

# Schlussbericht zu FKZ 03KB048A-C

---

Qualitätsverbesserung der Bioerdgas-Netzeinspeisung durch Sauerstoffentfernung (Q-BioNES)

**Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH**



**Leibniz-Institut für Katalyse e.V.**



**Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V.**



**Laufzeit 01.01.2011 – 31.07.2013**

**Erstellt am: 30. Januar 2014**

**Inhaltsverzeichnis**

Teil I: Kurzdarstellung.....	5
1. Aufgabenstellung.....	5
1.1 Einführung: Qualitätsverbesserung der Bioerdgaseinspeisung durch Sauerstoffentfernung.....	5
1.2 Gesamtziel des Projekts .....	6
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	6
2.1 Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen und Beitrag des Projektes zu den Zielen des Klimaschutzprogramms.....	6
2.1.1 Klimaschutzwirkung THG–Minderungspotential .....	6
2.1.2 Modellcharakter/ Übertragbarkeit.....	8
2.1.3 Multiplikator-Wirkung.....	9
2.1.4 Ökonomische Wirkungen .....	9
2.1.4.1 Systemkonformen Zugang von Bioerdgas in die Transportnetzebene ermöglichen .....	9
2.1.4.2 Kosteneinsparungen durch geringeren LPG-Einsatz .....	10
2.1.4.3 Einsparungen bei vorzeitig verschlissenen Waschmittel.....	10
2.1.4.4 Absatzpotentiale für Biogasaufbereitungstechnik .....	10
2.1.4.5 alternative Nutzungen der entwickelten Techniken.....	10
2.1.5 industrielle Beschäftigungseffekte.....	10
3. Ablauf des Vorhabens .....	11
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	13
4.1. Stand der Wissenschaft und Technik (alternative Lösungen, Informationsrecherchen) .....	13
4.2. Im Rahmen des Projekts verfolgte Lösungsansätze.....	17
4.2.1 Katalytischer Weg.....	17
4.2.2 Absorptiver Weg.....	17
Teil II: Eingehende Darstellung .....	22
1. Verwendung der Zuwendungen, erzielte Ergebnisse und deren Gegenüberstellung zu vorgegebenen Zielen.....	22
1.1 Auswertung der west- und osteuropäischen Gasnetzregularien (IBZ).....	22
1.1.1 Deutschland .....	22
1.1.1.1 EU Richtlinie 2003/55/EG VP265-1 .....	24
1.1.1.2 EEG 2009/2012 .....	24

1.1.1.3 DVGW- Arbeitsblätter G260 und G262.....	25
1.1.1.4 Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV).....	28
1.1.2 Ukraine .....	29
1.1.2.1 Gaswirtschaft.....	31
1.1.2.2 Relevante Faktoren für den Methanimport.....	32
1.1.2.3 Biogas .....	35
1.1.3 Belarus.....	37
1.1.3.1 Energiewirtschaft.....	38
1.1.3.2 Energie- und Klimapolitik.....	39
1.1.3.3 Erneuerbare Energien .....	41
1.1.3.4 Zusammenfassung .....	42
1.2 Katalytischer Weg .....	43
1.2.1 Synthese der Katalysatoren für die Reaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .....	43
1.2.2 Austestung der Katalysatoren am Reaktorstand.....	43
1.3 Absorptiver Weg.....	48
1.3.1 Synthese der Sauerstoffdefizit-Struktur $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , deren Charakterisierung und thermogravimetrische Austestung:.....	48
1.3.2 Aufbau und Inbetriebnahme eines Ozonisationsreaktors:.....	53
1.3.3 Aufbau und Inbetriebnahme des Reaktorstands und Austestung von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ....	55
1.3.4 Direkte elektrische Erwärmung von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .....	59
1.3.5 Entwicklungsprogramm (Upscaling) zur $\text{O}_2$ -Entfernung.....	60
1.4 Analyse und Bewertung der chemischen Reduktionsmittel.....	61
1.4.1 Szenario 1 (Herstellungsverfahren).....	62
1.4.2 Szenario 2 (Energiepreise).....	62
1.4.3 Szenario 3 (Rohstoffpreise & Reaktionsraumvolumen).....	63
1.4.4 Kalkulation des Energiebedarf der Sauerstoffentfernung (absorptiver Weg).....	64
1.5 THG-Bilanz .....	67
1.5.1 Einleitung und Untersuchungsziel.....	67
1.5.2 Methodisches Vorgehen bei der Analyse derzeitiger und zukünftiger Umweltauswirkung durch sauerstofffreie Biomethaneinspeisung.....	67
1.5.2.1. Ziel und Funktionelle Einheit.....	68
1.5.2.2 Systemgrenzen.....	68
1.6 Entwicklung des Demonstrator .....	77

1.6.1 Planung/ Konstruktion.....	77
1.6.2 Bau des Demonstrator .....	80
1.6.2 Beschaffung Sonderbauteile / Komponenten .....	84
1.6.3 HF-Technik / Applikator .....	84
1.6.4 Software und E-technische Spezifikation der Geräte - Funktionalität .....	85
1.6.5 funktionale Schüttung „Feinentschwefelung“ .....	85
1.6.6 externe Messaufgaben .....	86
1.6.7 Inbetriebnahme und Funktionstest.....	86
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	87
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	87
4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses m Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplan.....	87
5. Abbildungsverzeichnis .....	89
6. Literaturverzeichnis.....	91

## **Teil 1: Kurzdarstellung**

### **1. Aufgabenstellung**

#### **1.1 Einführung: Qualitätsverbesserung der Bioerdgaseinspeisung durch Sauerstoffentfernung**

Ein wichtiger Weg zur Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Effizienz der Energiebereitstellung liegt im Ausbau der Bioerdgaseinspeisung in das Gasnetz. Die Anforderungen an die Aufbereitungsqualität des Gases dienen der reibungslosen Gasnutzung und dem Erhalt der bestehenden technischen Gasnetzinfrastruktur.

Ein eindeutig limitierender und seinerseits wichtiger Parameter ist der Restsauerstoffgehalt im Bioerdgas. Laufende Aktivitäten zur Neuformulierung der DVGW G260 (Gasbeschaffenheit) lassen für die Einspeisung bei Drücken > 16 bar eine Absenkung auf 10 ppm O<sub>2</sub> erwarten, bislang gilt der DVGW G260/G262 Grenzwert von 0,5 Vol.% (feucht) bzw. 3 Vol.% (trocken). Über die EASEE Parameterempfehlung für grenzüberschreitende Gastransporte von max. 10 ppm O<sub>2</sub>-Anteil zeichnet sich eine europäische Dimension des Parameters für die Biomethanstrategie ab.

Nicht aufbereitetes Biogas enthält bis zu 0,5 Vol.% bzw. 3 Vol.% Sauerstoff, während für die Einspeisung in Ferngasnetze sowie grenzüberschreitende Gastransporte nur 10 ppm O<sub>2</sub> zulässig sind. Darüber hinaus bietet eine Sauerstoffentfernung in chemischen Gaswäschen außerordentlich attraktive prozesstechnische Vorteile.

Mit bisherigen Aufbereitungsverfahren für Bioerdgas kann der Sauerstoffanteile, soweit überhaupt entfernbar, nicht in den geforderten Konzentrationen eingestellt werden. Zusätzlich sind unmittelbare prozesstechnische Vorteile zur spürbaren Verbesserung des Oxidationsverhaltens des eingesetzten Waschmittels bei chemischen Aufbereitungsverfahren von größtem praktischem Interesse.

Da bereits kleine Anhebungen des Methaninhalts (also durch Absenkung des O<sub>2</sub>-Gehalts schon in 0,1 Vol.-%-Schritten) deutliche Einsparungen in der erforderlichen LPG-Beimischung bei der Gaskonditionierung erlauben, resultieren daraus weitere volkswirtschaftliche Nutzeffekte.

Besonderes Gewicht zum CO<sub>2</sub>-Klimaschutz im Bioerdgasweg ergibt sich durch:

- die Ausweitung des Einsatzbereichs der Biomethaneinspeisung für Drücke > 16 bar
- Einsparpotentiale in der LPG-Gaskonditionierung per fossil gewonnenem Flüssiggas
- minimierter oxidativer Verschleiß des Waschmittels, damit geringer Waschchemikalienbedarf und höhere Standzeiten, verbesserte Korrosionsparameter
- Verbesserungen der Betriebssicherheit von Biogasaufbereitungsanlagen (BGAA) und Senkung des Energieaufwands

- die technische Lösung zum Einstellen der Sauerstoffqualität für grenzüberschreitende Biomethantransporte gem. EASEE
- den Beitrag zum Erhalt der gastechnischen Netzinfrastruktur.

## **1.2 Gesamtziel des Projekts**

Das Projekt zielt darauf ab, Lösungen und Lösungsansätze zur Problematik „Sauerstoffgehalt in der Bioerdgaseinspeisung“ zu erarbeiten und modellhaft umzusetzen.

Im Projekt wird ein Verfahren zur reduktiven, katalytischen bzw. absorptiven Entfernung des Restsauerstoffes von 0,5 Vol.% auf unter 10 ppm aus Bioerdgas und dessen Umsetzung als technische Konverterbaugruppe entwickelt.

Bislang verfügbare Techniken erscheinen für die Applikation ungeeignet. Über ein Screening geeigneter katalytischer und absorptiver Stoffsysteme am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) sollen leistungsfähige, wirtschaftlich geeignete Prozesse entwickelt und von der Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH an einer Biogasaufbereitungsanlage im Pilotmaßstab technisch umgesetzt werden.

Ein wichtiges und wesentliches Ziel besteht in der Gewinnung begleitender Forschungsergebnisse durch den IBZ e.V. zu den THG-Reduktionspotentialen der Applikation, wirtschaftlichen Effekten und regulativen Standards des Gasnetzzugangs in Osteuropa.

## **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

### **2.1 Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen und Beitrag des Projektes zu den Zielen des Klimaschutzprogramms**

Das Hintergrundpapier zur „Bekanntmachung über die Förderung von Vorhaben zur Optimierung der energetischen Biomassenutzung“ enthält mit dem Themenfeld 5 die „Weiterentwicklung der Bioenergiestrategie“ essentielle Bezugspunkte für das Projekt.

#### **2.1.1 Klimaschutzwirkung THG-Minderungspotential**

Die gezielte Prüfung und quantitative Ermittlung des THG-Minderungspotentials wurde in das Forschungsprogramm aufgenommen. Zur Ermittlung des THG-Potentials des Projekts ist auf methodischen Forschungsbedarf hinzu weisen, der besonders bei indirekten Effekten erkennbar wird. Völlig unberücksichtigt blieb z.B. der THG-Minderungseffekt via Minderproduktion chemischer Vorprodukte. Die Minderung des Waschmitteleinsatzes stellt eine weitere wesentliche Motivation des Projektes dar. Für eine weiterführende Darstellung sei auf Verwertungsplan und Anhang verwiesen. Das Ziel der Bundesregierung ist bis 2020 von 6 Mrd. Nm<sup>3</sup> Biomethan ins Erdgasnetz einzuspeisen. Bis 2030 soll die Biomethanmenge auf 10 Mdr.m<sup>3</sup> erhöht werden. Anhand der der Zielsetzung Deutschlands wurde folgendes Szenarium entwickelt. Unterstellt wurde ein moderater Erreichungsgrad von 50 %.

Umgerechnet auf diese Einspeisekapazität ergibt sich ein Anlagenbestand von 504 Einheiten. Weitere Annahmen sind das 80 % des Bestandes in H-Gasgebieten betrieben werden und 70 % des Bestands sind als Aminwäsche ausgeführt. Die Anlagengröße hat im Mittel 700 Nm<sup>3</sup>/h Produktgaskapazität. Eine THG Reduktion durch LPG-Einsparung 9,2 % lässt sich folgendermaßen rechnerisch darstellen.

**Tabelle 1** : Berechnung des THG-Reduzierungspotentials

<b>Ziel der Bundesregierung bis 2020</b>		
<b>6 Mrd. m<sup>3</sup> Biomethan ins Erdgasnetz</b>	6.000.000.000	Nm <sup>3</sup> /a
1.000 Nm <sup>3</sup> /h je Biogasanlage auf Jahr	8.760.000	Nm <sup>3</sup> /a
Gesamtanlagenzahl in Deutschland	684,9	Stk.
Regierungsziel der Biogasaufbereitungsanlagen 50 %	0,50	
Anlagenanzahl der Biogasaufbereitung zu Biomethan	342,4	Stk.
Ziel:80% der Anlagen speisen ins H-Gasnetz ein	273,9	Stk.
<b>Anrechnung der LPG Einsparung</b>		
Propan 103 g/mol zu t/mol	9.708	mol/t
Butan 118 g/mol zu t/mol	8.474	mol/t
CO <sub>2</sub> -äq je t Propan	1,28	T
CO <sub>2</sub> -äq je t Butan	1,49	T
CO <sub>2</sub> -äq bei LPG (95:5)	1,29	t CO <sub>2</sub> / t LPG
350 t/a LPG-Verbrauch je Anlage	95.890	t/a
Reduktion um mögliche 9,2%	8.821	t/a
<b>CO<sub>2</sub>-Einsparung bei LPG-Reduzierung</b>	<b>11.422</b>	<b>t/a</b>
<b>Szenario I: THG-Reduktion bei 25% Netzeinspeisung</b>		
Anlagenanzahl der Biogasaufbereitung zu Biomethan	342,47	
25% in H-Gasnetz	85,62	
Methanproduktion	750.000.000	Nm <sup>3</sup> /a
44,64 mol/m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> substituiert durch 0,044 g Methan	1,96	kg CO <sub>2</sub> je m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> Einsparung je m <sup>3</sup> Methan	0,00196	t
<b>CO<sub>2</sub> Einsparung je m<sup>3</sup> Methan und Jahr</b>	<b>1.473.120</b>	<b>t / a</b>
<b>Anrechnung Minderung erforderliche technische Desorptionsenergie -6%</b>		
Thermische Leistung vom Rohbiogas	0,65	kWh / m <sup>3</sup>

Energiebedarf je m <sup>3</sup> Biomethan (45% CO <sub>2</sub> )	0,94	kWh / m <sup>3</sup>
Energiebedarf für Jahresproduktionsmenge	8.256.300	kWh/a
dafür erforderliche Methanmenge (Brennwert 11 kWh /Nm <sup>3</sup> )	750.572	m <sup>3</sup> / CH <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> -Emission für die Methanmenge in t	1.474	t/a
Desorptionsenergieeinsparung 6%	88,45	t/a
Aminanlagenanteil am Gesamtbestand	0,70	
Stück Aminanlagen	239	Einheiten
<b>THG-Minderungspotenzial durch Desorptionsenergie</b>	<b>21.204</b>	<b>t/a</b>
<b>THG-Minderungspotential</b>		
CO <sub>2</sub> -Einsparung bei LPG-Reduzierung	11.422	t/a
Ablösung von Erdgas durch Biomethan	147.3120	t/a
Minderung durch technischer Desorptionsenergie	21.204	t/a
<b>Summe THG-Minderungspotenzial</b>	<b>1.505.747</b>	<b>t/a</b>

Nicht eingesetztes LPG (95 % Propan, 5 % Butan) schlägt mit 1,295 t CO<sub>2</sub>-Reduktion je t LPG-Einsatz zu Buche. Ermittelt wurde ein Minderungspotential von 11.422 t/a. Eine extreme O<sub>2</sub>-Reduktion wird als Zugangsvoraussetzung in die Transportnetzebene unterstellt. Bei Annahme eines 25 %-igen Anteils von BGAA am Bestand (unabhängig von der Prozesstechnologie), der klimarelevant werden kann, wurde ein CO<sub>2</sub>-Minderungspotential durch direkte Substitution von fossilem Erdgas von 1.473.120 t/a ermittelt. Angesetzt wurde ausschließlich CO<sub>2</sub> aus stöchiometrischer Verbrennung von Methan. Zu erwarten ist, dass die Anrechnung von KWK, Ablösung von Kohlestrom und THG-Einsparungen im Verkehrswesen höher zu bewerten sind. Eine THG-Reduzierung durch die Reduktion des technischen Desorptionsenergiebedarfs mittels Sauergaswäschen ermöglicht weitere Einsparpotentiale. Eine Amin-BGAA emittiert über die Prozesswärmebereitstellung ca. 1.000 t CO<sub>2</sub>/a. Bei Unterstellung einer Verbesserung von nur 6 % des Desorptionsenergiebedarfes summiert sich das THG-Minderungspotential auf 21.204 t/a. Daraus ergibt sich in Summe ein THG-Reduktionsmittelpotential von 1.505.747 t/a. Eine Steigerung um den Faktor 2,5 bis 3 bis 2030 erscheint nicht ausgeschlossen. Laut aktuellem Anlagenbestand von 2013 ergibt sich eine bei gleich bleiben anderweitigen Annahmen jährlichen Minderungspotenzial von 1.290.815 t CO<sub>2</sub>.

### 2.1.2 Modellcharakter/ Übertragbarkeit

Erwartetes Projektergebnis ist die erfolgreiche Installation einer Teilstrom-Sauerstoffentfernungsstufe in einer Biogasaufbereitungsanlage und der Nachweis ihrer



bestimmungsgemäßen Funktion. Modellhaft erfolgt der Einsatz an einer von Dreyer & Bosse produzierten Aufbereitungsanlage. Das Unternehmen ist bundesweit mit Installationen vertreten.

Da die Sauerstoffentfernung eine eigenständige Einheit bildet, die nicht in den Prozess der Aufbereitung eingreift, bestehen sehr gute Chancen zur Übertragung auf andere Systeme, zumal die Einsatzmotivation bei Sauergaswäschen als außerordentlich hoch zu bewerten ist. Das Verfahren ist mit großem Nutzen unmittelbar in BGAA anderer Hersteller übertragbar. Da bisherig realisierte Aufbereitungstechnologien (Ausnahme: partiell bei PSA im Nebeneffekt) keine nennenswerte O<sub>2</sub>-Abreicherung realisieren, kann die Technologie branchenweit eingesetzt werden.

### 2.1.3 Multiplikator-Wirkung

Die Förderung unterstützt die Bemühungen der Akteure um tatsächliche Fortschritte im Projektthema. Neben den eingesetzten Eigenteilen sind vor allem Umsätze und der Einsatz privatwirtschaftlicher investiver Ressourcen relevant.

Aus fachlicher Seite ergeben sich Impulse für eine verstärkte Integration und Vernetzung fachlicher und wissenschaftlicher Strukturen, z.B. in Richtung der Katalysatorforschung, aber auch zum DVGW und zu internationalen Einrichtungen und Verbänden der Gasindustrie.

### 2.1.4 Ökonomische Wirkungen

Die Ermittlung von THG-Vermeidungskosten dieses Projektes unterlag den Anmerkungen im Abschnitt „THG-Reduktionspotential“.

838.000 EUR Gesamtprojektkosten stehen potentiell 1,511 Mio. t jährliche CO<sub>2</sub> gegenüber, bereits bei 3 Jahren Betrachtungshorizont liegen die **Projektkosten je t CO<sub>2</sub> THG-Reduktionspotential bei ca. 0,60 EUR.**

Die über die THG-Reduktion hinausgehenden wirtschaftlichen Wirkungen lassen sich durchaus abschätzen, mehrere Faktoren sind z.T. direkt bewertbar:

#### 2.1.4.1 Systemkonformen Zugang von Bioerdgas in die Transportnetzebene ermöglichen

Eine Reihe von Biomethan-Einspeiseprojekten im Inland unterliegen technischen Restriktionen via den Parameter „Sauerstoff“. Diese betrifft den Zugang zur Transportebene als auch Konstellationen, in denen Bioerdgas physisch grenzüberschreitend in benachbarte Netze gelangen kann. Derartige Projekte werden effektiv erst mit einer O<sub>2</sub>-Entfernung ermöglicht.

#### **2.1.4.2 Kosteneinsparungen durch geringeren LPG-Einsatz**

Gemäß THG-Abschätzung wurde ein Minderbedarf an LPG von 9,2 % angenommen, hochgerechnet auf 400 Anlagen im H-Gasnetz kann auf 12.988 t fossiles LPG verzichtet werden, bewertet mit 600 EUR/t liegt die Entlastung der Gasnutzer bei 7,79 Mio. EUR/a.

#### **2.1.4.3 Einsparungen bei vorzeitig verschlissenen Waschmitteln**

Bei Annahme eines Sauer gaswäschen-Bestands von 350 Einheiten und jährlichen Waschmittel-Kosten von mindestens 40.000 EUR erscheint eine Standzeitverlängerung von 25 bis 50 % realistisch. Monetär sind dies 3,5 bis 7 Mio. EUR/a. Der Vorteil geringerer Ausfallzeiten und eines geschätzten 5 bis 6 % geringeren technischen Energiebedarfs der Desorption ist darin nicht berücksichtigt.

#### **2.1.4.4 Absatzpotentiale für Biogasaufbereitungstechnik**

Die Sauerstoffentfernung stellt, - akzeptable Kosten vorausgesetzt, – einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der bereits jetzt sehr guten Wettbewerbsfähigkeit chemischer Waschverfahren dar, da die betriebstechnischen Vorteile sehr deutlich sind. Seitens Dreyer & Bosse besteht das Interesse, die gesamte Produktpalette mit Verfügbarkeit mit O<sub>2</sub>-Stufen auszurüsten. Via Lizenzierung, Verkauf von Einzelbaugruppen oder auch unabhängige Nachentwicklungen, ist eine hohe Marktdurchdringung bei Sauer gaswäschen zu erwarten.

#### **2.1.4.5 alternative Nutzungen der entwickelten Techniken**

Das zusätzliche Nutzungspotential in relativ branchennahen Anwendungen der Gaswirtschaft, ist näher zu prüfen. Gut vorstellbar sind Schutzeinrichtungen für Gaskavernen und die korrosionsgefährdete Gasnetzinfrastruktur. Branchenfernere Applikationen, etwa aus der chemischen Industrie, dürften in spürbarem Umfang bestehen und sind im Projekt näher zu evaluieren.

#### **2.1.5 industrielle Beschäftigungseffekte**

Dreyer & Bosse beschäftigt derzeit ca. 70 feste Mitarbeiter, Wachstumspotenziale in Fertigung, Service und Vertrieb werden insbesondere in der Ergänzung des traditionellen BHKW-Programms für BGA um BGAA gesehen. Bereits mittelfristig wird ein Umsatzanteil > 30% erwartet, der einen weiteren personellen Ausbau nach sich ziehen wird. Darüber hinaus entstehen Beschäftigungseffekte bei den Vorlieferanten.

Künftige Exportchancen sind schwerpunktmäßig in Osteuropa zu sehen, wenn die Lieferung von Bio-Erdgas nach Westeuropa ansteht. Sowohl für komplette BGAA als auch für hochwertige funktionale Baugruppen zur O<sub>2</sub>-Reduktion bestehen Potentiale.

Aus laufenden Export-Kundenkontakten ist ein lebhaftes Interesse am Dreyer & Bosse System erkennbar. Unter anderem liegen Anfragen aus Schweden und Norwegen vor. Zu

berücksichtigen ist, dass die Biogaseinspeisung sich aktuell noch in einer sehr frühen Entwicklungsphase befindet.

### **3. Ablauf des Vorhabens**

#### **Arbeitspakete**

1. Aufnahme technologischer Anforderungen und Gegebenheiten
  - Prozessführung Biogasaufbereitung, verfahrenstechnische Bedingungen
  - Messverfahren Sauerstoff im Spurenbereich
  
2. Auswertung west / osteuropäische Gasnetzregularien
  - a. Quellenbeschaffung
  - b. Quellenauswertung
    - DVGW
    - westeuropäische Regularien (EASEE, Stand Diskussion)
    - osteuropäische Regularien (CZ, PL, Ungarn, Baltikum, Ukraine, Kasachstan)
    - Bestandsaufnahme Ende 2011

#### M1 - Normative Regularien O<sub>2</sub> im europäischen Erdgasnetz erfasst

3. Analyse / Bewertung Aufkommensoptionen für chemische Reduktionsmittel
  - a. Optionenermittlung
    - H<sub>2</sub> via Elektrolyse
    - H<sub>2</sub> via Zerlegung Kohlenwasserstoffe
    - biologische H<sub>2</sub> Erzeugung (Auftrag / Messkampagne an BGA)
    - H<sub>2</sub>/CO via Reforming von Methan
    - H<sub>2</sub>/CO via Reforming von Kohlenwasserstoffen
    - alternative CO Darstellung
  - b. technologische Bewertung
  - c. wirtschaftliche Bewertung
  
4. Ermittlung THG-Minderungspotentiale, Emissionsminderungspotentiale
  - nutzbare Referenzverfahren
  - Parameter des Prozesses
  - Abgrenzung Bilanzräume
  - Modellierung / THG-Bewertung

#### M2 - THG Minderungspotentiale bewertet

5. Konzeption und Bau Laborversuchs- und Messstand

M3 - Versuchsstand einsatzbereit

6. Screening Heterogene Katalyse

- Entwicklung und Charakterisierung Katalysatoren
- Austestung im simulierten Biogas
- Bewertung

7. Screening physikalische absorptive O<sub>2</sub> Bindung

- Entwicklung und Charakterisierung Sauerstoffdefizitstrukturen
- Austestung im simulierten Biogas
- Bewertung

M4 - Entscheidungspunkt Katalyse vs. Absorption, Vorzugs- und Bezugsmaterial charakterisiert

8. Entwicklungsprogramm chem. / phys. O<sub>2</sub>-Entfernung, Katalysatorschutz

- Anpassen und Up-scaling des aus M4 festgelegten Funktionsmaterials auf Pilotmaßstab

9. Entwicklung und Bau reaktive Pilotbaugruppe

M5 - Pilotbaugruppe montagebereit

10. Einbindung in BGAA / Versuchsbetrieb

11. Wirtschaftliche Bewertung und Ermittlung wirtschaftlicher Anschlussoptionen

12. Gasnetzregularien Aktualisierung für Stand Anfang 2013

13. Erarbeitung und Anmeldung Schutzrechte

14. Ergebnisdarstellung bei Veranstaltungen und in Publikationen

Zeile	Nr.	Aufgabenname	2011				2012				2013	
			Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2
1	1	Aufnahme technischer Anforderungen und Gegebenheiten	■									
2	2	Auswertung der west- und osteuropäischen Gasnetzregularien	■	■	■	■						
3	M1	Normative Regularien O2 im europäischen Erdgasnetz erfasst				◆						
4	3	Analyse und Bewertung der Aufkommensoptionen für die chemischen Reduktionsmittel	■	■								
5	4	Ermittlung der THG-Minderungspotentiale, Emissionsminderungspotentiale					■	■				
6	M2	THG Minderungspotentiale bewertet						◆				
7	5	Konzeption und Bau des Laborversuches und Messstandes	■	■								
8	M3	Versuchsstand einsatzbereit			◆							
9	6	Screening Heterogene Katalyse	■	■	■	■						
10	7	Screening physikalische adsorptive O2 Bindung	■	■	■	■						
11	M4	Entscheidungspunkt Katalyse vs. Absorption, Vorzugs- und Bezugsmaterial charakterisiert						◆				
12	8	Entwicklungsprogramm chem./ phys. O2-Entfernung, Katalysatorschutz					■	■	■			
13	9	Entwicklung und Bau reaktive Pilotbaugruppe					■	■	■	■		
14	M5	Pilotbaugruppe montagebereit										◆
15	10	Einbindung in die BGAA/ Versuchsbetrieb										■
16	11	Wirtschaftliche Bewertung und Ermittlung wirtschaftlicher Anschlussoptionen										■
17	12	Gasnetzregularien Aktualisierung auf den Stand Anfang 2013										■
18	13	Erarbeitung und Anmeldung der Schutzrechte							■	■	■	
19	14	Ergebnisdarstellung bei Veranstaltungen und in Publikationen					■	■	■	■	■	

Abbildung 1 : Gantt-Diagramm Arbeitspakete

## 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### 4.1. Stand der Wissenschaft und Technik (alternative Lösungen, Informationsrecherchen)

Die Entfernung von Sauerstoff aus Biogas stellt eine neuartige Aufgabe dar, die aus der regulativen Situation und den technischen Anforderungen der Transportnetzebene resultiert.

Zur Einschätzung der Verhältnisse ist ein bilanzieller Überblick vorteilhaft. Bei Annahme einer Nennkapazität von 700 Nm<sup>3</sup>/h Produktgas, d. h. typischen 1.350 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas im Feed fallen je 0,1 Vol.% O<sub>2</sub>-Anteil stündlich 1,35 Nm<sup>3</sup> bzw. 1,93 kg Reinsauerstoff an.

Praktisch ist mit 0,3 bis 0,5 Vol.% zu rechnen, d.h. 5,79 bis 9,65 kg/h O<sub>2</sub> Entfernungsbedarf. Bei 8.500 Betriebsstunden sind dies 49,2 t bis 82,0 t O<sub>2</sub>/a. Dies ist für die Einschätzung der Aufkommensseite für Reduktionsmittel relevant.

Mit Stand 6/2013 sind den Antragstellern keine umgesetzten technischen Anlagen bei der Biogaseinspeisung bekannt, die die vom Projekt fokussierte Funktionalität realisieren können.

Aus technologischer Sicht gesehen, ist die Anforderung von 10 ppm Rest-O<sub>2</sub> nur schwer zu realisieren. Physikalische Abscheidungsverfahren auf Membranbasis scheiden mangels Selektivität praktisch aus, für kryogene Verfahren erscheint problematisch, dass die Bulk-Gasfraktionen wie CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> bereits vor den Minor-Permanentgasen kondensieren und damit schwer abtrennbar sind. Abgesehen vom energetischen und technischen Aufwand wäre die Applikation durch das Phasenverhalten von CO<sub>2</sub> im betreffenden Druck- und Temperaturbereich sehr problematisch.

Der Bericht von Petersson et al. "Biogas upgrading technologies – developments and innovations" <sup>[1]</sup> verweist lediglich auf eine „gewisse“ Coadsorption an Aktivkohlen und Molekularsieben als Nebeneffekt der Entschwefelung von Biogas verwiesen.

Der Abschlussbericht des BMBF-Verbundprojektes „Biogaseinspeisung“ (2010, Band 4) „Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007 und 2008“ (FHG-UMSICHT, rev. 4.17) weist grundsätzlich auf Verfahren zur Sauerstoffentfernung hin und skizziert zwei Lösungswege.

Chemisorption am Kupferkontakt



Dies erfordert real eine laufende Kupfer-Nachdosierung aufgrund unvermeidlicher H<sub>2</sub>S-Nebenreaktionen, Ferner ist die Prozessführung der Absorption (ggf. auch der Desorption) bei Temperaturen > 200 °C als störend einzustufen.

H<sub>2</sub>-Katalyse an einem konventionellem, metallischen Palladium- bzw. Platin- Katalysator



Für die Reaktion sind moderate Reaktionstemperaturen ausreichend, allerdings sind die Anforderungen zur Vorentschwefelung extrem hoch. Die max. zulässige H<sub>2</sub>S Fracht über die gesamte Lebensdauer des Katalysators beträgt nur 1.000 ppm. Praktisch stößt man zu schnell

an die Grenzen derartiger Katalysatoren. Für die Sauerstoffentfernung nach o. g. Verfahren sind kommerzielle Produkte verfügbar, z. B. Produkte der Unicat Catalyst Technologies, Inc.<sup>1</sup>

Beide Lösungsansätze erscheinen technologisch und energetisch zu unattraktiv, um in der Applikation direkt umgesetzt zu werden. Sie scheiden mit der Anforderung, vollständig entschwefeltes Rohgas einzusetzen, eigentlich wegen praktischer Unerfüllbarkeit aus. Im Auge zu behalten sind ferner auch Kosten und Bedarf für das bereitzustellende Reduktionsmittel, hier Wasserstoff.

Entwicklungsziel des Projektes ist eine signifikant schwefeltolerantere Lösung.

Konzeptionell sind alternative Ansätze durchaus vorstellbar.

a) Eine immer vorteilhafte, ergänzende Option ist die Senkung des Lufteintrags in vorgeschaltete Fermenter. Gewisse Erfolgsaussichten bestehen im Bulkbereich, natürlich nicht mehr bei Anforderungen unter 10 ppm. Zudem stellt sich dies als Problem außerhalb der Systemgrenze „BGAA“ dar.

b) Bedingt vorstellbar ist die Bindung von Sauerstoff innerhalb des flüssigen Waschmittels. Bislang wird in der Prozessführung unerwünschter Sauerstoff hauptsächlich durch irreversible Prozesse entfernt. Dies ist für geringe Sauerstoffmengen von wenigen ppm realisierbar, jedoch sind diese herkömmlichen „oxygen scavenger“, wie Natriumsulfit<sup>[2]</sup> oder Hydrazin<sup>[3]</sup>, für vorliegende Aufgabenstellung ökonomisch unattraktiv. Während Sulfit zum Sulfat oxidiert wird, lassen sich zwar Sauerstoffrestmengen entfernen, jedoch stehen die Mengen der entstehenden Abfälle in keinerlei Verhältnis zur Produktaufwertung. Gänzlich ausgeschlossen sind Sauerstofffänger, die aufgrund chemischer Reaktionen agieren und schwer abtrennbare Begleitgase ( $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ ) oder gar korrosive Gase freisetzen.

Chemische Sauerstofffänger setzen im Rahmen von Sauergaswäschen eine zusätzliche separate, vorzuschaltende Waschstufe voraus, stoßen aber auf o. g. Mengenproblem. Der Einsatz chemischer oxygen scavenger<sup>[4]</sup> im Flüssigkeitskreislauf erscheint somit mit derzeitigem Kenntnisstand relativ problematisch, da:

- eine Oxidation des Aminanteils zumindest im Absorber nicht unterbunden werden kann

---

<sup>1</sup> Reihe OxiCAT

OR-400	CuO/ZnO für ein Einsatz in Kohlenwasserstoffen (modifizierte CuO-Lösung)
HR-47	bi-metal Pt/Pd H <sub>2</sub> removal catalyst für den Einsatz in CO <sub>2</sub> reichen Strömen
HR-49	Pt based H <sub>2</sub> removal catalyst für CO <sub>2</sub> reiche Ströme

Quelle: <http://www.unicatcatalyst.com/unipure>

- mit unerwünschten katalytischen Effekten, ggf. auch Feststoffeintrag zu rechnen ist
- eine Freisetzung gasförmiger Reaktionsprodukte für die Applikation ungeeignet ist (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> etc.)
- typische Einsatzstoffe toxisch sind
- die meisten chemischen Sauerstofffänger irreversibel verbraucht werden.

Bei Einsatz direkt im Waschmittel würde das Aminwaschmittel in der Absorption immer noch oxidiert werden und ein wesentlicher Problembereich bleibt erhalten. Aus diesen Gründen spricht eher wenig für eine derartige Lösung.

#### c) katalytische Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe

Eine katalytische Verbrennung des reaktionsträgen Methans erfordert normalerweise Temperaturen größer 300 °C, wobei Methan als Reduktionsmittel den Vorzug aufwiese, hinlänglich verfügbar zu sein. Vorstellbar ist aber auch, stattdessen höhere Kohlenwasserstoffe einzusetzen, die bei geringeren Temperaturen oxidiert werden können.

A.L. Kohl und R. Nielsen weisen in „Gas Purification“<sup>[5]</sup> eine interessante Liste von Reduktionsmitteln mit > 99 % Umsetzung und zugehöriger Mindesttemperatur aus. Auszugweise folgt eine Liste dieser Mindesttemperaturen für eine katalytische Oxidation > 99 %.

#### Reduktionsmittel mit notwendiger Reduktionstemperatur

Kohlenmonoxid	180°C	
Methanol	190°C	
Buttersäure	200°C	
Ethanol	210°C	
Butan	290°C	Alkan, on-site verfügbar

Wird eine geringere Umsetzungsrate zugelassen, sind weitere Temperaturabsenkungen möglich, wobei die technische Kompatibilität nicht umgesetzter Einsatzstoffe zum Produktgas sichergestellt bleiben muss.

#### d) adsorptive Lösungen

Die anfallenden Mengenströme legen eine regenerierfähige Lösung nahe, etwa durch organomodifizierte Zeolithe, wobei die Konzentrationsverhältnisse immer noch relativ ungünstig erscheinen. Dreyer & Bosse verfügt zumindest über Zugang zu einer leistungsfähigen Technologie zur direkten Erwärmung von Zeolithen zu deren Regeneration.



## **4.2. Im Rahmen des Projekts verfolgte Lösungsansätze**

Katalytische bzw. absorptive Wege der Sauerstoffentfernung aus Biogasströmen müssen grundlegend neu exploriert werden. Beide Möglichkeiten sollen daher auf Machbarkeit untersucht und gegenübergestellt werden. Nach einem Entscheidungspunkt wird eine Variante zu einer Pilotanlage ausgebaut werden.

### **4.2.1 Katalytischer Weg**

Die Möglichkeit der katalytischen Sauerstoffentfernung mit Wasserstoff als Reduktionsmittel bei praxisrelevanten Bedingungen im Temperaturbereich von 25 bis 150 °C wurde beispielsweise an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschrieben <sup>[6]</sup>. Jedoch wurden zufriedenstellende Ergebnisse erst oberhalb 100 °C beobachtet. Mittels Rastertunnelmikroskopie an Pd (111) wurde die Coadsorption von H und O nachgewiesen und die Bildung von Wasser schon ab Temperaturen von -53 °C beschrieben <sup>[7]</sup>. Somit soll durch eine projektbegleitende fortführende Materialentwicklung eine Prozessführung unterhalb 100 °C möglich werden.

Neben Palladiumkontakten werden weitere Edelmetall- bzw. Übergangsmetallkatalysatoren (z. B. Pt, Rh, Ni, Co, Au) bzw. deren bi- und trimetallische Vertreter untersucht. Unerwarteter Weise zeigten bereits Heteroaggregate aus monometallischen Au- bzw. Pt-Nanopartikeln die Tendenz der Erniedrigung der Aktivierungsenergie für vorliegendes Reaktionsproblem <sup>[8]</sup>. Mittels Legierungsbildung wurde eine weitere Temperaturniedrigung festgestellt. Durch die gezielte Entwicklung von bi- und tri-metallischen Phasen und der Einführung von Promotoren aus dem Übergangsmetallbereich wird eine Erhöhung der Aktivität bei reduzierten Temperaturen erwartet und sollten im Rahmen dieses Projektes untersucht werden.

Daneben können alternativ geringe Sauerstoffanteile im Gesamtgasstrom selbst bei sehr geringen Temperaturen (< 0 °C) nahezu quantitativ mit CO an oxydischen Systemen umgesetzt werden <sup>[9]</sup>. Als Option kann dieser Weg ebenfalls verfolgt werden.

Edelmetallkatalysatoren sind empfindlich gegenüber Katalysatorgiften, im vorliegenden Fall gegenüber Schwefelverbindungen. Eine im Projekt zu realisierende Weiterentwicklung von Trägermaterialien verspricht eine Erhöhung der Schwefeltoleranz. Erkenntnisse basierend auf der Oxidation von H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> an potentiellen Trägermaterialien wie TiO<sub>2</sub> und CeO<sub>2</sub> <sup>[10-12]</sup> fließen in diesem Prozess ein. Nach <sup>[12]</sup> wurden bereits messbare Erfolge an Pd/CeO<sub>2</sub>-Systemen während der Methanolsynthese aus H<sub>2</sub>S-verunreinigtem Synthesegas erzielt.

### **4.2.2 Absorptiver Weg**

Daneben stellt eine aktuelle Entwicklung der anorganischen Festkörperforschung eine Alternative zur katalytischen Abtrennung des Restsauerstoffes dar. Oxide, wie ABC<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> (A = Seltenerdelement, B = Ba, C = Co), können Sauerstoff reversibel bei moderaten Temperaturen binden (200 bis 250 °C) und in einem nachgeschaltetem Temperaturprogramm (350 bis 450 °C) wieder freisetzen <sup>[13-15]</sup>.

Diese reversiblen Sauerstofffänger auf Oxidbasis sollen für den anwendungsorientierten Einsatz nutzbar gemacht werden. Zunächst sollte durch vollständige/partielle Substitution der A-Plätze der Einfluss auf die Temperatur der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe untersucht werden. Eine Veröffentlichung von Kadota et al. Beschränkt sich diesbezüglich lediglich auf ausgewählte seltene Erden <sup>[15]</sup>. Analoge Variationen sollen weiterhin auf den B- und C-Plätzen erfolgen. Daneben erfolgt eine weiterführende Materialentwicklung auf Basis der  $ABC_4O_{7+\delta}$ -Struktur und verwandter Strukturtypen. Primärziel ist es die notwendige Prozesstemperatur zu erniedrigen. Die Materialien werden zudem auf Resistenz gegenüber Schwefelverbindungen geprüft.

Weiterhin werden Möglichkeiten der gezielten Temperierung der Oxidmaterialien evaluiert und Möglichkeiten einer geeigneten Wärmeführung mittels Wärmetauschern entwickelt.

### **Entscheidungspunkt**

Beide Optionen waren Gegenstand des Arbeitsprogramms, bis zu einem Entscheidungspunkt wurden beide Ansätze verfolgt. Die erzielten Ergebnisse wurden gegeneinander abgewogen in Hinblick auf:

- Technische Realisierung. Wie lässt sich die Methode in einer Biogasanlage technologisch umsetzen?
  - Langzeitbetrieb
  - Sicherheit
  - Apparatetechnischer Bedienungsaufwand
  - Möglichkeiten der Nach- bzw. Umrüstung
  
- Finanzierbarkeit. Welche Mehrkosten würden durch Integration der Methode entstehen?
  - Einsatzstoffe und Reaktanzen
  - Material- und Apparatkosten
  - Zusatzausstattungen
  - Recyclingaspekte

### **Weiterentwicklung bis zur Pilotanlage**

Nach Festlegung eines geeigneten Prozessweges wurde die entsprechende Methode im Labormaßstab weiterentwickelt in Hinblick auf Übertragung in den Pilotmaßstab.

**Ergebnisse zu Schutzrechten und Patenten, die einer späteren Ergebnisverwertung entgegenstehen könnten**

Zur Prüfung der Patentlage wurde eine Recherche (primäre Quelle: PatBase, UK) ausgelöst: Kurzbericht und Analyse finden sich im Anhang. Dabei wurde geteilt vorgegangen, Einerseits für Oxidationsprozesse an Biogas, O<sub>2</sub>-Reduktionen aus Biogas und Anlagentechnik dafür, andererseits für selektive O<sub>2</sub>-Adsorber auf Seltenerdbasis.

**Teil 1: Sauerstoffentfernung aus Biogas, Anlagentechnik**

Als direkte Recherchetreffer für Patentansprüche im Zusammenhang „Biogas, Biogasaufbereitung und Sauerstoff“ wurden identifiziert:

- 1) FR 2938453 A
- 2) WO 2010/019763 bzw. US 2010037772 A
- 3) JP 200906658 A
- 4) DE 10 2007 038 760 B3 bzw. WO 0902170 A
- 5) DE 10 2007 023 668 A1 bzw. EP 1997549 A
- 6) DE 10 2007 019 159A
- 7) EP 1362924 A bzw. DE 102 20675 A1
- 8) DE 100 34 279 A1 bzw. WO 0206439 A
- 9) JP 2008 222501A

Die Treffer belegen, dass die Fragestellung „Sauerstoffentfernung aus Biogas“ für die Branche neu ist und kommerzielle Lösungsansätze fehlen. Treffer 9 betrifft einen speziellen CO-Katalysator, bislang stand dieses Katalysatorsystem nicht im Vordergrund des Interesses.

Die technologisch nahe Entfernung von Sauerstoff aus Erdgas stellt sich als schutzrechtlich andere Fragestellung dar, zudem ist die Sauerstoffentfernung aus Erdgas als Sonderfall zu betrachten. Das Standardwerk Kohl, Nielsen „Gas Purification“ 5. Ed. trifft überraschenderweise gar keine Aussagen dazu.

**Teil 2: Allgemeine O<sub>2</sub>-Reduktion in Erdgas**

Die geringe Trefferintensität zur Fragestellung überrascht für den Einsatzfall Erdgas recht wenig, da i.d.R. hier eher Luftlecks und unvollständige Spülvorgänge als Problem betrachtet werden.

Nach Sichtung einer Trefferliste aus 55 Patenfamilien (DE, EP, WO, US, Priorität ab 2000) wurden identifiziert:

1) US 2006/0185510 A1 Membrane Based De-Oxygenator For Process Streams (United Technologies Corp.)

Die Schrift beschreibt eine membranbasierte Einrichtung auf Basis einer Polytetrafluorethylen-Beschichtung und betrifft ohnehin, abgesehen von der Eignung für die avisierte Spezifikation- das Projekt nicht weiter. Leider fehlen Angaben zur Selektivität O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> des Membranmaterials.

2) WO 2007/105012 A1 Oxygen Removal (Johnson Matthey PLC)

Die Schrift skizziert eine katalytische Umsetzung von H<sub>2</sub> zur Sauerstoffentfernung aus Erdgasen. Das Reduktionsmittel wird vorzugsweise dem Gasstrom entnommen und durch Partialoxidation via katalytische Wasserstoffabspaltung und CO Bildung von C<sub>2+</sub> Alkanen mit oxidischen oder Edelmetallkatalysatoren erzeugt. Damit wird eine fossile Ausgangssubstanz für das Reduktionsmittel genutzt, da Alkane normalerweise Bestandteil von Erdgas sind.

Weitere genannte Optionen zur H<sub>2</sub>/CO-Erzeugung sind autotherme Reformer oder Partialoxidationen von Alkanen.

Für den eigentlichen O<sub>2</sub>-Entfernungsschritt  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  wird das Katalysatorsystem nur sehr allgemein beschrieben, da Stand der Technik.

Das Patent beansprucht den Anwendungsfall „Biogas“ nicht. Da der Alkananteil in Rohbiogas ohnehin irrelevant ist, dafür aber praktisch immer auch ein H<sub>2</sub>-Anteil im Biogas enthalten ist, bestehen auch deutlich andere Voraussetzungen. Im Projekt wird der Einsatz auf regenerativer Basis erzeugter Ausgangsstoffe für die Reduktionsmittelerzeugung klar favorisiert.

Zusammen mit einer näheren stofflichen Spezifikation für die Katalysatoren der Shiftreaktion stellt die Schrift kein signifikantes Problem für eigene schutzrechtliche Ansprüche dar.

### **Teil 3: Selektive O<sub>2</sub>-Adsorber auf Seltenerdbasis**

Die gewählte Ausgangssubstanz zur reversiblen Sauerstoffaufnahme ABC<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> ist schutzrechtlich beansprucht durch:

1) EP1900706 A1 bzw. WO07004684 A1 bzw. US2009206297 AA

Jedoch wurde die explizite Anwendung zur Aufarbeitung von Biogas nicht beansprucht. Von einer darüber hinausgehenden Materialweiterentwicklung wird ausgegangen.

Damit besteht für den Pfad „Absorptive Sauerstoffbindung“ ein zu berücksichtigendes Schutzrecht. Es besteht die hohe Motivation, über eine geeignete Weiterentwicklung des Materials eigene patentrechtliche Anspruchsmöglichkeiten zu erarbeiten. Darüber hinaus rechtfertigt der natürliche H<sub>2</sub>-Anteil im Biogas zumindest schutzrechtlich eigenständige hybride Lösungsansätze mit zusätzlicher katalytischer Funktionalität.

Seitens Dreyer & Bosse bestehen keine grundsätzlichen Vorbehalte gegenüber ggf. notwendigen Lizenzierungen, wie dies auch bereits praktiziert wurde.

## Teil II: Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendungen, erzielte Ergebnisse und deren Gegenüberstellung zu vorgegebenen Zielen

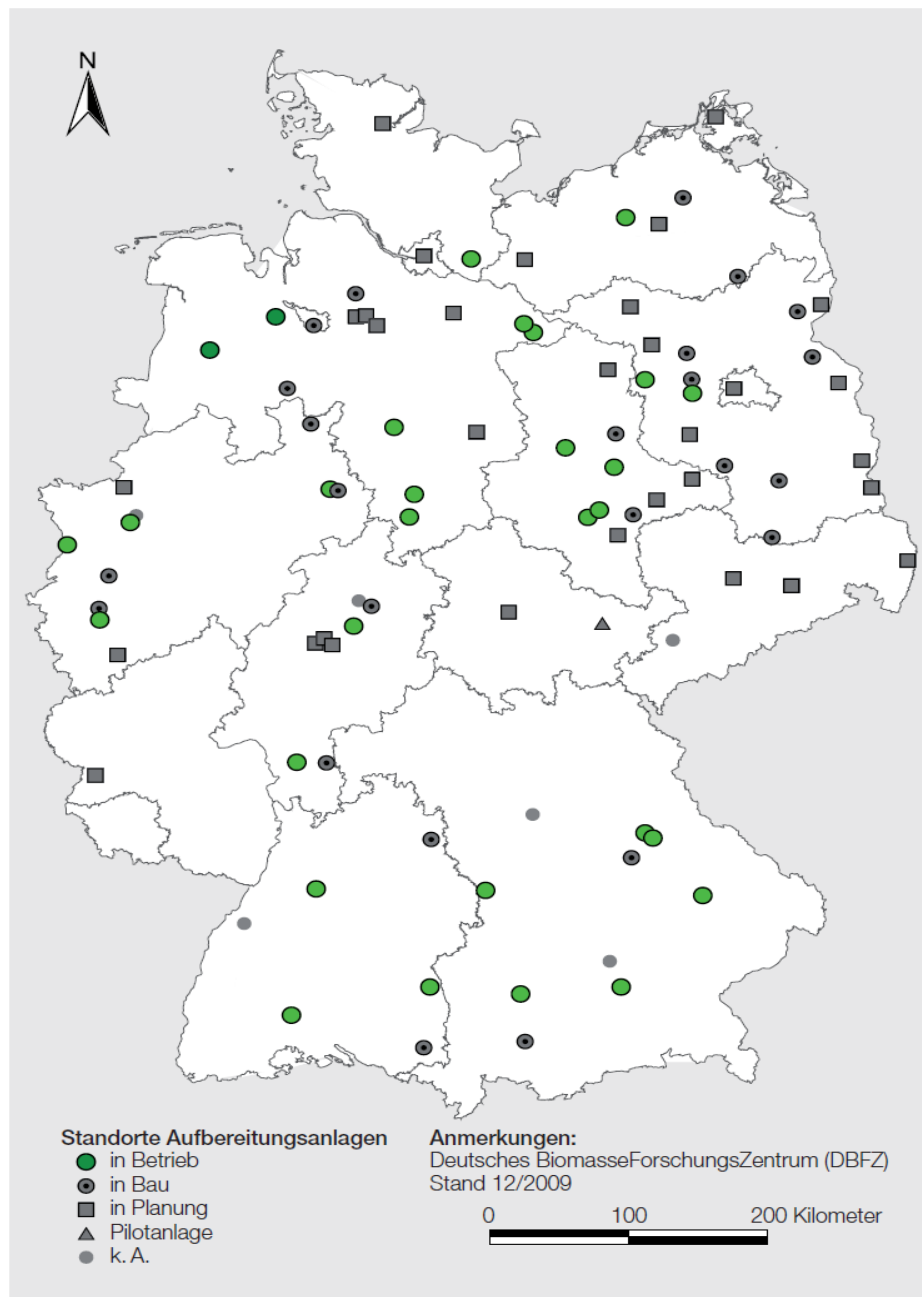
#### 1.1 Auswertung der west- und osteuropäischen Gasnetzregularien (IBZ)

Die Biomethanimporte sind durch das Kyotoprotokoll und das GIS mittels flexibler Mechanismen geregelt. Das Kyotoprotokoll beinhaltet ein Zusatzprotokoll, in dem die Klimarahmenkonventionen mit einer Laufzeit bis 2012 festgelegt wurden. Ziel der Festlegung ist die weltweite Senkung von Treibhausgasimmissionen um 5,2 %, wobei die Verteilung auf die einzelnen Staaten sehr unterschiedlich ist.

Alle Angaben beziehen sich auf die in Deutschland derzeit bestehende Gesetzeslage. In den Punkten 3.2 und 3.3 werden Angaben zu den betrachtenden Ländern gemacht und die Abweichungen verdeutlicht.

##### 1.1.1 Deutschland

Die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität gewinnt zunehmend an Bedeutung, zum einen durch die verbesserten gesetzlichen Rahmenbedingungen, zum anderen wird die Nutzung des Biogases vom Ort der Entstehung entkoppelt und kann vielfältiger eingesetzt werden<sup>[16]</sup>. Ende 2010 waren rund 70 Anlagen in Betrieb, die Biogas für die Einspeisung ins Erdgasnetz aufbereiten<sup>[17]</sup>. Mitte 2013 speisten bereits 116 Biomethananlagen ins Erdgasnetz ein. Die mögliche Einspeisekapazität dieser Anlage beläuft sich auf 72.260 Nm<sup>3</sup>/h Biomethan<sup>[18]</sup>.



**Abbildung 2:** Standorte der Biogasaufbereitungsanlagen in Deutschland (Stand Dez. 2009) (Quelle:[16])

Der Handel und Verkauf von Biomethan erfolgt zwischen dem Produzenten, dem Netzbetreiber und dem Endverbraucher.

- Biogas-Bilanzkreisvertrag:
  - wird zwischen dem Produzenten und dem Netzbetreiber geschlossen
  - regelt die Einspeisemenge und Einspeisevergütung
- Einspeisevertrag:
  - stellt die Regelung der Qualitätsanforderungen an das Biogas dar

- Ausspeisevertrag: - wird zwischen dem Anschlussgeber und dem Endverbraucher geschlossen<sup>[19]</sup>

### **1.1.1.1 EU Richtlinie 2003/55/EG VP265-1**

Die EU Richtlinie 2003/55/EG VP265-1 wurde geschaffen, um die Biogaseinspeisung ins Erdgasnetz zu erleichtern und beinhaltet Leitfäden für die Fernverteilung und Speicherung von Energie in Form von Erdgas. Ferner werden neue Bestimmungen entwickelt für die Verteilung und Versorgung des Transportgutes Gas. Wichtiger Bestandteil des Leitfadens ist es, das System zu entflechten und eine Netztransparenz zu schaffen, um alle Bürger die freie Wahl an Lieferanten und Anbietern zu ermöglichen. Es sollen Fördermaßnahmen entwickelt werden, um die Abhängigkeit vom Erdgas zu verändern. Unter anderem ist vorgesehen, das Drittländer durch Marktintegration Netzzugang erhalten. Der Netzzugang ist für alle Anbieter diskriminierungsfrei, transparent und mit angemessenen Preisen zu gestalten. Auch sind Vermögenswerte für die Wartung, den Betrieb und die Entwicklung des Netzes sicherzustellen. Die Mitgliedstaaten sind angehalten einheitliche Bedingungen und Zulassungsfähigkeiten zu schaffen. Der Fokus liegt auf dem schrittweisen Öffnen des Marktes, um den Unternehmen eine Anpassung zu gestatten. Zu genau definierten Zeitpunkten ist Rechenschaft über diesbezügliche Veränderungen abzulegen. Besonders wichtig erscheint hierbei der Abschnitt 24 da über die Förderung von Biogas und anderen biologisch erzeugten Gasen Aussagen getroffen werden. Es wird hervorgehoben, dass die Qualitätsanforderung für Biogas sicher zu stellen ist. Es ist ein diskriminierungsfreier Zugang zum Erdgasnetz zu gewährleisten, unter der Voraussetzung einer dauerhaften Einspeisung mit definierten technischen Vorschriften und Sicherheitsnormen gewährleistet ist. Alle Maßnahmen und Entwicklungen unterliegen der Rückmeldepflicht an die entsprechende Behörde<sup>[20]</sup>. Die Richtlinie wurde im Energiewirtschaftsgesetz verwirklicht (EnWG 2005). In der festgelegt wurde, dass die Anforderungen der Biomethaneinspeisungen dem Regelwerk vom DVGW entsprechen<sup>[21]</sup>.

### **1.1.1.2 EEG 2009/2012**

Das Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energie von 2008 definiert in der Anlage 1 die Voraussetzung zum Erhalt des Technologiebonus, für alle Anlagen mit einer maximalen Anlagenleistung bis 5 MW. Im Unterpunkt 1 Gasaufbereitung werden die Anspruchsvoraussetzungen näher erläutert.

- max. Methanemission bei der Aufbereitung von 0,2 %
- max. Stromverbrauch für die Aufbereitung von 0,5 kWh/m<sup>3</sup> Rohgas
- die Prozesswärme für die Erzeugung von Biogas muss aus der Abwärme des Aufbereitungsprozesses stammen und darf nicht durch zusätzlichen Einsatz von fossilen Energien erzeugt werden



- max. Aufbereitungskapazität der Anlage von 700 m<sup>3</sup>/h des Rohgases<sup>[22]</sup>

**Tabelle 2:** Einspeisevergütungsbonus für innovative Technologien (Quelle: [22])

Technologie-Bonus	
bis 350 m <sup>3</sup> /h pro kWh	bis 700 m <sup>3</sup> /h pro kWh
2,0 Cent	1,0 Cent

Im EEG von 2012 wurde der Technologiebonus in den Gasaufbereitungsbonus umgewandelt mit etwas abgeänderten Bedingungen. Wie im EEG 2009 werden Anlagen mit einer Bemessungsleistung bis 5 MW gefördert. Die Methanemissionsgrenze ist herabgesetzt worden auf 0,2 %, bei gleichem zulässigem Stromverbrauch der Aufbereitungsanlage. Die Nennleistung der Anlage zum Erhalt der Boni hat sich auf 1.400 m<sup>3</sup>/h Rohgas erhöht<sup>[23]</sup>.

**Tabelle 3 :** Einspeisevergütungsbonus für innovative Technologien (Quelle: [23])

Gasaufbereitungsbonus		
bis 700 m <sup>3</sup> /h pro kWh	bis 1000 m <sup>3</sup> /h pro kWh	bis 1400 m <sup>3</sup> /h pro kWh
3,0 Cent	2,0 Cent	1,0 Cent

### 1.1.1.3 DVGW- Arbeitsblätter G260 und G262

Von großer Bedeutung für die Bioerdgaseinspeisung sind DVGW-Arbeitsblätter G260 "Gasbeschaffenheit" (Stand 05/2008) und G262 "Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung" (Stand 11/2004).

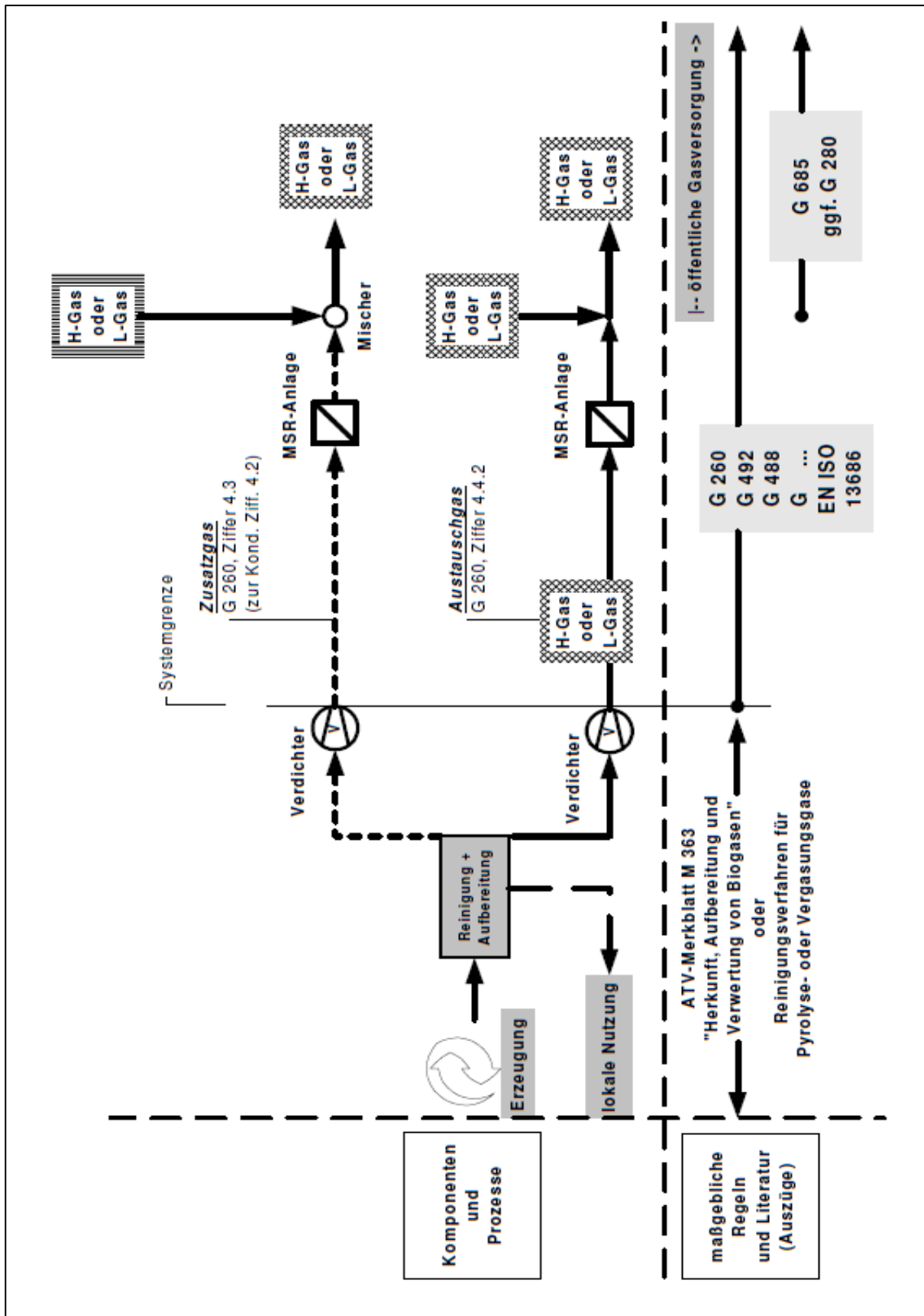


Abbildung 3 : systematische Darstellung der Aufbereitungsschritte und den dazugehörigen Normativen Vorschriften (Quelle: [24])

In DIN EN ISO 69746 wird die Gaszusammensetzung von Erdgas mittels Gaschromatografie genau bestimmt und Grundlage für die Definition der Zusammensetzung für alle anderen einzuspeisenden Gase ist<sup>[19]</sup>.

**Tabelle 4** : brenntechnische Kenndaten der 1. und 2. Gasfamilie (Quelle: [25])

<b>Gasfamilien N(atur) methanreiche Gase</b>		
	Gruppe L	Gruppe H
Wobbe-Index in kWh/m <sup>3</sup> in kWh/kg	10,5-13,0	12,8-15,7
Brennwert H <sub>0</sub> in kWh/m <sup>3</sup> in kWh/kg	8,4-13,1 -	
Relative Dichte d	0,55-0,7	
Anschlussdruck	20	
Zündgeschwindigkeit	41 cm/s	43 cm/s
theor. Luftbedarf in m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> in m <sup>3</sup> /kg	8,4-9,9 -	

Es wurden die technischen Mindestanforderungen für die Auslegung und den Betrieb von Netzanschlüssen definiert. An jedem Netzeinspeisepunkt werden Gasdruckregel- und Messanlagen installiert, um die übergebenen Gasmengen zu messen, zu regeln und zu steuern. Eine Grundvoraussetzung ist die Sicherstellung, dass das Gasnetz zur Aufnahme der einzuspeisenden Menge in der Lage ist. Für die Planung, Einrichtung und den Betrieb des Netzanschlusspunktes sind verschiedene Daten schriftlich festzuhalten, diese sind den Arbeitsblättern DVGW G462, G463 und G472 zu entnehmen. Die Einspeisepunkte sind regelmäßig zu prüfen und zu warten nach BGR bzw. BetrSichV<sup>[26]</sup>. Die Gasqualität muss mindestens den Anforderungen des DVGW G260 entsprechen. Im Speziellen der Gasfamilie zweiter Ordnung mit der ortsvorhandenen Gruppe (Gruppe L/H). Der Brennwert und der Wobbe- Index müssen am Einspeisepunkt mit denen des Gasnetzes übereinstimmen. Begleitstoffe, die im Biogas enthalten, aber im Regelwerk nicht näher beschrieben werden,

sind für den Einzelfall zu bewerten<sup>[27]</sup>. An Gasbegleitstoffen enthalten sein dürfen Schwefelwasserstoffe von 5 mg/m<sup>3</sup>. Das Gas ist technisch frei von Nebeln, Stäuben und Flüssigkeit zu halten. Der Sauerstoffvolumenanteil ist im feuchten Netz mit bis zu 0,5 % und im Trockennetz mit maximal 3 % zu lässig. Kohlenwasserstoffe sind mit max. 6 Vol. % und Wasser mit max. 5 Vol. % vertretbar<sup>[25]</sup>. Die Odorierung des Biogases erfolgt nach dem DVGW-Arbeitsblatt G280-1. Es ist sicherzustellen dass in Netzen in denen odoriertes Gas fließt, das Gas den Anforderungen der oben genannten Arbeitsblätter entspricht<sup>[28]</sup>.

#### **1.1.1.4 Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV)**

Das Gesetz wurde 2010 umfassend überarbeitet, unter dem Aspekt die Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz zu verbessern und bis zum Jahr 2020 einen jährlichen Einspeiseumfang von 6 Milliarden Kubikmeter Biomethan zu erreichen. Einer der Gründe lag in dem langsamen Ausbau der angestrebten Biogaseinspeisung. Mit der Novellierung wurde das Ziel verfolgt, den Rechtsrahmen für die Biogaseinspeisung und den Anschluss an das bestehende Erdgasnetz zu vereinfachen. In der Gasnetzzugangsverordnung wurden die Paragraphen §31 bis 37 im Teil 6 eingefügt<sup>[17]</sup>. Als Netzanschluss wird die Herstellung der Verbindung zwischen Biogasaufbereitungsanlage mit dem bestehenden Gasnetz verstanden. Mit integriert in der Anschlussleistung sind die Gasdruck-Regel-Messanlage sowie die Einrichtung zur Druckerhöhung als auch eichfähige Messungen des einzuspeisenden Biogases<sup>[29]</sup>. Die Netzanschlusspflicht verpflichtet den Netzbetreiber, die Biogasaufbereitungsanlage unverzüglich und vorrangig an das bestehende Netz anzuschließen. Die Biomethaneinspeisung kann nur vom Netzbetreiber verweigert werden, wenn ihm das technisch unmöglich ist oder es wirtschaftlich nicht als vertretbar gilt. Der Netzanschluss kann nicht mit der Begründung der unzureichenden Netzkapazität versagt werden. Zur Sicherung der Netzspeicherleistung sind zumutbare Maßnahmen zur Erhöhung der Kapazität durchzuführen. Die Verteilung der Kosten für den Anschluss liegt zu 25 % beim Anschlussnehmer, sofern die Anschlussleitung nicht eine Länge von 1 Kilometer überschreitet. Ist dies der Fall, sind die Anschlusskosten für den Anschlussnehmer auf maximal 250.000 € beschränkt. Der Kostendeckel von maximal 250.000 € Eigenanteil des Anschlussnehmers gilt auch schon bei Rohrleitungslängen von unter einem Kilometer. Hat eine Anschlussleitung mehr als 10 km Länge, sind die Mehrkosten vom Anschlussnehmer zu tragen. Anschlussnehmer und Netzbetreiber vereinbaren einen Plan zur Realisierung des Netzanschlusses mit konkret einzuhaltenden Terminen. Zur Kontrolle ist der Realisierungsfahrplan der Bundesnetzagentur vorzulegen. Wird vom Netzbetreiber der Termin aus vertretbaren Gründen überschritten, verliert der Netzbetreiber den Anspruch auf den Kostenanteil des Anschlussnehmers. Die Verfügbarkeit der Gasabnahme muss von Netzbetreiber zu 96 % des gesamten Jahres sichergestellt sein. Wartungsarbeiten erfolgen im Rahmen der 4 % der Jahresstunden. Der Einspeiser des Biomethans hat für die entsprechende Qualität nach den Arbeitsblättern des DVWG G260/G262 Sorge zutragen. Die Methanemission der Biogasaufbereitungsanlage darf nicht mehr, als im gültigen EEG angegeben, betragen. Die Einhaltung dieser Vorgabe ist von staatlichen Gutachtern zu

überprüfen und dem Netzbetreiber zu übergeben. Der Netzbetreiber ist verpflichtet, vorrangig Ein- und Ausspeiseverträge für Biogas abzuschließen. Zur Bilanzierung von Biogas im Netz kann der Biogasbilanzkreis genutzt werden<sup>[17]</sup>.

### 1.1.2 Ukraine

Die regenerativen Energieformen spielen noch eine untergeordnete Rolle in der Energieerzeugung der Ukraine. Es besteht ein großes Potenzial für die Verfügbarkeit der Inputstoffe aufgrund der Agrarstrukturen, da rund 16 % der Ukraine mit Wald bedeckt sind. Somit steht Holz als Energieträger ausreichend zu Verfügung. Ebenso verhält es sich mit dem Energiepflanzenanbau, da genügen landwirtschaftliche Nutzfläche vorhanden ist. Großmast Betriebe mit einem hohen Gülleanfall spielen in der Ukraine eine untergeordnete Rolle<sup>[30]</sup>.

**Tabelle 5** : Jährliches technisches Potenzial für alternative Energiequellen (Quelle: <sup>[31]</sup>)

Alternative Energiequellen	Jährliches Technische Potential	
	Mrd. kWh	Mio. Toe
Wind	41,7	15
Solar	28,8	6
Geothermie	105,1	12
Wasserkraft	27,7	10
Biomasse	162,8	20
weitere z.B. Abfälle	154,7	18
Gesamt	520,8	81

Im Institut für alternative Energie in Kiew wurde das technische Potenzial für die jährliche Erzeugung von Energie aus regenerativen Energiequellen auf 81 Mio. t Öläquivalent das entspricht einer Strommenge von 520 Mrd. kWh. Das ist rund das 2,5-fache der momentanen Stromproduktion (2008) des Landes<sup>[31]</sup>.

Als positiven Effekt für den Biomethanexport sind nachfolgende Punkte zu nennen, die zu einem späteren Zeitpunkt erläutert werden.

- Gasnetzzustand
- Transportkapazität
- Finanzierungsmöglichkeiten durch das JJ, Kyoto-Protokoll und GJS

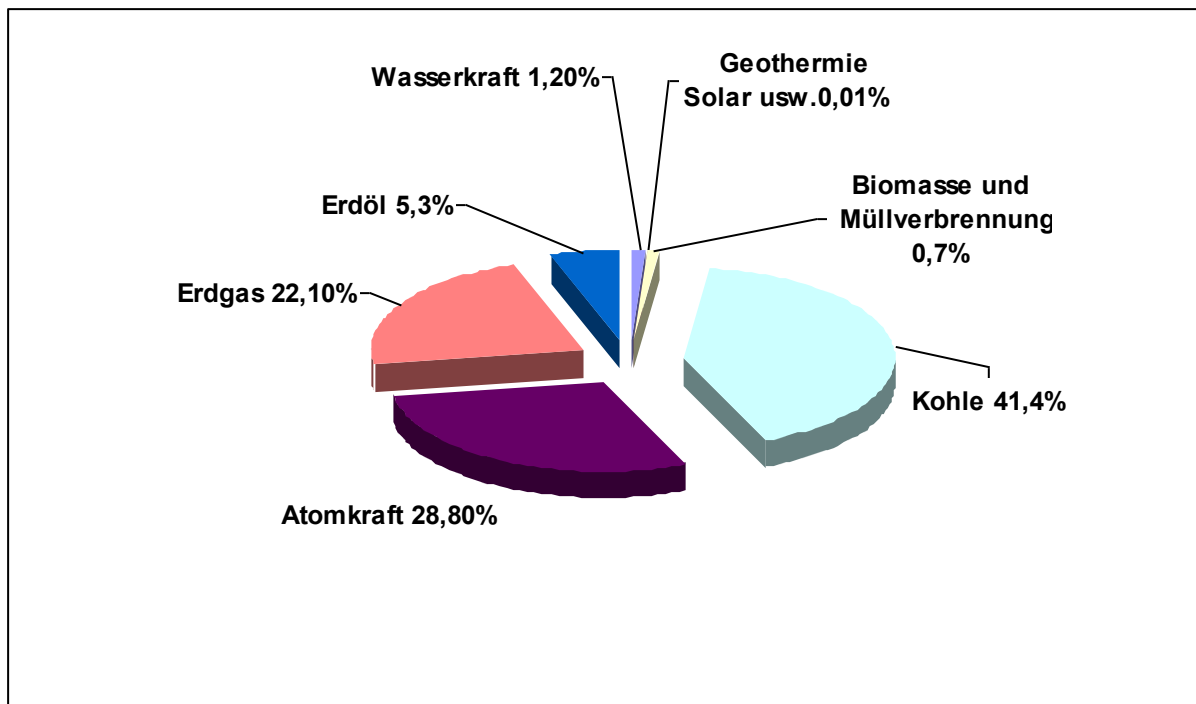


Abbildung 4 : Produktion von Primärenergieträgern 2008 (Quelle: <sup>[32]</sup>)

Nachteilig beeinflusst wird die Nutzbarmachung von regenerativen Energien durch den fehlenden Anreiz das Potenzial vor Ort auszuschöpfen, da das in den CIS-Staaten erzeugte Biomethan ausschließlich in der EU genutzt wird. Die CIS-Staaten verwenden weiterhin Erdgas. Aber auch das ist einem zukünftigen Wandel unterlegen, da die Erdgaspreise in der Ukraine ansteigen und der Anreiz zur Deckung des Eigenbedarfs verstärkt wird. Hierfür hat die Regierung politische Neureglungen verfasst, um die heimische Biomassenutzung zu fördern. Die Energiepolitik zielt darauf ab, sich von Russland und den Erdgasimporten mehr Unabhängigkeit zu verschaffen. 2006 wurde ein Dokument verfasst, welches die Energiestrategien des Landes bis 2030 regelt und den Rückgang des Gaskonsums fokussiert, ausgleichend soll die Kernenergie als auch die Kohlenutzung gefördert werden. Diese politischen Ziele sind als äußerst kritisch zu betrachten, da es die Förderung von regenerativer Energie widerspricht. Die Gasnutzung wird derzeit als wichtigste Energiequelle gesehen. Hierfür liegen aber keine Marktanalysen vor. Es können nur Vermutungen angestellt werden, wobei Aussagen von 39 bis 40 % der als wichtigste Energiequelle angegeben sind. 25 bis 40 % des Gesamtgasverbrauches beruhen auf eigenen Gasquellen. Dieser Nutzungsanteil ist aber gefährdet, da keine Gelder für die Erschließung bekannter Reserven ausgegeben werden. Der Restgasbedarf wird über Importe aus Russland und Turkmenistan abgedeckt. Alle Importe laufen über Russland aufgrund der Pipelineführung. Vertraglich ist die Ukraine mittels einer Klausel für den festen Bezug bestimmter Gasmengen an Russland gebunden. Die Ukraine sucht verstärkt nach Möglichkeiten Gas aus den Gebieten von Kasachstan, Aserbaidschan, Irak und Iran zu beziehen<sup>[30]</sup>.

### 1.1.2.1 Gaswirtschaft

Die Gaswirtschaft der Ukraine ist zu 100 % in staatlicher Hand. Der Gaspreis für private Haushalte wird stark vom Staat subventioniert. Erschwerend hinzukommt, dass das Energiepreisniveau der Industrie über dem Niveau der privaten Haushalte liegt. Das veranlasst die Unternehmen wiederum ihren Zahlungsaufforderungen für den Gasverbrauch gegenüber dem Staat nicht nachzukommen. Das Gasunternehmen Naftogaz hat aufgrund der Zahlungsverweigerung Schwierigkeiten den Kreditverpflichtungen nachzukommen. Das verhindert Investitionen in die Energieinfrastruktur. Der Erlös aus anderen traditionellen Bereichen reicht nicht aus, um die Verluste zu decken. Die Verflechtungen von "Naftogaz" mit anderen Wirtschaftsbereichen sind vielfältig und verzweigt. Dem Staat gegenüber besitzt der Gaskonzern eine systemrelevante Rolle. Um die Gasversorgung der EU zu sichern, stehen derzeit 3 Hauptpipelines zur Verfügung<sup>[30]</sup>:

- Urengoy-Pomari-Uzhoras
- Bratstvo (brotherhood) Pipeline
- Soyuz-Pipeline

Rund 80 % des nach Europa transportierten Gases wird über die Ukraine in die EU verbracht, auf die Russland keinen Einfluss hat. Es stehen von russischer Seite aus politische Verhandlungen an, um mehr Einfluss zu gewinnen. Naftogaz deckt mit den Einnahmen aus den Gastransporten für Gazprom rund 1/10 des Staatshaushaltes. Diese Einnahmequelle sichert die ansonsten schwachwirtschaftliche Ukraine ab. Somit ist auch das Bestreben am Verkauf von Marktanteilen des Gastransportes an Gazprom (Russland) als gering einzuschätzen<sup>[33]</sup>. Zu den weiteren wichtigen Einflussfaktoren zählt die hohe Energieintensität der Wirtschaft und ineffiziente Nutzung der privaten Haushalte. Es wurden verschiedene Maßnahmen zu Senkung des Energieverbrauches durchgeführt, aber mit mäßigem Erfolg. Es ist zwar eine Abnahme der Energieverbräuche in der Ukraine zu verzeichnen, aber diese sind immer noch im Verhältnis zu anderen Staaten zu hoch. Es wurde daraus das politische Ziel abgeleitet, die Energieintensität um 50 % zu reduzieren. Wichtige Voraussetzung ist die Umwälzung des Bereiches zu einem Dienstleistungssektor. Eine entscheidende Voraussetzung ist die konsequente Erhöhung der Energiepreise, die Verhältnis zu anderen und im speziellen zu den Westlichen Staaten noch wesentlich zu gering sind. Es ist zur die die Inlandpreise den europäischen Preisniveau anzugleichen. Die Energieeinsparpotenziale sind erheblich. Eine Ausschöpfung dieser wäre ein wirtschaftlicher Sicherheitsfaktor für die Ukraine<sup>[30]</sup>.

Die Verständigung mit der EU basiert auf der europäischen Nachbarschaftspolitik (ENP), in der die Ukraine eine Sonderposition einnimmt. Hierfür wurde zur Untermuerung ein Assoziationsabkommen geschlossen, welches inhaltlich keine Beitrittsperspektive in die EU vermittelt, aber der Ukraine eine Sonderrolle zuweist. Ein weiteres Schriftstück ist das "Memorandum of understanding on cooperation in the field of energy between European Union and Ukraine" (MoU) von 2005, in dem klar die Integration der Gasmärkte und der Elektrizität geregelt sind. Wichtiger Bestandteil ist die Versorgungssicherheit mit Gas, da das Gasnetz derzeit sich in einen desolaten Zustand befindet. Es wird die Modernisierung der

Gastransitnetze und der nuklearen Sicherheit fokussiert. 2006 wurde die "Energiegemeinschaft" geschaffen. 2009 trat die Ukraine bei, mit dem Ziel, sie in den europäischen Energiebinnenmarkt mit einzubeziehen. Hierbei übernimmt die EU eine beratende Rolle ein und bietet finanzielle Unterstützung an<sup>[30]</sup>.

### **1.1.2.2 Relevante Faktoren für den Methanimport**

Das ukrainische Transitnetz befindet sich in staatlicher Hand. Russland versucht Anteile anzukaufen, um einen erleichterten Netzzugang zu haben. Die Zugangsverordnung wird allein durch den Staat geregelt. Russland liegt seit Langem mit der Ukraine in Verhandlungen, um Anteile des ukrainischen staatlichen Gastransitunternehmens zu erwerben. Es wurden erste Zustimmungen erreicht. 2009 kam ein Gesetzentwurf heraus, der die Neuregelung des Gasmarktes anregt. Es wird versucht, das Gasmonopol zu brechen und einen diskriminierungsfreien Zugang zu schaffen. Bis heute war es nicht möglich, Dritten den Gasnetzzugang zu ermöglichen. Lediglich über Naftogaz ist es möglich, Zugang zum Gasnetz zu erhalten. Eine mögliche Privatisierung des Netzes ist per Gesetz nicht zulässig, da das Gasverteilernetz weiterhin in staatlicher Hand bleiben soll und durch regionale Gasunternehmen vertrieben wird. Neu gebaute Leitungen können privat betrieben werden, wodurch partiell lokale Verteilernetze privatisiert wurden. Naftogaz hält weiterhin den größten Anteil aller Aktien am Unternehmen.

Das Gasnetz der Ukraine ist mit der größten Transportkapazität das längste Gasnetz der Welt. Nur zu 78 % wird die Kapazität des Netzes genutzt. Es sind nur schwer Angaben über die reale Größe des Gasnetzes zu finden. Zukünftig sind die Überkapazitäten abhängig von großen Investitionssummen in diesem Bereich. Politisch zwingend ist der gute Zustand des Netzes, da ansonsten Russland nach alternativen Transportwegen sucht. Das Transitnetz ist der größte ökonomische und politische Aktivposten der Ukraine. Es besteht somit großes Interesse, hohe Transitmengen beizubehalten. Die Verlässlichkeit des Netzes ist als hoch einzustufen, da mehrere Pipelines parallel verlaufen und mit unterschiedlichen Verdichterstationen ausgerüstet sind und somit bei Ausfällen, bedingt durch den schlechten Gasnetzzustand, Umleitungen möglich sind. Zusätzlich ist es möglich, dass bei einem Ausfall der Verdichterstationen, Umleitungen vorgenommen werden können. Der Modernisierungsbedarf wird in den nächsten Jahren stark ansteigen, da die Lebensdauer ca. 30 Jahre beträgt und 20 % der Pipelines in den 1970-er und 1980-er Jahren errichtet wurden. Durch die technische Veraltung arbeiten die Gasverdichterstationen äußerst ineffizient. Unter anderem kommt es zu hohen Gasverlusten. Im Falle der Biomethaneinspeisung ins Erdgasnetz der Ukraine wirken sich diese Umweltemissionen negativ auf die Energie- und Umweltbilanz aus. 2009 wurde aufgrund des desolaten Zustandes des Netzes eine Vereinbarung zur Modernisierung des Gasnetzes geschlossen. Hierin wird auch das Ziel einer verbesserten Gasmengenmessung und somit einer deutlich höheren Geschäftstransparenz angestrebt. Vertraglich festgehalten ist die monetäre Verteilung der Investitionskosten auf die EU und die Ukraine, wobei die EU die Finanzierung zur Erneuerung des Gasnetzes stellt und



die Ukraine den institutionellen Rahmen des Netzes ändert. An den Verhandlungen ist Russland derzeit nicht beteiligt. Ein späteres Mitwirken ist nicht ausgeschlossen. Zur Umsetzung der Maßnahmen seitens der Ukraine besitzt die EU keinerlei Werkzeuge zur Prüfung und Durchführung.

Bei dem weiter steigenden Erdgaspreis auf dem Welthandelsmarkt steigt auch der Anreiz, Alternativen zu suchen. Trotz des Preisanstiegs in der Ukraine liegt das Preisniveau im Vergleich zu EU noch deutlich niedriger. Die Preiserhöhung seitens Russlands der Ukraine gegenüber gilt nur für die Industrie. Die Privathaushalte bleiben weitestgehend verschont. Diese große Differenz in der finanziellen Bilanzierung des Unternehmen Gazprom geht zu Lasten der industriellen Entwicklung des Landes.

Der Preis für Gas und Strom liegt noch unter der Kostendeckungsgrenze, um kostendeckend für den Energieversorger zu sein.

**Tabelle 6 :** Strompreisvergleich von Deutschland mit der Ukraine (Quelle:[34])

<b>Strompreis (Stand Dezember 2008)</b>	
	<b>Preis €/m<sup>3</sup></b>
Ukraine (laut Anlagenbetreiber)	0,099
Ukraine, Grüner Tarif (NKRE)	0,875
Deutschland(06/2008 Haushalte)	0,2175
Deutschland Großbetriebe	0,15

**Tabelle 7 :** Gaspreisvergleich von Deutschland mit der Ukraine (Quelle:[34])

<b>Gaspreis (Stand Dezember 2008)</b>	
	<b>Preis €/m<sup>3</sup></b>
Deutschland (Grenzübergangspreis)	0,286
Deutschland Haushalt	0,674
Ukraine Durchschnitt	0,123
Ukraine (laut Anlagenbetreiber)	0,211
Ukraine 2009 Nationale Commission for Energy Market Regulation	0,33

Preisbestimmend für das einheimische Gasförderunternehmen ist aufgrund staatlicher Beteiligung, ihr Gas zu geringen Abgabepreisen zu vermarkten. 40 % des Gesamtgasverbrauchs nutzten die Privathaushalte um ihren Energiebedarf zu decken, 32 % werden von der Industrie benötigt. Daher erwirtschaftet Naftogaz derzeit Verluste, die ohne entsprechenden Preisanstieg nicht kostendeckend zu gestalten sind. Durch diesen Preisanstieg könnte der Anreiz für die Industrie geschaffen werden alternative Energiequellen zu erschließen <sup>[30]</sup>.

Die Ukraine war bis jetzt in der Lage die Verpflichtungen dem Kyotoprotokoll gegenüber zu erfüllen. Bis 2001 konnten die verminderten Emissionswerte laut Auflage erfolgreich eingehalten werden. Ab 2001 kam es zum Anstieg von Emissionen, die aber weiterhin im

Rahmen des Protokolls liegen. Allerdings ist die Ukraine eines von 20 Ländern mit der höchsten Umweltemission. Rund 70 % der gesamten Emissionen stammen aus dem Energiesektor. Alle Umweltmaßnahmen steuern den zukünftigen Szenarien nicht ausreichend entgegen. Aufgrund der Situation könnte das Joint-Implentation-Project als mögliches Mittel zur Modernisierung der veralteten und emissionsreichen Industrie infrage kommen. Große Potenziale in den JI-Projekten werden in der effizienten Energieerzeugung und Nutzung gesehen.

Eine IJ-Förderung ist nur dann für den Biomethan-Export möglich, wenn die heimische Gülle in den Anlagen Verwertung findet. Dadurch kann die Methanemission durch offene Güllelagerung stark reduziert werden. Zur Realisierung des Vorhabens werden rund 5 bis 10 Projekte mit dem Konzept der Biomethaneinspeisung durch Güllefermentation, die ein CO<sub>2</sub>-Äquivalent von 50.000 t/a erwirtschaften, erarbeiten. Erst ab dieser Größenordnung sind die Transaktionskosten gering genug, dass ein solches Unterfangen attraktiv für Käufer wird. Die IJ-Projekte sind aber durch die Betriebsstrukturen in der Viehhaltung im Land begrenzt. Um diese Größenordnung für JI-Projekte zu erschließen, müsste es zur Umarbeitung der JI-Projekte kommen. Eine Möglichkeit wäre eine Bündelung mehrerer kleinerer Betriebe. Des Weiteren sollten Regelungen für Kleinprojekte getroffen werden. Ein sehr großes Verwertungspotenzial liegt bei der Nutzung von Energiepflanzen. Aufgrund der Anforderungen der JI-Projekte kommen NaWaRo-Anlagen leider nicht infrage. Die energetische Nutzung von Gülle wird in der Zukunft erfolgen, aber wahrscheinlich nicht als Biomethan. Über die JI-Projekte sollen ausreichend Zertifikate generiert werden, somit ist kein zwingender Export notwendig, was sich negativ auf die Etablierung von Biomethan auswirkt. Die Risiken für die Investoren sind durch die Abhängigkeit von lokalen Bedienungsmannschaften immens, was ein zurückhaltendes Interesse beweist. Derzeit sind nur 3 Projekte bekannt, bei denen zur Gewinnung von Biogas Gülle zum Einsatz kommt. Aufgrund anderer Bedingungen scheinen für Gruben- und Deponiegasprojekte die Investitionskosten besser abdeckbar zu sein. Seit 2008 ist die Ukraine durch das bereits genannte Regierungsdekret in der Lage am Emissionshandel teilzunehmen.

2006 waren 1,25 % erneuerbare Energien im Energiemix der Ukraine enthalten. Die Verteilung innerhalb der regenerativen Energien lag bei Wasserkraft mit 0,63 % und 0,62 % waren Biobrennstoffe. Als aktuell belegbare Zahlen gelten die des Forschungszentrums SEC von 2009 mit 0,80 % EE, wovon 0,65 % aus Biogasmasse stammen. Der Hauptenergieträger ist der Wertstoff Holz, der zur Wärmeproduktion genutzt wird. Genutzt wird die Wärmeenergie von der Holz verarbeitenden Industrie, anderen Unternehmen und privaten Haushalten. Landwirtschaftliche Betriebe haben meist Strohboiler im Gebrauch. Biogas wird derzeit nur sehr vereinzelt in der Landwirtschaft genutzt. Das Biogaspotenzial liegt in diesem Fall beim Deponiegas, Klärgas und Biogas aus Dung. Energiepflanzen oder Pflanzenreste kommen, soweit bekannt, noch nicht zum Einsatz. Auch in keinen fördernden Institutionen für erneuerbare Energien finden NaWaRo-Feldfrüchte Erwähnung. Dies ist mit Vorbehalt zu betrachten, da rund 85 % der Rapssaat in den EU-Export gehen. Hinzu kommt, dass das Potenzial für Energiepflanzenanbau noch nicht untersucht wurde. Es stehen viele Brachflächen zu Verfügung und die landwirtschaftliche Produktion ist steigerungsfähig. Mit

den weiter steigenden Erdgaspreisen für Industrie und privaten Haushalten wird die Nutzung von Biomasse immer interessanter. Ein begleitender Umstand ist, dass Heizkessel aus heimischer Produktion fehlen und zu teuer für den privaten Nutzer sind. Dem gegenüber steht eine jährliche Holzpelletproduktion von 20.000 t/a, die komplett für den EU-Export bestimmt ist.

Das Erdgas wird überwiegend zur Wärmeerzeugung genutzt und nur 17 % werden verstromt. Zur Stromerzeugung werden hauptsächlich Kohle und Atomkraft eingesetzt.

20 Strohboiler mit einer Feuerungsleistung von 1 MW sind im Betrieb. Weitere 500 Holzfeuerungsanlagen und 100 alte umgerüstete Ölkessel werden zu Produktion von Wärme eingesetzt. Biogasanlagen spielen hierbei eine untergeordnete Rolle. 3 größere Biogasanlagen sind in Betrieb und 12 weitere befinden sich in der Planungs- oder Bauphase (Stand 2009). Erschwerend kommt hinzu, dass es keine heimischen Hersteller von Biomasseboilern für mehr als 2 MW und 10 bis 15 kW-Anlagen gibt. Auch sind keine erprobten Technologien für die Vergärung von Gülle zur Biogasgewinnung bekannt.

2003 wurde ein Gesetz verabschiedet, welches inhaltlich die Förderung der alternativen Energie fokussiert. 2009 erfolgt die Ergänzung mit einer Tarifregelung für die Einspeisung von Strom aus regenerativen Energien. Die Einspeisetarife sind so ausgerichtet, dass sich Investitionen rentabel gestalten lassen. Unter Umständen lässt das einen Boom in der Bio-Branche vermuten. Ein weiteres Gesetz von 2009 definiert die verschiedenen Bioenergiearten. Es soll dazu dienen, das gesetzte Ziel, bis 2020 20 % des Landesenergiebedarfes aus Bioenergie, zu erreichen<sup>[30]</sup>.

### **1.1.2.3 Biogas**

Die Stromproduktion und der Vertrieb sind weitestgehend in staatlicher Hand der Ukraine. Der Strom wird seit 1997 auf dem freien Großhandelsmarkt angeboten. Allerdings tritt nur als einziger Käufer der staatliche Energiekonzern "ENERGORYNOK" auf. Der wiederum verkauft den Strom weiter an kleinere und mittlere Unternehmen (Oblenergos). Energorynok ist hoch verschuldet, da viele der Stromabnehmer selber nicht zahlungsfähig oder -willig sind. Einzige reale Konkurrenz besteht zwischen den 14 großen Stromerzeugern der Ukraine (thermische Kraftwerke). Atomare oder aquatische Stromerzeuger verkaufen aufgrund der gesetzlichen Regelung der National Electricity Regulatory Commission (NERC) ihren Strom zu festgesetzten Preisen.

Mittels eines Regierungsbeschlusses sollen Beschäftigungs- und Innovationseffekte umgesetzt werden. Es wurde die Zielstellung definiert, dass bis 2012 30 % der Arbeit, des Materials und der Dienstleistung durch die Ukraine bereitgestellt werden. Ab 2014 sollen es bereits 50 % sein.

Des Weiteren gibt es rund 100 andere unabhängige Stromlieferanten, die eine Lizenz zur Einspeisung ins Stromnetz besitzen. Der Prozess der Lizenzvergabe gestaltet sich aber als sehr schwierig.

Bereits 2008 wurde der Tarif für erneuerbare Energie verabschiedet, mit dem Fallstrick, dass der Abgabepreis dem der konventionell erzeugten Energie entspricht. 2009 trat ein neuer Beschluss in Kraft: "on Amendment of the Law of Ukraine on Electrical Energy Regarding Stimulation of usage of alternative sources of energy". Der Beschluss legt einen höheren Endgeldsatz für EE fest, anhand folgender Berechnungsformel, welche durch das NERC regelt und berechnet wird:

EE-Tarif = Koeffizient · Basistarif

Energorynok ist verpflichtet, zum entsprechenden Strompreis einzukaufen und den Netzzugang und die Energieeinspeisung zu gewährleisten. Die meisten EE-Produzenten verbrauchen ihren selbst erzeugten Strom wieder, da der Lizenzerwerb zum Einspeisen in ein öffentliches Netz sehr schwierig ist. Bei einer Leistungsgrenze von über 10 MW ist für die Eigennutzung des Stroms eine Lizenz erforderlich<sup>[30]</sup>. Die Lizenzvergabe wird über ein zentrales Institut geregelt, der Nationalen Kommission zur Regulierung des Elektroenergiemarktes. Zur Herstellung von Strom aus regenerativen Energien werden zur Vermarktung 5 Lizenzen benötigt. Sehr wichtig wäre die Vereinfachung des Prozesses und entscheidend für das Gelingen die EE auf dem Energiemarkt zu etablieren<sup>[32]</sup>. Durch die immer höher ansteigenden Strompreise wird der Eigenverbrauch der erzeugten Energie immer attraktiver.

Eine Substitution von Erdgas durch Biomethan scheint attraktiv aus mehreren Gründen:

1. Es ergibt sich eine Unabhängigkeit zu den lokalen Fördermechanismen.
2. Es treten keine Kosten für BHKW-Technik auf.
3. Es ist die Stromerzeugung unattraktiv, da zu den handelsüblichen Strompreisen eingespeist wird, und diese sehr niedrig sind.

Derzeit finden sich kaum Projekte, die zu den grünen Tarifen einspeisen. Die grünen Tarife wurden generiert, um Abhilfe beim Abfallproblem des Landes zu schaffen. Rund 4 % der Landesfläche ist als Deponien ausgewiesen. Das sind rund 200 Ablagerungsplätze, somit wird die Nutzung von Deponiegas fokussiert. Investoren können für Gaserzeugungsprojekte auf Deponien das verstromte Gas zum höheren grünen Tarif verkaufen. Die Deponiegasnutzung wird an 8 Standorten verwirklicht. Der Basistarif für Biogas liegt zwischen 0,104 bis 0,140 €/kWh und ist unabhängig vom Rohstoffinput und der Anlagenkapazität<sup>[30]</sup>.

Bei der Verabschiedung des Gesetzes über den "grünen Tarif" wurde Veto erhoben, da das Biogas als Konkurrenzprodukt zum Erdgas gesehen wird. Der Biogasmarkt kann nur dann entstehen, wenn Fördermittel zur Kostendeckung zu Verfügung stehen. Derzeit gibt es aber keine Fördermittel vom Staat und für die Kontrolle der neuen Energieregulierung wäre ein erhöhter bürokratischer Aufwand notwendig, welcher abschreckend auf zukünftige Investoren wirken kann.

Bis 2014 soll ein Programm geschaffen werden, welches die Energieeffizienz mit entsprechenden Projekten „Naturenergie“ im Unterprogramm „Biomasseenergie“ fördern soll<sup>[35]</sup>. Hieraus ergibt sich, dass die administrativen Wege noch in der Gestaltung sind. Es gab

neue Vorschläge zur Regelung von gleichzeitiger Nutzung von Biogas und Kohle in Kohlekraftwerken, bei anteiliger Verteilung von mindestens 50 % Biogas.

Grünen Tarifen existieren derzeit nur auf dem Papier, da Energorynok angesichts der hohen Tarife zahlungsunfähig ist<sup>[30]</sup>.

Zur Förderung der Erzeugung von Strom aus regenerativen Energien wurden verschiedene Anreize geschaffen. Unter anderem gibt es eine Steuerbefreiung für die Einfuhr von effizienter Energietechnik. Diese gilt nur unter den Bedingungen, dass das Einfuhrunternehmen seinen Hauptgeschäftssitz in der Ukraine hat und es müssen Güter sein, die in der Ukraine in der Form noch nicht verfügbar sind. Aber auch hier wird dem Importeur ein langes und schwieriges Genehmigungsverfahren aufgebürdet<sup>[36]</sup>. 2009 wurde speziell für Biokraftstoffe ein Dekret erlassen, das 10 Jahre lang eine Befreiung von der Gewinnsteuer gewährt. Auch beim Kauf von Maschinenteknik, Bauteilen und Anlagen können die Unternehmen zusätzlich eine beschleunigte Abschreibung in Anspruch nehmen<sup>[30]</sup>.

Das technische Potenzial der Biogaserzeugung liegt in der Ukraine bei 4 bis 8 %. Für dezentrale und kleine Energieanlagensysteme gilt es, mehrere Hürden zu nehmen. Unter anderem sind wie bereits erwähnt, viel administrative Hindernisse zu überwinden. Erschwerend kommen die Agrarstrukturen hinzu, da nur 3 % der Agrarbetriebe groß genug für eine 500 kW<sub>elek.</sub> Biogasanlage sind. Aufgrund der Förderung durch die grünen Tarife gestalten sich Anlagen erst ab einer Größenordnung von 1 bis 3 MW als ökonomisch sinnvoll<sup>[37]</sup>. Um die Entwicklung der Biogasproduktion zu unterstützen, gab die Regierung 2 Instruktionen heraus, in denen die Schaffung von staatlichen Standards im Vordergrund stand und die Erstellung von Verzeichnissen über die verfügbaren Biogasressourcen gefordert wurde. 2009 gab es die erste Biogasanlage, die ins Erdgasnetz Biomethan einspeiste. Es gibt verschiedene Unternehmen, die aktiv auf der Erschließung dieses Marktgebietes arbeiten. Hierzu zählt das Unternehmen Nordic Environment Finance Corporation, welches als Hauptgeschäftsfeld die Anlagenbaufinanzierung gewählt hat. Als führendes Unternehmen für Projektentwicklung hat sich "Pure Energy Intelligence" herauskristallisiert<sup>[30]</sup>.

Die Finanzierung gestaltet sich nicht leicht, da der Zinssatz bei 18 bis 24 % liegt. Zusätzlich halten sich ausländische Investoren stark zurück, da die Ukraine eine sehr hohe Risikobewertung hat. Einzig Projekte ohne Lizenzerwerbspflicht scheinen attraktiv, da dies mit einem verringerten Risiko einhergeht. Wichtige Förderer der erneuerbaren Energieprojekte sind die Weltbank und die europäische Bank für Wiederaufbau und Entwicklung. Zusätzlich gibt es Fördermöglichkeiten über JI und GIS<sup>[30]</sup>.

### **1.1.3 Belarus**

Geografisch gesehen dient Belarus als Bindeglied zwischen den westlichen und östlichen Wirtschaftsräumen. Durch die gut entwickelte Infrastruktur und gute Kommunikationsleistung bietet sich das Land als interessanter Transitpartner an. Weiterhin ist ein hohes wissenschaftlich-technisches Potenzial mit hoch qualifizierten Arbeitskräften vorhanden. Deutschland ist mit einem Außenhandelsumsatz von 6 % beteiligt und gilt als

wichtigster westlicher Wirtschaftspartner. Eine ökonomische Besonderheit stellt der hohe Auslandsumsatz mit 110 bis 120 % dar. Das führt zu einer hohen Abhängigkeit von den bevorzugten Vertragspartnern, in diesem Falle sind das die EU-Staaten und Russland<sup>[38]</sup>.

### **1.1.3.1 Energiewirtschaft**

Weißrussland verfügt über keine eigenen fossilen Energieressourcen. Daher ist das Land auf Energieimporte angewiesen. Als wichtigster Energieträger ist Erdgas ausgewiesen. Das Erdgas wird nahezu vollständig aus Russland importiert<sup>[30]</sup>. Der Gesamtjahresverbrauch beläuft sich auf 20,4 Mio. t. Das Land weist eine hohe Energieintensität auf und führt daher zusätzlich noch 20 bis 30 % Strom ein. Dieser Umstand könnte leicht verändert werden, da der Stromimport notwendig ist durch den geringen Wirkungsgrad der veralteten Kraftwerkparks und den hohen Übertragungsverlusten<sup>[38]</sup>. Des Weiteren ergeben sich bedeutende Einsparpotenziale in der Wärmenutzung, vor allem die Umwandlung der Heizwerke und der Heizkraftwerke und das Fallen der Subventionen für Gas, Wasser und Strom<sup>[39]</sup>. Ziel der Regierung ist es daher, den Energiesektor zu diversifizieren und die Energieeffizienz zu verbessern. Die Tarifpolitik ist gut gestaltet und somit sind beachtliche Erfolge bei der Effizienzverbesserung zu verzeichnen. Die Diversifizierung verbessert die Im- und Exporte und hat somit positiven Einfluss auf den BIP des Landes. Energetisch ist Weißrussland hochgradig abhängig von den Energieimporten aus Russland und aus Kasachstan<sup>[30]</sup>.

Der weißrussische Energiemarkt wird bestimmt durch die vier staatlichen Einrichtungen

#### **1.) Belenergo: Strom- und Wärmeversorgung**

- unterliegt die Produktion, Verteilung und Übertragung elektrischer und thermischer Energie-Politik
- Wartung von Kraftwerk, Stromleitung und Heizungsnetzen

#### **2.) Beltransgas: größter Gasversorger**

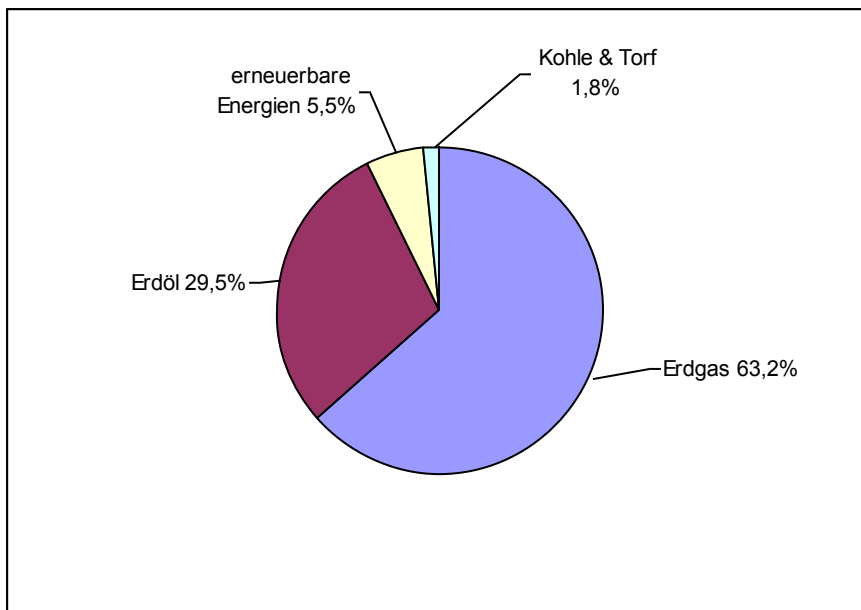
- offene Aktiengesellschaft (50 % der Aktien befinden sich im Besitz des russischen Gaskonzerns Gazprom)
- Belieferung des Erdgases zu den weißrussischen Verbrauchern und Transit des Russischen Erdgas in die EU-Staaten

#### **3.) Belneftehim:**

- Förderung, Transit und Bearbeitung von Erdöl
- Dachorganisation von 35 offenen Gesellschaften und 5 staatlichen Unternehmen

#### **4.) Beltogas:**

- Förderung und Verarbeitung von Torf und Kohlekraftwerken
- in deren Zuständigkeitsbereich liegt noch die Gasspeicherung<sup>[38]</sup>.



**Abbildung 5** : Verteilung der Energieträger des Primärenergieverbrauchs von Weißrussland (Quelle:[39] )

### 1.1.3.2 Energie- und Klimapolitik

Nach dem Zusammenbruch der Sowjetunion (UdSSR) konnte der wirtschaftliche Verfall von Belarus gestoppt werden. Das liegt in erster Linie an drei Faktoren: 1. Dass Gewinne aus dem Gastransit von Russland nach Europa erwirtschaftet werden, 2. dass Handel mit Erdöl-Raffinerie-Produkten betrieben wird und 3. dass Gewinne auf dem Finanzmarkt erzielt werden konnten. Im Schnitt wurde damit ein Wirtschaftswachstum von rund 8 % erzielt. Wichtige Voraussetzung war das gut ausgebaute Gasnetz der Sowjetunion zu übernehmen und durch Auslandssubventionen den guten Zustand zu erhalten. Das ermöglichte die Wertschöpfung aus dem Gastransit nach Europa<sup>[30]</sup>. Die in Abbildung 6 angeführten Pipelines arbeiten nicht unter Vollast<sup>[39]</sup>.

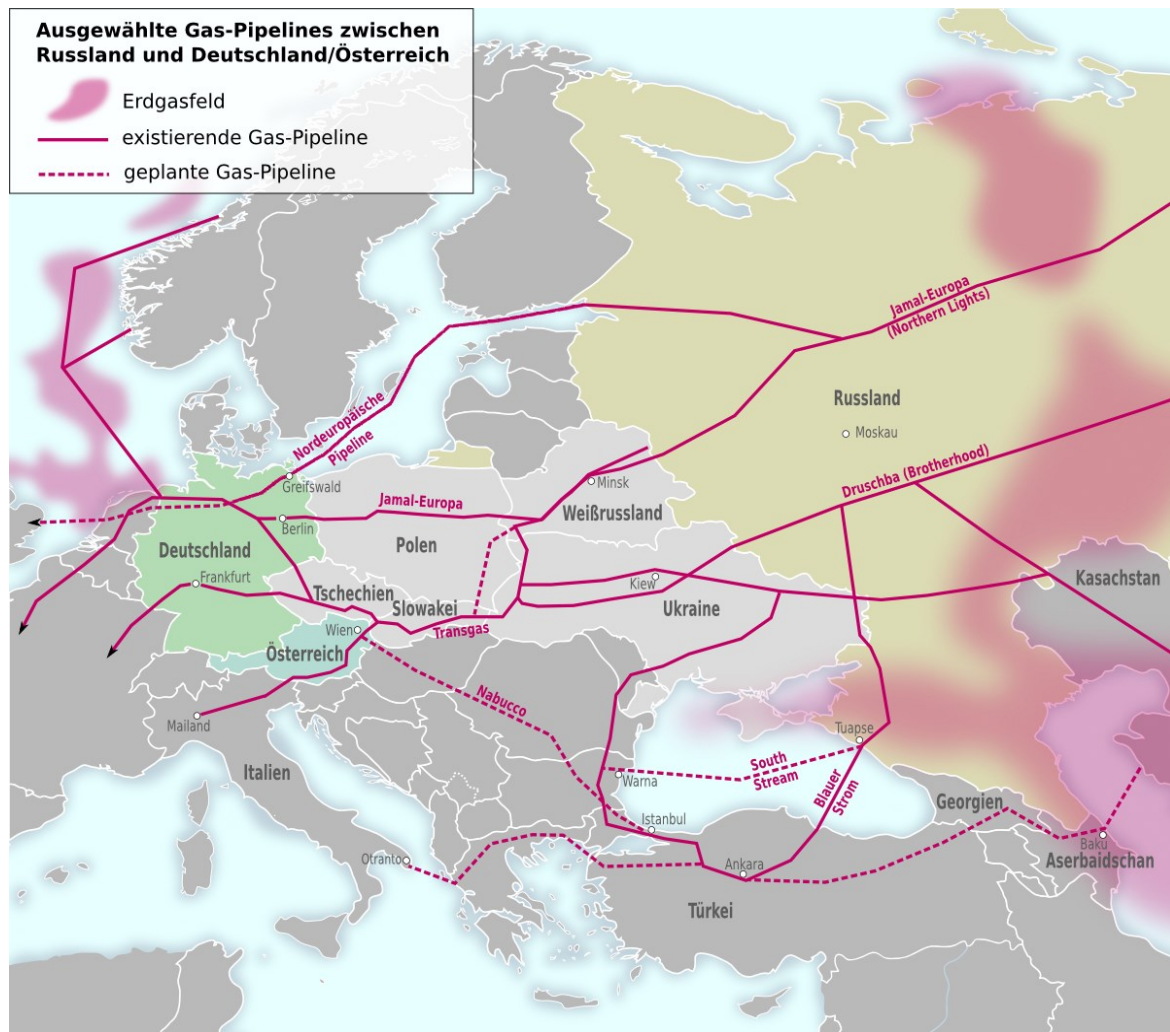


Abbildung 6: Vorhandene und geplante Gas-Pipelines zwischen Russland und Deutschland

Energiapolitisch ist der Ausbau erneuerbarer Energie kein primäres Ziel der Regierung, doch die angestrebte Verbesserung der Energieeffizienz spielt hierbei eine besondere Rolle<sup>[30]</sup>. Die Regierungsbestrebungen liegen nach 2 großen Energiekrisen mit dem Hauptlieferanten Russland im Bereich der Versorgungssicherheit mit Energie und der Schaffung von Importunabhängigkeit<sup>[40]</sup>. Für die Umsetzung der Energieeffizienzsteigerung wurde ein staatliches Komitee ins Leben gerufen, welches Maßnahmen zu Verwirklichung auf diesem Gebiet verantwortet. Die erneuerbaren Energien spielen im Energiemix des Landes eine eher untergeordnete Rolle. Zurzeit werden hauptsächlich Heizkraftwerke ohne KWK-Technik mit Holz betrieben. Auch hier gibt es erste politische Bestrebungen die regenerativen Energiequellen auszubauen<sup>[30]</sup>.

Staatliche Programme zur Steigerung der Energieeffizienz und der verstärkten Nutzung von regenerativer Energie-Politik wurden aufgelegt:

- Zielprogramm zur Gewährleistung eines Anteils aus heimischen und alternativen Energieressourcen, Beschluss des Ministerrates der Republik Belarus Nr. 1680 vom



Dezember 2004

- Konzept zur Energieversorgungssicherheit und der Stärkung der Energie Unabhängigkeit sowie das staatliche Programm zur Modernisierung des Energiesektors 2006 bis 2010, Erlass des Präsidenten Nr. 399, August 2005
- Nationales Energiesparprogramm für den Zeitraum von 2006 bis 2010, Ministerbeschluss Nr. 137, Februar 2006
- Nationaler Aktionsplan für effizientes Ressourcenmanagement und Klimaschutz in Belarus von 2006 bis 2010, Präsidenten-Erlass 348, Juni 2006
- Strategie zur Reduzierung von Treibhausgasen und Nutzung von THG-Senken in Belarus von 2007 bis 2012, Ministerbeschluss 1155 vom September 2006 <sup>[38]</sup>

Als Mittel zur Förderung von grünem Strom oder Biomethan wurden die grünen Tarife eingeführt, die sich aber als kontraproduktiv erwiesen. Das Tarifsystem steht als finanzielles Fördermittel zur Verfügung, das bei möglichem Export, die Preisdifferenz des Biomethanpreises im Ausland und dem Erdgaspreis im Inland ausgleicht. Es wird der Ökostrom mit 0,08 €/kWh vergütet und der Zahlungszeitraum ist auf 6 Jahre festgeschrieben. Auch die grünen Tarife sind Bestandteil des staatlich organisierten Energiesektors und sind diktierte Preise. Vorstellbar wäre, dass der Staat zusätzlich zu den Tarifen eine finanzielle Förderung anstrebt, wodurch Investitionen rentabel werden. Die Importe für Anlagentechnik stellen keine große ökonomische Zusatzbelastung dar, da Anlagenbestandteile für regenerative Energien zoll- und steuerfrei importiert werden können.

### **1.1.3.3 Erneuerbare Energien**

2003 betrug der Anteil an regenerativen Energien im Primärenergieverbrauch nur 1,6 %, bis 2012 soll der Anteil auf 2,95 % erhöht werden. Das theoretische Potenzial ist weitaus höher. Bei Nutzung erneuerbarer Energien spielen nicht die Ressourcen, sondern die technische Machbarkeit und der ökonomische Hintergrund eine entscheidende Rolle.

Die Nutzung von Biomasse in Belarus weist das größte technische Potenzial auf, da die geografische Lage des Landes optimale Bedingungen für den Energiepflanzenanbau bietet, was eine dezentrale Nutzung des Biogases interessant macht. Positiv beeinflusst wird die Situation durch das gut ausgebaute Wärme- und Energieversorgungsnetz. Ein zweites Biogas-Potenzial ist die Nutzung der tierischen Abfälle. Eine erste Anlage der Biogasproduktion aus Gülle ist bereits 1992 errichtet worden und soll in Zukunft ausgebaut werden<sup>[30]</sup>. Seit 2010 werden 5 Biogasanlagen in Belarus betrieben; eine wurde als Deponiegas-Anlage errichtet. In dem Dekret Nr. 885 vom 9. Juni 2010 ist der Ausbau der Biogasanlagen auf 39 Stück bis 2012 festgelegt und 2015 sollen dann 146 Anlagen aus Abfällen von Deponien Biogas erzeugen. Es sind bis 2015 200 bis 500 Mio. EUR an Investitionskosten geplant<sup>[40]</sup>.

Wie bereits erwähnt, sind die klimatischen Bedingungen für den Energiepflanzenanbau als positiv zu bewerten. Als Negativeinfluss ist zu erwähnen, dass in der Praxis der Anbau sich als schwierig erweist. Es lässt sich aufgrund der Weltmarktpreise für Dünger und

landwirtschaftliche Geräte schlecht ökonomisch wirtschaften. Daher wird ohne Anreiz von außen der Energiepflanzenanbau in Belarus eine untergeordnete Rolle spielen. Um die Biomethanproduktion auf dem Markt zu etablieren, spielt wie bereits erwähnt der ökonomische Aspekt eine wichtige Rolle. Einen geringeren Einfluss hingegen hat die Verfügbarkeit von Technik. Die technischen Basiskomponenten sind zum Bau von Biogasanlagen im Land vorhanden und bedürfen für die Verwendungen in den Anlagen nur einer Modifizierung. Spezialtechnik muss eingeführt werden.

Der Zugang zum Pipelinenetz ist vorwiegend eine politische Frage. Das Problem stellt sich folgendermaßen dar: der Besitzer des Netzes wird Biomethan als Konkurrenzprodukt sehen. Allerdings wird sich die Position des Unternehmens zu dieser Tatsache offen gestalten, da mit dem "grünen" Methan das Image des Unternehmens verbessert werden kann. Somit ist wahrscheinlich, dass Beltransgaz den Netzzugang erlauben wird.

### **1.1.3.4 Zusammenfassung**

In Zukunft werden Biogasaufbereitungsanlagen in Deutschland im Prozess der Energiewende einen höheren Stellungswert einnehmen, da sich die Betreiber einer größeren Systemverantwortung bewusst sind, aufgrund der Möglichkeit Energie bedarfsgerecht bereitzustellen. Dieses Verantwortungsbewusstsein spiegelt sich in Direktvermarktung der Biogasanlagen wieder. Es bedarf allerdings einer weiteren Flexibilisierung des Biomethanmarktes und ein entscheidender Faktor für das Voranschreiten der Biomethanaufbereitung ist laut der Marktakteure die noch fehlende Wirtschaftlichkeit. Auch sind die politischen Rahmenbedingungen noch zu verbessern. Des Weiteren klagen die Marktakteure über technische Schwierigkeit in der Aufbereitung und es fehlt an möglicher Netzverträglichkeit <sup>[18]</sup>. Allerdings muss gesagt werden das Deutschland im Verhältnis zu den osteuropäischen Staaten bereits besser Voraussetzung für die Biomethaneinspeisung ins Erdgasnetz mitbringt. Es liegen in Deutschland klarere Regeln für die Einspeisung vor. Auch ist die Biogasbranche technisch soweit entwickelt, dass sich hieraus viele Vermarktungsmöglichkeiten für Biogas ergeben. Im osteuropäischen Raum müssen erst sowohl rechtlich als auch politische Grundlagen für die Erzeugung für Biogas gelegt werden, bevor überhaupt Möglichkeiten der Aufbereitung und Einspeisung von Biomethan ins Erdgasnetz in Betracht kommen. Entscheidend hierfür ist das nicht nur der administrative Rahmen stimmt, sondern auch aus nationaler Produktion die Anlagentechnik für die Biogasentstehung und Aufbereitung zu Verfügung stehen. Das bedeutet, dass sich entsprechende Unternehmen erst noch in diesen Länder ansiedeln müssen, um auch für inländische Investoren finanziell attraktiv zu werden. Um diesen Faktoren entgegen zu wirken leistet dieses Forschungsprojekt einen Beitrag. Im nachfolgenden Kapitel werden mögliche Lösungen für eine Sauerstoffanreicherung aus dem Rohgas zu erzielen vorgestellt. Das soll eine leichtere Einspeisung in Erdgasnetz ermöglichen.

## 1.2 Katalytischer Weg (LIKAT)

### 1.2.1 Synthese der Katalysatoren für die Reaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

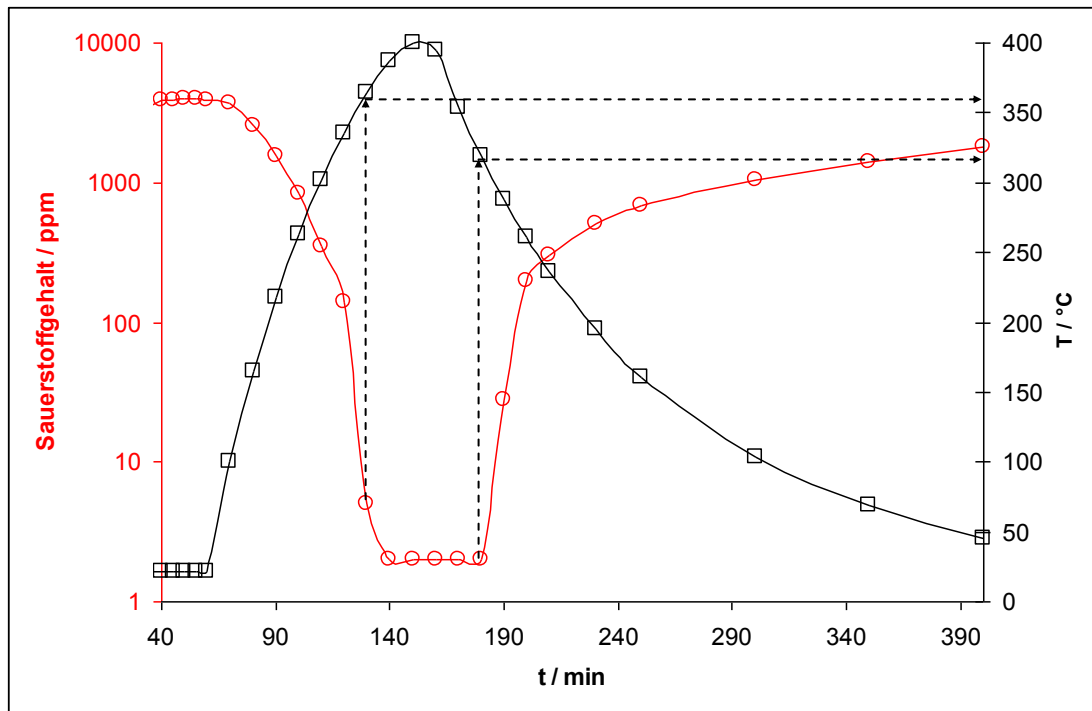
Die Synthese der Katalysatoren für die Reaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgte mittels Imprägniermethode. Dabei wurden geeignete Übergangsmetallsalze im entsprechenden Gewichtsverhältnis mit zweckmäßigen Trägermaterialien innig miteinander in einem Lösungsmittel vermischt und durch Entfernen des Lösungsmittels auf den Träger aufgebracht. In einem zweiten Schritt wurden die auf den Träger aufbrachten Übergangsmetallsalze in einem Temperaturprogramm bis 400 °C im Ofen kalziniert, um die entsprechenden Metalle auf den Trägermaterialien zu generieren. Als geeignete Übergangsmetallprecursoren wurden Salze der Metalle Nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Palladium ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Platin ( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ) auf die beiden Trägermaterialien Aluminiumoxid ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und Aktivkohle (C) gebracht. Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren erfolgte mittels Elementaranalyse (ICP-OES) und mittels Pulverdiffraktometrie. Die Gewichtsanteile wurden auf 2 Gew.-% Metall eingestellt. Es zeigte sich, dass Aktivkohle ungeeignet für die Benutzung als Trägermaterial ist, da aufgrund der kleinen Partikelgröße eine Anwendung im Austestungsreaktor nicht zweckmäßig ist und es zum Druckanstieg des Gasstroms aufgrund der sehr feinen Schüttung kommt. Es wurde somit auf Aluminiumoxid als einziges anwendbares Trägermaterial zurückgegriffen und die Katalysatoren anwendungsbeding über vier Generationen weiterentwickelt.

### 1.2.2 Austestung der Katalysatoren am Reaktorstand

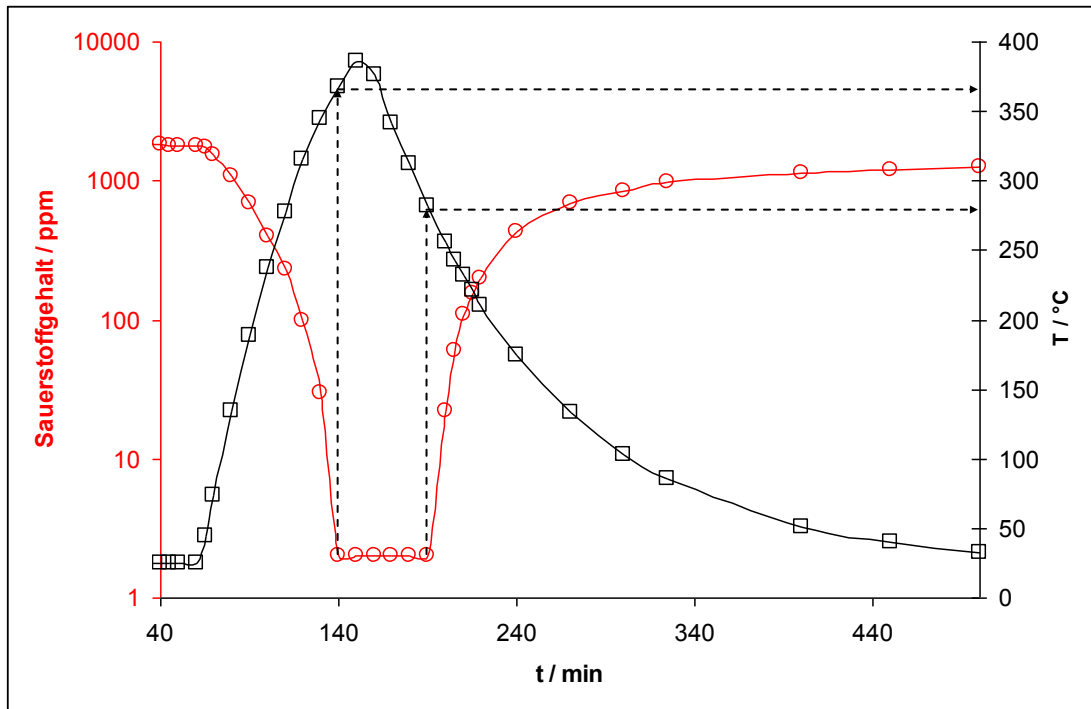
Für die Testreihen der Katalysatoren der ersten Generation wurde der Gesamtgasstrom auf ca. 450 ml/min beschränkt, wobei der Gasstrom an Wasserstoff gleich groß dem an Sauerstoff war und der Ausgangssauerstoffgehalt nicht größer als 5.000 ppm betragen sollte ( $\text{N}_2$ : 450;  $\text{O}_2$ : 0,5;  $\text{H}_2$ : 0,5 ml/min). Die Sauerstoffgehaltsbestimmungen erfolgten am modifizierten Reaktorstand im Temperaturbereich von 20 bis 400 °C in einem Zyklus mit Aufheiz- und Abkühlprogramm. Der Reaktorstand wurde entsprechend für die Katalysatormaterialien umgerüstet. Dabei wurden die Prozessabläufe so modifiziert und weitestgehend vereinfacht, dass ein Routinebetrieb zur Sauerstoffgehaltsbestimmung gewährleistet ist.

Es ist aus Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt im Gasstrom bei Erhöhung der Temperatur auf ein Minimum sinkt. Dieses wurde im Bereich von 1 bis 3 ppm detektiert. Dieser Wert ist zugleich der Ausgangssauerstoffgehalt des reinen Stickstoffstroms. Bei Abkühlen des Reaktors steigt der Sauerstoffgehalt wiederum auf seinen Ausgangswert an. Abbildungen Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 zeigen deutlich, dass die „kritische“ Temperatur, bei der ein Sauerstoffgehalt im Gasstrom von 10 ppm unterschritten wird, abhängig vom eingesetzten Katalysator ist. Die „kritische“ Temperatur des Aufheizens beträgt für 2 % Ni@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $T_{\text{krit,heat}} = 360$  °C, für 2 % Pd@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $T_{\text{krit,heat}} = 370$  °C und für 2 % Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $T_{\text{krit,heat}} = 290$  °C. Beim Abkühlen ist ein ähnliches Verhalten

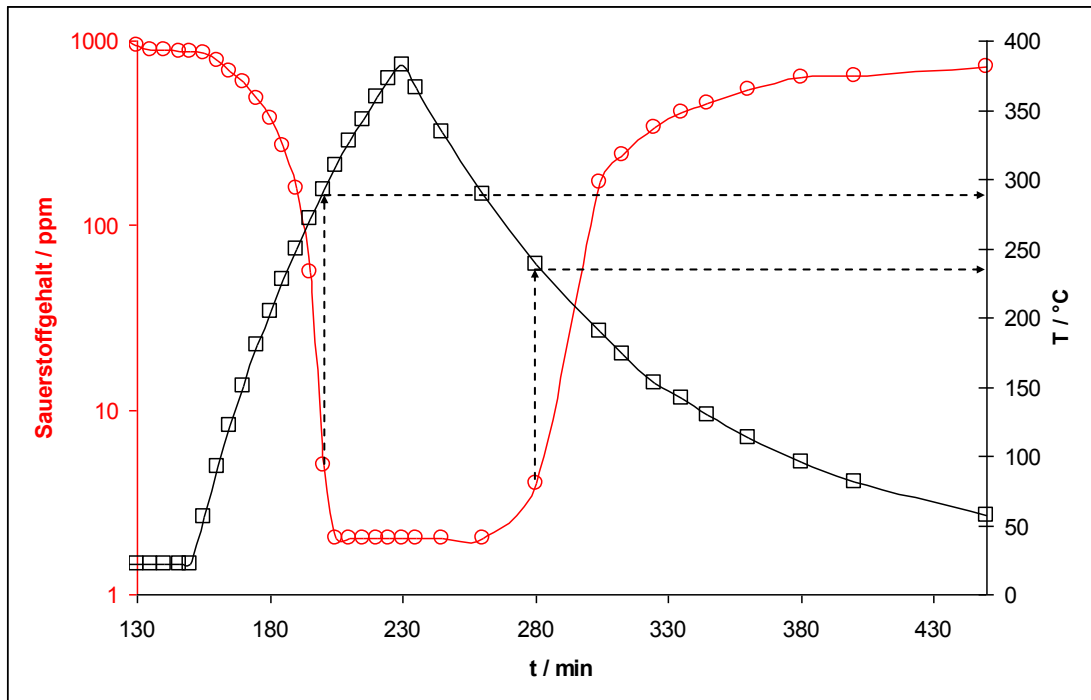
zu erkennen, wobei die „kritischen“ Temperaturen des Aufheizens beim Abkühlen, aufgrund bereits aufgebrauchter Aktivierungsenergie, unterschritten werden können, um dennoch einen O<sub>2</sub>-Gehalt < 10 ppm zu erhalten. Die „kritische“ Temperatur des Abkühlens beträgt für 2 % Ni@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $T_{\text{krit,cool}} = 320 \text{ °C}$ , für 2 % Pd@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $T_{\text{krit,cool}} = 270 \text{ °C}$  und für 2 % Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $T_{\text{krit,cool}} = 240 \text{ °C}$  (siehe Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 gestrichelte Pfeile). Es wird somit ersichtlich, dass die höchste Aktivität und damit die niedrigste „kritische“ Temperatur beim Einsatz von Pt erreicht werden konnte.



**Abbildung 7:** Temperaturabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei Verwendung von 2 % Ni@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Pfeile: Temperaturbereich, bei dem beim Aufheizen (> 360 °C) bzw. Abkühlen (> 320 °C) O<sub>2</sub>-Gehalt < 10 ppm].

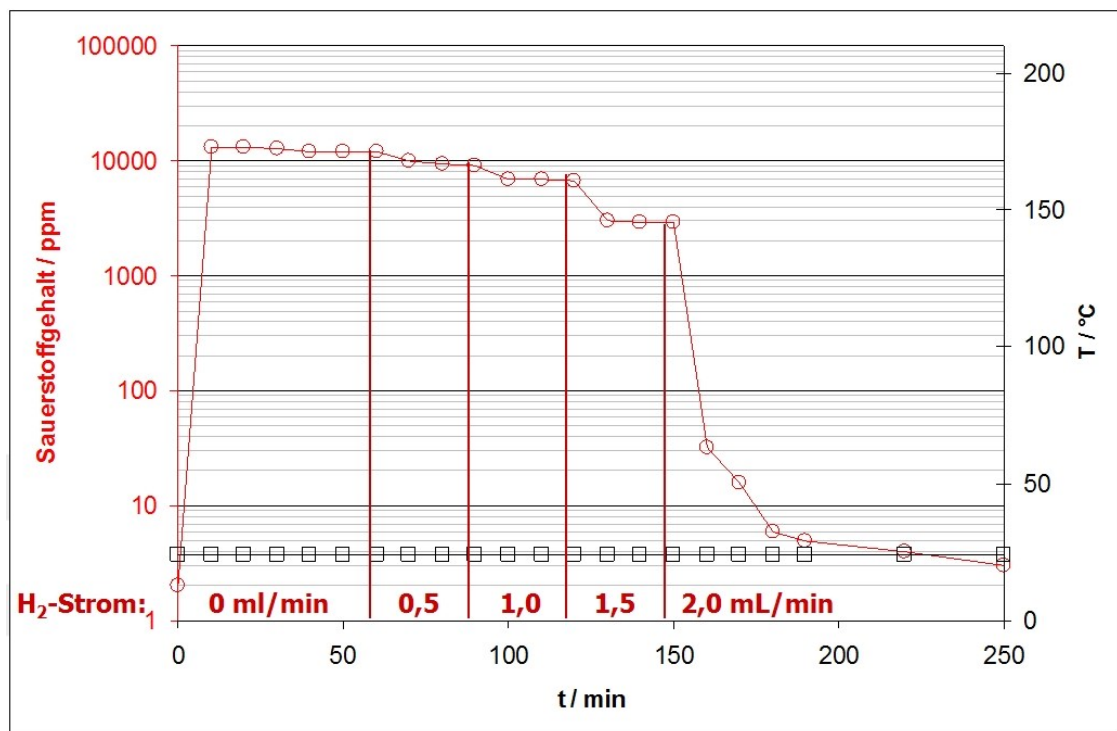


**Abbildung 8:** Temperaturabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus  $N_2/O_2/H_2$  bei Verwendung von 2 % Pd@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Pfeile: Temperaturbereich, bei dem beim Aufheizen (> 370 °C) bzw. Abkühlen (> 270 °C) O<sub>2</sub>-Gehalt < 10 ppm].



**Abbildung 9:** Temperaturabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus  $N_2/O_2/H_2$  bei Verwendung von 2 % Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Pfeile: Temperaturbereich, bei dem beim Aufheizen (> 290 °C) bzw. Abkühlen (> 240 °C) O<sub>2</sub>-Gehalt < 10 ppm].

Ausgehend von den Ergebnissen wurde exemplarisch die Katalysatoraktivität von Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weitergehend untersucht, da sich bei Verwendung von Platin die niedrigste Anspringtemperatur zeigte. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Stöchiometrie der Wasserstoffoxidation näher untersucht. In Abbildung 10a ist der stöchiometrieabhängige Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei Verwendung von 2 Gew.-% Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der zweiten Katalysatorgeneration bei Raumtemperatur gezeigt. Es wird ersichtlich, dass bei stöchiometrischer Fahrweise (Sauerstoff: Wasserstoff = 1:2) der Restsauerstoffgehalt bei Raumtemperatur erfolgreich innerhalb kurzer Zeit auf <10 ppm abgesenkt werden kann. Es ist damit gezeigt worden, dass mit dem System Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein bei Raumtemperatur effektiver Katalysator vorliegt, der den Restsauerstoffgehalt wirksam auf <10 ppm absenken kann. Aufgrund von Literaturstudium wurde weiterhin die Wirksamkeit des Katalysators auch in kleineren Beladungen (1 Gew.-%) und in Gasströmen mit Kohlenwasserstoffen (als Basis für simuliertes Biogas) evaluiert und für anwendbar beurteilt.<sup>2</sup> Es sollte jedoch bei der Anwendung optional das Katalysatorbett auf mindestens 100 °C beheizbar sein, um einer Kondensation des gebildeten Wasserdampfs im Reaktor vorzubeugen.

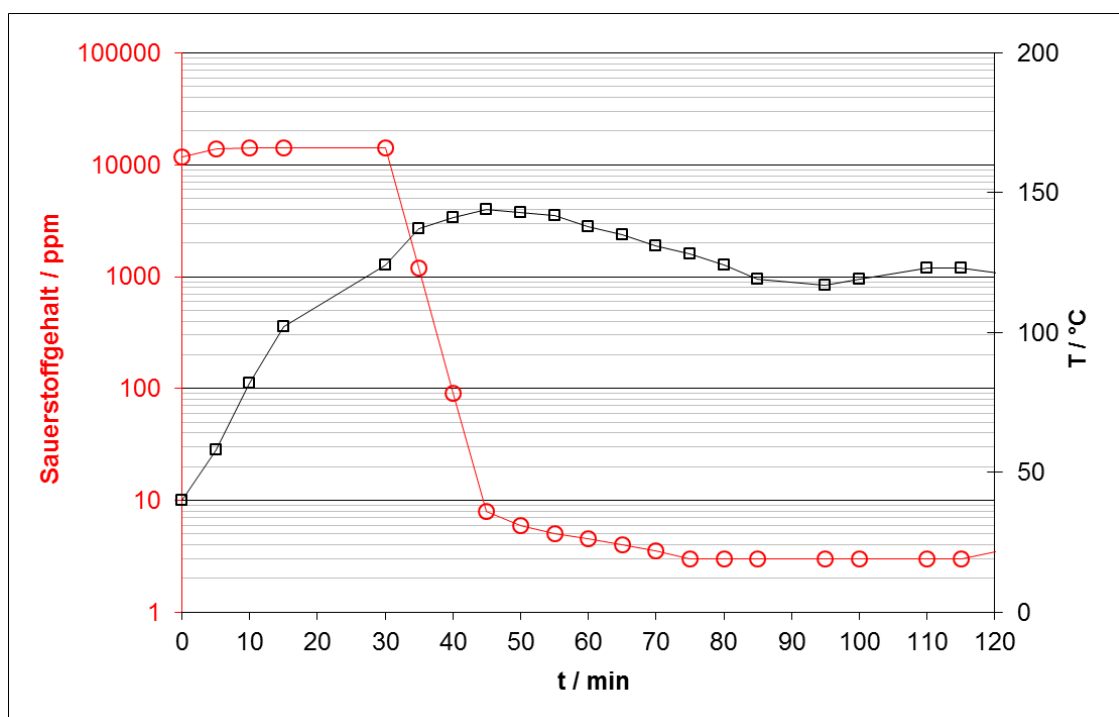


**Abbildung 10:** Stöchiometrieabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei Verwendung von 2 Gew.-% Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur [O<sub>2</sub>-Strom = 1 mL/min].

Weiterhin wurde die Katalysatoraktivität eines Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators in simuliertem Biogas untersucht, um Aussagen über ein Realverhalten des Katalysators an einer Biogasanlage zu ermitteln. In Abbildung 11 ist der Verlauf des Sauerstoffgehalts eines Gemisches bestehend aus CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei Verwendung von 1 Gew.-% Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der dritten Katalysatorgeneration

<sup>2</sup> siehe: Patent US 5284526, 1994.

gezeigt. Die Temperatur des Reaktors wurde von Raumtemperatur auf 100 bis 150 °C reguliert, um eventuelles Kondensieren von gebildetem Wasserdampf zu verhindern. Als Startbedingungen wurden von 100 % CH<sub>4</sub> ausgegangen, wobei dem Gasstrom 1 mL/min O<sub>2</sub> beigefügt wurde. Der Sauerstoffgehalt des Gasstroms wurde so auf ca. 1 Vol.-% eingestellt. Nach 30 min. wurde dem Gasstrom zusätzlich H<sub>2</sub> beigemischt (2 mL/min). Sofort wurde der Katalysator aktiv und reduzierte den im Gasstrom vorhandenen Sauerstoff zu Wasserdampf mittels Wasserstoff. In Intervallen wurde zusätzlich die Zusammensetzung des Biogasstroms weiter variiert. Es wird ersichtlich, dass auch bei Verwendung einer simulierten Biogasatmosphäre innerhalb kurzer Zeit der Restsauerstoffgehalt auf < 10 ppm abgesenkt werden kann. Somit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass mit dem System Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der dritten Katalysatorgeneration ein effektives Katalysator-System vorliegt, welches auch in simulierten Biogasströmen zur Anwendung kommen kann.



**Abbildung 11:** Verlauf des Sauerstoffgehalt eines simulierten Biogases (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) bei Verwendung von 1 Gew.-% Pt@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [t = 0: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 100:0, O<sub>2</sub> = 1 mL/min, H<sub>2</sub> = 0 mL/min; t = 30 min: H<sub>2</sub> = 2 mL/min; t = 80 min: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 90:10; t = 95 min: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 80:20; t = 110 min: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 70:30].

In den Untersuchungen konnten keinerlei zeitabhängige Änderungen der Katalysatorwirksamkeit festgestellt werden (Standzeit), wobei aber zu vermuten ist, dass die bekannten Katalysatorgifte wie zum Beispiel H<sub>2</sub>S und andere schwefelhaltige Verbindungen die Standzeit und die Katalysatoraktivität enorm verkürzen können. Aufgrund der Bauweise der Biogasanlage ist aber nicht mit schwefelhaltigen Verbindungen am Punkt der Sauerstoffentfernung zu rechnen. Aufgrund der hervorragenden Wirkungsweise der Katalysatoren der dritten Generation mündeten die Untersuchungen in den Meilenstein M4.

Intensiver Katalysatorenschutz wird durch kommerziell verfügbare ZnO/ZnS-Systeme erreicht und bereits angewandt.

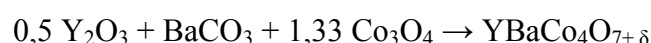
Die vierte Katalysatorgeneration basierte auf Multikomponenten-Aerogele. Diese Multikomponenten-Aerogele bestanden aus einem TiO<sub>2</sub>-Trägermaterial, welches mit metallischen Nanopartikeln (Pt, Rh, Ir, Au) beschichtet wurde, die ihrerseits in einer Kohlenstoffmatrix (reduziertes Graphenoxid, rGO) eingebettet waren. Dadurch gelang es, funktionalisierte TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel zu generieren, die zur Ausbildung von mesoporösen dreidimensionalen Netzwerken befähigt waren. Die Synthese dieser Systeme folgte in der Regel vier Synthesestufen, die sich wie folgt gliederten: 1. Synthese von TRIS-funktionalisierten Anatas-Nanopartikeln <sup>[41]</sup> 2. Generierung von metallischen Nanopartikeln (Pt, Rh, Ir, Au) durch physikalische und/oder chemische Methoden; 3. Darstellung von rGO <sup>[42]</sup> 4. Darstellung von gemischten Nanopartikel-Dispersionen zur Generierung der Aerogele. Die so im Milligramm-Maßstab synthetisierten Materialien zeigten höchste katalytische Aktivität bei Verwendung minimaler Edelmetallanteile. Aufgrund der sehr anspruchsvollen Syntheseroute konnten die Substanzen jedoch nicht im Multi-Gramm-Maßstab dargestellt werden (Up-Scaling), sodass sie derzeit nicht in die eigentliche katalytische Entfernung von Sauerstoff aus simulierten Biogasströmen eingesetzt werden können.

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgertem Platin der dritten Katalysatorgeneration (niedrige Beladung von 1 Gew.-% möglich, niedrige aktive Temperatur von 25 C) konnte auf die Entwicklung von bi- und tri-metallischen Phasen und der Einführung von Promotoren aus dem Übergangsmetallbereich zur Erhöhung der Aktivität bei reduzierten Temperaturen im Rahmen dieses Projektes verzichtet werden.

### 1.3 Absorptiver Weg (LIKAT)

#### 1.3.1 Synthese der Sauerstoffdefizit-Struktur YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub>, deren Charakterisierung und thermogravimetrische Austestung:

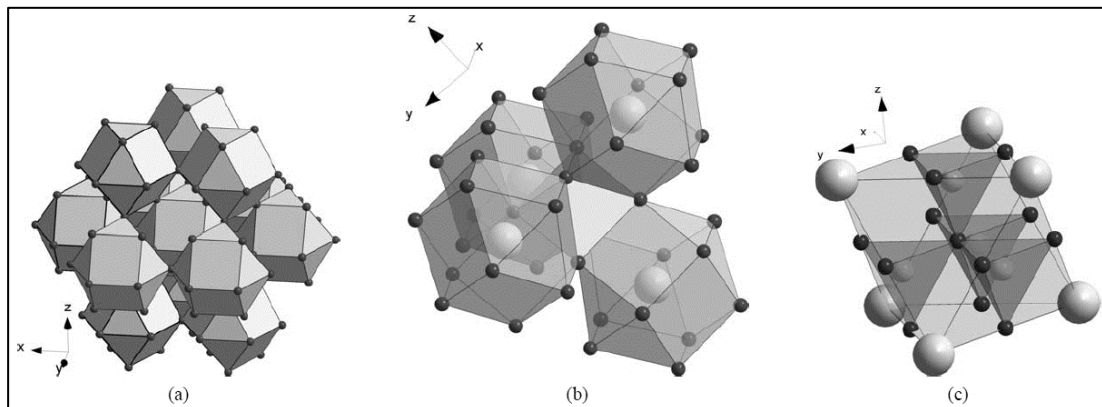
Die Synthese der Sauerstoffdefizit-Struktur YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> erfolgte mittels Hochtemperatursynthese. Dabei wurden im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis die Komponenten Yttrium(III)-oxid Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bariumcarbonat BaCO<sub>3</sub> und Cobalt(II, III)-oxid Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> innig miteinander gemörsert und über einen Zeitraum von 5 Stunden bei 1000 °C in einem Ofen zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute des so erhaltenen Materials betrug 98 %. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Charakterisierung des Produkts erfolgte mittels Pulver-XRD (Röntgenbeugung zur Untersuchung der Phasenreinheit), ICP-OES (Analyse des Co-, Ba- und Y-Gehalts) und TG (Thermogravimetrie, Untersuchung der Sauerstoffaufnahmefähigkeit). Das Produkt stimmt mit den in der Literatur bekannten Charakteristika überein. Abbildung 12 zeigt Ausschnitte

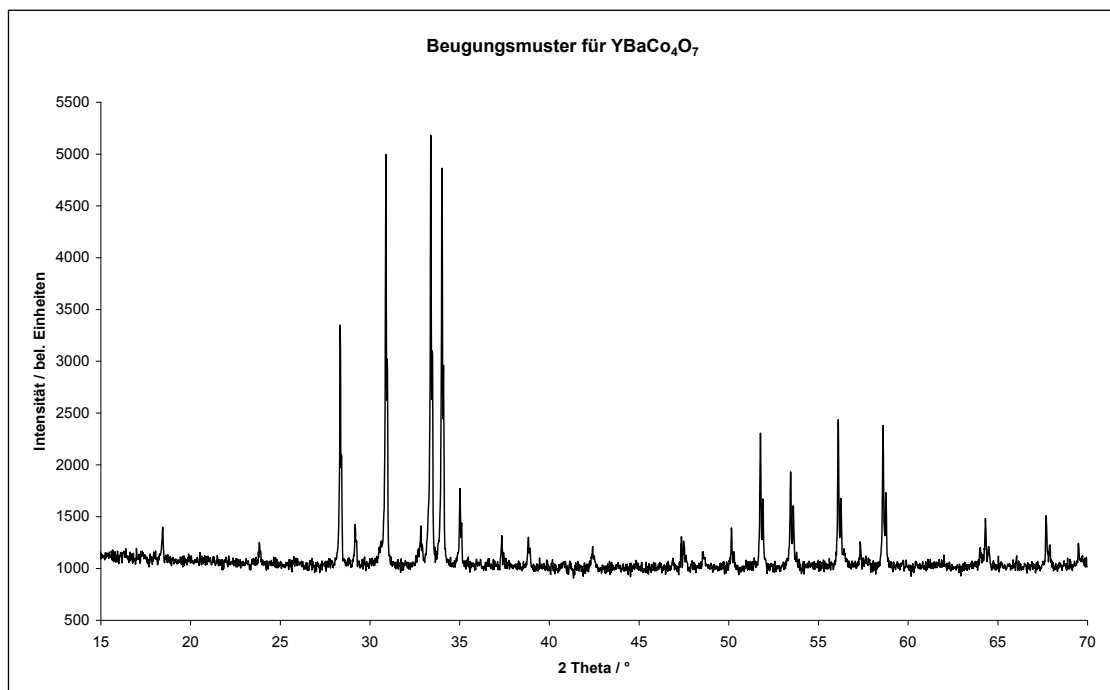


aus der Kristallstruktur von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  mit den drei wichtigsten Strukturmotiven in den Teilabbildungen (a) bis (c).  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Zellparametern  $a = 6,2982(4)$  und  $b = 10,2467(9)$  Å.



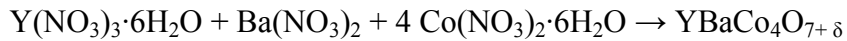
**Abbildung 12**<sup>[43]</sup>: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  - (a) h c p Stapelung der Ba-enthaltenen Antikuboktaeder; (b) das Y-enthaltene Oktaeder innerhalb der Tetraederlücke zwischen vier Ba-Polyedern; (c) vier Co-Tetraeder, die die Oktaederlücke zwischen sechs Ba füllen.

Abbildung 13 zeigt das Pulver-Diffraktogramm einer über Hochtemperatursynthese hergestellten Probe von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  im Bereich  $2\theta = 15$  bis  $70^\circ$ . Das Diffraktogramm ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten und zeigt außerdem, dass es sich um eine einphasige Probe handelt.



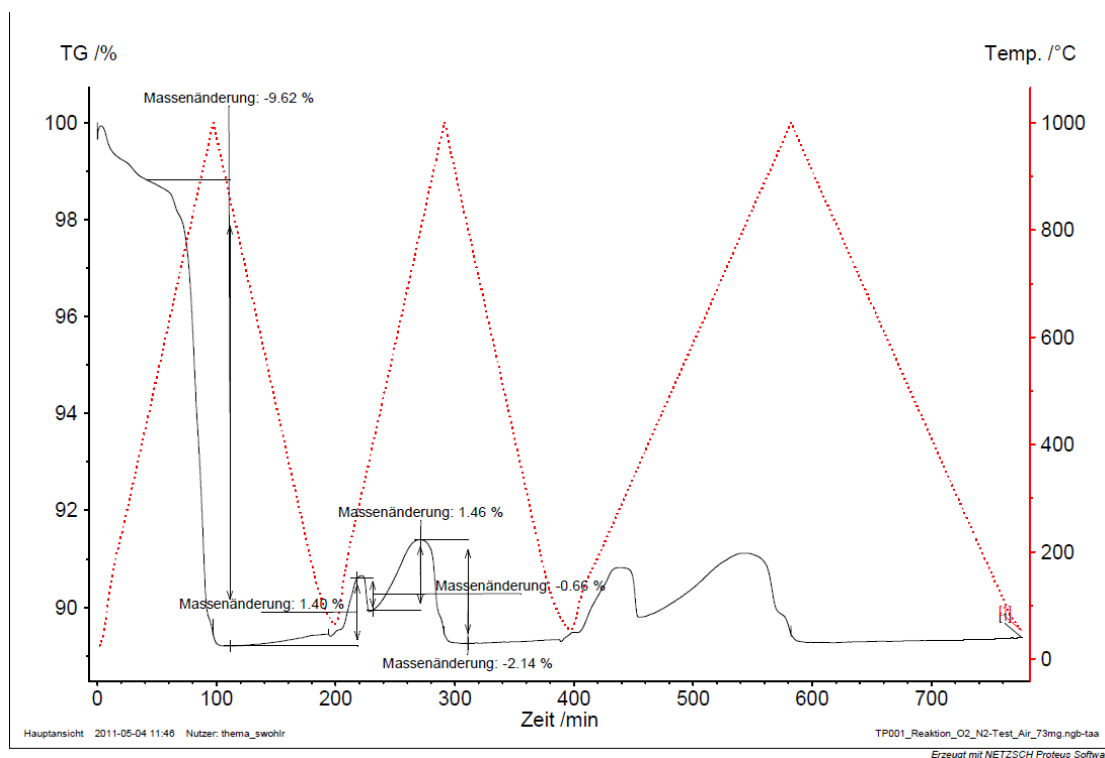
**Abbildung 13**: Pulver-Diffraktogramm (XRD) einer über Hochtemperatursynthese hergestellten Probe von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

Eine Erweiterung des Synthespektrums auf die PVA/Zucker-Methode erfolgte im Hinblick auf eine veränderte Morphologie und Primärpartikelgröße des Produkts. Dabei wurden im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis die Komponenten Yttrium(III)-nitrat-hexahydrat  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Bariumnitrat  $Ba(NO_3)_2$  und Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  zusammen mit Polyvinylalkohol und Saccharose in Wasser gelöst und weitestgehend eingedampft. Der so enthaltene Rückstand wurde anschließend bei 250 °C getrocknet und anschließend bei 1.000 °C zur Reaktion gebracht (Ausbeute > 90 %)

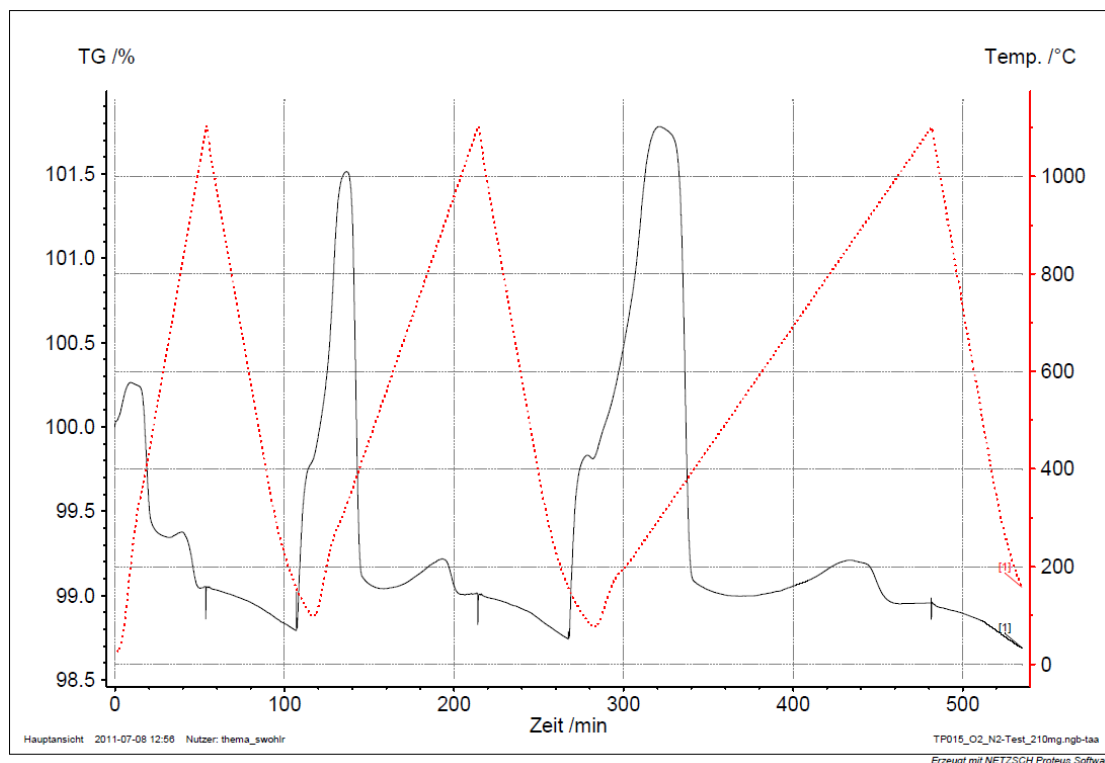


Die Charakterisierung des Produktes erfolgte wiederum mittels Pulver-XRD, ICP-OES und TG. Das über die PVA/Zucker-Methode erhaltene Material stimmte in seinen Eigenschaften mit dem Hochtemperatursyntheseprodukt und den Literatur bekannten Eigenschaften überein.

In Abbildung 14 ist im Bereich bis 100 Minuten die Festkörperreaktion unter  $CO_2$ -Freisetzung dargestellt (-9,6 Gew.-%; theoret. -9,1 Gew.-%). Aus Abbildung 15 wird ersichtlich, dass im Bereich zwischen 100 bis 300 °C reversibel circa 3 Gew.-% Sauerstoff vom Material aufgenommen werden, die dann vollständig im Bereich bis 400 °C wieder abgegeben werden.

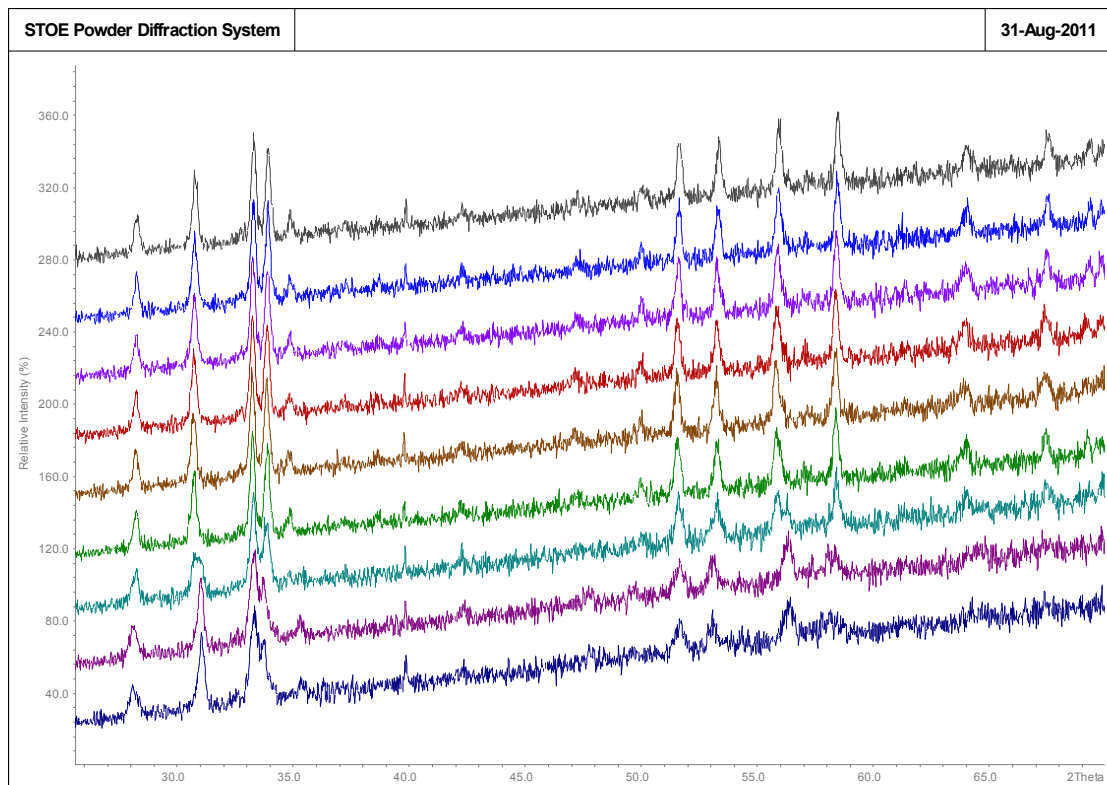


**Abbildung 14:** Thermogramm (TG-Kurve) einer über Hochtemperatursynthese hergestellten Probe von  $YBaCo_4O_{7+\delta}$  im Temperaturbereich zwischen 30 und 1.100 °C mit den Heizraten 10 und 5 K/min [im Bereich bis 100 min. ist die Festkörperreaktion mit der Freisetzung von  $CO_2$  (-9,6 Gew.-%) zu sehen].



**Abbildung 15:** Thermogramm (TG-Kurve) einer über die PVA/Zucker-Methode hergestellten Probe von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  im Temperaturbereich zwischen 30 und 1.100 °C mit den Heizraten 20, 10 und 5 K/min.

Die Effekte der Sauerstoffaufnahme in die Kristallstruktur wurden außerdem mit Hilfe von *in situ*-XRD-Methoden weitergehend untersucht. Dabei zeigte sich (siehe Abbildung 16), dass  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  eine strukturelle Umwandlung bei 350 °C erfährt, die bei 400 °C beendet ist. Dies ist im Einklang mit dem mittels TG bestimmten Verhalten der Sauerstoffaufnahme und -abgabe.

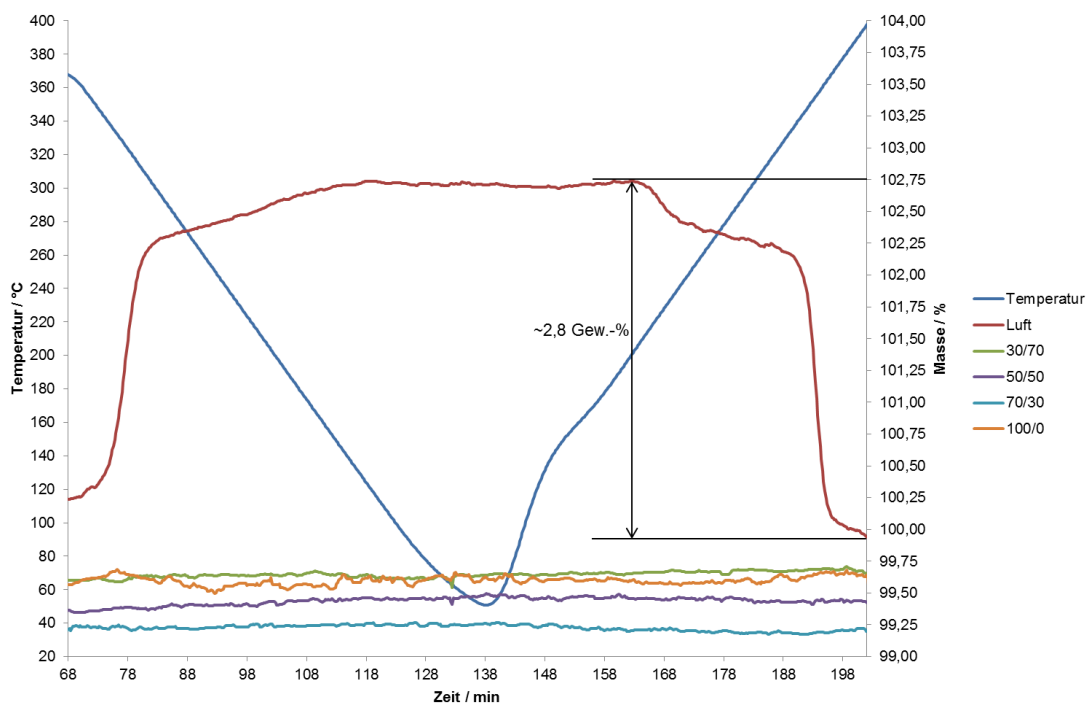


**Abbildung 16:** Temperaturabhängige Pulver-Diffraktogramme von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in synthetischer Luft-Atmosphäre (v.u.n.o.:  $250\text{ °C} \rightarrow 450\text{ °C} \rightarrow 250\text{ °C}$ ; Intervall = 50 K).

Zunächst sollte durch vollständige/partielle Substitution der A-Plätze in Substanzen der allgemeinen  $\text{ABC}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Struktur der Einfluss auf die Temperatur der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe untersucht werden. A-Plätze wurden z.B. durch die Elemente Ca oder La variiert.  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  zeigte sich aber als Verbindung der Wahl, da die maximale Sauerstoffaufnahmefähigkeit in allen Verbindungen bei maximal  $\sim 3$  Gew.-% liegt; vgl. dazu die Reaktion  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  ( $M = 573,96\text{ g/mol}$ ) +  $0,5\text{ O}_2 \rightarrow \text{YBaCo}_4\text{O}_8$  ( $M = 589,96\text{ g/mol}$ ):  $\Delta m = 2,8$  Gew.-%. Analoge Variationen sollten weiterhin auf den B- und C-Plätzen erfolgen. Geeignete Elemente waren dabei z.B. Fe oder Ni. Daneben erfolgte eine weiterführende Materialentwicklung auf Basis der  $\text{ABC}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Struktur und verwandter Strukturtypen. Die Reihe der getesteten Verbindungen umfasste folgende Substanzen:  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ ,  $\text{YBaFe}_4\text{O}_7$ ,  $\text{YBaNi}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaBaNi}_4\text{O}_7$ ,  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-y}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . An allen Materialien wurden die Sauerstoffaufnahmekapazität und die zugrunde liegenden physikochemischen Parameter bestimmt. Die davon abgeleiteten Prozessparameter sowie die Sauerstoffaufnahmefähigkeit erschienen bei der Substanz  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  am geeignetsten, sodass weiterführende Studien ausschließlich an diesem Material durchgeführt wurden.

Um die Umsetzbarkeit von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in realen Biogasströmen zu untersuchen, wurde mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen das Verhalten von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in simulierten

Biogasatmosphären untersucht. Dazu bestand die Untersuchungsatmosphäre jeweils aus einem kontinuierlichen 100 ml/min-Strom eines Gemisches aus Methan ( $\text{CH}_4$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ). Der  $\text{O}_2$ -Anteil wurde bei allen Untersuchungen bei konstant 2 % (2 ml/min) belassen. Die  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Verhältnisanteile lagen zwischen 0 und 100 %. Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt: 1. synthetische Luft (Kontrollversuch, 25 %  $\text{O}_2$  in Stickstoff), 2.  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 100:0$ ; 3.  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 70:30$ , 4.  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 50:50$ , 5.  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 30:70$ . Die durchgeführten Messungen zeigten, dass lediglich unter Verwendung von Luft als Atmosphärenstrom eine Gewichtzu- und -abnahme im  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  detektiert werden konnte (s. Abbildung 17). Im simulierten Biogas konnte keinerlei Aktivität festgestellt werden. Es ist aber zu beachten, dass es sich in der Versuchsanordnung um thermogravimetrische Messungen handelt, bei denen das Atmosphärengas lediglich den Probeniegel überspült, nicht jedoch wie in der von Dreyer & Bosse entwickelten Durchflussmessanordnung. Weitere Untersuchungen, die zu einem positiven Ergebnis der Verwendung von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in simulierten Biogasströmen führten, werden in Kapitel 1.4.3 näher ausgeführt (s. dort).



**Abbildung 17** : Thermogramme von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in verschiedenen simulierten Biogasatmosphären und Luft (Gesamtfluss: 100 ml/min;  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 100:0; 70:30, 50:50, 30:70$ ).

### 1.3.2 Aufbau und Inbetriebnahme eines Ozonisationsreaktors:

Infolge der positiven Effekte der PVA/Zucker-Methode (kleine Partikelgröße), wurde ein Konzept zu weiteren Verstärkung dieser entwickelt, welches im Aufbau und in der

Inbetriebnahme eines Ozonisationsreaktors mündete. Der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Ozonisationsreaktors zum Ausbrand von organischen Resten des Rückstands aus der PVA/Zucker-Synthese erfolgten in Hinblick auf die Durchführbarkeit im Temperaturintervall von 25 °C bis 200 °C. Ein partieller Ausbrand der organischen Reste konnte erfolgreich im Temperaturbereich von 150 °C bis 200 °C beobachtet werden. Das Temperaturintervall wurde so gewählt, dass noch ein praktikabler Anteil von Ozon im Sauerstoff/Luft-Strom vorhanden war. Abbildung 18 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Versuchsstandes; Abbildung 19 den temperaturabhängigen Ozonkonzentrationsverlauf im Bereich zwischen 27 °C bis 277 °C nach folgender Gleichung:



Das Prinzip der temperaturabhängigen Ozonstabilität wurde im Versuchsaufbau erfolgreich auch zur Umwandlung von Ozon in Sauerstoff nach dem mit der Probe beladenen Wirbelschichtreaktor angewendet. Dabei wurde ein entsprechender zweiter Ofen auf mindestens 300 °C temperiert, um eine vollständige Umwandlung des Ozons in Sauerstoff zu bewirken (siehe Abbildung 18). Die gewinnbringende Anwendbarkeit auf Materialsynthesen wird derzeit untersucht.

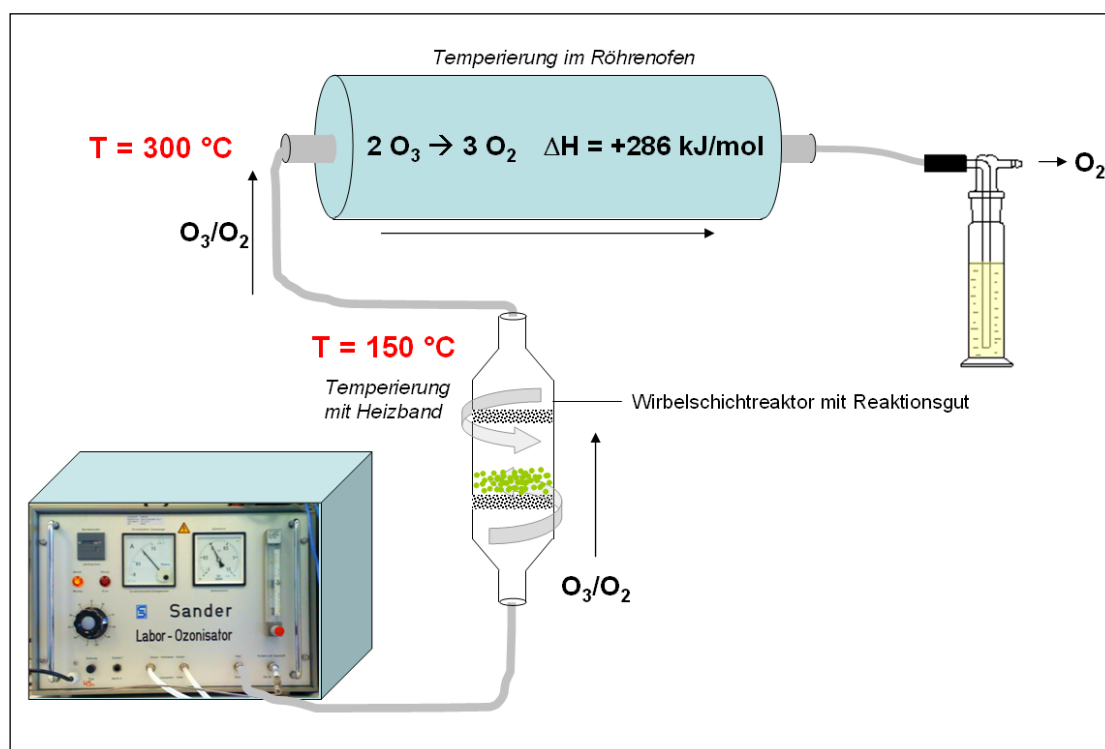


Abbildung 18: Übersichtschemata des Ozonisationsreaktors.

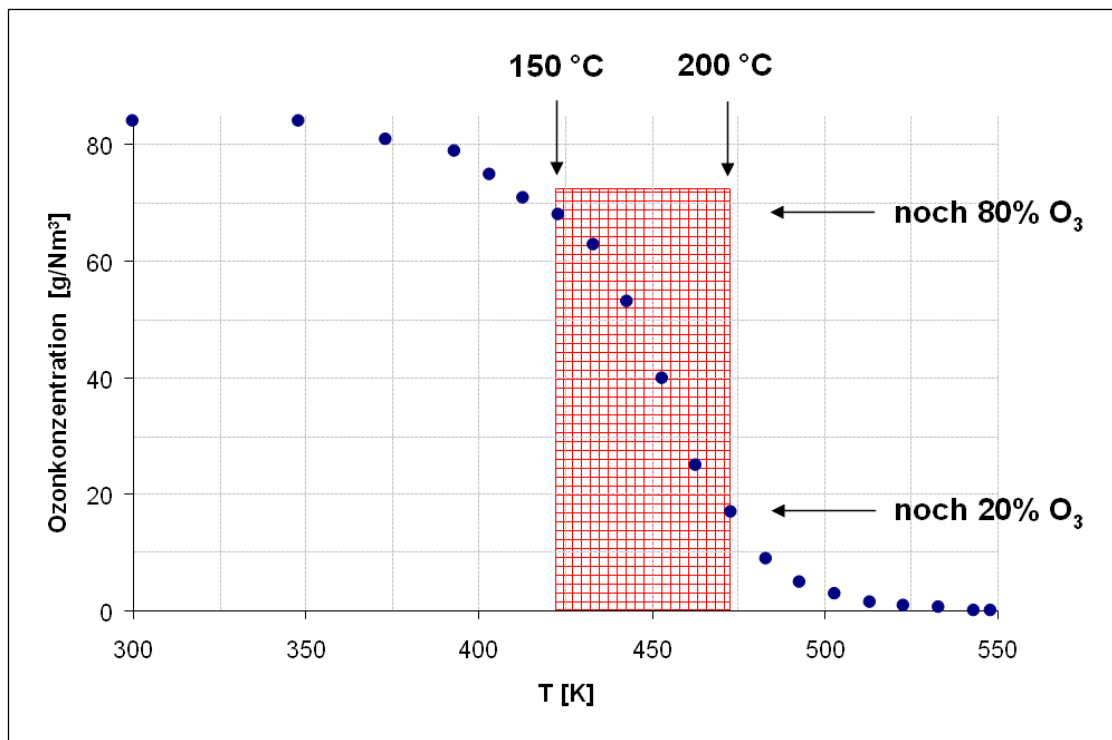
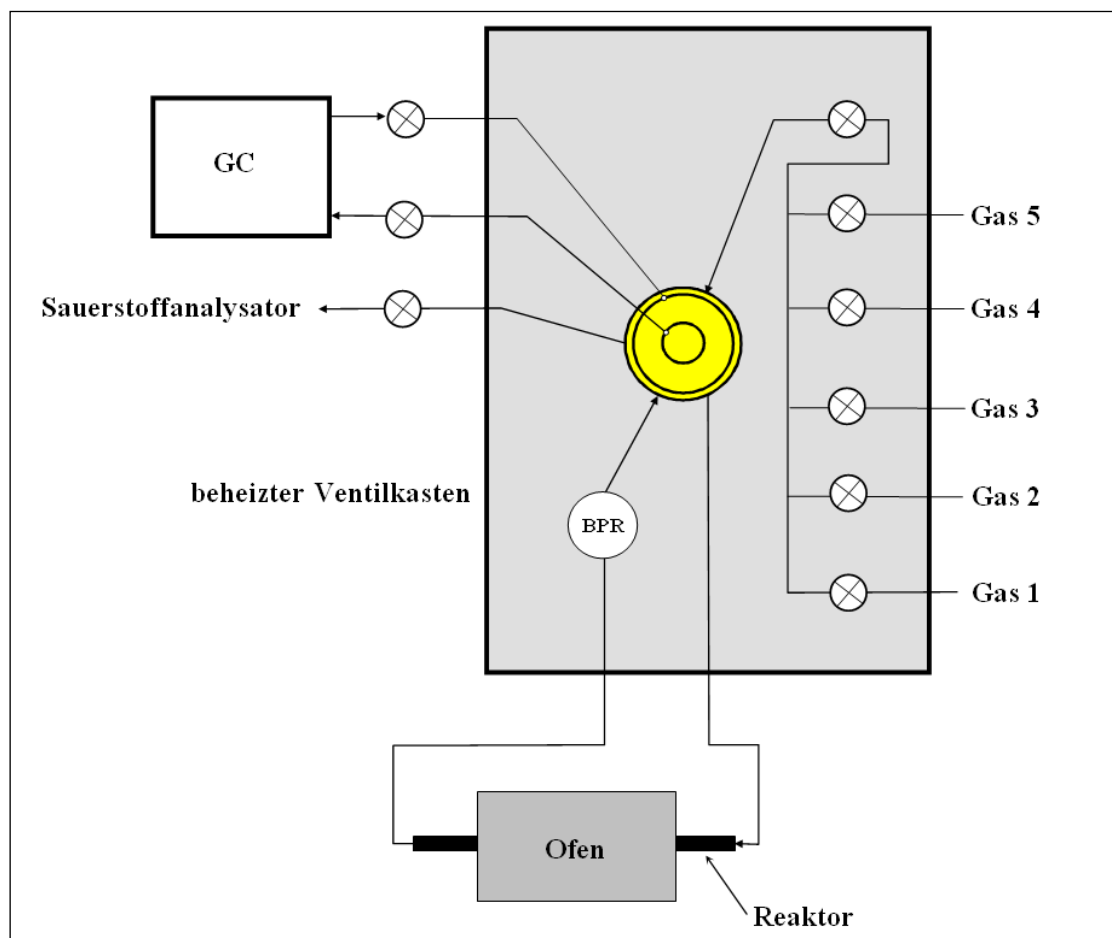


Abbildung 19: Temperaturabhängiger Ozonkonzentrationsverlauf.<sup>[44]</sup>

### 1.3.3 Aufbau und Inbetriebnahme des Reaktorstands und Austestung von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

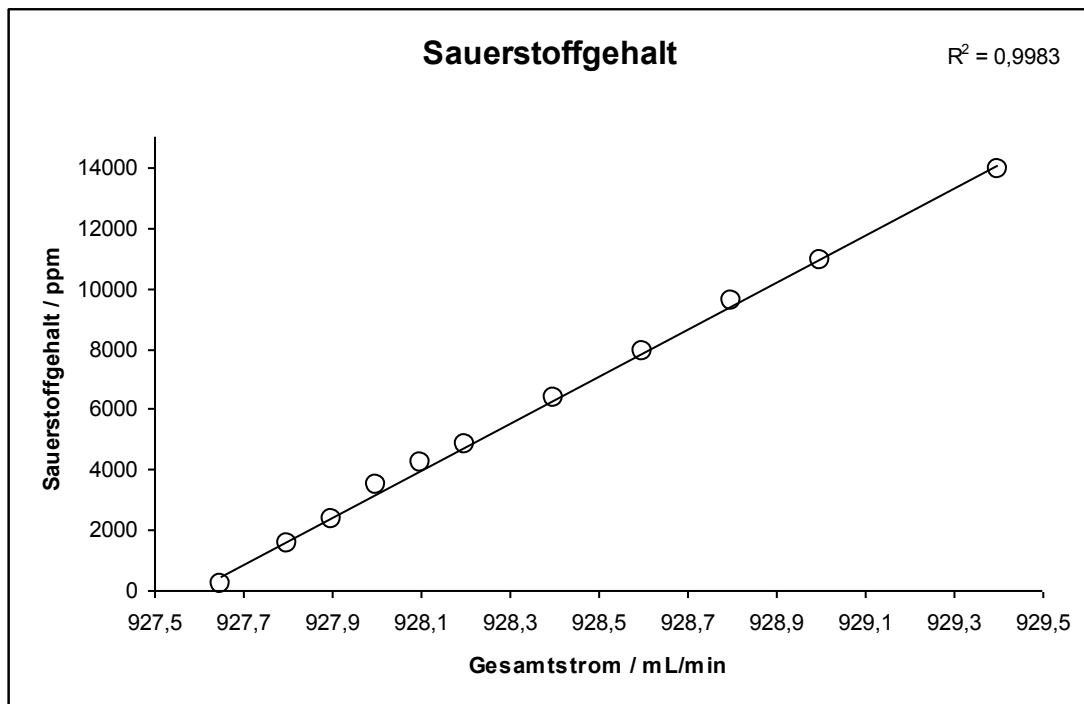
Der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Reaktorstands zur Untersuchung des Sauerstoffgehalts in Gasmischungen beim Einsatz von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  erfolgte mit dem in Abbildung 20 dargestellten Schemas. Dabei können bis zu 5 Gase (vorzugsweise  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) in beliebigen Gasstromverhältnissen (0,1 bis 1.000 ml/min) miteinander vermischt und über einen beheizten Reaktor geschickt werden. Der Gasstrom wird dann wahlweise zu einem Sauerstoffanalysator (Sauerstoffgehaltsdetektion) bzw. in einen Gaschromatographen (GC) geleitet. Abbildung 20 zeigt den schematischen Aufbau des Reaktorstands zur Sauerstoffgehaltsuntersuchung in Gasmischungen. Für den verwendeten Sauerstoffspurenanalysator wurden gerätespezifische Sauerstoffgehalts-Kalibrierkurven bei verschiedenen Gasmischungen ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) und Gasströmen (Gesamtstrom zwischen 450 und 1.000 ml/min) aufgenommen, um das Ansprechverhalten ohne Sauerstoffabsorption zu ermitteln (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22). Abbildung 21 verdeutlicht die Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Gesamtstrom bei Zugabe von Sauerstoffströmen in der Größenordnung 0 bis 2 ml/min. Abbildung 22 verdeutlicht die Abhängigkeit des Sauerstoffgehalt im Gesamtstrom bei Variation des Stickstoffstrom (250 bis 1.000 ml/min) unter Konstanthaltung des Sauerstoffstroms (0,6 ml/min). Weiterhin wurden erste Testreihen mit einem mit  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  gefüllten Reaktor bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Gesamtgasstrom vermessen (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Abbildung 23 zeigt die temperaturabhängige Sauerstoffkonzentration beim Aufheizen auf 400 °C und dem folgenden Abkühlen auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von 450 Minuten.



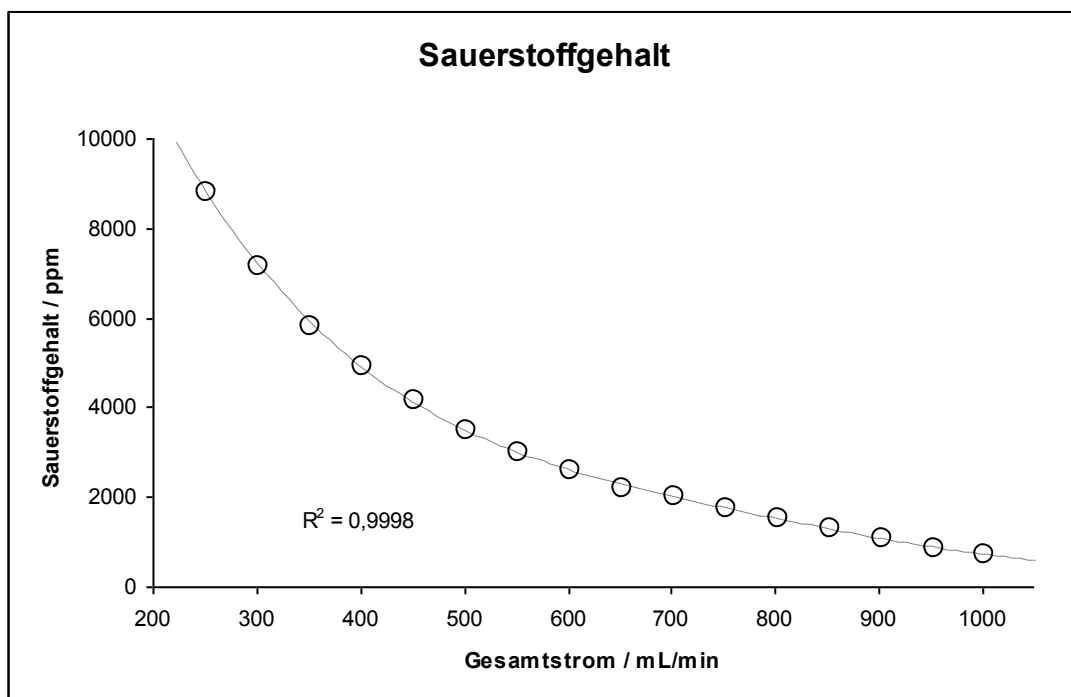
**Abbildung 20:** Übersichtsschema des in Betrieb genommenen Reaktorstands zur Sauerstoffgehaltsuntersuchung in Gasmischungen.

Es ist aus den Abbildung 23 und Abbildung 24 zu erkennen, dass ganz in Analogie zu den Thermogrammen (siehe Abbildung 15) der Sauerstoffgehalt im Gasstrom auf ein Minimum sinkt, da in diesem Bereich die Sauerstoffaufnahmefähigkeit von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  am höchsten ist. Abbildung 24 verdeutlicht dieses Verhalten bei isothermer Reaktionsführung (ab circa 90 Minuten). Das reversible Sauerstoffaufnahme-Verhalten von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , welches mittels TG bestimmt wurde, konnte auch im Reaktorstand detektiert und bestätigt werden.

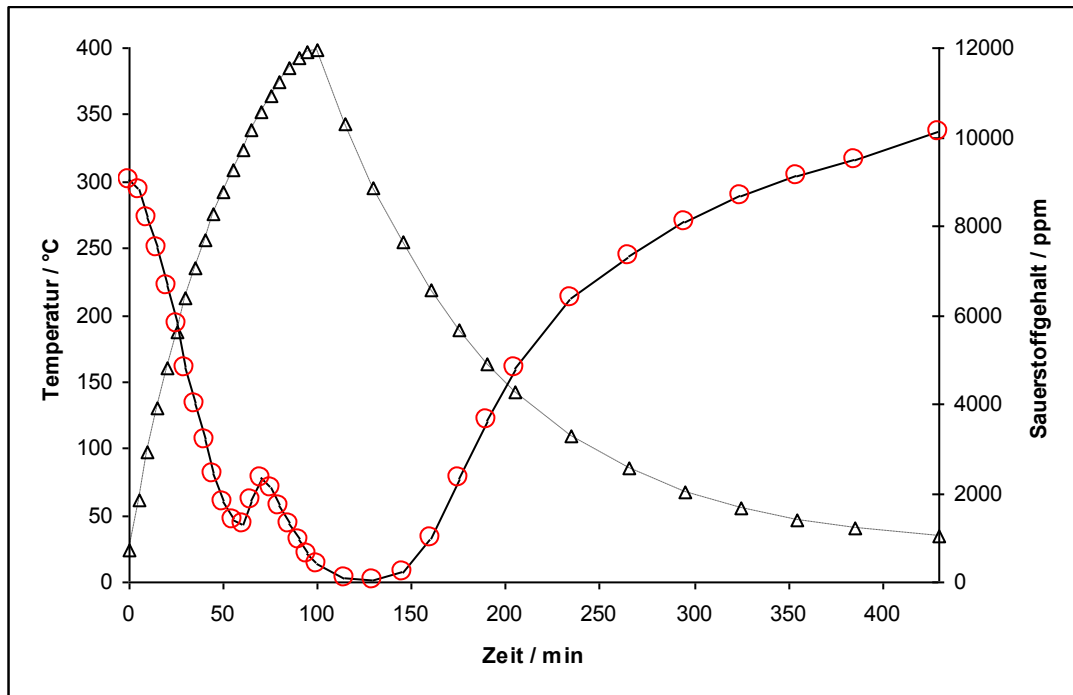




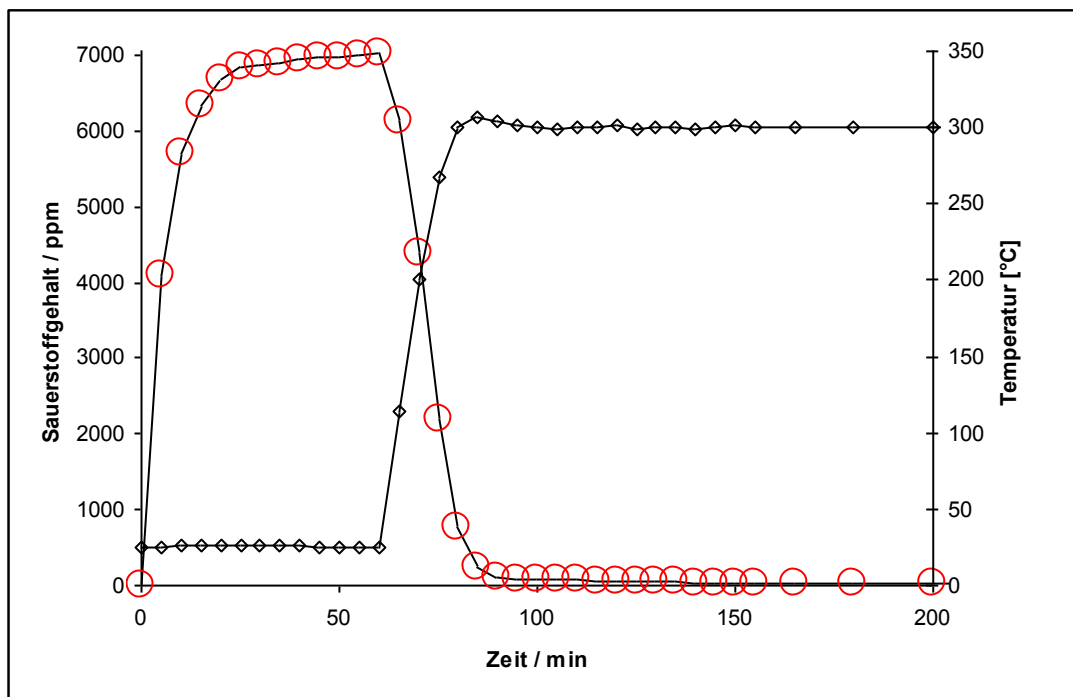
**Abbildung 21** : Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Gesamtstrom bei Zugabe von Sauerstoffströmen ( $O_2$ : 0 bis 2 ml/min;  $N_2$ : 925 ml/min;  $CO_2$ : 2,4 ml/min).



**Abbildung 22** : Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit vom Gesamtstrom bei konstantem Sauerstoffstrom ( $O_2$ : 0,6 ml/min;  $N_2$ : 250 bis 1000 ml/min;  $CO_2$ : 2,4 ml/min).



**Abbildung 23 :** Verlauf des Sauerstoffgehaltes (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  bei konstantem Gesamtstrom ( $\text{O}_2$ : 2,3 ml/min;  $\text{N}_2$ : 1000 ml/min;  $\text{CO}_2$ : 2,4 ml/min).



**Abbildung 24:** Verlauf des Sauerstoffgehalt (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  bei konstantem Gesamtstrom nach Öffnen der Sauerstoffzufuhr und Einstellung des Sauerstoffgehaltes ( $\text{O}_2$ : 2,3 ml/min;  $\text{N}_2$ : 1000 ml/min;  $\text{CO}_2$ : 2,4 ml/min).

Um die Umsetzbarkeit von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in simulierten Biogasströmen zu untersuchen, wurden zusätzliche Messungen im Reaktor durchgeführt. Dazu bestand die

Untersuchungsatmosphäre aus einem simulierten Biogas eines Gemisches aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ . Die durchgeführten Messungen zeigten im Gegensatz zu den Ergebnissen der semistatischen Untersuchungen mittels Thermogravimetrie (s. Kapitel 1.4.1), dass  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in simuliertem Biogas im durchströmten Reaktor bei langsamem Hochheizen auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durchaus befähigt ist, Sauerstoff zu absorbieren und dabei nicht zu deaktivieren. Abbildung 23b zeigt die Sauerstoffabnahme im behandelnden Biogas, bei dem das Ausgangsverhältnis  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  auf 70:30 eingestellt wurde (Gesamtfluss  $220\text{ mL/min}$ ). Der Anfangs- $\text{O}_2$ -Anteil wurde auf ca.  $4.000\text{ ppm}$  reguliert.

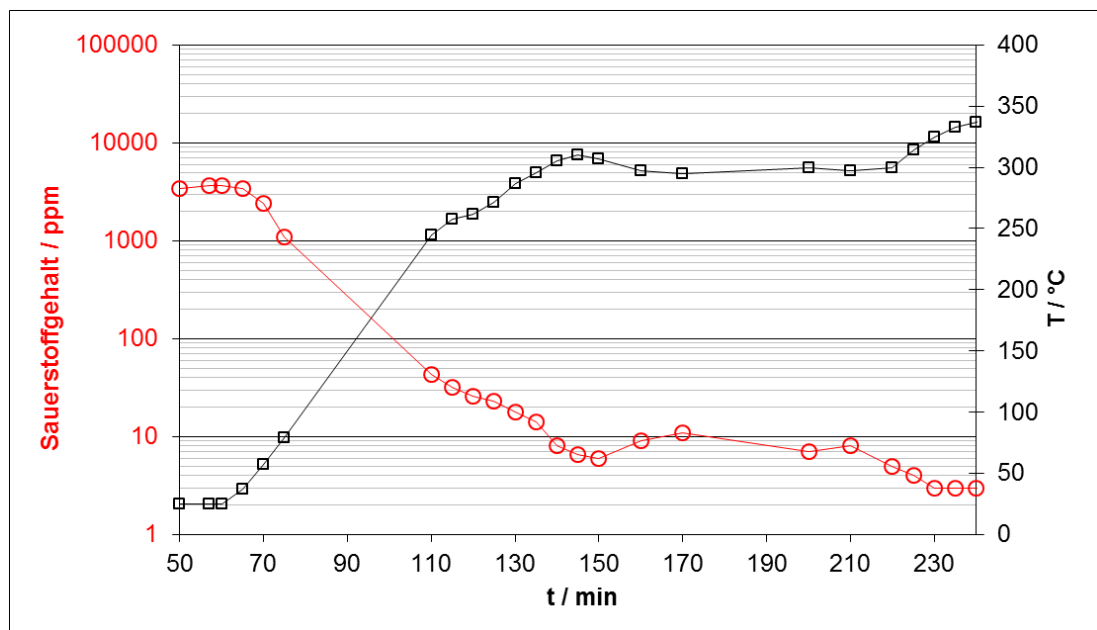


Abbildung 25: Verlauf des Sauerstoffgehalt (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  in simuliertem Biogas [ $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 70:30$ ; Gesamtfluss:  $220\text{ mL/min}$ ].

### 1.3.4 Direkte elektrische Erwärmung von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

Die Oxidmaterialien sollen durch einen geringen Energieeintrag sowohl für die Absorption als auch für die Desorption aktiviert werden. Ausgangspunkt dafür ist die potenzielle Möglichkeit der direkten elektrischen Erwärmung der Oxidmaterialien. Abbildung 26 zeigt den Temperaturverlauf an der Oberfläche bzw. im Kern einer  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Schüttung in Abhängigkeit der eingebrachten Leistung. Es wird deutlich, dass Temperaturerhöhungen und somit gezielte Aktivierungen der Absorptivmaterialien möglich sind. Daher wird derzeit weiterführend die Realisierung eines geeigneten Temperaturmanagements verfolgt, bei dem über das Gas ausgetragene Wärme über Wärmetauscher zurückgeführt wird.

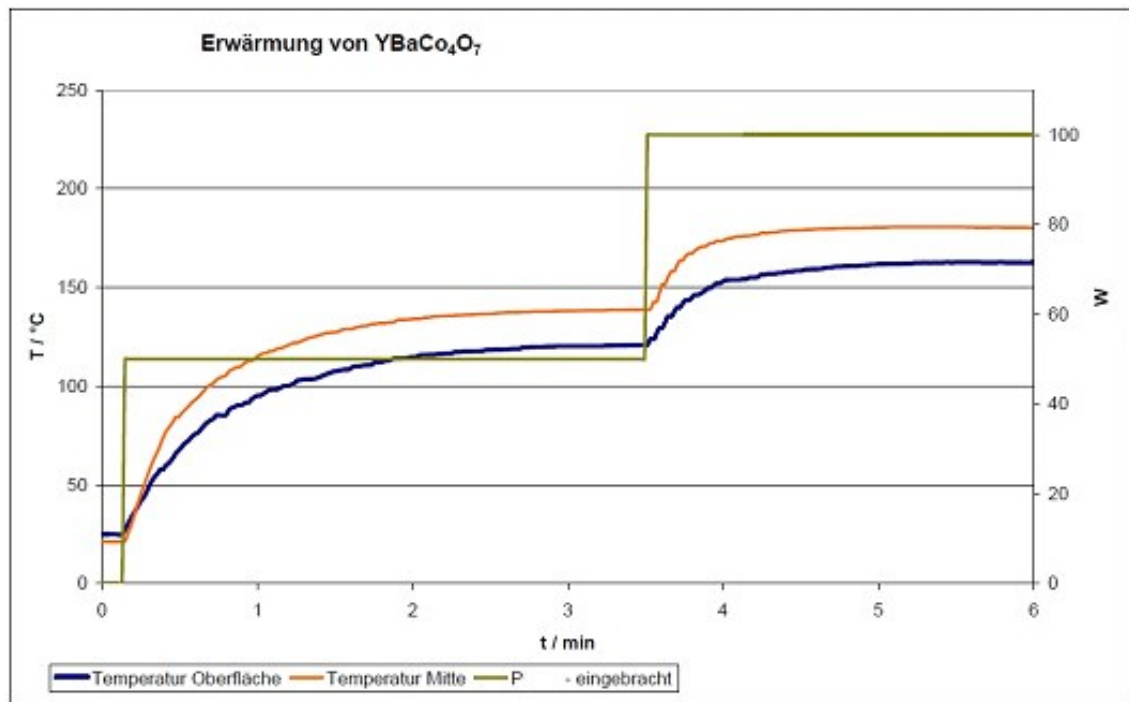


Abbildung 26 : Erwärmung von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

### 1.3.5 Entwicklungsprogramm (Upscaling) zur $\text{O}_2$ -Entfernung

Dem Projektpartner (Dreyer&Bosse) wurde in Absprache jeweils zu Testzwecken eine Charge zu 1 kg  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (adsorptiver Weg) und 1 kg 1 Gew.-%  $\text{Pt@Al}_2\text{O}_3$  (katalytischer Weg) zur Verfügung gestellt.

Dabei wurde die relativ große Charge an  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  mittels Festkörperreaktion hergestellt. Dazu wurden entsprechend der Stöchiometrie nach der Reaktionsgleichung  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{BaCO}_3(\text{s}) + \frac{4}{3} \text{Co}_3\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow \text{YBaCo}_4\text{O}_7(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \frac{5}{12} \text{O}_2(\text{g})$  220,0 g  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0,97 mol, Chempur, 99,99 %), 384,5 g  $\text{BaCO}_3$  (1,95 mol, Chempur, 99 %) und 240,8 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (2,60 mol, Chempur) für eine Stunde mit der Kugelmühle fein vermahlen und anschließend in 6 h auf 1.000 °C im Ofen aufgeheizt und für 10 h bei 1.000 °C belassen. Das so erhaltene Produkt ist vollständig mit Sauerstoff beladen und wird anschließend im Stickstoffstrom bei 1.000 °C „aktiviert“. Das so aktivierte Adsorbens wurde mittels Röntgendiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft und es zeigte sich, dass  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  phasenrein nachgewiesen werden kann (s. Abbildung 27).

Die Synthese von 1 kg 1 Gew.-%  $\text{Pt@Al}_2\text{O}_3$  der dritten Katalysatorgeneration erfolgte mittels Imprägniermethode. Dazu wurde u.a. ein Platinprecursor in wässriger Lösung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Pelletform gebracht. Die Kalzinierung und Generierung katalytischer aktiver Pt-Spezies erfolgte bei 400 °C im Ofen.

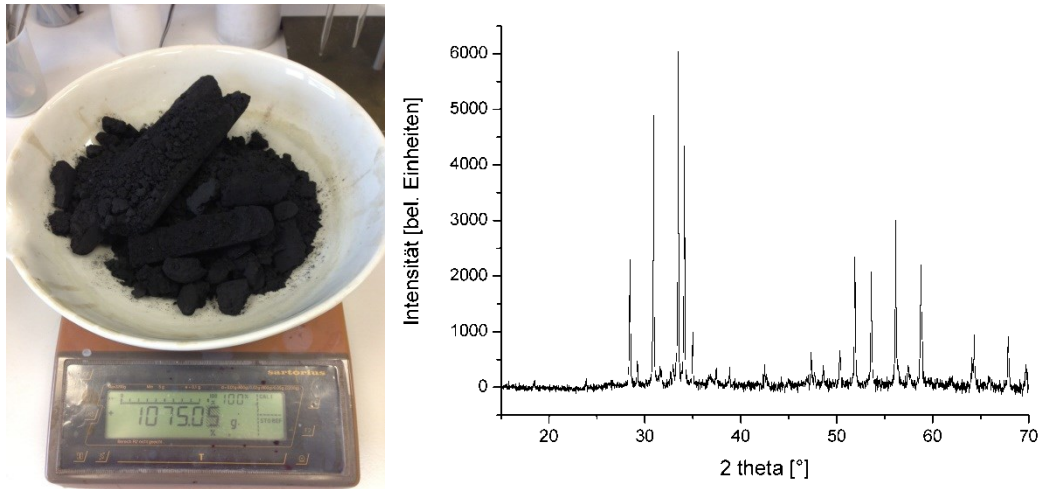


Abbildung 27 : 1 kg  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (links) und Pulverdiffraktogramm von  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (rechts).

## 1.4 Analyse und Bewertung der chemischen Reduktionsmittel (IBZ)

Die Abreicherung von Sauerstoff aus dem Rohbiogas kann durch einen katalytischen und einem absorptiven Wege erfolgen. Der absorptive Weg wird favorisiert. Die Synthese der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  wird durch verschiedene Verfahren realisiert. Als erste Herstellungsverfahrensvariante ist die Hochtemperatursynthese (Herstellung-Variante I) zu benennen. Das als zweiten Syntheseweg die PVA/Zucker-Methode genutzt (Herstellung-Variante II). Für die Wirtschaftlichkeitsberechnung der zwei bekannt und hier betrachtenden Verfahren wurden mehrere Annahmen getroffen. Dadurch ist nur eine Abschätzung der finanziellen Aufwendungen für die Synthese der Sauerstoffdefizit-Struktur möglich. Eine realwirtschaftliche technische Umsetzung der Synthese des Absorptionsmittels ist nicht möglich. Um aber Möglichkeiten der Kostenreduktion zur Herstellung der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  anzudeuten, wurden verschiedene Szenarien entwickelt. Das erste Szenario bezieht sie auf die im Labor verwendeten Materialien und Geräte, die hier Verwendung finden. Es werden die laborhandelsüblichen Rohstoffpreise zur Basis gelegt. Im zweiten Szenario wird mit Großindustriellen Energie- und Rohstoffpreisen gearbeitet. Anschließend erfolgt eine Übertragung der Rohstoffmengen der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  auf die benötigte Gesamtmenge, die für die Abreicherung des im Rohbiogas enthalten Sauerstoffs in der BGAA Dannenberg ausreicht. Daraus können erste Aussagen über den Energiebedarf und eine Wirtschaftlichkeit getroffen werden. Die möglichen Standzeitintervalle sind hypothetisch zu übertragen und auf eine mittel- bis langfristige Perspektive zu beziehen.

### 1.4.1 Szenario 1 (Herstellungsverfahren)

Der Energiebedarf wurde auf Grundlage der durch das Leibniz-Institut für Katalyse beschriebenen Verfahren zur Herstellung des Adsorbens mittels Festkörperreaktion bzw. zur Synthese des Katalysators bestimmt.

Bei der Synthese des Katalysators mittels Imprägniermethode, erfolgt die Kalzinierung und Generierung katalytisch aktiver Pt-Spezies nach Kalzinierung bei 400 °C im Ofen. Unter Beachtung, dass nach Abzug der Verluste ca. 80 % der aufgewendeten Energie bei der Kalzinierung zur Erreichen der Temperatur genutzt werden kann, ergibt sich ein Energieaufwand von ca. **0,13 kWh/kg**.

Bei der Herstellung des Adsorbens mittels Festkörperreaktion wurde davon ausgegangen, dass eine Charge auf 1.000 °C aufgeheizt (Verluste ca. 20 %), dann 10h bei 1.000 °C gehalten (Wärmeenergie zum Ausgleich der Wärmeverluste ca. 20 %/h der in der Charge enthaltenden Energie) und anschließend abgekühlt wird. Unter diesen Annahmen ergibt sich ein Energieaufwand von ca. **0,85 kWh/kg**. Wird bei der Abkühlung ein Teil der Wärmeenergie genutzt, kann sich der Energieaufwand auf ca. 0,67 kWh/kg reduzieren.

### 1.4.2 Szenario 2 (Energiepreise)

Alle eingesetzten Rohstoffe sind mit Labormengenpreise kalkuliert. Es ist eine Verteilung in zwei Varianten aufgrund der unterschiedlichen Synthesewege der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  erfolgt. Der erste Syntheseweg stellt die Hochtemperatursynthese dar und bezieht sich in den Berechnungen auf die Herstellung einer Portion die der Menge des Eduktgemisch 2,85 g entspricht. Die Ausbeute der eingesetzten Eduktmenge entspricht 98% in der Variante 1. Als Einsatzstoffe fanden die in angeführten Materialien Verwendung.

**Tabelle 8** : Eduktstoffmengen zur Herstellung der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  je Portion a 2,81g des ersten Syntheseweges (Hochtemperatursynthese) kalkuliert mit Großhandelspreisen Eduktstoffmengen zur Herstellung der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  je Portion a 2,81g des ersten Syntheseweges (Hochtemperatursynthese) kalkuliert mit Großhandelspreisen

1 Variante	g	€/kg	€/g	€/pro Port.
Yttrium(III)-oxid $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,5	259	0,26	0,13
Bariumcarbonat $\text{BaCO}_3$	0,88	30	0,03	0,03
Cobalt(II,III)-oxid $\text{Co}_3\text{O}_4$	1,43	185	0,19	0,26
Summe	2,81			0,42
				<b>0,17</b> €/g
				<b>171,61</b> €/kg

Der zweite Syntheseweg stellt die PVA/Zucker-Methode dar und es wurde eine Ausbeute des Eduktgemisches von 90 % ermittelt. Die benötigten Eduktmengen sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

**Tabelle 9** : Eduktmengen zur Herstellung der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  je Portion a 257,76 g des zweiten Syntheseweges (PVA/Zucker-Methode)

2 Varinate	g	€/kg	€/g	€/pro Port.
Yttrium(III)-nitrat-hexahydrat $\text{Y}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	700	0,7	5,6
Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5,44	26	0,03	0,14
Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,32	110	0,11	2,68
Saccharose/Sucrose	200	4,5	0,005	0,90
Polyvinylalkohol PVA	20	32,4	0,03	0,65
Summe	257,76			9,96
				<b>0,44</b> €/g
				<b>442,87</b> €/kg

### 1.4.3 Szenario 3 (Rohstoffpreise & Reaktionsraumvolumen)

Im dritten Szenario sind die Rohstoffpreise dem Großhandel entnommen und spiegeln die Kosten für die Herstellung von Großmengen der Sauerstoffdefizit-Struktur  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  wieder.

**Tabelle 10** : Inputstoffe zur Herstellung des Katalysators mit Großhandelspreisen des ersten Herstellungsverfahrens (Quelle: eigen)

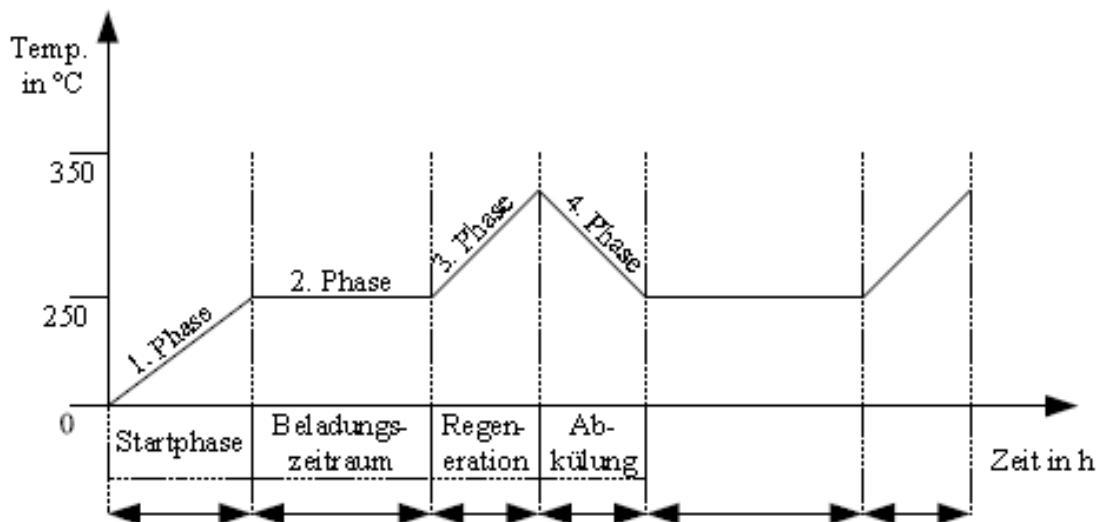
1 Variante	g	€/kg	€/g	€/pro Port.
Yttrium(III)-oxid $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,5	110,0	0,110	0,0550
Quelle [28]				
Bariumcarbonat $\text{BaCO}_3$	0,88	0,304	0,319	0,00030
Quelle [29]				
Cobalt(II,III)-oxid $\text{Co}_3\text{O}_4$	1,33	116,76	0,117	0,1553
Quelle [30]				
Summe	2,71			0,21056
				0,21057
				<b>0,09</b> €/g
				<b>85,94</b> €/kg

**Tabelle 11** : Eduktmengen zur Herstellung der Sauerstoffdefizit-Struktur YBaCo4O7+δ je Portion a 257,76 g des zweiten Syntheseweges (PVA/Zucker-Methode)

2 Varinate	g	€/kg		€/g		€/pro Port.	
Yttrium(III)-nitrat-hexahydrat Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O Quelle [31]	8	236,16		0,23616		1,889	
Bariumnitrat Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Quelle [32]	5,44	0,539	0,555	0,00054	0,00055	0,00293	0,00302
Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O Quelle [33]	24,32	9,10	10,69	0,0091	0,0107	0,221	0,260
Saccharose/Sucrose Quelle [34]	200	0,402		0,00040		0,0804	
Polyvinylalkohol PVA Quelle [35]	20	1,519	1,899	0,0015	0,0019	0,03	0,04
Summe	257,76					2,224	2,271
						<b>0,0989</b>	<b>0,1009 €/g</b>
						<b>98,86</b>	<b>100,92 €/kg</b>

### 1.4.4 Kalkulation des Energiebedarf der Sauerstoffentfernung (absorptiver Weg)

Bei der Kalkulation des Energiebedarfs sind als zwei wesentliche Positionen zum einen das Erwärmen des Rohbiogases sowie die Erwärmung, Regeneration und Abkühlung des Adsorbens zu berücksichtigen (siehe Abbildung 28)



**Abbildung 28** : Temperaturveränderung innerhalb eines Behälters für die Abreicherung für Sauerstoff



Für die Sicherstellung eines kontinuierlichen Betriebs sind mind. 2 Behälter notwendig, die im Wechsel betrieben werden. Ein Behälter wird jeweils beladen, also zur Sauerstoffentfernung genutzt, der andere Behälter wird durch Erhitzen regeneriert und abschließend aktiv wieder auf Betriebstemperatur abgekühlt. Den Wechsel macht Abbildung 29 deutlich.

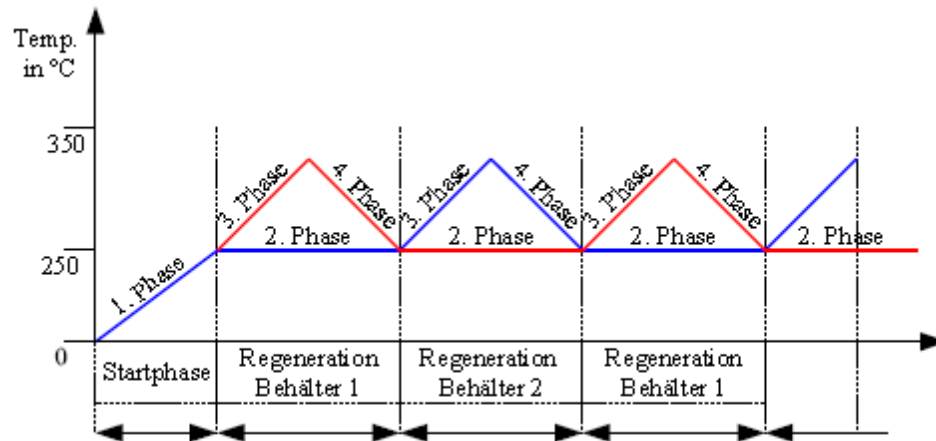


Abbildung 29 : Temperaturveränderungen im 2-Behälter-System der Sauerstoffentfernung

Auf Grundlage der Ergebnisse zur Wirksamkeit des Adsorbens zur Sauerstoffentfernung und sich der daraus ergebenden Menge für das Festbett zur Behandlung des Biogases, sowie des Entwurfs der technischen Lösung erfolgte eine Hochrechnung zum Energiebedarf der Sauerstoffentfernung. Zur Berechnung wurden folgende Randparameter berücksichtigt:

- Für  $1\text{m}^3$  Biogas mit einem Sauerstoffanteil von 0,2 % sind 120 g des Adsorbens  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  notwendig,
- Für das Festbett werden 2 Behälter genutzt. Die jeweilige Beladungszeit beträgt 6h, danach erfolgt ein Wechsel zur Regenerierung des bisher verwendeten Behälters (entsprechend Abbildung 29),
- Die Erwärmung des Adsorbens über einen HF-Generator zum Aufwärmen auf Reaktionstemperatur (einmalig) bzw. zur Regenerierung sowie die Abkühlung wieder auf Reaktionstemperatur erfolgt mit einem Wirkungsgrad von ca. 60 %.
- Zur Reduzierung des Wärmebedarfs wird das behandelte Biogas nach dem Festbett über Gas-Gas-Wärmetauscher dazu genutzt das Rohbiogas aufzuheizen. Es wird davon ausgegangen dass dabei ein Nutzungsgrad von 80 % erreicht werden kann.
- Sonstige Wärmeverluste werden pauschal mit 10 % berücksichtigt.

Die

Tabelle 12 fasst die Ergebnisse des Energiebedarfs zur Behandlung des Biogases und für das Festbett zusammen. Zu beachten ist, dass die Erwärmung des Festbettes einmalig bzw. immer nur beim Anfahren des Prozesses erfolgt.

**Tabelle 12** : Übersicht über den Energiebedarf bei der Sauerstoffentfernung (Grunddaten) bei einer Biogasmenge von 1 m<sup>3</sup>/h

Pos	Benennung	kJ pro 1m <sup>3</sup> /h Biogas	Wh pro 1m <sup>3</sup> /h Biogas
<b>100</b>	<b>Energiebedarf Behandlung Biogas</b>	<b>172,8</b>	<b>48,0</b>
110	Energiebedarf Erwärmung Biogas	576,0	160,0
120	Verluste (Leistungsverluste)	57,6	16,0
130	Wärmerückgewinnung Biogas	-460,8	-128,0

		kJ pro 1m <sup>3</sup> /h Biogas	Wh pro 1 m <sup>3</sup> /h Biogas
<b>200</b>	<b>Energiebedarf Festbett*</b>	<b>775,8</b>	<b>215,5</b>
210	Erwärmung Festbett auf 250°C (einmalig)	665,0	184,7
220	Erwärmung Festbett (Regenerierung)	55,4	15,4
230	Akkühlung Festbett	55,4	15,4

\* 2 Behälter, die jeweils nach 6h Beladungszeit regeneriert werden. Menge in den Behältern mit Sicherheitsaufschlag so dass theoretisch 7h Beladungszeit möglich ist.

Bei der Übertragung der Annahmen auf eine Anlage mit 350 m<sup>3</sup>/h ergibt sich der in Tabelle 13 berechnete Energiebedarf. Wird davon ausgegangen, dass zur Deckung des Energiebedarfes zur Erwärmung des Biogases ein Gasbrenner für Biogas genutzt und die notwendige Elektroenergie zur Beheizung/Abkühlung des Festbettes durch ein Biogas-BHKW zur Verfügung gestellt wird, lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Bei 8.000 Betriebsstunden im Jahr wären zur Erwärmung des Gases 134.400 kWh pro Jahr notwendig. Zur Deckung dieser Energiemenge sind 22.900 m<sup>3</sup> Biogas notwendig. Dies entspricht etwa einem Anteil von **0,82 %** der mit der Anlage behandelten Rohbiogasmenge.
- Für das Festbett ergibt sich ein Jahresbedarf von 86.268 kWh an Elektroenergie. Bei der Bereitstellung dieser Energie über ein Biogas-BHKW sind etwa 34.240 m<sup>3</sup> Biogas notwendig, was ca. **1,2 %** der in der Anlage behandelten Rohbiogasmenge entspricht.
- Nach der derzeitigen Hochrechnung benötigt somit das Verfahren zur Sauerstoffentfernung ca. **2 %** des Volumenstroms an behandelten Rohbiogas zur Deckung des Energiebedarfs.

Tabelle 13 : Energiebedarf der Sauerstoffentfernung bei einer Anlagengröße für 350 m<sup>3</sup>/h Biogas

Pos	Benennung	kJ/h	kWh/h	kWh/a (8000h)
100	Energiebedarf Behandlung Biogas	60.480,00	16,80	134.400,00
110	Energiebedarf Erwärmung Biogas	201.600,00	56,00	448.000,00
120	Verluste (Leitungsverluste)	20.160,00	5,60	44.800,00
130	Wärmerückgewinnung Biogas	-161.280,00	-44,80	-358.400,00

	Energiebedarf Festbett Erwärmung	kJ	kWh	kWh/a (8000h)
210	Erwärmung Festbett auf 250°C einmalig	232.750,00	64,65	64,65

		kJ/h	kWh/h	kWh/a (8000h)
300	Energiebedarf Festbett Regenerierung*	38.791,67	10,78	86.203,70
310	Erwärmung Festbett (Regenerierung)	19.395,83	5,39	43.101,85
320	Akkühlung Festbett	19.395,83	5,39	43.101,85

	<b>Summe gesamt</b>			<b>220.668,36</b>
--	---------------------	--	--	-------------------

\* 2 Behälter, die jeweils nach 6h Beladungszeit regeneriert werden. Menge in den Behältern mit Sicherheitsaufschlag so dass theoretisch 7h Beladungszeit möglich ist.

## 1.5 THG-Bilanz (IBZ)

### 1.5.1 Einleitung und Untersuchungsziel

Das Verbundforschungsprojekt hat sich zum Ziel gesetzt, die Bio-Erdgas Produktion zu steigern und ins Erdgasnetz einzuspeisen. Ähnlich wie bei Biotreibstoffen liegt die Hauptmotivation bei der Nutzung von „Bio-Erdgas“ in der Reduktion von Treibhausgasemissionen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Unabhängigkeit von Erdgas-Förderländern, die regionale Schaffung von Arbeitsplätzen und die generelle Schonung der Umwelt. Der Fokus der Untersuchungen liegt auf dem Vergleich der Umweltauswirkungen für die Heiz- und Transportzwecke von herkömmlichen und handelsüblichen Energieträger wie zum Beispiel Erdgas und dem aufbereiteten Biomethan.

Die Biomethan-Aufbereitungsanlage in Dannenberg der Firma Dreyer&Bosse soll als Referenzanlage und gilt bei Erstellung dieser Studie als Pilotprojekt in Deutschland.

### 1.5.2 Methodisches Vorgehen bei der Analyse derzeitiger und zukünftiger Umweltauswirkung durch sauerstofffreie Biomethaneinspeisung

Zu Beginn des Kapitels soll ein Überblick über die Erstellung einer Ökobilanz geschaffen werden. Die Ökobilanzierung erfolgte in weitgehender Übereinstimmung mit der internationalen Normenreihe EN ISO 14040 ff. Nach diesen Normen gliedern sich Ökobilanzen in die vier Teilbereiche:

- Festlegung des Untersuchungsziels und Untersuchungsrahmens
- Erstellung der Sachbilanz
- Wirkungsabschätzung
- Auswertung.

Nachfolgend werden diese vier Teilbereiche im Detail besprochen.

### **1.5.2.1. Ziel und Funktionelle Einheit**

Das Ziel besteht darin, durch die Entfernung von Sauerstoff, die Spanne des verwertbaren Bioerdgases zu erhöhen. Hinzu kommt die Standzeitverlängerung des Aminwaschmittels um 0,5 bis 1 Jahr. Im Vordergrund steht die Umweltwirkung des möglichen Aufbereitungsverfahrens als auch die verbesserte Wirtschaftlichkeit der AminSelect-Wäsche. Mittels des AminSelect-Verfahrens werden Endreinheiten von 99 Vol.-% Methangehalt mit maximal 6 Vol. % Kohlenstoffdioxidanteil erreicht, welche eine höhere Qualität des Produktgases und die Möglichkeit des Ferntransportes bietet. Die funktionelle Einheit der Untersuchung ist 1 kWh Biomethan.

### **1.5.2.2 Systemgrenzen**

Das Biomethanerdgas soll ins bestehende Erdgasnetz einspeist werden. Die Einspeisung wird vorrangig für den Hochdruckbereich im Erdgasnetz vorgenommen. Die Entnahmen des Bioerdgases erfolgen im lokalen und nationalen Bereich. Zu beachten sind die Systembedingungen bei internationalem Transport von Biomethan. Es soll ausschließlich Bezug auf die Aufbereitung des Rohbiogases und deren Umweltwirkung genommen werden. Der Entstehungsprozess liegt außerhalb des zu betrachtenden Systems. Innerhalb der Grenze liegen noch die Gasnetzbetreiber mit dem Konsumverhalten des Endverbrauchers. Mit Bestehen des neuen Verfahrens sollen Endreinheiten von rund 99 Vol.-% Methan im Produktgas erreicht werden. Mit Ende der Laufzeit des Projektes Juni 2013 soll die Aufbereitungsanlage die gewünschten Endreinheiten erzielen und somit ein Verfahren zur Sauerstoffentfernung aus dem Rohgas mittels der entsprechenden Produkte angeboten werden.

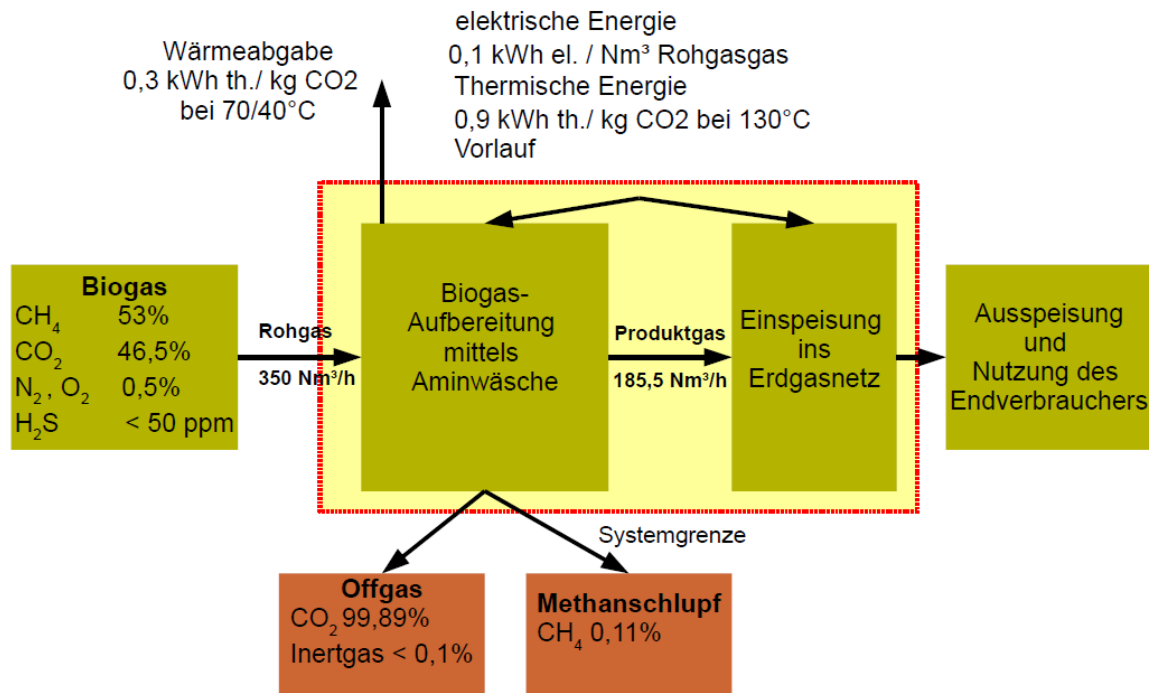


Abbildung 30 : Betrachtete Systemgrenzen

Anhand der definierten Systemgrenzen wurde eine THG-Bilanzierung am aktuellen BGAA-Bestand von Deutschland durchgeführt.

Für die Berechnung unterschiedlicher Varianten wurde ein Programm zur Volumen und Massebilanz für Aufbereitung Rohgas auf Bioerdgasqualität für Einspeisung ins Erdgasnetz (H-Qualität) erarbeitet (Siehe Abbildung 31). Als variable Parameter können eingegeben werden (gelbe Felder):

1. Volumenstrom Rohgas
2. Erreichte (geplante) Sauerstoffreduktion (Gew.%) bezogen auf den Massestrom im Rohgas
3. Erreichter bzw. angestrebter Kohlendioxidanteil (Vol. %) im Produktgas
4. Methanschluß (Verluste) in Gew.% bezogen auf Massestrom im Rohgas
5. Zumischung von Propan zur Aufbereitung des Produktgases vor der Einspeisung

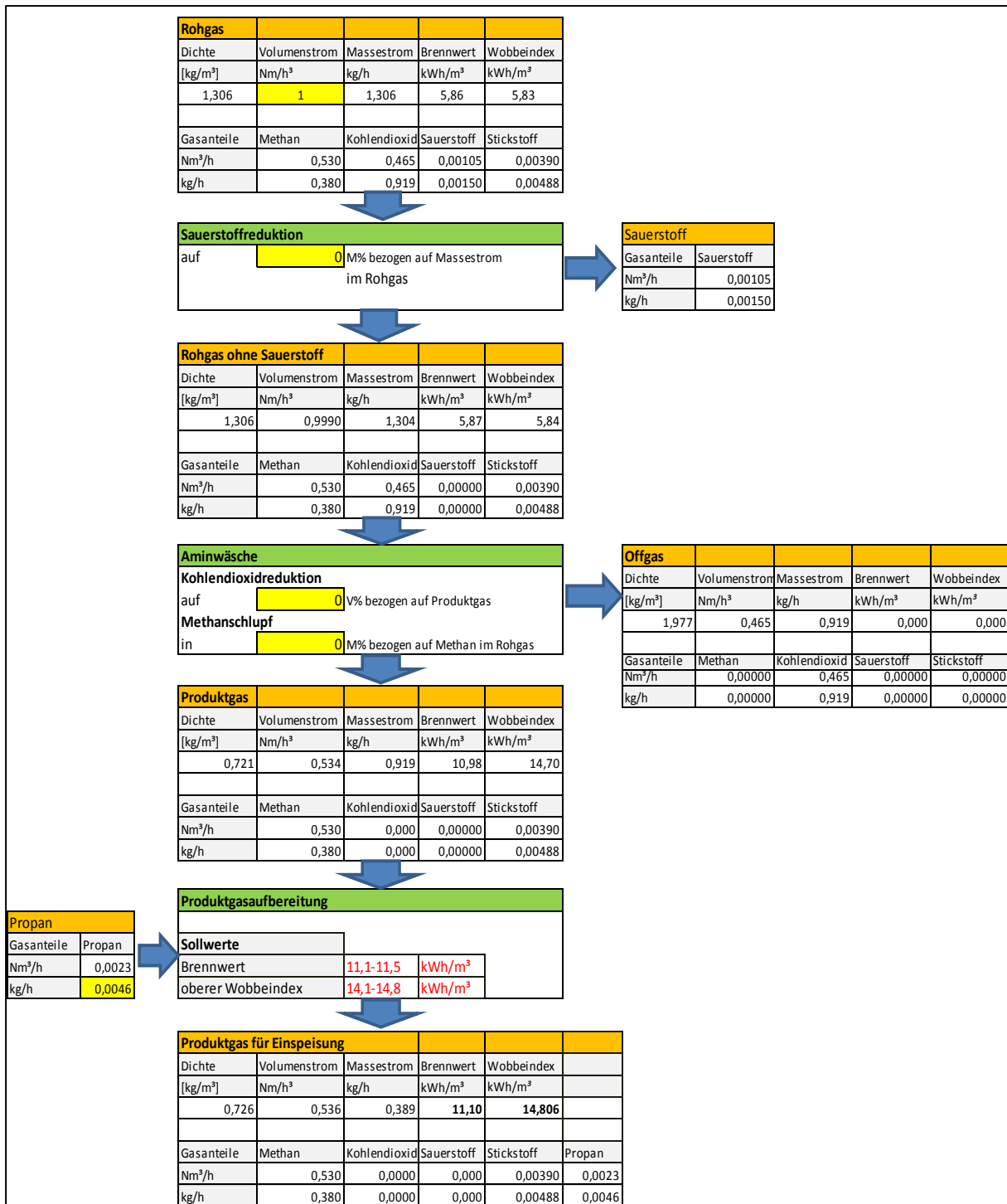


Abbildung 31 : Grundschemata der Volumen- und Massenbilanz

Variante 1:

- 350 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas
- Keine Sauerstoffreduktion
- 6 vol.% Kohlendioxid im Produktgas
- 0,1 wt.% Methanschlupf
- **Ca. 14,8 kg/h Propan notwendig für Aufbereitung**

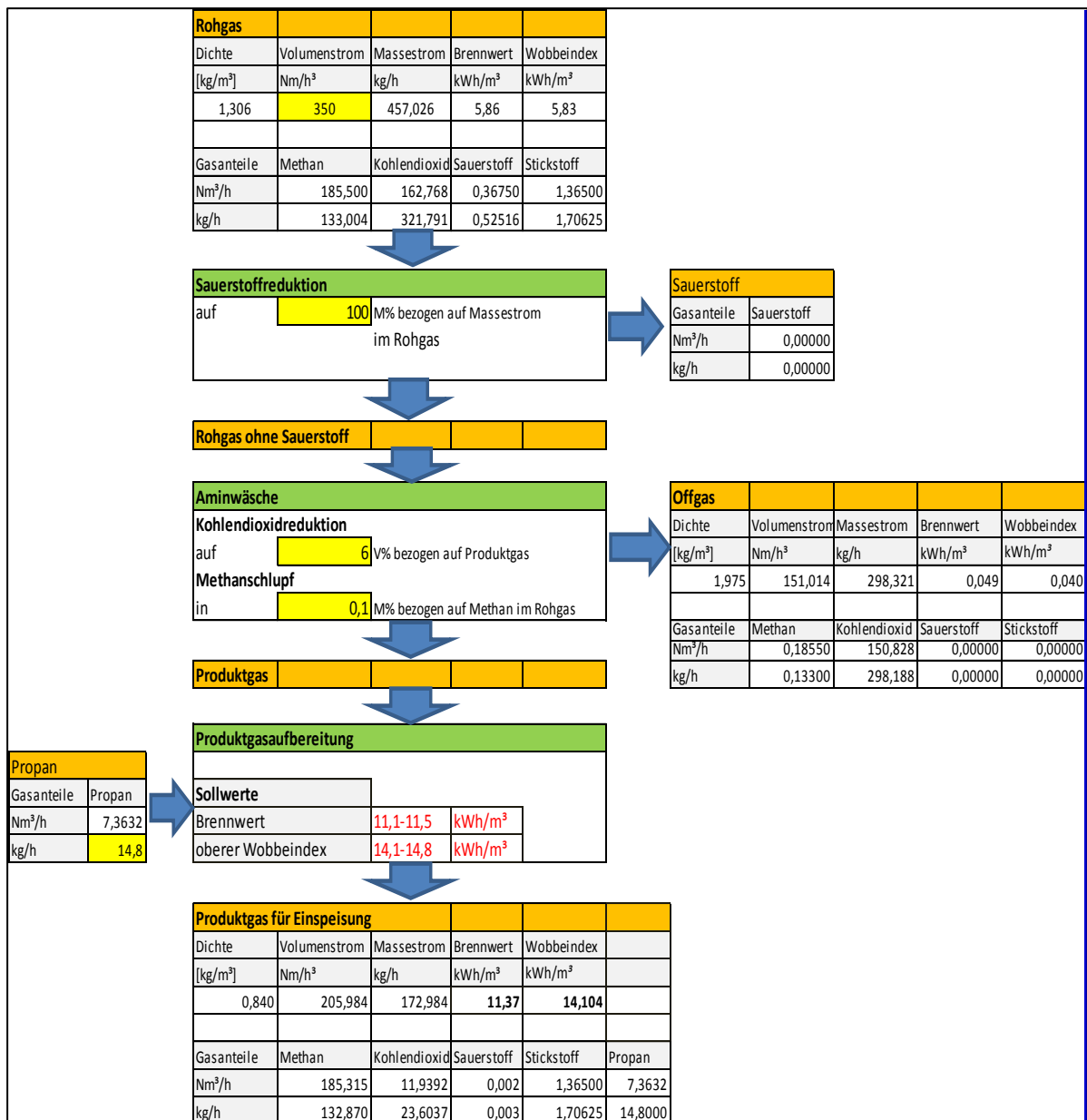


Abbildung 32 : Variante 1 zur Volumen- und Massenbilanz

Variante 2:

- 350 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas
- Sauerstoffreduktion auf 0 %
- 6 vol.% Kohlendioxid im Produktgas
- 0,1 wt.% Methanschlupf
- **Ca. 14,7 kg/h Propan notwendig für Aufbereitung**

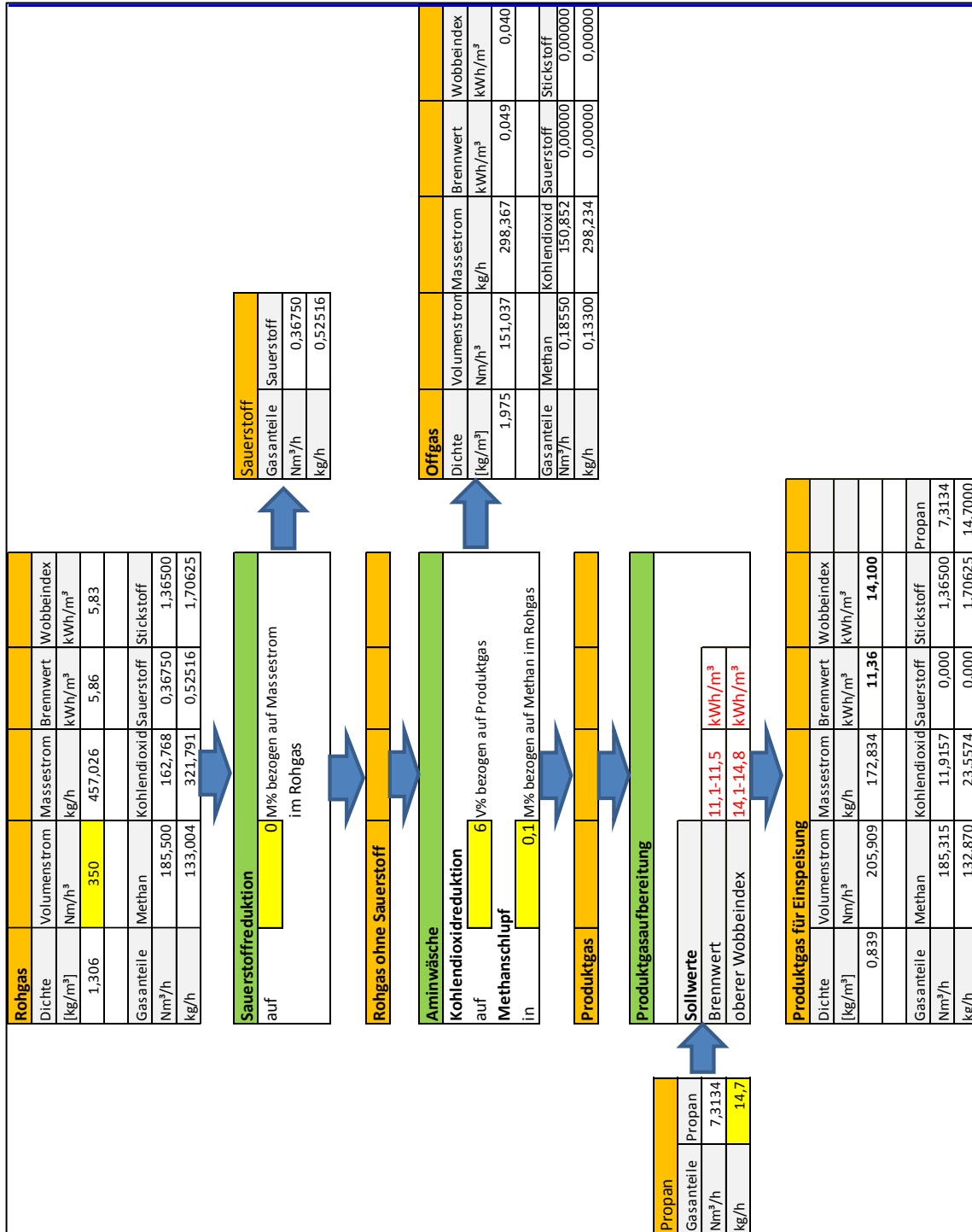


Abbildung 33 : Variante 2 zur Volumen- und Massenbilanz



Variante 3:

- 350 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas
- Sauerstoffreduktion auf 0 %
- 0 vol.% Kohlendioxid im Produktgas
- 0,1 wt.% Methanschluß
- **Ca. 1,6 kg/h Propan notwendig für Aufbereitung**

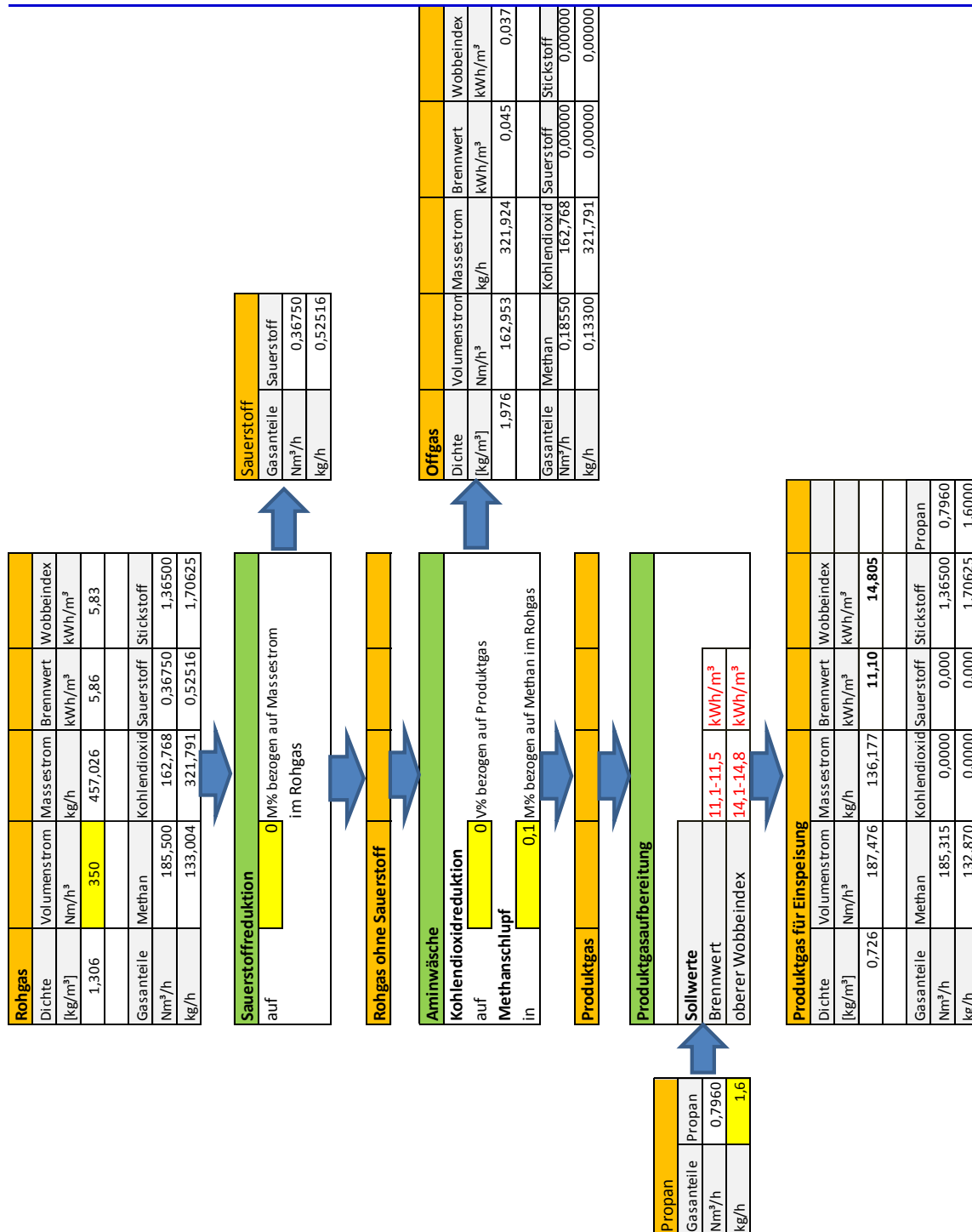


Abbildung 34 : Variante 3 zur Volumen- und Massenbilanz



Mit den Bilanzen ist die weiterführende THG-Bilanzierung möglich. Die Tabelle 14 fasst die Ergebnisse beispielhaft für die Variante 3 zusammen. Die Darstellung orientiert sich an der ursprünglichen Kalkulation im Rahmen der Projektvorbereitung (siehe Abschnitt 2.1.1)

**Tabelle 14** : THG-Bilanzierung anhand des aktuellen Anlagenbestandes von 2013 durch eine Sauerstoffanreicherung (Variante 3)

Aktueller Anlagenbestand Juni 2013		
65 Mio. m <sup>3</sup> Biomethan ins Erdgasnetz	652.374.720	Nm <sup>3</sup> /a
642 Nm <sup>3</sup> /h je Biogasanlage auf Jahr	5.623.920	Nm <sup>3</sup> /a
Gesamtanlagenzahl in Deutschland	116	Stk.
Anrechnung der LPG Einsparung		
Propan 103 g/mol zu t/mol	9.708,74	mol/t
Butan 118 g/mol zu t/mol	8.474,58	mol/t
CO <sub>2</sub> -äq je t Propan	1,28	t
CO <sub>2</sub> -äq je t Butan	1,49	t
CO <sub>2</sub> -äq bei LPG (95:5)	1,29	t CO <sub>2</sub> / t LPG
350 t/a LPG-Verbrauch je Anlage	40.600,00	t/a
Reduktion um mögliche 95,99%	38.971,94	t/a
<b>CO<sub>2</sub>-Einsparung bei LPG-Reduzierung</b>	<b>50.461,61</b>	<b>t/a</b>
THG-Reduktion bei aktuellen Anlagenbestand		
Anlagenanzahl der Biogasaufbereitung zu Biomethan	116,00	
Methanproduktion	652.374.720	Nm <sup>3</sup> /a
44,64 mol/m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> substituiert durch 0,044 g Methan	1,96	kg / CO <sub>2</sub> je m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> Einsparung je m <sup>3</sup> Methan	0,00196	t
<b>CO<sub>2</sub> Einsparung je m<sup>3</sup> Methan und Jahr</b>	<b>1.281.368</b>	<b>t /a</b>
Minderung durch technische Desorptionsenergie 6%		
Thermische Leistung vom Rohbiogas	0,65	kWh / m <sup>3</sup>
Energiebedarf je m <sup>3</sup> Biomethan (45% CO <sub>2</sub> )	0,94	kWh / m <sup>3</sup>
Energiebedarf für Jahresproduktionsmenge	5.300.545	kWh/a
dafür erforderliche Methanmenge (Brennwert 11 kWh /Nm <sup>3</sup> )	481.867	m <sup>3</sup> / CH <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> -Emission für die Methanmenge in t	946,47	t/ a
Desorptionsenergieeinsparung 6%	56,79	t/a
Aminanlagenanteil am Gesamtbestand	0,70	
Stück Aminanlagen	81,20	Einheiten
<b>THG-Minderungspotenzial durch Desorptionsenergie</b>	<b>4.611,18</b>	<b>t /a</b>
THG-Minderungspotential		
CO <sub>2</sub> -Einsparung bei LPG-Reduzierung	50.461	t/a
Ablösung von Erdgas durch Biomethan	1.281.368	t/a
Minderung durch technischer Desorptionsenergie	4.611	t/a
<b>Summe THG-Minderungspotenzial</b>	<b>1.336.442</b>	<b>t/a</b>

In der Tabelle 15 werden die 3 auf gestellten Varianten durch Variation der Eingaben von Massestrom im Rohgas, Kohlendioxidanteil, Methanschluß und Zumischung von Propan zur Aufbereitung des Produktgases vor der Einspeisung ist ersichtlich das durch die Verringerung der Zumischung von LPG-Gas die THG-Einsparung verändert.

**Tabelle 15** : THG-Bilanz der Varianten 1-3

<b>THG-Minderungspotential V1</b>		
CO <sub>2</sub> -Einsparung bei LPG-Reduzierung	33.097	t/a
Ablösung von Erdgas durch Biomethan	1.281.368	t/a
Minderung durch technischer Desorptionsenergie	4.611	t/a
<b>Summe</b>	<b>1.319.077</b>	<b>t/a</b>
<b>THG-Minderungspotential V2</b>		
CO <sub>2</sub> -Einsparung bei LPG-Reduzierung	33.228	t/a
Ablösung von Erdgas durch Biomethan	1.281.368	t/a
Minderung durch technischer Desorptionsenergie	4.611	t/a
<b>Summe</b>	<b>1.319.207</b>	<b>t/a</b>
<b>THG-Minderungspotential V3</b>		
CO <sub>2</sub> -Einsparung bei LPG-Reduzierung	50.461	t/a
Ablösung von Erdgas durch Biomethan	1.281.368	t/a
Minderung durch technischer Desorptionsenergie	4.611	t/a
<b>Summe</b>	<b>1.336.441</b>	<b>t/a</b>

### 1.5.3 Auswertung

Es wurden verschiedene Varianten zum Volumenstrom des Rohgases durchgeführt

1. Sauerstoffreduktion (Gew.%)
2. angestrebter Kohlendioxidanteil (Vol. %) im Produktgas
3. Methanschluß (Verluste) in Gew. % bezogen auf Massestrom im Rohgas
4. Zumischung von Propan zur Aufbereitung des Produktgases vor der Einspeisung

In den Varianten ist zu erkennen um viel weniger LPG dem Biomethan zugemischt werden muss um den Wobbe-Index für die Einspeiseeignung zu erreichen. Das hat sowohl positive Auswirkungen auf die THG-Bilanz und es wirkt sich kostenverringend aus. Die Einsparungen der Treibhausgas durch die verringerte Nutzung von LPG ist erheblich und lassen sich der Tabelle 15 entnehmen. Einen weiteren Einfluss auf die Treibhausgasverringern hat die Reduktion der Prozessenergie durch mögliche Energieeinsparpotenziale beim Biogasaufbereitungsprozess.

### 1.5.4 Zusammenfassung

Die Erzeugung und Verwendung von Biogas hat immer wieder Kontaktpunkte zum Klima und Umweltschutz. Ein wesentlicher Punkt dieser Wertschöpfungskette sind die damit verbundenen THG-Emissionen und bei der Nutzung die Minderungspotenziale. Ein entscheidender Faktor für den Umfang der Treibhausgasreduzierung ist wie das Biogas genutzt wird<sup>[45]</sup>. Eine KWK ist der zu präferierende Pfad in der Nutzung von Biomethan, es lassen sich hohe THG-Einsparpotenziale ermitteln. Dieser Nutzungspfad sollte weiter verfolgt werden. Des Weiteren lassen sich mit Biomethan hochwertige Wärmesenken erschließen. Ein Vorteil bei der Kraftwärmekopplung von Biomethan – es hält Stand im wettbewerblichem Vergleich zu anderen möglichen Brennstoffen. Das eingespeiste Biomethan kann damit einen Beitrag zur Minderung von THG-Emissionen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen leisten. Biomethan als Kraftstoff stellt eine Alternative zu anderen fossilen Kraftstoffen dar. Auch ist der weitere Ausbau der Bioethanherzeugung und –nutzung als Beitrag für die Versorgungssicherheit und den Klimaschutz notwendig<sup>[46]</sup>.

### 1.5.5 Fazit

Bei Biogas hat man es generell mit einem Multiinput in der Herstellung zu tun. Leider liegen keine Standardwerte für die Inputstoffe vor und es wird bei der EU-Kommission, die für eine einheitliche Regelung bei der THG-Bilanzierung verantwortlich ist, nicht die Mittelwertbildung der Inputmischung für die einheitliche Gesamtproduktion (Biogas) erlaubt. Stattdessen ist eine getrennt geführte differenzierte Zurechnung auf die Anteile im Biogas die sich aus den einzelnen Inputs ergeben vorgesehen. Hierzu fehlen allerdings Rechenregeln oder andere Hilfestellung die solche Berechnungen in der Praxis ermöglichen. Leider liefern diese „frei“ ermittelten Werte auch keine Rechtssicherheit. Allerdings versucht die EU-Kommission dem Abhilfe zu leisten. Es werden auch andere Nachhaltigkeitsforderungen an andere Produkte wie zum Beispiel an die Prozessenergie in der Biogasaufbereitung als auch an die eingesetzten Chemikalien gestellt<sup>[18]</sup>. Ein entscheidender Faktor für die EU und weltweite nachhaltige Nutzung von Biomethan ist die Schaffung international anerkannter Maßstäbe für die Nachhaltigkeitsbewertung zu etablieren um anhand von z.B. THG-Bilanzierungen für Biomethan diese Nachhaltigkeit aufzuzeigen<sup>[47]</sup>. Da stellt die THG-Bilanzierung für die Biomethanherstellung an der Anlage in Dannenberg nur ein Versuch dar. Es konnte aber eindeutig nachgewiesen werden, dass durch die Reduzierung von Sauerstoff eine Einsparung von LPG zum Erreichen des Wobbe-Index möglich ist und sich daraus auch CO<sub>2</sub>-Emissionminderungen ermitteln. Wichtig hierbei ist das hohe bis sehr hohe LPG-Einsparungen und damit auch THG-Minderungspotenziale vorliegen. Diese wirken sich positiv auf die Gesamtbilanzierung einer Biogasaufbereitungsanlage aus. Generell kann nicht nur der Teilabschnitt „Biogasaufbereitung“ mit den Treibhausgaspotenzialen betrachtet werden. Selbstverständlich ist es wichtig Einsparpotenziale bei der Gesamtklimabilanz des Prozesses Biogas durch technische Verbesserung zu nutzen. Allerdings fällt immer der Gesamtprozess die Entscheidung über eine negative, neutrale oder positive

Gesamtklimabilanz. Daher gelten als entscheidend um die Gesamtbilanz positiv zu beeinflussen folgende Punkte:

- Verwendet Substrate z.B. Energiepflanzen oder Abfall- und Reststoffe
- Verwendet Anbausysteme z.B. Düngemittleinsatz, Silierung, Maschinentechnik, Erntelogistik
- Energieeffiziente Anlagentechnik
- Professionelle Betriebsführung

Bei der Erzeugung und Bereitstellung von Biomethan aus nachwachsenden Rohstoffen kann mit THG-Emission von 100 bis 145 g CO<sub>2</sub>-Äquivalent je kWh erzeugtes Methan gerechnet werden. Daher sollten die Bemühungen auf den möglichen Einsparpotenzialen liegen, wie sie mit diesem Projekt verfolgt worden sind. Generell kann gesagt werden, dass der Klimaschutz von Biomethan umso höher ist, desto mehr fossile Energieträger damit substituiert werden. Eine doppelte Einsparungen lassen sich durch die Kraft-Wärme-Kopplung von Biomethan erzielen und stellen wie bereits erwähnt ein hohes Potenzial dar <sup>[45]</sup>.

## 1.6 Entwicklung des Demonstrator (Dreyer & Bosse)

### 1.6.1 Planung/ Konstruktion

Die bauliche Lösung wurde strikt modular in Rahmenbauweise gewählt, um eine hohe Anpassungsflexibilität sicherstellen zu können. Die Module wurden dementsprechend ausgelegt und dimensioniert.

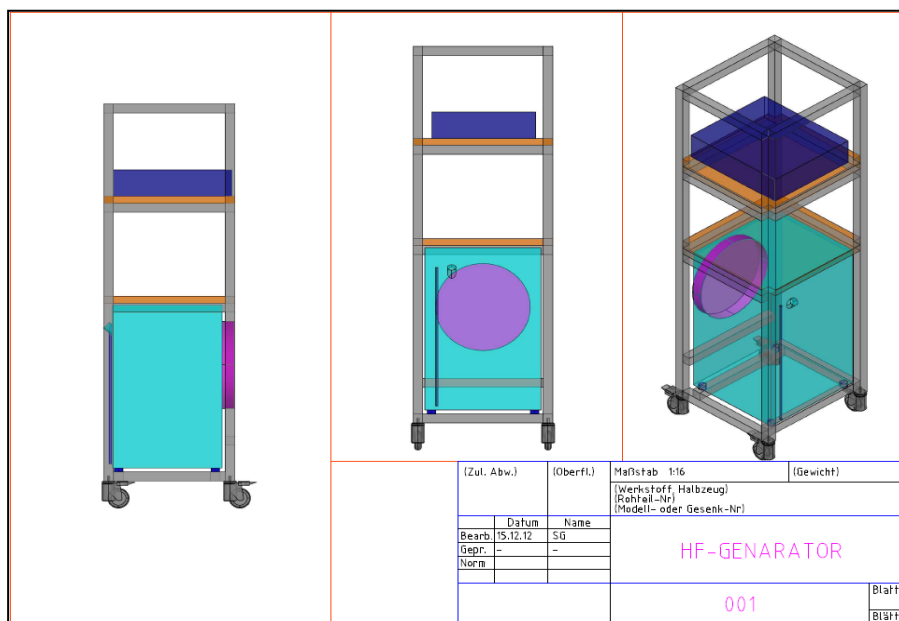


Abbildung 35 : Modul - Rack für HF-Technik mit Rückkühler

Der HF-Generator und der dazugehörige Rückkühler kamen auf dasselbe Modul.

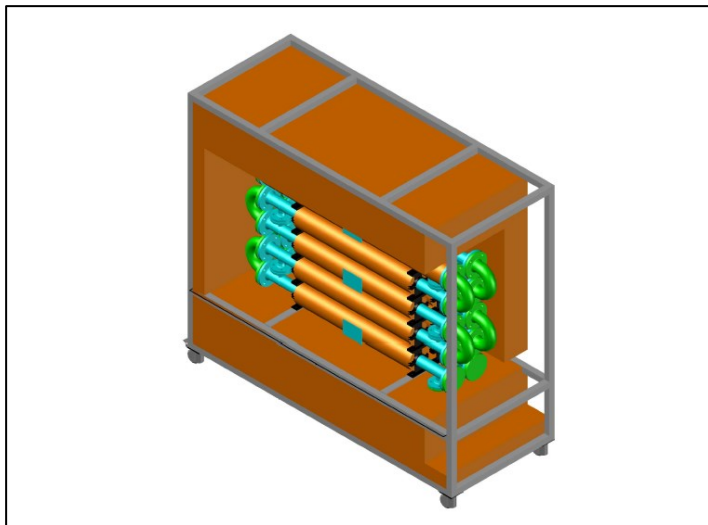


Abbildung 36 : Modul Gas-Gas-Wärmeüberträger

Im Projektzeitraum wurde ein kompakter Gas-Gas-Wärmeüberträger fertiggestellt, der für vergleichsweise hohe Betriebstemperaturen bis 450 °C ausgelegt wurde. Er soll Wärmeverluste über heißes Produktgas reduzieren und trägt wesentlich zur Einhaltung des thermischen Budgets bei. Abgebildet ist ein Bauzustand vor weiterer Isolation und Verkleidung.



Abbildung 37 : Gas-Gas-Wärmeübertrager für den O<sub>2</sub>-Demonstrator

Das R/I-Schema wurde im Mitte 2012 für das Gesamtgerät finalisiert und der Entwicklungsstatus eingefroren. Zu vermerken ist, dass mit der Lösung beide Funktionalwege bedient werden können. Entsprechende einfache Umbaumöglichkeiten wurden vorgesehen.

Aus sicherheitstechnischen Gründen wird für den katalytisch-reduktiven Pfad auf ein N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – Gasmisch gesetzt.

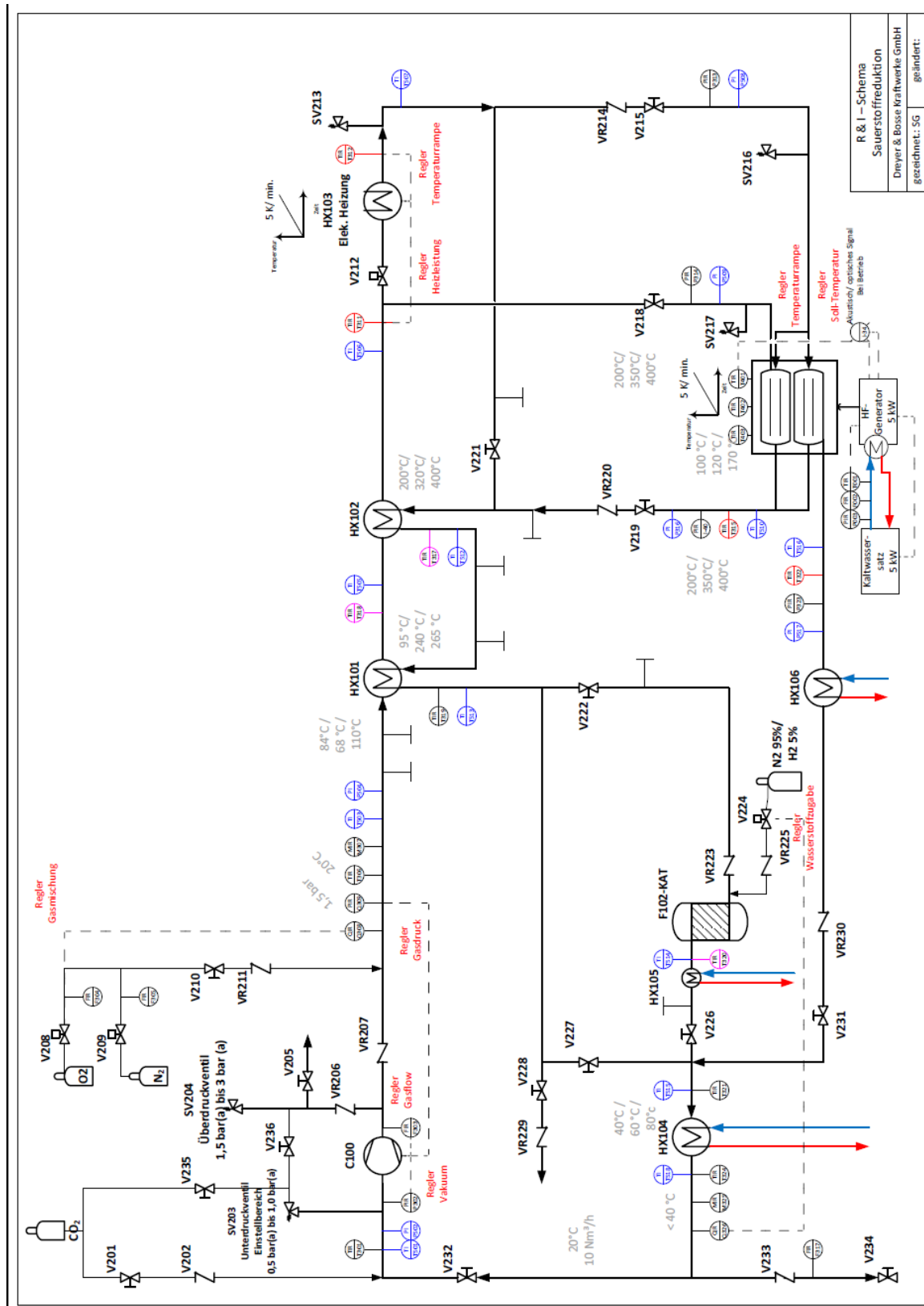
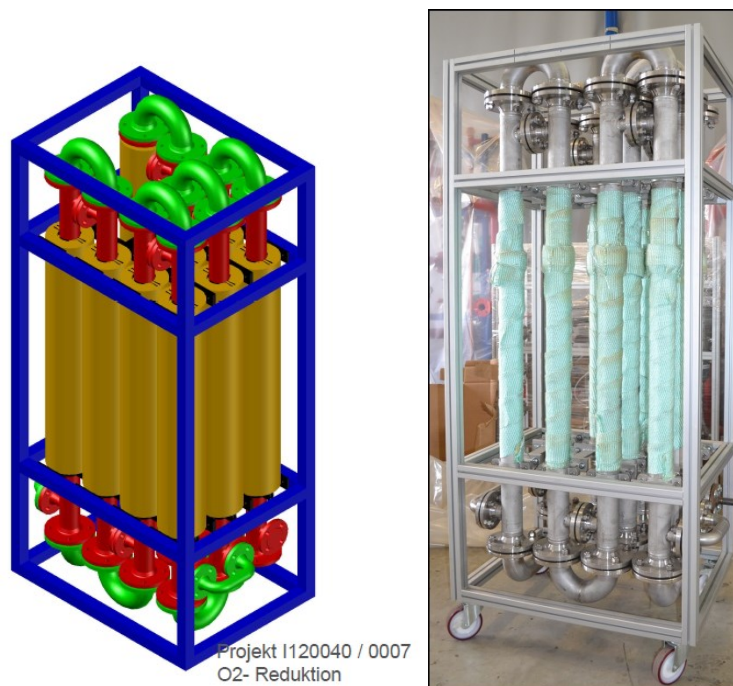


Abbildung 38 : R/I – Schema O2 Entfernung

### 1.6.2 Bau des Demonstrator

In der Bauphase, wurde der Wärmeüberträger noch einmal konstruktiv unter thermodynamischen Gesichtspunkten überarbeitet und in der Anordnung geändert. Durch die Änderungen wurden erkannte Wärmebrücken beseitigt und die Wärmestrahlung reduziert.

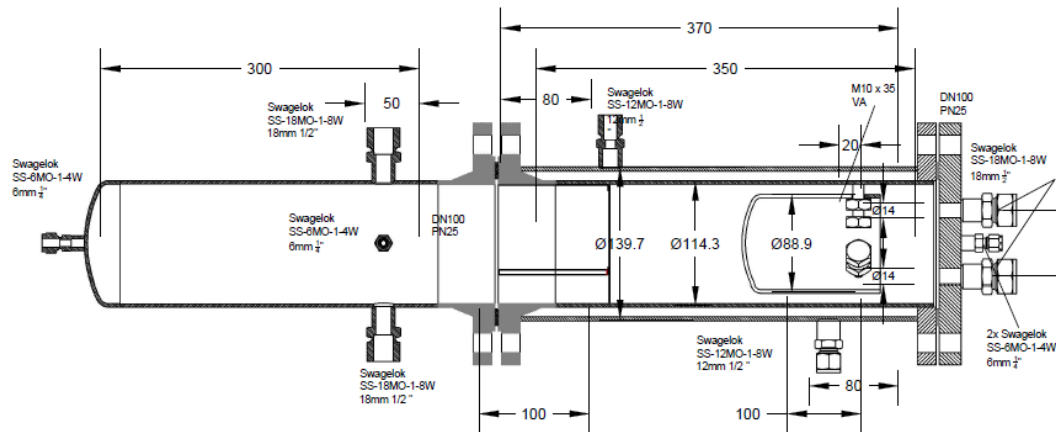
Der Hauptwärmeüberträger wurde an die Räumlichkeiten angepasst. Das Gestell für den Hauptwärmeüberträger war zu groß. Es wurde eine kompaktere Gestellform gewählt, das brachte auch Vorteile für die Statik des Gestelles.



**Abbildung 39** : Modul Hauptwärmeüberträger links: Zeichnung; rechts: Modul in Fertigung

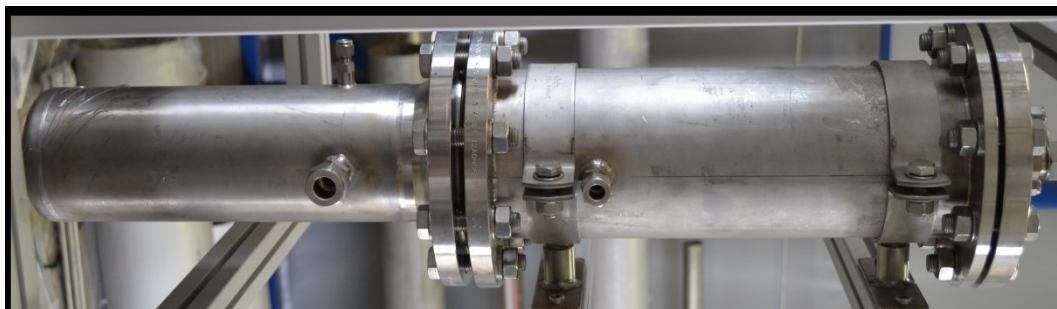
Das Katalysatorgehäuse für die katalytische Sauerstoffentfernung wurde konstruiert und gefertigt, in diesem können individuell unterschiedliche Katalysator-Materialien ausprobiert werden. Es gibt diverse Zugänge für Messgeräte und der Gasstrom kann wahlweise von oben oder von unten durchgeleitet werden. Für anfallendes Kondensat ist im unteren Bereich (Abbildung 40 – links) ein Auffangraum vorgesehen, so dass das Wasser nicht in den Gaszulauf/ -ablauf gelangen kann. Im Bereich des Katalysators, ist das Gehäuse doppelwandig gestaltet, um diesen Bereich temperieren zu können.





Projekt  
I120040/007  
BMU -O2-Reduktion

**Abbildung 40** : Katalysatorgehäuse für die katalytische Sauerstoffentfernung (Zeichnung)



**Abbildung 41** : Katalysatorgehäuse für die katalytische Sauerstoffentfernung (Foto)

Die endgültige Schirmung wurde diskutiert und gefunden, um eine elektro-magnetische Verträglichkeit zu verbessern. Die innere Schirmung wird durch ein Edelmetallgewebe, welches das HF-Feld umschließt umgesetzt. Aus Sicherheitsgründen wurde noch eine zweite Schirmung eingebaut. Diese besteht aus Edelmetallplatten welche von außen an das HF-Modul angebracht wurden.

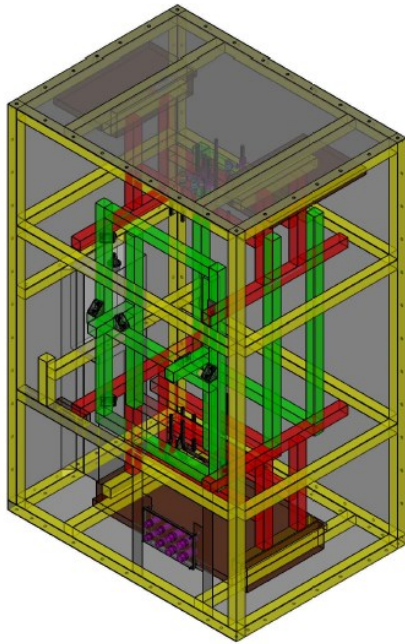


Abbildung 42 : Aufbau des HF-Feld-Modules



Abbildung 43 : Edelstahlplatten zur Schirmung

In den Modulen wurden die Sensoren eingebaut und mit den Schaltkästen verbunden. Auch bekamen die aktiven Bauelemente eine Stromversorgung.

Für die Anlagensicherheit wurden Überdruckventile eingebaut und um eine geschlossene Schirmung sicherzustellen, wurden die Edelstahlplatten elektrisch verbunden.



Abbildung 44 : Überdruckventil

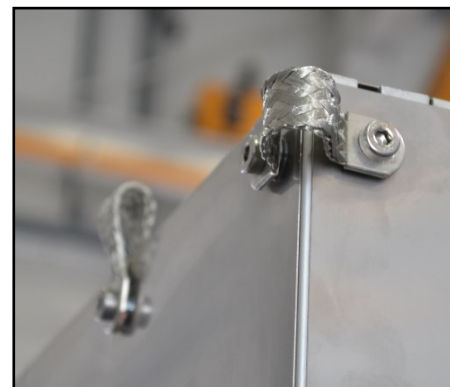


Abbildung 45 : Elektrische Brücke zwischen zwei Schirmungsplatten

Die fertigen Module wurden zusammengestellt und verbunden. Dazu mussten die Übergänge zwischen den Modulen angepasst werden.

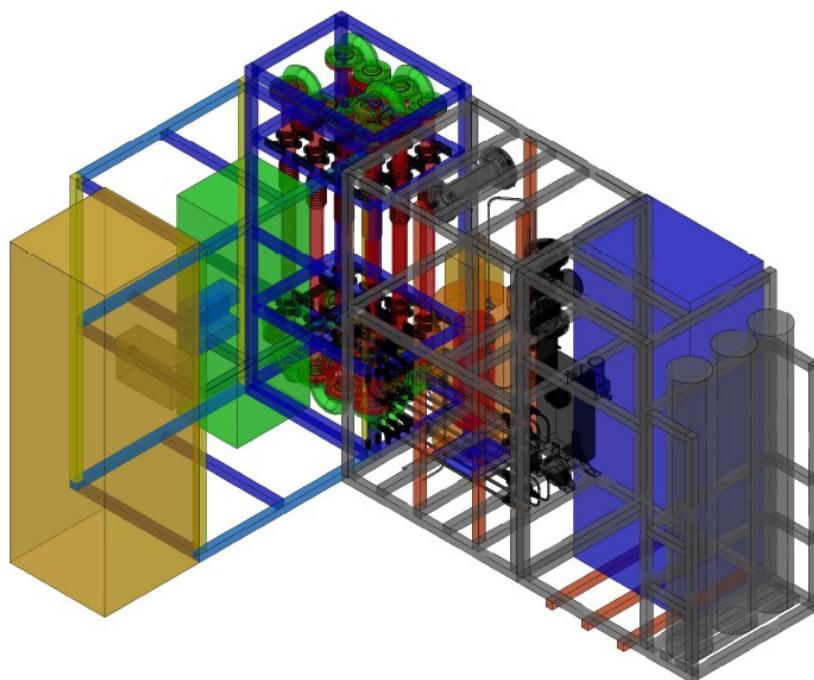


Abbildung 46 : Übersicht Demonstrator-Konstruktion



Abbildung 47 : Übersicht Demonstrator-Realisierung

### **1.6.2 Beschaffung Sonderbauteile / Komponenten**

Es wurden Sonderbauteile zur Schüttungsführung konstruktiv und in ihren Eigenschaften mit den Anbietern abgestimmt und beauftragt. Das erforderliche optische Temperaturmesssystem wurde ausgewählt und ebenfalls beschafft; anzumerken ist, dass die aktuelle Lösung nur bis 300 °C geeignet ist, dass ist nicht optimal, musste aber erst einmal genügen. Damit kann die tatsächliche Schüttungstemperatur punktweise innerhalb eines starken elektromagnetischen Felds direkt gemessen werden. Durch verschieden lange Messfasern kann eine gewisse Abdeckung innerhalb von Schüttungen abgesichert werden. Darüber hinaus gehende Temperaturen müssen konventionell mit Thermoelementen außerhalb des HF-Feldes gemessen werden und rechnerisch mit den bis 300 °C tatsächlich gemessenen Temperaturen per Software korreliert werden.

Von großem Vorteil sind ferner bis 16 bar druckfeste, rein optische Durchführungen für die Messfaser. Durch diese Lösung kann eine durchgehend vollständige Kapselung gasführender Gerätekomponenten sichergestellt werden, um jeglichen Komplikationen bzgl. Explosionsschutzes aus dem Weg zu gehen. Die erwartete Berst-Druckfestigkeit der Bauteile zur Schüttungsführung von ca. 10 bar genügt für die konkreten 5,5 bar in der Applikation; für höhere Berstdrücke muss künftig ein höherer konstruktiver Aufwand getrieben werden, sei es durch materialseitig höhere Belastbarkeit bzw. durch eine komplette Druck-Kapselung.

Weiterhin wurden erst testweise dann real die Keramikröhren mit den Adsorptionsmaterialien gefüllt. Das erforderliche optische Temperaturmesssystem wurde geliefert und erfolgreich ausprobiert.

Die druckfesten Durchführungen wurden in den Demonstrator eingebaut und bis 6 bar auf Dichtigkeit geprüft.

Die Bauteile zur Schüttungsführung wurden in den Demonstrator integriert und eingepasst. Dazu wurden die Rohrverbindungen zwischen den Schüttungsführungen und dem Außengehäuse des HF-Feldes realisiert. In diesem Abschnitt konnte eine Druckfestigkeit von 6 bar nachgewiesen werden.

### **1.6.3 HF-Technik / Applikator**

Zielstellung der Aktivitäten war die Auswahl eines geeigneten industriellen Systems zur Leistungs- HF-Erzeugung sowie die Konstruktion des dielektrischen Applikators. Effektiv handelt es sich um eine auf dem 13,56 MHz–Industrieband arbeitende Sendeantenne.

Die Entscheidung für das HF-System fiel auf eine Kombination HF-Generator / Matchbox zur flexiblen Impedanzanpassung kapazitiver Lasten. Die Auslegungs-HF-Nennleistung von 5 kW des CEASAR/NAVIO HF-Systems (Hersteller Advanced Energy Industries GmbH, elektrischer Wirkungsgrad ca. 60 %) wurde gewählt, um thermisch über genügend Reserven für bis 100 Nm<sup>3</sup>/h Gasdurchsatz zu verfügen. Dies setzt allerdings eine effiziente Wärmerückgewinnung und minimale Wärmeverluste besonders als Wärmestrahlung voraus.

Der in der Schüttung tatsächlich realisierte Wirkungsgrad wird ausgehend von früheren Messungen mit > 60 % erwartet. Auch wenn Systeme mit etwas höherem Wirkungsgrad am Markt verfügbar sind, ist die Lösung aus Kosten / Nutzen Sicht durchaus positiv zu bewerten. Das Gerät wurde nach Ende des Berichtszeitraums ausgeliefert.

Unter Nennbedingungen liegen am Applikator bei 5 kW an 50 Ohm ca. 800 V HF-Wechselspannung an; durch Impedanztransformation werden Betriebswerte bis 2,5 kV erwartet. Zu deren Erfassung wurde ein Set geeigneter Messtechnik beschafft. Darüber hinaus kann das HF-Verhalten des Applikators vorab auch mit sehr geringen Leistungen geprüft und ausgemessen werden. Das Equipment soll künftig weitestgehend in den Prototypen baulich integriert werden, um funktionsrelevante Überwachungsfunktionen zu realisieren.

Aus konstruktiver Sicht sind mehrere Nebenbedingungen zu erwähnen, die für den Applikator relevant sind und intensiv bearbeitet wurden:

- EMV-gerechte Konstruktion, Schirmungsmanagement zur Vermeidung unerwünschter elektromagnetischer Abstrahlungen
- Auslegung des Applikators für Betriebstemperaturen bis 450 °C
- thermisches Management der Elektronikbaugruppen
- Berücksichtigung von Wärmestrahlung
- Berücksichtigung thermischer Materialausdehnungskoeffizienten
- Schwingungsdämpfung
- Entkopplung von Schwingungserzeugenden Bauteilen und empfindlicher MSR-Technik.

Zuerst wurde der HF-Generator, bei sehr geringen Leistungen (Leerlauf), getestet. Dazu war es notwendig den Rückkühler in Betrieb zunehmen, was ohne Komplikationen gelang.

Aus konstruktiver Sicht wurden mehrere Nebenbedingungen umgesetzt, die für den Applikator relevant sind:

#### **1.6.4 Software und E-technische Spezifikation der Geräte - Funktionalität**

Es wurde ein spezialisierter Anbieter von Industrie – Automatisierungslösungen ausgewählt und beauftragt. Intern erfolgte eine Bestimmung der funktionalen Anforderungen, um die eine detaillierte Anforderungsspezifikation erstellen zu können.

Die Softwareentwicklung wurde abgeschlossen, so dass einer Lieferung des Schaltschranks nicht mehr im Wege stand.

#### **1.6.5 funktionale Schüttung „Feinentschwefelung“**

Der Projektzweig zum Schutz von Edelmetallkatalysatoren vor Schwefelinaktivierung wurde fortgeführt. Mit dem Anbieter wurde eine mehrstufige, im Wesentlichen ZnO-basierte, heiß

betriebene Absorber-Konfiguration abgeklärt und in die Beschaffung eingestellt. Erwartet wird, Abreicherungen bis in den ppb-Bereich realisieren zu können.

Kurzfristig musste ein anderer Lieferant für den Schwefel-Katalysator gefunden werden.

### **1.6.6 externe Messaufgaben**

In der Projektlaufzeit wurde die Aufgabenstellung des „Messprogramm zum Verbleib von organischen und anorganischen Schwefelspecies über die Prozessstufen einer Amin-BGAA“ spezifiziert und das DBI für die Aufgabe gewonnen.

Es wurde eine externe Simulation und Testen der Keramikrohre in Auftrag geben. Es wurde die dielektrische Eigenschaft und das Erwärmungsverhalten der Keramik untersucht. Hinzu kamen die Modellierung der Feldverläufe bei unterschiedlichen Anordnungen der Rohre und die Durchführung eines Erwärmungstestes.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Feldverteilung im Rohr nahezu homogen verhält. Die größten Feldstärken treten im Grenzbereich am keramischen Rohr auf, innerhalb der Keramik sind diese vergleichsweise niedrig<sup>[48]</sup>.

Die Simulation ergab, dass die beste Homogenität bei der Anwendung von einer spannungsführten Mittelelektrode erreicht wird. Konstruktiv hat diese Anordnung auch den Vorteil, dass die Außen Elektroden einen großen Teil der Schirmung übernehmen.

Beim Erwärmungsversuch wurde in die Testrohre ein Quarzsand gefüllt und die Rohre wurden in einem HF-Testfeld erwärmt. Es konnte eine homogene Erwärmung entlang des Rohres festgestellt werden. Die Temperaturspanne im Rohrinernen betrug weniger als 10 K, was die Ergebnisse aus der Simulation bestätigt.

Diese Ergebnisse wurden konstruktiv in die Gestaltung des Demonstrators umgesetzt, was die Inbetriebnahme verzögerte.

Für die sicherheitstechnische Abnahme des Demonstrators, wurde die Firma TOS dazu gezogen.

### **1.6.7 Inbetriebnahme und Funktionstest**

Bei der Inbetriebnahme des Demonstrators, wurde zuerst geprüft ob die einzelnen Komponenten in den vorgesehenen Parameter arbeiten. Dazu wurde der Rückkühler getestet damit im Anschluss der HF-Generator einer Funktionsprüfung unterzogen werden konnte. Der elektrische Gasdurchlauferhitzer wurde getestet und an den Gasrohren sowie dem Wärmeüberträger wurde einem Dichte- und Festigkeitstest durchgeführt. Die Gasregelventile wurden kalibriert und getestet. Nach der sicherheitstechnischen Abnahme, konnte der gesamte Demonstrator getestet und in Betrieb genommen werden.

Die ersten Messungen konnten die Ergebnisse aus den Laborversuchen bestätigen.

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der überwiegende Teil der Zuwendung ging in die Personalkosten, wobei beim LIKAT und IBZ fast ausschließlich Personalkosten anfielen, war bei Dreyer & Bosse auch ein erheblicher Teil an Materialkosten zu verzeichnen.

Zu den dominantesten und wichtigsten Material-Positionen, des zahlenmäßigen Nachweises gehören der HF-Generator für die Bereitstellung der gewünschten Leistung von bis zu 5 kW und Frequenz (13,56 MHz) im HF-Feld, auf Grund der notwendigen Kühlung des HF-Generators wurde ein Rückkühler da für besorgt. Für Reverenzwerte wurde bei der Fa. Elmess ein Gasdurchlauferhitzer bestellt. Zur Reduzierung des Wärmeverlustes und für Vorwärmzwecke, wurde ein Gas-Gas-Wärmeüberträger bei der Fa. Aprovis in Auftrag gegeben. Eine weitere wichtige Position bei den Materialien ist die elektrische Verschaltung mit dem Schaltschrank. Für die Verrohrung wurden diverse Fittings der Fa. Swagelok und Edelstahlrohre angeschafft.

Bei den externen Aufträgen war die Entwicklung von den notwendigen Keramischen Rohren, deren Ausmessung in Testfeld und die Simulation wichtige Position. Hinzu kamen die Automatisierung, Schutzrechtrecherche und die sicherheitstechnische Abnahme des Demonstrators.

## 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Ermittlung von THG-Vermeidungskosten dieses Projektes unterlag den Anmerkungen im Abschnitt „THG-Reduktionspotential“.

838.000 EUR Gesamtprojektkosten stehen potentiell 1,511 Mio. t jährliche CO<sub>2</sub> gegenüber, bereits bei 3 Jahren Betrachtungshorizont liegen die **Projektkosten je t CO<sub>2</sub> THG - Reduktionspotential bei ca. 0,60 EUR.**

Gemäß THG-Abschätzung wurde ein Minderbedarf an LPG von 9,2 % angenommen, hochgerechnet auf 400 Anlagen im H-Gasnetz kann auf 12.988 t fossiles LPG verzichtet werden, bewertet mit 600 EUR/t liegt die Entlastung der Gasnutzer bei 7,79 Mio. EUR/a.

## 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses m Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplan

Des Projekt zeigt die Möglichkeit aus, unbegrenzt Bio-Methan in die interkontinentale Gasleitung einzuspeisen, da die Gasqualität für den Grenzübergangsverkehr eingehalten wird. Das beinhaltet auch die Rückverdichtung aus den Ortsnetzen in die nächsthöhere Druckstufe. Ein weiterer Nutzen ist die signifikante TGH-Reduzierung durch die Einsparung von LPG bei der Konditionierung des eingespeisten Bio-Methans. (siehe Tabelle 1).

Des Weiteren Besteht die Möglichkeit, das Verfahren für andere technische Gase zur Sauerstoffentfernung zu nutzen.

Die HF-Anwendung kann auch für das Entfernen andere Gasbegleitstoffe eingesetzt werden, wenn es ein entsprechendes Absorber-Material zur Verfügung steht.



## 5. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 : Gantt-Diagramm Arbeitspakete	13
Abbildung 2: Standorte der Biogasaufbereitungsanlagen in Deutschland (Stand Dez. 2009) (Quelle:[16])	23
Abbildung 3 : systematische Darstellung der Aufbereitungsschritte und den dazugehörigen Normativen Vorschriften (Quelle: [24])	26
Abbildung 4 : Produktion von Primärenergieträgern 2008 (Quelle: [1])	30
Abbildung 5 : Verteilung der Energieträger des Primärenergieverbrauchs von Weißrussland (Quelle:[39])	39
Abbildung 6 : Vorhandene und geplante Gas-Pipelines zwischen Russland und Deutschland ( /upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a9/GaspipelinesNachDeutschland.png	40
Abbildung 7 : Temperaturabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> bei Verwendung von 2 % Ni@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Pfeile: Temperaturbereich, bei dem beim Aufheizen (> 360 °C) bzw. Abkühlen (> 320 °C) O <sub>2</sub> -Gehalt < 10 ppm].	44
Abbildung 8 : Temperaturabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> bei Verwendung von 2 % Pd@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Pfeile: Temperaturbereich, bei dem beim Aufheizen (> 370 °C) bzw. Abkühlen (> 270 °C) O <sub>2</sub> -Gehalt < 10 ppm].	45
Abbildung 9 : Temperaturabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> bei Verwendung von 2 % Pt@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Pfeile: Temperaturbereich, bei dem beim Aufheizen (> 290 °C) bzw. Abkühlen (> 240 °C) O <sub>2</sub> -Gehalt < 10 ppm].	45
Abbildung 10 : Stöchiometrieabhängiger Sauerstoffgehalt eines Gemisches aus N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> bei Verwendung von 2 Gew.-% Pt@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei Raumtemperatur [O <sub>2</sub> -Strom = 1 mL/min].	46
Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> - (a) h c p Stapelung der Ba-enthaltenen Antikuboktaeder; (b) das Y-enthaltene Oktaeder innerhalb der Tetraederlücke zwischen vier Ba-Polyedern; (c) vier Co-Tetraeder, die die Oktaederlücke zwischen sechs Ba füllen.	49
Abbildung 12: Pulver-Diffraktogramm (XRD) einer über Hochtemperatursynthese hergestellten Probe von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> .	49
Abbildung 13: Thermogramm (TG-Kurve) einer über Hochtemperatursynthese hergestellten Probe von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> im Temperaturbereich zwischen 30 und 1.100 °C mit den Heizraten 10 und 5 K/min [im Bereich bis 100 min. ist die Festkörperreaktion mit der Freisetzung von CO <sub>2</sub> (-9,6 Gew.-%) zu sehen].	50
Abbildung 14: Thermogramm (TG-Kurve) einer über die PVA/Zucker-Methode hergestellten Probe von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> im Temperaturbereich zwischen 30 und 1.100 °C mit den Heizraten 20, 10 und 5 K/min.	51
Abbildung 15: Temperaturabhängige Pulver-Diffraktogramme von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> in synthetischer Luft-Atmosphäre (v.u.n.o.: 250 °C → 450 °C → 250 °C; Intervall = 50 K).	52
Abbildung 16 : Thermogramme von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> in verschiedenen simulierten Biogasatmosphären und Luft (Gesamtfluss: 100 ml/min; CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 100:0; 70:30, 50:50, 30:70).	53
Abbildung 17: Übersichtschema des Ozonisationsreaktors.	54
Abbildung 18: Temperaturabhängiger Ozonkonzentrationsverlauf.	55

Abbildung 19: Übersichtsschema des in Betrieb genommen Reaktorstands zur Sauerstoffgehaltsuntersuchung in Gasmischungen.	56
Abbildung 20 : Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Gesamtstrom bei Zugabe von Sauerstoffströmen (O <sub>2</sub> : 0 bis 2 ml/min; N <sub>2</sub> : 925 ml/min; CO <sub>2</sub> : 2,4 ml/min).	57
Abbildung 21 : Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit vom Gesamtstrom bei konstantem Sauerstoffstrom (O <sub>2</sub> : 0,6 ml/min; N <sub>2</sub> : 250 bis 1000 ml/min; CO <sub>2</sub> : 2,4 ml/min).	57
Abbildung 22 : Verlauf des Sauerstoffgehaltes (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> bei konstantem Gesamtstrom (O <sub>2</sub> : 2,3 ml/min; N <sub>2</sub> : 1000 ml/min; CO <sub>2</sub> : 2,4 ml/min).	58
Abbildung 23 : Verlauf des Sauerstoffgehalt (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> bei konstantem Gesamtstrom nach Öffnen der Sauerstoffzufuhr und Einstellung des Sauerstoffgehalts (O <sub>2</sub> : 2,3 ml/min; N <sub>2</sub> : 1000 ml/min; CO <sub>2</sub> : 2,4 ml/min).	58
Abbildung 24 : Erwärmung von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> .	60
Abbildung 25 : 1 kg YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> (links) und Pulverdiffraktogramm von YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub> (rechts).	61
Abbildung 26 : Temperaturveränderung innerhalb eines Behälters für die Abreicherung für Sauerstoff	64
Abbildung 27 : Temperaturveränderungen im 2-Behälter-System der Sauerstoffentfernung	65
Abbildung 28 : Betrachtete Systemgrenzen	69
Abbildung 29 : Grundschemata der Volumen- und Massenbilanz	70
Abbildung 30 : Variante 1 zur Volumen- und Massenbilanz	71
Abbildung 31 : Variante 2 zur Volumen- und Massenbilanz	72
Abbildung 32 : Variante 3 zur Volumen- und Massenbilanz	73
Abbildung 33 : Modul - Rack für HF-Technik mit Rückkühler	77
Abbildung 34 : Modul Gas-Gas-Wärmeüberträger	78
Abbildung 35 : Gas-Gas-Wärmeübertrager für den O <sub>2</sub> -Demonstrator	78
Abbildung 36 : R/I – Schema O <sub>2</sub> Entfernung	79
Abbildung 37 : Modul Hauptwärmeüberträger links: Zeichnung; rechts: Modul in Fertigung	80
Abbildung 38 : Katalysatorgehäuse für die katalytische Sauerstoffentfernung (Zeichnung)	81
Abbildung 39 : Katalysatorgehäuse für die katalytische Sauerstoffentfernung (Foto)	81
Abbildung 40 : Aufbau des HF-Feld-Modules	82
Abbildung 41 : Edelstahlplatten zur Schirmung	82
Abbildung 42 : Überdruckventil	82
Abbildung 43 : Elektrische Brücke zwischen zwei Schirmungsplatten	82
Abbildung 44 : Übersicht Demonstrator-Konstruktion	83
Abbildung 45 : Übersicht Demonstrator-Realisierung	83

## 6. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> A. Petersson, A. Wellinger, *Biogas upgrading technologies – developments and innovations*, (2009), Reihe IEA Bioenergy, Task 37 Energy from biogas and landfill gas, Abschnitt: *Removal of oxygen and nitrogen*, S. 9.
- <sup>2</sup> Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Butterworth Heinemann (2006), 370.
- <sup>3</sup> H.P. Boilers, *Chem. Ind.* 2 (1957), 120–128.
- <sup>4</sup> Arkema Inc., *Selection Guide for Oxygen Scavengers* (2001), Organic Chemicals, [www.arkema-inc.com/literature/pdf/346.pdf](http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/346.pdf).
- <sup>5</sup> A.L. Kohl, R. Nielsen, *Gas Purification*, Gulf Professional Publishing; 5 edition (1997) S. 1150.
- <sup>6</sup> K.-R. Kim, S.-W. Paek, H.-J. Choi, H. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, 7, (2001), 116-200.
- <sup>7</sup> T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Surf. Sci.* 511 (2002) 259–266.
- <sup>8</sup> S. Zhou, G. S. Jackson, B. Eichhorn, *Adv. Funct. Mater.* (2007), 17, 3099–3104.
- <sup>9</sup> X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* 458, (2008) 746-749.
- <sup>10</sup> Y. Chen, Y. Chen, W. L. S. Sheng, *Appl Catal* (1990), 63, 107.
- <sup>11</sup> Y. Chen, Y. Jiang, W. Li, R. Jin, S. Tang, W. Hu, *Catal Today* (1999), 50, 39.
- <sup>12</sup> Y. Ma, Q. Ge, W. Li, H. Xu, *Journal of Natural Gas Chemistry* (2008), 17, 2008, 387-390.
- <sup>13</sup> M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.-H. Huang, M. Valkeapää, H. Fjellvåg, *Chem. Mater.* (2006), 18, 490-494.
- <sup>14</sup> T. Motohashi, S. Kadota, H. Fjellvåg, M. Karppinen, H. Yamauchi, *Mater. Sci. Eng. B* (2008) 196–198.
- <sup>15</sup> S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi, H. Yamauchi, *Chem. Mater.* (2008), 6378–6381.
- <sup>16</sup> J. Daniel-Gromke, J. Strahl, N. Rensberg: Stand und aktuelle Entwicklung der Biogasbranche in Deutschland, energie/wasser-paxis - Technik 3/2010, S. 26-30
- <sup>17</sup> <http://www.biogaspartner.de/index.php?id=10141>: gefunden 28.03.2012
- <sup>18</sup> S. Rostek, A. Blume, T. Reinhold: Branchenbarometer Biomethan-Daten, Fakten und Trends zur Biomethaneinspeisung., Deutsche Energie-Agentur GmbH, Berlin Juni 2013
- <sup>19</sup> Dr. M. Altrock, S. Reichelt: Entwicklung und Umsetzung eines EEG konformen Dokumentation von Biomethan, BBH AG, München September 2010
- <sup>20</sup> Richtlinie 2003/55/Eg des europäischen Parlaments und des Rates vom 26. Juni 2003 über gemeinsame Vorschriften für den Erdgasbinnenmarkt und zur Aufhebung der Richtlinie 98/30/EG
- <sup>21</sup> G. Dachs, C. Zach: Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz- ein Praxisvergleich, Solarenergieförderverein Bayern e.V., München 2008
- <sup>22</sup> Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbaren-Energien-Gesetz EEG), Oktober 2008
- <sup>23</sup> Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbaren-Energien-Gesetz EEG), Dezember 2011
- <sup>24</sup> SWE Stadtwerke Esslingen am Neckar, Biogaseinspeisung ins Erdgasnetz, Vortrag Erdgas 09/2005
- <sup>25</sup> DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- Wasserfaches e.V., technisch Wissenschaftlicher Verein: technische Regeln - Arbeitsblatt G260, Bonn Januar 2000
- <sup>26</sup> GWBS Gas und Wasserwerke Bous-Schwalbach mBH: Technische Mindestanforderungen an die Auslegung und den Betrieb von Netzanschlüssen, [http://www.gwbs-netz.de/uploads/media/Techn\\_Mindestanf\\_GWBS.pdf](http://www.gwbs-netz.de/uploads/media/Techn_Mindestanf_GWBS.pdf), März 2012

- <sup>27</sup> GWBS Gas und Wasserwerke Bous-Schwalbach mBH: Technische Mindestanforderungen zur Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz der GWBS-Netzgesellschaft mbH, [http://www.gwbs-netz.de/uploads/media/techn\\_mindestanford.pdf](http://www.gwbs-netz.de/uploads/media/techn_mindestanford.pdf) Stand März 2008, gefunden 26.03.2012
- <sup>28</sup> DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- Wasserfaches e.V., technisch Wissenschaftlicher Verein: technische Regeln - Arbeitsblatt G262 Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung, Bonn November 2004
- <sup>29</sup> Verordnung über den Zugang zu Gasversorgungsnetzen(Gasnetzzugangsverordnung - GasNZV), September 2010
- <sup>30</sup> C. Ruhbaum, C. Handwerk, G.Büning, K. Treichel: Biomethanimporte in die EU zu Erreichung des 20 - Prozent- Zieles der erneuerbaren Energien Richtlinie 2009, Wuppertaler Institut für Klima, Umwelt und Energie GmbH, Berlin April 2011
- <sup>31</sup> F. Hardt, M. Zillich: Erneuerbare Energien in der Ukraine.- Potenziale und politische Rahmenbedingungen am Beispiel der Windenergie-, Ukraine-analysen Nr.63, Bremen Oktober 2009
- <sup>32</sup> <http://www.laender-analysen.de/ukraine/pdf/UkraineAnalysen89.pdf> 22.03.2012 gefunden
- <sup>33</sup> <http://www.faz.net/artikel/C30190/ukrainische-pipelines-kiews-letztes-einflussinstrument-30150561.html>  
Bildquelle: /upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a9/GaspipelinesNachDeutschland.png
- <sup>34</sup> GFA ENVEST GmbH: Ukraine-Zukunftsweierder Ressourcenschutz durch die Nutzung von Reststoffenaus alkoholischer Gärung, Schlussbericht, Hamburg Mai 2009
- <sup>35</sup> [http://ukraine-nachrichten.de/biogas-fehler-pr%C3%A4sidenten\\_3454\\_meinungen-analysen](http://ukraine-nachrichten.de/biogas-fehler-pr%C3%A4sidenten_3454_meinungen-analysen) 21.03.2012 gefunden
- <sup>36</sup> Dr. H. Meyer, S.Shavlak: Das Ökostromförderkonzept der Ukraine-Chancen , Herausforderungen, Risiken, Germany Trade & Invest, Berlin Juli 2011
- <sup>37</sup> Dr. F. Meißner, F. Ueckerdt: Ausbau erneuerbarer Energie in der Ukraine- Potential, Hemmnisse und Politikempfehlungen-, BE Berlin Economics GmbH, Berlin November 2010
- <sup>38</sup> AHK Repräsentanz der Deutschen Wirtschaft in der Republik Belarus:Geschäftschancen für deutsche Unternehmen im Bereich Bioenergie, AHK- Geschäftsreise Belarus vom 14.09.2009-18.09.2009 in Minsk, dena, Berlin September 2009
- <sup>39</sup> A. Heinrich: Konfliktreiche Energiepolitik in Belarus, Belarus-Analysen Nr. 2, Bremen Juni 2011
- <sup>40</sup> F. Meißner, F. Ueckerdt, J. Schenk: Erneuerbare Energien in Belarus- Herausforderung für Versorgungssicherheit, FDI und Klimaschutz-, German Economic Team, Policy Paper (PPP/04/2010), Berlin/Minsk August 2010
- <sup>41</sup> TRIS: Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, Trizma®; nach: J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, et al., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3541-3551.
- <sup>42</sup> W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- <sup>43</sup> M. Valldor, M. Andersson, *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 923-931.
- <sup>44</sup> J. Kuhn, J. Gascon, J. Gross, F. Kapteijn, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *120*, 12-18
- <sup>45</sup> W. Urban: Perspektiven der Biogasnutzung vor dem Hintergrund der Instrumente zur Förderung Erneuerbarer Energien, Ecologic InstitutGmbH ; Berlin , gefunden Jan. 2014

---

<sup>46</sup> H. Fehrenbach: Handout, FNR/KTBL-Kongress vom 10.bis 11.09.2013 in Kassel

<sup>47</sup> M.Nelles, J.Daniel-Gromke, M.Trommler, St.Majer: Biomethan und Klimaschutz-Eine (THG-)Bilanz, DENA-Biogasparker- Die Konferenz am 3.12.2013 in Berlin

<sup>48</sup> Carsten Rabe, Christian Hoyer, Dr. Ulf Trommler, Dr. Frank Holzer, Dr. Markus Kraus, Dr. Ulf Roland: Bericht zum Forschungsvorhaben (FKZ 03KB048A) „Dielektrische Vermessung und Modellierung eingesetzter Materialien und Halbzeuge“ Bericht zum Forschungsvorhaben (FKZ 03KB048A) UFZ WAP 17/2013

Januar 2014

Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH  
Steffen Golka  
Stressfeld 1  
29475 Gorleben

[s.golka@dreyer-bosse.de](mailto:s.golka@dreyer-bosse.de)

Autoren:

Herr Dr. Sebastian Wohlrab, Herr Dr. Tim Peppel, Herr Maik Orth, Frau Anna Wollert, Herr Dr. Ralf. Boback, Herr Steffen Golka