

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN
EINES VARIABLEN CO₂/CH₄ GEMISCHES
BEI TIEFEN TEMPERATUREN

Bachelorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Arts in Business (BA)

Eingereicht bei:
Fachhochschule Kufstein Tirol Bildungs- GmbH
Studiengang Europäische Energiewirtschaft

Verfasser:
Dominik Krüpper
1110337823

Betreuer:
Dr. Dipl. Ing. Anton Purgstaller

Abgabedatum:
31. Juli 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

„Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und in der Bearbeitung und Abfassung keine anderen, als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die vorliegende Bachelorarbeit wurde noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt.“

Kufstein, 28.07.2014

Dominik Krüpper

INHALTSVERZEICHNIS

Eidesstattliche Erklärung.....	2
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	VI
Kurzfassung.....	VII
Abstract.....	VIII
1.Problemstellung.....	1
2.Die Wichtigkeit von Gas im Energiewandel.....	3
2.1 Nutzung von Gas Weltweit.....	4
2.2 Entstehung von Biogas.....	5
2.3 LNG als Energiespeicher.....	6
3.Die Schritte der Rohgasaufbereitung.....	7
3.1 Entschwefelung.....	7
3.2 Trocknung.....	7
3.3 CO ₂ - Abtrennung.....	8
3.4 Abtrennung von Siloxanen.....	8
4.Verfahren zur CO ₂ Abtrennung.....	9
4.1 Etablierte Verfahren.....	9
4.1.1 Membrantrennverfahren.....	9
4.1.2 Druckwasserwäsche.....	9
4.1.3 Druckwechseladsorption.....	9
4.2 Kryogene Verfahren.....	10
4.2.1 Tieftemperatur Rektifikation.....	10
4.2.2 Trennung durch Ausfrieren.....	11
4.3 Energiebilanz der Verfahren.....	11
5.Patentrecherche.....	12
6.Faktoren für das Ausfrieren von CO ₂	14
6.1 Adhäsion und Kohäsion.....	14

6.1.1 Adhäsion.....	14
6.1.2 Kohäsion.....	15
6.2 Die Adsorption	15
6.2.1 Physisorption.....	16
6.2.2 Chemisorption.....	16
6.3 Bedeckungsgrad.....	17
6.4 Adsorptionsgeschwindigkeit.....	17
6.5 Weitere Faktoren.....	17
7. Kenntnisse über das Ausfrieren von CO ₂	18
8. Untersuchung von möglichen Wärmetauscher Materialien.....	21
8.1 Materialwahl.....	21
8.1.1 Metalle.....	21
8.1.2 Polymere.....	23
8.1.3 Graphit.....	24
8.1.4 Keramik.....	24
8.2 Berechnung der Längenausdehnung.....	27
8.3 Zusammenfassung der Materialbegutachtung.....	28
9. Ausgefrorenes CO ₂ – Trockeneis.....	30
9.1 Herstellung von Trockeneis.....	31
10. Schlussfolgerung.....	31
Literatur.....	33
Anhang.....	A
1. Berechnung der Längenausdehnung.....	B
2. Patentrecherche.....	C
Anhang.....	A1
1. Berechnung der Längenausdehnung.....	A2
2. Patentrecherche.....	A3

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Erdgasverbrauch nach Sektoren.....	3
Abbildung 2: Anteil der Energiequellen am weltweiten Primärenergieverbrauch.....	4
Abbildung 3: Umwandlung von Gärsubstrat in Biogas.....	5
Abbildung 4: Schematisches Phasendiagramm für Kohlendioxid CO ₂ – Methan.....	10
Abbildung 5: Reifbildungsphasen nach Hayashi.....	19
Abbildung 6: pT-Phasendiagramm von CO ₂	29
Abbildung 7: Ausführliche Patentrecherche.....	A3

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Gegenüberstellung von Verfahren zur CO ₂ Abtrennung.....	11
Tabelle 2: Übersicht über die geprüften analysierten Materialien.....	22
Tabelle 3: Übersicht möglicher Polymere.....	23
Tabelle 4: Längenausdehnung unterschiedlicher Materialien.....	26
Tabelle 5: Wärmetauscher Materialien mit Beschichtungen.....	28

KURZFASSUNG

FH Kufstein

Europäische Energiewirtschaft

Kurzfassung der Bachelorarbeit „Thermodynamische Untersuchungen eines variablen CO₂/CH₄ Gemisches bei tiefen Temperaturen“

Dominik Krüpper

Dr. Dipl. Ing. Anton Purgstaller

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer Thermodynamischen Untersuchung eines variablen CO₂/CH₄ Gemisches bei tiefen Temperaturen. Im Zusammenhang der Biogasaufbereitung wird das Ausfrieren von Kohlendioxid (CO₂) aus einem Biogasgemisch genauer untersucht. Da bei bisherigen Versuchen ein Zufrieren des Wärmetauschers beobachtet wurde, beschäftigt sich diese Arbeit mit Faktoren, die ein Zufrieren verlangsamen oder gar verhindern können. Mittels dieser Kriterien werden Materialien untersucht, die eine Ablagerung von ausgefrorenem CO₂ im Inneren des Wärmetauschers unterbinden. Diese Werkstoffe werden verglichen, ihre bisherigen Einsatzbereiche analysiert und ihre Eigenschaften mit den für eine Tieftemperatur-Abtrennung wichtigen Kennzahlen gegenübergestellt. So sollen Materialien gefunden werden, mit denen es möglich ist, CO₂ dauerhaft in fester Form abzutrennen.

Als Ergänzung wird die Wichtigkeit von Erdgas bzw. Biomethan im Zeitalter der Energiewende erläutert, die Schritte der Biogasaufbereitung erklärt und bereits existierende Biogasaufbereitungsverfahren aufgezeigt.

Bei dem Einsatz von immer mehr regenerativen Energien zur Erzeugung von Strom und Wärme bedarf es einem sauberen, konventionellen Energieträger, um die fluktuierende Energieproduktion Erneuerbarer Energien auszugleichen. Weiter werden Möglichkeiten gezeigt, große, im Sommer durch Photovoltaik erzeugte Energiemengen zu speichern, um sie im Winter abzurufen.

ABSTRACT

University of Applied Science

European Energy Business

Abstract of the bachelor thesis „Thermodynamic studies of a variable CO₂/CH₄ mixture at low temperatures“

Dominik Kruepper

Dr. Dipl. Ing. Anton Purgstaller

This thesis deals with thermodynamic studies of a variable CO₂/CH₄ mixture at low temperatures. Relating to the conditioning of biogas, this thesis will examine the freezing out of carbon dioxide (CO₂) from a biogas mixture. As in previous experiments, a freezing over of the heat exchanger was observed, this work deals with factors that slow down or even prevents this problem. By means of these factors, it investigates proper materials, which prevent a deposition of frozen CO₂ inside the heat exchanger. The materials get compared by their characteristics to confer them with the, for the cryogenic separation, important key figures. This should lead to a material which enables a permanent separation of CO₂ in solid form.

Further, it shows the importance of natural gas and bio methane in the era of the energy transition, explains the steps of biogas upgrading and demonstrates existing biogas upgrading processes.

With the use of more renewable energy sources to generate electricity and heat a clean, conventional energy source is needed, to compensate the fluctuating energy production of renewables. In addition to the use of renewable energies this thesis shows possibilities to store energy, produced by photovoltaic plants in summer, to make use of this electricity in winter, when a lot of energy is needed.

1. PROBLEMSTELLUNG

Als in den 50er Jahren das erste Öl gefördert wurde, war nur wenigen bewusst, dass dieser Energieträger endlich sein wird. Jahrelang war das schwarze Gold Hauptenergieträger für Strom, Wärme, Fahrzeuge und der Industrie und die Ölbranche boomt bis heute. Doch nicht unlängst wurde klar, dass Erdöl ein Energieträger ist, der in absehbarer Zeit zu Ende gehen wird. Diverse Katastrophen in den Weltmeeren, wie z.B. die Ölpest im Golf von Mexiko im Jahre 2010 und vor allem das Atomunglück in Fukushima 2011, regten Länder und Energieversorger zum Nachdenken an. Darüber hinaus wird der Klimawandel hauptsächlich dem Treibhausgas CO₂ zugeschrieben, welches bei der Verbrennung von beispielsweise Kohle und Erdöl entsteht. Die Energiewende soll die Klimaerwärmung stoppen und für eine umweltfreundliche Erzeugung von Strom und Wärme sorgen. Des Weiteren sind auch Kraftstoffe aus Erneuerbaren Energien zu gewinnen. Doch aufgrund der fluktuierenden Erzeugung Erneuerbarer Energien ist neben Systemen zur Energiespeicherung, ein möglichst sauberer, konventioneller Energieträger erforderlich, um Lastspitzen zu decken und ggf. für eine dauerhafte Basisstromversorgung zu sorgen. Erdgas soll diese Rolle übernehmen, ein konventioneller Energieträger, der nahezu unschädlich für Lebewesen ist und sich schadstoffarm verbrennen lässt. Doch auch Erdgas ist endlich. Um in Zukunft nicht vor dem gleichen Problem zu stehen, wie es mit Erdöl bald der Fall sein wird, und um eine Abhängigkeit von Ländern wie Russland oder der Ukraine zu vermeiden, wird versucht, Gas im eigenen Land zu erzeugen. Durch das Vergären von Biomasse, die auch in Deutschland zu genüge vorhanden ist und dort auch staatlich gefördert wird, kann Biogas erzeugt werden. Leider hat Biogas im Vergleich zu Erdgas eine geringere Methanausbeute und ist daher in der Verwendung eher eingeschränkt. Durch verschiedene Verfahren der Biogasaufbereitung ist es jedoch möglich, Methan (CH₄) von den anderen Inhaltsstoffen zu trennen und ein dem Erdgas identisches Produkt zu erhalten, das Biomethan.

Diese Bachelorarbeit beschäftigt sich mit der thermodynamischen Untersuchung

eines variablen CO₂/CH₄ Gemisches bei tiefen Temperaturen. Genauer, einem Biogasaufbereitungsverfahren, welches alle störenden Stoffe durch die Verwendung von Temperaturen unter dem Gefrierpunkt abtrennt. Bisherige Versuche des Ausfrierens von CO₂ bei Rauch- und Biogas scheiterten an der Materialwahl des Wärmetauschers. Durch die Bildung von Eis und Schnee mussten die Reinigungsprozesse unterbrochen werden. In dieser Arbeit werden bisherige Versuche analysiert und Materialien untersucht, die ein Anhaften des ausgefrorenen CO₂ in Zukunft verhindern können, um einen kontinuierlichen, langanhaltenden Reinigungsprozess zu gewährleisten.

Mit sog. kryogenen Verfahren, die im Laufe dieser Arbeit genauer beschrieben werden, ist es möglich, eine Methanreinheit, die dem Erdgas gleich zu setzen ist, zu erhalten. Das dadurch entstehende Biomethan kann problemlos in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Informationen stammen hauptsächlich von Forschungsinstituten, Expertenanalysen und facheinschlägiger Literatur. Als zusätzliche Quelle werden bereits bekannte Arbeiten verwendet, die durch eigene Recherchen und Daten aus dem Internet erweitert werden. Das praxisbezogene Wissen basiert auf Analysen von Experten, die sich mit diesem Thema auseinandergesetzt haben. Durch die Mischung der theoriebasierenden und praxisbezogenen Kenntnisse werden Möglichkeiten dargestellt, die zu einer Erweiterung des Kenntnisstandes führen.

Zu Beginn dieser Bachelorarbeit wird die Wichtigkeit von Gas im Energiewandel erläutert und Systeme zur Biogasaufbereitung vorgestellt und energetisch verglichen. Eine Patentrecherche gibt Aufschluss darüber, ob das in dieser Arbeit vorgestellte Tieftemperatur-Desublimationsverfahren bereits bekannt ist. Weiter werden im Hauptteil Faktoren begutachtet, die für das Ausfrieren einer Komponente aus einem Gasgemisch wichtig sind. Aufgrund dieser Erkenntnisse folgt anschließend eine Untersuchung möglicher Wärmetauscher-Materialien. Verschiedene Werkstoffe werden verglichen und begutachtet, um eine Aussage über in Frage kommende Materialien treffen zu können. Bevor die Bachelorarbeit mit einer Zusammenfassung

endet, werden Möglichkeiten aufgezeigt, das ausgefrorene CO₂, welches auch als Trockeneis bekannt ist, sinnvoll zu nutzen.

2. DIE WICHTIGKEIT VON GAS IM ENERGIEWANDEL

Das durch den Europäischen Rat auf nationaler und europäischer Ebene beschlossene Treibhausgasemissionsziel ist ein wichtiger Schritt im Energiewandel. Der Atomausstieg, Effizienzverbesserungen bei Fahrzeugen und immer nachhaltigere, nahezu CO₂ neutrale Systeme im Bereich der Strom- und Wärmeerzeugung, sollen bei der Umsetzung der Emissionsziele bis zum Jahre 2050 helfen.¹ Dabei nimmt Gas eine sehr wichtige Rolle ein. Da Gas sowohl als Kraftstoff für Fahrzeuge, zur dezentralen- und zentralen Energieerzeugung, als auch zu Speicherung von Energie einsetzbar ist, wird es sich in den nächsten Jahren zu einem der wichtigsten Energieträger entwickeln. Laut einer Studie von ExxonMobil wird Erdgas im Jahre 2030 das Mineralöl ablösen und so einen wichtigen Schritt zur Energiewende beitragen.² Abbildung 1 verdeutlicht die Wichtigkeit von Gas in den nächsten Jahren.

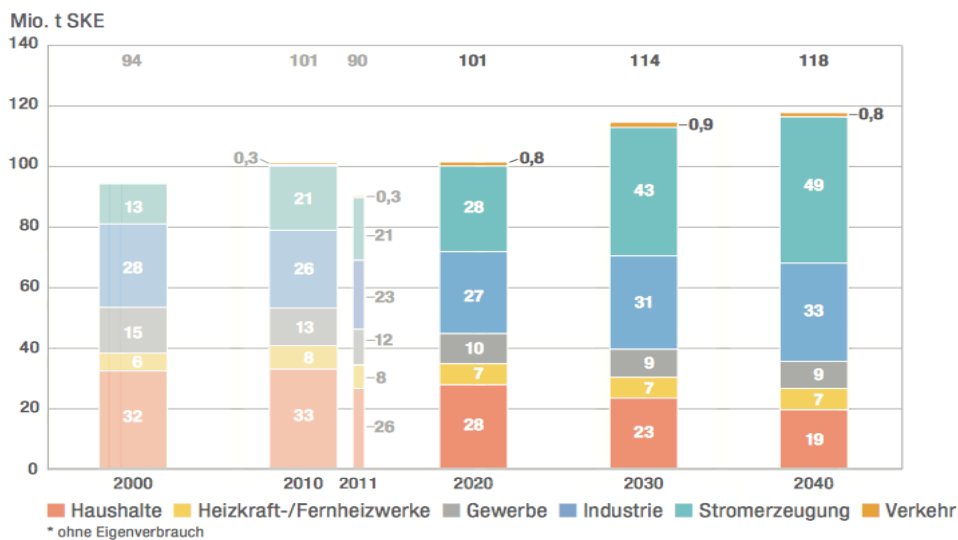


Abbildung 1: Erdgasverbrauch nach Sektoren

(Quelle: ExxonMobil, 2012, S. 6)

¹ Vgl. Henning et al, 2013, SS. 5 - 6

² Vgl. ExxonMobil, 2012, SS. 1-11

Während der Anteil des genutzten Gases im Haushalt zurückgeht, steigt die Verwendung im Industriesektor an. Die Stromerzeugung mittels Erdgas wird sich, laut dieser Studie von ExxonMobile, 2040 im Vergleich zum Jahr 2011 mehr als verdoppelt haben. Grund hierfür ist die flexible Regelung von Gaskraftwerken und der erheblich hohe elektrische Wirkungsgrad von Gas- und Dampfkraftwerken.

2.1 Nutzung von Gas Weltweit

Die Ära von Gas als Ausgleichsenergie neigt sich dem Ende zu. Erdgas wird immer mehr zu einem der wichtigsten fossilen Energieträgern zur Erzeugung von Primärenergie, während Öl und Kohle, mitunter aufgrund steigender Kosten und erheblichem Schadstoffausstoß, in den Hintergrund rücken.

Abbildung 2 zeigt den Anteil der wichtigsten Energiequellen am globalen Primärenergieverbrauch. Um die Entwicklung der letzten Jahrzehnte zu verdeutlichen, bezieht sich die Abbildung auf die Jahre 1990 und 2011, sowie auf eine Prognose für 2030.

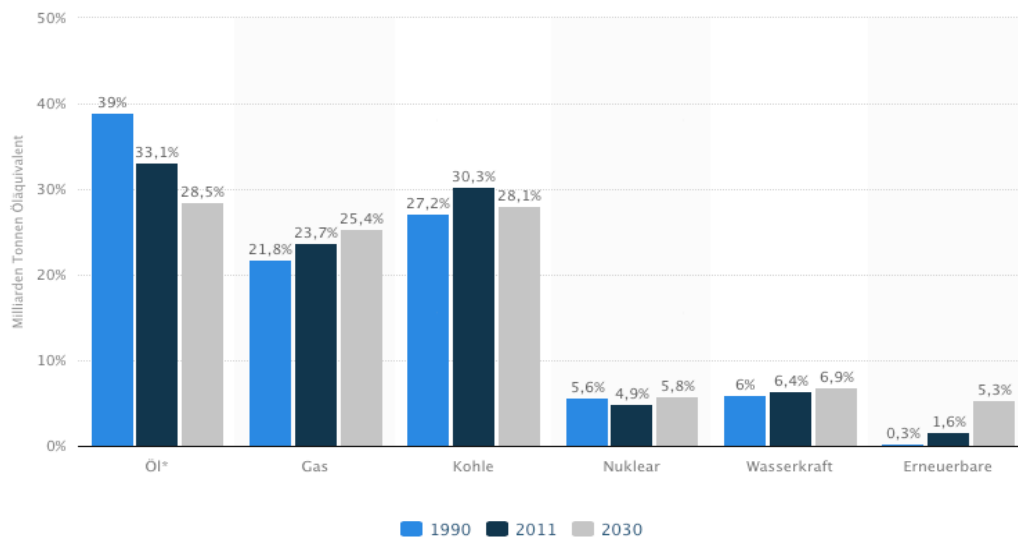


Abbildung 2: Anteil der Energiequellen am weltweiten Primärenergieverbrauch
(Quelle: Statistika, 2011)

Laut der schon zuvor erwähnten Studie soll Erdgas bis zum Jahr 2040 rund ein Drittel des Primärenergieverbrauchs decken, wobei der Anteil an Kohle, aufgrund des hohen CO₂ Ausstoßes, auf 13% sinken wird. Der Anteil der Erneuerbaren

Energien soll auf rund ein Viertel steigen, und ist dann fast mit dem Mineralöl gleichzusetzen. Kernenergie hingegen wird in Deutschland schon ab dem Jahr 2023 ganz wegfallen.³

2.2 Entstehung von Biogas

Durch die Vergärung von Biomasse, die sowohl aus Abfällen, als auch aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen kann, entsteht Biogas. In einem Gärbehälter findet eine anaerobe, also unter Ausschluss von Sauerstoff ablaufende, Umwandlung von Stoffen durch Bakterien und/oder Enzymen, die sog. Fermentation statt. Diese biochemische Umsetzung von Biogas erfolgt dabei in vier Phasen. Am Anfang steht die Hydrolyse. Dabei werden Kohlenhydrate, Proteine und Fette in ihre Grundbausteine, Einfachzucker, Aminosäuren und Fettsäuren zerlegt. In der Acidogenese werden die hydrolysierten Produkte zu niederen Alkoholen und organischen Säuren umgesetzt. Anschließend folgt die Acetogenese, welche man auch als Essigsäurebildung bezeichnet. In dieser dritten Phase werden die vorher entstandenen Substanzen zu CO_2 , Essigsäure und Wasserstoff umgewandelt. Diese Stoffe dienen zur Methanbildung, weshalb auch die vierte und letzte Phase als Methanogenese bezeichnet wird, wobei schließlich das Biogas entsteht. Abbildung 3 soll die Schritte der Vergärung verdeutlichen.⁴

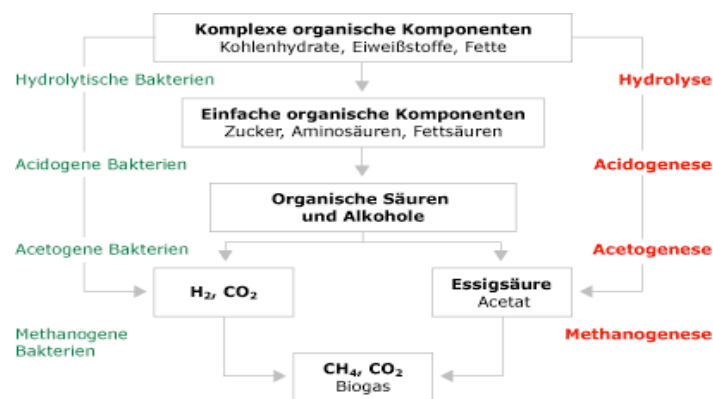


Abbildung 3: Umwandlung von Gärsubstrat in Biogas

(Quelle: Schaumann BioEnergy, 2007)

³ ExxonMobil, 2012, SS. 2-5

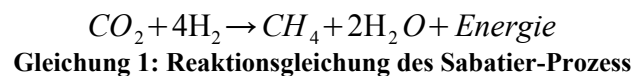
⁴ Vgl. Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007, SS. 7-9

Je nach eingesetztem Rohstoff liegt der Methananteil im entstandenen Biogas bei 45 - 70%, der CO₂- Anteil zwischen 30 - 45%. Des Weiteren ist Wasserdampf (bis 10%), Stickstoff (bis 5%) und Sauerstoff (bis 0,5%) vorhanden. Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak können je nach eingesetzter Biomasse bis zu 1% enthalten sein.⁵

2.3 LNG als Energiespeicher

Erdgas, oder verflüssigtes Erdgas, sog. LNG⁶, kann als Stromspeicher verwendet werden. Eine Möglichkeit ist, Erdgas als Kurzzeitspeicher für Lastspitzen einzusetzen. Da Gaskraftwerke gute Schwarzstartfähigkeiten besitzen und somit schnell Strom zur Verfügung steht, kommt diese Art der Speicherung und der Einsatz von Gasturbinen zur Spitzenlast seit Längerem zum Einsatz.

Eine andere Methode Erdgas als Energiespeicher zu nutzen, ist der Einsatz von überschüssiger Elektrizität zur Herstellung von Wasserstoff mittels Elektrolyse. Wasserstoff kann durch Zugabe von CO₂ in einem sog. Sabatier-Prozess zu CH₄ gewandelt werden.⁷ Die Reaktionsgleichung hierfür lautet:



Das gewonnene CH₄ kann dann bei Bedarf in Gaskraftwerken zur Energieerzeugung genutzt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Wasserstoff als Kraftstoff für Brennstoffzellen. Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die aus einer chemischen Verbindung oder durch elektrochemische Verbrennung von Gasen (Wasserstoff), direkt Strom erzeugt.

⁵ Vgl. Schulte-Schulze Bernd, 2009, S.13

⁶ LNG: Liquid Natural Gas

⁷ Vgl. Büker, 2011, S. 24

3. DIE SCHRITTE DER ROHGASAUFBEREITUNG

Bei der Rohgasaufbereitung von Biogas soll das CH₄ von den restlichen im Biogas enthaltenen Stoffen, wie CO₂ oder den in geringfügig enthaltenen Mengen an Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf, gelöst werden. Bio- oder Klärgas wird nach dem Reinigungsprozess zu Biomethan, einem Gas, welches dem Erdgas gleicht. Durch einen weiteren Aufbereitungsschritt mit tiefen Temperaturen lässt sich daraus Flüssiggas, sog. LNG herstellen. Das bei etwa -162° C entstehende LNG verringert sein Volumen dabei um etwa das 600-fache gegenüber Erdgas oder Biomethan.⁸

Die Aufbereitung des Biomethans erfolgt in der Regel in drei Stufen. Im ersten Schritt findet eine Trennung von Biogas und Schwefelwasserstoff statt. Danach wird das entstandene Gas von Wasserdampf befreit und nach der dritten Phase entsteht unter Abspaltung von CO₂ reines Biomethan.

3.1 Entschwefelung

Die Art der Entschwefelung variiert je nach Schwefelwasserstoff-Belastung des Biogases. Bei der Vergärung von Energiepflanzen entsteht nur wenig Schwefelwasserstoff, hier ist eine Grobentschwefelung mittels Sulfidfällung ausreichend. Wurde das Rohgas aus Klärgas oder proteinreichen Substanzen gewonnen, ist der Schwefelwasserstoffanteil deutlich höher und es müssen chemische Verfahren, wie Biogaswäscher, eingesetzt werden.

3.2 Trocknung

Für den im Rohgas enthaltenen Wasserdampfanteil sind Grenzwerte vorgeschrieben, die eingehalten werden müssen, um die Erdgasqualität zu gewährleisten und Korrosion zu verhindern. Um diese Werte zu erreichen, wird das Biogas getrocknet, also Wasserdampf abgetrennt. Die Abspaltung des Wasserdampfes erfolgt mittels Kondensatabscheider, der das Wasser durch Abkühlung kondensieren lässt. In

⁸ [Vgl.] Verivox GmbH, 2014

diesem Schritt wird auch gleichzeitig das wasserlösliche Ammoniak (NH_3) vom Biogas abgeschieden. Vor allem bei der Erzeugung von Bio- oder Klärgas aus proteinhaltigen Grundstoffen ist die Ammoniakabscheidung wichtig, da Eiweiß die Entstehung von NH_3 hervorruft. NH_3 wirkt ätzend und kann Haut, Atemwege und Augen reizen. Bei hoher Konzentration über einen längeren Zeitraum kann es außerdem zu Schäden der Lunge führen.

3.3 CO₂- Abtrennung

Das bis zu über 45% enthaltene CO_2 wird im dritten Schritt abgetrennt.⁹ Für die Abtrennung des Kohlendioxids sind verschiedene Verfahren bekannt und in Verwendung, welche im folgenden Kapitel 4 näher beschrieben werden.

3.4 Abtrennung von Siloxanen

Bei Deponie-, Klär- und Biogasanlagen ist es zusätzlich wichtig, die organischen Siliziumverbindungen, genannt Siloxane, abzutrennen. Aufgrund der Festigkeit dieser Begleitstoffe, können bei diesen sog. Faulgasanlagen an den Motoren der Blockheizkraftwerke zunehmende Reparatur- und Wartungsarbeiten auftreten. Diese festen organischen Siliziumverbindungen führen zu erhöhtem Verschleiß und schlimmstenfalls zu Totalschäden am Motor, was die Betriebskosten und Versicherungsprämien solcher Anlagen in die Höhe treibt. Abhilfe schaffen vorgeschaltete Gasreinigungssysteme, wie z.B. Aktivkohleadsorption mit vorgeschalteter Gastrocknung.

⁹ Vgl. Schulte-Schulze Bernd, 2009, S.13

4. VERFAHREN ZUR CO₂ ABTRENNUNG

4.1 Etablierte Verfahren

Zu den etablierten Verfahren zählen Prozesse, die mit Adsorption, Absorption oder Permeation arbeiten, oder eine Kombination aus einem der Verfahren im Zusammenspiel mit hohen Temperaturen sind.

4.1.1 Membrantrennverfahren

Aufgrund der unterschiedlichen Molekulargröße von CO₂ und CH₄ können diese Stoffe durch eine Membran voneinander getrennt werden. Da CO₂ mit höheren Geschwindigkeiten als CH₄ durch das Membran dringt, fällt das CH₄ auf der Hochdruckseite ab, bei der Drücke von 10 - 30 bar herrschen.¹⁰ Bei sog. Nass-trennverfahren wird nach den Membranen eine Adsorptionsflüssigkeit eingesetzt, die das CO₂ aufnimmt.

4.1.2 Druckwasserwäsche

Die Druckwasserwäsche macht sich die unterschiedlichen Löslichkeiten von CO₂ und CH₄ zu Nutze. Hier wird Wasser eingesetzt, das das CO₂ und auch gleichzeitig Schwefelwasserstoffe bei erhöhtem Druck löst. Dieses Verfahren benötigt zwar keine Vorreinigung des Biogases, jedoch müssen Schwefelwasserstoff und CO₂ am Ende wieder voneinander getrennt werden.

4.1.3 Druckwechseladsorption

Bei der Druckwechseladsorption wird das CO₂ zunächst auf einem Filter oder Sieb auf Aktivkohlebasis in einem Adsorptionsturm bei einem Überdruck von bis zu 10 bar adsorbiert.¹¹ Nach der Abführung des CO₂ wird der Adsorptionsturm mittels Vakuum gereinigt. Da es sich um einen physikalischen Prozess in Verbindung mit

¹⁰ Vgl. Urban et al., 2008, S. 55

¹¹ Vgl. Urban et al., 2008, S. 55

Chemikalien oder Wärme handelt, ist die Druckwechseladsorption eine der energiesparendsten Maßnahmen unter den herkömmlichen Verfahren.

4.2 Kryogene Verfahren

Da CO_2 bei einer Temperatur von $-78,5^\circ\text{C}$ seinen Desublimationspunkt erreicht, ist es möglich, dieses durch Kryogene Prozesse in fester Form, abzutrennen.¹² Der Vorteil bei diesen Verfahren liegt in der hohen Methanreinheit, die beim Ausfrierprozess bei über 99% liegen kann.¹³

4.2.1 Tieftemperatur Rektifikation

Eine Rektifikation ist ein thermisches Trennverfahren, bei dem mehrere Schritte der Destillation aufeinander folgen. Die Tieftemperatur-Rektifikation arbeitet im Flüssig-Dampf-Gebiet und scheidet somit das abgesonderte CO_2 in flüssiger Form aus. Bei Drücken über 5,2 bar erreicht das CO_2 seinen Verflüssigungspunkt, welcher bis zum Erreichen der Siedelinie von CH_4 vorliegt.¹⁴ Dies soll in der nachfolgenden Abbildung 4 veranschaulicht werden.

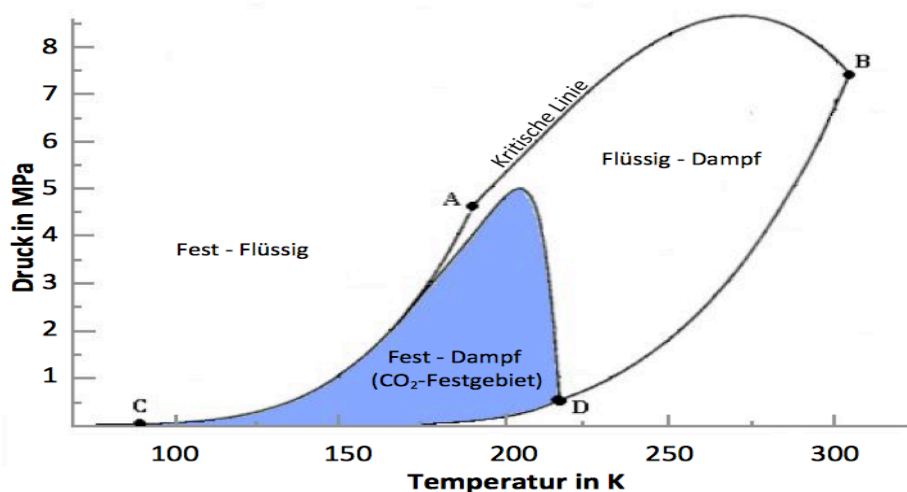


Abbildung 4: Schematisches Phasendiagramm für Kohlendioxid CO_2 – Methan

(Quelle: Nachtmann, 2012, S. 29)

¹² Vgl. Kuprianoff, 1953, S.37

¹³ Vgl. Kaltschmitt et al., 2009, S. 898

¹⁴ Vgl. Seime, 1997, S. 22

4.2.2 Trennung durch Ausfrieren

Ausfrierverfahren dagegen machen sich das Fest-Dampf-Gebiet von CO₂ zu Nutze. Bei diesem Prozess wird das Biogas bei entsprechendem Druck so weit gekühlt, bis das CO₂ gefriert und sich am Wärmetauscher als Schnee oder Eis absetzt.

4.3 Energiebilanz der Verfahren

Um die Verfahren über eine Energiebilanz vergleichen zu können, werden ihre Energieverbräuche gegenüber gestellt.

Tabelle 1: Gegenüberstellung von Verfahren zur CO₂ Abtrennung
(Eigene Darstellung, Daten entnommen aus: ^{15, 16, 17, 18, 19})

	Strombedarf in kWh/Nm ³	Wärme-/ Kältebedarf in kWh/Nm ³	Gas- Trocknung	H ₂ S Vorreinigung	Methan- reinheit in%
Membrantrenn- verfahren	0,55	kein	Nein	Ja	>95
Druckwasser- wäsche	0,26	kein	Ja	Nein	>96
Druckwechsel- adsorption	0,24	kein	nein	ja	>95
Chemische Adsorption	0,11	0,6 – 0,8	Ja	Ja	>96
Tiefemperatur- Rektifikation	0,3 – 0,6	0,45	Ja	Ja	>98
Ausfrieren	0,25 – 0,6	0,95	Ja	ja	>99

15 Vgl. Schulte-Schulze Bernd, 2009, S. 26

16 Vgl. Johanson, 2008

17 Vgl. Nachtmann, 2012, S. 39/47

18 Vgl. Agsten, 1992, S. 162-164

19 Vgl. Schicktanz, 2013, S. 72-74

Die Vorteile der Tieftemperatur-Verfahren liegen in der enormen Methanreinheit, sowie in dem hohen Wirkungsgrad. Kryogenen Verfahren haben den zusätzlichen Vorzug, dass das abgeschiedene CO₂, zum Einen in flüssiger Form, zum Anderen in Festform, sofort kommerziell einsetzbar ist. So können die im Rohgas enthaltenen sechzig Massenprozent vollständig genutzt werden. Die sehr hohe Produktreinheit, sowohl vom abgeschiedenen CO₂ und vom entstehenden Biomethan, als auch die geringen Methanverluste, sind ebenfalls ein Pluspunkt der Tieftemperaturabtrennung.

5. PATENTRECHERCHE

Eine Patentrecherche soll Aufschluss darüber geben, ob es sich bei der vorgestellten Aufbereitung von Biogas um ein Verfahren handelt, das noch unbekannt ist. Hierzu wurde mittels einer Suchmaschine des Deutschen Patent und Markenamts (DPMA), eine Reihe von Suchbegriffen überprüft. So wurde eine Recherche über die bisherigen Aufbereitungsverfahren von Biogas und die bereits verwendeten Verfahren der Tieftemperaturabtrennung durchgeführt. Die Überprüfung ergab, dass das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren der Firma Finsterwalder Umwelttechnik GmbH & Co. KG eine Methode ist, welche in dieser Form noch nicht zum Patent gemeldet wurde. Es wurden bisher verschiedene Formen der Rauchgasreinigung mittels tiefen Temperaturen durchgeführt, jedoch kam ein derartiges Verfahren noch nie zur Aufbereitung von Biogas zum Einsatz. Für die Aufbereitung von Biogas sind bislang Wäschen und Absorptions- Adsorptions- sowie Membran-Verfahren verwendet worden.

Ein Liste aller über das DPMA geprüften Wörter, Begriffe und deren Auswertung befindet sich im Anhang. Eine Zusammenfassung der sich bei der Suche ergebenden, wichtigsten Patente wird nachfolgend dargelegt.

Das Patent „*Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von flüssigem und/oder gasförmigen Methan*“, mit der Veröffentlichungsnummer DE 102007032536 B4, ist das Patent der Finsterwalder Umwelttechnik und wurde am 12.07.2007 angemeldet.²⁰

20 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 2007

Ein Patent mit der Nummer DE 102007032536 A1 wurde ebenso beantragt.²¹ Zur gleichen Zeit wurde eine weitere Anpassung mit der Veröffentlichungsnummer DE 102007032536 B4 registriert welche aber erst am 18.04.2013 veröffentlicht wurde.²²

Ein weiteres Patent ist das „*Kohlendioxidabtrennung und Trockeneisgewinnung aus Methanhaltigen Gasgemischen*“, mit der Veröffentlichungsnummer DD 000000282854 A5, wurde am 02.05.1989 von ADL der DDR F Biotechnolo, DD angemeldet. Der Unterschied zum Patent der Firma Finsterwalder ist, dass es sich hierbei nur um eine Kohlendioxidabtrennung von jeglichen Gasgemischen handelt, die mit einer Verdichtung oberhalb der Fest-Dampf-Phase arbeitet.²³

Ein Patent mit dem Aktenzeichen DD 000000282854 A5, „*Kohlendioxidabtrennung und Trockeneisgewinnung aus methanhaltigen Gasgemischen*“ wurde von Jan Prockat am 02.05.1989 registriert. Dieses Patent ist jedoch bereits erloschen.²⁴

Die Linde AG hat am 31.03.1966 ein Patent mit der Patentnummer DE 000001501727 B und der Bezeichnung „*Verfahren und Vorrichtung zur Tieftemperaturzerlegung eines Gasgemisches*“ geltend gemacht. Das Verfahren arbeitet mit tiefen Temperaturen und entfernt Verunreinigungen aus Gasströmen durch ausfrieren. Das CO₂ reagiert jedoch zu Kohlenstofftrioxid (CO₃) und wird so abgetragen.²⁵

Das „*Tieftemperaturkälteverfahren*“, mit der Veröffentlichungsnummer DE 000002614132 B2 wurde am 01.04.1976 von der Union Carbide Corp. Aus New York angemeldet. Das Verfahren mit dem dient zur Reinigungen von Gasgemischen, es wurden aber bisher keine Versuche mit CH₄ durchgeführt. Als Kühlmedium wird bei dieser Erfindung ein Gemisch aus Wasserstoff und Helium in Verbindung mit hohen Drücken verwendet.²⁶

21 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 2009

22 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 2013

23 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 1990

24 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 1990

25 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 1966

26 [Vgl:] Deutsches Patent und Markenamt, 1979

6. FAKTOREN FÜR DAS AUSFRIEREN VON CO₂

Neben den Faktoren wie die Menge und Konzentration des auszufrierenden CO₂, der Fließgeschwindigkeit des Gases, sowie dessen Temperatur und die Temperatur der Wärmetauscher Oberfläche, die im nächsten Kapitel genauer betrachtet werden, sind auch noch weitere Umstände von Bedeutung.

6.1 Adhäsion und Kohäsion

6.1.1 Adhäsion

Kräfte, die das Zusammenhalten von Molekülen oder Atomen verschiedener Stoffe bewirken, werden als Adhäsionskräfte bezeichnet. Wie stark diese Teilchen voneinander angezogen werden, ist abhängig vom Aggregatzustand des Stoffes. Die Bindung eines Feststoffes an einen Anderen ist eher selten, wohingegen bei Flüssigkeiten, wie z. B. Bei Wassertropfen auf einer Glasscheibe, eine starke Anhangskraft zu beobachten ist.²⁷ Die Adhäsion verschiedener Phasen entsteht durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B elektrostatische Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte oder chemische Bindungen. So kommt es, dass Wassertropfen auf nahezu allen Oberflächen in jeglicher Lage anhaften.

Es sind verschiedene Arten der Adhäsion bekannt. Die mechanische Adhäsion basiert auf den physikalischen Kräften im Bereich der Mechanik und beschreibt beispielsweise das Anhaften von Klebstoff in Poren eines zu klebenden Körpers. Sie beschreibt die älteste bekannte Form der Adhäsion.

Die spezifische Adhäsion dagegen erklärt den Zusammenhang von Oberflächen ohne Poren, also völlig glatten Stoffen. Sie stützt sich auf das Zusammenspiel von physikalischen-, chemischen- und thermodynamischen Kräften.

Im Vergleich zum Ausfrieren von CO₂ wird die Bildung einer Reifschicht, bzw. das Anhaften von Reif auf der Wärmetauscherdoberfläche, als Adhäsion bezeichnet. Da es sich um eine physikalische Adsorption handelt und auch thermodynamische

²⁷ Vgl. Dutschk, 2000, S. 20

Eigenschaften eine Rolle spielen, ist in diesem Beispiel von einer spezifischen Adhäsion zu sprechen.

6.1.2 Kohäsion

Die Kohäsion beschreibt die Zusammenhangskraft zwischen Atomen und Molekülen eines Stoffes. Ist die Kohäsion so groß, dass die Moleküle an ihren Platz innerhalb des Stoffes gebunden sind, spricht man von festen Stoffen. Flüssig ist ein Körper, wenn die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen so gering sind, dass diese ihren Platz innerhalb der Phase ändern können. Im gasförmigen Zustand ist keine Kohäsion vorhanden, die Moleküle stoßen sich vielmehr gegenseitig ab. Bei Flüssigkeiten lässt sich die Kohäsion mit der Oberflächenspannung vergleichen.

Die Kohäsion sorgt also für die Schnee- und Eiseisbildung, während die Adhäsion das Anhaften des Reifs an der Wärmetauscheroberfläche hervorruft. Somit gilt es für die Konstruktion des Wärmetauschers, die Kohäsion hervorzurufen und die Adhäsion weitgehend zu verhindern.

6.2 Die Adsorption

Unter dem Begriff Adsorption versteht man die Ablagerung von Teilchen aus Gasen oder Flüssigkeiten. Wenn Fluide oder Gase durch Adhäsionskräfte eines weiteren Körpers festgehalten werden, tritt die Adsorption ein. Die Moleküle, Ionen oder Atome reichern sich an der Oberfläche des durchströmten Objektes an und setzen sich dort ab. Da bei der Ablagerung eine Konzentrationsänderung an der Phasengrenzfläche stattfindet, wird bei diesem Vorgang auch von Adsorption einer Gas/Feststoff-Grenzfläche gesprochen.

Der gasförmige oder flüssige Stoff, bei dem es zur Adsorption kommt, wird als Adsorptiv bezeichnet, die abgelagerten Teilchen nennt man Adsorbat. Der Stoff oder das Material, an dem sich das Adsorbat absetzt, wird als Adsorbens bezeichnet.

Unterschieden werden bei der Adsorption grundsätzlich zwei Arten, die Chemisorption, eine chemische Bindung mit der Oberfläche, und die Physisorption, ein Anhaften durch Kraftwirkung.

6.2.1 Physisorption

Anders als bei der Chemisorption kommt es bei der physikalischen Adsorption nicht zur chemischen Bindung. Hier wird durch schwache zwischenmolekulare Kräfte, ähnlich der Adhäsion, ein Stoff an die Oberfläche gebunden. Ein Beispiel dafür sind Van-der-Waals-Kräfte, nicht kovalente Wechselwirkungen zwischen unpolaren Molekülen oder Atomen.

Als Maßeinheit der Adsorption wird die Energie in kcal oder Joule pro Mol angegeben, wenn es sich um chemische Energie handelt. Bei elektrostatischer Energie ist die Einheit Elektronevolt je Teilchen (eV) üblich. Die normale Adsorptionenthalpie der Physisorption liegt bei 20 bis etwa 40 kJ/mol und führt zu keiner Veränderung der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche, wie es bei der Chemisorption der Fall ist.²⁸

6.2.2 Chemisorption

Bei der chemischen Adsorption werden Stoffe durch chemische Bindungskräfte auf der Oberfläche von Feststoffen angelagert. Die Bindungsenergie beginnt bei etwa 40 kJ/mol und reicht über 400 kJ/mol, wobei bis zu 100 kJ/mol noch eine Physisorption bestehen kann.²⁹ Diese Kräfte verknüpfen Bindungen mit der Oberfläche und die elektronische Beschaffenheit des Adsorbats verfälscht sich somit. Die chemische Adsorption kann aber auch zum Zerfall der Moleküle führen. Kohlenstoffmonoxid (CO) beispielsweise löst sich bei der Adsorption auf bestimmten Metalloberflächen unter hohen Temperaturen auf. Für gewöhnlich bindet sich jedoch das CO über das C-Atom auf den Oberflächen der Metalle und es kommt zur geregelten Chemisorption. Im Gegensatz zur Physisorption ist sie oft irreversibel und wesentlich stärker.

Bei der Chemisorption verändern sich das Adsorbat und/oder das Adsorbens, was sie für die CO₂ Abtrennung unbrauchbar macht.

²⁸ Vgl. Hauffe/Morrison, 1973, S.29

²⁹ Vgl. Hauffe/Morrison, 1973, S.8

6.3 Bedeckungsgrad

Um die Adsorption einer Oberfläche zu bestimmen wird der Bedeckungsgrad wie folgt berechnet:

$$\Theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl der freien Adsorptionsplätze}} = \frac{N_{\text{besetzt}}}{N_{\text{ges}}} = \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{max}}}$$

Gleichung 2: Bedeckungsgrad

Oberflächen haben je nach Material und dessen Rauigkeit eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsplätzen zur Verfügung. Bei glatten Oberflächen sind weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung, was einen geringeren Bedeckungsgrad hervorruft.

6.4 Adsorptionsgeschwindigkeit

Der Begriff Adsorptionsgeschwindigkeit bezeichnet die Geschwindigkeit, mit der ein Adsorptiv eine Oberfläche eines Adsorbens bedeckt. Sie wird oft auch als Oberflächendiffusion bezeichnet und ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Adsorbens die Energie der vorbeiströmenden Teilchen aufnehmen kann. Bei träger Aufnahme werden die Teilchen zurück in die Gasphase geschoben, das heißt, nicht alle Teilchen werden auf der Oberfläche adsorbiert. Der adsorbierte Anteil wird als Adsorptionswahrscheinlichkeit bezeichnet und berechnet sich wie folgt:

$$\text{Adsorptionswahrscheinlichkeit} = \frac{\text{Häufigkeit der Adsorption von Teilchen}}{\text{Häufigkeit des Auftreffens von Teilchen}}$$

Gleichung 3: Adsorptionswahrscheinlichkeit

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit verringert sich bei steigendem Bedeckungsgrad der Oberfläche, da die Anzahl der freien Adsorptionsplätze sinkt.

6.5 Weitere Faktoren

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Adsorption oder die Adhäsion ist die chemische Natur des Adsorptivs und/oder des Adsorbens. Je nach Stoffeigenschaften wird ein Adsorptiv schneller, langsamer oder keinesfalls an die Oberfläche gebunden. Bei einem CO₂/CH₄ Gasgemisch, das durch einen Wärmetauscher mit beispielsweise -100°C fließt, ist es möglich, dass das CO₂ in Form von Reif an der Oberfläche des selbigen haften bleibt, da es bei -78,48°C gefriert.³⁰ CH₄ hingegen bleibt weiterhin gasförmig und ändert seinen Aggregatzustand erst bei seinem Kondensationspunkt von -161,52 °C.³¹ Da bei gasförmigen Stoffen, wie im Punkt 6.1.1 beschrieben, kaum Adhäsionkräfte herrschen, setzt sich das Methan nicht ab.

7. KENNTNISSE ÜBER DAS AUSFRIEREN VON CO₂

Wenn eine Komponente aus einem Stoffgemisch in kristalliner Form herausgetrennt oder ausgeschieden wird, bezeichnet man dies als ausfrieren oder auch bereifen. Den Begriff Ausfrieren verwendet man, wenn die auszufrierende Komponente weiter verwendet werden soll, wohingegen die Bezeichnung Bereifung ungewollte und störende Reifbildung auf einer gekühlten Oberfläche vermittelt. Damit bei einem Bestandteil in einem Gemisch eine Kristallbildung hervorgerufen wird, muss die Temperatur des Wärmetauschers den Erstarrungspunkt des jeweiligen auszufrierenden Stoffs erreichen. In Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit, Druck, Zusammensetzung, sowie physikalischen Eigenschaften und Temperatur des Stoffs, als auch Temperaturdifferenz zwischen diesem und dem Wärmetauscher, kommt es zu einer unterschiedlichen Reifdicke. Diese bringt wiederum eine unterschiedliche Reifdichte mit sich.

Eine turbulente Strömung ruft eine gleichmäßige Reifdicke in Längsrichtung des Wärmetauschers hervor, wobei eine laminare Strömung Kristalle bewirkt, die nach innen größer werden und so Verstopfungen hervorrufen können. Bei geringer

³⁰ Holleman/Wiberg, 1985, SS. 91-100

³¹ [Vgl.] Rießner-Gase GmbH, 2011

Strömungsgeschwindigkeit steigt die Dicke der Reifschicht schneller an.³²

Bei der Entstehung von Reif sammeln sich Tröpfchen an der Oberfläche des Wärmeübertragers an, die später die Kristalle bilden. Bei der Bereifung wächst dann die Reifschicht stetig an und verdichtet sich. Abbildung 5 zeigt die schematische Entstehung von Reif.

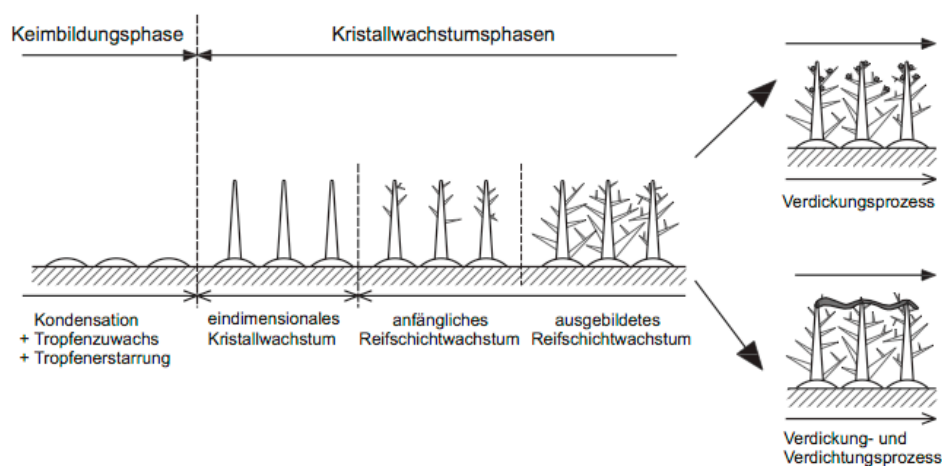


Abbildung 5: Reifbildungsphasen nach Hayashi

(Quelle: Hayashi et al, 1977, S. 243)

Der Wärmeleitwiderstand verringert sich ebenso wie der Strömungsquerschnitt, welcher dann eine Zunahme des Druckverlustes mit sich bringt. Sind genügend Kondensationskeime vorhanden, so kommt es im Gasstrom zur Schneebildung. Ist das Gemisch an allen Stellen aber gerade gesättigt oder ungesättigt, so kann sich nur an der Wand ein fester Belag bilden. Die Sättigung eines Gemisches ist abhängig von der Geschwindigkeit des Wärmetransportes zur Geschwindigkeit des Stofftransportes, welche durch die Lewiszahl bestimmt werden kann.³³

Bei Untersuchungen eines CO₂ Ausfrierprozesses aus Rauchgas kam Titov zu wichtigen Erkenntnissen, die in dieser Form auf das Ausfrieren von Biogas übertragen werden können. Wird die Strömungsgeschwindigkeit verringert und die

³² Vgl. Hilz, 1940, S. 34-92

³³ Vgl. Hausen, 1948, SS. 177-182

Temperaturdifferenz größer, so kann die Bildung von großen Kristallen und eine Senkung der Reifedichte beobachtet werden. Eine niedrige Reifedichte bringt die Bildung von Schnee mit sich. Umgekehrt kommt es zur Bildung von kleinen Kristallen und die Reifedichte steigt, was die Entwicklung von Eis hervorruft. Titov stellte bei seinem Versuch eine Erhöhung der Reifedichte bei wachsendem CO₂ Gehalt fest.³⁴ Im Laufe seiner Versuche hat er so eine Gleichung zur Berechnung der Reifedichte ermittelt:

$$\rho_R = 1191,0 + 57,65 * w + 21,25 * \psi_{CO_2} + 3,40 * \tau - 13,67 * \Delta T_{OS}$$

Gleichung 4: Berechnung der Reifedichte nach Titov

- w: Strömungsgeschwindigkeit in m/s
- ψ_{CO_2} : Prozentuale Anteil von CO₂ im Gasgemisch
- τ : Zeit in min
- ΔT_{OS} : Temperaturunterschied in Kelvin

Titov legte für die Strömungsgeschwindigkeit, den CO₂- Anteil, die Versuchsdauer und auch den Temperaturunterschied einen gewissen Definitionsbereich fest, der unter dem für den in dieser Arbeit untersuchten Bereich liegt. Nach den ersten Versuchen kann, durch eine Abstimmung der Werte, die Gleichung auf das Ausfrierverfahren von CO₂ aus Biogas angepasst werden. Generell kann aber festgehalten werden, dass eine Erhöhung der Geschwindigkeit, des CO₂ Anteils und der Versuchsdauer eine Eisbildung erhöht, eine Steigerung des Temperaturunterschieds diese hingegen verringert.

Die Reifedichte bestimmt die Entstehung von Schnee oder Eis. Bei einer Reifedichte ab 800-900 Kg^m-³ kommt es zur Eisbildung, bei geringerer Dichte kommt es zur Bildung von Schnee.³⁵ Nach der Reifbildungsphase, bei der Wasserdampf auf einer Stoffoberfläche kondensiert und Keime für das Wachstum kleiner Tröpfchen bildet, entsteht eine poröse Reifschicht.

³⁴ Vgl. Titov, 1976, SS. 22-27

³⁵ Vgl. Schydlo, 2010, S. 23

8. UNTERSUCHUNG VON MÖGLICHEN WÄRMETAUSCHER MATERIALIEN

Bei der Auswahl der Materialien für das Innere des Wärmetauschers stehen die Wärmeleitfähigkeit sowie die Oberflächenbeschaffenheit im Vordergrund. Aufgrund der bisherigen Kenntnisse und Versuche des Ausfrierens von CO₂ werden Kupfer, Edelstahl, Graphit und Aluminium näher betrachtet. Bei der Auswahl des Werkstoffes sind die im vorherigen Kapitel beschriebenen Eigenschaften, wie der Bedeckungsgrad, Adhäsion und die Adsorption, besonders wichtig. Weiterhin ist die Rauheit, die Benetzbarkeit und Struktur der Oberfläche von Bedeutung; diese lässt sich durch Bearbeitung der Oberfläche ändern und anpassen. Bei einigen Metallen schafft eine Elektropolitur Abhilfe für die Bereitstellung einer glatten Oberfläche. Dabei wird in einem speziell auf das Material abgestimmten Elektrolyt Metall anodisch abgetragen, das heißt, das metallische Werkstück bildet die Anode in einer elektrochemischen Zelle. Aufgrund dieses Vorgangs ist diese Art der Oberflächenbearbeitung jedoch nur bei Stahl und Edelstahl möglich.

Elektropolieren wird beispielsweise bei der Medizintechnik verwendet, da die polierten Oberflächen dem Anhaften von Bakterien und Keimen entgegenwirken. Bei dem Ausfrieren von CO₂ soll nach Bearbeitung der Oberfläche ein Anhaften von Reif bestmöglich verhindert werden, was die Elektropolitur für das Ausfrieren interessant macht.

8.1 Materialwahl

8.1.1 Metalle

Bei den ersten Versuchen, durchgeführt von Pimenova/Titov/Korolev, wurde ein Doppelrohrwärmeübertrager aus Kupfer verwendet. Auch Dr. Seime arbeitete bei seinem Versuch einer Biogasreinigung bei tiefen Temperaturen mit dem gleichen Wärmetauscher aus Kupfer und kam damit zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Kupfer lässt sich aufgrund der geringen Härte gut formen. Des Weiteren ist es bekannt für eine gute Strom- und Wärmeleitfähigkeit, jedoch muss die Oberfläche bearbeitet werden, da es wegen der Rauheit sonst zu Ablagerungen kommen kann.

Aluminium kommt besonders bei Wärmeübertragern in Fahrzeugen zu Einsatz, da es ein verhältnismäßig günstiges Material ist, eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt und noch dazu ein geringes Gewicht aufweist.

Hinsichtlich der niedrigen Wärmeleitfähigkeit, sowie aus Gründen der Korrosion, ist Stahl ohne Behandlung als Wärmetauscher-Material ungeeignet. Mit Zusätzen von Chrom und Nickel kann Stahl korrosionsbeständig gemacht werden und wird dann als Edelstahl bezeichnet. In Deutschland sind zwei Oberbegriffe für Edelstahl bekannt. V2A wird in der Fahrzeug-, Getränke-, Kosmetik oder Pharmaindustrie verwendet. V4A hat fast identische Eigenschaften wie V2A wird aber zusätzlich mit 2% Molybdän legiert, um die Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion zu steigern.³⁶ Dieser kommt vor allem in Schwimmbädern oder der chemischen Industrie zum Einsatz. Tabelle 2 vergleicht verschiedene Materialien.

36 [Vgl.] Hörr, 2007

Tabelle 2: Übersicht über die geprüften analysierten Materialien

(Quelle: Eigene Darstellung, Daten entnommen aus: ³⁷, ³⁸, ³⁹)

Material	Wärmeausdeh. ko. $\cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$	Dichte in g/cm^3	W L F W/Km (20°C)	i n Eigenschaften
Kupfer	1,65	8,92	400	- sehr gute Wärmeleitfähigkeit - umweltverträglich - lange Lebensdauer - druckbeständig - zuverlässig - hohe Materialdichte
Edelstahl V4A	1,6	8	15	- korrosionsbeständig - säurebeständig - großer Temperaturbereich - schweißbar - polierfähig - hohe Materialdichte
Edelstahl V2A	1,6	7,9	15	- korrosionsbeständiger als V2A - säurebeständig - großer Temperaturbereich - schweißbar - polierfähig - hohe Materialdichte
Aluminium	2,31	2,7	235	- geringes Gewicht - hohe Festigkeit - korrosionsbeständig - gut formbar - gute Wärmeleitfähigkeit
Stahl (unlegiert)	1,18	7,4	48 - 58	- hohe Dichte - niedrige Wärmeausdehnung - günstig

8.1.2 Polymere

Angesichts der guten Antihaf-Eigenschaften eignen sich besonders Kunststoffe, sog. Polymere, für das Ausfrieren von CO₂. Die guten Gleiteigenschaften und hohen Temperaturbeständigkeit ließen Kunststoffe zu einem gängigen Material für Wärmetauscher werden. Besonders passend sind spezielle Kunststoffe wie PTFE (Polytetrafluorethylen), PVDF (Polyvinylidenflurid), PCTFE (Polychlortrifluorethylen), FEP (Perfluorethylenpropylen) und PFA (Perfluoralkoxy).

³⁷ Vgl. Haynes, 2011

³⁸ [Vgl.] HUG Industrietechnik und Arbeitssicherheit GmbH, 2014

³⁹ [Vgl.] Batz und Burgel, 2011, S. 9-11

Ein weiteres polymeres Beschichtungsmaterial ist Parylene. Dies ist ein gängiger Stoff im Bereich der Oberflächenbearbeitung, da es hydrophob ist, also wasserabstoßend, über eine starke chemische Resistenz verfügt und eine hohe Temperaturunempfindlichkeit aufweist. Gängige parylene Beschichtungen sind Parylen-N, -C, -D und -HT. Im Wesentlichen unterscheiden sie sich durch ihre unterschiedliche Temperaturbeständigkeit. Für die bei einem CO₂- Ausfrierprozess nötigen, niedrigen Temperaturen, empfiehlt sich Parylene-N, da es von 90 °C bis -200 °C beständig ist.⁴⁰ Parylen-Beschichtungen finden seit Jahren Anwendung in der Luft- und Raumfahrt, der Elektronik, der Mikrowelt und der Medizin.

8.1.3 Grafit

Grafit ist eine Sonderform des Kohlenstoffs und stammt aus der Mineralklasse der Elemente. Daher lässt es sich weder den Kunststoffen noch den Metallen zuordnen. Da aber bereits thermodynamische Untersuchungen mit Grafit durchgeführt wurden, wird es an dieser Stelle aufgeführt und mit den Kunststoffen und Metallen verglichen.

Grafit weist eine gut elektrische Leitfähigkeit auf, daher werden Elektroden für elektrische Prozesse oder Kathoden von Batterien für chemische Prozesse aus Grafit hergestellt. Außerdem ist es chemisch reaktionsträge, belastbar und äußerst temperaturresistent. Diese Eigenschaften in Verbindung mit der thermischen Leitfähigkeit und dem niedrigen Reibwert geben auch Grafit das Potential zur Beschichtung des Wärmetauschers.

8.1.4 Keramik

Auch Keramik eignet sich als Beschichtung für den Wärmetauscher. Moderne Töpfe und Pfannen werden aus Aluminium oder Edelstahl hergestellt und mit einer Keramik Beschichtung überzogen. Keramik nimmt Temperaturunterschiede schnell auf und hat die Fähigkeit sie gleichmäßig zu verteilen. Die Antihaft Eigenschaften, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Temperaturbeständigkeit machen Keramik zu einem guten Werkstoff für den Wärmetauscher.

⁴⁰ [Vgl.] Parylene Engeneering, 2010

Tabelle 3 vergleicht die Eigenschaften weiterer in Frage kommender Werkstoffe.

Tabelle 3: Übersicht möglicher Polymere
(Quelle: Eigene Darstellung, Daten entnommen aus: ⁴¹, ⁴², ⁴³, ⁴⁴)

Material	T. Ber. in °C	Wärmeau sd. ko. *10⁻⁵K⁻¹	Dichte in g/cm³	WLF in W/Km bei 20°C	Besondere Eigenschaften
PTFE	260 bis -200	13	2,16	0,24	- niedriger Reibungskoeffizient - temperaturresistent - chem. Beständigkeit
PCTFE	150 bis -255	6	2,13	0,19	- temperaturresistent - chem. Beständigkeit - alterungsbeständig - undurchlässig Wasser/Dampf
FEP	200 bis -190	12	2,15	0,2	- geringe Durchlässigkeit v Gasen - hohe Schlagfestigkeit - keine Wasseraufnahme - anti adhäsiv - niedriger Reibungskoeffizient
PFA	260 bis -200	13	2,15	0,22	- extrem temperaturresistent - chem. Beständigkeit - Gleitverhalten - Antihafteigenschaften - witterungsbeständig
Parylene- N	90 bis -190	6,9	1,11	0,12	- lange Erfahrungen - Luft- und Raumfahrerprobt - hydrophob - guter Korrosionsschutz - chem. Beständigkeit
Grafit	3000 bis -250	0,19 – 0,29	1,8 – 2,8	0,8-1,7	- glatte Oberfläche - geringe Wärmeausdehnung - Temperaturbeständig - anisotrop
Keramik (Al₂O₃)	2000 bis -250	0,6		19-30	- hohe Festigkeit - korrosionsbeständig - chemisch resistent - hohe Wärmeleitfähigkeit - temperaturbeständig

Die für den Wärmetauscher verwendeten Materialien sollten besonders gute

41 Vgl. Heft, 2010

42 [Vgl.] Kern GmbH

43 [Vgl.] Meyer et al, 2011

44 Vgl. NGS Naturgraphit GmbH, 2005, S. 2

Gleiteigenschaften und eine hohe chemische Beständigkeit aufweisen, damit durchströmendes Gas die Oberfläche nicht beschädigt. Außerdem müssen sie den niedrigen Temperaturen von Stickstoff (-196 °C) standhalten. Die Kunststoffe PTFE und PFA gehören zur Teflon-Familie, was gute Antihafteigenschaften mit sich bringt. Jedoch haben auch PCTFE und FEP hervorragende Eigenschaften, die ein Anhaften verhindern. Durch die bei dem Ausfrierprozess von CO₂ benötigten, niedrigen Temperaturen empfiehlt es sich, die Kunststoffe PCTFE (-255 °C), PFE (-190 °C) und PFA (-200 °C), sowie Parylen und eine Keramik Beschichtung (Al₂O₃) mit für den Versuch zu verwenden. Auch gute chemische Beständigkeit, das Verhindern einer Chemisorption und die Vermeidung des Zufrierens des Wärmetauschers ist wichtig. Eine weitere wichtige Eigenschaft des benötigten Materials ist die Wärmeleitfähigkeit. Sie beschreibt die Wärmemenge, die in 1 Sekunde durch eine 1 Meter dicke Stoffschicht der Fläche von 1 m² fließt, bei einem Temperaturunterschied von 1 Kelvin. Sie beschreibt also den Transport von Energie in Form von Wärme und dient als materialabhängige Stoffeigenschaft zur Charakterisierung des stationären Wärmetransports.

8.2 Berechnung der Längenausdehnung

Für die Berechnung der Längenausdehnung ist der Längenausdehnungskoeffizient des Stoffes und nachfolgende Formel notwendig:

$$\Delta l = \alpha * l_0 * \Delta T$$

Gleichung 5: Berechnung der Längenausdehnung

Aus dieser Gleichung ergibt sich für Aluminium bei einer Temperaturdifferenz von -150 K und einem Längenausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 23,1 * 10^{-6} * K^{-1}$ folgende Rechnung:

$$\Delta l_{AL} = \frac{2,31 * 10^{-5}}{K} * 1m * (-150K) = -0,003465 m$$

Gleichung 6: Längenausdehnung von Aluminium

Die Ergebnisse der in Frage kommenden Materialien sind in nachfolgender Tabelle 4

zusammengefasst. Die Berechnung der Längenausdehnung befindet sich im Anhang.

Tabelle 4: Längenausdehnung unterschiedlicher Materialien
(Quelle: Eigene Darstellung)

Material	Längenausdehnungs- koeffizient α in $10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$	Längenausdehnung in mm
Aluminium	2,31	3,47
Edelstahl V4A	1,6	2,4
Kupfer	1,65	2,48
PCTEF	6	9
FEP	12	18
PFA	13	19,5
Parylene	6,9	10,35
Grafit	0,24	0,37
Keramik	0,6	0,9

Polymere sind von Struktur und Eigenschaften sehr vielfältig und bestehen meist aus einem Gemisch verschiedener reiner Stoffe. Der Ausdehnungskoeffizient schwankt entsprechend der tatsächlichen Zusammensetzung, ist aber in der Regel deutlich höher als für Metalle. Die Gleit- und die Antihafteigenschaften sind bei Kunststoffen, Grafit und Keramik besser als bei den Metallen.

8.2.1.1 Zusammenfassung der Materialbegutachtung

Das Material muss hohen thermischen Ansprüchen standhalten und sollte eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Eine glatte Oberfläche ist wichtig um Anhaftungen zu vermeiden. Bei Metallen kann die Oberfläche durch polieren geglättet werden.

Stahl ist aufgrund geringer Wärmeleitfähigkeit und schlechtem Korrosionsverhalten zumindest unbehandelt nicht empfehlenswert.

Wegen der guten Gleit- und Antihafteigenschaften, die ein Zufrieren des Wärmetauschers hinauszögern, oder sogar verhindern können, sind Kunststoffe und Keramik bzw. eine Kunststoff- oder Keramikbeschichtung von Vorteil. Auch die Widerstandsfähigkeit bei niedrigen Temperaturen von bis zu -255° bei PCTFE begründen eine Verwendung von Kunststoff, die geringe Temperaturexpansion die von Keramik. Als negativ ist die niedrigere Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit

bei Kunststoffen zu bewerten.

Somit liegt es nahe, die Werkstoffe zu kombinieren. Als Trägermaterial soll ein metallischer Werkstoff mit guter Wärmeleitfähigkeit herangezogen werden. Hier empfiehlt sich Kupfer oder Aluminium. Da Edelstahl ein übliches Material für Wärmeübertrager in der Industrie ist, bietet sich auch dieser Werkstoff für den Praxisversuch an.

Um das Anhaften zu vermeiden, ist eine Kunststoff, Grafit oder Keramik Beschichtung sinnvoll. Grafit hat eine sehr geringe Ausdehnung, eine hohe Dichte, sowie eine sehr glatte Oberfläche.

Genauere Aussagen über Adsorptionswahrscheinlichkeit, Adsorptionsgeschwindigkeit, Benetzbarkeit und Bedeckungsgrad lassen sich erst durch praktische Tests und Messungen treffen. So können auch differenziertere Angaben über unterschiedliche Längenausdehnung der Beschichtung und des Trägermaterials bei niedrigen Temperaturen gemacht werden. Um den optimalen Werkstoff bzw. die optimale Kombination der Werkstoffe zu finden, empfehlen sich praktische Tests. Nachfolgende Tabelle zeigt zu testende Trägermaterialien in Verbindung mit unterschiedlichen Beschichtungen.

Tabelle 5: Wärmetauscher Materialien mit Beschichtungen

(Quelle: Eigene Darstellung)

Nr.	Träger-material	Beschichtung	Art der Beschichtung
1	Aluminium, Kupfer, V2A	Grafit	Folie 0,35 mm
2	Aluminium, Kupfer, V2A	Grafit	Folie 0,2 mm
3	Aluminium, Kupfer, V2A	Grafit	Blähgrafit
4	Aluminium, Kupfer, V2A	Parylene	Kunststoff
5	Aluminium, Kupfer, V2A	PCTFE	Kunststoff
6	Aluminium, Kupfer, V2A	FEP	Kunststoff
7	Aluminium, Kupfer, V2A	PFA	Kunststoff
8	Aluminium, Kupfer, V2A	Al ₂ O ₃	Keramik
9	Aluminium	poliert	
10	Kupfer	poliert	
11	V2A	elektropoliert	
12	Grafit		
13	Keramik		

9. AUSGEFROHRENES CO₂ – TROCKENEIS

Das ausgefrorene CO₂ wird auch als Trockeneis bezeichnet, da es bei einer Temperatur von -78,85°C direkt sublimiert, wie auf nachfolgender Abbildung 6 ersichtlich ist. Somit zählt CO₂ zu den nur vereinzelt existierenden Gasen, welche rückstandslos verdampfen und einen festen Zustand einnehmen können.

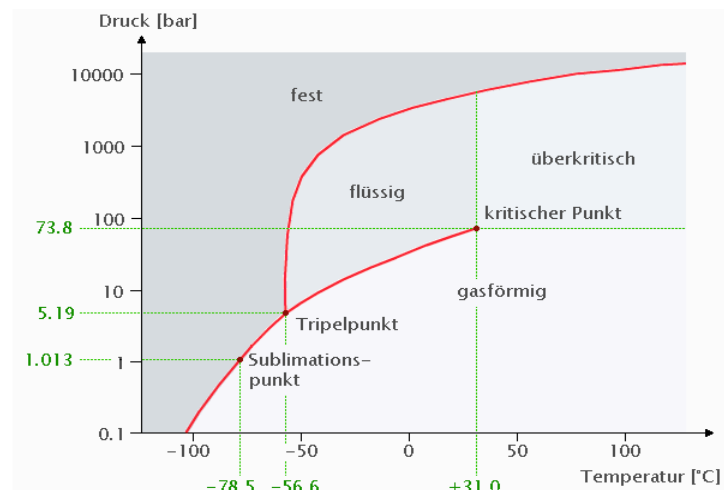


Abbildung 6: pT-Phasendiagramm von CO₂

(Quelle: Lohinger, 2013)

Bei einer Erwärmung auf 0°C erzielt es eine Kälteleistung von 640 KJ/kg, was in etwa der dreifachen Leistung von geläufigem Eis entspricht.⁴⁵ Mit Trockeneis ist eine direkte Kühlung von Lebensmittel möglich, da es geschmacks- und geruchsfrei ist, Bakterien abtötet und ungiftig ist. Feste Kohlensäure wurde bereits 1925 als industrielles Kühlmittel eingeführt.⁴⁶ Ganz besonders in Amerika, einem Land in dem die Eiscreme Industrie sehr schnell wuchs, fand Trockeneis großen Absatz. Mit der Verwendung von festem CO₂ gelang es, Lebensmittel zum ersten Mal wirtschaftlich und ohne großen Aufwand gekühlt zu Transportieren.

Auch heute wird Trockeneis noch in der Lebensmittelindustrie zum Kühlen von Produkten eingesetzt. In Laboren und in der chemischen Industrie wird es für Kältebäder, in der Metallindustrie für Härtung oder Kaltschrumpfung verwendet. Eine der gängigsten Verwendung für die feste Kohlensäure im 21. Jahrhundert ist die

⁴⁵ PanGas AG, 2011, S. 3

⁴⁶ Kuprianoff, 1953, S. 70

Reinigung von stark verschmutzten und meist schlecht erreichbaren Geräten oder Teilen in der Produktion, der Elektrotechnik, oder der Motorenindustrie, um nur einige Beispiele zu nennen. Hierbei wird Trockeneis mit hoher Geschwindigkeit auf das zu reinigende Bauteil geblasen. Hohe Temperaturdifferenzen und kinetische Energie lösen Verschmutzungen, woraufhin das CO₂ rückstandslos verdampft.

Die Verwendung von Trockeneis birgt aber auch Gefahren, da es durch die extrem niedrigen Temperaturen schnell zu Kälteverbrennungen kommen kann. Außerdem herrscht bei der Verwendung in geschlossenen Räumen Erstickungsgefahr, weil das bei der Sublimation entstehende Gas die Luft verdrängt.

9.1 Herstellung von Trockeneis

Wird flüssiges CO₂ entspannt, so verdampft ein gewisser Teil an CO₂, der den restlichen Teil so weit abkühlt, sodass dieser zu Schnee gefriert, wodurch die feste Kohlensäure entsteht. Dies ist die übliche Herstellung von Trockeneis, welches dann zur Weiterverarbeitung in Pellets, Nuggets oder Scheiben gepresst wird.

Beim Ausfrieren von CO₂ aus dem Biogasstrom entsteht die feste Kohlensäure als Nebenprodukt. Das Trockeneis kann dann direkt in die gewünschte Form gepresst und so gleich in der Industrie verwendet werden.

10. SCHLUSSFOLGERUNG

Erneuerbare Energien sind die Zukunft der Energieerzeugung, wobei es zum jetzigen Zeitpunkt unmöglich scheint, Energie rein aus regenerativen Energieträgern bereit zu stellen. Die Nachfrage nach Erdgas steigt jedoch so stark, dass es in absehbarer Zeit das Erdöl ablösen wird. Für die Erzeugung von Biomethan, welches dem Erdgas gleich zu setzen ist, bedarf es einer Aufbereitung von Biogas mit einer bestmöglichen Methanreinheit. Kryogene Verfahren können diese Reinheit gewährleisten und dabei das zu großen Teilen im Biogas enthaltene CO₂ als kommerziell einsetzbares Produkt abscheiden.

Bei der Konstruktion einer Anlage, die mit so niedrigen Temperaturen arbeitet, ist besonders die richtige Wahl der Wärmetauschermaterialien entscheidend. Sie müssen widerstandsfähig sein, den tiefen Temperaturen standhalten und langanhaltend ohne Unterbrechungen funktionieren. Bei der Abscheidung von gefrorenem CO₂ ist die Werkstoffwahl besonders wichtig, da ein Zufrieren des Wärmetauschers den ganzen Aufbereitungsprozess stoppen kann. Die Auswahl und Zusammensetzung der Materialien ist von großer Bedeutung und kann theoretisch berechnet und begründet werden. Aufgrund der guten Antihafteigenschaften empfiehlt es sich, Kunststoffe zu verwenden, wegen der guten Wärmeleitfähigkeit wäre jedoch Kupfer die erste Wahl. Wird ein Kupferrohr mit einer Kunststoffbeschichtung versehen, so ist es möglich, die gute Wärmeleitfähigkeit mit der Antihafteigenschaft zu kombinieren. Da es bisher keine derartigen Versuche gibt, lassen sich genauere Angaben nur durch praktische Tests verdeutlichen.

Es wurden alle Faktoren, die für das Ausfrieren von gefrorenem CO₂ beachtet werden müssen, erläutert. Mit Hilfe dieser Faktoren wurde eine Liste mit einer Reihe in Frage kommenden Werkstoffen oder Kombinationen aus diesen erstellt, welche nun im Praxisversuch erprobt werden müssen.

LITERATUR

- Agsten, R. (1990): *Methanverflüssigung aus Biogas – Verfahrenskonzepte und Ökologiepotezial*. Luft und Kältetechnik. Artikel 4/92.
- Aoki, K.; Katayama, K.; Hayashi, Y. (1983): *A study of frost formation*. JSME.
- Batz und Burgel (2011): Werkstoffdatenblatt V2A. Online Verfügbar: http://www.batz-burgel.de/downloads/stahl/B&B_V2A.pdf. [24.07.2014].
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2007): *Biogashandbuch Bayern*. Augsburg.
- Büker, K. (2011): *Nutzung von CO₂ in fossilen Energieumwandlungskreisläufen*. Cottbus.
- Deutsches Patent und Markenamt (1990): Kohlendioxidabtrennung und Trockeneisgewinnung aus Methanhaltigen Gasmischen. Online Verfügbar: <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=DD000000282854A5> [10.07.2014].
- Deutsches Patent und Markenamt (2007): Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von flüssigemund/oder gasförmigen Methan. Online Verfügbar: <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=DE102007032536B4> [10.07.2014].
- Deutsches Patent und Markenamt (2009): Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von flüssigemund/oder gasförmigen Methan. Online Verfügbar: <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=DE102007032536A1> [10.07.2014].
- Deutsches Patent und Markenamt (2013): Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von flüssigemund/oder gasförmigen Methan. Online Verfügbar: <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=bibdat&docid=DE102007032536B4> [10.07.2014].
- Dutschk, V. (2000): *Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaserverstärkten Thermoplasten*. Dissertation. Dresden.
- ExxonMobil (2012): *Energieprognose 2012-2040 Deutschland. Erdgas: Brücken oder Basisenergie?* Hamburg.
- Günther, L. (2006): *Biomethanreinigung mit der drucklosen Wäsche zur Herstellung*

- von *Biomethan und Kohlendioxid*. Lutherstadt Wittenberg.
- Hauffe, K.; Morrison, S.R. (1973): *Adsorption*. Studienbuch. Berlin.
- Hausen, H. (1948): Einfluss des LEWISSchen Koeffizienten auf das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen. München.
- Hayashi, Y.; Aoki, A.; Adachi, S.; Hori, K. (1977): Study of frost properties correlating with frost formation types. Ort unbekannt.
- Haynes, W. M. (2011): *Handbook of Chemistry and Physics*. New York.
- Heft, A. (2010): *Paryleneeigenschaften*. Datenblatt. Jena.
- Henning, H-M.; Palzer, A. (2013): Energiesystem Deutschland: Sektor- und Energieübergreifende, modellbasierte, ganzheitliche Untersuchungen zur langfristigen Reduktion energiebedingter CO₂-Emissionen durch Energieeffizienz und den Einsatz Erneuerbarer Energien. Freiburg.
- Hilz, R. (1940): *Verschiedene Arten des Ausfrierens einer Komponente aus binären, strömenden Gasgemischen*. Artikel aus Zeitschrift f. d. Ges. Kälteindustrie. Bd 47. VDI-Verlag. Berlin.
- Holleman A. F.; Wiberg, E. (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin.
- Hörr, S. (2007): Eigenschaften von Edelstahl. Online Verfügbar: <http://www.va24.de/service/eigenschaften-von-edelstahl.html>. [23.07.2014]
- HUG Industrietechnik und Arbeitssicherheit GmbH (2014): Technik Tabellen: Metallische Werkstoffe. Online Verfügbar: <http://www.hug-technik.com/inhalt/ta/metall.htm>. [24.07.2014].
- Johansson, N. (2008): *Production of liquid biogas, LBG, with cryogenic and conventional upgrading technology – Description of systems and evaluations of energy balances*. Master Thesis. Lunds Universitet.
- Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (2009): *Energie aus Biomasse. Grundlagen Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer-Verlag. Heidelberg.
- Kern GmbH (2014): Polytetrafluorethylen (PTFE). Datenblatt. Online Verfügbar: <http://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1601&lng=1>. [24.07.2014].
- Kuprianoff, J. (1953): *Die feste Kohlensäure*. Karlsruhe.
- Lohinger, H. (2013): pT-Phasendiagramm von Reinstoffen. Online Verfügbar: http://anorganik.chemie.vias.org/phasendiagramm_pt_reinstoffe.html. [23.07.2014].

- Meyer, H.; Schwengers, H. (2011): Eigenschaften im Überblick. Online Verfügbar: <http://www.polytetra.de/produkte/halbzeuge/kunststoffe-ptfe-pvdf-pctfe-fep-und-pfa.html>. [24.07.2014].
- Meyer, H.; Schwengers, H. (2011): Eigenschaftsbild aller Flurkunststoffe. Online Verfügbar: <http://www.polytetra.de/produkte/fertigteile/eigenschaften-der-flurkunststoffe-ptfe-fep-pfa-pctfe.html>. [24.07.2014].
- Nachtmann, K. (2012): *Verflüssigung und Speicherung von Biomethan durch das Tieftemperatur-Desublimationsverfahren*. Masterarbeit. Ansbach.
- NGS Naturgraphit GmbH (2005): Sicherheitsdatenblatt. Leinburg.
- PanGas AG, (2011): *ICEBITZZZT^M – mehr als nur Trockeneis. Innovative Lösungen in großer Vielfalt.*. Dagmersellen.
- Parylene Engineering (2010): Why Parylene? Online Verfügbar: http://www.paryleneengineering.com/why_use_parylene.html. [24.07.2014].
- Rießner-Gase GmbH (2011): Technisches Datenblatt Methan. Online Verfügbar: <http://www.riessner.de/documents/gase/methan.pdf> [21.07.2014].
- Schaumann BioEnergy (2007): Entstehung von Biogas – ein komplexer Prozess. Online Verfügbar: <http://www.schaumann-bioenergy.eu/biogasproduktion/fermenterbio.php> [13.07.2014].
- Schick Tanz, A. (2013): *Untersuchung zur Tieftemperaturreinigung von Biogas*. Technische Universität Dresden. Dresden
- Schiffer, F. (2013): Biogaszusammensetzung. Online Verfügbar: <http://www.mifratris.de/biogaszusammensetzung.php> [13.07.2014].
- Schulte-Schulze Bernd, A. (2009): *Biogaseinspeisung: Potentiale, Verfahren, Technologien, Ausführungsbeispiel PSA-Verfahren BGA Ketzin*. Essen.
- Schydlo, A. (2010): *Reifbildung und -wachstum auf gekühlten Rohroberflächen*. Dissertation. Darmstadt.
- Seime, D. (1997): *Biogasreinigung bei tiefen Temperaturen*. Dissertation. Dresden.
- Statistika (2014): Anteil der wichtigsten Energiequellen am weltweiten Primärenergieverbrauch in den Jahren 1990 und 2011 sowie Prognose für das Jahr 2030. Online Verfügbar: <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/258294/umfrage/anteil-der-wichtigsten-energiequellen-am-weltweiten-primaeernergieverbrauch/>

[13.07.2014].

Titov, W. B. (1976): *Untersuchung des Kohlendioxid-Ausfrierprozesses aus Rauchgas.*

Uhlmann, W (1962): Beitrag zum Problem der Übersättigung binärer Gasgemische im Bereich tiefer Temperaturen. Dissertation. Dresden.

Urban, W.; Girod, K.; Lohmann, H. (2008): Technologie und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008. Fraunhofer Institut. Oberhausen.

Verivox GmbH (2014): Flüssiges Erdgas: LNG. Online Verfügbar: <http://www.verivox.de/themen/fluessiggas/> [13.07.2014].

ANHANG

1. Anhang 2: Patentrechersche.....A2
2. Anhang 3: Berechnung der Längenausdehnung.....A3

1. BERECHNUNG DER LÄNGENAUSDEHNUNG

Längenausdehnungskoeffizient α für Metalle:

Aluminium: $23,1 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$

Rostfreier Edelstahl (V2A): $10,2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$

Kupfer: $16,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta l_{AL} = \frac{2,31 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,003465\text{ m}$$

$$\Delta l_{V2A} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,0024\text{ m}$$

$$\Delta l_{CU} = \frac{1,65 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,002475\text{ m}$$

Längenausdehnungskoeffizient α für Kunststoffe und Grafit::

PCTEF: $6 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$

FEP: $12 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$

PFA: $13 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$

Parylene: $6,9 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$

Grafit: $0,24 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta l_{PCTEF} = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,009\text{ m}$$

$$\Delta l_{FEP} = \frac{12 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,018\text{ m}$$

$$\Delta l_{PFA} = \frac{13 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,0195\text{ m}$$

$$\Delta l_{Parylene} = \frac{6,9 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,01035\text{ m}$$

$$\Delta l_{Grafit} = \frac{0,24 \cdot 10^{-5}}{K} * 1\text{m} * (-150\text{K}) = -0,00036\text{ m}$$

2. PATENTRECHERCHE

Suchbegriff	Treffer	Ähnliche Patente
CO2 Ausfrieren	255	DE 00000351; DE 00001973;DE 00000362;[DE]VERFAHDE 00000351;DE 00000150;DE 00000150;DE 10201002;DE 10200803;DE 10200803;DE 10200802;DE 10200701;DE 10200701
Kryogene CO2 Abtrennung	87	
Biogas	586	(6) DE 20201(73) DE10201(105) DE10(121) DE 102(123) DE 102(160) DE 102(20200901;DE 20200801;DE 10201211;DE 10201210;DE 10200904;DE 10200806;DE 10201201;DE 10201101;DE 10201101
Biogas Reinigung	712	
Biogas Aufbereitung	635	DE 20201201([DE]Verfahren;DE 10201110;[DE]Verfahren;DE 10200806;DE 10200806;DE 10200903;DE 10200700;DE 102004011194 A1 - [DE]Verfahren und Vorrichtung zu
Trockeneis aus Gasstrom	482	----
Tieftemperaturabtrennung	15	
Kryogene CO2 Abscheidung	41	DE 10200806;DE 10200803;DE 000069604227 T2 - [DE]Integriertes Verfahren zur Me
Kohlendioxid Abscheidung	4919	
Kohlendioxidabtrennung	61	DE 10201110;DE 10201110;
Flüssiggas Herstellung	1917	DE 10201110;[DE]Verfahren;[DE]Verfahren DE 10201004;DE 00000368;DE 00000190;
Ausfrieren von CO2	255	DE 10200703;DE 10200703;DE 00001973;DE 00000382;DE 00000362;DE 00000351;
Ausfrieren von Kohlendioxid	276	DE 10201202;DE 10201200;DE 102005013276 A1 - [DE]Verfahren und Vorrichtung zu DE 10201101
Biogasreinigung	18	DE 10201210;[DE]Verfahren;DE 000004419766 C2 - [DE]Verfahren zur biologischen F
Ausfrierverfahren für CO2	4	----
Gewinnung von Trockeneis	1485	
Methanherstellung	61	Herstellung von Methan aus Kohlestoffhaltigen Brennstoffen
Biogasaufbereitung	41	DE 10201201;DE 10200705;DE 102007058548 A1 - [DE]Verfahren zum Aufreinen v
Tieftemperatur Trennverfahren	119	DE 000069910896 T2 - [DE]PSA-Vorrichtung und Verfahren unter Verwendung von M

Abbildung 7: Ausführliche Patentrecherche

(Quelle: Eigene Darstellung)