter Stickstoffspülung auf 220 °C aufgeheizt und danach der H₂-Volumenstrom langsam auf 31,5 NI/h gesteigert. Durch Probleme mit einem Filter wurde der Reaktor für zwei Stunden so betrieben, bevor der Kohlenmonoxid-Volumenstrom zudosiert wurde.

4.4.1 Temperaturvariation

4.4.1.1 Umsatz und Gaskontraktion

Die folgenden beiden Diagramme zeigen die Änderung des CO- und des H₂-Umsatzes über die Versuchsdauer.

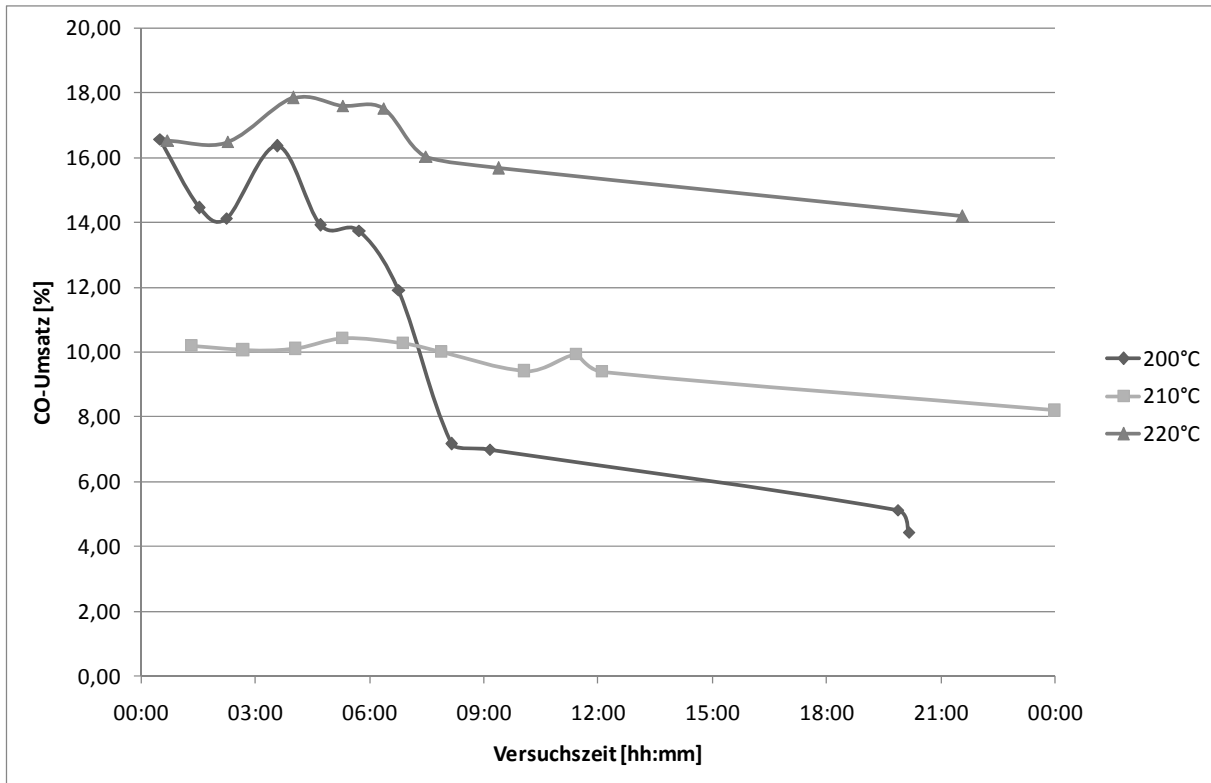


Abbildung 4.20: CO-Umsatz über die Versuchszeit

Der Verlauf der Umsätze bei 200°C nimmt in den ersten 9 Versuchsstunden rapide ab. Dieser Versuch wurde mit frisch reduziertem Katalysator durchgeführt, welcher hoch reaktiv ist und durch die Synthese teilweise deaktiviert wird.

Mit steigender Temperatur nehmen die Umsätze zu, sie gehen jedoch über die Versuchsdauer kontinuierlich zurück. Da die Versuche hintereinander durchgeführt wurden und der Katalysator laufend an Aktivität verlor, ist es nicht möglich, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Temperatur und Umsatz herzustellen.

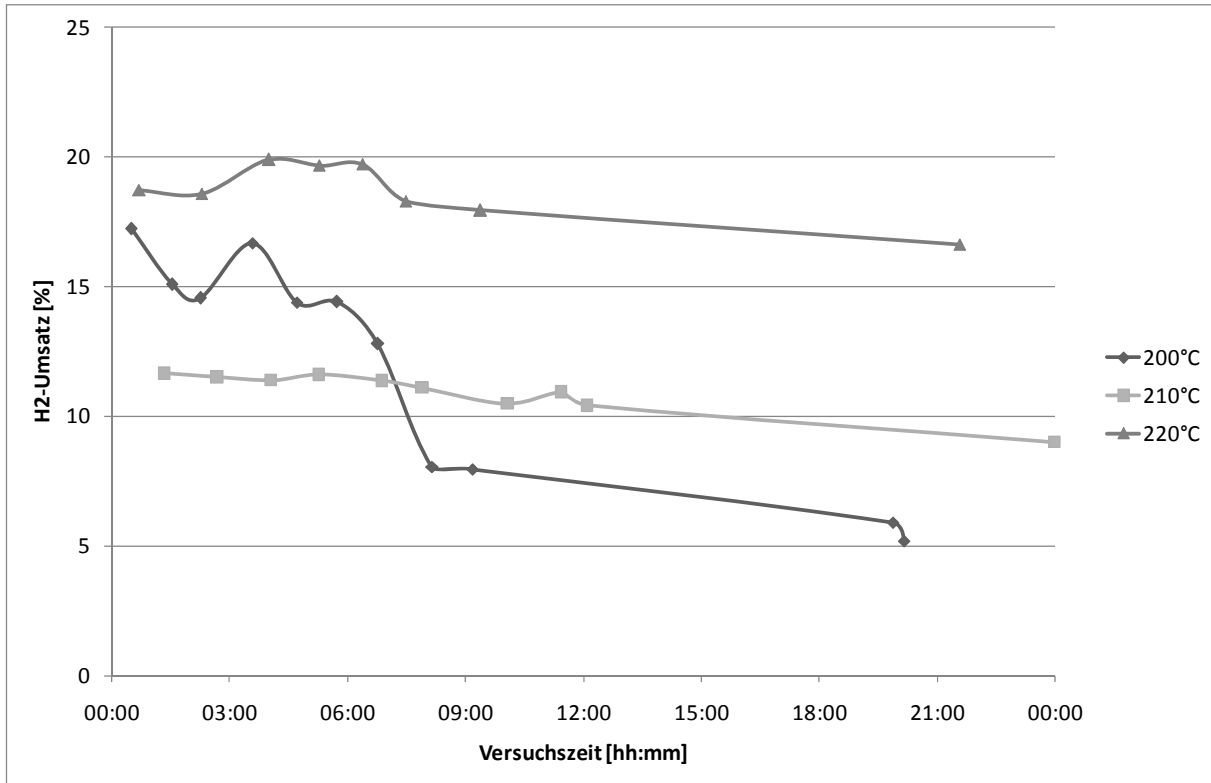


Abbildung 4.21: H₂-Umsatz über die Versuchszeit

Tabelle 4.11 zeigt die gemittelten Umsätze und die gemittelte Gaskontraktion über die Versuchsdauer.

Tabelle 4.11: Umsätze und Gaskontraktion

Reaktortemperatur [°C]	CO-Umsatz [%]	H ₂ -Umsatz [%]	Gaskontraktion [%]
200	9,4	10,2	11,5
210	9,8	10,9	11,5
220	16,5	18,7	17,2

4.4.1.2 Produktgas

Das Produktgas besteht zu einem Großteil aus nicht umgesetztem Synthesegas. CO₂ wird nicht bzw. in so geringen Mengen gebildet, dass es mit dem Online Gasanalysengerät nicht gemessen werden kann. Die gemessene Zusammensetzung ist in der Tabelle 4.12 enthalten und die gasförmigen Kohlenwasserstoffe sind in der Abbildung 4.22 anschaulich dargestellt.

Tabelle 4.12: Produktgaszusammensetzung [vol%]

Reaktortemperatur [°C]	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
200	32,31	67,25	0,00	0,36	0,01	0,02	0,05
210	32,26	66,88	0,00	0,72	0,01	0,04	0,09
220	32,17	65,78	0,00	1,74	0,02	0,12	0,17

Reaktortemperatur [°C]	nicht umgesetztes Synthesegas	CO ₂	C ₁ -C ₃
200	99,56	0,00	0,44
210	99,13	0,00	0,87
220	97,95	0,00	2,05

Der Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas nimmt mit steigender Temperatur, und damit auch steigendem Umsatz, zu. Es zeigt sich eine typische Verteilung mit der höchsten Konzentration bei Methan, der geringsten bei Ethylen und steigenden Konzentrationen für Ethan und Propan.

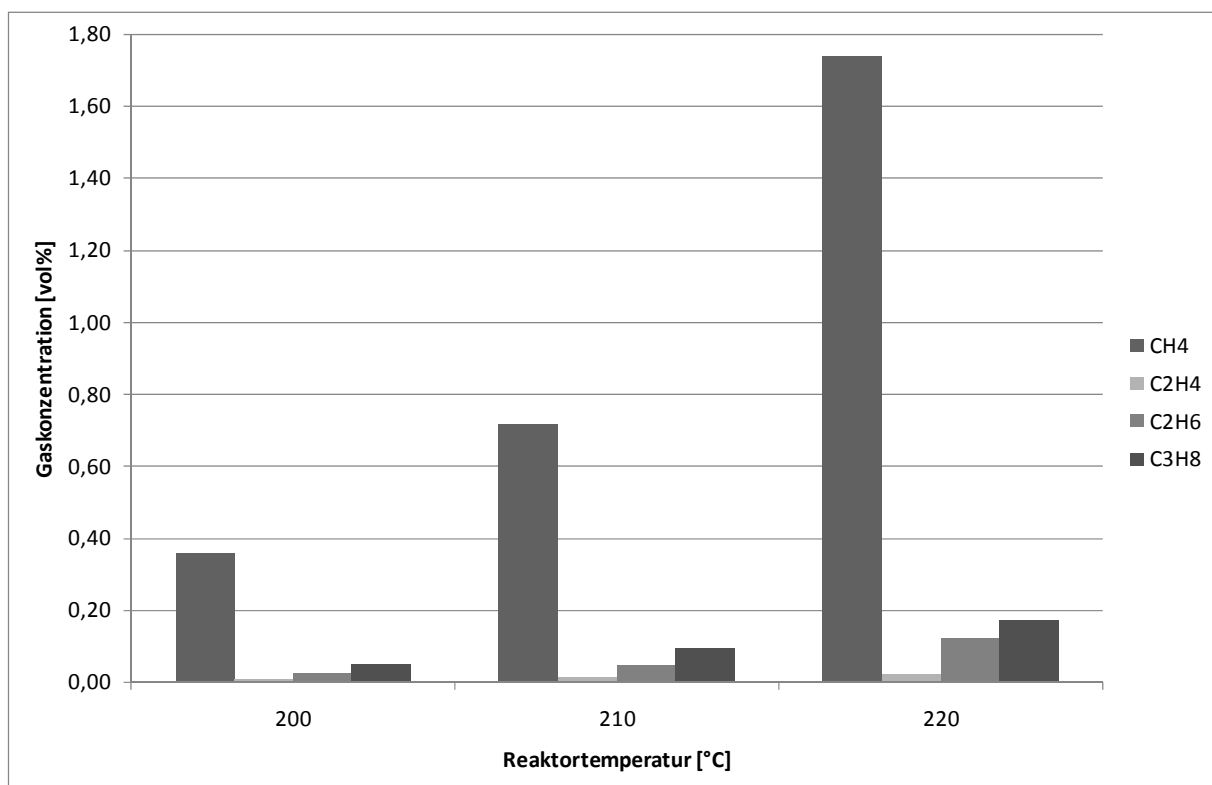


Abbildung 4.22: Gasförmige Kohlenwasserstoffe

4.4.1.3 Kondensat

Das flüssige Produkt, das über die Versuchsdauer im Intensivkühler kondensiert wird, besteht aus einer organischen und einer wässrigen Phase. Diese werden getrennt gewogen. Um die Werte vergleichbar zu machen, werden sie auf stündlich gebildete Mengen

umgerechnet. Aus Abbildung 4.23 ist ersichtlich, dass die gebildete wässrige Phase mit steigender Temperatur zunimmt. Für die organische Phase ist dieser Trend nicht feststellbar.

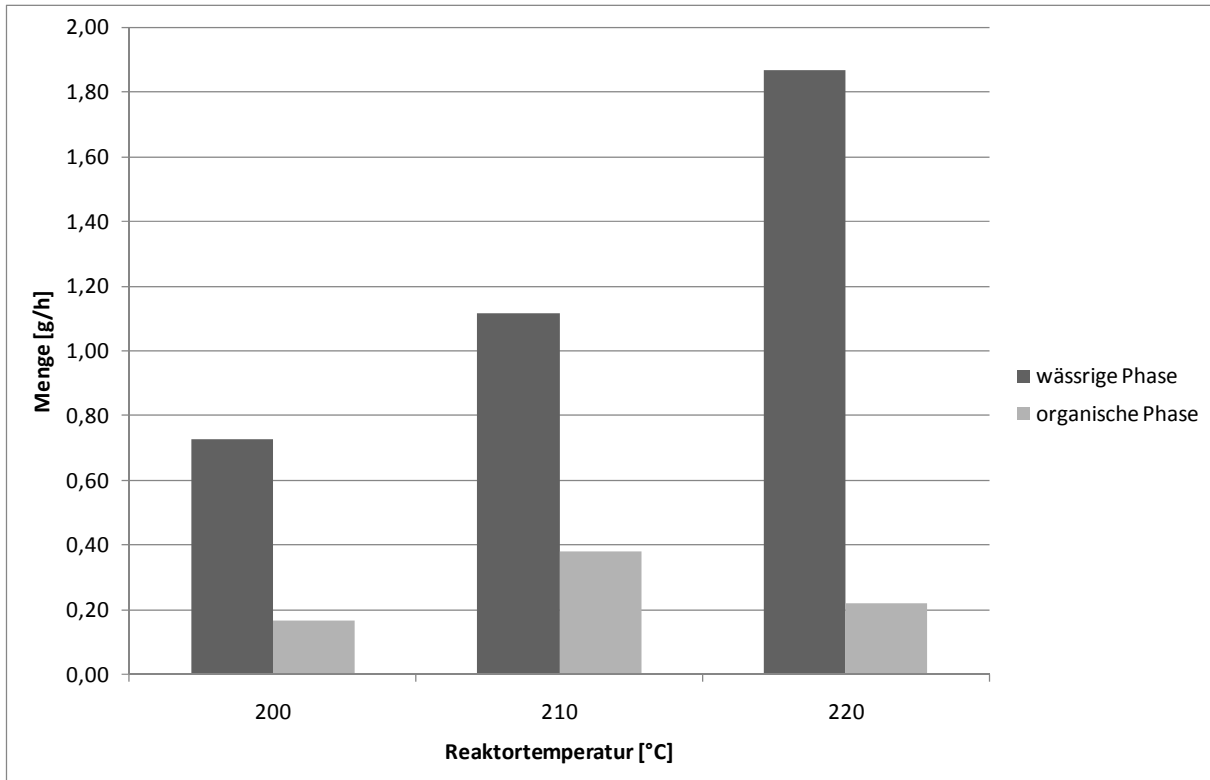


Abbildung 4.23: Stündlich gebildetes Kondensat

Für den Anteil an Naphtha, Diesel und Rückstand in der flüssigen organischen Phase lassen sich keine eindeutigen Trends feststellen. Diesel bildet immer den Hauptbestandteil. Bei 200 °C und 210 °C hat der Rückstand und bei 220 °C Naphtha den zweitgrößten Anteil.

Tabelle 4.13: Siedebeginn und Siedeende der organischen Phase

Reaktortemperatur [°C]	Siedebeginn [°C]	Siedeende [°C]
200	103	410
210	95	434
220	88	439

Für den Siedebeginn (Tabelle 4.13) lässt sich der Trend feststellen, dass sich dieser mit steigender Temperatur zu niedrigeren Temperaturen verlagert. Das Siedeende verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region
in Wärme, Strom, BIOSNG und flüssige Kraftstoffe II

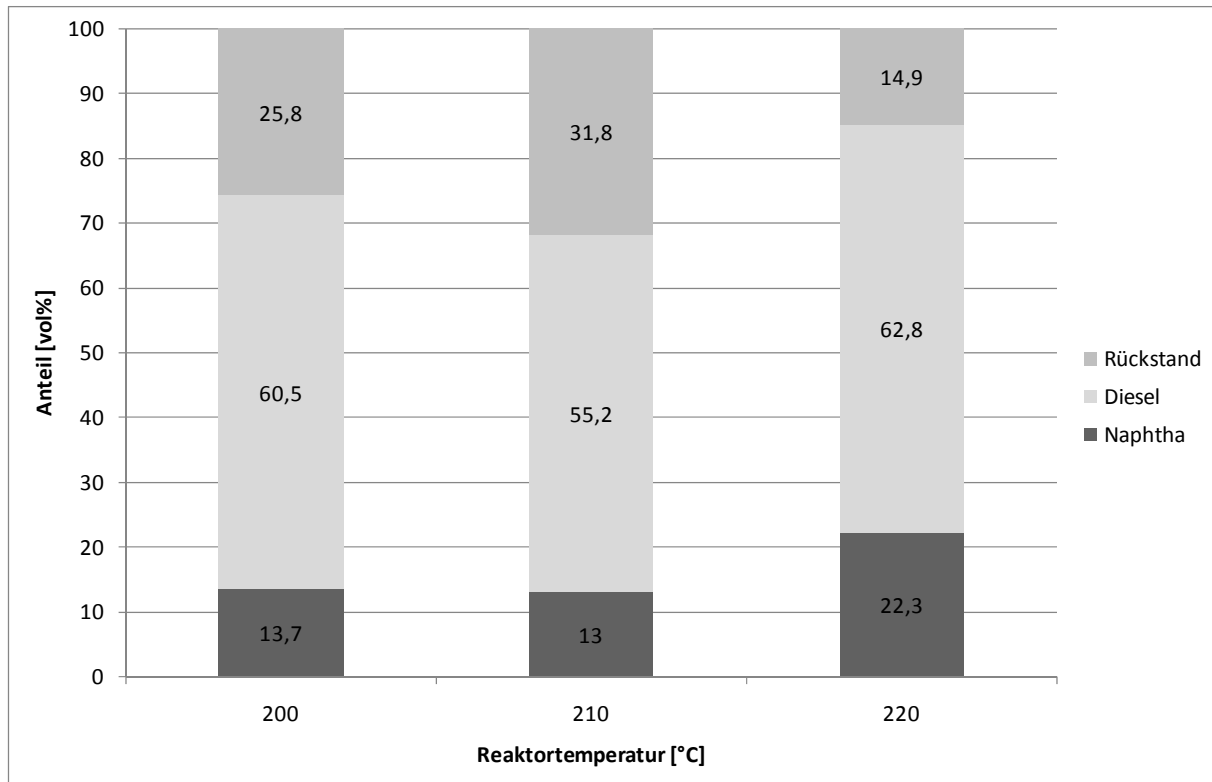


Abbildung 4.24: Produktspektren der organischen Phase

Die Produktverteilung der Alkane für die Kohlenstoffzahlen 11 bis 27 lässt sich bei 200 °C und 210 °C durch zwei α -Werte beschreiben. Bei 220 °C kann die Verteilung durch einen α -Wert angeglichen werden. Die Fraktion mit Kohlenstoffzahlen kleiner als 11 lässt sich nicht durch die ASF-Verteilung angleichen. Es wird vermutet, dass diese Fraktion unvollständig auskondensiert wurde.

Tabelle 4.14: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α der ASF-Verteilung

Reaktortemperatur [°C]	C_n	α	C_n	α
200	11-21	0,86	21-27	0,49
210	11-24	0,86	24-27	0,62
220	11-27	0,77		

Tabelle 4.15 zeigt die Gegenüberstellung der im Intensivkühler kondensierten und gewogenen wässrigen und organischen Phase mit den aus der Massen- und Sauerstoffbilanzen berechneten Werten.

Tabelle 4.15: Gegenüberstellung der kondensierten Mengen mit den aus der Massenbilanz berechneten

wässrige Phase			
Reaktortemperatur [°C]	kondensiert [g/h]	berechnet [g/h]	Anteil kondensiert [%]
200	0,73	1,38	53
210	1,12	1,39	80
220	1,87	2,10	89

organische Phase			
Reaktortemperatur [°C]	kondensiert [g/h]	berechnet [g/h]	Anteil kondensiert [%]
200	0,17	0,95	18
210	0,38	0,81	47
220	0,22	1,04	21

Eindeutige Trends lassen sich nicht feststellen. Bei 210 °C und 220 °C stimmen die Kondensatmengen der wässrigen Phase mit den berechneten Werten gut überein. Für die organische Phase weichen die kondensierten und berechneten Mengen für alle Temperaturen voneinander ab, wobei bei 210 °C mit knapp der Hälfte ein verhältnismäßig großer Anteil der berechneten Menge kondensiert wird. Bei 200 °C und 220 °C werden mit 18 und 21 % nur geringe Anteile der berechneten Mengen kondensiert.

Tabelle 4.16: Produktivität des Katalysators

Reaktortemperatur [°C]	organische Phase rechnerisch [g/kg.h]	organische Phase kondensiert [g/kg.h]
200	47,52	8,42
210	40,73	19,08
220	51,93	11,05

In Tabelle 4.16 wurden die berechnete Menge und das Kondensat der organischen Phase als spezifischer Wert angegeben, also auf ein Kilogramm Katalysator bezogen.

4.4.2 Variation des H₂/CO-Verhältnisses

4.4.2.1 Umsatz und Gaskontraktion

Die folgenden beiden Diagramme zeigen die Änderung des CO- und H₂-Umsatzes über die Versuchsdauer.

Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region
in Wärme, Strom, BIOSNG und flüssige Kraftstoffe II

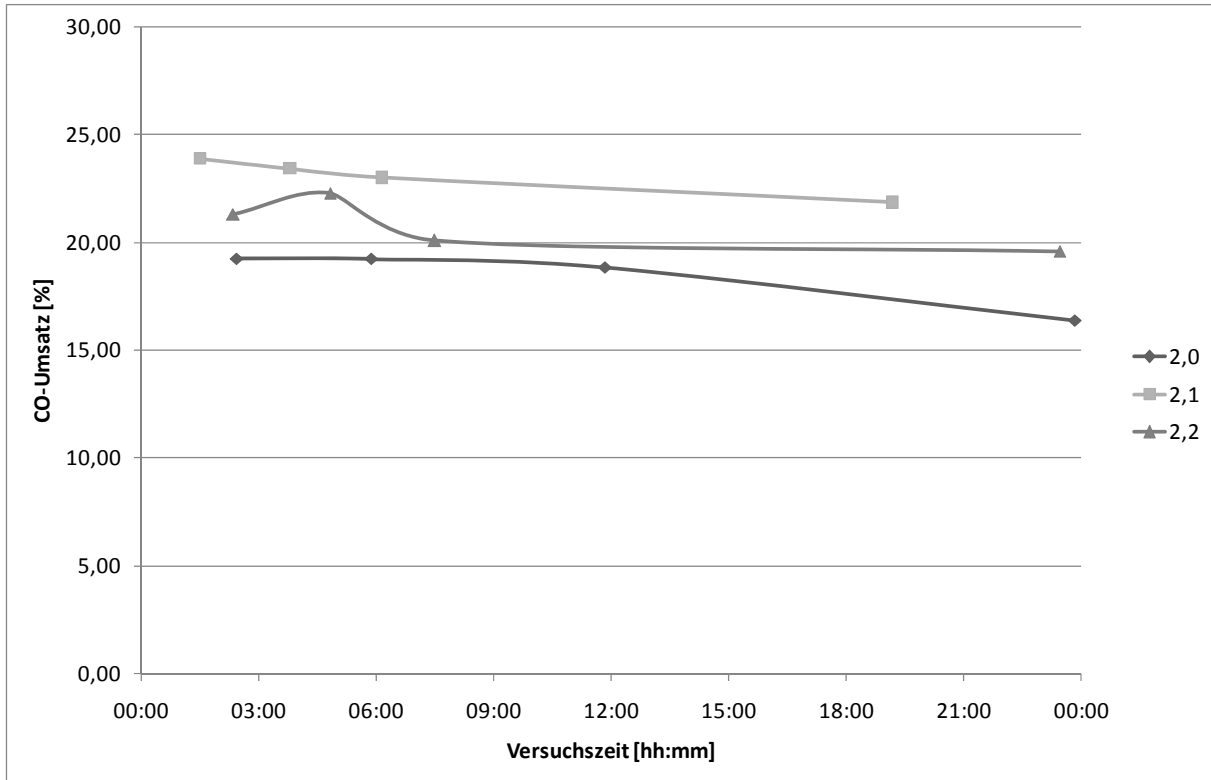


Abbildung 4.25: CO-Umsatz über die Versuchszeit

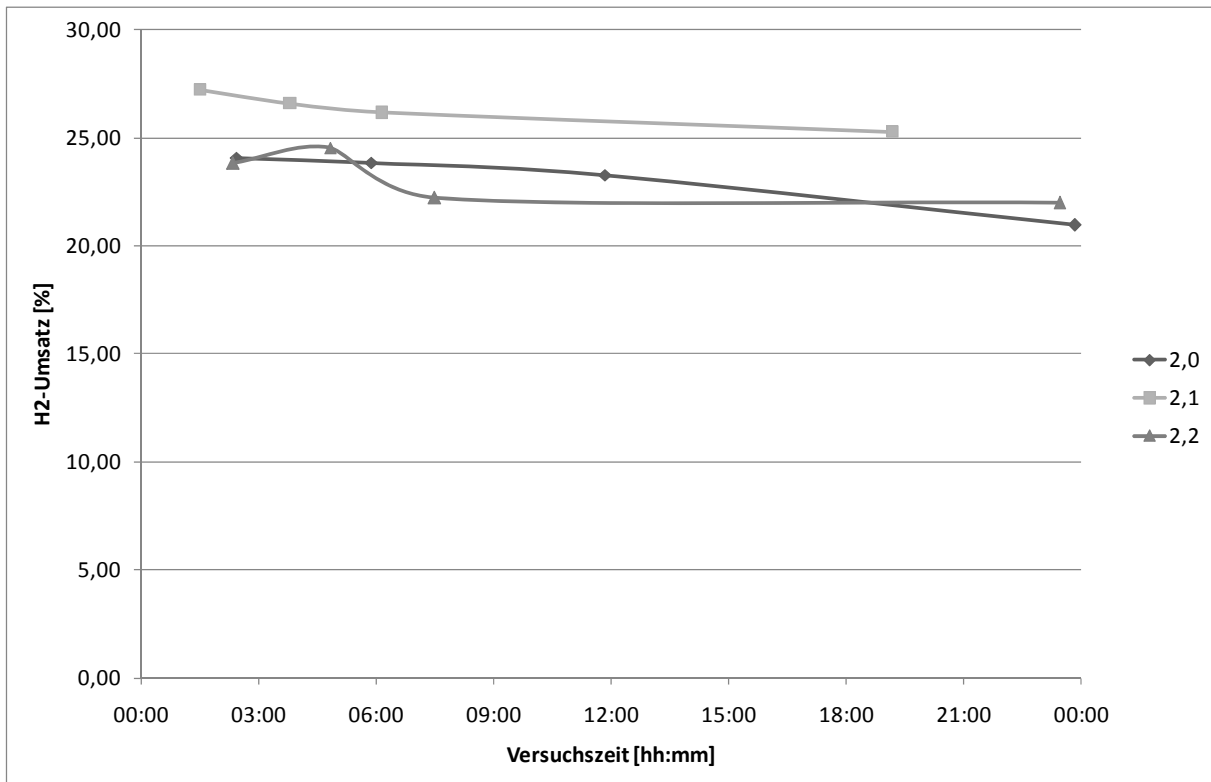


Abbildung 4.26: H₂-Umsatz über die Versuchszeit

Tabelle 4.17 zeigt die gemittelten Umsätze und die gemittelte Gaskontraktion über die Versuchsdauer.

Tabelle 4.17: Umsätze und Gaskontraktion

H ₂ /CO	CO-Umsatz [%]	H ₂ -Umsatz [%]	Gaskontraktion [%]
2,0	18,4	23,0	21,6
2,1	23,0	26,3	21,9
2,2	20,8	23,1	19,2

4.4.2.2 Produktgas

Die Ergebnisse der Analysen des Produktgases sind in der Tabelle 4.18 enthalten.

Tabelle 4.18: Produktgaszusammensetzung [vol%]

H ₂ /CO	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
2,0	33,76	63,70	0,07	2,09	0,02	0,15	0,21
2,1	32,39	65,11	0,08	2,03	0,02	0,16	0,21
2,2	31,06	66,32	0,07	2,17	0,02	0,15	0,21

H ₂ /CO	nicht umgesetztes Synthesegas	CO ₂	C ₁ -C ₃
2,0	97,46	0,07	2,47
2,1	97,50	0,08	2,42
2,2	97,38	0,07	2,55

Im Produktgas zeigt sich mit zunehmendem H₂/CO-Verhältnis, wie nicht anders zu erwarten, dass der H₂-Gehalt steigt und der CO-Gehalt fällt. Der Anteil an nicht umgesetztem Synthesegas, also die Summe von CO und H₂, ist annähernd konstant.

Abbildung 4.27 zeigt die Verteilung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Der Methangehalt ist bei dem H₂/CO-Verhältnis 2,2 am größten. Es zeigt sich jedoch kein eindeutiger Trend, dass z.B. die Methanbildung mit der Vergrößerung des H₂/CO-Verhältnisses zunimmt.

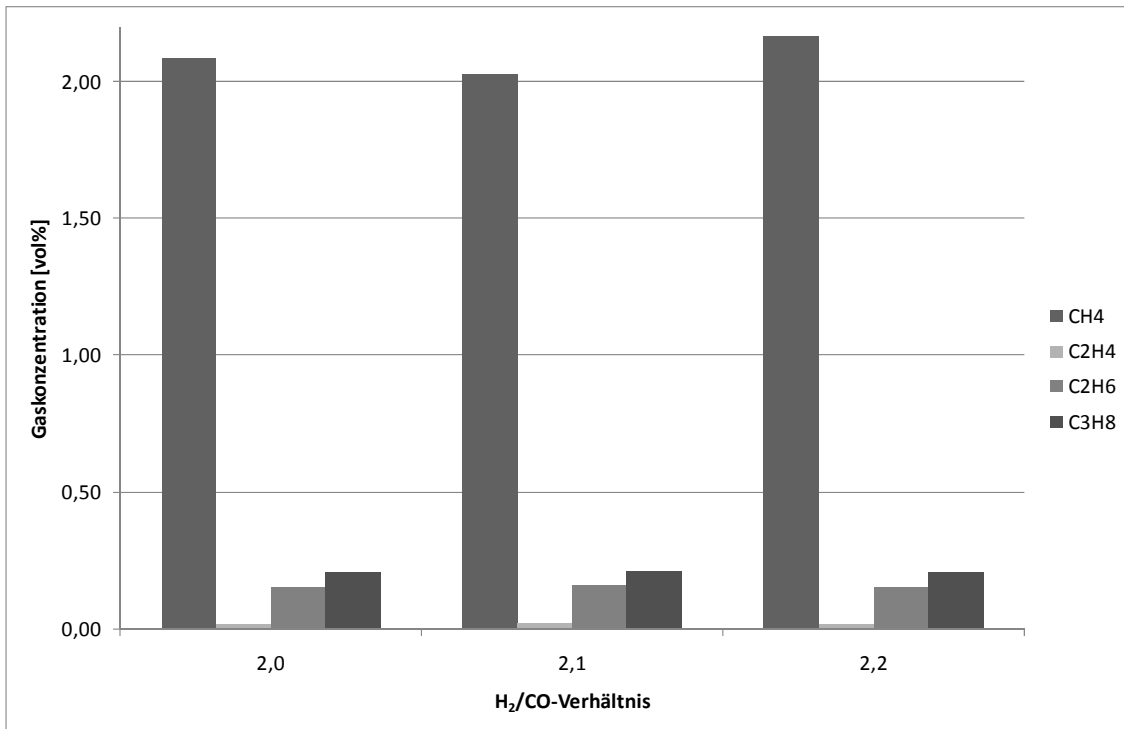


Abbildung 4.27: Gasförmige Kohlenwasserstoffe

4.4.2.3 Kondensat

Abbildung 4.28 zeigt die gebildete Masse der wässrigen und der organischen Phase.

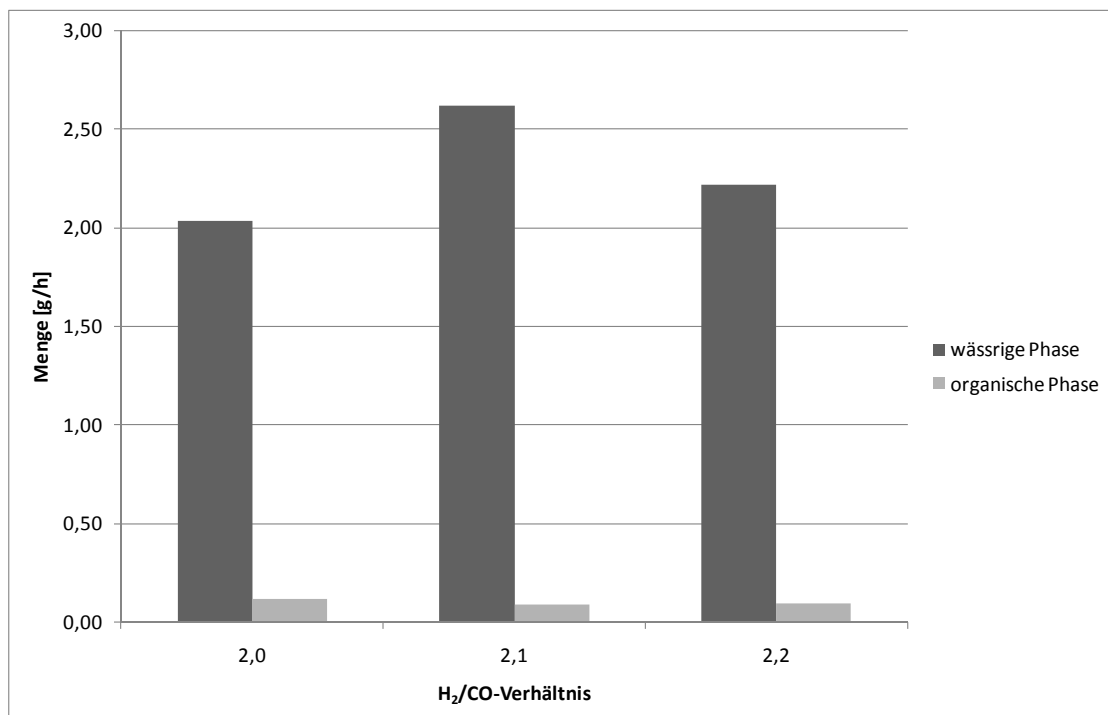


Abbildung 4.28: Stündlich gebildetes Kondensat

Es ist kein Trend in Abhängigkeit des H_2/CO -Verhältnisses zu sehen. Berücksichtigt man die Reihenfolge der Versuchsdurchführung lässt sich beobachten, dass der erste Versuch mit dem H_2/CO -Verhältnis 2,1 die größte Wassermenge liefert, und beim dritten Versuch mit dem H_2/CO -Verhältnis 2,0 die geringste Wassermenge kondensiert wird.

Die Menge der kondensierten organischen Phase ist im Vergleich zur wässrigen Phase gering. Während des ersten Versuches mit dem H_2/CO -Verhältnis 2,1 wurde am wenigsten organisches Produkt kondensiert, beim letzten Versuch mit dem H_2/CO -Verhältnis 2,0 wurde die größte Menge kondensiert. Dieser Trend ist also gegenläufig zu jenem des kondensierten Wassers.

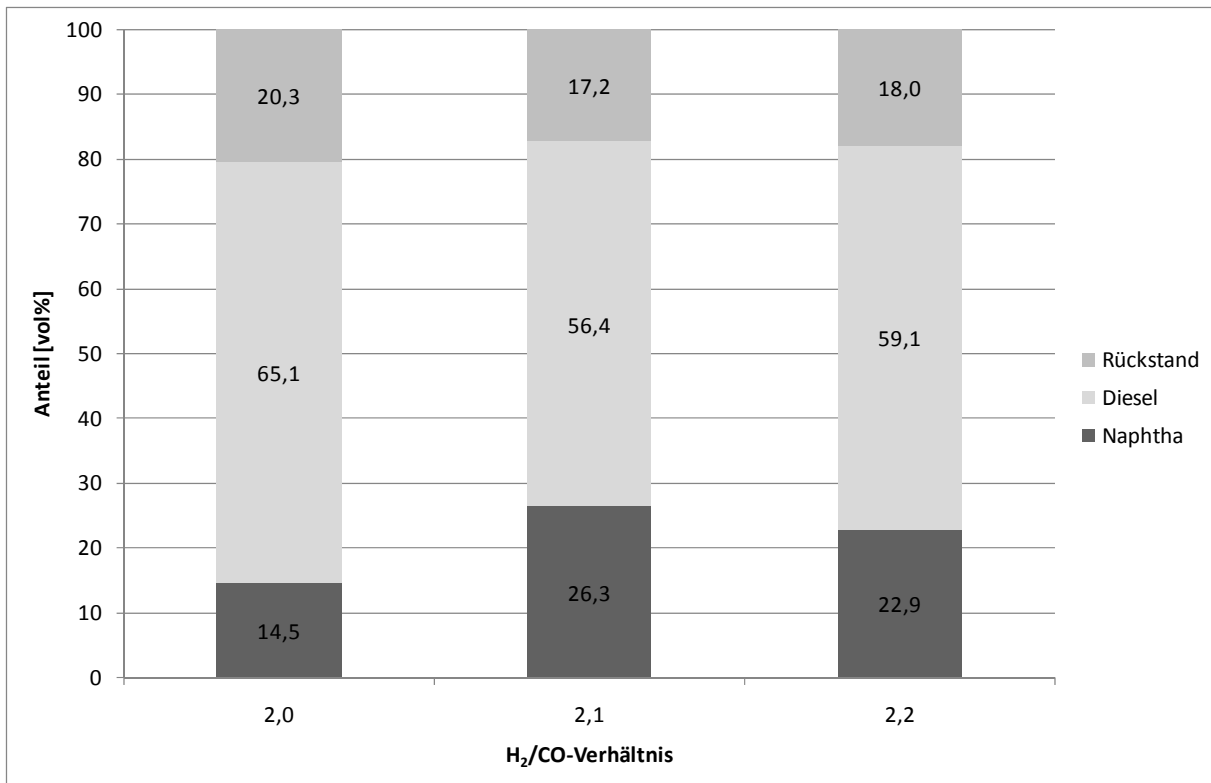


Abbildung 4.29: Produktspektren der organischen Phase

Abbildung 4.29 zeigt den Anteil an Naphtha, Diesel und Rückstand an der organischen Phase. In Abhängigkeit des H_2/CO -Verhältnisses lassen sich keine Trends feststellen. Berücksichtigt man die Reihenfolge der Versuchsdurchführung lässt sich beobachten, dass der Anteil der Dieselfraktion mit zunehmendem Katalysatoralter zunimmt. Der Anteil der Fraktion leichter als Diesel nimmt ab und jener der Fraktion schwerer als Diesel nimmt zu.

Tabelle 4.19 zeigt den Siedebeginn und das Siedeende der organischen Phase. Der Siedebeginn für die H_2/CO -Verhältnisse von 2,0 und 2,1 ist ident, für das H_2/CO -Verhältnis 2,2 liegt er niedriger. Das Siedeende verschiebt sich mit zunehmendem H_2/CO -Verhältnis zu niedrigeren Temperaturen.

Tabelle 4.19: Siedebeginn und Siedeende der organischen Phase

H ₂ /CO	Siedebeginn [°C]	Siedeende [°C]
2,0	86	442
2,1	86	428
2,2	79	419

Tabelle 4.20: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α der ASF-Verteilung

H ₂ /CO	C _n	α
2,0	11-31	0,8
2,1	11-27	0,78
2,2	11-28	0,77

Die Verteilung der n-Alkane kann für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten H₂/CO-Verhältnisse ab der Kohlenstoffzahl 11 mit einem α -Wert an die ASF-Verteilung angeglichen werden. Die Werte variieren nur in geringem Ausmaß. Eine Abhängigkeit lässt sich nicht feststellen.

Die Fraktion mit Kohlenstoffzahlen kleiner als 11 lässt sich durch die ASF-Verteilung nicht angleichen, da sie vermutlich nicht vollständig kondensiert wird.

Tabelle 4.21 zeigt die Gegenüberstellung der im Intensivkühler kondensierten und gewogenen wässrigen und organischen Phase mit den aus der Massen- und Sauerstoffbilanzen berechneten Werten.

Tabelle 4.21: Gegenüberstellung der kondensierten Mengen mit den aus der Massenbilanz berechneten

wässrige Phase			
H ₂ /CO	kondensiert [g/h]	berechnet [g/h]	Anteil kondensiert [%]
2,0	2,04	2,44	84
2,1	2,61	2,55	103
2,2	2,22	2,33	95
organische Phase			
H ₂ /CO	kondensiert [g/h]	berechnet [g/h]	Anteil kondensiert [%]
2,0	0,12	1,29	9
2,1	0,09	1,37	7
2,2	0,10	1,12	9

Der Trend zwischen gewogenen und berechneten Mengen bei der wässrigen Phase deckt sich. Es kommt zu einer Abnahme mit zunehmendem Katalysatoralter. Bei dem H₂/CO-Verhältnis 2,1 wurde mehr wässrige Phase kondensiert als sich rechnerisch bilden sollte. Gleichzeitig wurde der geringste Wert für die organische Phase gemessen. Möglicherweise kam es zu einer unvollständigen Phasentrennung bei der gravimetrischen Bestimmung.

Für die organische Phase kann kein Zusammenhang zwischen den gewogenen und den berechneten Mengen festgestellt werden. Auffällig ist der geringe Prozentsatz des Kondensats, er liegt bei allen Versuchen unter 10%. In Tabelle 4.22 wurden die berechnete Menge und das Kondensat der organischen Phase auf ein Kilogramm Katalysator bezogen.

Tabelle 4.22: Produktivität des Katalysators

H₂/CO	organische Phase rechnerisch [g/kg.h]	organische Phase kondensiert [g/kg.h]
2,0	64,39	5,96
2,1	68,59	4,68
2,2	56,00	4,94

5 Technische Detailanalyse und Optimierung der Produkte der Polygenerationsanlage

In diesem Arbeitspaket sollen die wichtigsten Eigenschaften der Primärprodukte der Energiezentrale analysiert und optimiert werden. Hauptaugenmerk ist dabei auf die flüssigen Kraftstoffe (BioFiT-Kraftstoffe) zu legen, da hier die größte Flexibilität besteht. Dies gilt zunächst für die Produktseite, da die Endprodukte bei Erfüllung aller Normen und Vorschriften dennoch in unterschiedliche Richtungen optimiert werden können (als Beispiel seien die Ottokraftstoffe „Normal“ und „Super Plus“ genannt). Verfahrenseitig können unterschiedliche Komponenten (z.B. Sauerstoffkomponenten, verzweigte Kohlenwasserstoffe, etc.) forciert oder minimiert werden, um spezielle Produkteigenschaften zu erzielen. Diese Interaktion soll in diesem Arbeitspaket systematisch analysiert werden, um die zukünftige Anlagenauslegung und auch die optimale Betriebsweise ermitteln zu können. Folgende Punkte sollen schwerpunktmäßig analysiert werden:

Laut Projektbeschreibung sollen die Produktverteilungen der Primärprodukte für unterschiedliche Betriebsweisen analysiert werden, dabei

- *Gesamtmassenanteile aller Kohlenwasserstoffe nach Kettenlänge (C-Zahl)*
- *Paraffingehalt der Primärprodukte*
- *Olefingehalt der Primärprodukte (wichtig für Stabilität und Reaktivität, maßgebend für Aufarbeitung der Produkte; Der Olefingehalt soll dabei als lump-sum (Gesamtgehalt an Olefinen) sowie als Olefinanteil bezogen auf die Kettenlänge ermittelt werden*
- *Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe (vor allem wichtig für Oktan- und Cetanzahl und somit für die Verbrennungseigenschaften; besondere Bedeutung für die Aufarbeitung von Ottokraftstoffen)*
- *Gehalt an Sauerstoffverbindungen in den Primärprodukten (große Bedeutung für Klopffestigkeit, aber auch Korrosivität, Hygroskopizität und Energiedichte); wesentlich ist vor allem die Bestimmung der Gesamtzahl an Sauerstoffverbindungen sowie eine Unterteilung in Alkohole, Aldehyde und Ketone, sowie Carbonsäuren.*

In diesem Arbeitspaket werden die bei der Fischer-Tropsch Synthese erhaltenen Produkte detailliert analysiert und mit vorhandenen Kraftstoffnormen verglichen.

5.1 Durchgeführte Versuche

Die Versuche wurden bei der Hochdruck-FT-Synthese beim BHKW Güssing durchgeführt. In den Versuchen wurde ein Teilstrom des Produktgases aus dem BHKW entnommen, gereinigt und in der Fischer Tropsch Synthese zu einer Benzin-, Diesel- und Wachsfraktion umgewandelt. Das Ziel dieser Versuche ist es, verschiedene Gasreinigungssysteme zu evaluieren und die Langzeitstabilität des Fischer-Tropsch Katalysators zu untersuchen. Die Anlage wurde im Sommer 2005 in Betrieb genommen und nach ersten Versuchen mit einem Eisenkatalysator wurde 2006 ein Kobalt/Ruthenium Katalysator und 2007 ein kommerzieller FT-Katalysator verwendet.

Bis dato wurden 3 verschiedene FT Katalysatoren getestet. Der erste war ein Haber-Bosch Katalysator (basierend auf Eisen) und das erzeugte Produkt beinhaltete neben den gewünschten Parafinen auch erhebliche Mengen an Nebenprodukten, wie organischen Säuren und andere Sauerstoffverbindungen. Der zweite Katalysator basierte auf Kobalt/Ruthenium und mit diesem wurde ein nahezu rein parafinisches Produkt erzeugt. Die Qualität des produzierten Diesels entsprach im wesentlichen einem typischen Fischer Tropsch Diesel.

Der dritte FT Katalysator war ein kommerzieller Katalysator (ComKat), der von einem Katalysatorhersteller bezogen wurde. Mit diesem Katalysator wurden zuerst Parametervariationen und anschließend ein Langzeitversuch durchgeführt. Das erzeugte FT Rohprodukt wurde destilliert und die Fraktionen Naphta (<180 °C), Diesel (180-320 °C) und Wachse (>320 °C) gewonnen. Die Dieselfraktion wurde von ITN (INSTITUTY TECHNOLOGY NAFTII) in Polen gemäß EN590 analysiert. Dieser Diesel hat ebenfalls ähnliche Eigenschaften, wie typischer FT Diesel, wie eine Dichte von 770 kg/m³, einen Schwefelgehalt kleiner 10 mg/kg und einen Aromatengehalt kleiner 1 %.

Bei den Versuchen mit dem Co/Ru Katalysator und dem kommerziellem Katalysator wurden Alpha-Werte von 0,86 - 0,87 erreicht.

In den nachstehenden Tabellen 5.1 bis 5.3 sind die durchgeführten Versuche zusammengefasst und die verwendeten Gasreinigungseinheiten bei den verschiedenen Versuchen aufgelistet.

Tabelle 5.1: Übersicht über die durchgeführten Versuche

Versuch #	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Gasmenge [Nm ³ /h]	aktive Stunden [h]
1	Eisen	250-290	25-30	6	499
2	Eisen	250-290	25-30	6	888
3	Kobalt	200-250	20-25	7	432
4	Co/Ru	220-260	19,5-20,5	7,5	145
5	Co/Ru	230-240	22-25	7,3	610
6	Co/Ru	230	22-25	7,3	969
7	Co/Ru	230	17-20	5,5	417
8	ComKat	229-234	20-21	6,5	484
9	Co/Ru	230	16-17	6,5	244
10	ComKat	230-240	18-20	7	225
11	ComKat	230	17-19	5,2	192
12	ComKat	230	20-22	8,2	436
13	ComKat	220-250	20-25	6,7	495

Tabelle 5.2: Verwendete Gasreinigungseinheiten

Versuch #	Aktivkohle	NaAlO	HDS	ZnO	CuO
1	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
2	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
3	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
4	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
5	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
6	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
7	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein
8	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
9	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja
10	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja
11	at 5bar	Nein	Nein	Ja	Ja
12	at 5bar	Nein	Nein	Ja	Ja
13	atmosphärisch	Nein	Nein	Ja	Ja; aktiviert

Tabelle 5.3: Zuordnung der Probennummern zu den entsprechenden Versuchen

Vers. #	Probennummern	Vers. #	Probennummern
1	FT010 - FT014	8	FT141 - FT144
2	FT018 - FT022	9	FT145 - FT156
3		10	FT154; FT157 - FT165; FT167 - FT171
4	FT041 - FT045	11	FT172 - FT174
5	FT046 - FT084; FT110	12	FT180 - FT190
6	FT085 - FT100; FT101 - FT106; FT109	13	FT191 - FT223
7	FT112 - FT115; FT130 - FT137; FT140		

5.2 Beschreibung der Analysemethoden für die FT-Produkte

5.2.1 Gaschromatographische Analysen – Simulierte Destillation

5.2.1.1 *Verwendete Geräte und Messmethoden*

GC	GC-17A SHIMADZU
Injector	Manuell (325°C)
Detector	Flammenionisationsdetektor (FID) (H ₂ 5.0 (Air Liquid) / Synthetische Luft (Air Liquid)) 325 °C
GC-Säule 1	HP-1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum) 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Methode für die	
GC-Säule 1	Column flow: (H ₂) 2,3 ml/min; Split: 100:1; 30 °C, 7 °C/min, 325 °C 15 min
GC-Säule 2	Varian Capillary Column; CP-SimDist 10 m x 0,32 mm x 0,1 µm #CP7521
Methode für die	
GC-Säule 2	Column flow: (He) 1 ml/min; Split 80:1; 30 °C, 7 °C/min, 365 °C, 70 min

Flüssige Proben wurden direkt auf die Säule aufgegeben. Feste oder pastöse Proben wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, bevor sie auf die GC-Säule aufgegeben wurden.

Die aufgegebenen Probenvolumina waren für die unverdünnten Proben ca 1 µl. Verdünnte Proben mit Schwefelkohlenstoff wurden mit einem Volumen von ca 5 µl aufgegeben. Eine gasdichte 10 µl Microliterspritze von „HAMILTON; #1701“ wurde für die Probenaufgabe verwendet.

Es wurden für die Analysen des FT-Produkts zwei verschiedene GC-Säulen verwendet. Mit der GC-Säule 1 können Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kohlenstoffanzahl von 40 analysiert werden.

Mit der GC-Säule 2 können Produkte mit einer Kohlenstoffanzahl von bis zu 60-65 analysiert werden.

5.2.1.2 Auswertung der Chromatogramme

Die Chromatogramme wurden mit der Software „CLASS-VP Chromatography Data System Version 4.2“ integriert und ausgewertet. Mit ausgewählten Referenzsubstanzen wurden die Retentionszeiten einiger n-Alkane bestimmt. Für die restlichen n-Alkane wurden die Retentionszeiten interpoliert. Die Retentionszeit von Decan wurde ebenfalls bestimmt und zeigte eine um 0,2 Minuten kürzere Retentionszeit als wie Decan. Es wurde angenommen, dass sich die Differenz der Retentionszeiten zwischen Alken und Alkan bei höheren sowie auch niederen Kohlenwasserstoffen ähnlich verhält. Auf weitere Referenzsubstanzen für Alkene sowie Isomere wurde verzichtet. Peaks, die nicht als ein n-Alkan identifiziert werden konnten, wurden dem nächstliegenden n-Alkan zugeordnet und als gemeinsame Kohlenstoffnummerfraktion ausgewertet. Es wurde angenommen, dass das Signal des Flammenionisationsdetektors proportional zu der Masse des Analyten ist [12]. Die Ergebnisse werden in Mol% gegen die Kohlenstoffzahl dargestellt.

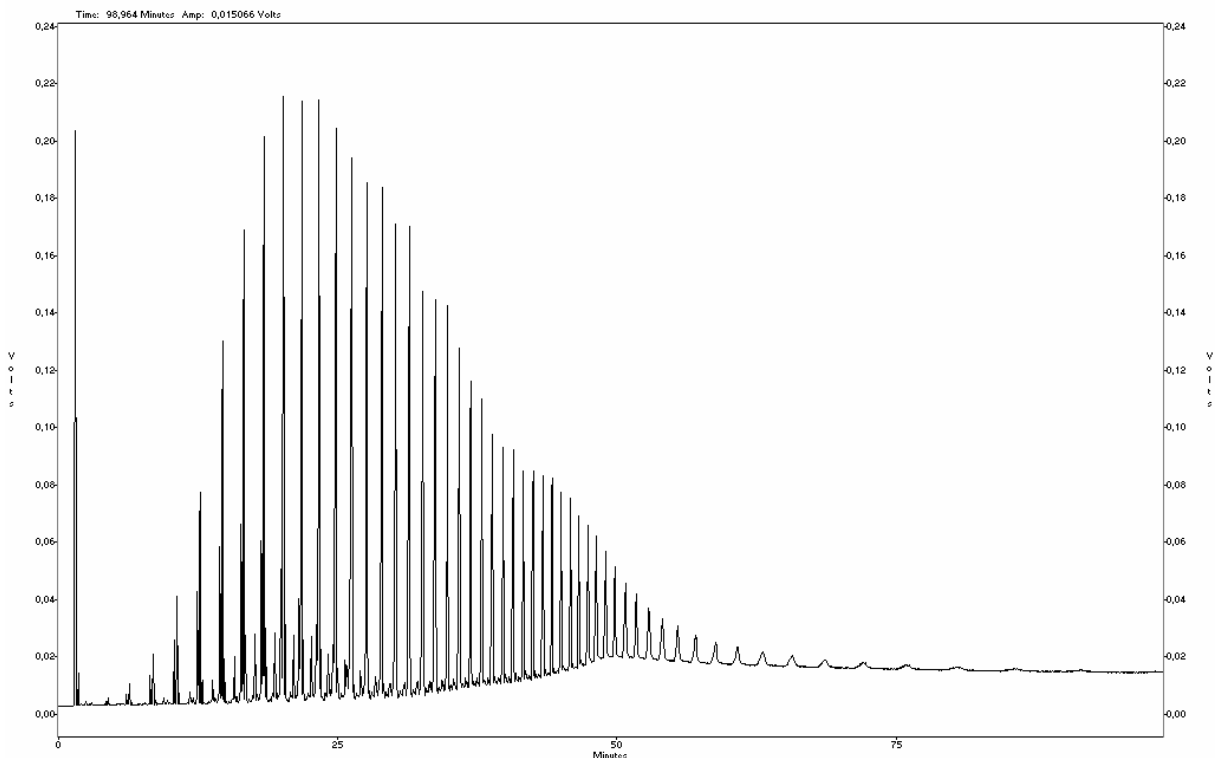


Abbildung 5.1: Chromatogramm einer FT-Probe gelöst in CS₂, (FT-Produkt im Off-Gas; Proben Nummer FT_141); Signal / Zeit; verwendete GC-Säule:2

5.2.2 Dieselanalysen gemäß EN590

Weitere Analysen wurden am „INSTITUTY TECHNOLOGY NAFTII“ (ITN) in Krakow (Polen) nach EN 590 und der „World Wide Fuel Charter, category 4 (Ausgabe Dezember 2004)“ durchgeführt. Nachstehende Tabellen zeigen die angewandten Analysen und die

Grenzwerte, welche eingehalten werden sollen. Die analysierten Proben sind die Dieselfraktionen nach der Destillation des Fischer-Tropsch Rohproduktes.

Tabelle 5.4: Analysen gemäß EN590

Properties	Unit	EN 590:2004		World Wide Fuel Charter, Category 4		Method applied
		min	max	min	max	
Cetane number	-	51,0	-	55	-	EN ISO 5165
Density at 15°C	kg/m ³	820	845	820	840	EN ISO 12185
Polycyclic aromatic hydrocarbons	%(m/m)	-	11	-	2,0	EN 12916
Total aromatics content	%(m/m)	-	-	-	15	EN 12916
Sulphur content	mg/kg	-	50	-	sulphur free (5)	EN ISO 20884
Flash point	°C	>55	-	>55	-	EN 2719
Carbon residue	%(m/m)	-	0,30	-	0,20	EN ISO 10370
Ash content	%(m/m)	-	0,01	-	0,01	EN ISO 6245
Water content	mg/kg	-	200	-	200	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	-	24	-	10	EN 12662
Copper strip corrosion (3h at 50 °C)	rating	class 1		class 1		EN ISO 2160
Oxidation stability	g/m ³	-	25	-	25	EN ISO 12205
Lubricity, corrected wear scar diameter	µm	-	460	-	400	ISO 12156
Viscosity at 40oC	mm ² /s	2,00	4,50	2,00	4,00	EN ISO 3104
Distillation % (V/V) recovered at 250 °C, (E)250	%(V/V)	-	< 65	-	-	EN ISO 3405 ASTM D 86
% (V/V) recovered at 350 °C, (E350)	%(V/V)	85	-	-	-	
95 % (V/V) recovered at, (T95)	°C	-	360	-	340	
Oxidation stability	g/m ³	-	25	-	25	EN ISO 12205
Cold Filter Plugging Point, (CFPP)	°C	-	-20	-	-20	EN 116

Tabelle 5.5: zusätzliche Analysen gemäß World Wide Fuel Charter

Parameter	Unit	World Wide Fuel Charter, category 4		Test method
		min	max	
90 % (V/V) recovered at, T90	°C	-	320	ASTM D 86
Final boiling point, (FBP)	°C	-	350	
Total acid number	mg KOH/g	-	0,08	ASTM D947
Ferrous corrosion	Rating	-	Light rusting	ASTM D 665
Foaming tendency, foam vanishing time	s		15	NF M 07-075-97
Foaming tendency, foam volume	ml		100	NF M 07-075-97

Tabelle 5.6: Zusätzliche Analysen

Parameter	Unit	Method
Cloud point (CP)	°C	ISO 3015
Pour Point	°C	ISO 3016
High temperature stability of distillate fuels, % reflectance	Rating	ASTM D 6468
High temperature stability of distillate fuels, colour before/after	Rating	ASTM D 1500
Calorific value	kJ/kg	ASTM D 2384
Iodine number	gl/100g	IP 84
Water extract	pH	PN-84/C-04064
N-paraffin's content total	%(m/m)	In-house ITN met. no 1.96 (GC)

Für eine vollständige Analyse ist eine Probenmenge von 10 Liter erforderlich. Da nicht bei allen Versuchen diese Menge hergestellt werden konnte, wurde bei einigen Versuchen auf manche Analysen verzichtet.

5.3 Versuche mit dem Eisenkatalysator

Die Fischer Tropsch Versuchsanlage wurde mit einem konventionellem Haber Bosch Katalysator für die Ammoniaksynthese in Betrieb genommen. Hierfür wurde der Katalysator auf eine Korngröße unter 10 µm gemahlen und direkt im Fischer Tropsch Reaktor mit Wasserstoff bei 650-700 °C reduziert. Nach vollendeter Reduktion und Abkühlen des Katalysators auf Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre, wurde der Reaktor mit Wachsen befüllt.

Die Temperatur für die Synthese im Reaktor wurde auf 270 °C gehalten. Das erhaltene Produkt wurde fraktioniert destilliert und die Fraktionen weiter analysiert.

5.3.1 Wachse zum Starten der Anlage

In nachstehenden Diagrammen geht die Zusammensetzung der Wachse hervor, mit denen die FT-Versuche gestartet wurden.

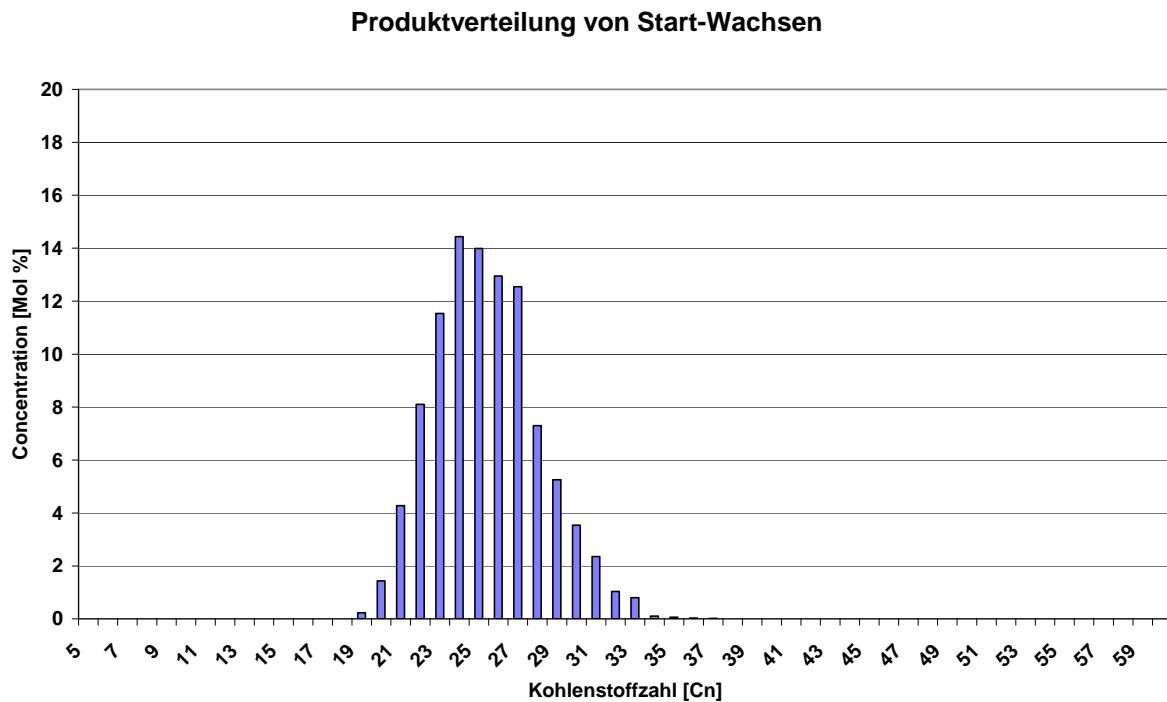


Abbildung 5.2: Produktverteilung von den Wachsen, mit welchen FT-Versuche gestartet wurden; (Wachse_01) (Säule 1)

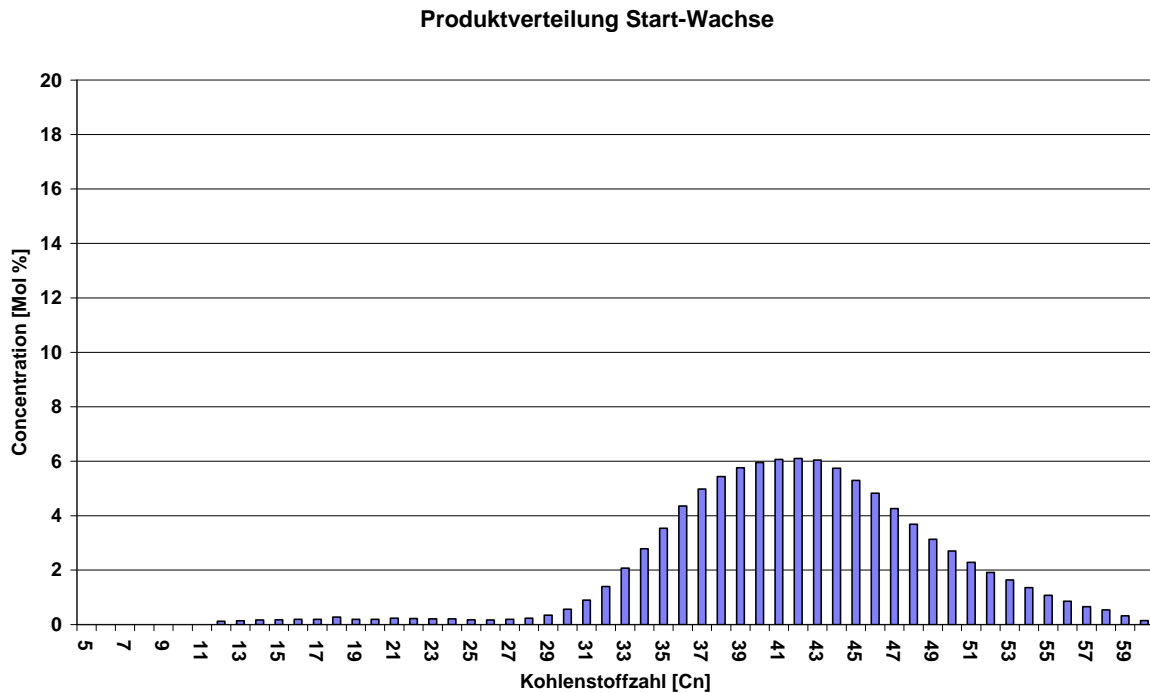


Abbildung 5.3: Produktverteilung von den Wachsen mit welchen FT-Versuche gestartet wurden; (Wachse_02) (Säule 2)

In den beiden Diagrammen in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 kann man die Produktverteilung der zwei verschiedenen Wachstypen, die Anwendung bei FT-Versuchen gefunden haben, ablesen. Die ersten Versuche wurden mit den Wachsen_01 gestartet. Im Laufe der Versuche ist man zu anderen Start-Wachsen übergegangen, da die Wachse_01 bei geringer FT-Produktivität sowie häufigen Unterbrechungen im FT-Reaktor verarmten und es dadurch zu einer Entleerung des Reaktors kam. Mit den Wachsen Wachse_02 konnten diese Probleme nicht mehr festgestellt werden.

5.3.2 Analysen mit dem GC-FID

Die Analyse der Produkte mittels GC-FID, die mit der Hilfe des Eisenkatalysators hergestellt wurden, zeigen, dass der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen größer ist als der der n-Alkane. Eine genauere Auswertung bezüglich chemischer Zusammensetzung kann den Analysen, die vom „INSTITUTY TECHNOLOGY NAFTII“ (ITN) durchgeführt wurden, entnommen werden.

In Abbildung 5.4 kann man Peaks den n-Alkanen sowie auch den Alkenen zuordnen. Einige Peaks können jedoch nicht zugeordnet werden. Aus dem Chromatogramm geht hervor, dass die Anzahl der chemischen Verbindungen mannigfaltig ist. In Abbildung 5.5 ist das Chromatogramm der Dieselfraktion von dem FT-Produkt, welches mittels Eisenkatalysator synthetisiert wurde, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Anteil von Alkenen deutlich größer ist als der Anteil von Alkanen.

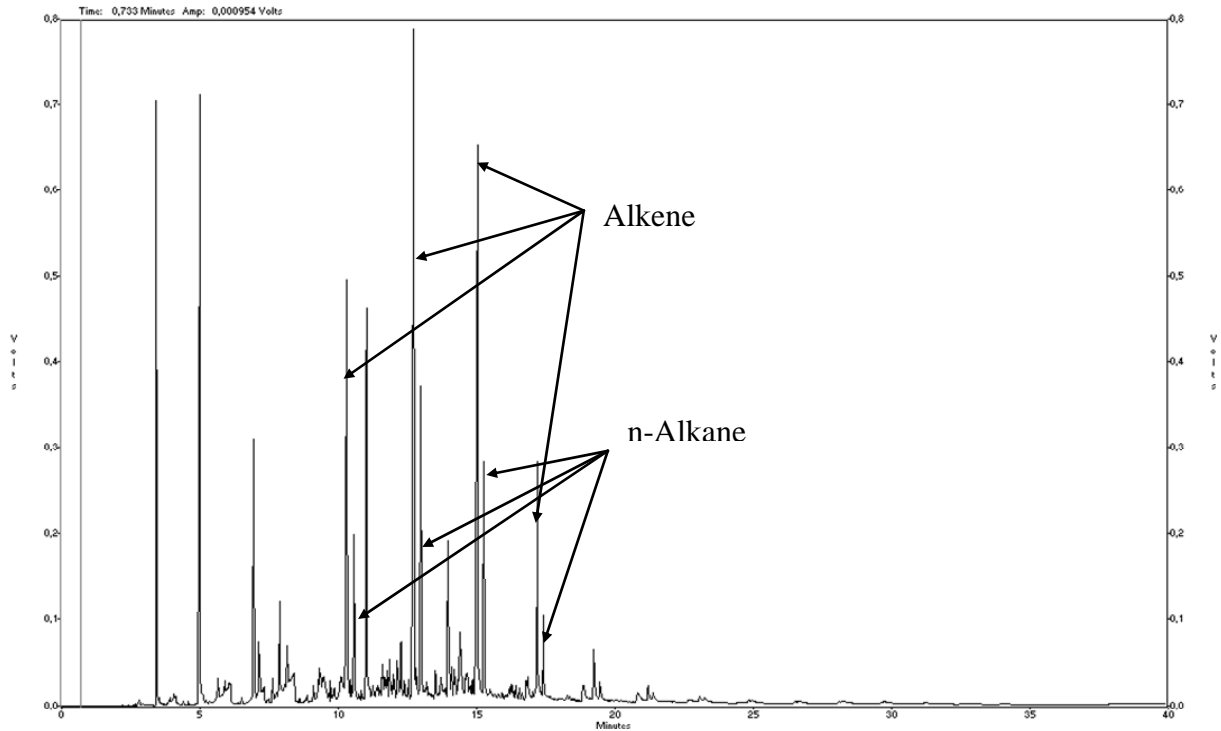


Abbildung 5.4: Chromatogramm (Zeit/Signal) GC-Säule1; Probennummer FT029 (Versuch mit dem Eisenkatalysator); Benzinfraktion von der Destillation (Säule 1)

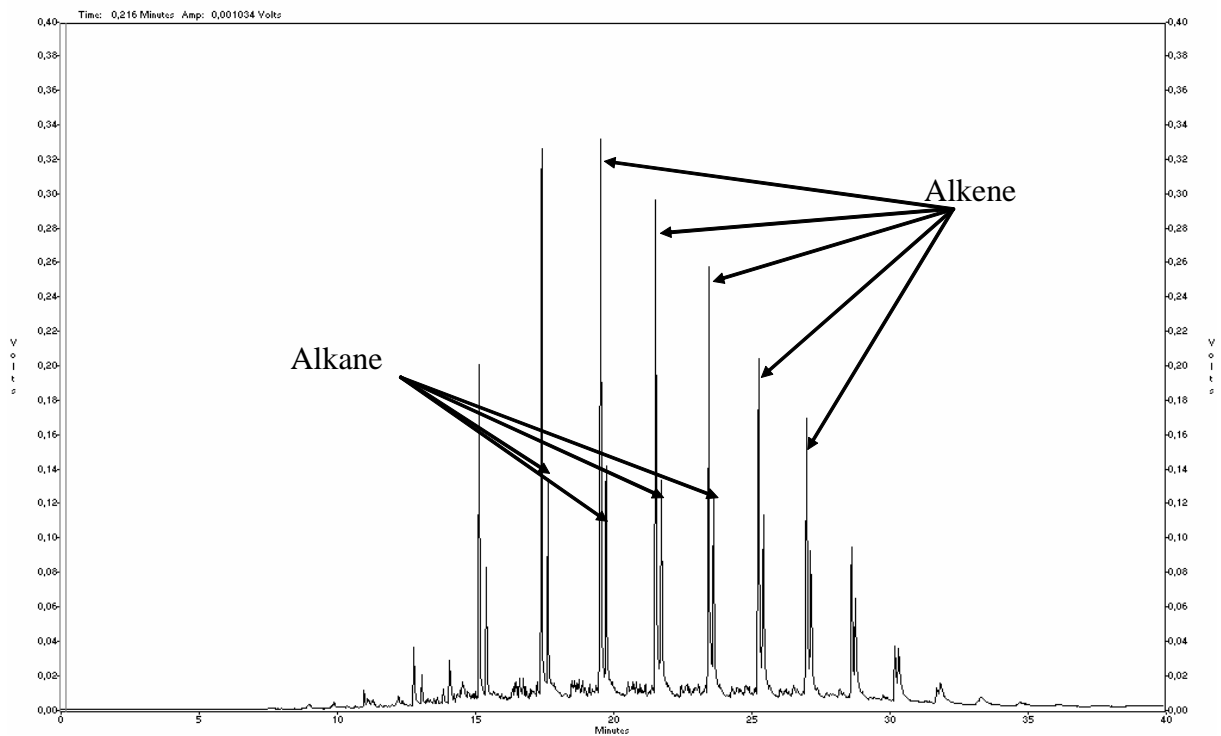


Abbildung 5.5: Chromatogramm (Zeit/Signal) GC-Säule1; Probennummer FT015 (Versuch mit dem Eisenkatalysator); Dieselfraktion von der Destillation (Säule 1)

In den nachfolgenden Abbildungen 5.6 und 5.7 kann man die Produktzusammensetzung bezüglich der Kohlenstoffzahl ablesen.

FT_029

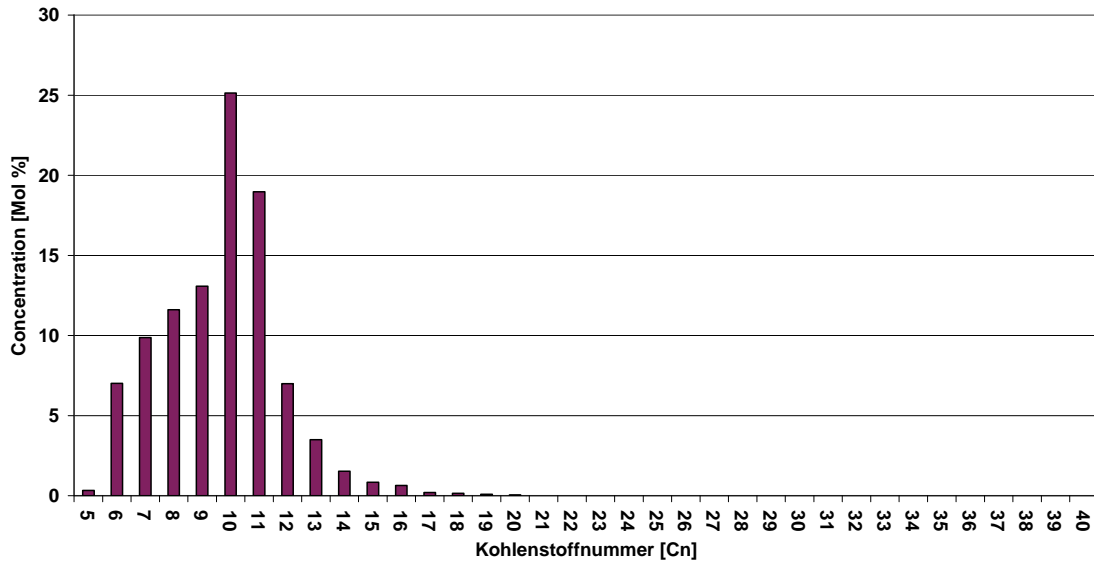


Abbildung 5.6: Probennummer FT029 (Versuch mit dem Eisenkatalysator); Benzinfraktion von der Destillation; Kohlenstoffnummer [Cn]/Konzentration [Mol%] (Säule 1)

FT_015

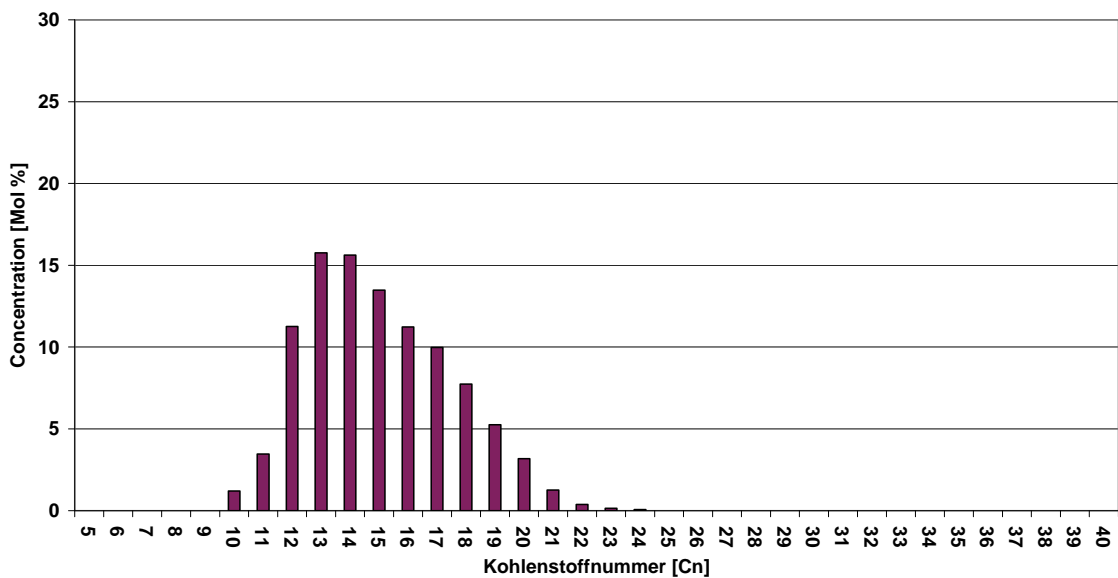


Abbildung 5.7: Probennummer FT015 (Versuch mit dem Eisenkatalysator); Dieselfraktion von der Destillation; Kohlenstoffnummer [Cn]/Konzentration [Mol%] (Säule 1)

Weitere Analysen wurden von ITN in Krakow (Polen) nach EN 590 und der „World Wide Fuel Charter, category 4 (Ausgabe Dezember 2004)“ durchgeführt. Nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse beispielhaft eines Fischer Tropsch Diesel Produktes, das mit dem Eisenkatalysator hergestellt wurden. Die analysierte Probe ist die Dieselfraktion nach der Destillation des Fischer Tropsch Rohproduktes.

Tabelle 5.7 Analysenergebnisse nach EN 590 und der World Wide Fuel Charter, category 4 (Dez. 2004); Probennummer FT015; Dieselfraktion von einem Versuch mit Eisenkatalysator

Parameter	Unit	
Density at 15 °C	kg/m ³	795,8
Polycyclic aromatic hydrocarbons, total		3,0 - 9,0
1-ring aromatics	% (m/m)	6,3
2-ring aromatics		1,2
3-ring aromatics		1,5
Sulfur content	mg/kg	32 - 180
Flash point	°C	72,5
Water content	mg/kg	-
Total contamination	mg/kg	2,4
Copper strip corrosion (3h at 50 °C)	rating	2C - 1
Oxidation stability	g/m ³	18,8
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1,4, 60°C)	µm	299
Kinematic viscosity at 40 °C	mm ² /s	1,784
Cloud Point (CP)	°C	-16
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	°C	-22
High temperature stability of distillate fuels, % reflectance	%	93,3
High temperature stability of distillate fuels, colour before	rating	1,0
High temperature stability of distillate fuels, colour after	rating	3,5
Foaming tendency, foam vanishing time	s	220
Foaming tendency, foam volume	ml	128
Total aromatic content	% (m/m)	9 - 10
Iodine number	gl/100g	5 - 8
Total acid number	mgKOH/g	27,0
Ferrous corrosion	-	D strong

Aus den Ergebnissen in der Tabelle 5.7 von „ITN“ einer FT-Diesel Probe, die mit dem Eisenkatalysator hergestellt wurde, kann man ablesen, dass der Kraftstoff nicht direkt in Verbrennungskraftmaschinen Verwendung finden kann. Ein Grund hierfür ist vor allem die erhöhte Korrosivität der analysierten Proben.

5.4 Versuche mit Kobaltkatalysatoren

Es kamen zwei verschiedene Kobaltkatalysatoren zum Einsatz. Einige Versuche wurden mit einem Katalysator durchgeführt, der an der „Universität Louis Pasteur Strasbourg“ entwickelt und hergestellt wurde unter der Leitung von Prof. Alain Kiennemann. Weitere Versuche wurden mit einem kommerziellen Katalysator durchgeführt.

Für die Versuche wurden die verwendeten Katalysatoren mit Wasserstoff reduziert. Hierfür wurde ein eigener Reaktor verwendet. Die Reduktionstemperaturen betragen 300 bis 400°C. Der reduzierte Katalysator wurde in die verflüssigten Start Wachse suspendiert und in den Fischer Tropsch Slurry Reaktor übergeführt. Typische Synthesetemperaturen im FT-Reaktor waren 220 °C bis 260 °C. Hauptsächlich wurde eine FT-Reaktortemperatur von 230 °C gewählt.

Die FT-Produkte wurden gesammelt und zum Teil destilliert. Ein Teil der Produkte wurde zur Weiterverarbeitung zu Projektpartnern gesandt.

Von allen Produkten wurden GC-Analysen erstellt. Erhaltene Dieselfractionen wurden am wie schon zuvor erwähnt am ITN analysiert.

5.4.1 FT-Produktanalysen von den Versuchen, die mit dem Kobaltkatalysator der in der „Universität Louis Pasteur Strasbourg“ hergestellt wurde.

Der Katalysator besteht zu ca. 20% Kobalt und 0,5 % Ruthenium und ist auf einem Träger aufgebracht.

Die ersten Versuche mit diesem Katalysator wurden mit den Start-Wachsen Wachse_01 durchgeführt. Ab dem Versuch #8 wurden die Wachse_02 verwendet.

In nachstehenden Abbildungen sind die Produktverteilungen einiger Dieselproben, Benzinfraktionen sowie dem Rohprodukt im Off-Gas und dem Slurry aus dem FT-Reaktor nach Versuchsende aufgelistet.

Aus den beiden Chromatogrammen Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 kann man ablesen, dass das gewonnene FT-Produkt zum größten Teil aus n-Alkanen besteht. Im Chromatogramm von der Leichtfraktion ist auch zu erkennen, dass zwei Peaks von mittlerer Größe weder den n-Alkanen noch den Alkenen zugeordnet werden können. Die beiden Peaks wurden nicht identifiziert, jedoch kann man annehmen, dass diese beiden Produkte schon im Produktgas vor der FT-Reaktion enthalten sind und sich im FT-Produkt lösen. Mögliche Verbindungen können Benzol oder Zersetzungsprodukte von Naphtalin sein. Im Chromatogramm von der Dieselfraktion kann man noch Peaks von Alkenen erkennen. Der Hauptanteil der Probe sind n-Alkane.

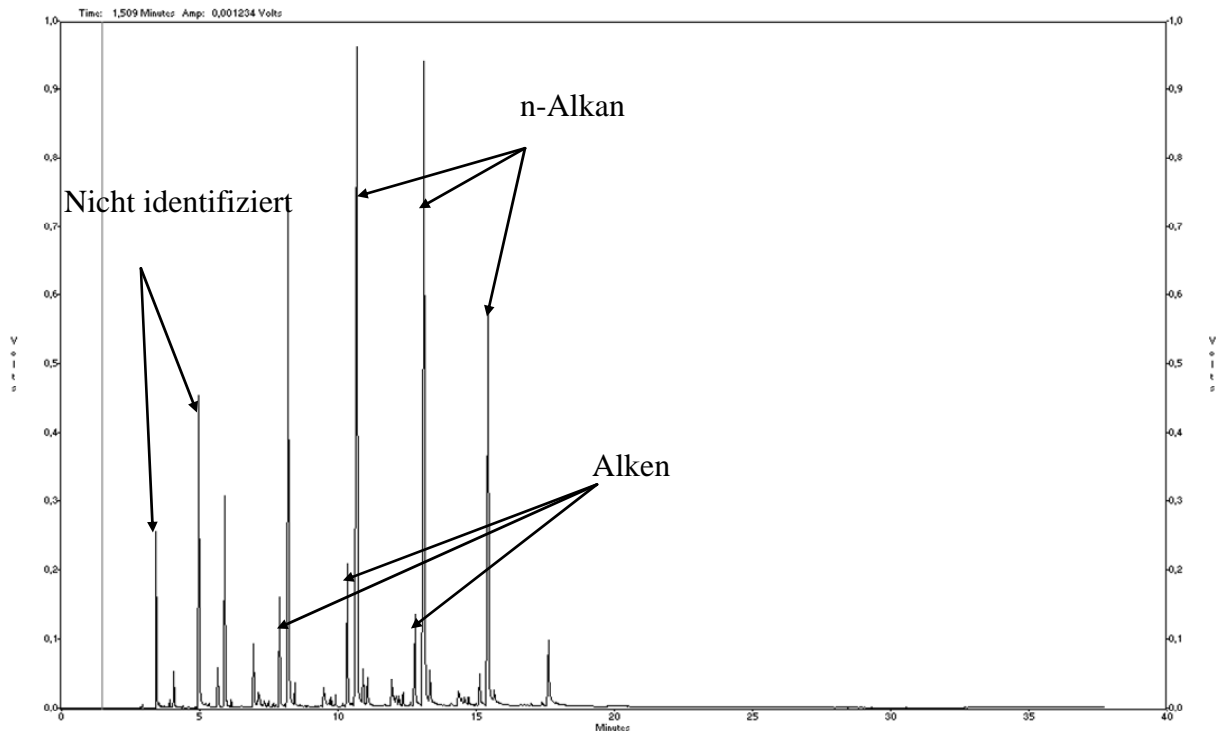


Abbildung 5.8: Chromatogramm der FT-Leichtfraktion Nummer FT058; Versuch #5 (Säule 1)

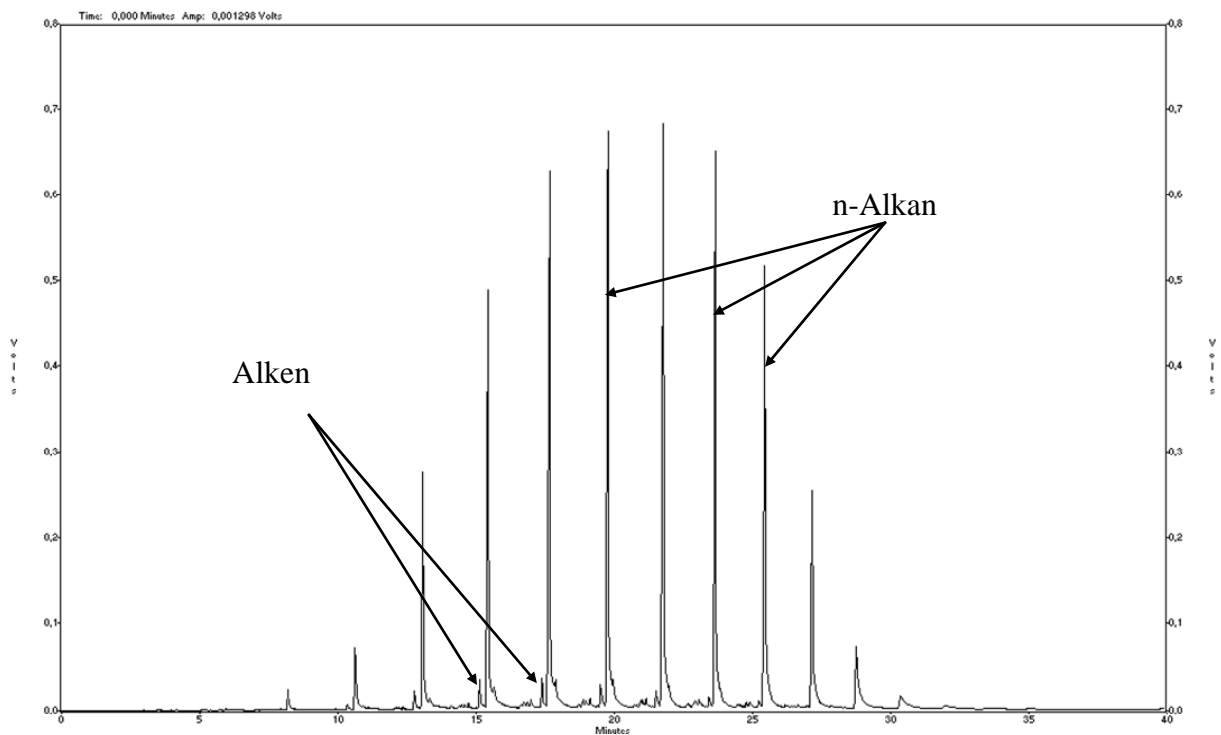


Abbildung 5.9: Chromatogramm des FT-Diesel vom Versuch #5; FT059 (Säule 1)

In Abbildung 5.10 kann man die Produktverteilung von dem FT-Produkt ablesen, welches im Off-Gas Strom auskondensiert wird. Die ungewöhnliche Verteilung stammt von den eingesetzten Wachse_01, welche im Laufe des Versuches aus dem FT-Reaktor transportiert werden und sich im Produkt wieder finden.

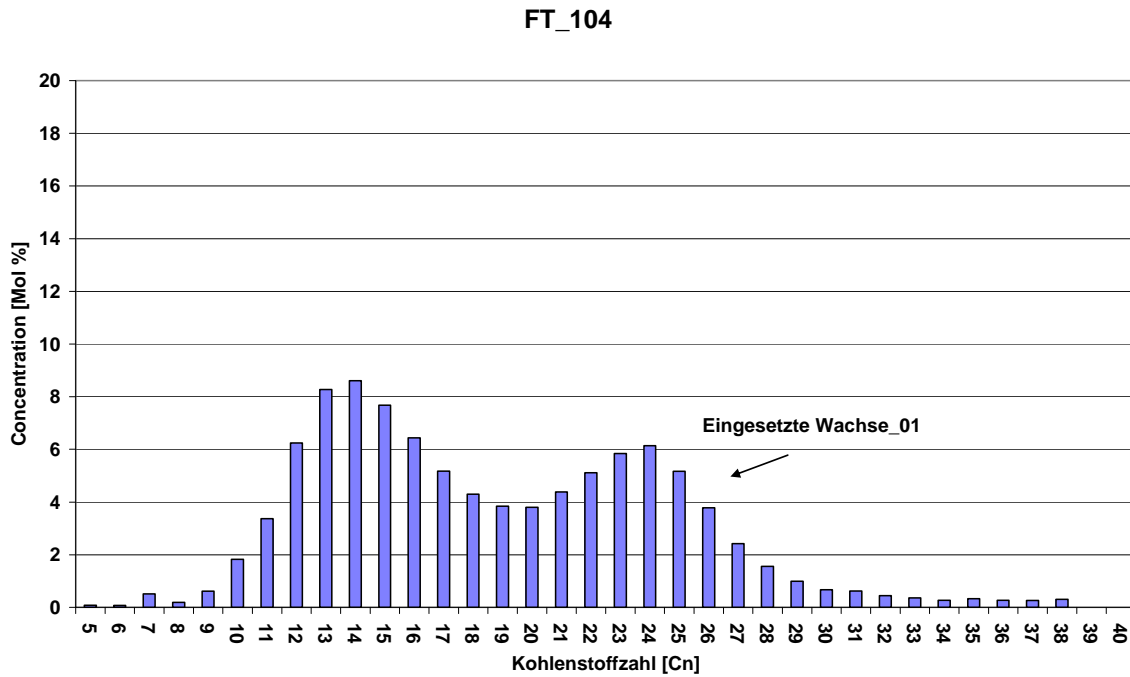


Abbildung 5.10: Produktverteilung FT-Produkt im Off-Gas; FT104 Versuch #6 (Säule 1)

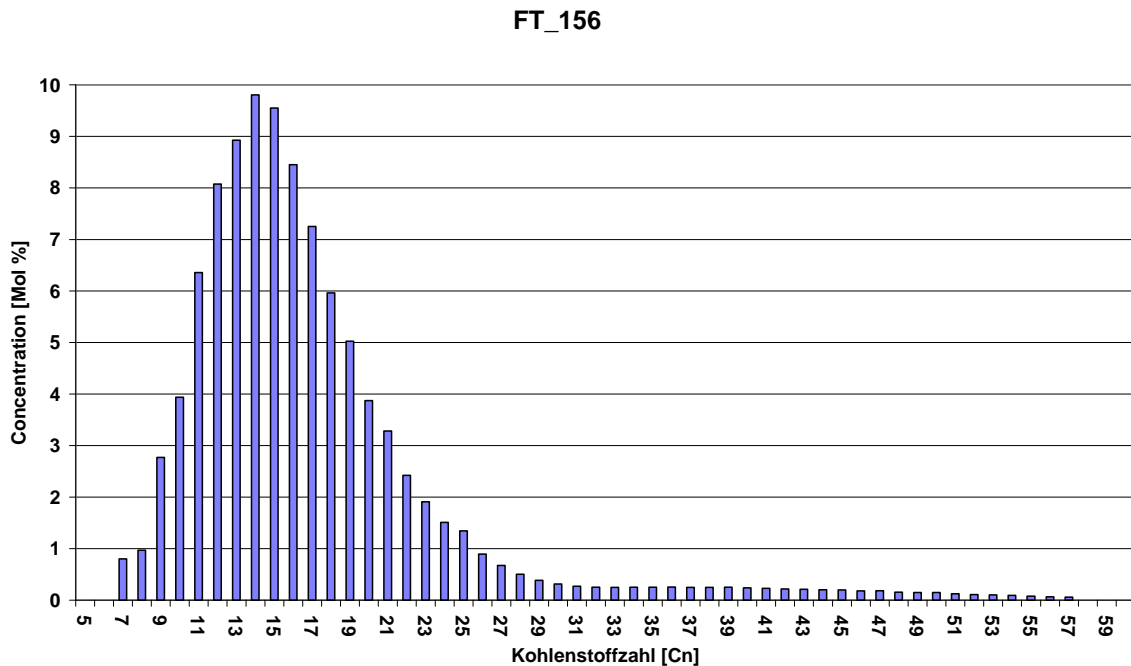


Abbildung 5.11: Produktverteilung FT-Produkt im Off-Gas; FT156 Versuch #9 (Säule 2)

Bei einer höheren CO-Konversion, bzw. bei längerer Versuchsdauer sind die eingesetzten Wachse nicht mehr nachweisbar, wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist.

In der Abbildung 5.12 ist die Produktverteilung im FT-Reaktor nach Versuchende abgebildet. Zu beachten ist, dass für diese Analyse die GC-Säule 2 verwendet wurde. Man kann feststellen, dass sich die Zusammensetzung vom FT-Slurry sich über die Versuchszeit ändert. Die eingesetzten Wachse_01 werden im Laufe des Versuches aus dem Reaktor transportiert und neu entstehendes FT-Produkt mit einer anderen Zusammensetzung bleibt im Reaktor zurück.

FT_079

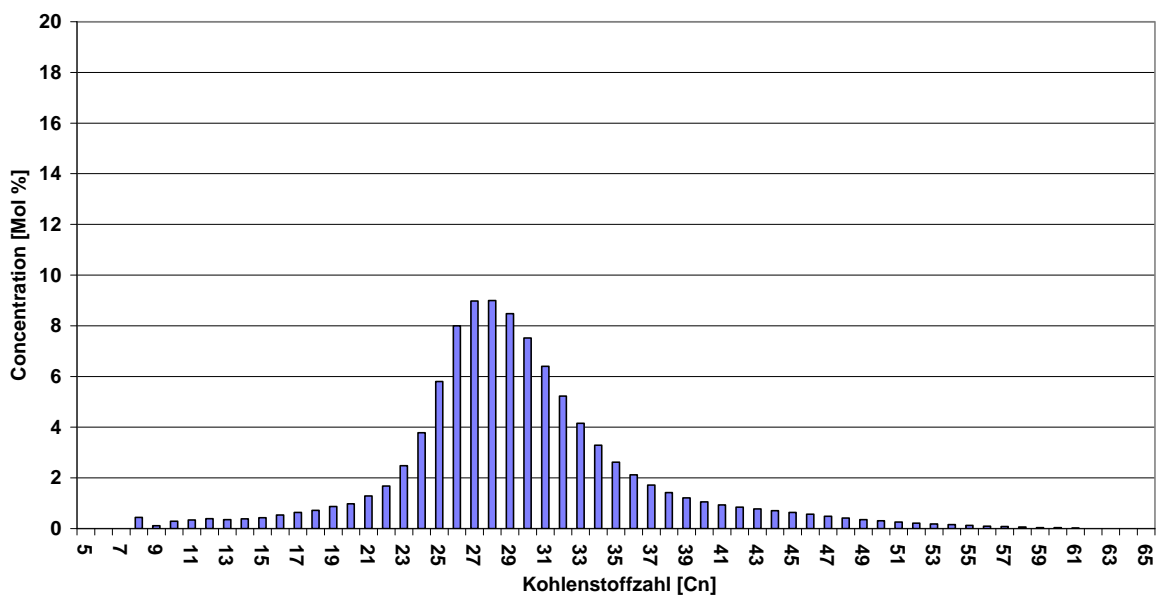


Abbildung 5.12: Produktverteilung vom FT-Slurry im Reaktor nach Versuchende; Versuch #5; Probennummer FT079; Kohlenstoffzahl [C_n]/Konzentration [Mol%] (Säule 2)

In den folgenden Abbildungen sind typische Produktverteilungen von Dieselproben sowie von Leichtfraktionen zu sehen.

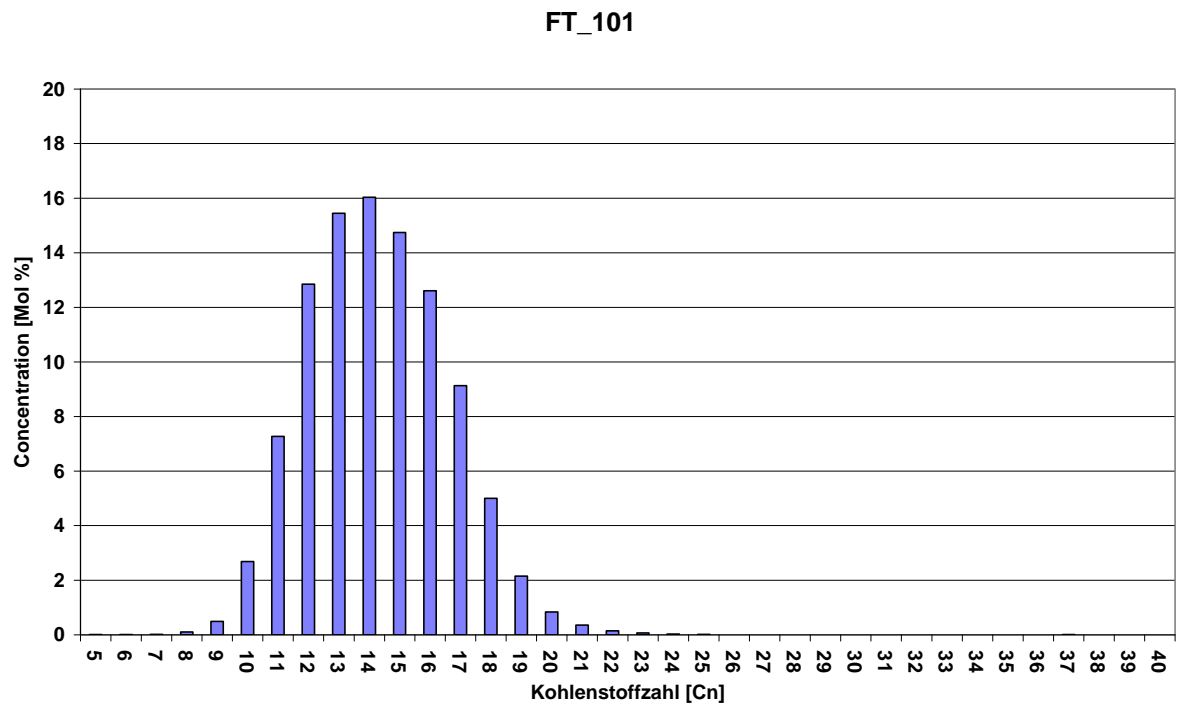


Abbildung 5.13: Kohlenstoffzahl [C_n]/Konzentration [Mol%]; Dieselprobe vom Versuch # 7; Säule 1

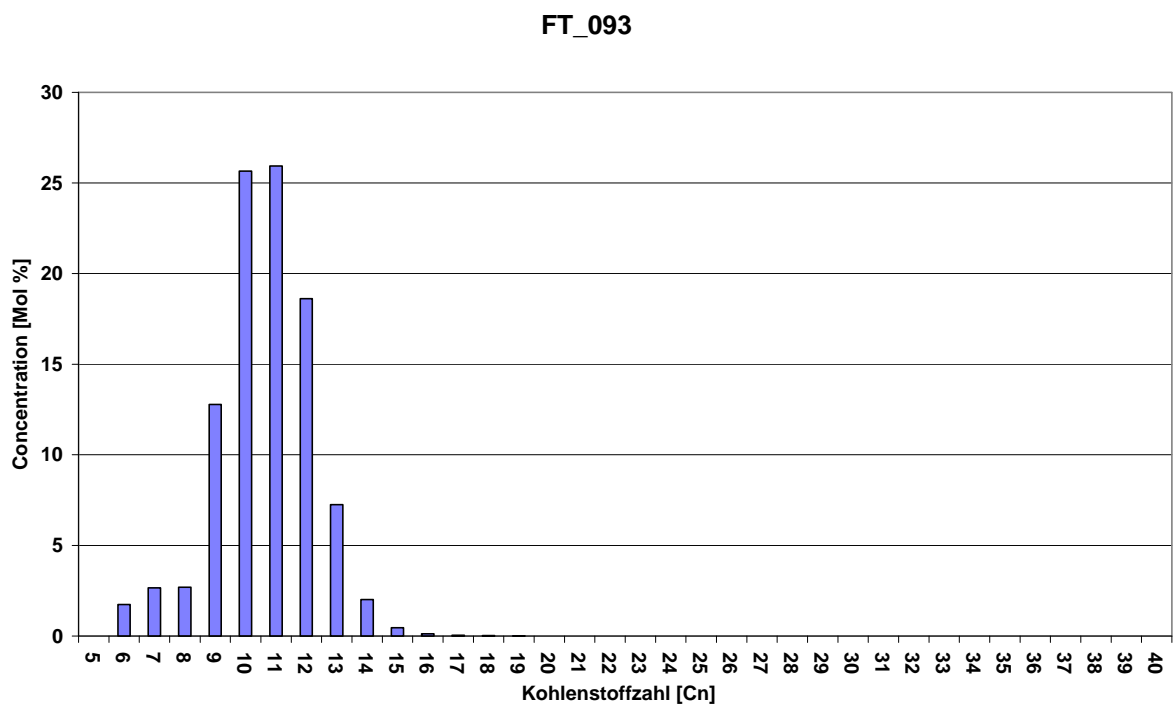


Abbildung 5.14: Kohlenstoffzahl [C_n]/Konzentration [Mol%]; Leichtfraktion vom Versuch # 6; Säule 1

In Abbildung 5.11 ist die Verteilung der anfallenden Produkte aus dem Versuch #9 dargestellt. Bei diesem Versuch wurden die Start Wachse_02 verwendet. In Abbildung 5.15 ist die Produktverteilung von dem gewonnenen kondensierten Produkt über die gesamte Versuchsdauer dargestellt. Diese Verteilung wurde zur Erstellung der Anderson Schulz Flory Verteilung herangezogen, die in Abbildung 5.16 dargestellt ist. Aus der untenstehenden Formel geht hervor, dass die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, aus der Steigung in ermittelt werden kann.

$$\log(X_n/n) = n \log \alpha + const.$$

X_n	Massenbruch der Masse n ($X_n = m_n/\sum m_n$)
m_n	Masse der Kohlenstoffzahl n
n	Kohlenstoffzahl
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Für Alpha wurde ein Wert von 0,853 ermittelt.

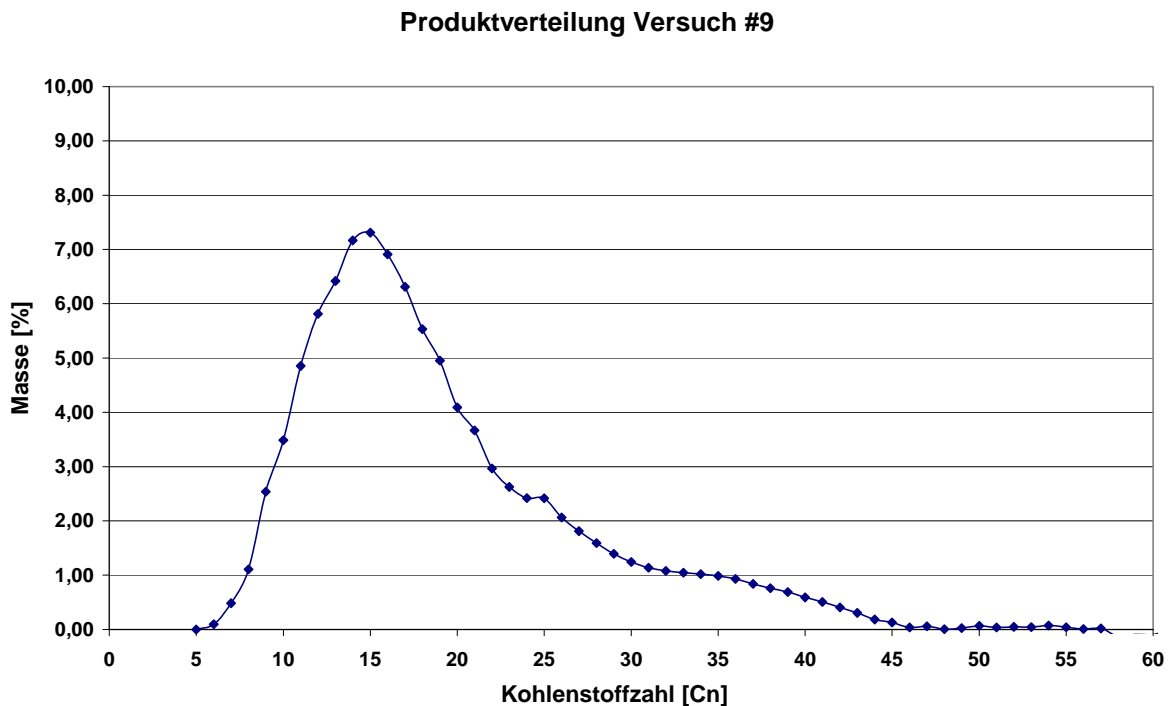


Abbildung 5.15: Kohlenstoffzahl [C_n]/Masse [%]; Ermittelte FT-Produktverteilung vom Versuch #9 aus FT-Slurry und kondensierten Produkten im Off-Gas (ohne Start Wachse_02)

Anderson Schulz Flory Diagramm (C14-C33)

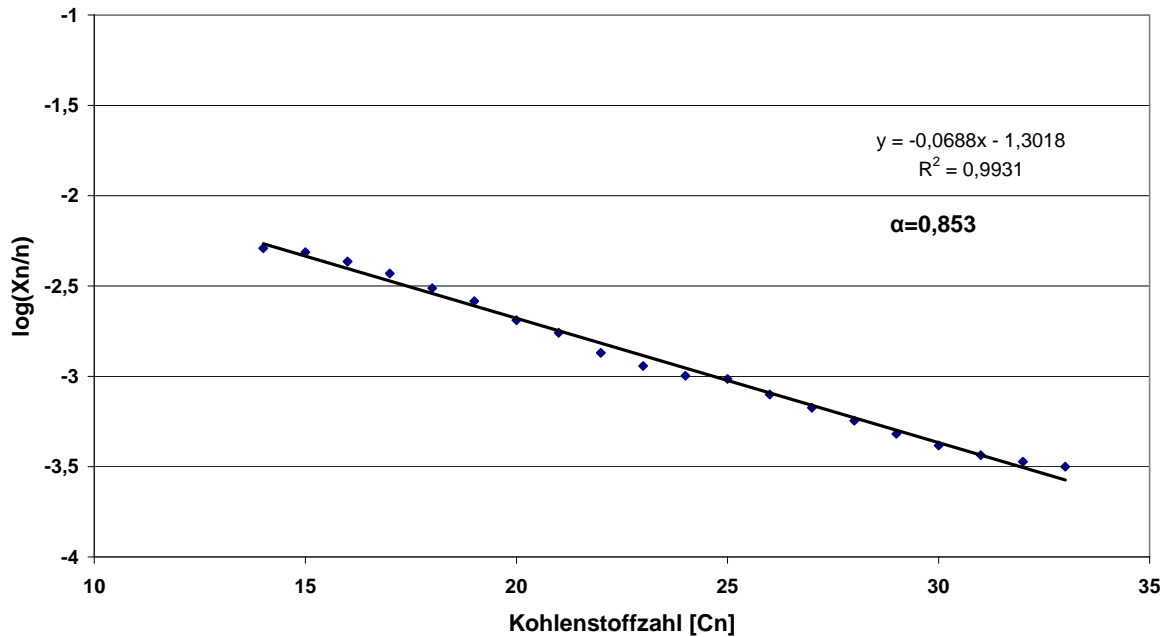


Abbildung 5.16: Anderson Schulz Flory-Diagramm zur Ermittlung von α ; Kohlenstoffzahl $[C_n]/\log(X_n/n)$

Die folgende Tabelle enthält die Analyseergebnisse von ITN nach EN 590 und der World Wide Fuel Charter, Category 4 für Proben die mit dem Kobaltkatalysator von der „Universität Louis Pasteur Strasbourg“ hergestellt wurden.

Tabelle 5.8: Analyseergebnisse von ITN für die Proben vom Kobaltkatalysator

Parameter	Unit	Mittelwert	min	max
Cetane number	-	81,8	75,6	85
Density at 15 °C	kg/m ³	776,2	773	787
Total aromatic hydrocarbon content	% (m/m)	2,2	1,0	3,1
1-ring aromatic hydrocarbons		1,4	0,4	2,3
2-ring aromatic hydrocarbons		0,5	0,2	0,8
3-ring aromatic hydrocarbons		0,9	<0,1	1,4
Aromatic hydrocarbon content	% (V/V)	0,2	0,0	0,9
Olefins content		10,2	6,6	13,1
Paraffins + Cycloparaffins content		89,5	86,9	93,4
Sulphur content	mg/kg	11,6	8,25	16,5
Sulphur mercaptan content	mg/kg	< 1	< 1	< 1

Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region
in Wärme, Strom, BIOSNG und flüssige Kraftstoffe II

Flash point	°C	89	86,5	95,5
Carbon residue (on 10 % distillation residue) (on 10 % distillation residue)	%(m/m)	0,023	0,017	0,034
Ash content	%(m/m)	0,001	0,0008	0,0015
Water content	mg/kg	234,5	112	303
Total contamination	mg/kg	9,3	1,6	21,8
Copper strip corrosion (3h at 50°C) (3h at 50 °C)	rating	class 1a	class 1a	class 2c
Oxidation stability	g/m ³	6,7	2	12
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1,4, at 60°C)	µm	341,7	327	356
Viscosity at 40°C	mm ² /s	2,33	2,18	2,38
Cloud Point (CP)	°C	+2,7	0	+8
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	°C	-3	-6	+5
Pour Point (PP)	°C	+1	-3	+4
High temperature stability of distillate fuels, % reflectance	%	97,7	93,7	99,7
High temperature stability of distillate fuels, colour before	rating	0	0	L 0,5
High temperature stability of distillate fuels, colour after	rating	L 0,5	L 0,5	0,5
Ferrous corrosion	rating	light (B ⁺⁺)	uncorrosive A	light (B ⁺⁺)
Foaming tendency, foam vanishing time	s	101,8	55,9	145,5
Foaming tendency, foam volume	ml	114,7	100	120
Calorific value	kJ/kg	43699,7	43627	43764
Iodine number	g I/100g	5,1	4,4	5,50
N-paraffin's content- total - GC	%(m/m)	82,4	77,68	84,52
Total acid Number	mg KOH/g	0,6	0,44	0,95
Water extract	pH	7,3 (neutral)	6,8 (neutral)	7,4 (neutral)
Water reaction of Aviation Fuels				
- interface conditions	rating	1	1	1b
- separation	rating	3	3	3
- change in volume	cm ³	-0,5	-1,0	0
Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuel (JFTOT)				
-Filter Pressure Differential	mm Hg rating	3	2	4
- Tube Deposit (Visual)		0	0	4

Es wurden auch Analysen von Spurenelementen mittels ICP Metal Scan gemäß ASTM D 5185 durchgeführt. Es waren alle Metalle unterhalb der Nachweisgrenze, mit Ausnahme von einigen Proben, in denen Silizium nachgewiesen wurde. Dieses stammt aus der Destillation, da hier Silikonfett zum Abdichten der Apparatur verwendet wurde.

5.4.2 FT-Produktanalysen von den Versuchen die mit einem kommerziellen Katalysator hergestellt wurden.

Nachstehend sind die Analysenergebnisse der Versuche mit dem kommerziellen Katalysator zusammengefasst.

In Abbildung 5.17 bis Abbildung 5.19 kann man exemplarisch die Produktverteilungen der anfallenden Produkte ablesen. Produkte werden abgetrennt von Off-Gas Strom in einem Wäscher und einem darauf folgenden Kühler. Der erhaltene Slurry nach Versuche ist ebenfalls abgebildet. In Abbildung 5.20 ist das Anderson Schulz Flory Diagramm zu dem Versuch #10 aufgezeigt. Der ermittelte Wert für Alpha ist 0,87.

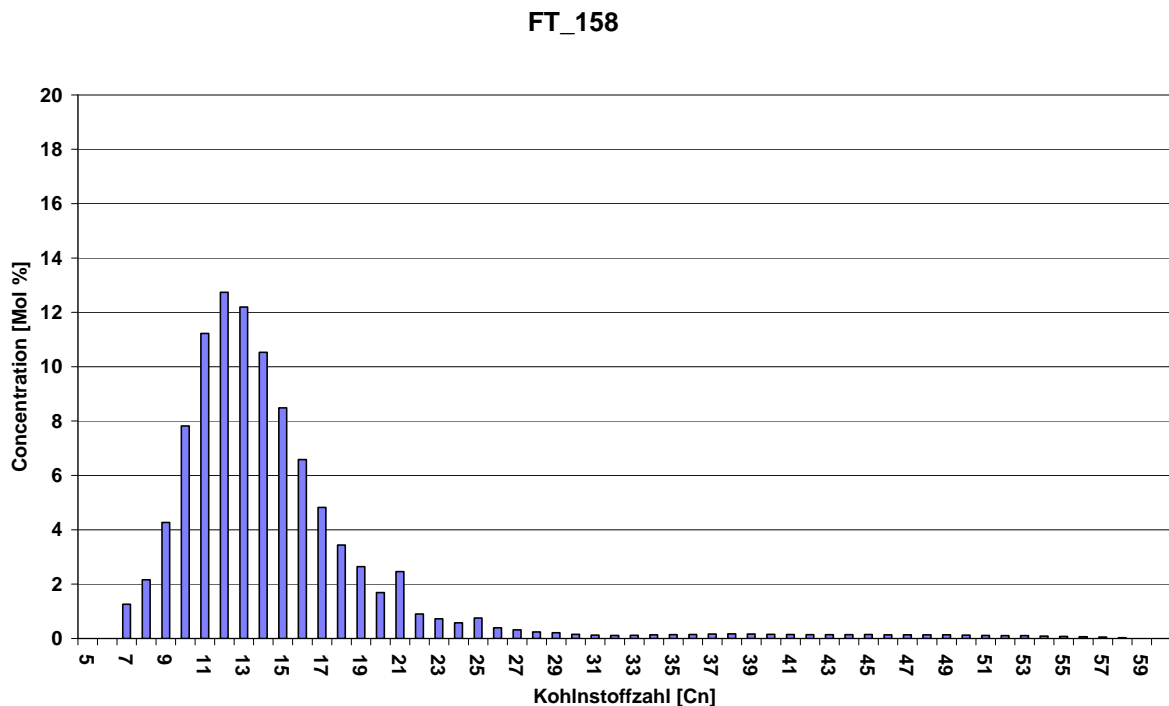


Abbildung 5.17: Produktverteilung von dem FT-Produkt im Off-Gas kondensiert im Wäscher; FT156 Versuch #10 (Säule 2)

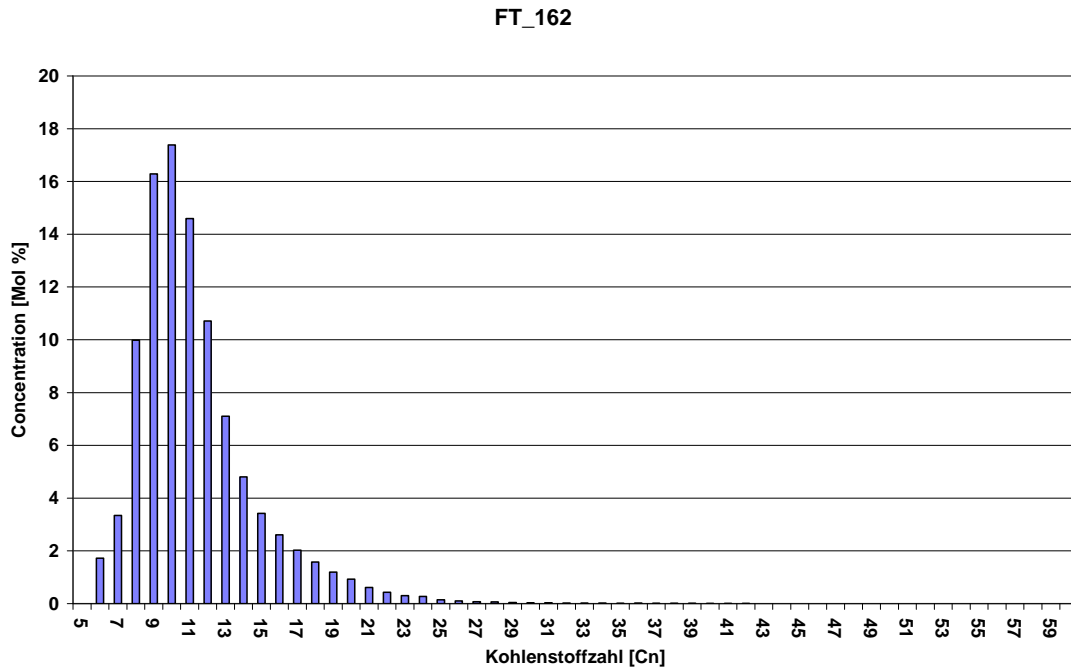


Abbildung 5.18: Produktverteilung von dem FT-Produkt im Off-gas kondensiert im Kühler; FT162 Versuch #10 (Säule 2)

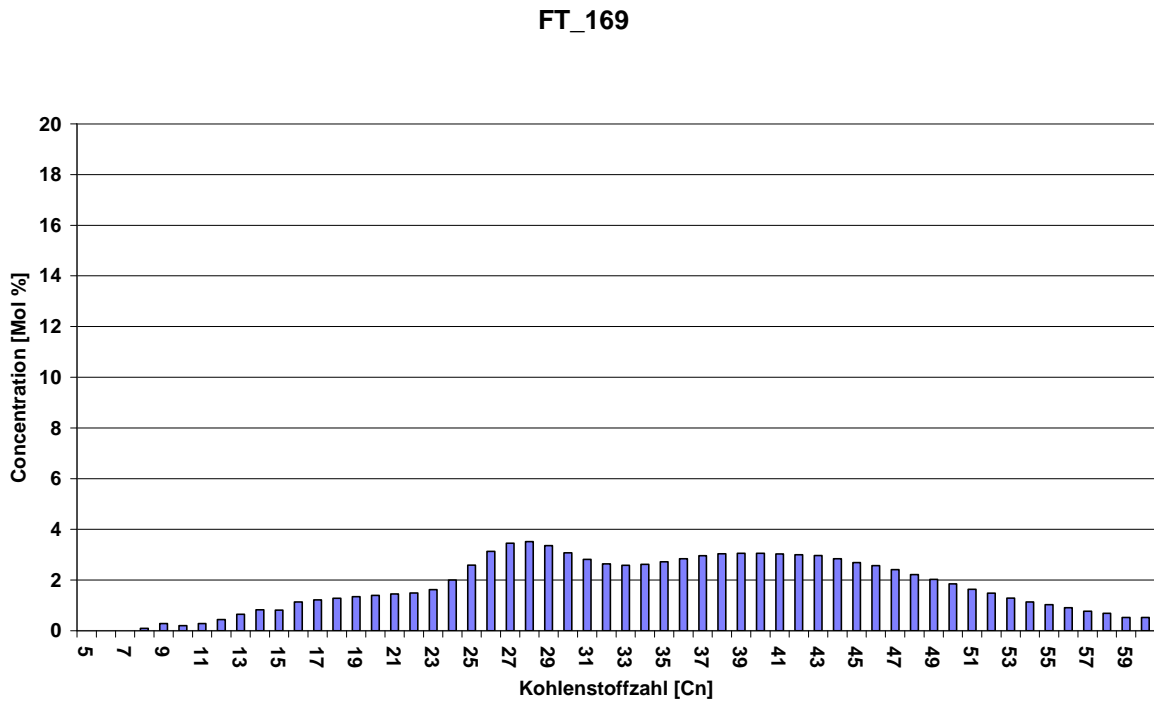


Abbildung 5.19: Produktverteilung von dem FT-Slurry im Reaktor nach dem Versuch; FT169; Versuch #10 (Säule 2)

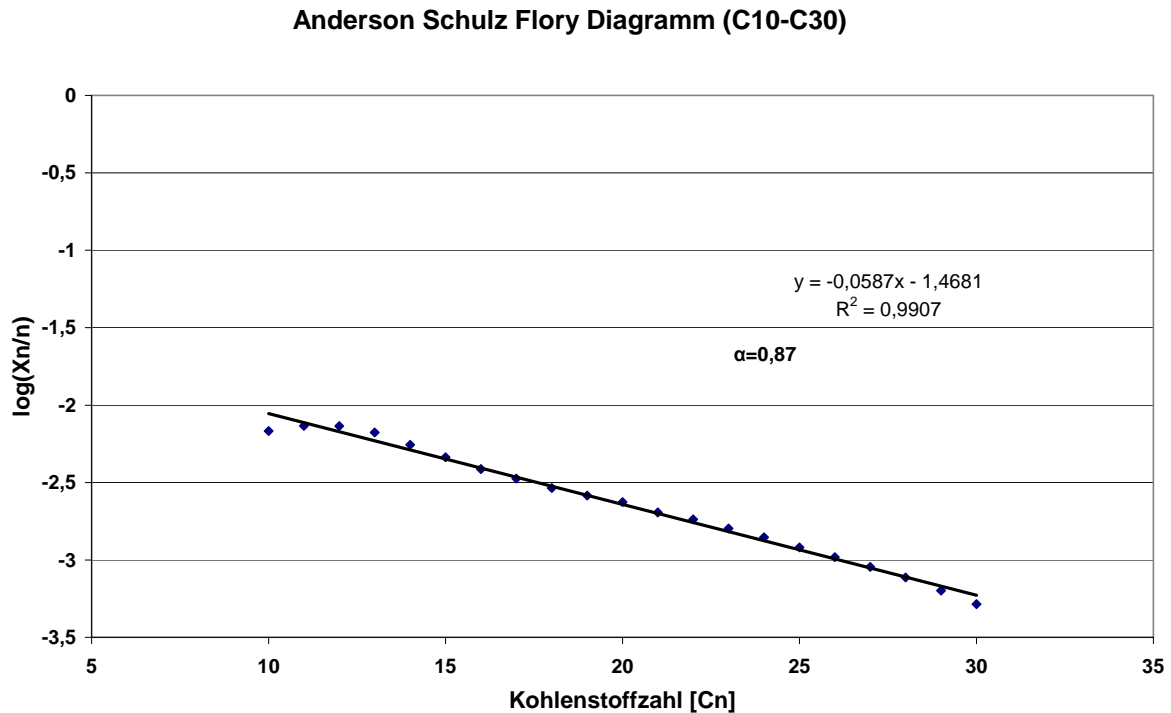


Abbildung 5.20: Anderson Schulz Flory Diagramm ermittelt zu dem Versuch #10; ermittelter Wert für α ist 0,87

Vom Versuch #11 wurde das Produkt destilliert und von dem Partner „ITN“ in Polen analysiert. In nachstehender Tabelle 5.9 und Tabelle 5.10 sind die Ergebnisse für die Dieselprobe vom Versuch #11 aufgelistet.

Tabelle 5.9: Analysenergebnisse von ITN für die Proben FT179

Parameter	Unit	FT179 diesel
Density at 15 °C	kg/m ³	770,5
Total aromatic hydrocarbon content	%(m/m)	0,9
1-ring aromatic hydrocarbons		<0,1
2-ring aromatic hydrocarbons		<0,1
3-ring aromatic hydrocarbons		0,9
Aromatic hydrocarbon content	%(V/V)	0,0
Olefins content		22,2
Paraffins + Cycloparaffins content		77,8
Sulphur content	mg/kg	5,1
Copper strip corrosion (3h at 50°C)	rating	class 1a
Lubricity, wear scar diameter (wsd 1,4, at 60°C)	µm	422

Viscosity at 40°C	mm ² /s	2,016
Cloud Point (CP)	°C	-4
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	°C	-9
Calorific value	kJ/kg	43895
Iodine number	g I/100g	6,23
N-paraffin's content- total - GC	%(m/m)	75,11

Tabelle 5.10: Analysenergebnisse von ITN für die Proben FT_179

Parameter	Unit	FT-179 diesel
Distillation		
% (V/V) recovered at 250 °C	% (V/V)	65,0
%(V/V) recovered at 300°C	%(V/V)	97,0
%(V/V) recovered at 350°C	%(V/V)	-
Initial boiling point	°C	203,5
5 % (V/V) recovered at	°C	211,5
10 % (V/V) recovered at	°C	215,5
20 % (V/V) recovered at	°C	221,0
30 % (V/V) recovered at	°C	226,5
40 % (V/V) recovered at	°C	231,5
50 % (V/V) recovered at	°C	239,0
60 % (V/V) recovered at	°C	247,5
70 % (V/V) recovered at	°C	256,0
80 % (V/V) recovered at	°C	268,5
90 % (V/V) recovered at	°C	284,5
95 % (V/V) recovered at	°C	295,0
Final boiling point	°C	302,0
Recovery	%(V/V)	98,5

Beim Versuch #13 wurden die Leichtfraktion und die Dieselfraktion mittels GC analysiert, die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen zu sehen.

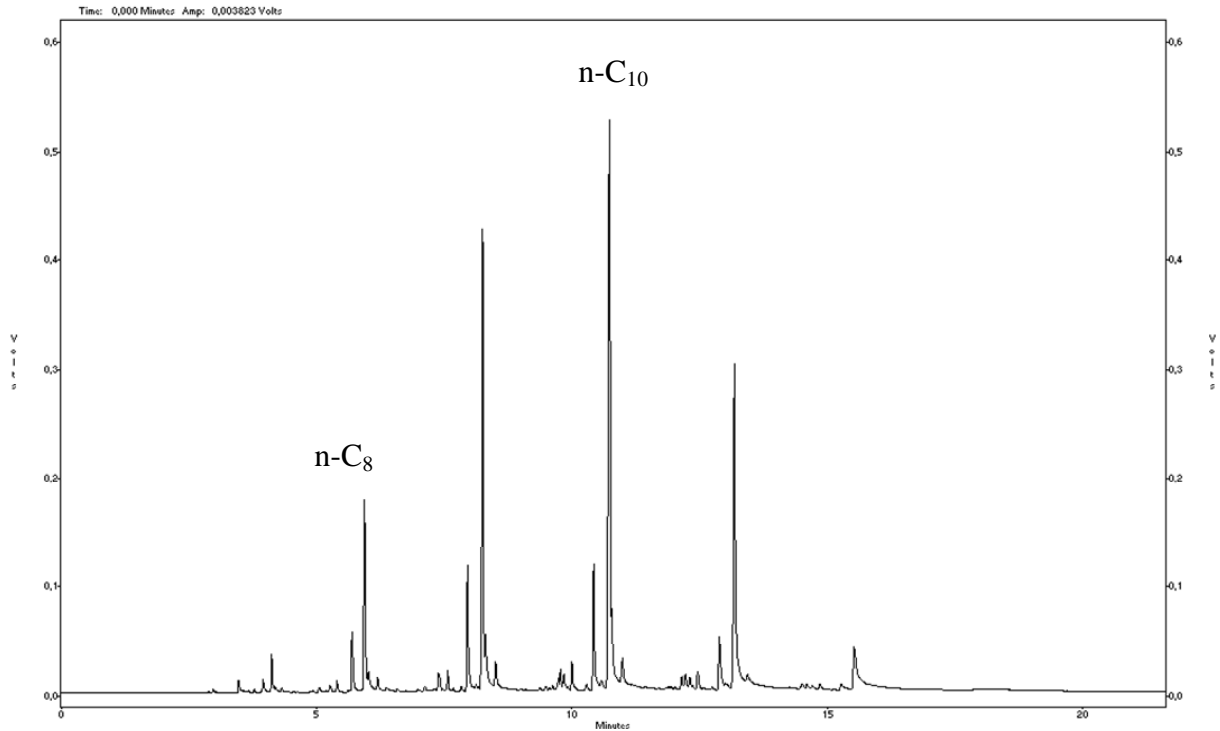


Abbildung 5.21: Chromatogramm zu der Leichtfraktion von Versuch #13; FT_212 (Säule 1)

Wenn man Abbildung 5.8 und Abbildung 5.21 vergleicht, dann fällt auf, dass die beiden nicht identifizierten Peaks fehlen. Dies kann auf die unterschiedlichen Gasreinigungseinheiten, die in den beiden Versuchen verwendet wurden zurückzuführen sein, da Aktivkohle organische Verbindungen aus dem Produktgas entfernt.

5.5 Zusammenfassung

Bei der FT-Hochdrucksynthese wurden mit drei verschiedenen Katalysatoren Versuche durchgeführt. Dabei wurde das Produktgas aus dem BHKW Güssing verwendet. Aus dem FT-Rohprodukt wurde die Fraktion von 180 °C bis 320 °C destilliert und gemäß EN 590 analysiert. Die Eigenschaften des produzierten FT-Diesels hängen stark von den Bedingungen im FT Reaktor und von dem verwendeten Katalysator ab.

Bei der Verwendung des Haber Bosch Katalysators enthielt das Produkt viele Nebenverbindungen, wie organische Säuren, Alkohole und andere nicht identifizierte Sauerstoffverbindungen. Dadurch war dieser Diesel sehr aggressiv und kann ohne Nachbehandlung, wie z.B. Hydrotreating, nicht verwendet werden.

Bei der Verwendung eines Kobalt-Katalysators entstand ein nahezu rein parafinisches Produkt, welches als Blendingkomponente für Diesel eingesetzt werden kann.

Die Eigenschaften gemäß EN 590 sind:

- Cetane number: Diese liegt wesentlich über der Norm und damit hat der FT Diesel eine deutlich bessere Qualität als herkömmlicher Diesel aus Erdöl.
- Dichte: Aufgrund der Zusammensetzung liegt diese unter der Norm. Eventuell könnte mittels einer Isomerisierung der Produkte die Norm eingehalten werden.
- Aromatengehalt: Bei korrekter Betriebsweise der FT-Synthese sollten keinerlei Aromaten im Produkt vorhanden sein.
- Schwefelgehalt: Bei korrekter Betriebsweise der FT-Synthese sollte keinerlei Schwefel im Produkt vorhanden sein.
- Flammpunkt: Dieser hängt vom Destillationsbereich ab. Bei Verwendung der Fraktion mit dem Siedepunkt > 180 °C kann der Flammpunkt problemlos eingehalten werden.
- Der Verkokungsrückstand und Aschegehalt sollten bei einer sorgfältigen Aufarbeitung kein Problem darstellen.
- Der Wassergehalt liegt bei den meisten Proben innerhalb der Norm. Bei manchen Proben wurde aufgrund eines höheren Alkoholgehaltes die Norm nicht eingehalten.
- Der Kupferstreifentest gibt an, wie korrosiv der FT Diesel ist. Beim Kobalt-Katalysator war im Gegensatz zum Eisenkatalysator die Korrosivität bei den meisten Proben innerhalb der Norm.
- Die Stabilität gegenüber Oxidation war bei allen Proben innerhalb der Norm.
- Die Schmierfähigkeit und Viskosität war bei den Proben vom Kobaltkatalysator auch innerhalb der Norm. Diese könnte jedoch durch Additive relativ leicht eingestellt werden.
- Das Kälteverhalten war bei allen Proben außerhalb der Norm. Dies liegt an der Zusammensetzung und kann nur durch eine Isomerisierung und optimierte Siedebereiche behoben werden. Falls der FT Diesel jedoch als Blendingkomponente eingesetzt wird, stellt dies kein Problem dar.

Generell kann man feststellen, dass mittels der FT Synthese ein hochwertiger Diesel erzeugt werden kann, der eine wertvolle Blendingkomponente für fossilen Diesel darstellt. Weiters könnte daraus einfach auch ein Premiumkraftstoff erzeugt werden.

6 Marktpotentiale von BioFiT-Kraftstoffen

In diesem Arbeitspaket soll die Basis für eine zielgerichtete Technologieentwicklung sowie eine erfolgreiche Markteinführung von BioFiT-Kraftstoffen geschaffen werden. Kern des Arbeitspakets ist die Erhebung der Marktchancen von synthetischen BioFiT-Kraftstoffen wie Benzin, Diesel oder Flüssiggas.

Dazu wird im ersten Schritt das als besonders bedeutend eingestufte Marktsegment der professionellen Kraftstoffabnehmer untersucht. Darunter fallen Betriebe, die Kraftstoffe im Zuge der Unternehmenstätigkeit einsetzen, wie beispielsweise Taxiunternehmen, Rettungs- und Hilfsdienste (ÖAMTC, Feuerwehren), Zustelldienste oder Speditionen. Im ersten Schritt des Arbeitspakets wird eine repräsentative Anzahl von Unternehmen jener Branchen ausgewählt, die vom Leistungsangebot, der Firmenstruktur, der Kraftstoffnachfrage sowie sonstiger Branchencharakteristika als besonders vielversprechend erscheinen. Von diesen werden jeweils Entscheidungsträger zu Gesprächen gebeten, in denen anhand eines strukturierten Fragebogens wesentliche Informationen zur Abschätzung des Marktpotentials von BioFiT-Kraftstoffen gewonnen werden können. Hiezu zählen unter anderem:

- *Wissen über synthetische Biokraftstoffe*
- *Einstellung gegenüber und Erfahrungen mit Biokraftstoffen im allgemeinen*
- *Bedeutung unterschiedlicher Kaufentscheidungsmotive wie*
- *Qualität*
- *Ökologische Aspekte*
- *Potential zur Risikoreduktion durch langfristige Lieferverträge ohne Bindung zu stark volatilen Ölmärkten*
- *Zahlungsbereitschaft*
- *Geographische Verfügbarkeit*
- *Unternehmensfakten (Fuhrpark, Kraftstoffbedarf, ...)*

Die gewonnenen Ergebnisse werden statistisch ausgewertet. Die erwarteten Ergebnisse erlauben Rückschlüsse über

- *Allgemeine Akzeptanz der Produkte*
- *Kritische Produkteigenschaften, die im Zuge der weiteren Technologieentwicklung zu erreichen sind (z.B. Qualitätsanforderungen der zu erzeugenden BioFiT-Kraftstoffe)*
- *Hinweise zur Preisfestsetzung, die im Sinne des Target-Costings Aufschlüsse über die Marktreife der Technologie erlauben*

- *Hinweise auf die anzustrebende Vertriebsstruktur von BioFiT-Kraftstoffen, die wiederum signifikante Auswirkungen auf die Verfahrensentwicklung (Anlagengröße, Produktschwerpunkte bei Polygeneration, etc.) haben.*

Dieses Arbeitspaket wurde von der Universität Wien, Fakultät für Wirtschaftswissenschaften, Institut für Betriebswirtschaftslehre unter der Leitung von Prof. Stummer durchgeführt.

6.1 Einleitung und Ziele

Flüssigen Brennstoffen aus Biomasse wird aufgrund der zunehmenden Bedeutung regenerativer Energieträger großes Potenzial zugeschrieben, das insbesondere aus der steigenden Problematik hinsichtlich CO₂-Emissionen und der zu erwartenden Knappheit an fossilen Energieträgern sowie Forderungen der EU resultiert.

Einen möglichen Weg zur Erzeugung flüssiger Brennstoffe aus Biomasse stellt die Fischer-Tropsch-Synthese dar, mit der Otto- und Dieselmotoren Kraftstoffe hoher Qualität hergestellt werden können. Die Nutzung dieser Kraftstoffe ist dabei ohne Adaption der Motoren möglich.

Ziel des nachfolgenden Beitrags ist die Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse, die im Rahmen des vorliegenden Projektes an der Universität Wien von mehreren Forschungsteams gesammelt wurden. Die Ergebnisse und Auswertungen sollen in weiterer Folge auch Rückschlüsse auf das Potenzial des synthetischen Kraftstoffs aus Biomasse BioFiT bieten.

Der vorliegende Bericht stellt in Kapitel 6.2 Inhalte der Marktanalyse detailliert vor, wobei im Besonderen auf die Methodik der Erhebung eingegangen wird. Das anschließende Kapitel 6.3 beschreibt die Auswahl der Marktsegmente. Kapitel 6.4 präsentiert eine umfangreiche Beschreibung der Ergebnisse, Kapitel 6.5 schließt den Bericht mit einer Conclusio.

6.2 Marktanalyse

6.2.1 Aufgabenstellung

Am Lehrstuhl für Innovations- und Technologiemanagement des Instituts für Betriebswirtschaftslehre (Universität Wien) wurde in Kooperation mit dem Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien eine Marktanalyse zur Evaluierung des Marktpotenzials von BioFiT durchgeführt.

Die Teilnehmer einer Lehrveranstaltung führten dazu halb-strukturierte qualitative Interviews mit Fuhrparkverantwortlichen ausgewählter Unternehmen aus unterschiedlichen Marktsegmenten bzw. Branchen. Die Befragungen wurden anhand einer Anzahl essenzieller und im Vorfeld festgelegter Kriterien abgewickelt, die auch eine quantifizierte Auswertung der Ergebnisse mithilfe eines Kodierbogens ermöglichte. Die empirische Untersuchung sowie die

Auswertung der Ergebnisse fanden im viermonatigen Zeitraum von März 2006 bis Juni 2006 statt. Der vorliegende Bericht stellt eine branchenübergreifende Auswertung der Ergebnisse dar.

6.2.2 Methode

Um das Marktpotenzial durch die gegebenen Ressourcen bestmöglich erfassen zu können, untersuchten die Forschungsgruppen Unternehmen mit eigenen Fuhrparks oder Fahrzeugflotten unterschiedlicher potenzieller Zielsegmente.

Die wissenschaftliche Untersuchung stützt sich auf die Methode der *Experteninterviews*. Um die unterschiedlichen Aussagen miteinander vergleichbar zu machen, wurde ein Fragebogen erstellt, der als Leitfaden für die Interviewer fungierte. Weiters wurden die Aussagen der Probanden zu den einzelnen Fragen mithilfe eines *Kodierbogens* gleich anschließend an das Interview quantifiziert. Diese methodische Vorgehensweise erlaubt zum einen die explorative Untersuchung des Forschungsthemas, zum anderen wird durch die Quantifizierung der Daten eine analytische Herangehensweise ermöglicht. Die Skalen des Kodierbogens bestehen zum einen aus fünfstufigen Likertskalen (z. B. „sehr wichtig/eher wichtig/unentschieden/weniger wichtig/gar nicht wichtig“), zum anderen finden dichotome Skalen („ja/nein“) ihre Anwendung. Weiters kommen offene Fragen zum Einsatz, die insbesondere bei der Ermittlung von argumentativen Antworten (z. B. „Warum würden Sie BioFiT nicht kaufen?“) sinnvoll sind.

Inhalt der Experteninterviews mit den Fuhrparkverantwortlichen waren u. a. die Bekanntheit von synthetischen Kraftstoffen, Einstellung des Unternehmens zur Qualität und zur Regionalität von alternativen Treibstoffen sowie zur Zahlungsbereitschaft beim Kauf von BioFiT. Zusätzlich stützte sich die empirische Erhebung auf Hypothesen hinsichtlich Chancen, Markteintrittsbarrieren, möglicher Erfolgsfaktoren und diverser Zusammenhänge oder Abhängigkeiten, die für das jeweilige Segment untersucht wurden.

Auf Basis der Ergebnisse der einzelnen Forschungsgruppen in den einzelnen Segmenten wurde eine übergreifende Auswertung vorgenommen, die sich sowohl auf die qualitativen Berichte als auch auf die quantitativen Daten stützt. So konnten nähere Einsichten in den Ablauf der Interviews und die typischen Aussagen (Zitate) der Gesprächspartner aus den Unternehmen gewonnen werden. Im Rahmen der Gesamtauswertung wurden insbesondere Gemeinsamkeiten, Tendenzen und Auffälligkeiten spezifischen Fragestellungen in den unterschiedlichen Branchen analysiert.

6.3 Untersuchungsdurchführung

6.3.1 Auswahl Marktsegmente und Unternehmen

Im Rahmen der empirischen Untersuchung wurden 7 Forschungsteams mit je 3 Interviewern gebildet. Die Anzahl der interviewten Fuhrparkverantwortlichen des jeweiligen Marktsegments belief sich pro Forschungsteam auf mindestens 12 Probanden, vereinzelt wurden 15 Unternehmen eines Marktsegments befragt.

Die Auswahl der Unternehmen im Forschungsteam erfolgte nach zwei zentralen Kriterien: (1) die Unternehmen müssen aus der gewählten Branchen stammen sowie (2) über einen hinreichend großen Fuhrpark verfügen. In einem ersten Schritt wurden Fakten zu den jeweiligen Unternehmen (Straße, Ort, Größe des Fuhrparks etc.) sowie zum Ansprechpartner (Name, Telefonnummer etc.) gesammelt. Diese Fact Sheets dienten zum als Dokumentation für den Untersuchungsprozess und halfen zum anderen bei der Koordination und Verwaltung der Interviewtermine.

Die Unternehmen wurden aus den folgenden Branchen gewählt:

- Personentransportunternehmen
- Holzverarbeitende Klein- und Mittelunternehmen (KMU)
- Agrarbetriebe
- Zusteller
- Bauunternehmen
- Kundendienstunternehmen
- Fahrschulen

Insgesamt wurden 83 Unternehmen befragt, wobei diese aufgrund der Anzahl der Mitarbeiter in Kleinstunternehmen (weniger als 10 Mitarbeiter), Kleine Unternehmen (weniger als 50 Mitarbeiter), Mittlere Unternehmen (weniger als 250 Mitarbeiter) und Großunternehmen (mindestens 250 Mitarbeiter) klassifiziert werden können.

Tabelle 6.1: Struktur der befragten Unternehmen

Typ	Anzahl der Beschäftigten	Vorkommen	Anmerkungen
Kleinstunternehmen	<10	27	v.a. Agrarbetriebe, Fahrschulen
Kleine Unternehmen	<50	21	FS, Taxi, Holz, Kundendienst
Mittlere Unternehmen	<250	15	Kundendienst, Bauunternehmen
Großunternehmen	>=250	17	Bauunternehmen, Personentransporte

6.3.2 Anzahl der erfassten Fahrzeuge

Abbildung 6.1 zeigt die Verteilung der erfassten Fahrzeuge in aggregierter Form über alle untersuchten Unternehmen. Dabei überwiegen Personenkraftwagen mit einem relativen Anteil von 42 Prozent, dicht gefolgt von sonstigen Fahrzeugen (z. B. Baufahrzeugen) mit einem Anteil von 39 Prozent. Lastkraftwagen betragen 18 Prozent der erfassten Fahrzeuge, Zweiräder sind mit einem verschwindend geringen Prozentsatz vertreten.

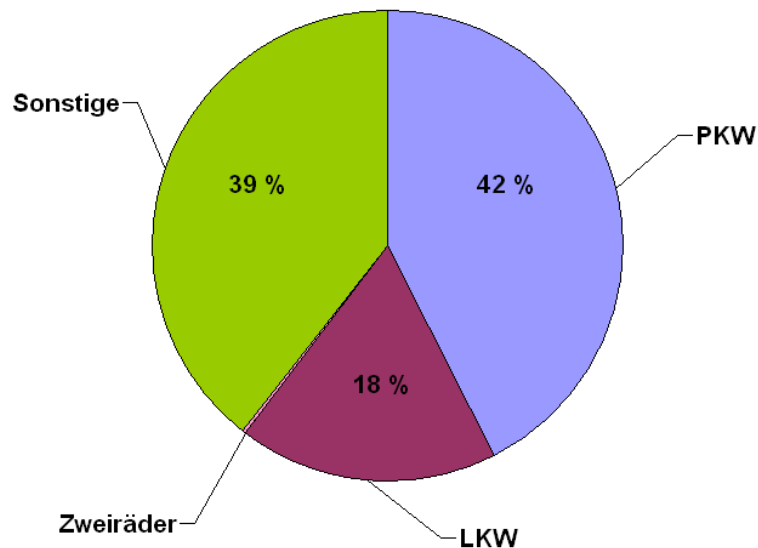


Abbildung 6.1: Anzahl der Fahrzeuge nach Typ

6.3.3 Befragte Unternehmen

Im Rahmen der empirischen Studie wurden von den Forschungsteams 116 Unternehmen kontaktiert. Tatsächlich geführte Interviews fanden mit 84 Unternehmen unterschiedlicher Branchen statt, die sich im Folgenden nach Branchen gegliedert finden. Ein Großteil der untersuchten Betriebe ist im Großraum Wien angesiedelt, einige der Unternehmen sind in den Bundesländern (insbesondere Agrarbetriebe im Burgenland) situiert.

6.4 Ergebnisse

Nachfolgend werden nun die Untersuchungsergebnisse der Forschungsgruppen branchenspezifisch und aggregiert dargestellt. Ziel ist eine primäre Abschätzung hinsichtlich Potenzial und Chancen für BioFiT auf dem Treibstoffmarkt. Weiters sollen die Ergebnisse Anhaltspunkte hinsichtlich der bei einer Markteinführung zu beachtenden Kriterien liefern.

Dabei stellen neben der grundsätzlichen Akzeptanz, der Zahlungsbereitschaft und Entscheidungsfaktoren für bzw. gegen einen solchen alternativen Kraftstoff (BioFiT) auch allgemeine Tendenzen sowie spezifische und lokale Besonderheiten zentrale Aspekte der Untersuchung dar.

In diesem Sinne beleuchtet diese Auswertung die Ergebnisse aus verschiedenen Blickpunkten:

- Branchenspezifisch (mögliche Auffälligkeiten in den einzelnen Branchen)
- Gesamtbetrachtung der kumulierten Ergebnisse
- Bezogen auf verschiedene Betriebsgrößen sowie auf den Jahresverbrauch der Unternehmen oder die Anzahl der Fahrzeuge.

6.4.1 Qualitative segmentspezifische Betrachtung

Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Aussagen der unterschiedlichen Auswertungsteams zitiert, um so einen qualitativen Überblick über die einzelnen Marktsegmente zu schaffen. Abschnitt 6.4.2 präsentiert anschließend die aggregierte Darstellung der quantitativen Ergebnisse.

6.4.1.1 Personentransportunternehmen

Im Subsegment der Kleinunternehmen ist die Verfügbarkeit weniger wichtig als bei den Großunternehmen.

Es zeichneten sich über beide Subsegmente zwei deutliche Entscheidungsvariablen bei der Wahl des Treibstoffs ab. Die wohl wichtigsten Faktoren sind Preis und die Qualität. Die Verfügbarkeit des Treibstoffes ist für die Großtransportunternehmen deutlich wichtiger als für die Kleintransportunternehmen, umgekehrt stellt sich das Bild in Hinblick auf die Unabhängigkeit vom Rohölmarkt dar.

Der Umweltaspekt spielt eine durchgehend geringe Rolle für die Unternehmen. Die Möglichkeit das „grüne Mascherl“ für Marketingzwecke einzusetzen, wird alles in allem eher nicht gesehen. Diese Produktmerkmale stellen für den Großteil der Betriebe lediglich einen Zusatznutzen dar, der jedoch in keiner Weise einen Einfluss auf die Treibstoffentscheidung hat.

Fazit Personentransportunternehmen:

- Preis und Qualität sind zentrale Entscheidungsfaktoren
- Umweltaspekt (Marketing) spielt eine untergeordnete Rolle
- Zahlungsbereitschaft eher gering

6.4.1.2 Holzgewinnende und -verarbeitende KMUs

In diesem Segment gibt es auf der einen Seite bei den Tischlereien einen wesentlichen Treibstoffbedarf, der durch Tankstellen abgedeckt wird, jedoch im Bereich Sägebetriebe, wo fast ausschließlich über Betriebstankstellen getankt wird, muss es auch attraktive Möglichkeiten geben sich diesen Treibstoff für seine Betriebstankstelle beschaffen zu können.

Die Befragungen haben deutlich gemacht, dass der Preis einen doch sehr wesentlichen Entscheidungsfaktor darstellt. Obwohl die Betriebe selbst mit Holz arbeiten, und daher eine entsprechende Einstellung zu diesem ältesten Naturprodukt haben sollten, legt man bei der Wahl seines Treibstoffes darauf wenig Wert. Nur vereinzelt kann man sich vorstellen, durch die Verwendung eines biologischen Kraftstoffes marketingtechnisch Pluspunkte zu sammeln. Auch der Umweltaspekt kommt bei den Befragten nicht an. Zu sehr ist man auf den Wettbewerb fixiert und lässt sich fast ausschließlich von seiner kostenfixierten Bilanz lenken.

Zusätzlich sind unsere Betriebe danach gefragt worden, was sie mit ihren Abfällen (Restholz) machen und ob sie es beispielsweise an das Werk in Güssing liefern könnten. Jedoch müssen die Betriebe teilweise sogar selbst Hackgut bzw. Sägespäne zukaufen um die eigene Heizanlage betreiben zu können. Das Motto „Ich fahre mit meinem eigenen Abfall“ lässt sich also auch nur kaum umsetzen oder zu einem marketingtechnischen Mehrwert verwandeln.

Einer der Befragten würde am liebsten selbst eine Anlage zur Erzeugung von Biokraftstoff bauen, allerdings hält er den Forstbetrieb in Österreich für zu klein und würde einen 24-Stunden Betrieb mit großem Lagerraum und Pufferzonen in der Slowakei bevorzugen, da dort bessere Rahmenbedingungen und mehr Aufgeschlossenheit vorliegen.

Ein Problem bei Biokraftstoffen stellt die wegfallende Garantie der Autohersteller dar, die bei handelsüblichen Kraftstoffen immer vorhanden ist.

Fazit Holgewinnende und –verarbeitende KMUs

- Preis ist wichtiger Entscheidungsfaktor
- Zahlungsbereitschaft für Kauf von BioFiT vorhanden
- Umweltaspekt und Marketingvorteil von geringer Bedeutung
- Restholz stellt begrenzte Ressource dar

6.4.1.3 Agrarbetriebe

Im Bereich der bäuerlichen Unternehmen scheint das Potenzial von BioFiT faktisch gegeben zu sein und muss sogar als hoch bezeichnet werden. Das Interesse an einem qualitativ hochwertigen Kraftstoff, der auch noch aus regionaler Produktion stammt, ist deutlich spürbar.

Eindeutig hängen die realen Zukunftschancen von BioFiT aber schwerpunktmäßig von der Preisgestaltung ab. Ein Bauer ist nicht nur Landschaftspfleger und somit Umweltschützer, sondern er muss auch mehr und mehr Betriebswirt sein und wird als solcher zu jenem Produkt tendieren, das kostengünstiger ist. Kostengünstigkeit ist dabei aber nicht am punktuellen Preis zu messen, sondern an den mit dem Produkt auf lange Sicht zusammenhängenden Ausgaben und Ersparnissen. Es werden also auch mögliche steuerliche Begünstigungen, staatliche Förderungen, und vor allem der Grad des Motorenverschleißes eine Rolle spielen. Letzteres betreffend werden die meisten potenziellen Käufer wohl vorerst die Ergebnisse längerer Testläufe durch Autohersteller und Automobilklubs abwarten.

Einen Einfluss auf die Kaufbereitschaft hat auch wahrscheinlich die mögliche Rolle bäuerlicher Betriebe als Rohstoffproduzenten, denn ein Produkt an dessen Herstellung ein Unternehmen beteiligt ist, wird zumeist auch von demselben verwendet.

Fazit Agrarbetriebe

- Großes Interesse an regional hergestellten Alternativtreibstoff
- Preis ist wichtiger Entscheidungsfaktor
- Zahlungsbereitschaft für Kauf von BioFiT vorhanden
- Agrarbetriebe oft als Rohstoffproduzenten tätig

6.4.1.4 Zusteller

Die Interviewpartner waren unterschiedlich gut über Biotreibstoffe informiert, wobei tendenziell in den größeren Unternehmen der Wissensstand höher war. Teilweise hatten diese Betriebe bereits Erfahrungen mit Rapsdiesel. Die jeweiligen Ansprechpartner zeigten zumeist großes Interesse an BioFiT. Außerdem spielte für diese Unternehmen der „grüne Aspekt“ eine weitaus höhere Rolle. Generell kann man davon ausgehen, dass der Marketingwert der Verwendung von Alternativkraftstoffen wesentlich höher ist, wenn in der jeweiligen Branche ein starker Konkurrenzdruck herrscht. Kleine Betriebe sahen meist keine Möglichkeit einen gravierenden Vorteil aus der Verwendung von BioFiT zu ziehen.

Überraschend war hier die außergewöhnlich hohe Relevanz der Herstellergarantie für die jeweiligen Unternehmer. Ohne die Freigabe durch den Fahrzeughersteller würde kein Betrieb seine Flotte auf irgendeinen alternativen Kraftstoff umstellen. Eine gewisse Skepsis herrschte auch gegenüber der Qualität von BioFiT. Einige unserer Interviewpartner hatten bereits negative Erfahrungen mit Erdgas oder Rapsdiesel gemacht und lehnten daher eine Verwendung eines nicht 100 Prozent ausgereiften Produkts kategorisch ab. Ein weiteres ausschlaggebendes Kriterium war der Verbrauch. In den meisten Interviews kam zur Sprache, dass dieser bei den alternativen Kraftstoffen deutlich höher liegt, was in einer Kostensteigerung resultiert.

Die Kosten sind auch einer der bestimmenden Einflussfaktoren bei der Entscheidung für oder gegen einen neuen Treibstoff, da die Aufwendungen für den Kraftstoffverbrauch in diesem Marktsegment für die jeweiligen Firmen einen wichtigen Posten darstellen.

Des Weiteren zeichnet sich eine Tendenz ab, dass politische und ökonomische Unabhängigkeit von den teils instabilen arabischen Ländern als positiv empfunden wird. Dadurch gewinnt ein regional erzeugtes Produkt zusätzlich an Attraktivität. International tätige Unternehmen messen der Herkunft des Kraftstoffes kaum Bedeutung zu, wogegen kleinere Betriebe ein heimisches Erzeugnis deutlich bevorzugen würden.

Fazit Zusteller

- Herstellergarantie sehr wichtig
- Marketingaspekt von Bedeutung
- Geringe Zahlungsbereitschaft
- Unabhängigkeit von Preisfluktuationen als positiv bewertet

6.4.1.5 Baubranche

... tendenziell alle befragten Unternehmen könnten sich vorstellen BioFiT jemals zu verwenden. Allgemein für die Verwendung spricht die eher positive Haltung zur Tatsache, dass BioFiT in Österreich oder nahe gelegenen Regionen aus heimischen Rohstoffen erzeugt werden kann, wodurch unnötige Importkosten minimiert werden könnten. Diese Hypothese wird jedoch durch zwei Punkte widerlegt: zum einen wird BioFiT überwiegend ein sehr geringer Mehrwert im Vergleich zu konventionellen Rohstoffen attestiert und zum anderen würde lediglich $\frac{1}{4}$ des befragten Samples BioFiT verwenden, wenn der Preis auf dem gleichem Level wie jener von fossilen Treibstoffen angesetzt würde.

... da bei der Ermittlung der maximalen Zahlungsbereitschaft jedes einzelnen Unternehmens äußerst unterschiedliche und offensichtlich von der Unternehmensgröße unabhängige Ergebnisse auftraten. So würden - ganz entgegen der Basisannahme – drei der sechs kleineren Unternehmen sogar einen Aufpreis auf BioFiT bezahlen, während vier Vertretern größerer Unternehmen selbst der aktuelle Treibstoffpreis als Marktpreis für BioFiT zu hoch angesetzt erscheint.

Abschließend ist nach dieser Studie festzustellen, dass BioFiT theoretisch von der Baubranche angenommen werden könnte, Grundvoraussetzung ist jedoch in erster Linie die Qualität des Treibstoffes – besonders bezüglich Langzeitschäden bestehen einige, wahrscheinlich berechtigte, Bedenken bei den Unternehmen. Da die Qualität von BioFiT zweifellos vorhanden und einwandfrei ist, liegt die Hauptaufgabe in näherer Zukunft sicherlich darin, die technischen Vorteile von BioFiT entsprechend zu kommunizieren.

Fazit Baubranche

- Qualität als wichtiges Entscheidungskriterium
- Regionalität aufgrund geringer Importkosten von Vorteil
- Stark divergierende Zahlungsbereitschaft

6.4.1.6 Kundendienstunternehmen mit Serviceorientierung

Eine Gemeinsamkeit der untersuchten Unternehmen im Zusammenhang mit Kraftstoff und Tanken war die Tatsache, dass die meisten über eine ROUTEX Tankkarte verfügen und daher bei ROUTEX Partnern tanken.

Um den Kraftstoff für die breite Masse interessant zu machen, ist neben anderen Aspekten vor allem auf zwei Faktoren zu achten. Entweder setzt man einen relativ niedrigen Preis an, also maximal gleich teuer als herkömmlicher Kraftstoff oder man zwingt die Konsumenten durch staatliche Regulierungen zum Kauf von BioFiT. Ideal wäre eine Kombination dieser beiden Faktoren, die beispielsweise durch Hilfe der Politik erreicht werden könnten.

Die Verfügbarkeit ist ein weiteres großes Thema. BioFiT müsste überall erhältlich sein, beispielsweise über das herkömmliche Tankstellennetz. Sollte dies nicht möglich sein, ist es natürlich auch denkbar einige BioFiT-Tankstellen in großen Ballungszentren zu betreiben um zumindest dort einen Großteil der potenziellen Kunden zu erreichen.

Sich darauf zu verlassen, dass die Kunden BioFiT zu jedem Preis kaufen - da er bessere Eigenschaften besitzt und umweltverträglicher ist - wäre sicher gefährlich, da der Kraftstoffmarkt sehr preissensibel ist.

Fazit Kundendienstunternehmen

- Flächendeckende Verfügbarkeit ausschlaggebend
- Branche eher preissensibel

6.4.1.7 Fahrschulen

Es hat sich ein eindeutiges Ergebnis herauskristallisiert, bei dem man behaupten kann, dass an die Fahrschulen gerichteten Werbemaßnahmen fehl am Platz wären. Unternehmen dieser Branche zeigen sich nicht als frühe Adoptoren einer Innovation am Treibstoffmarkt, sondern können als Nachzügler bezeichnet werden. Sollte also der Trend und andere Vorreiter in den Bereich der alternativen Kraftstoffen gehen, so werden die Fahrschulen folgen.

Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist die Bedeutung der Fahrzeughersteller. Sollten die Fahrzeughersteller den Einsatz von BioFiT erlauben, so ist für die meisten Leasingnehmer eine wichtige Basis für die Akzeptanz des Produkts geschaffen. Sofern die Fahrzeugindustrie die Haftung für die am Fahrzeug verursachten Schäden nicht deckt, stellt dies eine große Adoptionsbarriere dar.

Fazit Fahrschulen

- Herstellergarantie ausschlaggebend
- Eher konservative Branche

6.4.2 Quantitative aggregierte Betrachtung

6.4.2.1 Bedeutung der Qualität

Bei dieser Umfrage war der Begriff der Qualität für die meisten Personen stellvertretend mit der Qualität der jetzigen Kraftstoffe am Markt. Es wurden keine spezifischen Anforderungen gestellt. Man kann also generell feststellen, dass der Kunde zufrieden sein wird, sofern BioFIT die Eigenschaften die des zurzeit am Markt vorherrschenden Kraftstoffs aufweist.

Weiters kann man festhalten, dass die Leasingnehmer an der Qualität nicht interessiert sind, wobei die Unternehmen mit eigenen Fahrzeugen eine eher Vorsicht gebietende Rolle einnehmen.

Aus Abbildung 6.2 kann man entnehmen, dass die „Qualität“ einen höheren Wert einnimmt, jedoch in Branchen mit höherer Leasingfahrzeugrate die Wichtigkeit absinkt.

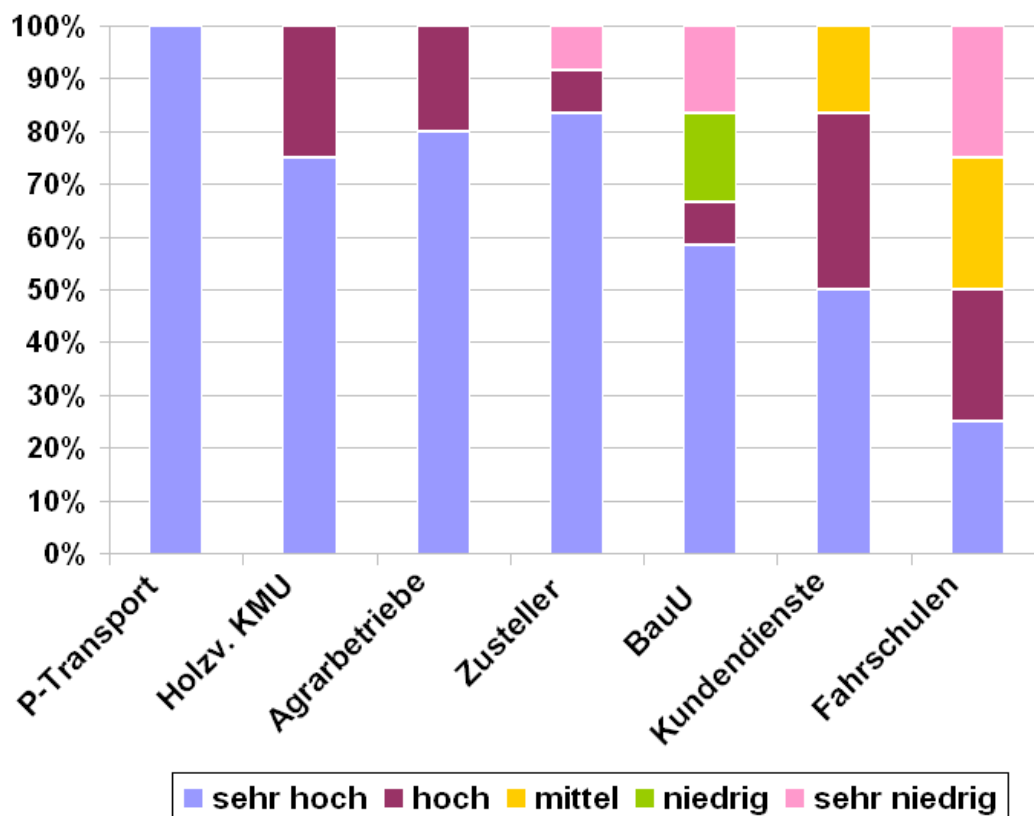


Abbildung 6.2: Bedeutung der Qualität

6.4.2.2 Bedeutung für das Marketing

Der Nutzbarkeit von BioFiT für das Marketing wird ein eher marginaler Stellenwert zugeschrieben (vgl. Abbildung 6.3). Es gilt bei den kleinen Unternehmen der Grundsatz: „Die Marketingvorteile nutzt nur der Erste.“

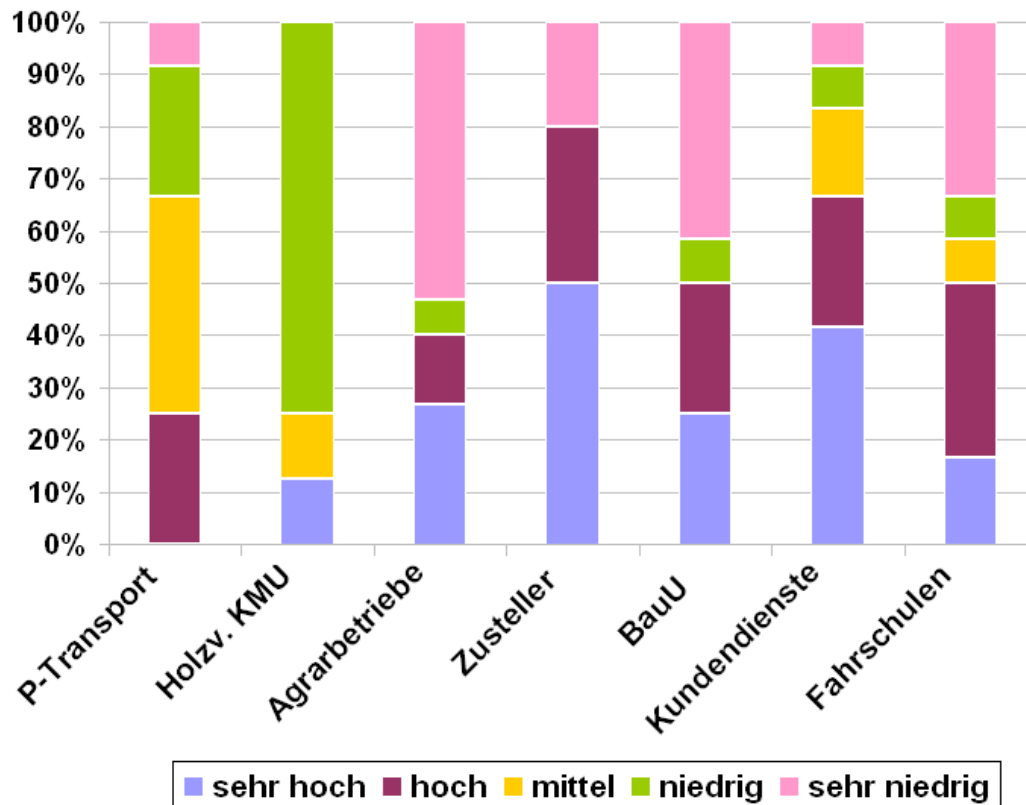


Abbildung 6.3: Bedeutung für das Marketing

6.4.2.3 Bedeutung der regionalen Herstellung

Die regionale Herstellung hat im Besonderen für die Agrarbetriebe und Holzverarbeitenden Unternehmen einen hohen Stellenwert (vgl. Abbildung 6.4). Dies kann mit der Tatsache verbunden werden, dass diese Branchen sich auch als Zulieferer sehen könnten. Die multinationalen oder großen Unternehmen können dieses Argument weniger nutzen.

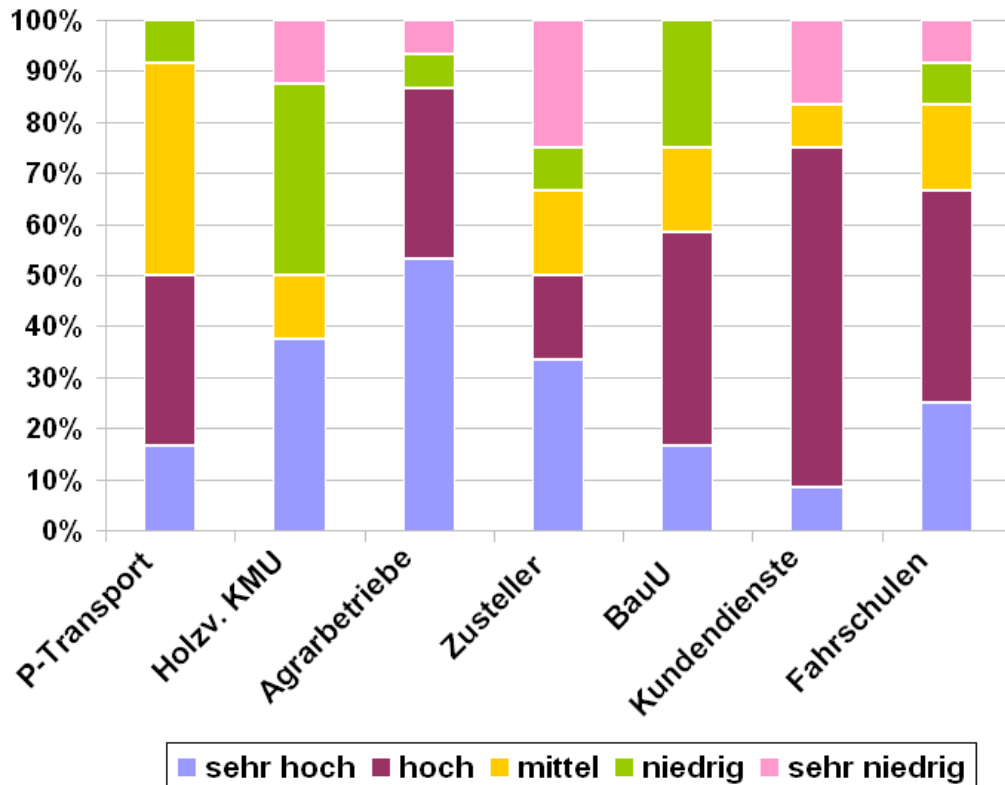


Abbildung 6.4: Bedeutung der regionalen Herstellung

6.4.2.4 Bedeutung der Preisstabilität

Die Preisstabilität ist ein besonders wichtiges Argument für die Zusteller- und Kundendienstunternehmen (vgl. Abbildung 6.5). Wie bei den Interviews bereits erwähnt wurde, glauben die Holzverarbeitenden KMU nicht an die Preisstabilität des Holzes, womit auch deren Skepsis zu erklären ist.

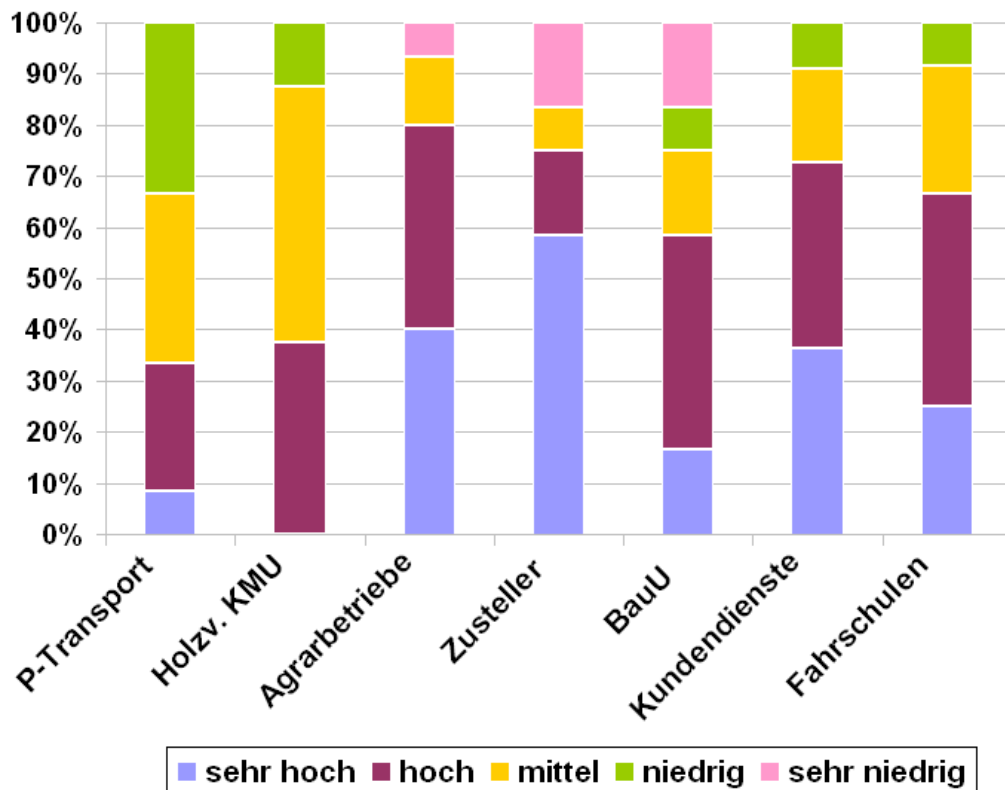


Abbildung 6.5: Bedeutung der Preisstabilität

6.4.2.5 *Spritpreis als wesentlicher Kostenfaktor*

Der Treibstoffpreis stellt bei der Mehrheit der untersuchten Branchen den wesentlichen Kostenfaktor dar (vgl. Abbildung 6.6). Es scheint, dass man hierbei zwei Unternehmenstypen unterscheiden kann. Der eine Typ besitzt einen sehr guten Vertrag mit den Tankstellen, um einen konstanten Preis zu gewährleisten (z. B. Personentransport). Der andere Typ ist auf die am Markt herrschenden Treibstoffpreise angewiesen (Zusteller).

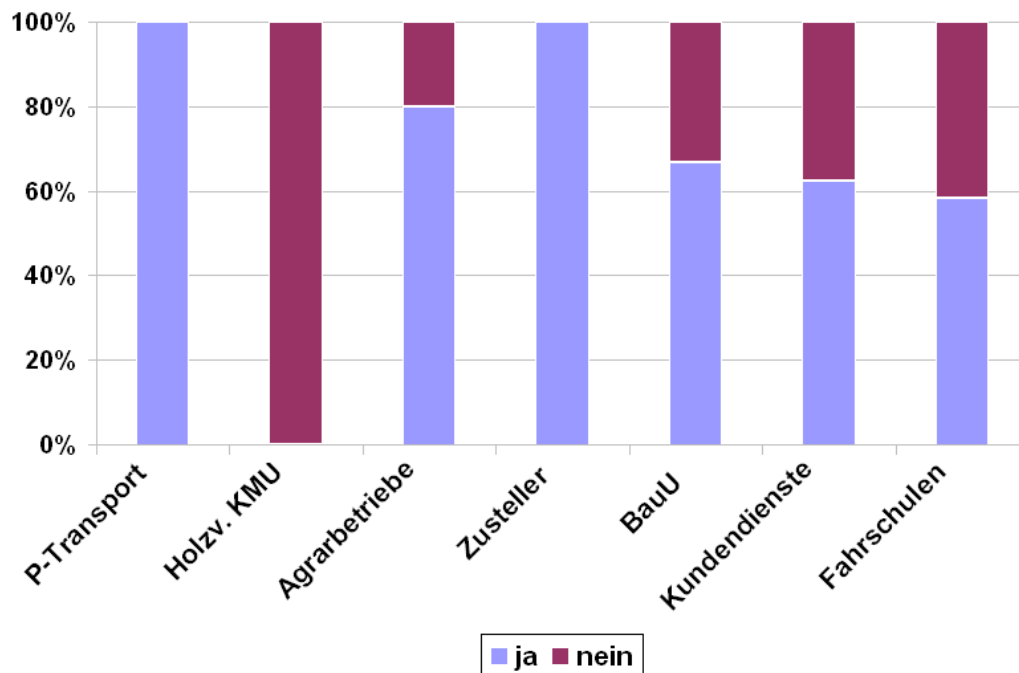


Abbildung 6.6: Spritpreis als wesentlicher Kostenfaktor

6.4.2.6 Preisaussage

86 Prozent der befragten Unternehmen würden BioFiT bei gleichem Preis dem konventionellen Kraftstoff vorziehen. Aus Abbildung 6.7 lässt sich auch ableiten, dass in einer von Konkurrenz regierten Welt der Preis als Entscheidungsfaktor bei der Wahl des Treibstoffes sehr wichtig ist.

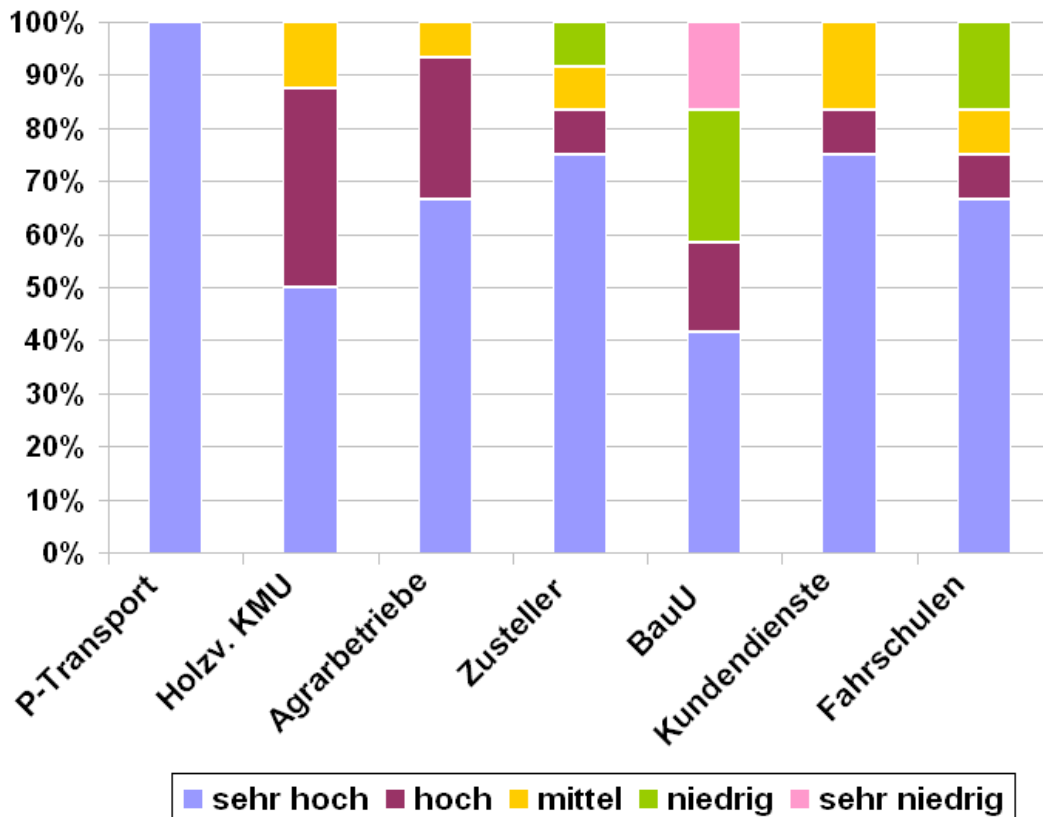


Abbildung 6.7: Preis als Entscheidungsfaktor bei der Wahl des Treibstoffs

Aus Abbildung 6.8 lässt sich ablesen, dass bei manchen Branchen eine hohe Zahlungsbereitschaft vorhanden ist. Da hier von der Fragestellung „Nehmen Sie an, dass ein konventioneller Kraftstoff um 1 Euro erhältlich ist. Was sollte dann BioFiT kosten?“ ausgegangen wird, entspricht die in der Grafik angegebene 100 Prozent-Marke einem Wert von 1 Euro. Zu beachten ist jedoch auch, dass unter den Probanden vermehrt folgende Antwort auftrat: „Ich würde auch 10 Euro für den Kraftstoff zahlen, jedoch würde dadurch mein Produkt entsprechen teurer sein. Damit dies funktioniert, müsste auch mein Konkurrent BioFiT kaufen, damit alle Preise am Markt angehoben werden, sonst gehen alle Kunden zu ihm.“

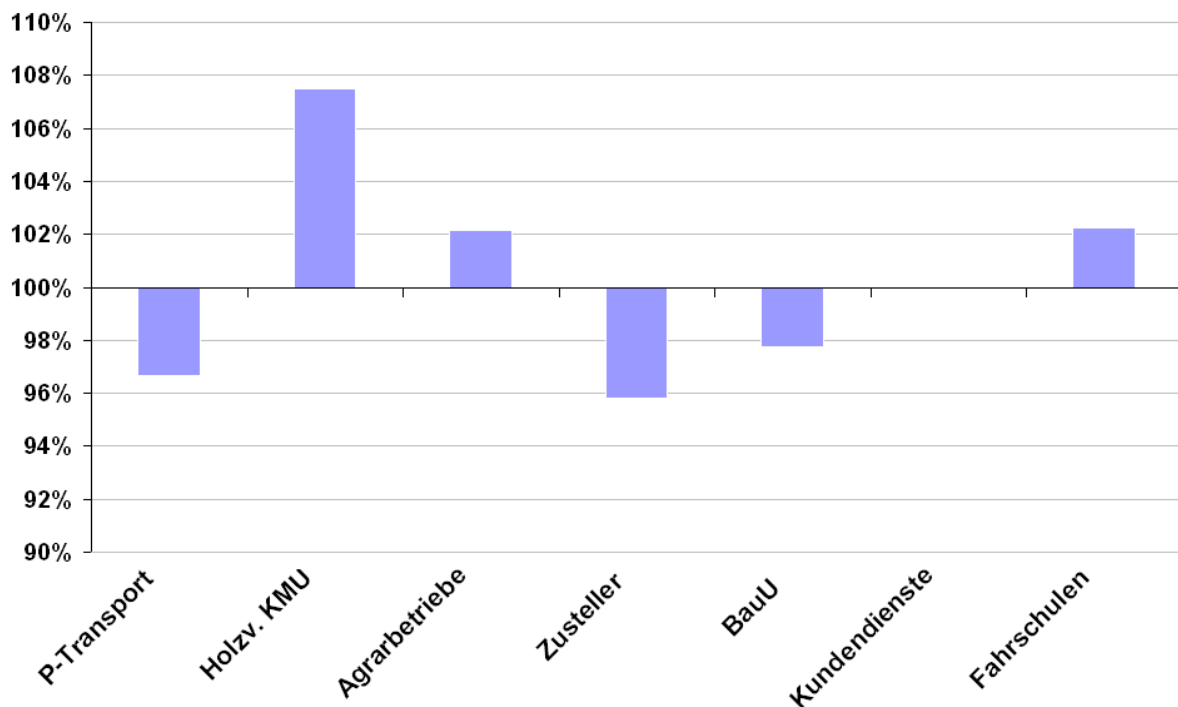


Abbildung 6.8: Zahlungsbereitschaft

Generell kann man sagen, dass bei der Fragestellung zur Zahlungsbereitschaft die Resultate sehr streuen. Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Branchen bzw. Unternehmen mit geringem Jahrestreibstoffverbrauch zu einer eher höheren Preistoleranz tendieren.

Um eine Prognose für die aggregierte Nachfrage zu treffen, verknüpft Abbildung 6.9 die Zahlungsbereitschaft der untersuchten Unternehmen (angegeben in Frage 14: „Nehmen Sie an, dass ein konventioneller Kraftstoff um 1 Euro erhältlich ist. Was sollte dann BioFiT kosten?“) mit dem kumulierten Verbrauch, wobei ein durchschnittlicher Flottenverbrauch von 10 Litern angenommen wurde¹. Dabei ist zu beachten, dass nicht zu jedem befragten Unternehmen eine Angabe zur Jahreskilometerleistung vorliegt und dementsprechend diese Unternehmen in der Darstellung der Nachfragekurve nicht berücksichtigt sind.

Abbildung 6.9 zeigt, dass die befragten Unternehmen bei einem Preis von BioFiT von 1,30 Euro jährlich 400.000 Liter nachfragen. Bei dem regulär angenommenen Preis von 1 Euro pro Liter BioFiT könnten dann schon 38.664.450 Liter abgesetzt werden. Bei einem Preis von 0,5 Euro bewegt sich die potenzielle Nachfrage bei einer Menge von 49.361.950 Litern. Aus den Werten wird zudem deutlich, dass ein enormer Nachfragezuwachs für BioFiT bei gleichem Preis wie herkömmlichem Treibstoff zu verzeichnen ist. Drastische Preissenkungen wirken sich relativ eher gering auf den Nachfragewuchs aus.

¹ Die von den österreichischen Airlines (AUA) angegebene Jahreskilometerleistung wurde in den Berechnungen nicht berücksichtigt, um durch diese große Verbrauchsgröße keine Verzerrung der Ergebnisse hervorzurufen.

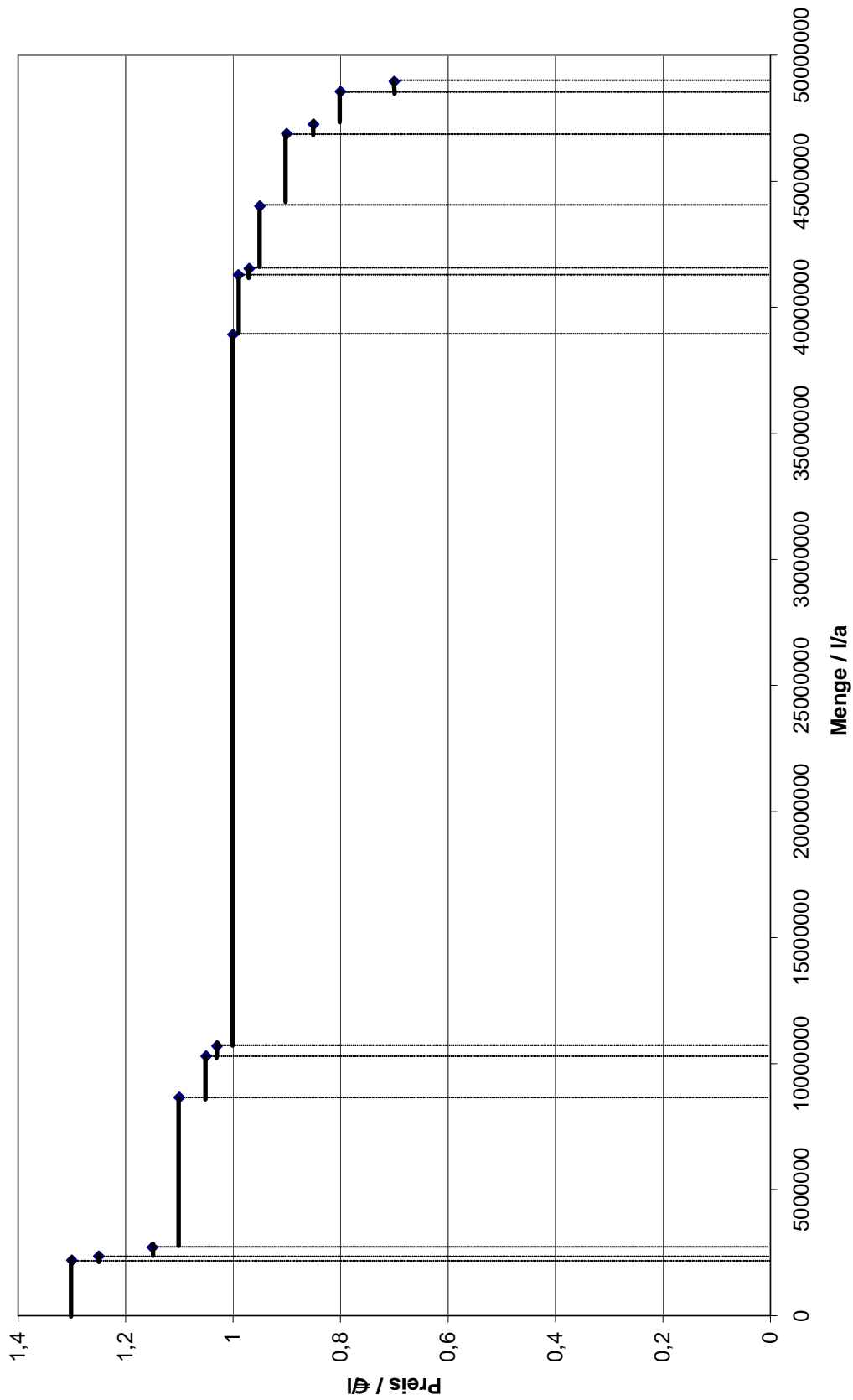


Abbildung 6.9: Nachfragekurve

6.4.2.7 Verteilung der Betriebstankstellen nach Branche

Von den 83 befragten Unternehmen besitzen 31 eine Betriebstankstelle. Überraschend ist der Anteil der Agrarbetriebe, die einen verhältnismäßig hohen Anteil an Betriebstankstellen aufweist (vgl. Abbildung 6.10).

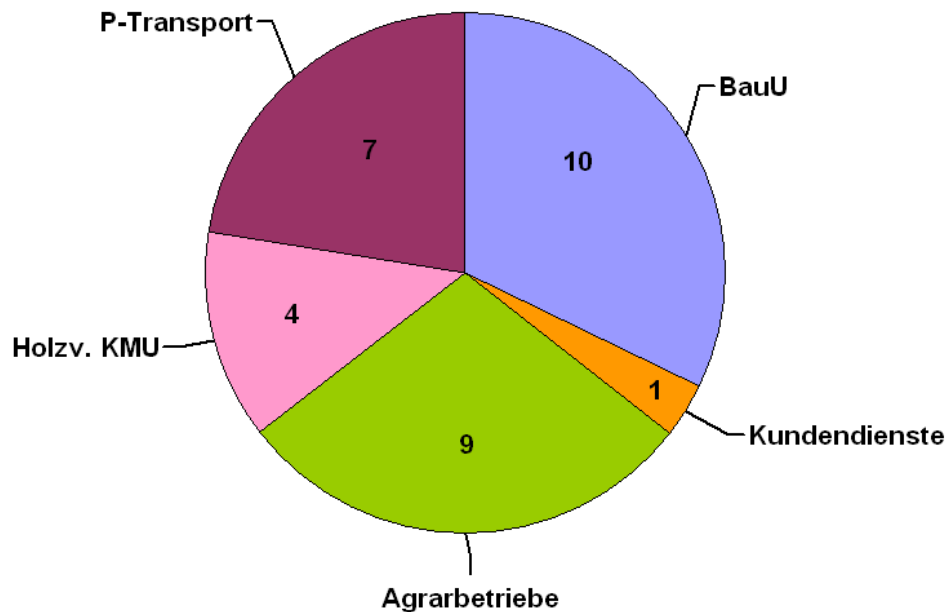


Abbildung 6.10: Verteilung der Betriebstankstellen nach Branche

6.4.3 Weiterführende Analysen

Der folgende Abschnitt der Arbeit geht zum einen auf die Wichtigkeit der unterschiedlichen Entscheidungsgrößen bei der Treibstoffwahl aus. Zum anderen werden Trends in ausgewählten Fragestellungen segmentunspezifisch auf Betriebsgrößen projiziert.

Abbildung 6.11 zeigt, welchen der untersuchten Entscheidungsgrößen (Preis, Qualität, Preisstabilität, regionale Herstellung, Mehrwert) bei der Wahl eines alternativen Treibstoffs prozentual ein hohes Gewicht beigemessen wird. Auch wenn keine drastischen Unterschiede erkennbar sind, so lassen sich dennoch die im Folgenden dargestellten Tendenzen erkennen:

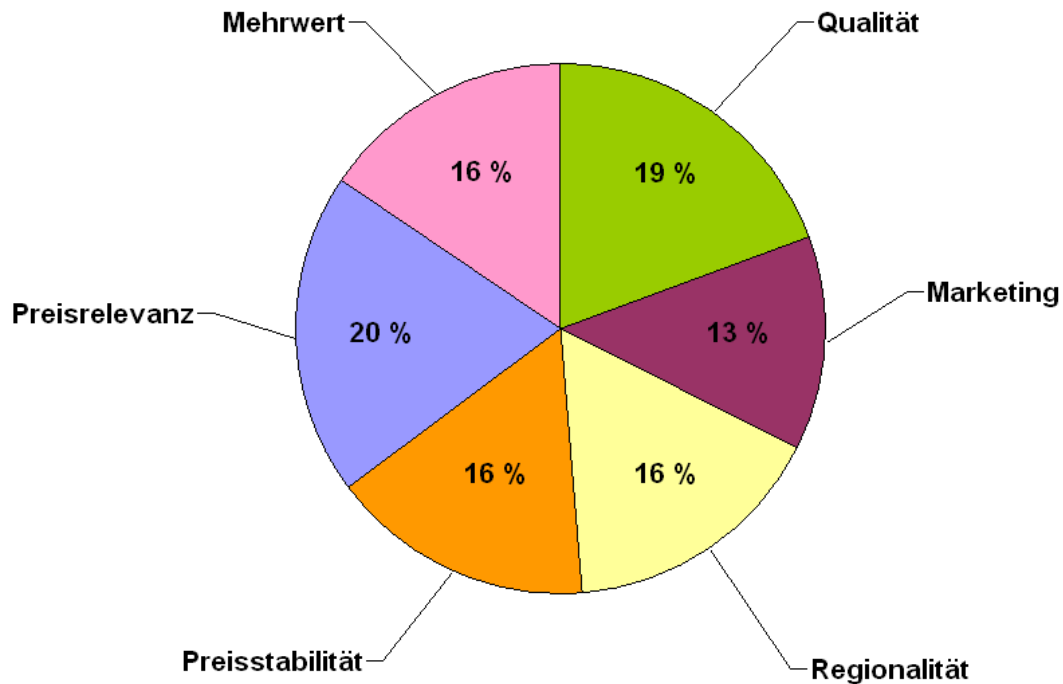


Abbildung 6.11: Bedeutung der Entscheidungsgrößen

Folgende Aussagen über die Bedeutung der Entscheidungsgrößen in den einzelnen Betriebsgrößen können aus der Analyse von Abbildung 6.11 gewonnen werden:

- *Preis:* Der Preis des Treibstoffs spielt für die Unternehmen bei der Kaufentscheidung eine tragende Rolle (20 Prozent).
- *Qualität:* Auch der Qualitätsaspekt ist für die untersuchten Unternehmen von Bedeutung (19 Prozent).
- *Preisstabilität, regionale Herstellung, Mehrwert:* Als gleich wichtig präsentieren sich die Entscheidungsgrößen Regionalität des Produktes, Preisstabilität sowie der durch die Verwendung des alternativen Kraftstoffs gewonnene Mehrwert (je 16 Prozent).
- *Marketing:* Relativ weniger bedeutend zeigt sich die potenzielle Marketingwirksamkeit durch die Verwendung eines „grünen Treibstoffs“ mit 13 Prozent.

Die folgende Analyse betrachtet die unterschiedlichen Betriebsgrößen unabhängig von den jeweiligen untersuchten Segmenten. Die Klassifizierung erfolgt nach der Anzahl der unselbständig Beschäftigten: Kleinunternehmen, Kleinunternehmen, Mittlere Unternehmen, Große Unternehmen.

Abbildung 6.12 zeigt Trends in den Fragenstellungen zu Themen wie Erfahrungen mit Biokraftstoffen, Wissen über die Existenz anderer Biokraftstoffe, Kauf- und Zahlungsbereitschaft in Bezug auf BioFiT und Treibstoff als wesentlicher Kostenfaktor. Dabei

wurden die Prozentzahlen der jeweils zustimmenden Unternehmen (dichotom: ja/nein Skala) in den unterschiedlichen Betriebsgrößen zu folgenden Themen ermittelt: (1) Erfahrungen mit Biokraftstoffen, (2) Wissen über die Existenz anderer Kraftstoffe (mit Ausnahme von Rapsdiesel, (3) Verwendung von BioFiT, (4) Treibstoff als wesentlicher Kostenfaktor und (5) Präferenz von BioFiT bei gleichem Spritpreis wie herkömmlicher Kraftstoff.

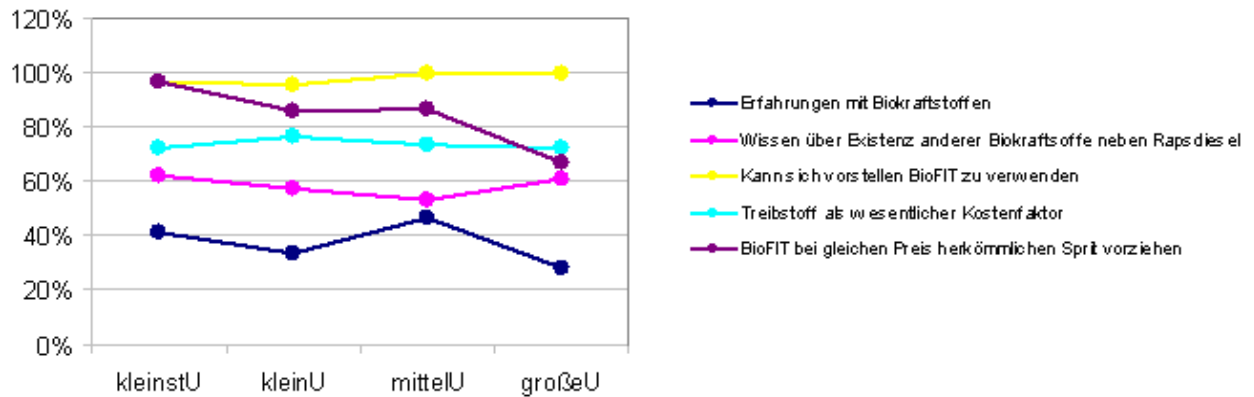


Abbildung 6.12: Trends nach Fragestellungen

Weiters ist ersichtlich, dass die Akzeptanz von BioFiT sehr hoch ist. Mit zunehmender Unternehmensgröße steigt auch die Bereitschaft BioFiT zu nützen. Hierbei lassen sich auch Parallelen zur marketingtechnischen Nutzung ziehen.

Des Weiteren wird deutlich, dass der Preis nicht bei allen Betriebsgrößen als einziges Argument betrachtet wird. Allerdings ist ein deutlicher Trend erkennbar, dass größere Unternehmen eine geringere Bereitschaft besitzen BioFiT bei gleichem Preis herkömmlichem Kraftstoff vorzuziehen.

Die Erfahrung und das Wissen über die Existenz alternativer Kraftstoffe sind bei allen Unternehmensgrößen in mittlerem Maße vertreten. Jedoch kann man feststellen, dass mehr als 50 Prozent der befragten Unternehmen über die Existenz eines anderen Biokraftstoffes - neben Rapsdiesel - Bescheid wissen.

6.5 Conclusio

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Agrarbetriebe sowie die Holzverarbeitenden KMUs sich als potenzielle Zielgruppen für einen Markteintritt zeigen. Indikatoren dafür sind die erklärte hohe Zahlungsbereitschaft für BioFiT sowie die große Bedeutung der regionalen Herstellung für diese Zielgruppen. Für die Marktsegmente der Zusteller-, Bau- und Transportunternehmen stellt die Konkurrenzfähigkeit des Preises das zentrale Kaufargument dar.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse wird deutlich, dass Agrarbetriebe als Vorreiter in der Verwendung von alternativen Treibstoffen hervorstechen. Diese Unternehmen können insbesondere als Tester und frühe Adoptoren des Produkts fungieren.

Weiters scheint auch eine starke Zusammenarbeit mit den Motorenherstellern sinnvoll, da viele Unternehmen nur nach Freigabe des Herstellers für ihre oft sehr teuren Fahrzeuge zum alternativen Kraftstoff greifen. Insbesondere kann auch der Aspekt der Umweltfreundlichkeit von BioFiT für die Motorenhersteller ein interessantes Verkaufsargument bedeuten.

Im Hinblick auf eine effektive Kommunikationsstrategie scheint eine forcierte Pressearbeit sinnvoll, da so das Produktbewusstsein potenzieller Kunden gesteigert werden kann. Vor allem zeigen die Experteninterviews, dass die Fuhrparkverantwortlichen häufig großes Wissen im Bereich der Kraftstoffe besitzen.

7 Bewertung des Konzeptes EZ-P4

In diesem Arbeitspaket soll die Grundkonzeption der Energiezentrale der Zukunft mit dem zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Wissensstand (aus EZ-P4 I und EZ-P4 II und EU-Demonstrationsprojekt BioSNG) gesamtheitlich bewertet werden. Eine ausführliche Darstellung ist in [14] zu finden.

Folgende Arbeitsschritte sind dabei vorgesehen:

- *Darstellung der Fließbilder für drei Produkte*
 - *Wärme/Strom/BioSNG*
 - *Wärme/Strom/BioFiT-Kraftstoffe*
- *Entwicklung und Darstellung der Fließbilder für Normaldrucksynthese*
- *Durchführung der technisch/ökonomischen Vergleiche*
- *Bewertung nach ökologischen Kriterien*

Entsprechend dem vorgesehenen Arbeitsprogramm wurden unterschiedliche Fließbilder für die Erzeugung von drei Produkten entworfen. Die gleichzeitige Erzeugung von vier Produkten (Wärme, Strom, BioSNG und BioFiT) erscheint aus derzeitiger Sicht nicht zielführend, da der sehr hohe technische Aufwand nur bei extrem großen Anlagen gerechtfertigt erscheint, was aber bei Biomasse in Österreich kaum der Fall sein wird.

Anschließend wurden für die zwei Fälle für drei Produkte (Wärme/Strom/BioSNG und Wärme/Strom/BioFiT) entsprechende technoökonomische Berechnungen durchgeführt und die Gestehungskosten für die synthetischen Produkte ermittelt. Die bereits im Projekt EZ-P4 I durchgeführten techno-ökonomischen Analysen dienten hier als Basis. Zum Unterschied von der früheren Studie wurde nun anstelle von 30 MW Brennstoffwärmeleistung 50 MW zugrunde gelegt.

Als weiterer Aspekt werden nun jeweils zwei Typen unterschieden:

- *Fuel oriented* - Dabei wird eine maximale Erzeugung des synthetischen Produktes (BioSNG bzw, BioFiT) angestrebt.
- *Polygeneration* - Dabei wird ein maximaler Profit in einer gegebenen Situation (z.B. Stromeinspeisetarife) aus allen drei Produkten angestrebt.

In der weiteren Folge dieses Kapitels sollen die wichtigsten Ergebnisse im Überblick dargestellt werden. Auf eine Darstellung des Gesamtkonzeptes der ND-Synthese muss hier verzichtet werden, da derzeit noch patentrechtliche Gründe für eine Veröffentlichung entgegen stehen.

7.1 Prozesskette Biomasse – Kraftstoff

Um aus Biomasse Synthesekraftstoffe herzustellen, ist ein mehrstufiges Umwandlungsverfahren erforderlich, das folgende Hauptstufen umfasst: Rohstoffaufbereitung, Vergasung, Synthesegasaufbereitung, Synthese, Produktgewinnung und -aufarbeitung (Abbildung 7.1). Diese sollen in der Folge dargestellt werden.

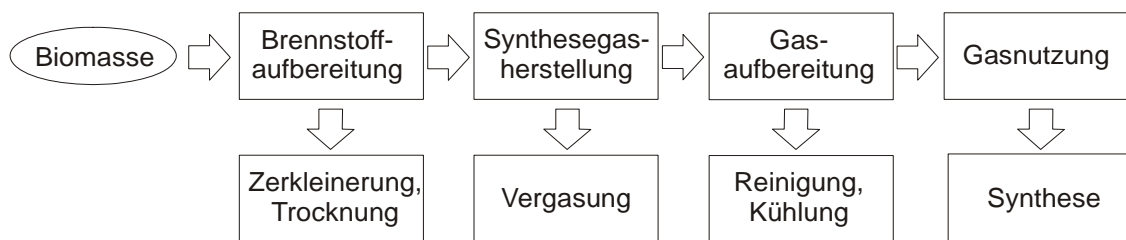


Abbildung 7.1: Verfahrensschritte zur Herstellung von Synthesekraftstoffen aus Biomasse

7.1.1 Rohstoffaufbereitung

Im ersten Schritt muss die eingesetzte Biomasse so aufbereitet werden, dass sie in der anschließenden Vergasung problemlos und vor allem mit größtmöglicher Effizienz in Synthesegas umgewandelt werden kann. Eine der wichtigsten Operationen hierzu ist die Trocknung, da Biomasse typischerweise hohe Wassergehalte aufweist, diese aber zu einer Wirkungsgradverschlechterung führen. Aufgrund der Trocknungskosten einerseits und der Effizienzverbesserung andererseits ergibt sich ein Optimum, das vom Rohstoff, dem Vergasungsverfahren und der gewünschten Synthese abhängt.

Für schwierig handhabbare Biomassen können auch thermische Verfahren, die über die Trocknung hinausgehen, zur Anwendung gelangen. Gerade für die Sauerstoffvergasung (entrained-flow gasification) ist die Feinmahlung des Rohstoffs erforderlich. Um den dafür erforderlichen mechanischen Aufwand zu minimieren, aber auch, um die Schüttdichte und damit Lager- und Transportfähigkeit zu erhöhen, wurde mit der Torrefaction eine Temperaturbehandlung bei ca. 250 °C entwickelt. Als Ergebnis wird ein trockenes, sprödes Material mit holzähnlicher Zusammensetzung erhalten, das leicht zerkleinert werden kann und problemlos lagerfähig ist. Ein darüber hinausgehender Vorbereitungsschritt ist die Pyrolyse des Rohstoffes bei 400 – 600 °C, mit dem Ziel, ein flüssiges Bioöl sowie eine Koksfraktion zu erhalten. Dieses kann dann leicht gelagert und gepumpt sowie in die Vergasung eingebracht werden. Beide Verfahren, Torrefaction und Pyrolyse, erlauben darüber hinaus die räumliche Trennung zwischen dem Rohstoffvorkommen und der Syntheseanlage, was gerade bei Großanlagen oder bei importierter Biomasse von Bedeutung sein kann.

7.1.2 Vergasung

Kernelement der Gewinnung von Synthesekraftstoffen ist der Vergasungsschritt, in dem die Biomasse in ein Synthesegas umgewandelt wird. Dieser Schritt ist besonders kritisch, da eine schlechte Gasqualität nicht oder nur unter erheblichem Aufwand beseitigt werden kann, gleichzeitig jedoch die Synthese maßgeblich beeinflusst. Im Hinblick auf die laufenden Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen stellt die Vergasung ebenfalls einen essentiellen Teil dar, da die Gasreinigungsschritte und die Syntheseverfahren zumeist schon seit Jahren erprobt sind und „nur“ an die Gasqualität angepasst werden müssen.

Bei der Vergasung wird der Biomasse bei Temperaturen von 800 – 1100 °C eine unterstöchiometrische Menge eines Oxidationsmittels zugeführt, mit dem Ziel, den chemisch gebundenen Kohlenstoff und Wasserstoff der Biomasse in Kohlenmonoxid und Wasserstoff umzuwandeln. Diese beiden können als „Synthesebausteine“ aufgefasst werden, die in der anschließenden Synthese zu den gewünschten Produkten neu kombiniert werden.

Im Zuge der Vergasung laufen bei praktisch allen Vergasungsverfahren unterschiedliche physikalisch-chemische Prozesse ab, die sich grob in die Bereiche Aufheizen und Trocknung, pyrolytische Zersetzung sowie die Produktgasbildung unterteilen lassen. Die für die zumeist endothermen Reaktionen erforderliche Wärme kann entweder autotherm durch Teilverbrennung des Rohstoffs oder allotherm extern zugeführt werden.

Die Hauptkomponenten des erhaltenen Produktgases sind Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Methan, Wasserdampf und Rückstände der unvollständigen Vergasung (fester Koks und gasförmiger Teer). Da im Rahmen der Synthese CO und H₂ umgesetzt werden, ist die Maximierung dieser Komponenten anzustreben, wobei üblicherweise Wasserstoff die limitierende Komponente darstellt. Das Verhältnis der beiden sollte idealerweise möglichst den Voraussetzungen des Syntheseschritts entsprechen, um eine nachgeschaltete Konditionierung zu minimieren.

Abbildung 7.2 zeigt gibt einen Überblick in Bezug auf die möglichen Vergasungsmittel und deren Auswirkung auf das Synthesegas. Von den möglichen Sauerstoffträgern im Vergasungsprozess ist Luft der am einfachsten zu handhabende und auch billigste, allerdings mit dem Nachteil, dass das Produktgas durch den hohen Stickstoffgehalt stark verdünnt ist, was für die weitere Verwendung als Synthesegas ungünstig ist, da es eine Herabsetzung der Reaktivität nach sich zieht und Rückführungen von nicht umgesetztem Gas stark limitiert bleiben. Durch die Verwendung reinen Sauerstoffs in einer Mischung mit Dampf kann dieses Problem vermieden werden, die Bereitstellung ist aber ungleich teurer und daher nur für Großanlagen wirtschaftlich. Eine Alternative, um gerade im kleinen Leistungsbereich ein stickstoffreies Gas zu erhalten, ist die Verwendung von Dampf für die Vergasung. Dabei muss jedoch die für die endotherme Vergasung notwendige Energie extern zugeführt werden. Dies kann durch ein zirkulierendes Bettmaterial erfolgen, wobei in einem externen zweiten Wirbelschichtreaktor der gebildete Koks abgebrannt wird. Die

Verwendung von CO₂ als Vergasungsmittel ist prinzipiell möglich, liefert aber keine wesentlichen Vorteile im Hinblick auf die angestrebten Synthesen.

Einfluss des Vergasungsmittels

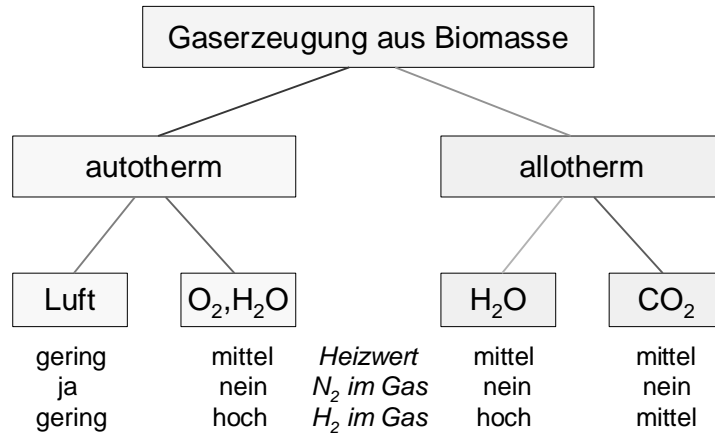


Abbildung 7.2: Einfluss des Vergasungsmittels auf das Synthesegas

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Vergasungsverfahrens ist das Druckniveau der Synthese. Grundsätzlich ist die Biomassevergasung sowohl bei Atmosphärendruck wie auch bei höherem Druck (> 20 bar) möglich. Da die meisten Synthesen bei erhöhtem Druck ablaufen, ist im Falle der atmosphärischen Vergasung eine Kompression des Produktgases erforderlich, was sich zumeist durch eine Erhöhung der Komplexität und Verteuerung des Gesamtprozesses auswirkt. Allerdings ist für die bei kleineren Anlagen vorteilhafte allotherme Dampfvergasung derzeit nur jene bei atmosphärischem Druck ausgereift, während für die allotherme Dampf-Druckvergasung noch erhebliche Anstrengungen erforderlich sind. Dagegen wird die alternative Sauerstoff/Dampfvergasung grundsätzlich unter Druck betrieben, um den Kompressionsschritt einzusparen, wie das bei kohlebasierten Verfahren üblich ist. Probleme entstehen hier beim Einbringen des Brennstoffs, da dieser in ein druckaufgeladenes System eingebracht werden muss. Abhilfe schaffen die Feinzerkleinerung sowie die Vorbehandlung mittels Pyrolyse.

7.1.3 Gasaufbereitung

Das Rohproduktgas der Vergasung muss vor der Synthese noch entsprechend aufbereitet werden, um einen reibungslosen und effizienten Konversionsschritt zu ermöglichen. Dabei sind drei wesentliche Aufgaben zu erfüllen:

- Entfernung von Verunreinigungen
- Optimierung der Gaszusammensetzung
- Einstellung des erforderlichen Temperatur- und Druckniveaus

7.1.3.1 Entfernung von Verunreinigungen

Das Produktgas enthält neben den erwünschten gasförmigen Komponenten auch eine Reihe von Nebenprodukten und Verunreinigungen, die Erosionen, Korrosion oder Ablagerungen bzw. Deaktivierung von Katalysatoren im nachfolgenden Gasnutzungsprozess verursachen können. Daher ist eine an den Verwendungszweck angepasste Gasreinigung notwendig, um diese Probleme möglichst zu vermeiden.



Abbildung 7.3: Verunreinigungen im Produktgas der Biomassevergasung

Neben Partikeln und Alkalien, die wie für die Stromproduktion aus dem Produktgas (in Gasmotoren oder Gasturbinen) in Zyklonen und Filtern abgeschieden werden müssen, haben Teere, d.h. höhersiedende, reaktionsträge Kohlenwasserstoffe, die bei Temperaturen unter 300 °C bis 400 °C teilweise hochviskos auskondensieren, eine besondere Bedeutung im Zuge der Gasreinigung. Günstig ist, bereits im Zuge der Vergasung durch die Verwendung katalytischer Bettmaterialien bzw. durch entsprechende Verweilzeiten und hohe Temperaturen die Teerbildung zu minimieren. Besonders bei der Dampfvergasung ist dies jedoch nicht vollständig möglich, sodass die Teere erst im Zuge der Gasreinigung entfernt werden müssen. Hierzu bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten.

- physikalische Teerentfernung, d.h. Teerwäschen beispielsweise mit Rapsmethylester oder Kondensation im Nasselektrofilter, jeweils mit vorangehender Gaskühlung
- chemisch-katalytische Teerentfernung bei Temperaturen > 750 °C, wobei die Teere in gasförmige Komponenten umgewandelt werden (CO, CO₂, H₂).

Während die physikalische Teerentfernung bereits erfolgreich in technischen Anlagen angewandt wird, stellt die katalytische Reinigung einen besonders innovativen Weg dar. Letzterer hat den Vorteil, den im Teer gebundenen Kohlenstoff weiter in Kraftstoffe umwandeln zu können, was die Ausbeute erhöht. Besondere Synergien ergeben sich, wenn

zur Beeinflussung der Gaszusammensetzung ein Reformier verwendet wird, da hier auch die katalytische Teerumwandlung integriert werden kann.

Für alle Synthesen wichtig ist die Schwefelentfernung, da die verwendeten Katalysatoren stets sehr schwefelaffin sind und daher eine rasche Deaktivierung erfolgt. Die Toleranzen für H₂S sind dabei sehr gering, Gasreinheiten von < 1 ppm müssen eingehalten werden. Daher ist eine umfassende, in der Regel mehrstufige Schwefelentfernung vorzusehen, wobei technisch bekannte Verfahren wie der Benfield-Prozess, Aminwäschen oder physikalische Wäschen entsprechend adaptiert werden müssen. Überdies kann die Adsorption von Schwefelwasserstoff an ZnO erforderlich sein, um die notwendigen Reinheiten zu garantieren.

7.1.3.2 Optimierung der Gaszusammensetzung

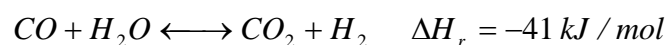
Um hohe Umsätze und eine möglichst hohe Ausbeute im Syntheseschritt zu gewährleisten, sollte das Produktgas (abgesehen von der oben diskutierten Reinheit) eine möglichst optimale Zusammensetzung aufweisen. Kriterien hierfür sind insbesondere:

- H₂:CO-Verhältnis: typischerweise zwischen 1,5-3
- Anteil an Inertstoffen: möglichst gering, für Gasrecycling < 15%

Für den Fall, dass die Gaszusammensetzung nach der Vergasung nicht den Anforderungen entspricht, kann im Zuge der Produktgaskonditionierung nachgebessert werden.

Einstellung des Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnisses

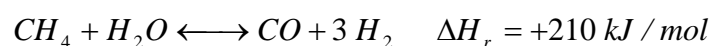
Zur Einstellung des Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid kann die sogenannte homogene Wassergasreaktion (englisch: water-gas-shift-reaction) genutzt werden. Hierbei wird Kohlenmonoxid mittels Wasserdampf bei 200 – 300 °C in Wasserstoff übergeführt, wodurch ein Mangel an H₂ ausgeglichen werden kann.



Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann auch Wasserstoff in CO umgewandelt werden (reverse water-gas-shift).

Reformieren von gasförmigen Kohlenwasserstoffen

Als erste Maßnahme zur Verringerung von Inertstoffen im Synthesegas dient das Überführen gasförmiger Kohlenwasserstoffe (vor allem Methan, Ethan, Ethen, Propan), die im Zuge der Vergasung mit bis zu 10 Vol% im Produktgas vorliegen können, in Synthesekomponenten CO und H₂. Am Beispiel Methan sieht die Reaktion wie folgt aus:



Gerade bei der bei niedrigeren Temperaturen stattfindenden Dampfvergasung ist dieser Schritt von Bedeutung. Dies kann in Anlehnung an das Reformieren von Erdgas katalytisch bei Temperaturen $> 800^{\circ}\text{C}$ erfolgen und bietet zwei wesentliche Vorteile: Zum einen steht Kohlenstoff, der im Methan etc. gebunden ist, als CO für die Synthese zur Verfügung, was die Ausbeute an Kraftstoffen erhöht. Zum anderen enthalten die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe überdurchschnittlich viel Wasserstoff, sodass einhergehend eine Erhöhung des $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnisses erfolgt. Somit kann in vielen Fällen sogar vollständig auf eine Shift-Reaktion verzichtet werden.

Zu Beachten ist, dass nicht in allen Fällen, in denen Kraftstoffe aus Biomasse erzeugt werden sollen, die reine Maximierung der Treibstoffmenge angestrebt wird. Für die Koproduktion von Strom und Wärme kann der Methanierungsschritt gegebenenfalls entfallen.

Entfernung von CO_2

Kohlendioxid, das im Zuge der Vergasung mit bis zu 30 Vol% im Produktgas vorliegt, kann für die meisten Synthesereaktionen als weitgehend inert angesehen werden und hat somit negative Auswirkungen auf den Konversionsschritt bzw. die Gasrecyclingung. Darüberhinaus erhöht sich im Falle der atmosphärischen Vergasung die Gasmenge, wodurch sich die zu leistende Kompressionsarbeit stark erhöht. Aus diesen Gründen kann eine zumindest teilweise Entfernung von CO_2 – günstigstenfalls gemeinsam mit H_2S – erfolgen.

7.1.3.3 Einstellung des erforderlichen Temperatur- und Druckniveaus

Als letzter wichtiger Aspekt im Zuge der Synthesegasaufbereitung ist die Einstellung der Reaktionstemperatur sowie des entsprechenden Druckniveaus. Temperaturseitig ist – wie allgemein bei der Herstellung von Synthesekraftstoffen - auf eine optimale wärmetechnische Verschaltung der Anlage zu achten. Die Kompression, die natürlich nur bei atmosphärischer Vergasung erforderlich ist und die einen erheblichen Teil der variablen Kosten ausmacht, sollte nach Möglichkeit mehrstufig erfolgen. In vielen Fällen ist dann die Einstellung der Endtemperatur in der letzten Verdichtungsstufe möglich.

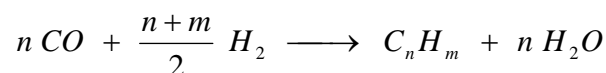
7.1.4 Synthese

Der Syntheseschritt stellt neben der Vergasung den Kern der Umwandlungskette dar. In der Folge sollen nun die beiden Syntheseverfahren zur Herstellung von BioFiT und BioSNG kurz zusammenfassend dargestellt. Weiter Details zur Fischer Tropsch Synthese können den Kapiteln 3-5 entnommen werden.

7.1.4.1 Fischer-Tropsch Synthese

Die Fischer-Tropsch Synthese wurde bereits 1925 von Franz Fischer und Hans Tropsch in Deutschland zur „Kohleverflüssigung“ entwickelt und erlangte dort im zweiten Weltkrieg großtechnische Bedeutung. Heute ist die Fischer-Tropsch Synthese durch die Begrenztheit der Rohölvorkommen wieder von Interesse, wobei derzeit vor allem Erdgas als Rohstoff im großen Maßstab Verwendung findet (GTL, gas to liquid).

Die Fischer-Tropsch-Synthese kann als Kettenwachstumsreaktion aufgefasst werden, in der aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff langkettige Kohlenwasserstoffe an Metallkatalysatoren erzeugt werden. Die Grundreaktion des stark exothermen Prozesses ist die Umsetzung von CO mittels H_2 .

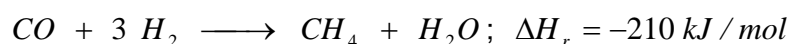


Basis hierzu ist die Bildung von CH_2 -Bausteinen, aus denen schließlich die längerkettigen Reaktionsprodukte entstehen. Aus den zahlreichen im Zuge des Kettenwachstums stattfindenden Primär- und Sekundärreaktionen resultiert eine Vielfalt an Produkten. Neben verzweigten und unverzweigten Paraffinen und Olefinen unterschiedlicher Kettenlänge treten speziell bei Verwendung von Eisenkatalysatoren zusätzlich Sauerstoffverbindungen in kleinen Mengen auf.

Für die Herstellung von Kraftstoffen ist grundsätzlich das Fischer-Tropsch Niedertemperaturverfahren zu bevorzugen. Hier findet die Umsetzung bei 200 – 220 °C und 20 - 30 bar statt. Als Katalysatoren kommen Eisen und Kobalt in Frage, wobei Eisen geringere Kosten, dafür auch typischerweise eine geringere Aktivität bzw. Selektivität und kürzere Lebensdauer aufweist. Wesentlich für die Katalysatorauswahl ist zudem die Tatsache, dass Eisen die Wassergas-Reaktion katalysiert, wodurch auch ein Synthesegas mit einem H_2 :CO-Verhältnis von < 2 eingesetzt werden kann.

7.1.4.2 Methanierung

Hauptreaktion der Methanierung ist die stark exotherme Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Methan.



Um eine Verschiebung des Gleichgewichts zu den Ausgangsstoffen zu vermeiden, ist daher eine effiziente Wärmeabfuhr erforderlich, was durch mehrstufige adiabate Reaktoren oder durch einen Wirbelschichtreaktor mit interner Kühlung erreicht werden kann.

Die Methanierungsreaktion läuft vorteilhaft bei Temperaturen von 250 – 400 °C und vergleichsweise niedrigen Drücken von 2-10 bar ab. Als Katalysatoren haben sich hier Ni-Katalysatoren bewährt, wobei diese äußerst empfindlich gegenüber Schwefelkomponenten im Gas sind. Die bei der Biomassevergasung erzielbaren H₂/CO-verhältnisse im Produktgas liegen im Bereich 0,7 bis 1,4, also deutlich niedriger als für die Methanierung wünschenswerten Verhältnissen von 3. Dies spielt aber eine untergeordnete Rolle, da gleichzeitig im Reaktor auch die Shift-Reaktion abläuft.

7.1.5 Produktaufarbeitung

Die im Zuge der Synthese gewonnenen Rohprodukte können mit aller Regelmäßigkeit nicht direkt als Kraftstoffe eingesetzt werden. Vielmehr ist eine an das jeweils gewünschte Produkt angepasste Aufarbeitung erforderlich.

7.1.5.1 Fischer-Tropsch Rohprodukt

Als erster Schritt ist eine fraktionierte Kondensation bzw. nachgeschaltene Destillation der Syntheseprodukte erforderlich, um die breite Produktpalette aufzuteilen. Grundsätzlich weisen die Kraftstoffe bereits hohe Qualitäten auf, die nur eine allgemeine raffinerietechnische Feinoptimierung erfordern, einzig zur Verbesserung der Oktanzahl der Benzinfraktion kann eine Isomerisierung erforderlich sein. Für diese weiteren Aufarbeitungsschritte bestehen grundsätzlich drei Möglichkeiten: Einerseits die weitere Aufarbeitung direkt bei der Syntheseanlage, was wohl nur bei sehr großen Anlagen wirtschaftlich sein kann. Zweitens die Überführung der Rohprodukte in eine konventionelle Raffinerie, was größtmögliche Synergien mit der bestehenden Infrastruktur erlaubt, allerdings eine eigenständige Vermarktung des Biokraftstoffs nahezu unmöglich macht. Schließlich kann die Aufarbeitung in einer zentralen, von mehreren Syntheseanlagen versorgten „Biokraftstoffraffinerie“ erfolgen, um Größenvorteile zu erzielen, aber obiges Problem zu vermeiden.

7.1.5.2 Synthetisches Erdgas (BioSNG)

Das Rohproduktgas der Methanierung enthält neben dem primär gewünschten Methan insbesondere Wasserdampf und Kohlendioxid und zum kleinen Teil noch restlichen Wasserstoff. Diese Komponenten müssen zur Erfüllung der Norm sowohl für eine mögliche Verwendung als Pkw-Kraftstoff für Erdgasfahrzeuge wie auch für die Einspeisung ins ein Erdgasnetz entfernt werden. Dafür stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung, allerdings stellt die Optimierung dieses Prozessschritts ein aktuelles Forschungsthema dar.

7.2 Prozessdesign und Produktstrategie

7.2.1 Allgemeine Überlegungen

Das Gesamtprozessdesign einer Anlage für die Herstellung von Synthesekraftstoffen aus Biomasse ist von vielen Faktoren abhängig, wobei sich im Wesentlichen drei Hauptfragestellungen ableiten lassen.

- Herzustellendes Syntheseprodukt
- Produktstrategie
- Anlagengröße

7.2.1.1 Herzustellendes Syntheseprodukt

Klar am Anfang steht die Frage nach dem herzustellenden Syntheseprodukt. Diese grundlegende Entscheidung wird insbesondere aus marktbezogenen Aspekten sowie allgemeinen Wirtschaftlichkeitsüberlegungen fallen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Klar ist, dass Produktentscheidung einen essentiellen Einfluss auf die Prozessgestaltung hat. Die Produkte sind in diesem Projekt mit BioFiT und BioSNG schon zu Beginn festgelegt worden. Aufgrund der bereits dargestellten Analogien zwischen den unterschiedlichen Syntheseprodukten existieren jedoch zwei weitere, wesentliche Parameter, die die Prozessgestaltung in ähnlich großem Ausmaß beeinflussen, nämlich die verfolgte Produktstrategie und die zu realisierende Anlagengröße. Auf diese soll in der Folge näher eingegangen werden.

7.2.1.2 Produktstrategie

Charakteristikum thermo-chemischer Konversionsprozesse ist das Anfallen von Nebenprodukten, insbesondere von Wärme. Diese kann – besonders im Lichte größtmöglicher Brennstoffnutzung und maximaler CO₂-Einsparung – bei Vorliegen entsprechender Infrastruktur und Nachfrage als Fernwärme genutzt und als Produkt verkauft werden. Darüber hinaus ergibt sich aus den im Prozess anfallenden hohen Temperaturniveaus die Möglichkeit, elektrischen Strom mittels Wärmekraftmaschinen zu erzeugen. Werden Strom und Wärme als reine Nebenprodukte betrachtet, so ergibt sich eine auf maximierte Kraftstoffausbeute angelegte „Fuel orientation“ Strategie (Abbildung 7.4)

Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, durch Verbrennung des nicht umgesetzten Synthesegases bzw. nicht erwünschter Syntheseprodukte oder durch Teilverbrennung von frischem, vorgereinigtem Synthesegas gezielt Strom (und Wärme) zu erzeugen. In diesem Fall ergeben sich dem Syntheseprodukt gleichwertige Produkte und eine neue Gestaltungs- und Optimierungsmöglichkeit im System. Diese auf mehrere Produkte ausgelegte

„Polygeneration“ Strategie erfordert einige Umstellungen der Prozessstruktur (Abbildung 7.4).

Hauptargument für die „Polygeneration“-Strategie ist die Erhöhung der Flexibilität im Prozess. Einerseits ergibt sich so die Möglichkeit, elektrischen Strom, für den in vielen Ländern Förderungen in Anspruch genommen werden können, zu einem attraktiven Preis zu verkaufen oder durch den Verkauf von Fernwärme die sonst als Kosten anfallende Niedertemperaturkühlung zu ersetzen. Zum anderen kann die Syntheseinheit in bestehende Produktionsbetriebe, in denen beispielsweise ein biogener Abfallstoff anfällt, integriert werden, um Eigenverbräuche an Strom oder Wärme zu decken. Gerade im Lichte der noch in einer frühen Entwicklungsstufe stehenden Synthesekraftstoffe aus Biomasse kann so auch die Komplexität der Systeme reduziert werden, indem beispielsweise auf das Reformieren des Produktgases und das Rezyklieren des Offgases bei der Fischer-Tropsch Synthese verzichtet wird und diese niedrigen Kohlenwasserstoffe sowie das nicht umgesetzte Synthesegas in einem Gasmotor in elektrische Energie umgewandelt werden.

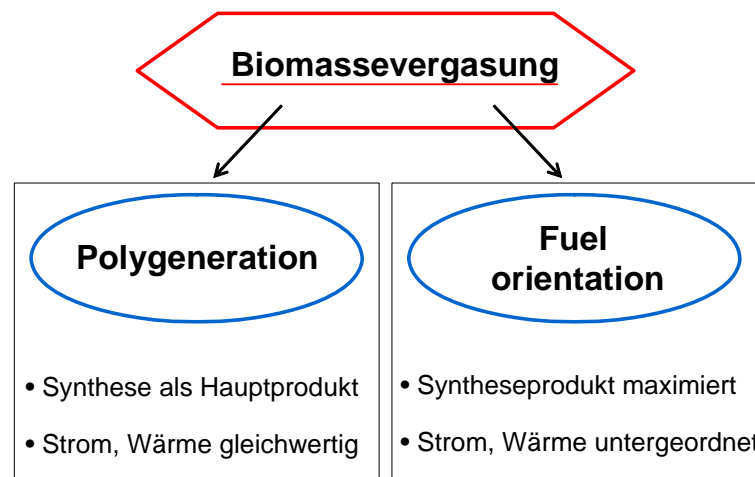


Abbildung 7.4: Polygeneration vs. Fuel orientation

7.2.1.3 Anlagengröße

Besonderen Einfluss auf die Prozessgestaltung hat die angestrebte Anlagengröße. Während bei kleineren und mittleren Anlagen (< 100 MW) aufgrund der Ausgestaltung der Ökostromförderungen sowie aufgrund der typischen Leistungsabnahme von Fernwärmenetzen eine Polygeneration-Strategie ebenso wie eine fokussierte Kraftstoffproduktion möglich ist, ist bei Großanlagen zumeist die „Fuel orientation“ der zu bevorzugende Weg.

Zudem kann durch die Nutzung von „economies of scale“ und dem damit erreichbaren geringeren Fixkostenanteil eine druckaufgeladene entrained-flow Vergasung gewählt werden, die im kleinen Leistungsbereich zumeist zu sehr hohen Produktionskosten führt. Die Anlagengröße beeinflusst aber auch die mögliche Stromerzeugung, indem Dampfprozesse anstelle von Anlagen auf Basis des Organic-Rankine-Cycle eingesetzt werden.

Aufgrund des dezentralen Anfalls der Biomasse werden oftmals auch Anlagenkonzepte mit dezentraler Pyrolyse oder Torrefaction und anschließender Vergasung dieser Produkte genannt, was bei Kleinanlagen, die leichter an der Rohstoffquelle installiert werden können, keine besonderen Vorteile bringt.

Zu bemerken ist, dass die „optimale Größe“ und damit verbunden das optimale Prozesskonzept für die Gewinnung von Synthekraftstoffen aus Biomasse derzeit noch nicht gefunden ist. In Abhängigkeit der wirtschaftspolitischen Rahmenbedingungen (Nutzung außereuropäischer Biomassen, Förderung von Ökostrom oder Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen, Biokraftstoffbesteuerung, etc.), wird sich mittelfristig eine Antwort auf die Frage der besten Anlagengröße ergeben. Dabei ist jedoch aus heutiger Sicht zumindest mittelfristig eine „absolute Wahrheit“ unwahrscheinlich, sondern vielmehr nur die „richtige Technologie für die richtigen Rahmenbedingungen“ maßgebend.

7.2.2 Darstellung der Fließbilder

Auf der Grundlage der bisherigen Überlegungen in diesem Kapitel wurden Fließbilder einerseits für die gekoppelte Herstellung von Wärme, Strom und BioFiT (Abbildung 7.5) und andererseits für die gekoppelte Herstellung von Wärme, Strom und BioSNG (Abbildung 7.6) entworfen. Dabei wurde das Grundprinzip von Polygeneration genutzt, da es für den mitteleuropäischen Raum als sinnvoller erachtet wird.

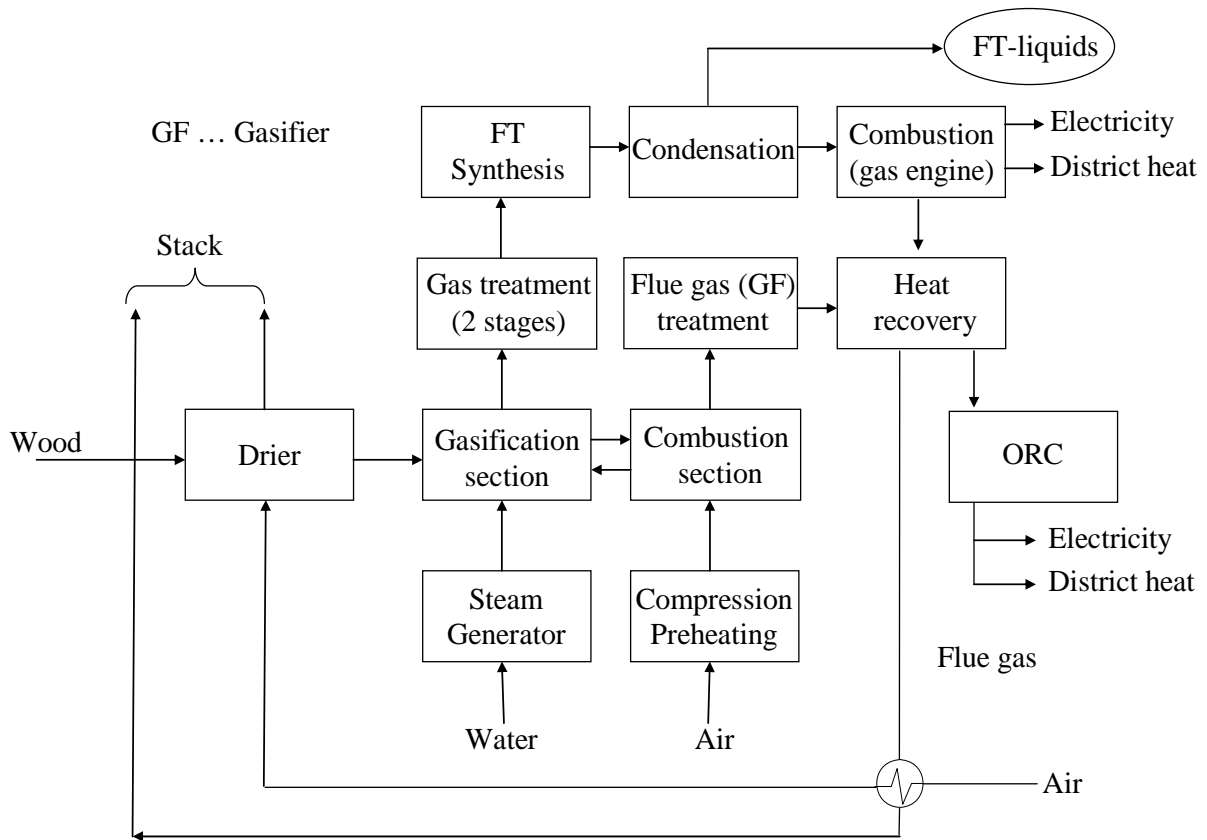


Abbildung 7.5: Fließbild für Polygeneration mit Wärme, Strom und BioFiT

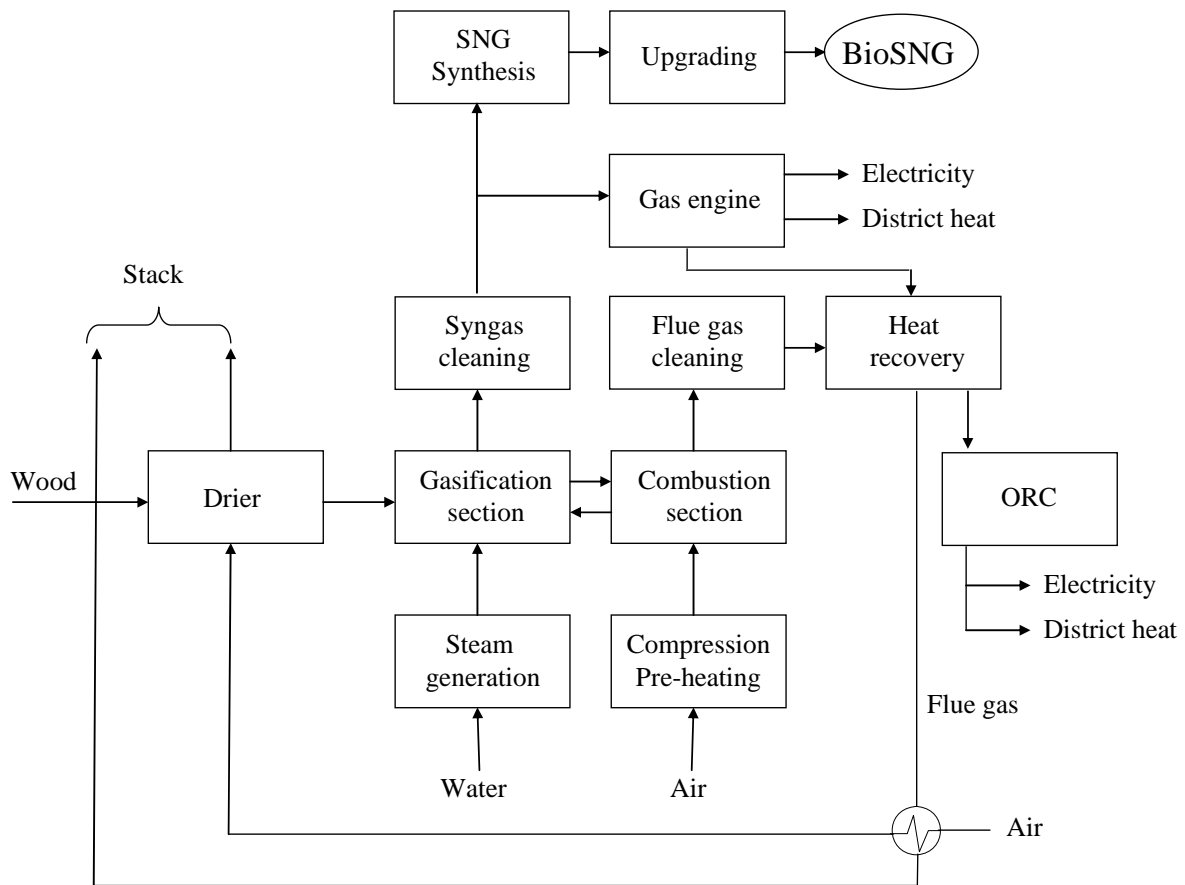


Abbildung 7.6: Fließbild für Polygeneration mit Wärme, Strom und BioSNG

Diese Fließbilder wurden in das Prozesssimulationsprogramm IPSEpro implementiert und die entsprechenden Massen- und Energiebilanzen für eine Leistungsgröße von 50 MW Brennstoffwärmeleistung berechnet. Daraus können die Wirkungsgrade für die entsprechenden Produkte abgeleitet werden.

Des Weiteren wurden die Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten auf Basis der bisherigen Erkenntnisse des Betrieb der Biomassevergasungsanlage (z.B. Anlage Güssing) abgeschätzt. Aus diesen Rohdaten können Kosten pro Einheit für die synthetischen Produkte ermittelt werden, indem für die Wärme und den Strom die derzeit marktüblichen Erlöse verwendet werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammenfassend wiedergegeben.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Massen- und Energiebilanzen

Tabelle 7.1 zeigt eine Massen- und Energiebilanz sowohl für den Fall von Polygeneration mit BioFiT als auch mit BioSNG. In beiden Fällen wurde nicht der synthetische Kraftstoff maximiert, sondern die Erlöse aus allen drei Produkten (Wärme, Strom und BioFiT bzw. BioSNG) betrachtet. Als Brennstoffwassergehalt wurden 30 % angenommen, was dem Durchschnittswert bei der Anlage in Güssing entspricht. Für die Stromerzeugung wurde eine Kombination Gasmotor und ORC zugrunde gelegt, wie auch in den Fließbilder dargestellt. Dies entspricht auch der Anlagenkonfiguration, wie sie in der Anlage Oberwart (Nachfolgeanlage von Güssing) realisiert wurde. Der hohe Strombedarf im Fall der BioFiT-Produktion ist auf den Druckbetrieb bei der Fischer Tropsch Synthese (ca. 20 - 30 bar) zurückzuführen.

Tabelle 7.1: Beispiel für Massen- und Energiebilanzen

RESULTS - POLYGENERATION PLANTS		
	BioFiT	BioSNG
	Polygeneration 50 MW	Polygeneration 50 MW
Biomass		
Biomass input (wet) / kg/h	15.330	15.330
Biomass input (dry) / kg/h	10.731	10.731
Fuel power / kW	50000	50000
Efficiencies / % (biomass fuel power)		
Thermal	37,3	35,0
Net electric	12,1	20,5
Synfuel	30,4	26,2
Total	79,8	81,7
Output / kW		
District heat	18.640	17.513
Gross electricity	8.975	11.188
thereof gas engine	6.642	8.674
thereof ORC	2.333	2.514
In-plant consumption	2.914	941
Net electricity	6.061	10.247
Synfuel	15.177	13.089
Outputs		
Synfuel / kg/h	1.235	984
BioSNG-production / Nm ³ /h	-	1.326
Synfuel / t/a	9.263	7.379

7.3.2 Ausbeuten und Wirkungsgrade

In der Tabelle 7.1 sind sowohl die Wirkungsgrade für die einzelnen Produkte als auch gesamt als Nutzungsgrad (Summe der Wirkungsgrade) im Fall von Polygeneration angeführt. Diese sind anschaulich in der Abbildung 7.7 dargestellt. Dabei liegen die Synthesewirkungsgrade zwischen 26 und 30 %. Die gesamten Nutzungsgrade erreichen in beiden Fällen ca. 80 %.

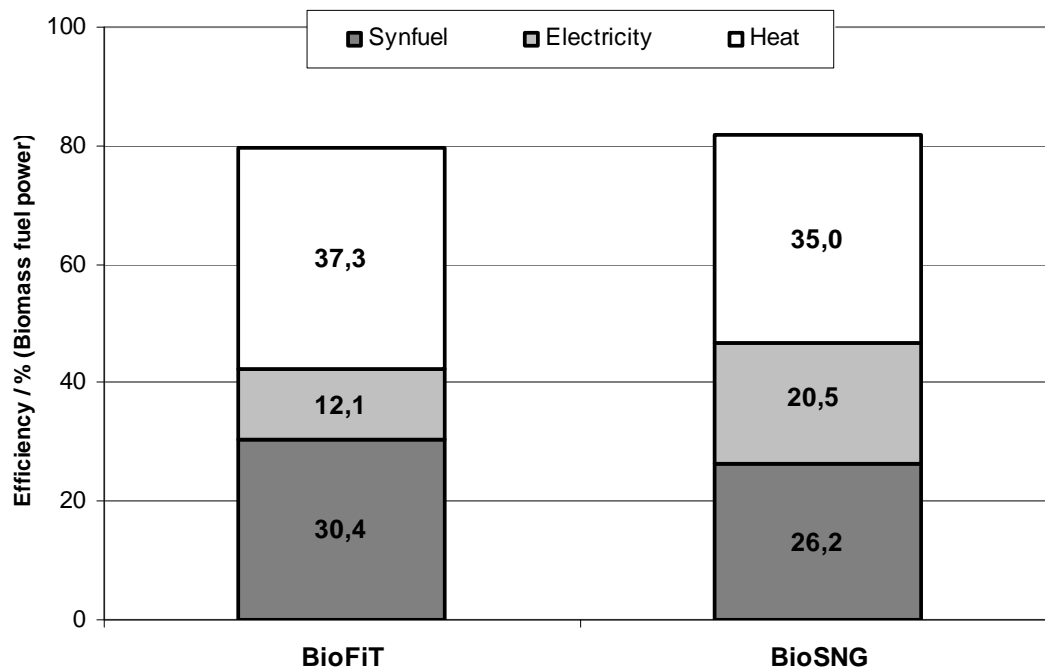


Abbildung 7.7: Darstellung der Wirkungsgrade für Polygeneration mit BioFit bzw. BioSNG

Um einen Eindruck über die maximal möglichen Ausbeuten der unterschiedlichen vorgestellten Synthesekraftstoffe zu ermöglichen, wurde mit einer Brennstoffwärmeleistung von 50 MW und holzartiger Biomasse, einer allothermen Wirbelschicht/Dampfvergasung sowie Stromerzeugung nur zur Deckung des Eigenverbrauchs mittels Gasmotor/ORC angenommen. Als Produkte werden dabei nur der Synthesekraftstoff sowie Fernwärme erhalten, es handelt sich also um eine „Fuel orientation“ Anlage mit Eigenstromdeckung. Dabei werden die in Tabelle 7.2 zusammengefassten Wirkungsgrade (Brennstoff mit 30% Wassergehalt) erzielt.

Man erkennt, dass eine hohe (Gesamt-)Effizienz erreichbar ist, die Synthese-Wirkungsgrade liegen allesamt über 50%. Zu beachten ist die hohe Selektivität der BioSNG-Erzeugung, die zusammen mit dem niedrigeren Druckniveau im Falle der elektrischen Eigenverbrauchsdeckung zu einem höheren Wirkungsgrad als bei den beiden anderen Verfahren führt. Grund dafür ist, dass der Stromverbrauch teilweise durch eine Teilverbrennung des Produktgases im Gasmotor erreicht werden muss und daher im Falle der FT-Synthese weniger Gas für den Syntheseschritt zur Verfügung steht.

Tabelle 7.2: Richtwerte für Wirkungsgrad und Ausbeuten an synthetischem Produkt bei „Fuel orientation“

Produkt	Synthesewirkungsgrad	Therm. Wirkungsgrad	kg Prod. /kg trockenes Holz
Fischer-Tropsch	50-54 %	28-32 %	0,20-0,25
BioSNG	60-65 %	19-23%	0,23-0,28

Vergleicht man die Menge Syntheseprodukt, die aus einem kg trockenen Holz gewonnen werden kann, so zeigt sich, dass etwas mehr BioSNG als FT-Produkt erhalten wird. Dies liegt in der höheren Selektivität der Methanierung, während in der FT-Synthese auch unerwünschte gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

7.3.3 Wirtschaftlichkeitsaspekte

Zur Ermittlung der spezifischen Kosten für die Syntheseprodukte (€/lit bzw. €/m³) müssen zunächst die Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten ermittelt werden. Des Weiteren muss die Kapitalrückzahlung berücksichtigt werden und den Erlösen gegenübergestellt werden. Zusammengefasste Ergebnisse für die beiden betrachteten Fälle für Polygeneration sind in der Tabelle 7.3 zu entnehmen.

Tabelle 7.3: Auszugsweise zusammengefasste Ergebnisse der Kostenanalyse

50 MW BWL		
	BioSNG Polygeneration	BioFiT Polygeneration
Total investment (15 years), in €	40.503.400	41.653.100
Annual costs / earnings, in €		
Fuel costs	6.000.000	6.000.000
Consumables	2.036.500	3.124.938
Waste disposal	153.750	181.500
Personnel	320.000	320.000
Maintenance	755.034	649.865
Depreciation, interest	4.170.341	4.288.721
Σ Annual costs	13.435.625	14.565.023
Earnings electricity	10.575.000	6.635.700
Earnings heat	1.400.800	1.139.440
Σ Annual earnings (without synfuel)	11.975.800	7.775.140
Break-even point synfuels (profit = 0)	€/Nm ³	€/l
	0,15	0,57
	€/kg	€/kg
	0,20	0,73
	€/GJ	€/GJ
	4,1	16,5

Neben der größtmöglichen Effizienz der technischen Umwandlung ist es wesentliches Entwicklungsziel, Synthesekraftstoffe aus Biomasse möglichst kostengünstig herstellen zu können. Herstellungskosten für Fischer-Tropsch Kraftstoffe, BioSNG aus Biomasse und anderen Biokraftstoffen sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Tabelle 7.4: Herstellungskosten der Synthesekraftstoffe bzw. Großhandelspreise von derzeit verwendeten Biotreibstoffen in deren gebräuchlichen Einheiten bzw. in €/GJ

Produkt	Kosten/Nettopreis	Kosten/Nettopreis in €/GJ*
Fischer-Tropsch	0,60 - 1,00 €/l	15 - 30
BioSNG	0,70 - 0,90 €/Nm ³	19 - 25
Methanol	0,20 - 0,40 €/kg	10 - 15
Biodiesel	0,70 - 0,80 €/l	23 - 27
Bioethanol	0,50 – 0,80 €/l	25 - 33

*Für die Berechnung der spezifischen Kosten wurden produktrelevante Dichten und Heizwerte angenommenen

Die Tabelle 7.4 zeigt einen Vergleich mit den unmittelbaren „Konkurrenten“ am Treibstoffmarkt, z.B. mit Methanol und den Biokraftstoffen erster Generation (Biodiesel, Bioethanol).

Hier zeigt sich eine kleine Differenz bei den Preisen pro Liter, die aber beispielsweise im Falle der hochwertigen Fischer-Tropsch Kraftstoffe durch eine bessere Qualität bereits aus heutiger Sicht wettgemacht werden kann, was sich bei den Preisen pro GJ eindeutig zu sehen ist. Berücksichtigt man das Kostensenkungspotential aus den zu erwartenden Lernkurven sowie die mögliche Nutzung auch billigerer Rohstoffe (hier wurde Hackgut zugrunde gelegt), so darf bereits mittelfristig mit einer Konkurrenzfähigkeit synthetischer Kraftstoffe gerechnet werden.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die langfristig zu erwartende Verknappung des für die Kraftstoffproduktion derzeit wichtigsten Rohstoffs, des Erdöls, und die mit der Nutzung fossiler Brennstoffe einhergehende Umweltbelastung durch CO₂-Emissionen, muss bereits jetzt die Entwicklung innovativer Technologien zur zukünftigen Treibstoffversorgung in Europa vorangetrieben werden. Nicht zuletzt erfordert die EU-Gesetzgebung bereits kurzfristig die Zumischung von Biokraftstoffen, sodass Alternativen rasch gefunden werden müssen.

Eine vielversprechende Option stellen synthetische Biokraftstoffe, die indirekt über Vergasung und katalytische Konvertierung des gebildeten Synthesegases mit hohen Wirkungsgraden herstellbar sind. Kernelement ist dabei die Vergasung, da die Effizienz des Gesamtverfahrens sowie der in der nachgeschalteten Gasaufbereitung erforderliche Aufwand direkt von der Qualität des Produktgases abhängen. Für die Synthese wurden zwei wichtige Möglichkeiten vorgestellt: Fischer-Tropsch Kraftstoffe, bei denen das gesamte Spektrum von Flüssiggas über Benzin und Diesel abgedeckt werden kann, sowie BioSNG als alternativer Kraftstoff für Erdgasfahrzeuge und als Substitut in Erdgasnetzen. Vorteile bieten sich insbesondere durch die breite Rohstoffbasis, die im Zuge thermo-chemischer Prozesse genutzt werden kann sowie die Abdeckung des gesamten Kraftstoffspektrums von gasförmigen über flüssige Brennstoffe. Günstig ist zudem die hohe Qualität der erhaltenen Treibstoffe, vor allem aufgrund der Tatsache, dass Synthesekraftstoffe ähnliche Herstellungskosten erwarten lassen wie die derzeit verwendeten Biokraftstoffe erster Generation.

Für die Prozessauslegung wichtige Einflussparameter sind – neben dem zu erzeugenden Syntheseprodukt – vor allem die angestrebte Anlagengröße sowie die Produktstrategie. Während bei ersterem zum jetzigen Zeitpunkt noch keine allumfassende Entscheidung weder für große noch für kleine Anlagen möglich ist, kann durch Polygeneration-Anlagen, bei denen neben dem Syntheseprodukt auch Strom und Wärme als gleichwertige Produkte erzeugt werden, ein Höchstmaß an Flexibilität vor allem im kleineren und mittleren Leistungsbereich erzielt werden.

Zukünftige Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen werden neben der weiteren Optimierung der einzelnen Prozessschritte vor allem eine möglichst rasche Demonstration der derzeit noch im Pilotmaßstab befindlichen Synthesewege zum Ziel haben. Darüber hinaus müssen weitere Kostensenkungspotentiale genutzt sowie die ökologisch, aber auch ökonomisch optimale Integration von synthetischen Biokraftstoffen in die bestehende Kraftstoffversorgung Europas im Vordergrund stehen.

8 Detailangaben zu den Zielen der “Energiesysteme der Zukunft”

Das vorliegende Projekt erfüllt eine Reihe von Punkten, die sich die Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ zum Ziel gesetzt hat. Das Projekt behandelt die Entwicklung einer regionalen Energiezentrale, die in der Lage ist eine möglichst breite Palette von biogenen Roh- und Reststoffen nachhaltig zu verwerten und möglichst eine Vielzahl der benötigten Dienstleistungen (Wärme, Strom, gasförmige und flüssige Energieträger) effizient, kostengünstig und zuverlässig zur Verfügung zu stellen.

Beispielhaft können folgende Punkte genannt werden:

- Durch den ausschließlichen Einsatz von erneuerbaren Energieträgern, die regional anfallen, wird ein Prinzip der Programmlinie „Energiesystem der Zukunft“ maßgeblich unterstützt.
- Bei der Realisierung derartiger regionaler Energiezentralen werden Arbeitsplätze in der Region geschaffen und weiters bleibt ein hoher Anteil an Wertschöpfung in der Region.
- Treibhausrelevante Emissionen werden durch den Einsatz regional verfügbarer nachwachsender Roh- und Reststoffe erheblich verringert.
- Die Versorgungssicherheit wird durch eine Vielzahl von dezentralen Anlagen, die den in der Region vorhandenen Brennstoff nutzen, deutlich erhöht.
- Das vorliegende Konzept zeichnet sich durch eine hohe Anpassungsfähigkeit (sowohl hinsichtlich des Einsatzstoffes als auch hinsichtlich der Menge und Art der Produkte) aus und kann daher an den jeweiligen örtlichen Bedarf angepasst werden.
- Es handelt sich hier um ein Modellprojekt, das innerhalb von einem Zeitraum von 5-8 Jahren (aufbauend in den weiteren Ausschreibungen) in einer vollständigen Demonstration münden wird, da bereits die Bereiche Wärme und Strom vorhanden sind.

Mit der Projektreihe EZ-P4 wird in vielerlei Hinsicht den sieben Leitprinzipien für eine nachhaltige Entwicklung entsprochen. In der Folge sollen die sieben Leitprinzipien einzeln kurz angesprochen werden.

Prinzip der Dienstleistungs-, Service- und Nutzenorientierung

Durch die hohe Flexibilität des Konzeptes wird eine hohe Anpassungsfähigkeit erreicht und damit eine hohe Nutzerorientierung. Weiters werden durch die Umwandlung von meist inhomogen in fester Form vorliegenden nachwachsenden Roh- und Reststoffen leitungsgebundene Energieträger mit hoher Energiedichte und gleich bleibender Qualität

produziert und geliefert. Dies stellt einen wesentlichen Schritt in Richtung Dienstleistungs-, Service- und Nutzenorientierung dar. Des Weiteren wurde im Rahmen des vorliegenden Projektes eine Umfrage unter potentiellen Nutzern von Biotreibstoffen gemacht, wo die hohe Akzeptanz klar zutage getreten ist.

Prinzip der Nutzung erneuerbarer Ressourcen

Durch den ausschließlichen Einsatz von biogenen nachwachsenden Roh- und Reststoffen ist dieser Punkt weitgehend erfüllt.

Effizienzprinzip

Dieses Prinzip wird auf mehrfache Weise erfüllt. Durch eine Optimierung der Prozesse mittels Prozesssimulation werden Schaltungen ermittelt, die die höchst mögliche energetische Effizienz aufweisen. Die bei der Produktion von gasförmigen und/oder flüssigen Energieträgern anfallenden Reststoffen (gasförmig, flüssig) werden prozessintern energetisch verwertet und möglichst geschlossenen Kreisläufe angestrebt. Durch die kombinierte Erzeugung mehrerer Energieträger (Polygeneration) sind hohe Nutzungsgrade möglich. Durch die Nutzung von regional anfallenden nachwachsenden Brennstoffen entfallen Transportwege und die damit verbundenen energetischen Verluste und die damit verbundene Umweltbeeinträchtigung.

Prinzip der Rezyklierfähigkeit

Aufgrund der ausschließlichen Verwendung von erneuerbaren Ressourcen ist dieser Punkt von geringerer Bedeutung. Nichtsdestotrotz ist bei der verwendeten Technologie eine kaskadische Nutzung der Biomasse vorgesehen. Es werden nur nachwachsende Rohstoffe verwendet, die keiner anderen als der thermischen Nutzung zugeführt werden können. Hochwertige Biomasse soll zunächst in den stofflichen Kreislauf eintreten (z.B. Möbelindustrie, Zellstoffindustrie) und nur die dabei anfallenden Reststoffe in der Energiezentrale verwertet werden.

Prinzip der Einpassung, Flexibilität, Adaptionfähigkeit und Lernfähigkeit

Die vorgesehene regionale Energiezentrale ist nach dem Prinzip der höchst möglichen Flexibilität und Anpassbarkeit an den jeweiligen Einsatzfall konzipiert. Dies betrifft sowohl die einsetzbaren Brennstoffe als auch die erzeugbaren Produkte. Weiters können nicht bloß die Mengen von gasförmigen und/oder flüssigen Energieträgern variiert werden, sondern geht so weit, dass beispielsweise anstelle von der Fischer-Tropsch Synthese genauso eine Methanolsynthese vorgesehen werden kann, wenn der Bedarf gegeben ist. Damit ist auch genug Spielraum vorhanden, um künftigen Entwicklungen folgen zu können.

Prinzip der Fehlertoleranz und Risikovorsorge

Durch die regionale Anordnung und die Verwendung lokal vorhandener Ressourcen ist ein hohes Maß an Versorgungssicherheit gegeben. Weiters handelt es sich bei den produzierten Energieträgern primär um leitungsgebundene Energieformen (Wärme, Strom, gasförmige Energieträger), die in ein Netz einspeist werden. Durch dieses Versorgungsnetz ergibt sich eine zusätzliche Sicherheit, wodurch die Versorgung auch bei Ausfall einer Anlage weiterhin gegeben ist.

Prinzip der Sicherung von Arbeit, Einkommen und Lebensqualität

Durch das vorliegende Projekt werden in verschiedenen Bereichen (Landwirtschaft, Anlagenbau, Energieversorgung, Forschung, etc.) neue Arbeitsplätze in den Regionen geschaffen. Durch die Verwendung von erneuerbaren Energieträgern wird der Ausstoß von CO₂ verringert. Weiters wird durch die Veredelung fester Energieträger in primär komfortable leitungsgebundene ein Beitrag zur Erhöhung der Lebensqualität der Menschen geleistet.

9 Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen

Die zentrale Idee des Projektes ist die gekoppelte Erzeugung von mehr als zwei Produkten aus biogenen Roh- und Reststoffen in einer Anlage. Im konkreten Fall werden Wärme, Strom, synthetisches Erdgas (BioSNG) und/oder Fischer-Tropsch-Kraftstoff (BioFIT) aus Biomasse betrachtet. Im Rahmen des Projektes wurden Anlagenkonfigurationen entwickelt und sowohl techno-ökonomische Abschätzungen als auch experimentelle Entwicklungsarbeiten durchgeführt.

Die Erzeugung der oben angeführten Produkte hat unterschiedlichen Entwicklungsstand, sodass der Schwerpunkt der Arbeiten primär auf den erforderlichen Entwicklungsbedarf ausgerichtet wurde. Die gekoppelte Erzeugung von Wärme und Strom steht heute bereits kommerziell zur Verfügung, sodass hier der Stand der Technik herangezogen und keine wesentliche Weiterentwicklung durchgeführt wurde. Die Erzeugung von BioSNG wird parallel zu diesem Projekt mittels einer 1 MW Anlage im Rahmen eines EU-Projektes demonstriert. Die Anlage ist bereits am Standort Güssing fertig errichtet und der Testbetrieb wird Mitte des Jahres 2008 aufgenommen. Die Erzeugung von BioFIT bedarf noch erheblicher Entwicklungsanstrengungen, sodass der Schwerpunkt der Untersuchungen im Rahmen des vorliegenden Projektes EZP4 II auf dieses Produkt gerichtet wurde.

Aus den erzielten Projektergebnissen können eine Reihe von Schlussfolgerungen abgeleitet werden, die in der Folge zusammenfassend dargestellt werden.

➤ **Polygeneration stellt eine hocheffiziente und flexible Form der thermischen Nutzung von Biomasse dar**

Sowohl für die Erzeugung von Wärme, Strom und BioSNG als auch für Wärme, Strom und BioFIT konnten optimierte Anlagenschaltungen entwickelt werden. In allen Fällen ergibt sich eine deutlich höhere Brennstoffausnutzung als dies für eine reine BioSNG- oder reine BioFIT-Erzeugung möglich wäre. Weiters konnte gezeigt werden, dass eine Variation der erzeugten Mengen der Produkte in bestimmten Grenzen möglich ist, wodurch eine flexible Produktion im Sinne einer Maximierung des Gewinns möglich ist.

➤ **Hohe Akzeptanz der Biotreibstoffe bei möglichen künftigen Anwendern**

Flüssigen Biotreibstoffen aus Biomasse wird aufgrund der zunehmenden Bedeutung regenerativer Energieträger großes Potenzial zugeschrieben, das insbesondere aus der steigenden Problematik hinsichtlich CO₂-Emissionen und der zu erwartenden Knappheit an fossilen Energieträgern sowie Forderungen der EU resultiert. Die Konkurrenzsituation mit dem Lebensmittelsektor ist in diesem Fall nur bedingt gegeben, da die Rohstoffbasis primär holzartige Biomasse und Reststoffe darstellen.

Aus der durchgeführten Umfrage bei einer Reihe von Branchen für die Einführung von BioFiT kann festgestellt werden, dass Agrarbetriebe sowie die Holzverarbeitenden KMUs sich als potenzielle Zielgruppen für einen Markteintritt zeigen. Indikatoren dafür sind die erklärte hohe Zahlungsbereitschaft für BioFiT sowie die große Bedeutung der regionalen Herstellung für diese Zielgruppen. Für die Marktsegmente der Zusteller-, Bau- und Transportunternehmen stellt die Konkurrenzfähigkeit des Preises das zentrale Kaufargument dar.

Weiters scheint auch eine starke Zusammenarbeit mit den Motorenherstellern sinnvoll, da viele Unternehmen nur nach Freigabe des Herstellers für ihre oft sehr teuren Fahrzeuge zum alternativen Kraftstoff greifen. Insbesondere kann auch der Aspekt der Umweltfreundlichkeit von BioFiT für die Motorenhersteller ein interessantes Verkaufsargument bedeuten. Im Hinblick auf eine effektive Kommunikationsstrategie scheint eine forcierte Pressearbeit sinnvoll, da so das Produktbewusstsein potenzieller Kunden gesteigert werden kann. Vor allem zeigen die Experteninterviews, dass die Fuhrparkverantwortlichen häufig großes Wissen im Bereich der Kraftstoffe besitzen.

➤ **Technologiebasis deutlich verbessert**

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden die Forschungsarbeiten auf die Erzeugung von Fischer-Tropsch Treibstoff (BioFiT) konzentriert, um die Technologiebasis für eine Demonstration der FT-Technologie zu schaffen. Dabei konnten für die noch offenen Fragestellungen Lösungsvorschläge erarbeitet werden. Dies bezog sich einerseits auf die Gasqualität (Gasreinigung in Bezug auf Schwefelkomponenten bis < 1 ppm) und andererseits auf die fraktionierte Produktabscheidung. Damit existiert bei Abschluss dieses Projektes die Technologiebasis für den nächsten Schritt, nämlich der Demonstration der gekoppelten Erzeugung von BioFiT, Wärme und Strom.

Die Fischer Synthese läuft typischer Weise bei einem Druck von 20-30 bar. Darauf baut auch die entwickelte Technologie auf. Im Rahmen dieses Projektes wurde erstmals versucht, die FT-Reaktion bei Umgebungsdruck durchzuführen, was für kleinere Anlagen deutliche Vorteile bei der Errichtung und dem Betrieb bringen würde. Die erarbeiteten Erkenntnisse zeigen, dass dieser Weg möglich sein sollte, jedoch noch erhebliche Entwicklungsanstrengungen notwendig sind.

➤ **BioFiT ist ein hochwertiger Treibstoff**

Die Analysen der im Rahmen der umfangreichen Versuchsläufe (mehr als 6000 Stunden Betrieb) erzeugten BioFiT Produkte zeigen, dass es sich um einen hochwertigen Diesel-Kraftstoff (z.B. Cetanzahl >70) handelt. In diesem Abschlussbericht ist eine umfangreiche Beschreibung der Qualität beinhaltet.

10 Ausblick/Empfehlungen

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse dieses Projektes sowohl in technischer als auch ökonomischer Sicht soll die Entwicklung einer Energiezentrale mit Polygeneration (EZ-P4) zügig weiter vorangetrieben werden. Als nächster und letzter Schritt ist die Demonstration der Erzeugung von BioFiT, Wärme und Strom aus Biomasse anzustreben. Sowohl die Technologiebasis als auch die wesentlichen Wirtschaftspartner sind vorhanden, offen ist noch der Standort und die Finanzierung dieses Vorhabens.

Die Stufen in der Projektdurchführung, wie sie schon im Projektantrag skizziert wurden und auch der Vorgangsweise im Rahmen von „Energiesysteme der Zukunft“ voll entsprechen, soll hier nochmals auf Basis der neuen Ergebnisse des hier durchgeführten Projektes (EZ-P4 II) aktualisiert dargestellt werden (Tabelle 10.1).

Tabelle 10.1: Durchführung des Projektes bis hin zur Demonstration (unterlegte Felder bereits ausgeführt)

1. Stufe	Technisch-ökonomische Verfahrensevaluierung, Erarbeitung von fehlenden Grundlagen im Labormaßstab	EdZ Projekt „EZ-P4 I“ 2004/2005
2. Stufe	Grundlegende Untersuchungen, Entwicklung und Test wichtiger Komponenten für BioFiT für eine Demonstrationsanlage	Dieses EdZ Projekt „EzP4 II“ 2006/2007
3. Stufe 1. Teil	Demonstration der Energiezentrale mit Wärme, Strom und BioSNG Produktion	EU-Demo-Projekt „BioSNG“ 2006/2009
3. Stufe 2. Teil	Demonstration der Energiezentrale mit Wärme, Strom und BioFiT Produktion in Güssing oder an einem weiteren geeigneten Standort	Folgeprojekt EdZ 2009/2011

Bereits in der zweiten Stufe des Projektes wurde das Projektteam so erweitert, dass auch im Hinblick auf die Demonstration alle notwendigen Industrie- und Wirtschaftsbereiche im Projekt vertreten sind. Daher befindet sich im Projektteam EZP4 II Firmen als Projektpartner mit Know How im Bereich der Kraftstoffherstellung und Kraftstoffvertrieb.

11 Literatur / Diplomarbeiten und Dissertationen

- [1] Grausam A.: „Utilization of producer gas in high temperature fuel cells“, Projektbericht, TU Wien, 2004.
- [2] Faro C.: „Low temperature removal of chlorine and sulphur in the FICFB gasification process“, Diplomarbeit, TU Wien, 2004.
- [3] Kohl, A., Riesenfeld, F.: “Gas Purification”, in Kirk Othmer Encyclopedia of Industrial Chemistry, Mc Graw Hill, 1960.
- [4] Newman, S.: “Acid and Sour Gases Treating Processes”, Gulf Publishing company, 1985.
- [5] Boll, W. et al.: “Gas Production”, in Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiesner, J., et al. Production–Integrated Environmental Protection, 2000.
- [6] Bratzler, K.: “Amisol purifies gases”. Hydrocarbon Processing, 4, 1974.
- [7] Sievert, I., Rauch, R., Hofbauer, H.: BERICHT zur Chlorbilanz über das BHKW Güssing, Renet 60, 2004.
- [8] Schulz, H.: „Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis“, Applied Catalysis A: General, 186/1,2, 1999.
- [9] Grottendorfer, S.: “Konzeption, Planung und Inbetriebnahme eines Fischer-Tropsch Normaldruckreaktors im Technikumsmaßstab“, Diplomarbeit, TU Wien, 2007.
- [10] Schulz, A.: „Komponentenentwicklung und Systemintegration der Fischer-Tropsch Normaldrucksynthese im Technikumsmaßstab“, Diplomarbeit, TU Wien, 2007.
- [11] Bielansky, P.: „Grundlagenuntersuchungen zur Fischer-Tropsch Normaldrucksynthese“, Diplomarbeit, TU Wien, 2008.
- [12] Kellner, J.-M.M. R, Otto, M., Widmer, H.M.: „Analytical Chemistry“, WILEY-VCH Verlag, 175, 1998.
- [13] Schramek, E. R.: „Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik, einschließlich Warmwasser- und Kältetechnik“, 70. Auflage, Oldenbourg Industrieverlag, München, 2001.
- [14] Fürnsinn, S.: „Outwitting the dilemma of scale: Cost and energy efficient scale-down of the Fischer-Tropsch fuel production from biomass“, Dissertation, TU Wien, 2007.
- [15] Bauer, G.: „Untersuchungen zur Normaldrucksynthese“, Dissertation, TU Wien, 2008 (in Arbeit).