

CNG und LNG aus biogenen Reststoffen – ein Konzept zur ressourcenschonenden Kraftstoffproduktion

Christian Müller^{1,*}, Régis Anghilante², Max Schmid³, Marlies Härdtlein⁴, Reinhold Spörl³, David Colomar², Felix Ortloff¹, Ludger Eltrop⁵, Frank Graf¹, Siegfried Bajohr⁶ und Thomas Kolb⁶

DOI: 10.1002/cite.201900097

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das die Umwandlung von Reststoffen zu methanbasierten Kraftstoffen unter höchstmöglicher Erhaltung des biogenen Kohlenstoffs mithilfe von elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen ermöglicht. Waldrestholz, Stroh und Klärschlamm wurden als besonders relevante Einsatzstoffe identifiziert. Durch die hochintegrierte Kopplung von Vergasung, Hochtemperaturelektrolyse und Methanisierung wird der biogene Kohlenstoff aus den Edukten nahezu vollständig in das Produkt Methan überführt. Die Gesteungskosten sind dabei mit denen gegenwärtig eingesetzter Technologien vergleichbar und liegen bei Großanlagen im Bereich üblicher Werte der Biomethanherzeugung.

Schlagerwörter: Flüssigerdgas, Hochtemperatur-Elektrolyse, Komprimiertes Erdgas, Methanisierung, Vergasung

Eingegangen: 03. Juli 2019; *revidiert:* 23. August 2019; *akzeptiert:* 23. Oktober 2019

CNG and LNG from Biogenic Residues – A Concept for Resource-Saving Fuel Production

A highly integrated process for the conversion of biogenic residues in combination with electricity from renewable sources to methane-based fuels was developed. Forest residues, straw and sewage sludge were identified as particularly relevant input feedstock. By combining gasification, high-temperature electrolysis and catalytic methanation, the biogenic carbon remains almost completely in the products. The matching temperature levels of the heat streams result in a very efficient process. The production costs are comparable to less resource-saving technologies and predictably lower than those of biomethane when plant capacities are increased.

Keywords: Compressed natural gas, Gasification, High-temperature electrolysis, Liquefied natural gas, Methanation

1 Einleitung

Die Umsetzung der Energiewende im Mobilitätssektor stellt eine große Herausforderung dar. Neben der angestrebten umfangreichen Elektrifizierung des Straßenverkehrs können auch Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen zur Senkung

der Treibhausgasemissionen im Verkehr beitragen. Hierzu kann regenerativ erzeugtes Methan genutzt werden, das über die vorhandene Gasinfrastruktur verteilt und in verdichteter Form als Bio-CNG oder verflüssigt als Bio-LNG im Personen- aber auch im Güterverkehr eingesetzt wird [1]. Fermentativ produziertes Biomethan trägt bereits heute

¹Christian Müller, Felix Ortloff, Dr. Frank Graf
mueller@dvwg-ebi.de

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

²Régis Anghilante, David Colomar
EIFER – Europäisches Institut für Energieforschung EDF-KIT
EWIV, Emmy-Noether-Straße 11, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

³Max Schmid, Reinhold Spörl
Universität Stuttgart, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK), Pfaffenwaldring 23, 70569 Stuttgart, Deutschland.

⁴Dr. Marlies Härdtlein
Hochschule für Wirtschaft und Umwelt Nürtingen-Geislingen,
Institutszentrum für Angewandte Forschung, Hechingerstraße 12,
72622 Nürtingen, Deutschland.

⁵Dr. Ludger Eltrop
Universität Stuttgart, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle
Energieanwendung, Heßbrühlstraße 49a, 70565 Stuttgart, Deutschland.

⁶Dr. Siegfried Bajohr, Prof. Dr. Thomas Kolb
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Engler-Bunte-Institut,
Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie,
Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

zum Erreichen der Klimaziele bei [2]. Zukünftig sollte ein noch breiteres Spektrum an biogenen Substraten zur Gas-erzeugung genutzt werden. So können auch Holzabfälle, Stroh oder Reststoffe wie Klärschlamm (KS) in einem Vergaser durch thermochemische Konversion aufgeschlossen und in einer anschließenden Synthese zu methanbasierten Kraftstoffen umgewandelt werden. Die grundlegende Prozesskette ist in Abb. 1 dargestellt.

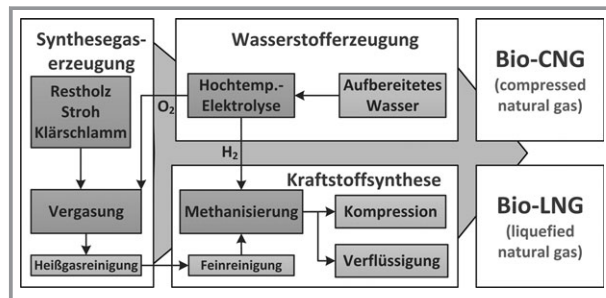


Abbildung 1. Vereinfachtes Prozessfließbild zur effizienten Produktion von Bio-CNG und Bio-LNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen.

Wird lediglich die chemisch gebundene Energie der Reststoffe in Kraftstoff überführt, muss ein erheblicher Anteil des biogenen Kohlenstoffs in Form von CO_2 in die Umwelt entlassen werden. Steht jedoch genügend Wind- oder Solarenergie zur Erzeugung von Wasserstoff zur Verfügung, kann theoretisch der gesamte Kohlenstoff als Kraftstoff nutzbar gemacht werden. Die innovative Kopplung von Hochtemperaturelektrolyse und thermochemischer Vergasung ermöglicht durch stoffliche und thermische Integration die optimale Nutzung bestehender Synergien [3–5]. Erfüllt das produzierte Gas die geltenden Anforderungen, kann es ins Erdgasnetz eingespeist werden und ist als vollwertiges Substitut für fossiles Erdgas zu betrachten. Alternativ ist auch die Verflüssigung zu Bio-LNG möglich, das als Kraftstoff für Lkw oder Schiffe eingesetzt werden kann [6].

Vor diesem Hintergrund wurde im Forschungsvorhaben „Innovative Erzeugung von SNG und CNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen (Res2CNG)“ ein hocheffizientes Verfahren zur ressourcenschonenden Produktion von methanbasierten Kraftstoffen unter größtmöglicher Nutzung des biogenen Kohlenstoffs in den Produkten entwickelt [7]. Im Folgenden werden Untersuchungen zu den Teilverfahren sowie die Entwicklung des integrierten Gesamtprozesses vorgestellt.

2 Prozesskettenentwicklung

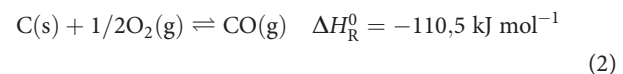
Gemäß Abb. 1 wurden die einzelnen Verfahren untersucht, um jeweils geeignete Apparate und Reaktoren mit optimalen Betriebsbedingungen zu finden, die aufeinander abgestimmt eine effiziente und ressourcenschonende Prozesskette ermöglichen. Außerdem wurde eine Referenzkette als

Stand der Technik auf Basis konventioneller Verfahren definiert, um das entwickelte Verfahren einordnen zu können.

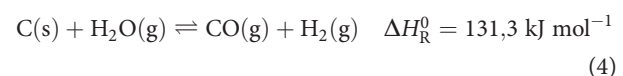
2.1 Vergasung von Biomasse

Ligninhaltige Biomasse kann durch Vergasung bei hohen Temperaturen in energiereiches Brenngas umgewandelt werden. Während der Vergasung laufen mehrere Prozesse auf unterschiedlichen Temperaturniveaus und je nach Vergasertyp räumlich getrennt oder parallel in einer Reaktionszone ab.

Nach vollständiger Trocknung wird der Brennstoff unter weiterer Aufheizung bis ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert. Es entstehen Teer, Permanentgase wie H_2 , CO , CO_2 oder CH_4 und Koks. Da die Vergasungsreaktionen in Summe endotherm sind, muss dem Vergasungsprozess Wärme zugeführt werden. Die benötigte Reaktionswärme kann dabei über Teilverbrennung des Brennstoffes im Vergasungsraum (autotherme Vergasung) oder über Wärmezufuhr von außen (allotherme Vergasung) bereitgestellt werden. Bei autothermer Vergasung erfolgt die Verbrennung vollständig nach Gl. (1) oder unvollständig nach Gl. (2).



Durch CO_2 oder Wasserdampf wird das Vielstoffgemisch schließlich bei $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ nach der Boudouard-Reaktion (Gl. (3)) und der heterogenen Wassergasreaktion (Gl. (4)) reduziert und Synthesegas produziert. Die Vergasung kann aufgrund der Vielzahl an ablaufenden Reaktionen nur ungenügend durch das thermodynamische Gleichgewicht beschrieben werden.



Für Brennstoffleistungen von $5\text{--}200\text{ MW}$ ist die Vergasung in Wirbelschichten bei $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ verbreitet. Das für eine homogene Temperaturverteilung erforderliche Bettmaterial kann dabei auch zum Wärmetransport in einem allothermen Zweibettverfahren genutzt werden [8, 9]. Durch katalytisch aktives CaO , anstelle des typischerweise verwendeten Olivins, kann sogar CO_2 im Vergasungsteil sorbiert und im Verbrennungsteil über das Rauchgas ausgeschleust werden. Auch ohne Wasserstoffquelle kann somit SNG ohne zusätzliche CO_2 -Abtrennung erzeugt werden [10, 11]. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch der in den Reststoffen enthaltene Kohlenstoff vollständig genutzt werden soll, wird eine autotherme Einbett-Wirbelschichtvergasung mit einer Reaktionstemperatur von $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. CO_2 als Verbren-

nungsprodukt verbleibt hierbei im Synthesegas und kann für die SNG-Synthese genutzt werden. Wird Sauerstoff aus der Elektrolyse in den Vergaser gefahren, kann ein stickstoffreies Synthesegas produziert werden, ohne eine kostenintensive Luftzerlegung in den Prozess integrieren zu müssen. Durch Nutzung der Reaktionswärme aus der Methanisierung kann Prozessdampf erzeugt und im Vergaser als Reduktionsmittel genutzt werden. Der Vergaser kann prinzipiell bei atmosphärischem Druck oder bei Überdruck betrieben werden.

Aufgrund weniger verfügbarer Literaturdaten zu diesem Vergasungsverfahren wurden Versuche mit Stroh, Restholz und Klärschlamm in einer atmosphärischen Vergasungsanlage im Technikumsmaßstab am IFK in Stuttgart durchgeführt. Als Bettmaterial wurde Quarzsand verwendet. Die Luftzahl λ und das molare Dampf-zu-Kohlenstoffverhältnis S/C wurden variiert und bezüglich einer hohen Gasqualität optimiert. Die jeweiligen Synthesegaszusammensetzungen der untersuchten Einsatzstoffe sind in Abb. 2a dargestellt.

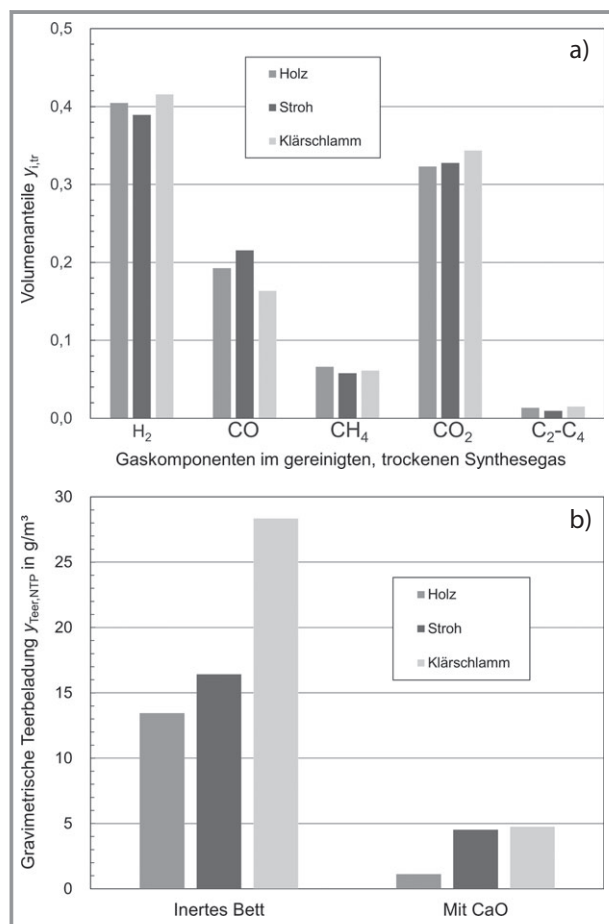


Abbildung 2. a) Experimentell ermittelte Zusammensetzung des trockenem Synthesegases für die optimierten Vergasungsbedingungen $\lambda = 0,25$, $S/C = 1$ und $\vartheta = 850^\circ\text{C}$ [64]. b) Reduktion der Teerkonzentrationen bei der Vergasung der drei untersuchten Einsatzstoffe durch Kalkstein als Bettmaterial. CaO als alleiniges Bettmaterial für Holz und Stroh, 25 Ma.-% CaO und 75 Ma.-% Klärschlammmasche bei der Klärschlammvergasung [64].

Diese variieren für die verschiedenen Brennstoffe nur gering, was deren Austauschbarkeit unterstreicht. Hervorzuheben ist auch der hohe Methangehalt von etwa 6–7 Vol.-% im Synthesegas, der durch die moderate Reaktionstemperatur erzielt wird und zu einer Reduktion des Wasserstoffbedarfs der Methanisierung führt.

Bei der Integration in einen effizienten Gesamtprozess sollte der Vergaser als Druckreaktor betrieben werden, wodurch eine energieintensive Synthesegaskompression vermieden werden kann. Der Eintrag der Reststoffe in den Vergasungsreaktor muss in diesem Fall über Schleusensysteme erfolgen [12]. Zur Ermittlung der Gaszusammensetzung bei der Vergasung unter Druck wurde diese auf Basis von thermodynamischen Gleichgewichtsdaten modelliert. Hierbei wurden die Gleichgewichtstemperaturen der Hauptreaktionen variiert, um die Ergebnisse der atmosphärischen Vergasungsversuche abzubilden. Anschließend wurde bei konstanten Gleichgewichtstemperaturen die Vergasung unter Druck simuliert. Die berechneten Syngaszusammensetzungen zeigen, dass der Methananteil im Synthesegas durch Druckerhöhung weiter gesteigert werden kann und somit die Gasqualität positiv beeinflusst wird.

Zur Reduktion unerwünschter Teere wurde in weiteren Versuchen Calciumoxid (CaO) als Bettmaterial bzw. als Bettadditiv im Fall von Klärschlamm eingesetzt. Durch die katalytische Wirkung des Materials konnte die gravimetrische Teerkonzentration der Synthesegase um ca. 80 % auf die in Abb. 2b gezeigten Werte reduziert werden, was den Aufwand der nachgeschalteten Gasreinigung erheblich senkt.

2.2 Synthesegareinigung

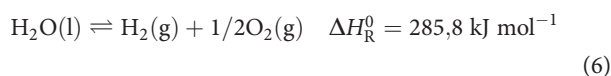
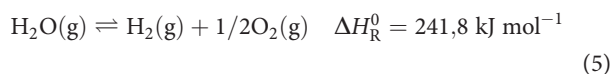
Trotz Optimierung der Vergasungsbedingungen muss das Synthesegas von Staub, Teer, Schwefelverbindungen sowie weiterer Spurenbegleitstoffe befreit werden. Damit eine vollständige Umwandlung des biogenen Kohlenstoffs erzielt werden kann, muss bei der Vergasung entstehendes CO₂ im Prozess verbleiben und methanisiert werden. Die Gasreinigung nach einer Biomassevergasung wird bislang durch Downscaling verfügbarer Technologien aus der Kraftwerkstechnik, der Chemischen Industrie oder der Kohlevergasung und mit dementsprechend großem apparativen Aufwand realisiert [9]. Eine thermische Integration ist dabei durch die Vielzahl an Apparaten und Temperaturniveaus äußerst aufwendig. Deshalb werden zukünftig energieintensive Niedertemperaturverfahren wie Wasser- und RME-Wäscher [13, 14] durch Innovationen wie Hochtemperaturstaubabscheider [15, 16] und kontrollierte Kondensation von Teeren [17, 18] ersetzt.

Zur Grobentschwefelung des Synthesegases können keine konventionellen Sauergas-Wäscher genutzt werden, da diese H₂S nicht selektiv abtrennen. Damit CO₂ im Hauptgasstrom verbleibt, werden deshalb Eisenhydroxid-Adsorber verwendet [19].

[16]. Zur Feinreinigung von H₂S und COS kommen Festbettabsorber mit Zinkoxid (ZnO) zum Einsatz, um die hohen Anforderungen der Methanisierungskatalysatoren zu erfüllen [20, 21].

2.3 Hochtemperaturelektrolyse

Vor der Methanisierung muss dem Synthesegas zusätzlich Wasserstoff beigemischt werden, um CO und CO₂ zu methanisieren und die Anforderungen zur Gasnetzspeisung zu erfüllen. Um diesen möglichst effizient bereitzustellen, ist die Einbindung einer Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC) in den Gesamtprozess vorteilhaft [4, 22–26]. Wird bei konventionellen Niedertemperaturverfahren wie der alkalischen oder der PEM-Elektrolyse flüssiges Wasser nach Gl. (6) gespalten, so ermöglicht die SOEC die Konversion von Wasserdampf nach Gl. (5).



Die Standard-Reaktionsenthalpie und der erforderliche Strombedarf werden um 15 % gesenkt. Daraus resultieren geringere Zellspannungen, wodurch die Stromdichte erhöht und die Zelleffizienz gesteigert werden kann. Die von Druck und Temperatur abhängige Reaktionsenthalpie ΔH_{R} setzt sich nach Gl. (7) zusammen aus Gibbs-Energie ΔG , die durch Strom bereitgestellt werden muss, und $T\Delta S$. Die Leerlaufspannung E ergibt sich nach Gl. (8) direkt aus Gibbs-Energie, der Faraday-Konstanten F sowie aus der Gaskonstanten R , der Temperatur T und der Reaktionskonstanten K .

$$\Delta H_{\text{R}} = \Delta G + T\Delta S \quad (7)$$

$$E = \frac{\Delta G(T, p)}{2F} + RT \ln(K) \quad (8)$$

$$U_{\text{Zelle}} = E + \eta_{\text{Ohm}} + \eta_{\text{Akt}} + \eta_{\text{Kon}} \quad (9)$$

Die Zellspannung U_{Zelle} ergibt sich letztendlich nach Gl. (9) aus der Leerlaufspannung, den Ohm'schen Verlusten η_{Ohm} und den Aktivierungs- bzw. den Konzentrationsüberspannungen (η_{Akt} bzw. η_{Kon}). Bei der Elektrolyse wird der Wärmebedarf der Reaktion allein durch die Ohm'schen Verluste gedeckt. Wie in Abb. 3 dargestellt, nimmt die Gibbs-Energie jedoch mit steigender Temperatur ab und der maximale Wärmeeinsatz steigt. Somit besteht bei SOEC-

Systemen die Möglichkeit, Strom zum Teil durch Wärme zu substituieren. Wird eine Abkühlung der Produktgase toleriert, kann auch diese Wärmenergie zum endothermen Betrieb genutzt werden. Steht keine Wärme zur Verfügung, wird die Zellspannung erhöht und Wärme elektrisch bereitgestellt. Hierdurch steigt die Stromdichte, während die Zelleffizienz abnimmt [3, 27, 28]. Bei thermoneutralem Betrieb einer SOEC liegt die angelegte Spannung bei ca. 1,3 V, wohingegen Niedertemperaturverfahren eine Spannung von 1,8–2 V erfordern.

Dampf wird bei der SOEC nur einmal durch die Zelle geleitet, da im Gegensatz zu Niedertemperaturverfahren keine Trennung von Wasserstoff und Wasser erfolgt und eine Rückführung apparativ aufwendig wäre. Bestehende Systeme können jedoch Dampfkonsversionsgrade von 80 % aufweisen [5]. Wird der Dampfanteil von 20 % toleriert, kann das wasserstoffreiche Ausgangsgas der SOEC direkt in die katalytische Methanisierung gespeist werden. Dadurch wird die Kondensation der Ausgangsgase vermieden, was die Prozessintegration erleichtert und die Anlagenkosten reduziert.

Die SOEC als essenzieller Bestandteil einer energetisch optimierten Power-to-Methan-Kette besitzt den geringsten Technologiereifegrad aller Teilverfahren und somit die größten Unsicherheiten bezüglich Praxistauglichkeit. Aufgrund der Vorteile ist allerdings davon auszugehen, dass die Technologie zukünftig eine wichtige Rolle im Energiesektor und in der Industrie spielen wird [29–31]. Nach aktuellem Stand der Technik weisen die beständigsten Zellen bei einer Stromdichte von $-0,9 \text{ A cm}^{-2}$ eine Lebensdauer von über 23 000 h mit einer Degradation von 0,6%/1000 h auf [32, 33]. Mittelfristig sollte ein Dauerbetrieb von 40 000 h möglich und somit auch wirtschaftlich attraktiver sein.

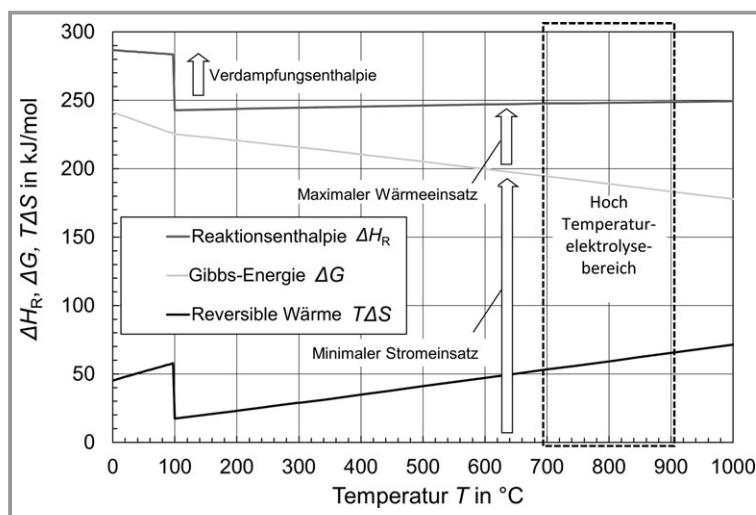
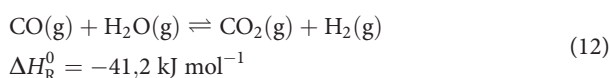
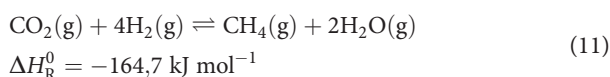
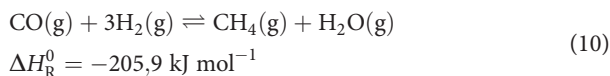


Abbildung 3. Reaktionsenthalpie, Gibbs-Energie und Wärmebedarf der Elektrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.4 Methanisierungsverfahren

Die Methanisierung ist ein stark exothermer, heterogen-katalysierter Hydrierungsprozess, der durch die zwei Methanisierungsreaktionen Gl. (10) und (11) sowie die Wassergas-Shift-Reaktion nach Gl. (12) beschrieben werden kann. Die Synthese wird in der Regel mithilfe von Nickelkatalysatoren in einer Kaskade von adiabaten Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung durchgeführt [13, 34–36].



Aufgrund der starken Exothermie der Methanisierung und um hohe Umsätze erzielen zu können, muss Wärme aus dem Prozess abgeführt werden. Bei Temperaturen von 200–250 °C nähert sich die Gaszusammensetzung dem Vollumsatz von CO bzw. CO₂ an. Neben der Ausschleusung von Produktgas kann durch eine Erhöhung des Drucks das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden. Aus diesen Gründen wurde die in Abb. 4a dargestellte Verschaltung aus einer Dreiphasenmethanisierung (3PM) [37, 38] und einem Wabenreaktor [39] mit Zwischenkondensation des durch die Reaktion produzierten Wassers gewählt. Beide Verfahrenskonzepte werden seit mehreren Jahren am Engler-Bunte-Institut entwickelt. Die erste Stufe wird hierbei isotherm, die zweite polytrop betrieben, wodurch eine hohe Kondensationstemperatur zwischen den Reaktoren

toleriert werden kann. Die externe Umwälzung des Wärmeträgermediums der 3PM ermöglicht die kontinuierliche Nachführung von Katalysator, falls dies aufgrund einer CO-induzierten Desaktivierung [40], also unerwünschten Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, erforderlich sein sollte. Durch vollständigen CO-Umsatz in der ersten Stufe kann die zweite Reaktorstufe weitestgehend vor Desaktivierung geschützt werden.

Das Verfahren wurde auf die Gesamtprozesskette abgestimmt, um ein optimales Wärmemanagement zu erzielen und die Anzahl von Reaktoren im Vergleich zur konventionellen Kaskade von adiabaten Festbettreaktoren zu reduzieren [41]. Für eine hohe Flexibilität und einen wirtschaftlichen Betrieb bei kleinen bis mittleren Anlagenkapazitäten ist Downscaling von großindustriellen Technologien nur bedingt ratsam [42]. Für eine hohe energetische Effizienz über die Gesamtprozesskette wird die Reaktionswärme der Methanisierung auf einem ausreichend hohen Temperaturniveau ausgekoppelt und gleichzeitig die Reaktortemperaturen so gewählt, dass eine hohe Reaktorausnutzung bei tolerierbaren Katalysatortemperaturen gewährleistet wird. Im Vergleich zur Festbettkaskade können zwei Druckreaktoren eingespart werden.

2.5 Produktaufbereitung und Verflüssigung

Das partikel- und schadstofffreie SNG erfüllt nach einer abschließenden Trocknung mit einem CH₄-Gehalt von 95 Vol.-% und einem H₂-Gehalt von < 2 Vol.-% die deutschen Anforderungen zur Einspeisung in ein H-Gas-Netz [43–45]. Wird das Gas zu LNG verflüssigt, entspricht es aufgrund des hohen Methangehaltes einer typischen Zusammensetzung von fossilem LNG [46].

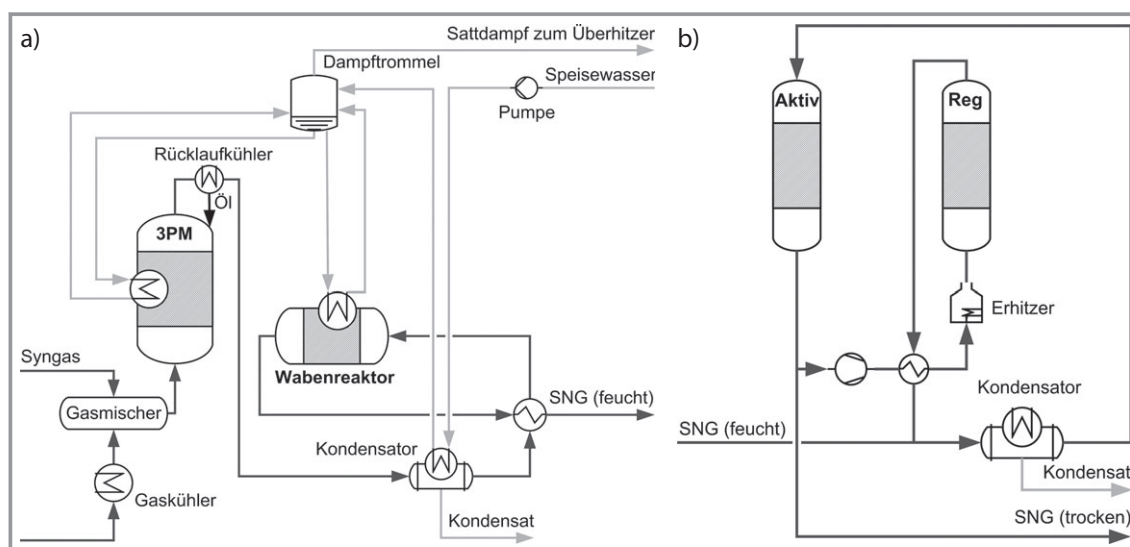


Abbildung 4. a) Verfahrensfließbild der zweistufigen Methanisierung zur SNG-Erzeugung mit integrierter Sattedampferzeugung, b) Verfahrensfließbild einer SNG-Trocknung mittels Molekularsieb.

Das Gas wird nach der Methanisierung durch die Verwendung von Molekularsieben getrocknet. Die Verschaltung mit zwei Adsorbern ist in Abb. 4b dargestellt. Ein Teil des im aktiven Adsorber getrockneten Produktgases wird rezirkuliert, erhitzt und dient der Regeneration des beladenen Adsorbers. Der Anteil an zirkulierendem Gas beträgt etwa 10 % des Produktgasstromes [47].

Zur Verflüssigung des erzeugten SNG stehen verschiedene Prozesse zur Auswahl [48], die in den letzten Jahren auch für mittelgroße bis kleine Kapazitäten weiterentwickelt wurden [49,50]. Allerdings stellen viele Verfahren hohe Anforderungen an die Gasreinheit. Meist sind Wassergehalte von <1 ppm und CO₂-Anteile < 100 ppm erforderlich [51]. Damit für Kleinanlagen auf eine kostenintensive Gasaufbereitung verzichtet werden kann, werden Verfahren entwickelt, bei denen ein Phasentrenner, der flüssiges LNG und Flashgas trennt, gezielt zur Kristallisation durch Übersättigung des gelösten H₂O und CO₂ genutzt wird. Somit sind diese Verfahren weniger anfällig für Fouling durch Kristallisation in den kryogenen Wärmeübertragern. Bei dieser Verfahrensart können CO₂-Anteile von bis zu 5 Vol.-% toleriert werden [52].

2.6 Definition und Spezifikation der Prozessketten

Die Auswahl geeigneter Teilverfahren zur Kopplung von Hochtemperaturelektrolyse, Vergasung und Methanisierung führte zur Definition von drei Prozessketten. Die Hauptmerkmale der Anlagenkonfigurationen sind in Abb. 5 dargestellt. Es wird zwischen der Produktion von Bio-CNG und Bio-LNG und den Einsatzstoffen unterschieden sowie einem Referenzfall, bei dem anstatt der in Res2CNG untersuchten innovativen Technologien Prozesse nach dem aktuellen Stand der Technik betrachtet wurden. [24].

Bei allen Prozessketten wird eine Einbett-Wirbelschicht mit Dampf als Vergasungsmedium und Elektrolysesauerstoff als Oxidator untersucht. Bei atmosphärischem Betrieb ist zusätzlich ein Synthesegasverdichter erforderlich. In der Bio-LNG-Kette wird anstelle von reinem Waldrestholz ein Einsatzstoff-Mix aus Holz, Stroh und Klärschlamm zu gleichen massebezogenen Anteilen angenommen, um das Verfahren auf ein breiteres Einsatzspektrum hin bewerten zu können. Das Synthesegas wird nach dem Vergaser direkt in Hochtemperaturfiltern entstaubt und in Gaskühlern auf 380 °C abgekühlt. Anschließend werden Teere mittels Wärmeträgeröl kondensiert und das Gas weiter abgekühlt. Bei den Prozessketten 2 und 3 erfolgt die Feinreinigung der Teere durch Aktivkohlebetten. Nach dem Stand der Technik wird hierfür ein RME-Wäscher genutzt. Die Grobentschwefelung erfolgt stets an Eisenoxid. Restliches H₂S wird durch Zinkoxid entfernt. Die nachgeschalteten Prozessschritte laufen bei einem Gesamtdruck von 20 bar ab. Die Wärmeintegration erfolgt durch Prozessdampf bei ebenfalls ca. 20 bar.

In der Referenzprozesskette erfolgt die Wasserstoffproduktion durch eine PEM-Elektrolyse bei 20 bar. In Kette 2 und 3 wird eine SOEC-Anlage bei 20 bar zur Wasserstoffproduktion genutzt. Der Wirkungsgrad des Gleichrichters wird zu 96 % angenommen [24]. In Prozesskette 1 wird als Methanisierungsverfahren eine Festbettkaskade mit Zwischenkühlung und -kondensation, angelehnt an den TREMP™-Prozess der Firma Haldor Topsoe, verwendet [13,41]. In den Prozessketten 2 und 3 wird das gereinigte Synthesegas durch 3PM und Wabenmethanisierung mit Zwischenkondensation zu SNG umgewandelt. Die Kühlung der Reaktoren erfolgt durch Siedewasser. In einer anschließenden Wechseladsorption wird der erforderliche Taupunkt durch Molekularsieve eingestellt, bis das getrocknete SNG die aktuellen Gasnetzrestriktionen erfüllt und bei 20 bar

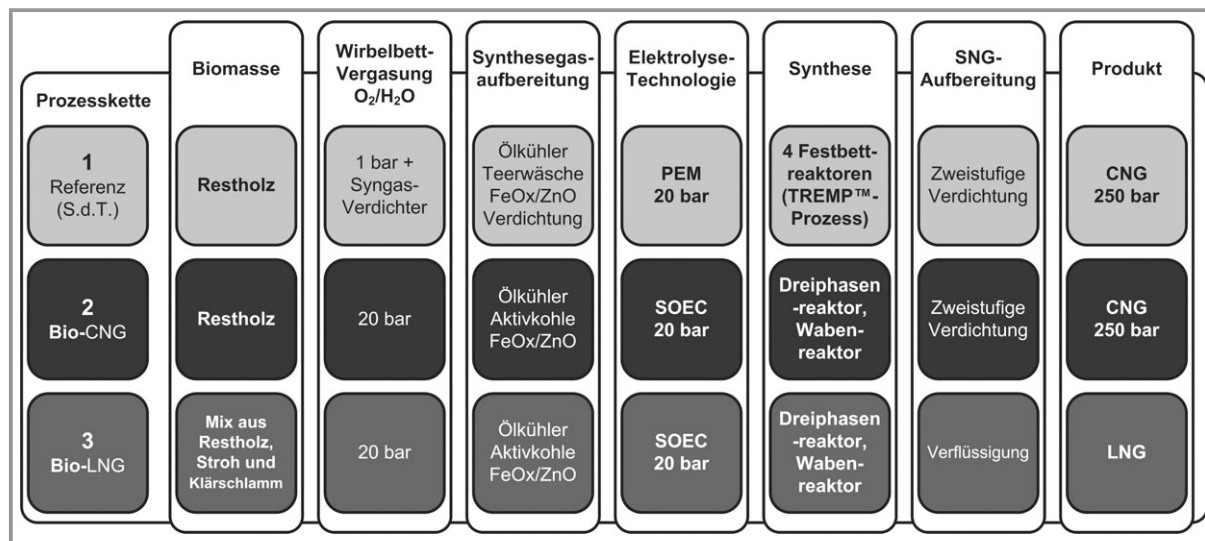


Abbildung 5. Betrachtete Prozessketten, aus [24], mit Genehmigung von Elsevier.

eingespeist werden kann. Nach Kompression auf 250 bar wird es an Zapfsäulen als Bio-CNG bereitgestellt. In Kette 3 wird anstelle der Kompressoren eine Verflüssigungsanlage implementiert, die Wasser- und CO₂-tolerant ausgeführt ist und einen Strombedarf von 0,35 kWh kg⁻¹ aufweist.

3 Bewertung und Vergleich der Prozessketten

Die drei zuvor beschriebenen Konfigurationen wurden auf ihr Potenzial für einen effizienten, integrierten Gesamtprozess untersucht. Durch eine energetische Analyse wurde die Machbarkeit geprüft und realisierbare Gesamtwirkungsgrade ermittelt. Anschließend wurden sie mit allen erforderlichen Hauptkomponenten (Reaktoren, Wärmeübertrager, Kondensatoren, Pumpen etc.) für eine thermische Ausgangsleistung von 20 MW, bezogen auf den oberen Heizwert von CH₄, dimensioniert, um im Rahmen der techno-ökonomischen Analyse belastbare Kosten berechnen zu können.

3.1 Energetische Analyse

Zur Ermittlung der maximal erreichbaren Wirkungsgrade der verschiedenen Prozessketten wurden Pinch-Analysen durchgeführt [53, 54]. Hierzu werden alle im Prozess identifizierten Wärmequellen und -senken in entsprechende Temperaturintervalle eingeteilt und aufgetragen. Die Referenztemperatur beträgt 25 °C und der Druck 1 bar. Die Kurven werden auf der Abszisse bis zur sogenannten Pinch-Bedingung von $\Delta T = 20$ K zueinander geführt. Daraus kann der erforderliche Kühl- und Heizbedarf der Prozesskette ermittelt und somit der maximal erzielbare Anlagenwirkungsgrad berechnet werden. Die Pinch-Analysen von Prozesskette 1 und 2 sind in Abb. 6 dargestellt.

Die Pinch-Diagramme zeigen, dass die verfügbaren Wärmemengen und die entsprechenden Temperaturniveaus ausreichend sind, um den Wärmebedarf der Prozessketten zu decken. Daher werden theoretisch keine zusätzlichen externen Wärmequellen benötigt. Das heißt, der brennwertbezogene Gesamtwirkungsgrad η_{HS} jeder Prozesskette kann durch die Wirkungsgrade der Teilverfahren eingeschätzt und nach Gl. (13) berechnet werden.

$$\eta_{\text{HS}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4} H_{\text{s,CH}_4} + \dot{m}_{\text{H}_2} H_{\text{s,H}_2}}{\frac{P_{\text{Elektrolyse}}}{\eta_{\text{Gleichrichter}}} + P_{\text{Kompressor}} + P_{\text{Verflüssigung}} + \dot{m}_{\text{Reststoff}} H_{\text{s,Reststoff}}} \quad (13)$$

Die Eckdaten der Prozessketten sowie die berechneten maximalen Wirkungsgrade sind in Tab.1 aufgeführt. Für Prozesskette 2 und 3 können maximale, brennwertbezogene Wirkungsgrade von 81 % und 78,6 % ausgewiesen werden. Für Referenzprozesskette 1, die den Stand der Technik abbildet, wurde ein maximaler Wirkungsgrad von 64,4 %, bezogen auf den oberen Heizwert, ermittelt. Es ist ersichtlich, dass die erforderliche Kühlleistung, also die Nieder-temperaturabwärme im Vergleich zu Prozesskette 2 deutlich höher ist, da keine Hochtemperatur-Wärmesenke wie die SOEC zur Verfügung steht [64]. Die Vergasung bei atmosphärischen Bedingungen führt zu einem geringen Methan-gehalt von 6,9 Vol.-% im Synthesegas im Vergleich zu 14,7 Vol.-% bei der Druckvergasung in den Prozessketten 2 und 3. Hierdurch wird eine größere Menge Wasserstoff für die Methanisierung benötigt, der durch PEM-Elektrolyse – im Vergleich zur SOEC – ineffizienter produziert wird. Auch die Einsparung der Synthesegaskompression trägt zur hohen erzielbaren Gesamteffizienz bei. Bei allen Prozessketten kann der biogene Kohlenstoff zu knapp 98 % in Methan überführt werden.

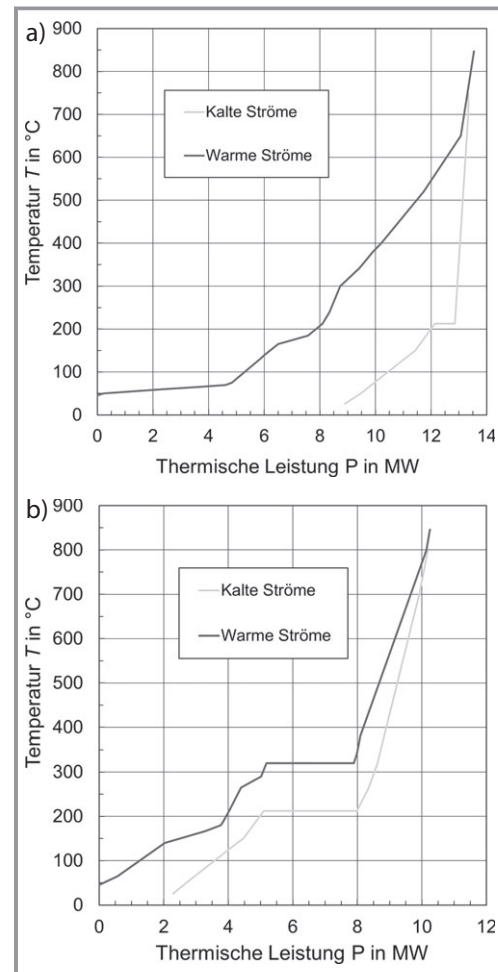


Abbildung 6. Pinch-Diagramm der Prozesskette 1 (a) und 2 (b) aus [24], mit Genehmigung von Elsevier.

bezogen auf den oberen Heizwert, ermittelt. Es ist ersichtlich, dass die erforderliche Kühlleistung, also die Nieder-temperaturabwärme im Vergleich zu Prozesskette 2 deutlich höher ist, da keine Hochtemperatur-Wärmesenke wie die SOEC zur Verfügung steht [64]. Die Vergasung bei atmosphärischen Bedingungen führt zu einem geringen Methan-gehalt von 6,9 Vol.-% im Synthesegas im Vergleich zu 14,7 Vol.-% bei der Druckvergasung in den Prozessketten 2 und 3. Hierdurch wird eine größere Menge Wasserstoff für die Methanisierung benötigt, der durch PEM-Elektrolyse – im Vergleich zur SOEC – ineffizienter produziert wird. Auch die Einsparung der Synthesegaskompression trägt zur hohen erzielbaren Gesamteffizienz bei. Bei allen Prozessketten kann der biogene Kohlenstoff zu knapp 98 % in Methan überführt werden.

Tabelle 1. Eckdaten der Prozessketten sowie Ergebnisse von Pinch-Analyse und thermischer Integration für eine brennwertbezogene SNG-Kapazität von 20 MW, aus [24], mit Genehmigung von Elsevier.

	Prozesskette 1	Prozesskette 2	Prozesskette 3
Kohlenstoffausnutzung [%]	97,5	97,8	97,8
<i>Ströme und Leistungsangaben der Prozessketten</i>			
Elektrische Leistung der Elektrolyseanlage (exkl. Gleichrichterverluste) [kW]	18 560	13 015	13 140
Brennwertbezogener Energieinhalt der Biomasse [kW]	10 760	10 720	11 090
Luftgebläse (Biomassetrocknung) [kW]	210	220	200
Verdichtung (SNG) [kW]	257	257	0
Verdichtung (Synthesegas) [kW]	591	0	0
CH ₄ -Verflüssigung [kW]	0	0	454
Kühlwasserbedarf (25 °C ein, 45 °C aus) [m ³ h ⁻¹]	397	105	135
Speisewasserbedarf (25 °C) [m ³ h ⁻¹]	2,7	3,0	3,0
<i>Ergebnisse der Pinch-Analyse</i>			
Maximaler Wirkungsgrad η_{HS} [%]	64,4	81,0	78,6
<i>Ergebnisse der thermischen Integration</i>			
Erzielter Wirkungsgrad η_{HS} [%]	64,4	81,0	78,5

3.2 Realisierung einer thermisch integrierten Prozesskette

Zur detaillierten Beurteilung der Anlagenkonfigurationen wurden diese auf Komponentenebene modellhaft abgebildet und dimensioniert. Die Prozessketten wurden thermisch integriert und die erforderliche Anzahl und Art von Wärmeübertragern bestimmt. Der Umfang der thermischen Integration war bei allen Prozessketten identisch, um einen angemessenen Vergleich mit der Referenzprozesskette zu gewährleisten. Für die Prozessketten 2 und 3 ist das Ergebnis als Prozessflussbild in Abb. 7 dargestellt.

Die Biomasse wird zunächst durch Prozesswärme getrocknet, indem Umgebungsluft durch Satttdampf erhitzt wird. Nach der Vergasung erfolgt eine zweistufige Synthesegaskühlung, die zur Dampferzeugung und -überhitzung genutzt wird. Der überhitzte Dampf wird wiederum in die Elektrolyse und den Vergaser geleitet. Es folgen die Teerentfernung und Grobentschwefelung. Das Wärmeträgeröl des Kühlsystems der Teerentfernung wird zur Gaserwärmung vor der ZnO-Stufe genutzt. Der ebenfalls zur Dampfüberhitzung genutzte Elektrolysewasserstoff wird vor der 3PM eingespeist. Die Verdampfung des Siedewassers findet zum größten Teil in den Kühlern der beiden Methanisierungsreaktoren statt. Das Speisewasser der Dampftrömmel wird im Kondensator zwischen den Reaktoren vorgewärmt. Das in der Methanisierung produzierte Wasser wird zusammen mit dem Kondensat aus der Trocknung in den Dampfkreislauf zurückgeführt. Aufgrund der Siedepunktniedrigung durch H₂ wird bei Pro-

zesskette 3 ein Flashbehälter mit Wasserstoffrückführung für eine effizientere Verflüssigung implementiert. Die angegebenen Temperaturen gelten sowohl für Prozesskette 2 als auch für Prozesskette 3.

Die erzielten Wirkungsgrade der thermisch integrierten Verfahren sind in Tab. 1 aufgeführt. Es ist erkennbar, dass die maximalen Effizienzwerte aus der energetischen Analyse mit einer überschaubaren Anzahl an Wärmeübertragern erreicht werden können.

Durch die fehlende Wärmesenke in Prozesskette 1 liegt Dampf im Überschuss vor. Die hohen Austrittstemperaturen der adiabaten Festbetten ermöglichen Dampftemperaturen von 540 °C bei einem Druck von 100 bar [55]. Dieser kann in einer Dampfturbine genutzt werden und somit den Netto-Strombedarf der Anlage reduzieren. Wird ein Dampf-zu-Strom-Wirkungsgrad von 33 % vorausgesetzt, könnte der Gesamtwirkungsgrad um 1,3 Prozentpunkte auf 65,7 % gesteigert werden. Aufgrund des Dampfbedarfs der SOEC entfällt diese Option für die Prozessketten 2 und 3. Die zusätzliche Anbindung an ein Wärmenetz erscheint hingegen bei allen Prozesskette sinnvoll. Werden lediglich die relevantesten Niedertemperaturwärmequellen betrachtet, so kann in Prozesskette 2 und 3 bei Vor- und Rücklauftemperaturen von 130 °C und 55 °C eine thermische Leistung von 1,3 MW bzw. 2 MW nutzbar gemacht werden. In Prozesskette 1 könnten sogar zusätzlich 3,4 MW thermische Energie ausgekoppelt werden.

Werden die prognostizierten Investitionskosten für SOEC-Systeme von 395 € kW^{-1} sowie Investitionskosten für PEM-Elektrolyseure von 550 € kW^{-1} zugrunde gelegt, liegen die Gesteuungskosten von Bio-CNG (Prozesskette 2) und Bio-LNG (Prozesskette 3) bei 110 bzw. 109 € MWh^{-1} (Referenz-Prozesskette 1: 137 € MWh^{-1}). Die Investitionskosten sowie die betriebsgebundenen Kosten B sind in Abb. 8a und 8b dargestellt. Die gesamten Gesteuungskosten G

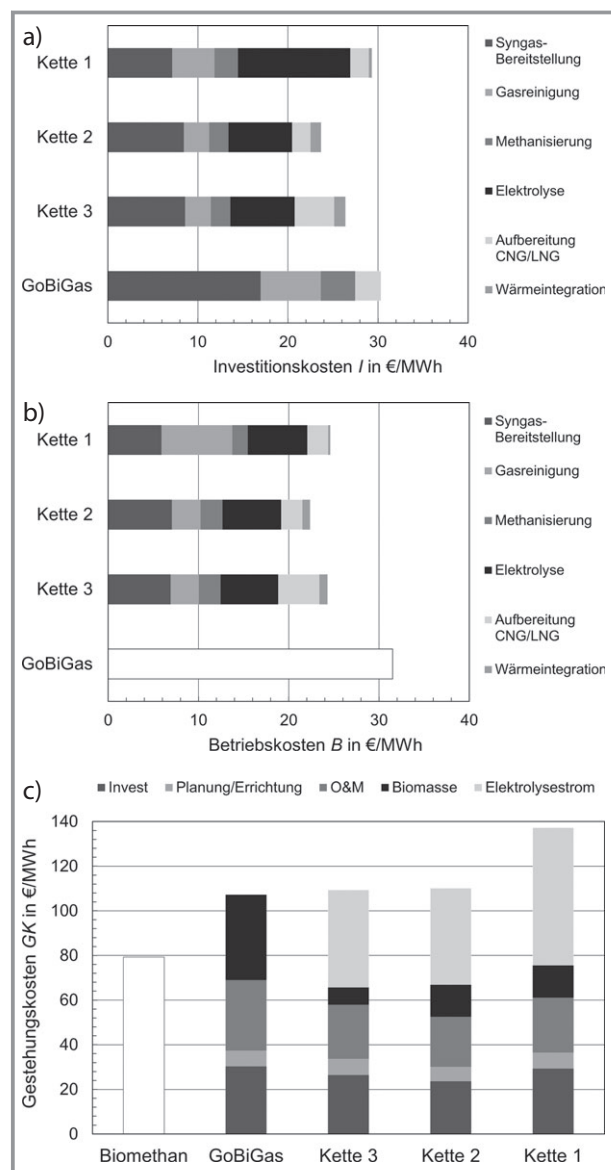


Abbildung 8. a) Investitionskosten für die Prozessketten und Benchmarks bezogen auf den Brennwert des produzierten Bio-CNG (Kette 1, Kette 2, GoBiGas) bzw. Bio-LNG (Kette 3). b) Betriebskosten ohne Biomasse und Strom für die Prozessketten und Benchmarks bezogen auf den Brennwert des produzierten Bio-CNG (Kette 1, Kette 2, GoBiGas) und Bio-LNG (Kette 3). c) Gesamt-Gesteuungskosten für die Prozessketten und Benchmarks bezogen auf den Brennwert des produzierten Bio-CNG (Kette 1, Kette 2, GoBiGas) und Bio-LNG (Kette 3) im Betrachtungszeitraum.

inklusive Biomasse- und Strombezugskosten sind in Abb. 8c gezeigt.

Zur besseren Einordnung wurden die SNG-Gesteuungskosten einer vergleichbaren Biomass-to-Gas-Anlage (ohne Stromeinkopplung) in Anlehnung an das schwedische GoBiGas-Projekt mit denselben Biomassebezugskosten berechnet [42]. Als weitere Benchmark sind die Gesteuungskosten für Biomethan nach [60] aufgeführt.

Hauptkostentreiber sind bei allen Prozessketten die Strombezugskosten. Die Biomassekosten reduzieren sich durch den Klärschlammelös deutlich. Diese Kostenreduktion wird jedoch durch die Mehrkosten bei Gasreinigung und Aufbereitung ausgeglichen. Aufgrund des geringeren Anlagenwirkungsgrads sind sowohl Biomasse- als auch Stromkosten für Prozesskette 1 absolut am höchsten. Die spezifischen Gesteuungskosten für GoBiGas sind trotz fehlender Elektrolyse nur geringfügig niedriger als in den Prozessketten 2 und 3. Der Anteil an verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten liegt bei allen Prozessketten zwischen 65–73 % der gesamten Gesteuungskosten. Werden die Skalierungsfaktoren nach [42] zugrunde gelegt, könnte SNG bei Anlagenkapazitäten von etwa 200 MW SNG günstiger als Biomethan produziert werden. Wird die Verfügbarkeit von biogenem CO_2 die Produktion erneuerbarer Kraftstoffe limitieren, kann der Kohlenstoff mit den entwickelten Prozessketten zu vergleichbaren Kosten nahezu vollständig genutzt werden.

4 Fazit

Durch die hohen Wirkungsgrade der Power-to-Methan-Prozessketten von über 80 % sowie durch die ermittelten SOEC-Investitionskosten wird das technisch-wirtschaftliche Potenzial der SOEC-Technologie im Vergleich zu den anderen Elektrolysetechnologien wie der PEM- oder der alkalischen Elektrolyse hervorgehoben, insbesondere durch thermische Kopplung mit dampferzeugenden Prozessen und der Biomassevergasung.

Dabei zeigt sich, dass bei den Prozessketten 2 und 3 im Vergleich zum Stand der Technik zukünftig mit geringeren Kraftstoffgesteuhungskosten zu rechnen ist, da aufgrund der thermischen Integration und dem hohen Wirkungsgrad der Strombedarf erheblich reduziert wird. Dieser hat den größten Einfluss auf die Höhe der Kraftstoffgesteuhungskosten. Auch wenn sich die untersuchten Verfahren teilweise noch in der Entwicklung befinden und mit hohen Investitionskosten verbunden sind, kann unter gewissen Rahmenbedingungen mit einer erheblichen Kostenreduktion gerechnet werden.

Biomasse-basierten Kraftstoffen sollte eine wichtige Rolle bei der Minderung der CO_2 -Emissionen im Verkehrssektor zugeschrieben werden, da beispielsweise schon eine geeignete CO_2 -Bepreisung die Kostenstrukturen fossiler und biomassebasierter Kraftstoffe entscheidend verändert und so die Produktion von Biokraftstoffen wirtschaftlich werden

kann. Die Erzeugung von Bio-CNG und Bio-LNG durch Vergasung mit Einbindung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff ermöglicht dann die Bereitstellung von regenerativem Kraftstoff und schont die Ressourcen durch eine hohe Kohlenstoffausnutzung.

Die Mitarbeiter des Projektes „Res2CNG“ (BWB15001-15004) bedanken sich gemeinschaftlich beim Land Baden-Württemberg für die Förderung des Vorhabens.

Formelzeichen

B	[€ MWh ⁻¹]	auf $H_{S,SNG}$ bezogene Betriebskosten
F	[A s mol ⁻¹]	Faraday-Konstante
ΔG	[kJ mol ⁻¹]	Gibbs-Energie
GK	[€ MWh ⁻¹]	auf $H_{S,SNG}$ bezogene Gesteungskosten
ΔH_R^0	[kJ mol ⁻¹]	Reaktionsenthalpie
H_S	[kJ kg ⁻¹]	Brennwert, oberer Heizwert
I	[€ MWh ⁻¹]	auf $H_{S,SNG}$ bezogene Investitionskosten
\dot{m}	[kg s ⁻¹]	Massenstrom
P	[W]	Leistung
S	[J K ⁻¹]	Entropie
T	[K]	Temperatur
ΔT	[K]	Temperaturdifferenz
ΔT_{\min}	[K]	Pinchbedingung
U	[V]	Spannung

Griechische Symbole

λ	[-]	Luftzahl
η	[%]	Wirkungsgrad
ϑ	[°C]	Vergasungstemperatur

Abkürzungen

Bio-CNG	biogenes komprimiertes Erdgas
Bio-LNG	biogenes Flüssigerdgas
CNG	komprimiertes Erdgas (<i>compressed natural gas</i>)
Demin	Demineralisierungseinheit
H-Gas	hochkalorisches Gas
KS	Klärschlamm
LNG	Flüssigerdgas (<i>liquefied natural gas</i>)
NO _x	Stickoxide
O&M	Operations & Maintenance
PEM	Protonen-Austausch-Membran (<i>proton exchange membrane</i>)
RME	Rapsmethylester
S/C	Verhältnis Dampf/Kohlenstoff (<i>steam to carbon</i>)
SNG	synthetisches Erdgas (<i>synthetic natural gas</i>)
SOEC	<i>solid oxide electrolyzer cell</i>
3PM	Dreiphasenmethanisierung

Literatur

- [1] T. Bründlinger, J. Elizalde König, O. Frank, D. Gründig, C. Jugel, *dena-Leitstudie Integrierte Energiewende: Impulse für die Gestaltung des Energiesystems bis 2050 Teil A: Ergebnisbericht und Handlungsempfehlungen (dena) Teil B: Gutachterbericht (ewi Energy Research & Scenarios gGmbH)*, Deutsche Energie-Agentur, Berlin **2018**.
- [2] M. Edel, C. Kühnel, T. Reinholz, *Rolle und Beitrag von Biomethan im Klimaschutz heute und in 2050*, Deutsche Energie-Agentur, Berlin **2017**.
- [3] R. Anghilante, J. Lefebvre, in *Proceedings and additional information / 11th European SOFC & SOE Forum 2014* (Eds: N. Christiansen), European Fuel Cell Forum, Luzern-Adligenswil **2014**.
- [4] E. Giglio, F. A. Deorsola, M. Gruber, S. R. Harth, E. A. Morosanu, D. Trimis, S. Bensaid, R. Pirone, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (11), 4007–4018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00477>
- [5] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, *Fuel Process. Technol.* **2018**, *181*, 61–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.003>
- [6] M. Edel, J. Jegal, S. Siegemund, P. Schmidt, W. Weindorf, *Bio-LNG – eine erneuerbare und emissionsarme Alternative im Straßengüter- und Schiffsverkehr*, Deutsche Energie-Agentur, Berlin **2019**.
- [7] C. Müller, F. Ortloff, F. Graf, M. Schmid, M. Härdtlein, L. Eltrop, R. Anghilante, D. Colomar, *Verbundvorhaben „Innovative Erzeugung von SNG und CNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen (Res2CNG)“*, Forschungsbericht, November **2018**.
- [8] R. Rauch, J. Hrbek, H. Hofbauer, *WIREs Energy Environ.* **2014**, *3* (4), 343–362. DOI: <https://doi.org/10.1002/wene.97>
- [9] H. Thunman, M. Seemann, T. Berdugo Vilches, J. Maric, D. Palares, H. Ström, G. Berndes, P. Knutsson, A. Larsson, C. Breitholtz, O. Santos, *Energy Sci. Eng.* **2018**, *6* (1), 6–34. DOI: <https://doi.org/10.1002/ese3.188>
- [10] C. Hawthorne, N. Poboss, H. Dieter, A. Gredinger, M. Zieba, G. Scheffknecht, *Biomass Convers. Biorefin.* **2012**, *2* (3), 217–227. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0053-3>
- [11] C. Pfeifer, B. Puchner, H. Hofbauer, *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64* (23), 5073–5083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.014>
- [12] A. v. D. Drift, H. Boerrigter, B. Coda, M. K. Cieplik, K. Hemmes, *Entrained Flow Gasification of Biomass*, ECN-C-04-039, Energy research Centre of the Netherlands, Petten **2004**.
- [13] T. J. Schildhauer, S. M. Biollaz, *Synthetic natural gas from coal, dry biomass, and power-to-gas applications*, Wiley, Hoboken, NJ **2016**.
- [14] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 2nd ed., Springer, Berlin **2009**.
- [15] H. Leibold, A. Hornung, H. Seifert, *Powder Technol.* **2008**, *180* (1–2), 265–270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.05.012>
- [16] *Regenerative Kraftstoffe: Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven* (Eds: M. Specht, U. Zuberbühler, U. Zimmer), ForschungsVerbund Sonnenenergie, Berlin **2003**. www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Workshopbaende/ws2003-2/ws2003-2.pdf
- [17] R. W. R. Zwart, *Gas cleaning: downstream biomass gasification*, ECN-E-08-078, ECN Biomass, Coal and Environmental Research, Petten **2009**.
- [18] R. W. R. Zwart, A. van der Drift, A. Bos, H. J. M. Visser, M. K. Cieplik, H. W. J. Könemann, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2009**, *28* (3), 324–335. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.10383>
- [19] A. Polster, J. Brummack, *Preiswerte Biogasschwefelung an Sekundärrohstoffen*, Projektinformation, TU Dresden.

- [20] S. Rossow, T. Stiff, in *Immissionsschutz, Band 5: Recht – Anlagenbetrieb und -optimierung – Emission* (Eds: K. J. Kozmienski-Thomé, M. Löschau), TK-Verlag Nietwerder **2015**.
- [21] E. Sasaoka, K. Taniguchi, A. Uddin, S. Hirano, S. Kasaoka, Y. Sakata. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2389–2394. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie950370+>
- [22] E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, *J. Energy Storage* **2015**, 1, 22–37.
- [23] J. P. Stempien, M. Ni, Q. Sun, S. H. Chan, *Energy* **2015**, 82, 714–721. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.081>
- [24] R. Anghilante, C. Müller, M. Schmid, D. Colomar, F. Ortloff, R. Spörl, A. Brisse, F. Graf, *Energy Convers. Manage.* **2019**, 183, 462–473. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.101>
- [25] L. Wang, M. Pérez-Fortes, H. Madi, S. Diethelm, J. van herle, F. Maréchal, *Appl. Energy* **2018**, 211, 1060–1079. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.050>
- [26] L. R. Clausen, *Energy* **2017**, 125, 327–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.132>
- [27] *planSOEC – R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis – R&D of SOEC stacks with improved durability*, Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, RISØ DTU, Mai **2011**.
- [28] D. Stolten, V. Scherer, *Transition to renewable energy systems*, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [29] M. de Saint Jean, P. Baurens, C. Bouallou, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 17024–17039.
- [30] M. de Saint Jean, P. Baurens, C. Bouallou, K. Couturier, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40 (20), 6487–6500. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.066>
- [31] J. B. Hansen, *Faraday Discuss.* **2015**, 182, 9–48. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5fd90071a>
- [32] J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (19), 13415–13426. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.072>
- [33] J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke, *Electrochim. Acta* **2015**, 179, 161–168. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.141>
- [34] P. Sabatier, J. B. Senderens, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1902**, 134, 514–516.
- [35] H. Harms, B. Höhlein, A. Skov, *Chem. Ing. Tech.* **1980**, 52 (6), 504–515. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.330520605>
- [36] J. H. Jensen, J. M. Poulsen, N. U. Andersen, From coal to clean energy, *Nitrogen + Syngas* **2011**, 310, 34–38.
- [37] J. Lefebvre, M. Gotz, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Fuel Process. Technol.* **2015**, 132, 83–90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.040>
- [38] M. Götz, *Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor*, Dr. Hut, München **2014**.
- [39] D. Schollenberger, S. Bajohr, M. Gruber, R. Reimert, T. Kolb, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, 90 (5), 696–702. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201700139>
- [40] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **2001**, 212 (1–2), 17–60. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- [41] J. H. Jensen, J. M. Poulsen, N. U. Andersen, *Nitrogen + Syngas* **2011**, 310, 34–38.
- [42] H. Thunman, C. Gustavsson, A. Larsson, I. Gunnarsson, F. Tengberg, *Energy Sci. Eng.* **2019**, 6 (210), 6. DOI: <https://doi.org/10.1002/ese3.271>
- [43] DVGW G 260 (A), *Gasbeschaffenheit*, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn **2013**.
- [44] DVGW G 262 (A), *Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung*, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn **2011**.
- [45] DIN 51624:2008-02, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren*, Beuth Verlag, Berlin **2008**.
- [46] DIN EN ISO 16903, *Erdöl- und Erdgasindustrie – Eigenschaften von Flüssigerdgas mit Einfluss auf die Auslegung und die Materialauswahl (ISO 16903:2015)*, Beuth Verlag, Berlin **2015**.
- [47] M. Netusil, P. Dittl, *Natural Gas Dehydration*, in *Natural Gas – Extraction to End Use* (Ed: S. Borra Gupta), IntechOpen, London 2012. DOI: <https://doi.org/10.5772/45802>
- [48] M. S. Khan, I. A. Karimi, D. A. Wood, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2017**, 45, 165–188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.04.035>
- [49] K. Tybirk, F. E. Solberg, P. Wennerberg, F. Wiese, C. G. Danielsen, *Biogas Liquefaction and use of Liquid Biomethane: Status on the market and technologies available for LNG/LBG/LBM of relevance for biogas actors in 2017*, **2018**. www.biogas2020.se/wp-content/uploads/2018/03/a-study-on-lbg-productionfinal.pdf
- [50] B. Howe, *ZR-LNG - Dual Methane Expander LNG Liquefaction Process*, Gasconsult, Twickenham.
- [51] C. Windmeier, L. Oellrich, *Konventionelle und kryogene Aufbereitung und Verflüssigung von Biogas in kleinen Anlagen*, Universität Karlsruhe (TH) **2008**.
- [52] www.gasconsult.com/gasconsult-zr-lng-technology/
- [53] S. Ahmad, B. Linnhoff, R. Smith, *Comput. Chem. Eng.* **1990**, 14 (7), 751–767. DOI: [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(90\)87084-3](https://doi.org/10.1016/0098-1354(90)87084-3)
- [54] B. Linnhoff, S. Ahmad, *Comput. Chem. Eng.* **1990**, 14 (7), 729–750. DOI: [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(90\)87083-2](https://doi.org/10.1016/0098-1354(90)87083-2)
- [55] *Technology Roadmap: High-Efficiency, Low-Emissions Coal-Fired Power Generation*, International Energy Agency, Paris **2012**.
- [56] R. Anghilante, D. Colomar, A. Brisse, M. Marrony, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43 (45), 20309–20399. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.161>
- [57] *Projected Costs of Generating Electricity – 2010 Edition*, International Energy Agency, Paris **2010**.
- [58] P. Konstantin, *Praxisbuch Energiewirtschaft: Energieumwandlung, -transport und -beschaffung im liberalisierten Markt*, 3rd ed., Springer Vieweg-Verlag, Berlin **2013**.
- [59] VDI 6025:2012-11, *Betriebswirtschaftliche Berechnungen für Investitionsgüter und Anlagen*, Beuth Verlag, Berlin **2012**.
- [60] *Leitfaden Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung*, 6th ed., Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow **2013**.
- [61] E. Billig, *Bewertung technischer und wirtschaftlicher Entwicklungspotenziale künftiger und bestehender Biomasse-zu-Methan-Konversionsprozesse*, Dissertation, DBFZ Report Nr. 26; Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig **2016**.
- [62] www.carmen-ev.de/infotek/preisindizes/hackschnitzel/jahresmittelwerte
- [63] L. Eltrop, *Leitfaden feste Biobrennstoffe: Planung, Betrieb und Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen im mittleren und großen Leistungsbereich*, 4th ed., Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow-Prüzen **2014**.
- [64] M. Schmid, M. Beirow, D. Schweitzer, G. Waizmann, R. Spörl, G. Scheffknecht, *Biomass Bioenergy* **2018**, 117, 71–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.011>