



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
VIENNA  
UNIVERSITY OF  
TECHNOLOGY

INSTITUT FÜR  
VERFAHRENSTECHNIK  
UMWELTTECHNIK UND  
TECHN. BIOWISSENSCHAFTEN  
A-1060 WIEN, GETREIDEMARKT 9/166  
TEL.: +43/1/588 01/DW 16601  
FAX.: +43/1/588 01/DW 16699

Projekt Winddiesel

FFG Nummer 843931

D1.4 - Bericht Lastwechselverhalten Slurryreaktor

Marco Lenzi

Peter Groß

Reinhard Rauch

Hermann Hofbauer

Wien, 9. Juni 2016



Fachhochschule Burgenland GmbH  
Steinamangerstraße 21  
A-7423 Pinkafeld

# **„Power-to-Liquids“-Dieselproduktion aus Biomasse und Windenergie**

**Masterarbeit**  
**zur Erlangung des akademischen Grades**  
**Diplom-Ingenieur für technisch-wissenschaftliche Berufe**

Betreuer: DI Dr. Reinhard Rauch  
Eingereicht von: Marco Lenzi, BSc  
Personenkennzeichen: 1410266002  
Datum: 9. Juni 2016

## **Vorwort**

Diese Zeilen möchte ich nutzen, um mich bei all jenen Menschen bedanken, die mich während meines Studiums an der Fachhochschule Burgenland so tatkräftig unterstützt und wesentlich dazu beigetragen haben, dass ich mein Studium absolvieren und diese Masterarbeit anfertigen konnte.

Vorab möchte ich meinem Betreuer und Vorgesetzten Herrn DI Dr. Reinhard Rauch dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gab, mich mit solch einem interessanten und innovativen Thema auseinanderzusetzen. Deine Hilfestellungen und Expertisen waren äußerst wertvoll und denkanregend.

Ebenso möchte ich meinem Arbeitskollegen und Forschungspartner Herrn DI Peter Groß für die Weitergabe seines Fachwissens und hilfsbereite Einstellung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Seitens der Fachhochschule Burgenland bedanke ich mich bei meinem Studiengangsleiter Herrn DI Dr. Christian Wartha für seine unzähligen Hilfestellungen bei der Analytik und seine Geduld bei diversen Fragestellungen.

Ein großes Dankeschön gebührt Frau DI Martina Meirhofer, die mir bei der Probenvorbereitung und Durchführung der Analytik mit Rat und Tat zur Seite stand.

Herrn DI Peter Klanatsky danke ich für seine Unterstützung bei der Umsetzung der Berechnungen in Matlab.

Meiner Familie möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Allen voran bedanke ich mich bei meinem Vater Robert Lenzi, der mich nicht nur finanziell unterstützte, sondern mir immer wieder den nötigen Rückhalt während schwierigen Studienzeiten gab. Danke Papa für deine grenzenlose Hilfe.

Ebenso möchte ich mich ganz besonders bei meiner Mutter Lucille Lenzi für ihre andauernden Unterstützungen und Aufheiterungen bedanken.

Wesentlich für den Erfolg meines Studiums waren meine Großeltern Frau Gabriella und Herrn Franz Cirolini, sowie meine Taufpatin Frau Leopoldina Eder, denen ich an dieser Stelle ebenfalls meinen herzlichsten Dank aussprechen darf.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Korrekturleserin Frau Nora Daum bedanken. Ich weiß, du hattest es mit mir nicht einfach.

Marco Lenzi  
Pinkafeld, Güssing und Innsbruck am 9. Juni 2016

## Kurzfassung Deutsch

Die vorliegende Masterarbeit bringt das Konzept „Power-to-Liquids“ näher, bei dem unter dem Einsatz von Biomasse und Windenergie Fischer-Tropsch Produkte (Benzin, Diesel und Wachse) hergestellt werden. Diese Kraftstoffprodukte sind dadurch zur Gänze aus erneuerbaren Energien hergestellt und können wesentlich dazu beitragen, um die Treibhausgasproblematik zu verbessern und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu minimieren.

Um das gesamte Konzept auf Umsetzbarkeit zu überprüfen, werden hierfür vier Versuchsreihen zu je 500 Betriebsstunden mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren zum einen auf Grundlast und auf Lastschwankungen getestet. Die Auswertungen sollen darüber Aufschluss geben, inwiefern die Fischer-Tropsch Synthese von Schwankungen betroffen ist und welche Katalysator-Technologie hierfür die geeignetste ist.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit ist die Feststellung der Wirtschaftlichkeit, hierfür wird eine Anlage mit einer Leistung 100 MW hinsichtlich Investitionskosten, jährliche Kosten und Erlöse untersucht und entsprechend ausgewertet.

Die Thesis ist grundsätzlich in zwei Arbeitspakete aufgeteilt, der erste Teil beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen, die für das Konzept „Power-to-Liquids“ notwendig sind. Im zweiten (experimentellen) Teil werden die Versuche nähergebracht, ausgewertet und abschließend darüber diskutiert.

Diese Arbeit beinhaltet insgesamt neun Kapitel, sowie vier Anhänge. Im ersten Kapitel erläutern einleitende Worte die Problematik und die Zielsetzung dieser Arbeit.

Kapitel zwei beschäftigt sich mit der Ermittlung des Stands der Technik. Dazu werden die unterschiedlichen Technologien, die für das Konzept „Power-to-Liquids“ notwendig sind näher erläutert.

Im dritten Kapitel werden die unterschiedlichen Generationen von biologischen Kraftstoffen hinsichtlich Herstellung untersucht.

Das vierte Kapitel bringt das Konzept „Power-to-Liquids“ näher. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die unterschiedlichen Einsetzmöglichkeiten des Konzepts analysiert, im zweiten Teil wird auf die Wirtschaftlichkeit des Systems eingegangen. Die Sensitivitätsanalyse soll zeigen, von welchen Größen und Parametern die Ökonomie einer 100 MW Anlage abhängig ist.

Das fünfte Kapitel skizziert die Laboranlage in der Technikumshalle in Güssing. Durch diverse Anlagenschemen, Photos und Erläuterungen wird die Fischer-Tropsch Anlage beschrieben. Dieses Kapitel stellt die Grundlage für das darauffolgende Kapitel dar.

Kapitel sechs zeigt die Auswertungen und Ergebnisse der Versuchsreihen. Die beiden Katalysatoren werden miteinander verglichen und die entsprechenden Schlüsse daraus gezogen. Ebenso wird geklärt, inwiefern sich Lastschwankungen auf die Fischer-Tropsch-Synthese auswirken.

In der abschließenden Schlussfolgerung werden die wichtigsten Erkenntnisse analysiert und diskutiert. In der darauffolgenden Zusammenfassung werden die wichtigsten Zahlen und Fakten dargestellt.

## **Abstract**

The present master thesis describes the concept "Power-to-liquids" which through the use of biomass and wind energy produces Fischer-Tropsch-products (gasoline, diesel and waxes).

These fuel products are therefore entirely produced from renewable sources and contribute significantly to the reduction of the greenhouse effect by minimizing the need for fossil energy sources.

To test the concept for practicability there will be four test runs of 500 hours of operation with two different catalysts so that the basic load and load variation can be tested.

The evaluation should show in which way the Fischer-Tropsch synthesis is affected by fluctuations and which catalytic technology is the most suitable for this purpose.

An essential part of the master thesis is the question of the economic feasibility of the process. Therefore, a plant with a capacity of 100 MW will be examined and evaluated to reveal investment costs, annual costs and revenues.

This master thesis is divided into two main work packages. The first part deals with the theoretical basic concepts that are necessary for the process "Power-to-Liquids". In the second (experimental) part, the experiments are described, evaluated and finally critically discussed.

The thesis includes a total of nine chapters and four appendices. In the first chapter, introductory words explain the difficulty and the aim of this work. Chapter two describes state of the art technology needed for the process. In addition, the different technologies available for the "Power-to-Liquids" concept are evaluated.

In the third chapter, different generations of synthetic fuels are examined divided by way of production.

The fourth chapter discusses the concept "Power-to-Liquids". In the first part of this chapter, the different possible applications of the concepts are analysed. The second part deals with the economic feasibility of the system. The sensitivity analysis undertaken should indicate which sizes and parameters influence the economic feasibility of a 100 MW system.

The fifth chapter outlines the laboratory construction in the technical centre in Güssing. This chapter lays open the basic concept for the following chapter through various construction designs, photos and illustrations of the Fischer-Tropsch construction.

Chapter six presents the evaluation and the results of the test runs. The two catalysts are compared and conclusions are drawn appropriately. Also, there is an explanation of how the load fluctuations affect the Fischer-Tropsch synthesis.

In the final conclusion, the most important insights are analysed and discussed. In the following summary the fundamental numbers and facts are presented.

# Inhaltsverzeichnis

|   | <b>Seite</b> |
|---|--------------|
| <b>1 Einleitung.....</b>                            | <b>1</b>     |
| 1.1 Problemstellung .....                           | 1            |
| 1.2 Zielsetzung .....                               | 2            |
| <b>2 Stand der Technik.....</b>                     | <b>4</b>     |
| 2.1 Definition Biomasse.....                        | 4            |
| 2.2 Aufbereitung von Biomasse .....                 | 5            |
| 2.3 Thermo-Chemische Umwandlungsprozesse.....       | 6            |
| 2.3.1 Begriffe .....                                | 6            |
| 2.3.2 Pyrolyse .....                                | 9            |
| 2.3.3 Vergasung.....                                | 10           |
| 2.4 Gasreinigungstechnik .....                      | 16           |
| 2.4.1 Schadstoffkomponenten .....                   | 16           |
| 2.4.2 Grundlagen der Absorption und Adsorption..... | 18           |
| 2.4.3 Entfernung von Teeren.....                    | 24           |
| 2.4.4 Entfernung von Schwefelverbindungen.....      | 25           |
| 2.5 Fischer-Tropsch Synthese .....                  | 25           |
| 2.5.1 Thermodynamik und Kinetik .....               | 25           |
| 2.5.2 Mechanismen .....                             | 30           |
| 2.5.3 Katalysatoren.....                            | 32           |
| 2.5.4 Reaktoren.....                                | 36           |
| 2.5.5 Produkte .....                                | 41           |
| 2.6 Windenergie .....                               | 44           |
| 2.7 Elektrolyse.....                                | 46           |
| 2.8 Wind-Wasserstoff-Systeme .....                  | 48           |
| 2.8.1 Kernkomponenten.....                          | 48           |
| 2.8.2 Wasserstoffspeicher .....                     | 48           |
| 2.9 Instrumentelle Analytik.....                    | 49           |
| 2.9.1 Gaschromatographie (GC) .....                 | 49           |
| 2.9.2 Massenspektrometer (MS) .....                 | 51           |
| <b>3 Biologische Kraftstoffe .....</b>              | <b>53</b>    |
| 3.1 Erste Generationen .....                        | 53           |
| 3.1.1 Rapsölmethylester (RME) .....                 | 53           |
| 3.1.2 Bioethanol .....                              | 54           |
| 3.1.3 Pflanzenöl.....                               | 54           |
| 3.1.4 Dimethylether (DME).....                      | 54           |
| 3.1.5 Biogas.....                                   | 55           |
| 3.2 Zweite Generation.....                          | 56           |
| 3.2.1 Biomass to Liquids (BtL) .....                | 56           |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.2.2    | Bioethanol der zweiten Generation .....                               | 56         |
| <b>4</b> | <b>Power-to-Liquids (PtL) .....</b>                                   | <b>58</b>  |
| 4.1      | Bedeutung von Power-to-Liquid in der Energiewende .....               | 58         |
| 4.2      | Konzept Winddiesel .....  | 59         |
| 4.3      | Power-to-Liquid zur Gewinnung von Methanol .....                      | 62         |
| 4.4      | Vergleich PtL und PtG .....   | 63         |
| 4.4.1    | Exkurs Power-to-Gas .....   | 63         |
| 4.4.2    | Vorteile von PtL gegenüber PtG .....                                  | 64         |
| 4.5      | Oceanfuels als Weiterentwicklung von PtG und PtL .....                | 65         |
| 4.6      | Wirtschaftlichkeit .....  | 66         |
| 4.6.1    | Kraftstoffverordnung .....  | 66         |
| 4.6.2    | Marktpotential .....  | 69         |
| 4.7      | Sensitivitätsanalyse .....  | 75         |
| 4.7.1    | Investitionskosten .....  | 77         |
| 4.7.2    | Elektrolyse und Windpark .....  | 79         |
| 4.7.3    | Erlöse .....  | 80         |
| 4.7.4    | Inflation, Kapitalwertmethode und statische Amortisationsrechnung ... | 81         |
| 4.7.5    | Parametervariation .....  | 82         |
| <b>5</b> | <b>Fischer-Tropsch-Anlage Güssing .....</b>                           | <b>95</b>  |
| 5.1      | Allgemeine Information .....  | 95         |
| 5.2      | Anlagen- und Verfahrensbeschreibung .....                             | 96         |
| 5.3      | Anlagenbetrieb und Überwachung .....                                  | 99         |
| 5.3.1    | Inbetriebnahme .....  | 99         |
| 5.3.2    | Überwachung des Anlagenbetriebs .....                                 | 101        |
| 5.3.3    | Produktentnahme .....   | 103        |
| 5.3.4    | Alarmer .....   | 105        |
| <b>6</b> | <b>Versuche und Auswertung .....</b>                                  | <b>107</b> |
| 6.1      | Ziel der Versuchsreihen .....   | 107        |
| 6.2      | Produktgaszusammensetzung und H <sub>2</sub> :CO-Verhältnis .....     | 107        |
| 6.2.1    | Vergleich Baseload und Winddiesel, KAT A .....                        | 107        |
| 6.2.2    | Vergleich Baseload und Winddiesel, KAT B .....                        | 109        |
| 6.3      | Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha$ .....                      | 111        |
| 6.3.1    | Ermittlung der gemessenen Massenverteilung .....                      | 111        |
| 6.3.2    | Ermittlung der korrigierten Massenverteilung .....                    | 115        |
| 6.3.3    | Vergleich Baseload und Winddiesel .....                               | 117        |
| 6.3.4    | Zusammenfassender Vergleich .....                                     | 119        |
| 6.4      | CO-Conversion .....   | 120        |
| 6.4.1    | Berechnung der CO-Conversion .....                                    | 120        |
| 6.4.2    | Katalysator A .....   | 121        |
| 6.4.3    | Vergleich Baseload und Winddiesel .....                               | 126        |
| 6.4.4    | Katalysator B .....   | 127        |

|  |  |            |
|--|--|------------|
| 6.4.5  | Vergleich der Versuchsreihen.....  | 128        |
| 6.5  | Substanzen Identifikation .....  | 129        |
| <b>7</b>                                       | <b>Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....</b>                               | <b>134</b> |
| 7.1  | Ergebnisse Theorie.....  | 134        |
| 7.2  | Ergebnisse Wirtschaftlichkeit und Sensitivitätsanalyse .....                 | 134        |
| 7.3  | Ergebnisse Versuche .....  | 136        |
| 7.4  | Ausblick.....  | 138        |
| <b>8</b>                                       | <b>Zusammenfassung.....</b>  | <b>139</b> |
| <b>9</b>                                       | <b>Anhang.....</b>   | <b>141</b> |
| 9.1  | Literaturverzeichnis .....   | 141        |
| 9.2  | Abbildungsverzeichnis .....  | 151        |
| 9.3  | Tabellenverzeichnis .....  | 152        |
| 9.4  | Griechische Symbole, Formelzeichen und Abkürzungen .....                     | 153        |
| 9.4.1  | Griechische Symbole .....  | 153        |
| 9.4.2  | Formelzeichen .....  | 153        |
| 9.4.3  | Abkürzungen .....  | 155        |
| Anhang A Datenblätter Anlagenkomponenten ..... |  | 157        |
| A.1  | RME-Wäscher .....  | 157        |
| A.2  | FT-Reaktor .....   | 158        |
| A.3  | Pufferspeicher 7 bar .....   | 159        |
| A.4  | ZnO- und CuO-Adsorber .....  | 160        |
| A.5  | Kompressor .....   | 161        |
| Anhang B Datenblatt FT Diesel.....             |  | 162        |
| Anhang C Ergebnisse Kapitalwertmethode .....   |  | 165        |
| C.1  | Baselineszenario .....   | 165        |
| C.2  | Variation Brennstoffkosten.....  | 166        |
| C.3  | Variation Zinsen .....   | 169        |
| C.4  | Variation elektrische Energie für die CO <sub>2</sub> -Abscheidung.....      | 171        |
| C.5  | Variation der spezifischen Kosten für die CO <sub>2</sub> -Abscheidung ..... | 174        |
| Anhang D Auswertungsergebnisse.....            |  | 177        |
| D.1  | 1. Versuchsreihe, KAT A, Baseload .....                                      | 177        |
| D.2  | 2. Versuchsreihe, KAT A, Winddiesel .....                                    | 178        |
| D.3  | 3. Versuchsreihe, KAT B, Baseload .....                                      | 179        |
| D.4  | 4. Versuchsreihe, KAT B, Winddiesel .....                                    | 181        |



# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

In Zeiten der Rohstoffknappheit und der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern und den daraus resultierenden Folgen auf die globale Erderwärmung, ist es die Aufgabe der Forschung, Alternativen zu finden. Speziell in der elektrischen Energieversorgung wurden schon einige alternative Energiesysteme erforscht und umgesetzt. Auch der politische Druck zukünftige Klimaziele (20-20-20-Ziele, Energieeffizienzgesetz etc.) zu erreichen zeigen, dass sich die Welt nicht nur im Klimawandel, sondern auch in einem technologischen Wandel befindet.

In Punkto Mobilität und Treibstofftechnologien sind allerdings bis heute wenig nennenswerte regenerative Ansätze umgesetzt worden. Zwar ist die Elektromobilität für den städtischen und ländlichen Verkehr eine positive Entwicklung, allerdings ist absehbar, dass speziell der Schwerverkehr und Flugverkehr weiterhin von konventionellen Treibstoffen abhängig sein wird. Eine mögliche Alternative ist die Technologie „Power to Liquid“, bei der mittels der Fischer-Tropsch-Synthese Biomasse zu synthetischem Diesel umgewandelt wird. Der dazu notwendige Wasserstoff wird durch Elektrolyse hergestellt. Die dafür benötigte elektrische Energie kann aus erneuerbaren Energieträgern wie beispielsweise Windenergie, Photovoltaik oder Wasserkraft bereitgestellt werden. Aus diesem Grund spricht man auch von „Power to Liquids“. In dieser Arbeit wird speziell auf die Bereitstellung der elektrischen Energie durch Windkraft eingegangen. Der aus Biomasse und durch Wind erzeugte Triebstoff wird daher Winddiesel genannt.

Da die Windenergie nicht konstant elektrische Energie erzeugen kann, sondern wetterabhängige Leistungspeaks verursacht, kann dieser Überschuss dazu genutzt werden, eine Fischer-Tropsch-Anlage mit dem notwendigen Wasserstoff zu versorgen. Die Biomassevergasungsanlage liefert bei Volllast das notwendige Synthesegas und der notwendige Wasserstoff wird bei niedrigen Windenergieausbeuten intern geliefert. In Zeiten, in denen die Windenergie im Überschuss elektrische Energie generiert, wird diese dazu verwendet um Wasserstoff mittels Elektrolyse zu erzeugen.

Diese Technologie bietet mehrere Vorteile. Zum einen reduziert sie die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern, was einen positiven Effekt auf die globale Klimaproblematik hat. Zum anderen kann durch den Verbrauch von Windenergie das öffentliche Stromnetz stabilisiert werden, das derzeit durch die Einspeisung von erneuerbaren Energien und der daraus resultierenden Überschussenergie schwierig zu regeln ist. Die Speichertechnologie ist derzeit noch nicht in der Lage eine sinnvolle Alternative zu bieten, daher ist es notwendig die Sicherheit des Stromnetzes zu gewährleisten und die überschüssige elektrische Energie sinnvoll zu nutzen.

Daher ist es umso wichtiger potentielle Technologien wie beispielsweise die synthetische Kraftstoffproduktion weiter auszuforschen und hinsichtlich Effizienz, Umsetzung auf Industrieanlagenniveau und den Ausbau zu optimieren und voranzutreiben. Nur so können der Ausstieg und die Unabhängigkeit von fossilen

Energieträgern gewährleistet und realisiert werden.

## 1.2 Zielsetzung

Bei der Vergasung entsteht ein Produktgas, dessen Komponenten zwar gleichbleibend sind, allerdings variiert der prozentuelle Anteil dieser Komponenten. Ebenso treten bei dem Konzept Winddiesel ständig Lastschwankungen hinsichtlich des Produktgases auf. Es gilt herauszufinden, inwiefern diese Variablen die FT-Synthese hinsichtlich folgender Parameter beeinflussen

- CO-Conversion
- Kettenwachstumswahrscheinlichkeit
- Produkte (Qualität und Quantität)

Des Weiteren muss hinsichtlich Katalysator-Technologie ebenfalls Forschung betrieben werden. Die Wahl des richtigen Katalysators spielt eine wesentliche Rolle und hat Einfluss auf die Produkte und Effizienz. Zudem ist unklar, wie der Katalysator auf die unterschiedlichen Produktgasvolumenströme reagiert und nach wie vielen Betriebsstunden die Aktivität des Katalysators nachlässt. Diesbezüglich müssen unterschiedliche Katalysatoren auf Grundlast sowie auf variablen Produktgasvolumenstrom getestet werden. Die daraus resultierenden Erkenntnisse, haben Potential das Winddiesel Konzept zu optimieren und das Up-Scaling auf eine größere Anlage zu ermöglichen bzw. zu erleichtern.

Die Fischer-Tropsch-Anlage in Güssing nutzt das aus einem Biomassevergaser produzierte Synthesegas um in einem Slurryreaktor Biodiesel und Wachse zu erzeugen. Auf dieser Forschungsanlage sollen folgende Versuche durchgeführt werden:

- 500 Betriebsstunden mit konstantem Synthesegasvolumenstrom (5 m<sup>3</sup>/h) mit Katalysator A
- 500 Betriebsstunden mit konstantem Synthesegasvolumenstrom (5 m<sup>3</sup>/h) mit Katalysator B
- 500 Betriebsstunden mit variablem Synthesegasvolumenstrom (3,5-7 m<sup>3</sup>/h) mit Katalysator A
- 500 Betriebsstunden mit variablem Synthesegasvolumenstrom (3,5-7 m<sup>3</sup>/h) mit Katalysator B

Die Versuche mit konstantem Synthesegasvolumenstrom sollen Aufschluss darüber geben, nach wie vielen Betriebsstunden die Aktivität des Katalysators abgebaut wird. Da es sich um zwei unterschiedliche Katalysatoren (Firma und Zusammensetzung) handelt, kann so festgestellt werden, welcher für die Grundlast besser geeignet ist.

Die Versuche mit variablem Synthesegasvolumenstrom sollen das Konzept Winddiesel simulieren. Da durch das Konzept Winddiesel kein konstanter Produktgasvolumenstrom gewährleistet werden kann, soll durch diese Versuche herausgefunden werden, inwiefern unterschiedliche Volumenströme den Fischer-Tropsch-Prozess beeinflussen. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Katalysatoren

kann wiederum festgestellt werden, welcher für diese Bedingungen geeigneter ist. Der dafür notwendige Wasserstoff wird in Form von Gasflaschen bereitgestellt und soll damit das Konzept Winddiesel simulieren.

Durch die in der Anlage integrierte Analytik kann die Zusammensetzung des Produktgases ermittelt werden und durch Abnahme der erzeugten Produkte (Diesel und Wachse) können Qualität, die Quantität, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und die CO-Conversion ausgerechnet und mit dem jeweiligen anderen Versuchen verglichen werden.

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit, ist die Wirtschaftlichkeit des Konzeptes „Power-to-Liquids“. Dazu werden unterschiedliche Eingangsparameter wie beispielsweise Brennstoffkosten variiert und deren Auswirkungen auf die gesamten Kosten analysiert. Daraus soll Aussagen über die Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit gemacht werden.

Das abschließende Ziel ist die Identifikation der Kohlenwasserstoffe. Dazu werden die Proben in einem Massenspektrometer analysiert und entsprechend ausgewertet.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Definition Biomasse

Unter Biomasse wird die Gesamtmasse der vorhandenen Lebewesen in einem Lebensraum verstanden und sind daher alle Stoffe organischer Herkunft. Unterteilt wird Biomasse in Tiere und Pflanzen, sowie in deren Abfall- und Reststoffe. Im weiteren Sinne können auch umgewandelte Stoffe wie Papier und Zellstoffe, organische Rückstände aus der Lebensmittelindustrie, sowie Müll (Haus-, Gewerbe- und Industriemüll) dazugezählt werden. Ein anderer Bestandteil des Begriffs Biomasse sind die Biogase, die aus der Verrottung oder durch bakterielle Umsetzungsprozesse entstehen. Im Bereich der energetischen Nutzung von land- und forstwirtschaftlichen Rohstoffen spricht man hauptsächlich von „cellulose-,stärke-,öl- und zuckerhaltigen Pflanzen(teilen)“ und tierischen Abfällen. In Mitteleuropa werden für die energetische Nutzung von Biomasse in erster Linie Holz und biogene Feststoffe verwendet. (Marutzky et al., 1999)

Eine Übersicht der biogenen Festbrennstoffe zeigt Abbildung 2.1.

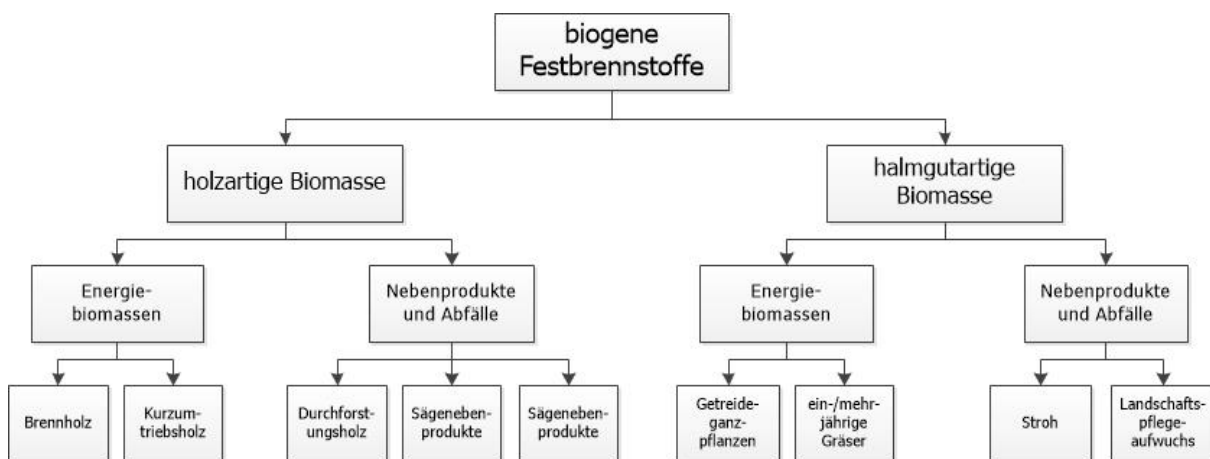


Abbildung 2.1: Übersicht biogene Feststoffe (Marutzky et al., 1999))

Alle Biomasseprodukte entstehen auf Basis der Photosynthese. Mit Hilfe des grünen Blattfarbstoffes Chlorophyll bauen die Pflanzen aus Kohlenstoffdioxid und Wasser unter Sauerstofffreisetzung energiereiche Kohlenhydrate auf. Die Biomasse hat durch die Aufnahme von CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre und die Umwandlung in O<sub>2</sub> daher eine besondere Bedeutung für die Menschen und Tiere. Es können daher große Wald- bzw. Pflanzenflächen als CO<sub>2</sub>-Senken und gleichzeitig als O<sub>2</sub>-Produzenten bezeichnet werden. (Marutzky et al., 1999)

#### Energieträger Holz

Aus energetischer Sicht ist Holz aufgrund seiner unterschiedlichen Arten und der Form des Holzanfalls die bedeutendste Biomasse. Da Öl, Gas und Kohle nicht ausreichend zur Verfügung stehen und speziell für ländliche Haushalte Holz der preiswertere Rohstoff ist, spielt Holz als Energieträger eine große Rolle. Im Vergleich zu Deutschland liegt der Nutzungsgrad bezogen auf die energetisch verwertbaren Sortimente in

Österreich und der Schweiz deutlich höher. Allerdings werden auch hier im Bereich Gebrauchtholz nur wenig Potentiale genutzt. Holz lässt sich in folgende Sortimente einteilen: (Marutzky et al., 1999)

- Waldholz
- Sägewerkrestholz
- Produktionsreste aus der Holz- und Möbelindustrie und des holzverarbeitenden Handwerks
- Produktionsreste aus der Holzwerkstoffindustrie
- Gebraucht- oder Altholz
- Grünschnitt aus der Landschaftspflege

### Energiepflanzen

Um Landwirten eine Alternative für nicht genutzte Flächen zu bieten, werden seit Jahrzehnten sogenannte Energiepflanzen angebaut und bieten sich so gleichzeitig als Energieträger in einer umweltfreundlichen Form an. Es werden dabei vor allem Weiden, Pappeln, Chinaschilf und Getreidepflanzen großflächig eingesetzt. Die Flächenerträge bei Energiepflanzen sind zwar sehr hoch, allerdings müssen durch die intensive Landwirtschaft (Bodenverdichtung, Biozid- und Düngermiteinsatz) hervorgerufenen Nachteile berücksichtigt werden. Die Energiepflanzen können sich aufgrund der derzeitigen Preise für fossile Energieträger nur sehr schwer durchsetzen. (Marutzky et al., 1999)

### Landwirtschaftliche Reststoffe

Bei den landwirtschaftlichen Reststoffen wird in erster Linie von Stroh gesprochen. Stroh hat mit einem 17 MJ/kg einen relativ hohen Heizwert und ist ausreichend vorhanden. In mehreren dezentralen Anlagen verwendet man Stroh zur Wärmeerzeugung. Wie bei den Energiepflanzen ist auch hier das Problem mit der Wirtschaftlichkeit gegenwärtig. Des Weiteren ist die Feuerungstechnik aufwendiger als beispielsweise die Holzverbrennung. (Marutzky et al., 1999)

## **2.2 Aufbereitung von Biomasse**

Biomasse ist ein sehr heterogener Stoff, die holzartige Biomasse langfaserig und mit hohem Wassergehalt. Um Biomasse für weitere Produktionsketten umwandeln zu können, ist eine Vorbereitung notwendig. Die ersten Schritte sind die Zerkleinerung und die Vereinheitlichung der Biomasse, um das Produkt auf das verfahrensspezifische Maß zu bringen. In Abhängigkeit der Biomasseart und der Anforderungen, können unterschiedliche Zerkleinerungsverfahren angewendet werden, wie beispielsweise Hacken, Zerspanen oder Schreddern. Anschließend wird die Biomasse durch Siebung in verschiedene Korngrößen klassifiziert. In diesem Verfahrensschritt ist es bereits möglich, das Produkt von Störstoffen wie Erde oder Steine zu trennen. Ferromagnetische Stoffe können bei Althölzern ebenfalls vorhanden sein. Es ist daher notwendig, einen Magnetabscheider für diesen Fall einzusetzen. Um eine konstante

Versorgung der Anlage zu gewährleisten, ist es wesentlich, die Biomasse fachgerecht zu lagern. Aufgrund der Erntezeit fallen manche Einsatzstoffe (z.B. Stroh) nur saisonal an und müssen dementsprechend gelagert werden. Ebenso kann durch eine geeignete Lagerung der Wassergehalt in der Biomasse verringert werden. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass die Lagerung im Freien kostengünstiger ist als die überdachte Lagerung. Jedoch kann, aufgrund von Witterungsbedingungen, die freie Lagerung zur Erhöhung des Wassergehaltes, sowie zur mikrobiellen Zersetzung führen. Dies hat zur Folge, dass der Heizwert und der Wert der Biomasse verringert wird. Durch die Biomassetrocknung wird der Wassergehalt reduziert, wodurch sich der spezifische Energiegehalt der Biomasse erhöht. Je nach Biomasseart treten unterschiedliche Wassergehalte auf. Um die Biomasse weiter verarbeiten zu können, sollte der Wassergehalt auf ca. 15% reduziert werden. Bei der direkten Trocknung wird die Biomasse gemeinsam mit dem Trocknungsmittel (beispielsweise Rauchgas aus anderen Prozessen), einem Trommel- oder Drehrohtrockner zugeführt. Der Wassergehalt wird daher durch Vermischung und direktem Kontakt zwischen Trocknungsmittel und Trocknungsgut reduziert. Bei der indirekten Trocknung hingegen erfolgt die Wärmeübertragung indirekt über die Oberfläche der Wärmetauscher. (Schatka, 2012)

## 2.3 Thermo-Chemische Umwandlungsprozesse

Die thermo-chemische Umwandlung biogener Feststoffe und die daraus resultierende Gewinnung von End- und Nutzenergie erfolgt entweder direkt durch vollständige Verbrennung oder indirekt durch Umwandlung in einen Sekundärenergieträger. Die thermo-chemische Umwandlung hat also das Ziel, eine chemische Veränderung des eingesetzten biogenen Feststoffes zu bewirken. In weiterer Folge soll dann die Bereitstellung oder die Veredelung von festen, flüssigen und gasförmigen Energieträgern erfolgen. Diese thermo-chemische Umwandlung endet damit, dass die Produkte vollständig oxidiert werden. Bestimmte energiehaltige Zwischenprodukte bzw. Sekundärenergieträger, wie beispielsweise Brenngas, Synthesegas oder Pyrolyseöl, können nach erfolgreicher Stabilisierung und Reinigung gespeichert und transportiert werden. Somit können sie auch zu einem späteren Zeitpunkt verwertet werden und sind damit räumlich und zeitlich „entkoppelbar“. Ein weiterer Vorteil der thermo-chemischen Umwandlung besteht darin, dass durch die Änderung des Aggregatzustandes (fest zu flüssig oder gasförmig) die Einsatz- und Nutzungsmöglichkeiten erweitert werden. (Hofbauer et al., 2009a)

### 2.3.1 Begriffe

Die Unterteilung der energetischen Verfahren, die thermo-chemische Prozesse zur Umwandlung von fester Biomasse nutzen, kann nach deren Produkten (fester, gasförmiger oder flüssiger Energieträger) erfolgen. Dabei unterscheidet man zwischen Verbrennung, Vergasung, Verflüssigung, Verkohlung und Torrefizierung.

### Luftüberschusszahl

Um die oxidierbaren organischen Substanzen in einem Brennstoff vollständig zu oxidieren, wird im Verbrennungsprozess Luft im Überschuss zugeführt. Stöchiometrisch betrachtet wird mehr Luft zugeführt als die organischen Komponenten benötigen. Die Luftüberschusszahl  $\lambda$  ist daher das Verhältnis der zugeführten Luftmenge zu der stöchiometrisch bedingten minimalen Luftmenge und wird durch die Gleichung (2.1) beschrieben. (Hofbauer et al., 2009a)

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft,ges}}}{m_{\text{Luft,min}}} \quad (2.1)$$

|                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| $\lambda$             | Luftüberschusszahl [-]              |
| $m_{\text{Luft,min}}$ | minimal benötigte Luftmenge [kg]    |
| $m_{\text{Luft,ges}}$ | insgesamt zugeführte Luftmenge [kg] |

In der Praxis, beispielsweise bei Holzverbrennungen, werden Luftüberschusszahlen zwischen 1,5 und 2,5 erreicht. Beträgt die Luftüberschusszahl weniger als eins (unterstöchiometrische Verbrennung), führt dies zur unvollständigen Verbrennung. Die damit verbundenen Emissionen sind aus Umweltschutzgründen unerwünscht.

Bei der Vergasung wird eine Luftüberschusszahl zwischen größer als null, aber kleiner als eins benötigt. Dadurch lassen sich feste Energieträger (Biomasse, Kohle) in gasförmige Brennstoffe umwandeln. Ist kein Luftüberschuss vorhanden ( $\lambda=0$ ), spricht man von pyrolytischer Zersetzung. Die Aufspaltung in gasförmige,- feste- und flüssige Energieträger erfolgt durch Einwirkung von Wärmeenergie. (Hofbauer et al., 2009a)

### Verbrennung

Bei der Verbrennung wird Kohlenstoff und Wasserstoff durch Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert. Es handelt sich dabei um einen exothermen Prozess, daher wird Energie freigesetzt. Eine vollständige Verbrennung findet dann statt, wenn alle Reaktionen vollständig ablaufen und sämtliche oxidierbare Bestandteile des Brennstoffes restlos oxidiert sind. (Hofbauer et al., 2009a)

### Verflüssigung

Unter der Verflüssigung werden thermo-chemische Prozesse oder Verfahren verstanden, bei denen feste Biobrennstoffe in flüssige Sekundärenergieträger überführt werden. Beispiele für solche Verfahren sind: (Hofbauer et al., 2009a)

- Pyrolyseöle
- Fischer-Tropsch-Treibstoff
- Methanol

Die Verflüssigung kann in einem oder in mehreren Verfahrensschritten realisiert werden. (Hofbauer et al., 2009a)

### Verkohlung

Die Verkohlung hat das Ziel, feste Produkte wie beispielsweise Holzkohle bereitzustellen. Dabei laufen hauptsächlich pyrolytische Zersetzungen, aber auch zum geringeren Teil Vergasungs- und Oxidationsprozesse ab. (Hofbauer et al., 2009a)

### Torrefizierung

Darunter versteht man eine „sanfte“ Behandlung biogener Festbrennstoffe. Unter Luftpabschluss und bei Temperaturen zwischen 250 bis 300°C erfolgt zunächst eine Trocknungs- und Aufheizungsphase. Im Anschluss daran laufen wiederum pyrolytische Zersetzungen ab. (Hofbauer et al., 2009a)

In Tabelle 2-1 sind zusammenfassend die thermo-chemischen Umwandlungen dargestellt. Es werden dabei das Sauerstoffangebot, die Prozesstemperatur und die gewonnenen Produkte aufgelistet. Die Abkürzungen lauten dabei wie folgt: (Hofbauer et al., 2009a)

- A&T-Aufheizung und Trocknung
- PZ-pyrolytische Zersetzung
- Vg-Vergasung
- Ox-Oxidation

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der thermo-chemischen Umwandlungen (Hofbauer et al., 2009a)

| Technischer Prozess     | Thermo-chemische Umwandlung | Sauerstoffangebot | Temperatur [°C]          | Produkte                                |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---|
| Verbrennung             | A&T, PZ, Vg, Ox             | $\lambda \geq 1$  | 800-1.300                | heißes Abgas                            |
| Vergasung               | A&T, PZ, Vg,                | $0 < \lambda < 1$ | 700-900                  | brennbare Gase                          |
| Hydrothermale Vergasung | A&T, PZ, Vg                 | $0 < \lambda < 1$ | 400-700<br>(200-300 bar) | brennbare Gase<br>flüssiger Rückstand   |
| Pyrolyse                | A&T, PZ                     | $\lambda = 0$     | 450-600                  | brennbares Gas,<br>Pyrolyseöl und -koks |
| Verkohlung              | A&T, PZ                     | $\lambda = 0$     | >500                     | Holzkohle                               |
| Torrefizierung          | A&T, PZ                     | $\lambda = 0$     | 250-300                  | torrefizierte Biomasse                  |

Die beiden Prozesse Vergasung und Pyrolyse werden in den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 näher erläutert.

Grundsätzlich kann die thermo-chemische Umwandlung in vier Phasen unterteilt werden, die je nach Umwandlungsprozess unabhängig oder parallel ablaufen können. Im Wesentlichen unterscheiden sich diese Phasen durch deren physikalische und chemische Reaktionen, durch ihr Temperaturniveau und des von außen zugeführten Sauerstoffs (Luftüberschusszahl). (Hofbauer et al., 2009a)

Zur Veranschaulichung dient Abbildung 2.2, sie zeigt die Phasen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Feststoffe.



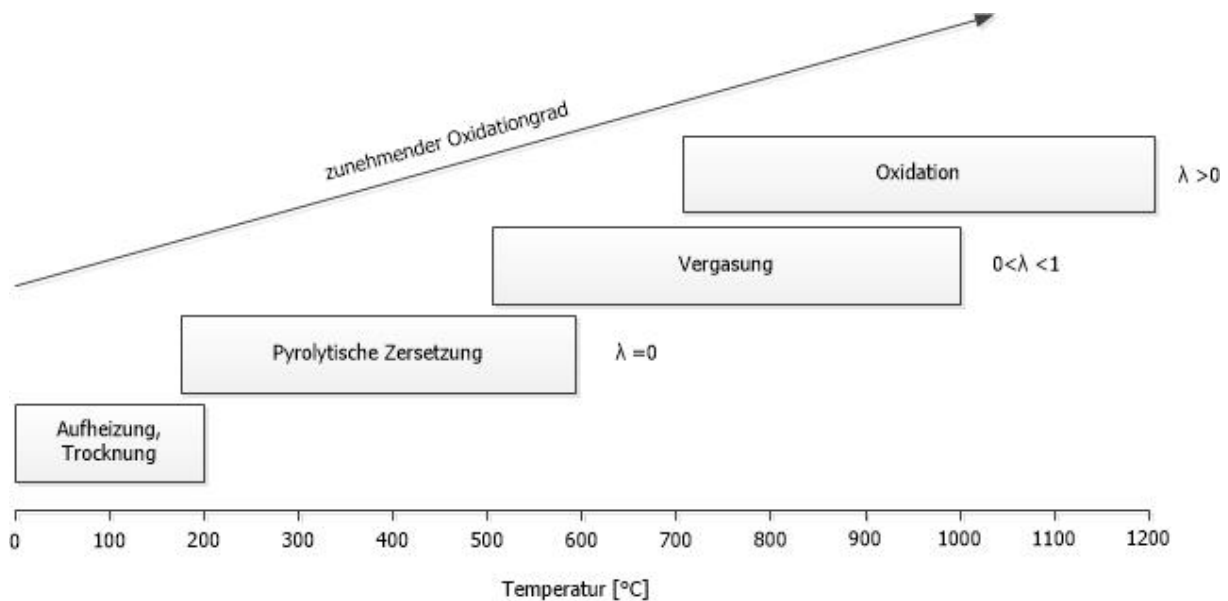


Abbildung 2.2: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Feststoffe (Hofbauer et al., 2009a)

## 2.3.2 Pyrolyse

Bei der pyrolytischen Zersetzung wird Biomasse unter Sauerstoffausschluss vorwiegend in flüssige (Pyrolyse- oder Bio-Öle) oder in feste (Biomassekoks und Holzkohle) Produkte umgewandelt. (Meier, 2009)

### 2.3.2.1 Bereitstellung flüssiger Sekundärenergieträger

Die Bereitstellung von flüssigen Sekundärenergieträgern kann durch die Flash-Pyrolyse oder durch Druckverflüssigung erfolgen.

#### Flash-Pyrolyse

Nach der Aufbereitung der Biomasse (Trocknung und Zerkleinerung) bestehen die Anlagen aus einem Pyrolysereaktor und einer Koksverbrennung zur Gewinnung von Prozessenergie. Die Biomassepartikel sollen dabei möglichst schnell aufgeheizt werden (Aufheizraten von über 1.000°C/s). Die Pyrolysetemperatur liegt in einem Bereich von 450-500°C. In der heißen Reaktorzone sollten sich die Produkte möglichst kurz aufhalten (ca. 1 s). Die flüssigen Produkte werden möglichst schnell und effizient abgeschieden. Bei den Reaktoren unterscheidet man folgende Typen: (Meier, 2009)

- Reaktoren mit stationärer Wirbelschicht
- Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht
- Reaktoren mit ablativer Wirkung (Reaktor mit heißer Scheibe oder Konus)
- Reaktor mit horizontalem Zylinder
- Reaktoren mit Vakuum
- Reaktoren mit Doppelschnecke

### Druckverflüssigung

Eine weitere Methode zur Umwandlung in flüssige Sekundärenergieträger ist die Druckverflüssigung, bei der unter hohem Wasserstoffdruck und durch Zugabe von Katalysatoren gearbeitet wird. Im Vergleich zur Flash-Pyrolyse sind die Aufheizraten wesentlich länger. Man unterscheidet zwischen: (Meier, 2009)

- Hydropyrolyse: ohne Zusatz von Anmaischöl, dient als Lösevermittler und Träger
- Hydrocracking: mit Lösungsmittel

### **2.3.2.2 Bereitstellung fester Sekundärenergieträger**

Grundsätzlich kann bei der Bereitstellung von festen Sekundärenergieträgern zwischen der Verkohlung und der Torrefizierung unterschieden werden. Ziel der Verkohlung ist die Gewinnung von Biomassekohle und Holzkohle. Es handelt sich dabei um eine beinahe vollständige, langsame Pyrolyse bei ca. 500°C. Im Vergleich dazu wird bei der Torrefizierung eine Trocknung und langsame, partielle Pyrolyse bei ca. 300°C vollzogen. Aus diesem Grund ist die Torrefizierung ein Verfahrensschritt vor der thermischen Verwertung von Biomasse. (Welling et al., 2009)

### **2.3.3 Vergasung**

Die Vergasung ist ein thermo-chemischer Umwandlungsprozess, bei der feste Biomasse zunächst in einen Sekundärenergieträger umgewandelt wird. Prinzipiell erfolgen bei der Vergasung die gleichen Umwandlungsprozesse wie bei der Verbrennung, da die Produkte bei der Umsetzung von End- und Nutzenergie wiederum vollständig oxidiert werden. Im Vergleich zur Verbrennung sind die einzelnen Stufen der thermo-chemischen Umwandlung zeitlich und räumlich getrennt. Für das aus der Vergasung produzierte Gas werden uneinheitliche Begriffe herangezogen. Sehr häufig werden die Begriffe Produktgas, aber auch die Bezeichnung „Schwachgas“ (LCV-Low Calorific Value Gas) verwendet. Ebenso wird bei der Erzeugung von kohlenstoffmonoxid- und wasserstoffreichem Gas von „Synthesegas“ gesprochen. Durch die globale, ansteigende Nachfrage an elektrischer Energie wird angestrebt das Produktgas zu verstromen bzw. durch hocheffiziente KWK-Prozesse (Kraft-Wärme-Kopplung) zu verwenden. In Bezug auf den Klimaschutz ist die Erzeugung von Biomassekraftstoffen durch die Vergasung ebenfalls in Diskussion. Es wird zwischen gasförmigen und flüssigen Biomassekraftstoffen unterschieden. Im Fokus der gasförmigen Kraftstoffen stehen dabei der Erdgasersatz (SNG-Synthetic Natural Gas), Dimethylether und der Wasserstoff. Bei den flüssigen Biomassekraftstoffen stehen der Fischer-Tropsch-Diesel (FT-Diesel) und Methanol im Vordergrund. (Hofbauer et al., 2009b)

Abbildung 2.3 zeigt den Systemaufbau der Vergasung bei Wärme-, Strom- und Kraftstoffproduktion.

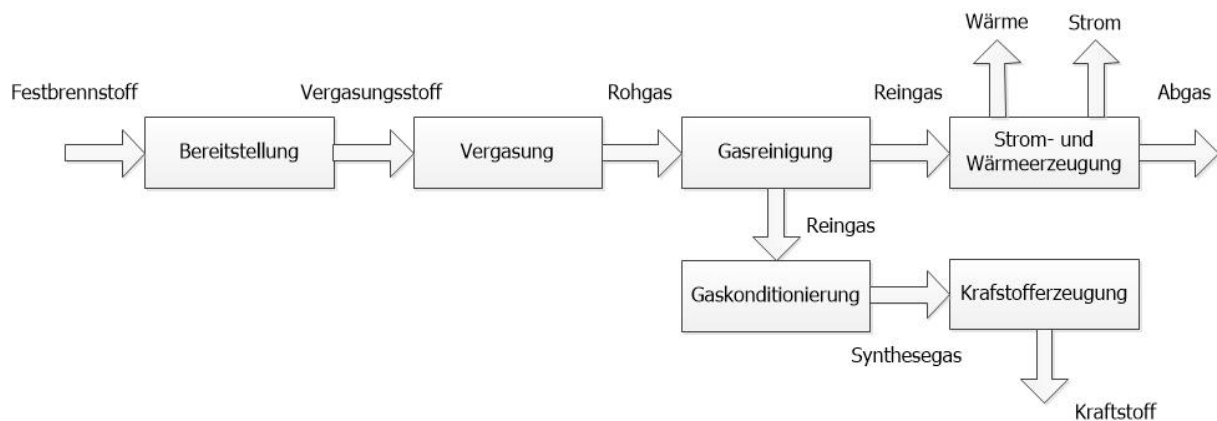


Abbildung 2.3: Systemaufbau der Vergasung für biogene Festbrennstoffe (Hofbauer et al., 2007)

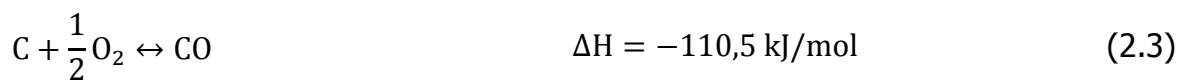
### 2.3.3.1 Vergasungstechnik

Abhängig von Temperatur, Druck, Reaktor und Angebot an einem bestimmten Vergasungsmittel, laufen bei der Vergasung unterschiedliche, im Regelfall wärmeinduzierende Reaktionen, ab. Im Wesentlichen sind dies folgende Reaktionen: (Hofbauer et al., 2009b)

- vollständige Kohlenstoffoxidation (Gleichung (2.2))
- partielle Kohlenstoffoxidation (Gleichung (2.3))
- heterogene Wassergas-Reaktion (Gleichung (2.4))
- Boudouard-Reaktion (Gleichung (2.5))
- hydrierende Vergasung (Gleichung (2.6))



$\Delta H$       Reaktionsenthalpie [kJ/mol]



Die aus Gas-Feststoff-Reaktionen (Gleichungen (2.2)-(2.6)) entstehenden und die durch pyrolytische Zersetzung entstehenden Gase, können in weiterer Folge durch katalytische Gas-Gas-Reaktionen umgewandelt werden. Dabei wird im Wesentlichen

zwischen folgenden Gleichungen unterschieden: (Hofbauer et al., 2009b)

- Wassergas-Shiftreaktion (Gleichung (2.7))
- Methanisierungs-Reaktion (Gleichung (2.8))
- Reformierung von Kohlenwasserstoffen (Gleichung (2.9))



Grundsätzlich kann gesagt werden, dass bisher noch kein idealer Vergaser für unterschiedliche Biomassefraktionen entwickelt wurde, sondern dass jeder Vergasertyp unterschiedliche Vor- und Nachteile mit sich bringt. Ebenso gibt es verschiedene Vergasungsmittel, welche die Aufgabe haben, den Kohlenstoff in der Biomasse oder der Biomassekohle in einen gasförmigen Zustand zu überführen. Die wichtigsten Vergasungsmittel sind unter anderem Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff (siehe dazu Gleichungen (2.2) bis (2.6)). Verwendet man Luft als Vergasungsmittel, so enthält das Produktgas eine große Menge an Stickstoff (ca. 50-60%). Dieser trägt allerdings als Inertgas nicht zum Heizwert bei. (Hofbauer et al., 2009b)

Zusammenfassend zeigt Abbildung 2.4 die technisch wichtigsten Vergasungsmittel und die daraus resultierenden Vergasungskonzepte.

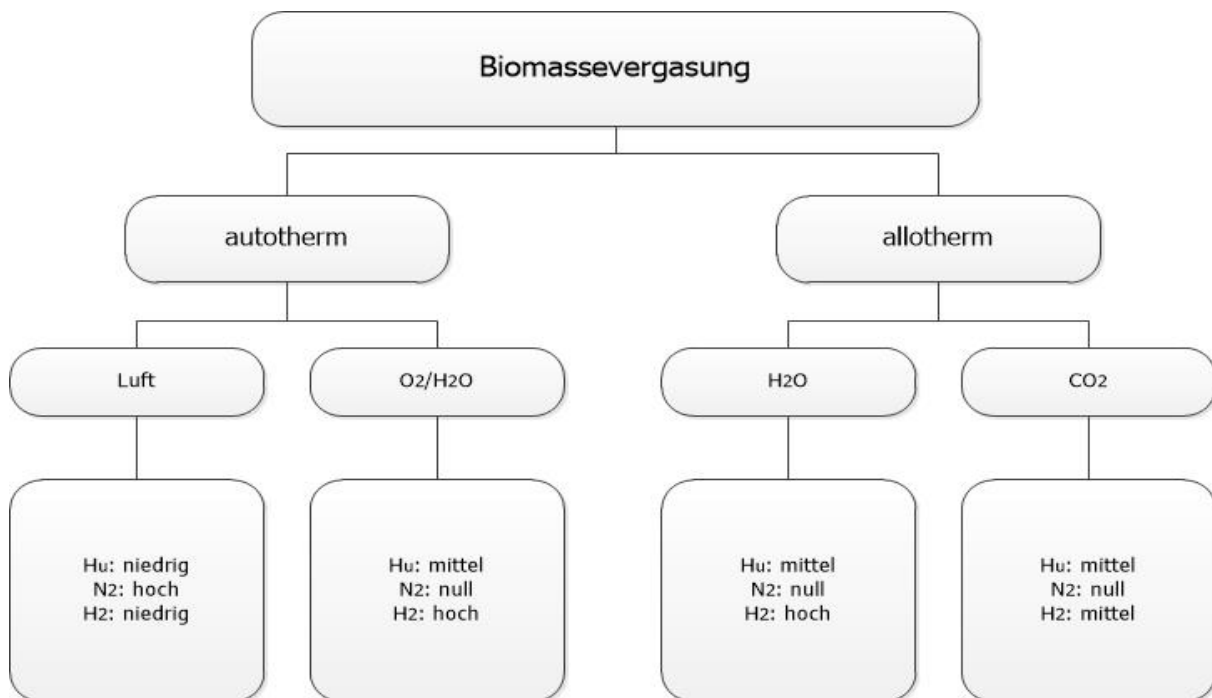


Abbildung 2.4: Vergasungskonzepte und Vergasungsmittel (Hofbauer et al., 2007)

Luft ist dabei als Sauerstoffträger die technisch einfachste und billigste Möglichkeit, hat aber den Nachteil, dass das Produktgas aufgrund des hohen Stickstoffanteiles sehr stark verdünnt ist. Im Vergleich dazu kann durch eine Mischung aus Sauerstoff und Dampf dieses Problem vermieden werden. Allerdings ist dieses Verfahren wesentlich kostspieliger als „Luft-Konzept“. Eine weitere Alternative im niedrigen Leistungsbereich ist die Verwendung von Wasserdampf als Vergasungsmittel. Allerdings muss hier für die endotherme Vergasung extern Energie zugeführt werden. Der Einsatz von CO<sub>2</sub> als Vergasungsmittel ist zwar prinzipiell möglich, jedoch derzeit technisch nicht relevant. Prinzipiell geht der Trend bei kleineren Anlagen in Richtung Luft und erst bei größeren thermischen Leistungen, mit höherem technischen Aufwand, kommen die anderen Vergasungsmittel zum Einsatz. (Hofbauer et al., 2009b)

Hinsichtlich Vergasungstypen werden drei unterschiedliche Konzepte unterschieden: (Hofbauer et al., 2009b)

- Festbettvergaser (Gegen- und Gleichstromvergaser, Doppelfeuervergaser, mehrstufiges Verfahren)
- Wirbelschichtvergaser (stationäre,- zirkulierende und Zweibett-Wirbelschicht)
- Flugstromvergaser

Die grundlegenden Konzepte zeigt die Abbildung 2.5.

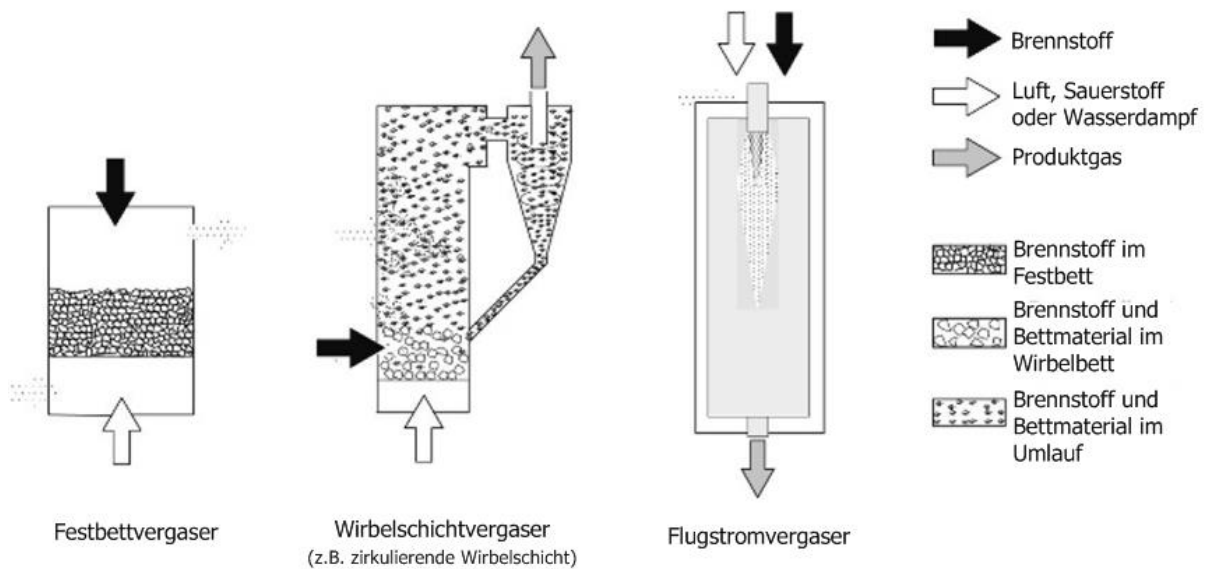


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Vergasersysteme (Marutzky, 1981)

### 2.3.3.2 Produktgaseigenschaften

Die Produktgaszusammensetzung ist von den verwendeten Vergasertypen abhängig, da unterschiedliche Reaktionen in den jeweiligen Reaktoren stattfinden. Beispielsweise finden in den Wirbelschichtreaktoren, wo eine praktisch ideale Mischung im Reaktionsraum vorliegt, andere Reaktionsabläufe statt als bei Festbettreaktoren, wo in unterschiedlichen Reaktionszonen unterschiedliche Temperaturen vorliegen. Dieser Sachverhalt hat Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktgases. Im Wesentlichen besteht das aus dem Vergaser kommende Produktgas aus folgenden Bestandteilen: (Hofbauer et al., 2009b)

- Gewünschte brennbare Gase ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  und möglicherweise kurzkettinge Kohlenwasserstoffverbindungen)
- Nicht brennbare Inertgase (Wasserdampf,  $CO_2$ ,  $N_2$ ), da diese zu einer Verdünnung beitragen können
- Unerwünschte Verunreinigungen (Grob- und Feinpartikel), Alkalien, langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen (Teere), Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Wasserstoff-Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen ( $HCN$ ), Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff,  $COS$  und organische Schwefelverbindungen)

Ein weiterer Einflussfaktor für die Zusammensetzung des Produktgases ist Temperatur, da sich in dessen Abhängigkeit unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte einstellen werden. Ebenso verändert sich die Produktgaszusammensetzung aufgrund des verwendeten Vergasungsmittels. Zusammengefasst haben folgende Faktoren Einfluss auf die Gaszusammensetzung: (Hofbauer et al., 2009b)

- Vergasungsmittel: Menge und Art (Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Mischungen)

- Wärmebereitstellung (autotherm oder allotherm)
- Vergasungsreaktor: Bauart, Verweilzeit des Brennstoffes und des Produktgases im Reaktor, Mischung des Vergasungsmittels und des Brennstoffs
- Vergasungstemperatur
- die im Vergasungsreaktor herrschenden Druckverhältnisse
- Brennstoff: Art und Form (Stückgröße, Feuchtigkeit spezifische Oberfläche, chemische Zusammensetzung)
- Verwendung eines Katalysators

Es ist daher schwierig, allgemein gültige Aussagen über die Produktgaszusammensetzung zu machen. (Hofbauer et al., 2009b)

### **2.3.3.3 Gasnutzungstechnik**

Nach der Reinigung kann das aus der Vergasung entstandene Produktgas auf unterschiedliche Weisen genutzt werden. Zum einen kann das Gas direkt verbrannt und in Heiz- und Prozesswärme umgewandelt werden. Andererseits kann durch die heißen Abgase Dampf erzeugt werden, der wiederum einen Motor oder eine Gasturbine antreibt und daraus Strom generiert. Ebenso ist der Einsatz bei Brennstoffzellen als Brenngas denkbar. Eine weitere Möglichkeit ist die Produktion von Synthesegas für die Bereitstellung von Bio-SNG, DME oder flüssige Kraftstoffe. Hinsichtlich Kraftstoffbereitstellung gibt es eine Vielzahl von Synthesen. (Hofbauer et al., 2009c)

Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Synthesen dient die Abbildung 2.6.

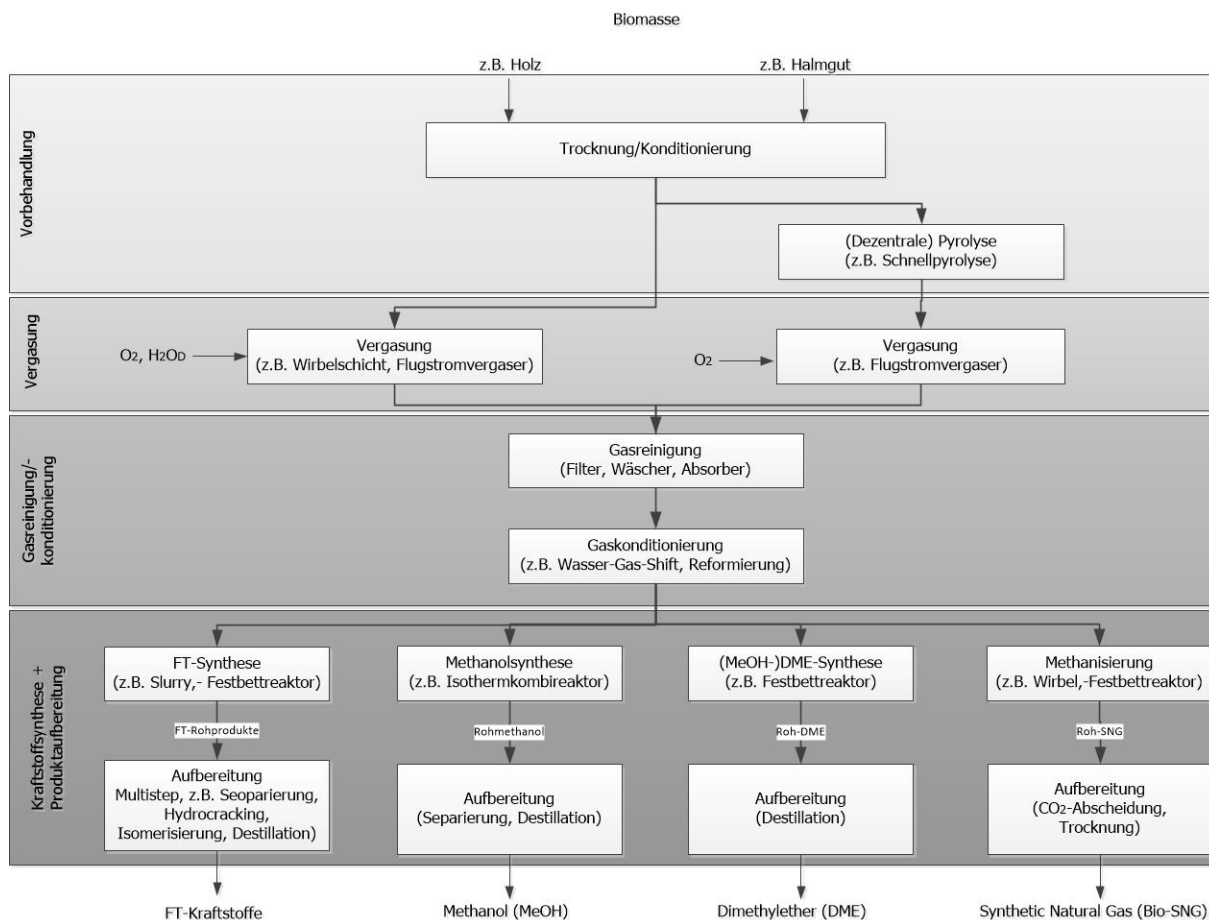


Abbildung 2.6: Schematische Übersicht zur Bereitstellung synthetischer Kraftstoffe (Hofbauer et al., 2009c)

## 2.4 Gasreinigungstechnik

### 2.4.1 Schadstoffkomponenten

Das Produktgas enthält Partikel, Teere, Alkalien, Stickstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen die Erosionen, Korrosionen und Ablagerungen an den Anlagenteilen verursachen. Zudem schaden diese Stoffe der Umwelt und müssen daher vor der Nutzung des Produktgases minimiert werden. Je nach Gasnutzungstechnologie und den gesetzlichen Vorgaben zur Lufterhaltung, müssen die Schadstoffe des Produktgases abgeschieden werden. Sehr häufig erfolgt die Reinigung in mehreren Schritten durch Hintereinanderschalten von Gasreinigungskomponenten wie beispielsweise Zyklone, Wäscher, Filter und Adsorber. Bei Gasreinigungssystemen, wird grundsätzlich zwischen Kaltgas- und Heißgasreinigung unterschieden. Bei der Kaltgasreinigung spricht man von nasser Gasreinigung bei niedrigen Temperaturen. Die Heißgasreinigung erfolgt trocken und bei hohen Temperaturen. Die Auswahl des passenden Systems erfolgt nach der Art der Gasnutzung. Beispielsweise wird die Heißgasreinigung dann eingesetzt, wenn das Produktgas bei hohen Temperaturen weiterverwendet wird. (Hofbauer et al., 2009b)



Tabelle 2-2 zeigt einen Vergleich unterschiedlicher Gasreinigungstechnologien hinsichtlich Vor- und Nachteilen.

Tabelle 2-2: Vergleich unterschiedlicher Gasreinigungstechnologien (Gartner et al., 2002; Ising, 2004; Löffler, 1988; Narvaez, 1997; Pfab, 2001)

| Abscheidetyp                    | Schadstoffkomponente   | Vorteile  | Nachteile  |
|---------------------------------|--|---|--|
| Zyklon                          | Staub, (Teer),<br>$d_p > 5 \mu\text{m}$                                | geringer Druckverlust,<br>hohe Temperatur und<br>geringe Kosten | bei $d_p < 5 \mu\text{m}$ geringe<br>Abscheideleistung   |
| Gewebefilter                    | Staub, Teer und<br>Alkalien bei<br>$d_p < 0,5 \mu\text{m}$             | hohe Abscheideleistung  | hoher Druckverlust und<br>Abkühlung auf $< 250^\circ\text{C}$<br>notwendig   |
| Wäscher,<br>Nass-<br>abscheider | Staub, Teer, Alkalien,<br>Stickstoff- und<br>Schwefel-<br>verbindungen | kommerziell erprobt und<br>universell einsetzbar                | bei Wassereinsatz entsteht<br>Abwasseranfall, hoher<br>Druckverlust und<br>Abkühlung erforderlich                                |
| Elektro-<br>abscheider          | Staub, Teer und<br>Alkalien  | hohe Abscheideleistung<br>und geringer<br>Druckverlust          | Bei $d_p = 5 \mu\text{m}$ ist<br>Abscheideminimum, hohe<br>Anschaffungskosten, bei<br>Nasselektroabscheider fällt<br>Abwasser an |
| Heißgasfilter                   | Staub, (Teer) und<br>Alkalien bei<br>$d_p < 0,5 \mu\text{m}$           | Temperatur $\leq 900^\circ\text{C}$ und<br>hoher Abscheidegrad  | teure Technologie, hoher<br>Druckverlust, Verkleben bei<br>Teeren und Korrosion bei<br>Alkalien                                  |
| Katalysator                     | Teer, Stickstoff-<br>verbindungen                                      | kein Abwasser und keine<br>Kühlung                              | Katalysatorgifte bewirken<br>Deaktivierung, noch im<br>Forschungsstadium, hohe<br>Kosten   |
| Cracken der<br>Teere            | Teer   | kein Abwasser   | Minderung des<br>Wirkungsgrades wegen<br>Teilverbrennung,<br>Teerzerstörung<br>unvollständig                                     |

Wird das Produktgas als Synthesegas für die Herstellung von flüssigen und gasförmigen Kraftstoffen verwendet, sollte vor allem der Stickstoffgehalt möglichst gering sein. Bei der Vergasung mit Luft beträgt die Stickstoffkonzentration ca. 50 Volumprozent, was zur Folge hat, dass hohe Kompressorleistungen erforderlich sind und dass die Partialdrücke der Reaktanden für die Synthese (z.B. Fischer-Tropsch-Synthese) herabgesetzt werden. Daher ist für die Synthesegaserzeugung Produktgas ohne Inertgas notwendig. Als Vergasungsmittel wird daher Dampf oder ein Sauerstoff-Dampf-Gemisch herangezogen. Des Weiteren wird dadurch das für die Synthese notwendige  $\text{H}_2/\text{CO}$  Verhältnis begünstigt. Ebenso müssen die Anteile an Teer,

Ammoniak und Schwefelverbindungen bei der Synthesegaserzeugung deutlich geringer sein als beispielsweise bei der Anwendung in Gasmotoren oder Gasturbinen. (Hofbauer et al., 2009b)

## 2.4.2 Grundlagen der Absorption und Adsorption

### 2.4.2.1 Absorption

Aufgrund der Anlagenkonfiguration (siehe Kapitel 5) werden hier die beiden Prozesse Absorption und Adsorption näher erläutert.

Die Absorption ist wie die Adsorption ein thermischer Trennprozess, da die Aufnahme der Gaskomponenten und die Reinigung der Aufnahmemedien temperaturabhängig sind. (Bank, 2007)

Wesentliche Begriffe für die Absorption zeigt Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3: Begriffe der Absorption (Bank, 2007)

| Begriff                                       | Erklärung   |
|---|---|
| Absorption                                    | Aufnahme von Gasen (Absorptiv) in eine Flüssigkeit  |
| Absorptiv                                     | Jenes Gas das aufgenommen werden soll   |
| Absorbens (Absorbenten),<br>Absorptionsmittel | Flüssigkeit (hier findet die Absorption statt)  |
| Absorpt                                       | Gas im Absorptionszustand   |
| Absorbat                                      | Beladenes (mit Absorpt) Waschmittel   |
| Physisorption, physikalische<br>Gaswäsche     | Physikalische Anbindung (reversibel) des Adsorptivs in der<br>Waschflüssigkeit                  |
| Chemisorption, chemische<br>Gaswäsche         | Aufnahme des Adsorptivs (meist irreversibel) des Adsorptivs durch<br>eine chemische Reaktion    |
| Desorption                                    | Rückgewinnung der Gaskomponente aus der Waschflüssigkeit (z.B.<br>durch Erhöhung der Temperatur |
| Regeneration                                  | Rückgewinnung des Waschmittels für den neuerlichen Einsatz                                      |

Bei der Absorption wird zwischen physikalischer und chemischer Absorption und Desorption unterschieden.

Voraussetzung der physikalischen Absorption und Desorption ist, dass Gase in bestimmten Flüssigkeiten und unter jeder Temperatur- und Druckbedingung eine gewisse Löslichkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass sich unter jeder äußeren Bedingung (Druck und Temperatur) ein Gleichgewichtszustand einstellt. In diesem Gleichgewicht ergibt sich eine stoffliche Konstante aus dem Quotient der gelösten Konzentration und dem Partialdruck der Komponente über der Flüssigkeit. (Bank, 2007)

Siehe dazu die Gleichung (2.10).

$$\frac{c(A)}{p(A)} = \text{konst.} \quad (2.10)$$

$c(A)$             gelöste Konzentration der Komponente A [mol/m<sup>3</sup>]  
 $p(A)$             Partialdruck der Komponente A [Pa]

Bei einer idealen Absorption ist die aufgenommene Stoffmenge direkt proportional zum Partialdruck über der Flüssigkeit. Daraus folgt eine Gerade als Absorptionsisotherme. Im realen Fall ergeben sich im Vergleich zum idealisierten Fall jedoch Abweichungen. Die Absorption läuft besser ab indem man die Temperatur erniedrigt und den Druck erhöht, während die Desorption genau umgekehrte Bedingungen bevorzugt. Des Weiteren ist die Reinigungsleistung bei minimalem Waschmitteleinsatz von folgenden Parametern abhängig: (Bank, 2007)

- Spezifische Stoffübergangskoeffizienten möglichst hoch
- Periodisch und große erneuerte Phasengrenzflächen
- Großes Konzentrationsgefälle (treibende Kraft)

Bei der physikalischen Desorption geht man wie folgt vor: (Bank, 2007)

- Entspannung bis unter Überdruck
- Evakuierung bis unter Normaldruck
- Ausheizen bei erhöhter Temperatur (allerdings muss hier die Flüchtigkeit des Waschmittels beachtet werden) oder
- Strippen mit Inertgas, beispielsweise N<sub>2</sub> (Verringerung des relativen Partialdrucks der gelösten Komponente)

Die chemische Absorption und Desorption beruhen hingegen darauf, dass entweder ein chemisches Gleichgewicht (überlagert das physikalische Gleichgewicht zur Aufnahme der Komponente) ausgebildet wird oder eine vollständige Umsetzung der zu absorbierenden Komponente stattfindet. Jedoch erhöht sich in beiden Fällen der von der Waschlösung aufgenommene Gasanteil, weil die chemische Reaktion aus dem gelösten Zustand Gas entfernt. Der Reinigungserfolg ist dadurch besser, allerdings bewirkt dies auch, dass die Regeneration schwieriger wird und durch Mehraufwand betrieben werden muss. Die chemischen Wäscher finden ihren Einsatz hauptsächlich bei der Endreinigung von Abgasen sowie bei anorganischen Substanzen, bei denen eine physikalische Absorption nicht wirkt. Des Weiteren ist ihr Haupteinsatzgebiet die Entfernung von SO<sub>2</sub> (Schwefeldioxid) bei Verbrennungsabgasen. (Bank, 2007)

Hinsichtlich Absorberbauarten kann die Einteilung nach der Art der Einbauten erfolgen, siehe dazu die Tabelle 2-4.

Tabelle 2-4: Absorber nach Art der Einbauten (Bank, 2007)

| Waschraumgestaltung                            | Absorbertypen  |  |
|--|--|--|
|  | Gleichstromapparate  | Gegen- bzw. Kreuzstromapparate   |
| ohne Einbauten<br>(Freiraumwäscher)            | Strahlwäscher<br>Venturiwäscher,<br>Ringspaltwäscher<br>Radialstromwäscher<br>Fallfilmabsorber | Sprühabsorber<br>Fallfilmabsorber<br>Sprudelabsorber                                   |
| mit ruhenden oder reglos<br>bewegten Einbauten | Füllkörperabsorber   | Füllkörperabsorber<br>Bodenkollonen (Glocken- oder<br>Siebboden)<br>Wirbelbettabsorber |
| mit rotierenden Einbauten                      |  | Kreuzschleierwäscher<br>Rotationssprühabsorber<br>Rotationsabsorber                    |

Das wichtigste Optimierungspotential ist die von der Gasphase in die Flüssigkeit übergehende Stoffmenge, siehe dazu die Gleichung (2.11). (Bank, 2007)

$$n = k \cdot \Delta c \cdot A \cdot t \quad (2.11)$$

|            |   |
|------------|---|
| n          | übergehende Stoffmenge [mol]  |
| k          | spezifischer Stoffübergangskoeffizient [ $\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ ] |
| $\Delta c$ | Konzentrationsdifferenz zwischen Gas und Lösung [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]         |
| A          | Austauschfläche, Kontaktfläche Gas-Waschflüssigkeit [ $\text{m}^2$ ]                |
| t          | Verweil- bzw. Kontaktzeit im Reaktor [s]  |

Die Erhöhung der übergehenden Stoffmenge kann von folgenden Parametern abhängig: (Bank, 2007)

- Waschmittel mit großem k (beeinflussbar aber auch durch die Absorberbauart)
- großes  $\Delta c$  (betrifft Waschmittelauswahl,- menge sowie die Verfahrenstechnik)
- durch große Phasengrenzfläche wird das Waschmittel fein verteilt
- möglichst lange Verweilzeit, jedoch Optimierungsproblem mit Apparategröße

#### 2.4.2.2 Adsorption

Die in Tabelle 2-3 erläuterten Begriffe sind analog für die Adsorption zu verwenden. Eine Ergänzung erfolgt durch die Tabelle 2-5.

Tabelle 2-5: Begriffe der Adsorption (Bank, 2007)

| Begriff                              | Erklärung   |
|--------------------------------------|---|
| Adsorptionskapazität (Beladungshöhe) | Beschreibt die von einem Adsorbens aus einem Fluid aufnehmbare bzw. aufgenommene Masse an Adsorptiv unter bestimmten Bedingungen in Gramm pro 100 Gramm Adsorbens.  |
| Gleichgewichtsbeladung               | Ist jene Kapazität die mit einer bestimmten Adsorptivkonzentration im Fluid im Gleichgewicht steht unter festgesetzten Bedingungen.   |
| Sättigungsbeladung                   | Gibt die Höhe der Gleichgewichtsbeladung an, wenn das Adsorptiv mit Sättigungskonzentration im Fluid vorliegt.  |
| Restbeladung                         | Ist die Beladung, die nach der Regeneration am Adsorbens verbleibt und nicht vollständig abgetrennt werden kann. Die ursprüngliche Kapazität des Adsorbens ist nach der Regeneration daher nicht mehr gegeben.                                |
| Zusatzbeladung (Kapazitätsdifferenz) | Ist die Differenz aus der Durchbruchbeladung des zur Regeneration geladenen Adsorbens und der Restbeladung.   |
| Durchbruchbeladung                   | Tritt dann ein, wenn erste Spuren der zu entfernenden Komponente im gereinigten Gas gefunden werden. Die Beladungshöhe des Adsorbens zu diesem Zeitpunkt ist die Durchbruchbeladung   |
| Durchbruchskurve                     | Beschreibt das Verhältnis der im aus- und eintretenden Gas gemessene Adsorptionskonzentration als Funktion der Adsorptionsdauer. Je steiler die Durchbruchskurve verläuft, desto besser wird die Kapazität des Adsorptionsmittels ausgenutzt. |
| Rückhaltevermögen                    | Bezeichnet die Fähigkeit eines Adsorptionsmittels, Beladungen festzuhalten, allerdings erschwert ein hohes Rückhaltevermögen die Desorption.  |
| Mischadsorption                      | Das Adsorbens nimmt mehrere Substanzen aus einem Fluid auf. Die Güte der Trennung ist abhängig von der Selektivität des Adsorbens.  |
| Regeneration                         | Das beladende Adsorbens wird rückversetzt und hat dadurch wieder eine hohe Aufnahmekapazität.   |
| Reaktivierung                        | Ist eine Desorption unter Betriebsbedingungen, welche der Aktivierung des Adsorbens entsprechen.  |

Die Adsorption läuft unter folgenden Bedingungen am Günstigsten: (Bank, 2007)

- staubfrei ( $<0,5 \text{ mg/m}^3$ )
- trocken (relative Luftfeuchtigkeit  $<60\%$  und Temperatur  $<30^\circ\text{C}$ )

Es ist daher eine aufwendige Konditionierung erforderlich. Das Adsorptionsverfahren wird hauptsächlich zur Abscheidung und Aufkonzentrierung von Gasen geringer Konzentrationen aus großen Abgasströmen eingesetzt. Durch die Aufkonzentrierung und die nachfolgende Desorption kann das Adsorptiv rückgewonnen oder thermisch vernichtet werden. Analog zur Absorption muss, es sich auch hier um eine physikalische (aufgrund von Van-der-Waals-Kräften an der Oberfläche) oder um eine chemische (beispielsweise Chemiesorption) Anlagerung handeln. Grundsätzlich kann aber gesagt werden, dass eine scharfe Trennung der beiden Vorgänge nicht immer

möglich ist. Jedoch ist offensichtlich, dass bei chemischen Vorgängen die Regenerationsmöglichkeit schwieriger ist. (Bank, 2007)

Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes werden unterschiedliche Formeln bzw. Adsorptionsisotherme angewendet. Die einfachste Funktion ist die empirische Formel nach *Freundlich* (Gleichung (2.12)). Dieser Ansatz ist für mittlere Beladungen ausreichend. Des Weiteren kann das Adsorptionsgleichgewicht nach Langmuir (Gleichung (2.13)) beschrieben werden. Allerdings wird dieser Ansatz kaum verwendet, da er aus kinetischen Betrachtungen der reversiblen Adsorption an einer homogenen Grenzfläche abgeleitet worden ist. (Bank, 2007)

$$X = \alpha \cdot C^{\frac{1}{\beta}} \quad (2.12)$$

|          |  |
|----------|--|
| X        | Gleichgewichtsbeladung [mg/g]                                      |
| $\alpha$ | empirischer Affinitätskoeffizient [Adsorptiv/Adsorbens]            |
| C        | Gleichgewichtskonzentration in der Lösung [mg/l]                   |
| $\beta$  | empirischer Parameter für die Sättigung der Adsorberoberfläche [-] |

$$X = X_{\max} \cdot \frac{C_{\text{end}}}{K + C_{\text{end}}} \quad (2.13)$$

|                  |   |
|------------------|---|
| X                | Gleichgewichtsbeladung [mg/g]   |
| $X_{\max}$       | theoretische Maximalbeladung [mg/g]   |
| $C_{\text{end}}$ | Gleichgewichtskonzentration in der Lösung [mg/l]                                    |
| K                | Halbwertskonzentration, $C_{\text{end}}$ hat $\frac{1}{2} X_{\max}$ erreicht [mg/l] |

Im Bereich der Mehrschichtadsorption ist der Ansatz von BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) weit verbreitet. Es wird davon ausgegangen, dass die erste Schicht nach der Langmuir-Isotherme adsorbiert wird. Die weiteren Schichten kondensieren dann zufällig auf die erste Schicht. Im Falle das  $C \gg 1$  werden die höheren Schichten erst dann besetzt, wenn die erste Schicht nahezu gefüllt ist. (Frerich, 1999)

Die Gleichung (2.14) zeigt den BET-Isotherm.

$$\theta_{(x)} = \frac{1}{1-x} \cdot \frac{C \cdot x}{1+(C-1) \cdot x} \quad \text{mit } x = \frac{p}{p_s} \quad \text{und } C = \frac{z}{z_{fl}} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{fl}}{k \cdot T}\right) \quad (2.14)$$

|                    |   |
|--------------------|---|
| $\theta_{(x)}$     | Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit des relativen Drucks [-] |
| $x$                | relativer Druck [-]   |
| $p$                | Gleichgewichtsdruck [Pa]                                      |
| $p_s$              | Sättigungsdruck [Pa]  |
| $z$                | Zustandssummand in der ersten Schicht [-]                     |
| $z_{fl}$           | Zustandssummand in der flüssigen Schicht [-]                  |
| $\varepsilon$      | Adsorptionsenergie in der ersten Schicht [J]                  |
| $\varepsilon_{fl}$ | Adsorptionsenergie höherer Schichten [J]                      |
| $k$                | Konstante [-]   |
| $T$                | Temperatur [K]  |

An ein Adsorptionsmittel werden unter anderem folgenden Anforderungen gestellt: (Bank, 2007)

- Hohe Porosität und große spezifische Oberfläche ermöglichen ein hohes Adsorptionsvermögen
- Gute Wirksamkeit unabhängig des Konzentrationsbereichs
- Bei feuchten Gasen nur wenig Aufnahme von Wasser, daher hydrophobe Eigenschaften
- Hohe Adsorptionsgeschwindigkeit und Selektivität für die Problemstoffe
- Regenerierbarkeit unter energetisch und chemisch vertretbaren Bedingungen
- Beständigkeit (chemisch, physikalisch und mechanisch)
- Hoher Reinheitsgrad (keine unerwünschten chemischen Reaktionen mit Schadstoffen)
- Möglichst geringer Druckverlust durch die Schüttung
- Kosten (Beschaffung und Entsorgung)

Die Tabelle 2-6 zeigt charakteristische Daten sowie die Anwendung typischer Adsorptionsmittel.

Tabelle 2-6: Charakteristische Daten typischer Adsorbenten und deren Anwendung (Bank, 2007)

| Adsorbens                 | Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g] | Schüttgewicht [g/l] | Anwendung   |
|---------------------------|--|---------------------|---|
| Aktivkohle                | 600-1.500                                  | 300-500             | Abgasreinigung, Geruchsbeseitigung, vorrangig für gesättigte Kohlenwasserstoffe |
| aktiviertes Aluminiumoxid | 100-400                                    | 700-800             | Öle und Schwefelverbindungen  |
| Kieselgel                 | 250-850                                    | 400-800             | Abgasreinigung, Geruchsbeseitigung  |
| Zeolithe (Molekularsiebe) | 500-1.000                                  | 600-800             | Abgasreinigung  |
| Polymere                  | ca. 800                                    |                     | Abgasreinigung  |

Bei den Adsorberarten können folgende Bauweisen unterschieden werden: (Bank, 2007)

- Festbettadsorber (Vertikaladsorber, Horizontaladsorber und Ringadsorber)
- Bewegtbettadsorber (vertikale Wanderbettadsorber, vertikale Adsorber mit ringförmigem Wanderbett, Horizontaler Wanderbettadsorber und Wirbelbettadsorber)
- Rotierender Adsorber

### 2.4.3 Entfernung von Teeren

Partikel und Alkalien können beispielsweise durch Zyklone und Filter aus dem Produktgas abgeschieden werden. Eine besondere Bedeutung in der Gasreinigung haben hingegen die Teere (höhersiedende und reaktionsträge Kohlenwasserstoffe, kondensieren teilweise bei Temperaturen unter 300-400°C hochviskos aus). Es ist daher vorteilhaft bereits während der Vergasung unter Verwendung von katalytischem Bettmaterial oder durch entsprechende Verweilzeiten und hohen Temperaturen die Bildung von Teeren zu minimieren. Allerdings ist das insbesondere bei der Dampfvergasung nicht vollständig möglich. Die Entfernung der Teere erfolgt daher im Zuge der Gasreinigung. Hierzu werden zwei Verfahren unterschieden: (Hofbauer et al., 2008d)

- Physikalische Teerentfernung: Teerwaschen mit beispielsweise Rapsmethylester (RME) oder durch Kondensation mit Nasselektrofilter (bei beiden Verfahren muss eine vorangehende Gaskühlung erfolgen)
- Chemisch-katalytische Teerentfernung bei Temperaturen größer als 750°C. Die Teere werden dabei in gasförmige Komponenten (CO, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>) umgewandelt

Die physikalische Teerentfernung wird bereits erfolgreich in technischen Anlagen angewendet, während die chemisch-katalytische Teerentfernung sich noch in der



Entwicklung befindet. Letzte hätte den Vorteil, dass der gebundene Kohlenstoff in den Teeren wiederum zu Kraftstoffen umgewandelt und somit die Ausbeute des gesamten Prozesses erhöht werden könnte. (Hofbauer et al., 2008d)

Für Biomasseanlagen ist die Teerwäsche mit Wasser als Waschmittel nicht geeignet, da durch das hochbelastete Abwasser erhebliche Entsorgungsprobleme entstehen. Eine wesentlich interessante Möglichkeit bietet sich durch den Einsatz von organischem Waschmittel. Es wurden bereits erfolgreich Versuche durchgeführt, bei denen beispielsweise Benzin und Heizöl für die Teerwäsche eingesetzt wurden. Anschließend wurden diese dem Vergaser zugeführt. Besonders vielversprechend ist die Variante mit RME als Waschmittel (FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) Vergaser in Güssing). Der Grund dafür ist, dass sich die Teere überwiegend in RME lösen und die Wasserphase sauber genug bleibt, um sie für die Dampferzeugung einzusetzen. Im Anschluss daran erfolgt die Trennung von RME und der wässrigen Phase. (Karl, 2012)

#### **2.4.4 Entfernung von Schwefelverbindungen**

Ebenso wichtig ist die Entfernung von Schwefelverbindungen, da die Katalysatoren grundsätzlich sehr schwefelaffin sind und in weiterer Folge deaktiviert werden. Beispielsweise müssen bei  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration  $<50$  ppb eingehalten werden. (Rauch, 2016a)

Die Toleranzen sind dabei sehr gering. Es ist daher notwendig eine aufwendige, meist mehrstufige Schwefelentfernung durchzuführen. Die hierzu bekanntesten Verfahren sind der Benfield-Prozess, Aminwäschen, oder physikalische Wäschen. Darüber hinaus kann es notwendig sein, das  $\text{H}_2\text{S}$  durch Zinkoxid zu adsorbieren um die notwendige Reinheit zu erreichen. (Hofbauer et al., 2008d)

### **2.5 Fischer-Tropsch Synthese**

1923 stellten die beiden Wissenschaftler Franz Fischer und Hans Tropsch ein Syntheseverfahren vor, das bei Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  und einem Druck von 100 bar, durch Verwendung von Eisenspänen und Kaliumkarbonat (Katalysator), ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffverbindungen herstellte. Durch Entwässern und Destillieren erhält man daraus einen Kraftstoff für Motoren. In weiterer Folge wurden Katalysatoren auf Eisen-, Kobalt- und Nickelbasis entwickelt die mit Chrom- und Zinkoxid aktiviert wurden. Schon damals wurde erkannt, dass Druck, Temperaturen, Katalysatoren und deren Promotoren großen Einfluss auf die Betriebsführung haben. Diese Erkenntnisse sind bis heute gültig. (Hofbauer et al., 2008c)

#### **2.5.1 Thermodynamik und Kinetik**

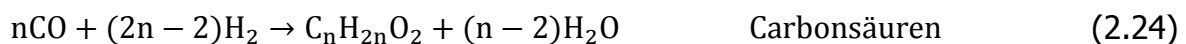
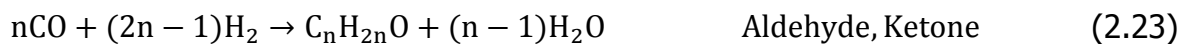
Die FT-Synthese erzeugt sowohl gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Gleichung (2.15) beschreibt die sehr stark exotherme Fischer-Tropsch-Reaktion. (Kim et al., 2009; Davis et al., 2008; Nowicki et al., 2001)

Des Weiteren können nach den Gleichungen (2.16) bis (2.19) folgende Reaktionen ablaufen. (Kim et al., 2009)



Bei der FT-Synthese entstehen sowohl gewünschte (Paraffine, Olefine und Alkohole) als auch unerwünschte Produkte (Aldehyde, Ketone, Ester, Säuren und Kohlenstoff). (Klerk et al., 2010, Steynberg et al., 2004; Davis et al., 2008)

Siehe dazu die Gleichungen (2.20) bis (2.24).



Für die Beschreibung der Fischer-Tropsch Reaktionsgeschwindigkeit werden die Partialdrücke der Reaktanden herangezogen. Eine Vielzahl an Forschern entwickelten daraus unterschiedliche Modelle, um die Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben zu können. (Rauch et al., 2013)

Die Tabelle 2-7 zeigt die wichtigsten kinetischen Modelle.

Die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\alpha$  müssen für jeden Katalysator gefunden werden und sind jeweils unterschiedlich. Die Abkürzung  $p$  repräsentiert den Partialdruck der jeweiligen Komponente. (Jager et al., 1995)

Tabelle 2-7: Modelle der FT-Reaktionsgeschwindigkeiten

| Modell  | Katalysator   | Kinetisches Modell   | Gleichung |
|---|---|--|-----------|
| Brotz (Jager et al, 1995; Yates et al., 1991)                                       | Co/MgO/ThO <sub>2</sub> /Kieselgur                                | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2}^2}{p_{CO}}$  | (2.25)    |
| Yates and Satterfield (Kim et al., 2009)  | Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}}{(1 + b \cdot p_{CO})^2}$   | (2.26)    |
| Anderson (Jager et al., 1995; Yates et al., 1991; Sari et al, 2009,)                | Co/ThO <sub>2</sub> /Kieselgur                                    | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2}^2 \cdot p_{CO}}{1 + b \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^2}$                             | (2.27)    |
| Yang (Jager et al, 1995)  | Co/CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | $r_{FT} = a \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{-0,5}$   | (2.28)    |
| Pannell (Yates et al., 1991)  | Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $r_{FT} = a \cdot p_{H_2}^{0,55} \cdot p_{CO}^{-0,33}$   | (2.29)    |
| Wang (Yates et al., 1991)   | Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | $r_{FT} = a \cdot p_{H_2}^{0,68} \cdot p_{CO}^{-0,5}$  | (2.30)    |
| Rautavuoma und van der Bann (Chin et al., 2005)                                     | Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{0,5}}{(1 + b \cdot p_{CO}^{0,5})^2}$                               | (2.31)    |
| Sarup und Wojchiechowsky (Jager et al 1995; Yates et al., 1991; Sari et al., 2009,) | Co/Kieselgur  | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{CO}}{(1 + b \cdot p_{CO} + c \cdot p_{H_2}^{0,5})^2}$             | (2.32)    |
|   |   | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{CO}^{0,5}}{(1 + b \cdot p_{CO}^{0,5} + c \cdot p_{H_2}^{0,5})^2}$ | (2.33)    |
| Prins (Higman et al., 2003)   | Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | $r_{FT} = \frac{a \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}}{(1 - b \cdot p_{CO})^2}$   | (2.34)    |
| Ledakowicz (Leckel, 2009)   | Fe-basierend  | $r_{FT} = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO}}{p_{CO} + a' \cdot p_{H_2O} + b \cdot p_{CO_2}}$                            | (2.35)    |

Im Bereich der Produktverteilung der FT-Synthese wird das Anderson-Schulz-Flory (ASF) Modell häufig verwendet. Es handelt sich um ein Kettenpolymerisationsmodell mit dem Zusatz von einem Kohlenstoff an der Kette und einer konstanten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, siehe dazu Gleichung (2.36). (Rauch et al., 2013)

$$M_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (2.36)$$

|          |                                       |
|----------|---------------------------------------|
| $M_n$    | Stoffmengenanteil der Produkte [-]    |
| $\alpha$ | Kettenwachstumswahrscheinlichkeit [-] |
| $n$      | Kohlenstoffzahl [-]                   |

Durch logarithmieren erhält man den linearen, logarithmischen Zusammenhang nach der Gleichung (2.37). (Rauch et al., 2013)

$$\ln M_n = n \cdot \ln \alpha + \ln \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad (2.37)$$

Setzt man nun die Kohlenstoffzahl als unabhängige und den Stoffmengenanteil als abhängige Variable ein, so ergibt sich aus der Gleichung (2.37) ein linearer Funktionsverlauf. (Puskasa et al., 2003)

Jedoch wurden in der Praxis Abweichungen zum „idealen“ ASF-Modell beobachtet. Abbildung 2.7. zeigt eine Produktverteilung mit zwei unterschiedlichen Steigungen. (Donnelly et al., 1988)

Es ist daher notwendig, ein modifiziertes ASF-Modell anzuwenden, das zwei Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten besitzt. Siehe dazu die Gleichung (2.38) und (2.39). (Tavasoli et al., 2010; Pour et al. 2008; Puskasa et al., 2003; Donnelly et al., 1988)

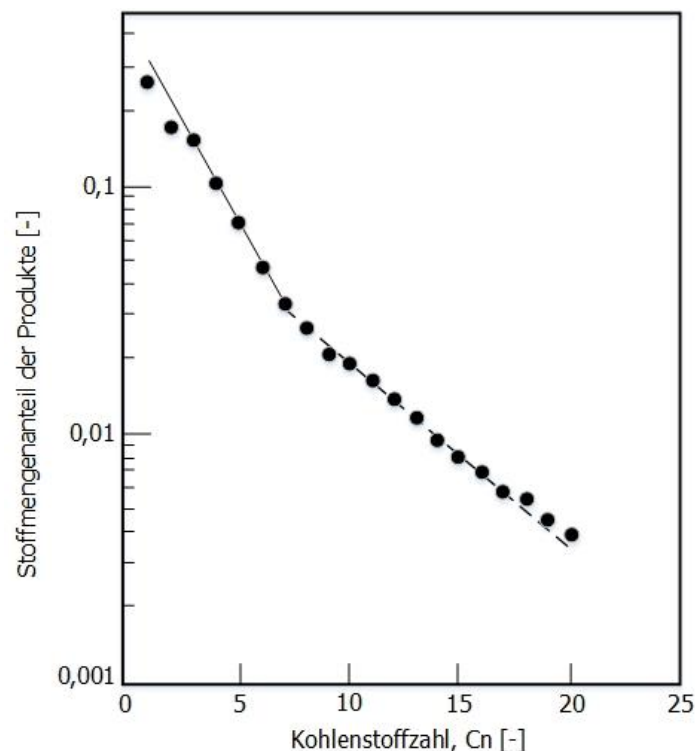


Abbildung 2.7: ASF-Modell eines Kalium-basierten Eisen Katalysators (Donnelly et al., 1988)

$$M_n = A \cdot \alpha_1^{n-1} + B \cdot \alpha_2^{n-1} \quad (2.38)$$

$$\ln M_n = \ln[A \cdot \alpha_1^{n-1} + B \cdot \alpha_2^{n-1}] \quad (2.39)$$

In Abbildung 2.7 sind zwei lineare Funktionen mit unterschiedlicher Steigung zu erkennen. Im Schnittpunkt dieser Funktionen gilt nach der Gleichung (2.40) folgender Zusammenhang. (Tavasoli et al., 2010; Pour et al. 2008; Puskasa et al., 2003; Donnelly et al., 1988)

$$A \cdot \alpha_1^{n-1} = B \cdot \alpha_2^{n-1} \Rightarrow B = A \cdot \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{n-1} \quad (2.40)$$

Da die Summe aller Molanteile eins ergeben muss, ergibt sich Gleichung (2.41). (Tavasoli et al., 2010; Pour et al. 2008; Puskasa et al., 2003; Donnelly et al., 1988)

$$\sum_{n=1}^{\infty} M_n = \sum_{n=1}^{\infty} [A\alpha_1^{n-1} + B\alpha_2^{n-1}] = 1 \quad (2.41)$$

Durch die Gleichung (2.41) wird gezeigt, dass Methan und Ethan nicht in das Modell mitaufgenommen werden können. Speziell bei Co-basierenden Katalysatoren scheint die Methanmenge höher zu sein, als durch das Modell vorausgesagt wird. Dies geschieht durch die Begünstigung der Methanisierungs-Reaktion (Gleichung (2.8)). Bei Ethan und Propan hingegen, ist aufgrund der Nebenreaktion von Olefinen (reagieren zu Polymer durch zusätzliche Kettenbildung) eine geringere Konzentration vorhanden als das Modell vorhersagt. Die beiden Kohlenstoffzahlen  $C_1$  und  $C_2$  werden daher aus dem ASF-Modell entfernt und es ergibt sich folgende Gleichung (2.42). (Puskasa et al., 2003)

$$\sum_{n=1}^{\infty} M_n = \sum_{n=1}^{\infty} [A \cdot \alpha_1^{n-1} + B \cdot \alpha_2^{n-1}] - A \cdot (1 + \alpha_1) - B \cdot (1 + \alpha_2) = 1 \quad (2.42)$$

Allerdings haben mehrere Forscher auch Abweichungen des ASF- Modells außerhalb der C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Produkte festgestellt. Dies ist durch folgende Argumente erklärbar: (Puskasa et al., 2003)

- es ist sehr schwierig die Parameter und die Bedingungen der FT-Synthese zu halten (Temperatur, Druck, H<sub>2</sub>/CO Verhältnis und die Partialdrücke der Reaktanden)
- die Nebenreaktionen an der Katalysatoroberfläche (speziell bei Olefinen)
- die Verdampfung von leichtflüchtigen Produkten während der Reaktion, sowie die Schwierigkeit diese zu kondensieren
- Fehler bei der quantitativen Analyse der Produkte

## 2.5.2 Mechanismen

Der Mechanismus der FT-Synthese wird seit über 80 Jahren erforscht. Das Verständnis der Oberflächenchemie ist ein wesentlicher Bestandteil um Katalysatoren weiter zu verbessern. Die CO-Chemie ist aufgrund der großen Produktbreite sehr komplex. Zwar scheint das Polymerisationsmodell (ASF Modell) zuzutreffen, allerdings handelt es sich beim FT-Prozess nicht um eine einfache Polymerisation. Der Hauptunterschied zur Polymerisation ist, dass Monomere in situ aus H<sub>2</sub> und CO synthetisiert werden. Dies ist der Grund warum das Wissen über die aktive Spezies an der Katalysatoroberfläche so wichtig ist. (Rauch et al., 2013)

Der erste wichtige Mechanismus ist die Hydrierung zu CH<sub>2</sub> (CH<sub>x</sub>) Gruppen, bei der die Metalloberfläche (M) durch das gasförmige CO carbitisiert wird. (Čuček et al., 2011)

Daraus folgt eine Dissoziation des Kohlenmonoxids in ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffmolekül, wodurch diese nach der Hydrierung an der Oberfläche gebunden sind, siehe dazu die Abbildung 2.8. Der Oberflächen-Kohlenstoff reagiert mit dem Wasserstoff zu einer M-CH<sub>x</sub> Spezies, während der Sauerstoff mit adsorbiertem Wasserstoff zu H<sub>2</sub>O reagiert (Wasserbildung bei Kobalt-Katalysatoren) oder gemeinsam mit adsorbiertem Kohlenmonoxid zu CO<sub>2</sub> (Kohlendioxidbildung bei Eisen-Katalysatoren) reagiert. Die M-CH<sub>x</sub> Spezies reagieren mit anderen M-CH<sub>x</sub> Spezies in der Gasphase zu einer wachsenden Kette. Dieser Mechanismus ist in der anerkanntesten in der Literatur. Schlussendlich werden die Kohlenwasserstoffbildung und die Kettenbildung durch Hydrierung der Oberflächen-Alkylgruppen (Paraffinbildung) oder durch β-Elimination von Wasserstoff (Olefinbildung) vollzogen. (Biloen et al. 1981)

Der zweite Mechanismus beruht auf der Entwicklung von Hydroxycarbene als Zwischenprodukte. (Anderson, 1981; Storch et al., 1951)

Das Kohlenmonoxid wird assoziativ auf der Oberfläche adsorbiert und teilweise in Hydroxycarbene hydriert. Die C-C-Bindung tritt durch Kondensation von zwei Hydroxycarbenen mit Wasserstoffspaltung auf. Es wurden bei diesem Mechanismus jedoch Unterschiede bei den verwendeten Katalysatoren (Co oder Fe) entdeckt. Das Hauptproblem bei der Erklärung dieses Mechanismus ist die Selbstreaktion von zwei Hydroxycarbenen um die C-C-Bindung zu erreichen. (Kummer et al., 1953)

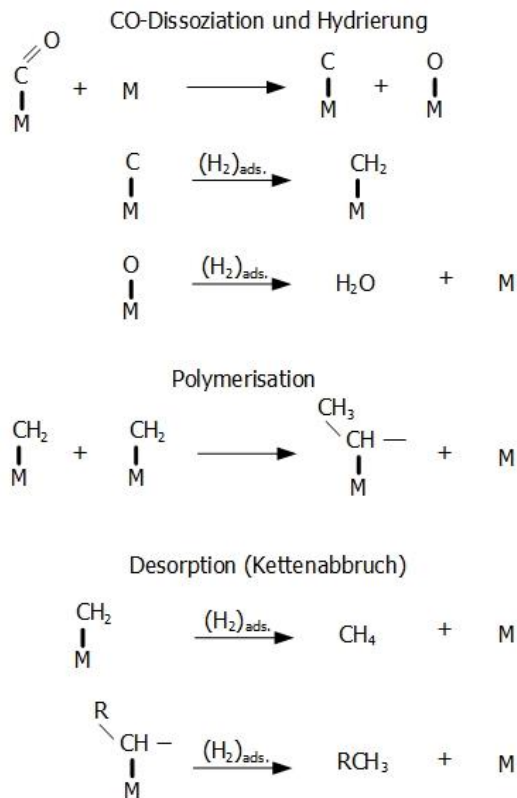


Abbildung 2.8: Carbitmechanismus (Rauch et al., 2013)

Die Abbildung 2.9 zeigt den Hydroxycarbenen Mechanismus graphisch.

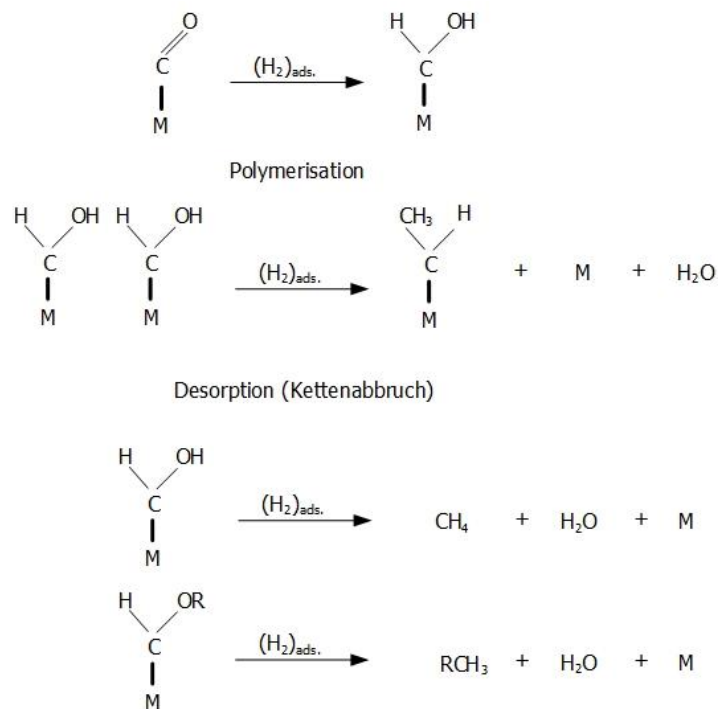


Abbildung 2.9: Hydroxycarbonat Mechanismus (Anderson, 1981; Storch et al., 1951)

Der dritte Mechanismus ist die Bildung von Metall-Alkyl-Bindungen. (Pichler et al., 1970; Schulz et al., 1977; Olive et al., 1976)

Die resultierende Acylspezies kann durch Hydrierung in sauerstoffhaltige Verbindungen oder Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. (Ichikawa, et al., 1985; Favre et al. 1985)

Siehe dazu die Abbildung 2.10.

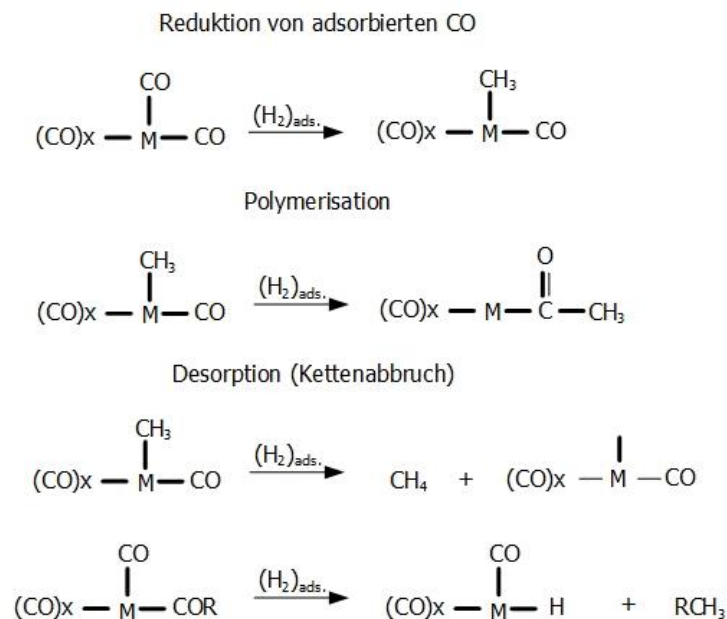


Abbildung 2.10: CO Insertion (Pichler et al., 1970; Schulz et al., 1977; Olive et al., 1976)

Die drei Mechanismen beinhalten nur eine aktive Spezies als Zwischenprodukte ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHOH}$  oder  $\text{CO}$ ). Alle drei Theorien haben das Problem, dass sie die FT-Verteilung nicht vollständig erklären können. Manche Autoren schlagen daher mehrere Zwischenprodukte vor: (Dry, 1990; Biloen et al. 1981; Bell, 1981)

- $\text{CH}_2$  und  $\text{CO}$  für die erhaltenen Produkte
- Zwei unabhängige Möglichkeiten für die Bildung von Kohlenwasserstoffe und Alkohole

Es ist sehr wahrscheinlich, dass es mehr als eine aktive Spezies an der Oberfläche des Katalysators gibt. (Rauch et al., 2013)

### 2.5.3 Katalysatoren

Die Produkte der FT-Synthese können durch die Bedingungen der Reaktion oder durch das System in der die Reaktion durchgeführt wird in gewissen Maßen variiert werden. Der eigentliche Schlüssel zum Erhalt einer guten Selektivität der Produkte ist die Aktivität der Katalysatorzusammensetzung. Alle Elemente der achten Nebengruppe (in metallischer Form) sind in der Lage  $\text{CO}$  dissoziativ und  $\text{H}_2$  chemisch zu adsorbieren und haben eine merkbare Aktivität. (Brodén et al., 1976)



Allerdings haben nur die Elemente Ru (Ruthenium), Co, Fe und Ni (Nickel) eine ausreichende Aktivität für eine kommerzielle Anwendung. Für den industriellen Bereich sind nur die beiden Elemente Kobalt und Eisen geeignet. (M.E. Dry, 2008)

Tabelle 2-8 zeigt einen Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren hinsichtlich Temperatur, Druck und Selektivität.

Tabelle 2-8: Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren (Sterner et al., 2014)

| Material  | Druck                                    | Temperatur                    | Selektivität  |
|-----------|--|-------------------------------|---|
| Nickel    | Umgebungsdruck                           | 150-250°C                     | Methan  |
| Kobalt    | Umgebungsdruck bis leicht erhöhter Druck | 150-250°C                     | unverzweigte Paraffine                                      |
| Eisen     | mäßiger Druck                            | 200-350°C                     | Olefine, Paraffine und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe |
| Ruthenium | Sehr hoher Druck (bis 1.000 bar)         | Niedrige Temperaturen (100°C) | Produkte mit hohem Molekulargewicht                         |

### 2.5.3.1 Kobaltbasierte Katalysatoren

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass Co-basierte Katalysatoren eine stabile und hohe Aktivität aufweisen. Des Weiteren verfügen sie über eine hohe Selektivität zu langkettigen und gesättigten Kohlenwasserstoffen und sind für die Produktion von Dieselmotoren geeignet. Jedoch gilt, dass aufgrund des Co-Preises, eine optimale Ausnutzung der eingesetzten Co-Masse notwendig ist. Dafür wird ein Aktivmetall (beispielsweise durch Imprägnierung) aufgebracht. Um eine größere Co-Oberfläche zu erzielen, erfolgt eine Dispersion auf dem Träger. Mögliche Trägermaterialien sind Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ). (Dry et al., 2004a)

Das Kobalt muss, um es für die FT-Synthese aktiv zu machen, in seine metallische Form überführt werden. Es erfolgt eine Reduktion mit  $\text{H}_2$  bei Temperaturen über 450°C. Allerdings können diese hohen Temperaturen den Katalysator durch Sintern zerstören. Es werden daher Edelmetalle als Promotoren eingesetzt um eine Absenkung der Reduktionstemperatur unter 400°C zu erreichen. Dies hat zur Folge, dass die FT-Selektivität des Kobalts nicht beeinflusst wird und die Hydriereschwindigkeit des CO erhöht wird. Mögliche Promotoren sind Pt, Ru und Re (Schanke et al., 1995; Vada et al., 1995; Dry et al., 2004a, Davis, 2013)

Aufgrund des hohen Co-Preises ist die Deaktivierung des Co-Katalysators von großer Bedeutung. Im Allgemeinen kommt es bei der LT-Fischer-Tropsch-Synthese (Low Temperature) zu keiner  $\text{CO}_2$ -Bildung und somit spielt die Boudouard-Reaktion (Gleichung (2.5)) bei der Deaktivierung keine wesentliche Rolle. Die Aktivität geht dann verloren, wenn hochmolekulare Wachse die Poren des Katalysators füllen und dadurch die Sorptionsvorgänge verlangsamt werden. Weitere Möglichkeiten zum Aktivitätsverlust ist die Ablagerung von Kohlenstoff oder ein gewisser Wasserdampfgehalt. Durch hohe  $\text{H}_2\text{O}$  Partialdrücke sintert und oxidiert der Katalysator und es bilden sich nichtaktive Co-Verbindungen.

Um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, wird er in regelmäßigen Abständen, beispielsweise durch thermische Behandlung mit  $H_2$ , regeneriert. (Dry et al., 2004a, van Steen et al., 2005; Tsakoumis et al., 2010; Botes et al., 2013)

Bei Veränderungen der Betriebsbedingungen wie Temperatur, Druck und vor allem dem  $H_2/CO$ -Verhältnis, reagieren Co-basierte Katalysatoren sehr empfindlich und das betrifft die Produktverteilung. (Schulz, 1999; Khodakov et al., 2007; Botes et al., 2013)

Beispielsweise kann eine geringe Temperaturerhöhung zum Anstieg der Methanselektivität führen, allerdings auf Kosten der langkettigen Produkte. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass der Partialdruck von  $H_2O$  wenig Einfluss auf die Produktverteilung hat. (Edzang, 2015)

Des Weiteren zeigen mehrere Studien, dass sich  $CO_2$  unter Co-typischen FT-Bedingungen wie ein Inertgas verhält. (Riedel et al., 1999; Gnanamani et al., 2011)

### 2.5.3.2 Eisenbasierte Katalysatoren

Aufgrund des günstigeren Preises (im Vergleich zum Kobalt-Katalysator), ist der eisenbasierte Katalysator eine interessante Alternative. Durch die Höhe der Wasser-Gas-Shift Aktivität kann Eisen das passende  $H_2/CO$ -Verhältnis bei  $H_2$ -Mangel oder bei  $CO_2$ -reichem Synthesegas einstellen. Die Ausbeute der leichten Olefine und oxidierten Kohlenwasserstoffe können durch einen auf eisenbasierten Katalysator und durch die Reaktionsparameter einfach gesteuert werden. (Torres Galvis et al., 2012; Galvis et al., 2013; Yao et al., 2011)

Die bisherigen Forschungen und Anwendungen konzentrierten sich im Wesentlichen auf die gefällten Eisenkatalysatoren. In den vergangenen Jahren intensivierten sich mehrere Forschungsprojekte auf die durch ein Trägermaterial unterstützten Eisenkatalysatoren. Die Träger haben folgende Aufgaben: (Jothimurugesan et al., 1998; Abello et al., 2011; Martinez et al., 2007; Kang et al., 2010; Kang et al., 2008; Feng et al., 2014, Serrano et al., 2014)

- Dispergieren der aktiven Phase
- Die Masse der aktiven Menge zu reduzieren
- Stabilisation der aktiven Phase
- Wärmeabfuhr durch die exotherme Reaktion

Zudem ist bekannt, dass die Textureigenschaften des Trägermaterials Einfluss auf die Leistung des Katalysators haben. Zu den wichtigsten Trägermaterialien bei Eisenbasierten Katalysatoren zählen  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$  und  $ZrO_2$ . (Jothimurugesan et al., 1998; Abello et al., 2011; Martinez et al., 2007; Kang et al., 2010; Kang et al., 2008; Feng et al., 2014, Serrano et al., 2014)

Die Aktivierung von eisenbasierten Katalysatoren ist wesentlich komplexer als jene von kobalt- und rutheniumbasierten Katalysatoren. Ebenso ist die Aktivierung unter Synthesegas komplizierter, da sich die Synthese und die Carbonisierung sowie Bildung von  $H_2O$  und  $CO_2$  im Wettstreit befinden. Dadurch kommt es zu Reaktions- und Carbonisierungsschritten. (Hao et al., 2009)

### 2.5.3.3 Trägermaterial

Das Trägermaterial hat neben der Dispersion auch die Aufgabe als Bindemittel und als Abstandhalter oder als Indikator für Wechselwirkungen zwischen den Oxid-Vorläufern und den Trägermaterial zu wirken. Dies hat Wirkung auf die Selektivität, Aktivität und Alterung. Neben den bereits erwähnten Trägermaterialien werden derzeit Kohlenstoff- und Siliziumkarbid-Strukturen entwickelt. Die Wechselwirkungen zwischen Metall und Trägermaterial sind entscheidend für die Dispersion und um die Reduzierbarkeit des Metalloxids zu modifizieren. Es sollte jedoch eine zu starke Metall-Trägermaterial-Interaktion vermieden werden, da ansonsten der Anteil an reduziertem Metall sinkt und folglich auch die katalytische Leistung. Eine zu schwache Trägermaterial-Interaktion führt zur Bildung von größeren Metallpartikeln und modifiziert in weiterer Folge die Aktivität und Selektivität. (Rauch et al., 2013)

Ebenso beeinflussen die Basizität bzw. die Azidität des Trägers die Selektivität. Bei niedrigem Säuregehalt des Trägers ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) erhält man lineare Produkte, während bei stark sauren Trägermaterialien (Zeolithe) verzweigte Alkane aber auch Aromaten gebildet werden. (Hilmen et al., 2001)

Dies ist vor allem für Kobaltkatalysatoren interessant, bei Eisenkatalysatoren hingegen wird oft Kaliumoxid eingesetzt um diesem Problem entgegenzuwirken. Es ist schwierig die Effekte von Porosität und der Metalldispersion zu unterscheiden, jedoch wird die Metalldispersion durch die Porendurchmesser modifiziert. (Rauch et al., 2013)

In Forschungen wurde gezeigt, dass bei  $\text{Co/SiO}_2$  die spezifische Aktivität in Methan abnimmt, wenn der Porendurchmesser (4-20 nm) zunimmt. (Lapszewicz et al., 1993)

Eine Verbindung zwischen Aktivität und Art des Trägermaterials ist schwierig herzustellen. Bei Kobalt (225°C, 1 atm.) ergibt sich hinsichtlich Aktivität folgende Reihenfolge:  $\text{Co/TiO}_2 > \text{Co/SiO}_2 > \sim \text{Co/Al}_2\text{O}_3 > \text{Co/C} > \text{Co/MgO}$  (Reuel et al., 1984)

### 2.5.3.4 Promotoren

Eisen- und Kobaltkatalysatoren können durch Zugabe von Übergangsmetalle oder Oxiden verbessert werden. Für Kobaltkatalysatoren eignen sich insbesondere die Elemente Ru, Pt, Pd und Re. (Khodakov et al., 2007)

Diese Metalle (ausgenommen Re) sind bei niedrigen Temperaturen (unterhalb der Reduktionstemperatur von Kobaltoxid  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) leicht reduzierbar. (Guczi et al., 2002; Tsubaki et al., 2001)

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass der Effekt der Reduzierbarkeit von Kobalt bei Re weniger von Bedeutung ist, als bei den Elementen Ru-, Pt-, oder Pd-Oxiden. Die Temperatur bei der Re-Oxid Reduktion ist höher als die  $\text{Co}_2\text{O}_4$  Reduktion in der ersten Stufe ( $\text{CoO}$ ) und es wird daher angenommen, dass durch die Anwesenheit von Re lediglich der zweite Reduktionsschritt beeinflusst wird. (Storch et al., 1951)

Des Weiteren wurde herausgefunden, dass die Veränderung der Dispersion (Pt, Pd) von Kobalt eine Deaktivierung verhindert, die Aktivität gefördert und durch die höhere Produktion die Selektivität modifiziert wird (Ru). Bei Eisenkatalysatoren ist Cu das

Promotormetall, es fördert die Reduktion der Eisenoxide und verbessert die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2.19)). (O'Brien et al., 2004)

Auch die Promotion durch Oxiden wird sehr häufig verwendet. Bei der Eisenkatalyse erhöht sich durch die Zugabe von  $K_2O$  die Basizität sowie die  $CO$ - und  $CO_2$ -Adsorption. (Remans et al., 2008)

Die Wassergas-Shift-Reaktion wird dadurch begünstigt, allerdings wird diese durch die Zugabe von Erdalkalielelementen (Ca, Mg) wiederum unterdrückt. (Luo et al., 2003)

Durch die Verwendung von Manganoxiden erhöht sich sowohl die Aktivität, als auch das Kettenwachstum. Reagiert allerdings das  $MgO$  mit Eisen- oder Kobaltoxiden, entsteht eine Spinel-Struktur und in weiterer Folge kurzkettige Olefine. (Venter et al., 1981; Hutchings et al., 1989)

Der Effekt der Promotoren ändert sich mit der Art des Trägermaterials. Bei  $SiO_2$  als Trägermaterial verhindert das  $ZrO_2$  (Promoter) die Bildung von Kobaltsilikaten, die Zunahme der Kobaltoxidreduktion und die Modifikation, das Verhältnis der hexagonalen/kubischen Phase (hexagonal ist die aktivste Phase). (Oukaci et al., 1999)

Im Vergleich dazu verhindert Aluminium als Trägermaterial  $ZrO_2$  die Bildung von  $CoAl_2O_4$  und die Zunahme des hexagonal/kubischen-Verhältnisses und die Kobaltdispersion. Allerdings nimmt die Reduktion des Kobalts ab. (Jacobs et al., 2002)

Seltene Erden ( $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ) werden verwendet um einerseits eine Abdeckung der aktiven Phase die Abnahme der Chemiesorptionskapazität zu gewährleisten, andererseits sollen neue katalytische Stellen an der Metall-Promoter-Schnittstelle gebildet werden. (Barrault et al., 1986)

Reduzierte seltene Erden stellen potentielle Stellen für die  $CO$ -Adsorption mit leichtem C-O Bindungsbruch da. (Rieck et al., 1985)

Bei Atmosphärendruck reduziert sich bei seltenen Erden unterstützten  $Co/C$  Katalysatoren die  $H_2$  und  $C_O$  Adsorption drastisch, allerdings steigt die Aktivität auf das Hundertfache mit einem besseren Kettenwachstum, Olefinbildung und Methanabnahme. (Barrault et al., 1986a, Barrault et al., 1986b)

## 2.5.4 Reaktoren

Für den konventionellen FT-Prozess werden vier Reaktortypen unterschieden: (Rauch et al., 2013)

- Rohrbündelreaktor (Festbett)
- Slurryreaktor
- Mikrokanalreaktor
- Wirbelschichtreaktor

Die Abbildung 2.11 zeigt die Verteilung der Gas- und der Flüssigkeitsphase und des Katalysators. (Guettel, 2009)

Reaktortyp A repräsentiert den Rohrbündelreaktor, Typ B den Slurryreaktor, C den Mikrokanalreaktor und D kennzeichnet den Wirbelschichtreaktor.

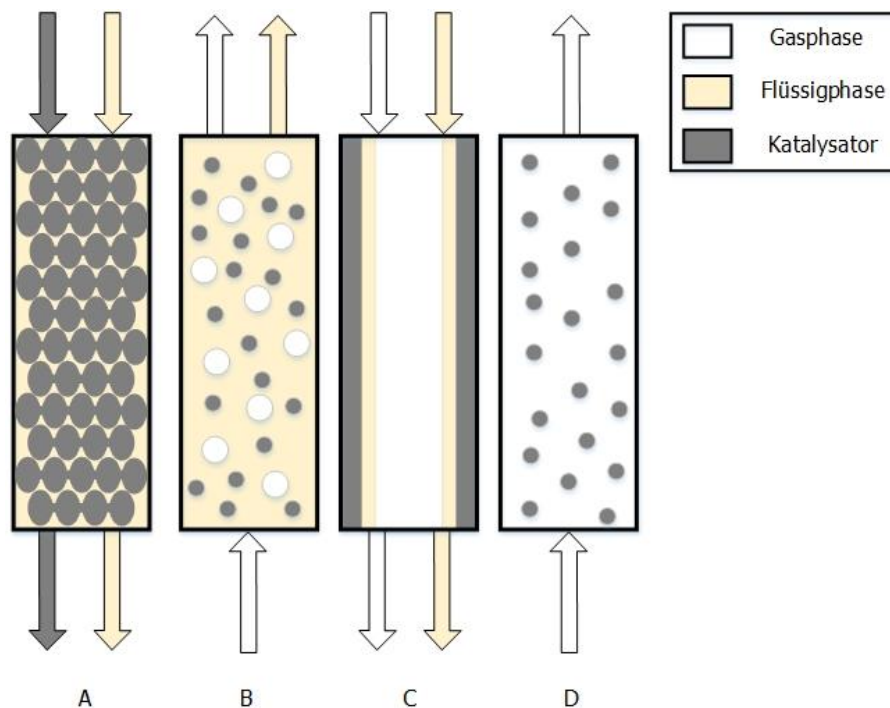


Abbildung 2.11: FT-Reaktortypen (Guettel, 2009)

Die Wahl des Reaktors beeinflusst folgende Parameter: (Wang et al., 2003; Cao et al., 2009)

- Produktverteilung mit Kettenwachstumswahrscheinlichkeit
- Produktselektivität
- Katalysatoraktivität
- CO-Conversion

### 2.5.4.1 Rohrbündelreaktor (Festbett)

Die Festbettreaktoren sind die ersten Reaktoren, die bereits vor und nach dem zweiten Weltkrieg installiert und im kommerziellen Maßstab betrieben wurden. (Sie et al., 1999)

Die Reaktoren wurden später zu Rohrbündelreaktoren weiterentwickelt. Im Jahr 1955 wurde in Südafrika der Reaktortyp Arge-Reaktor installiert (siehe dazu Abbildung 2.12). Der Reaktor umfasst 2050 Rohre mit einem Katalysator auf Eisenbasis. Der Reaktor misste 12 m Höhe und einen Durchmesser von 0,5 m. Die Wärmeabfuhr aus dem FT-Prozess erfolgte unter Verwendung von Dampf auf der Mantelseite. Die normalen Betriebsbedingungen des Arge-Reaktors waren 220°C, bei einem Druck von 25 bar und einer Ausbeute von ca. 600 bbl (Barrel)/Tag/Reaktor. (Jager et al., 1995)

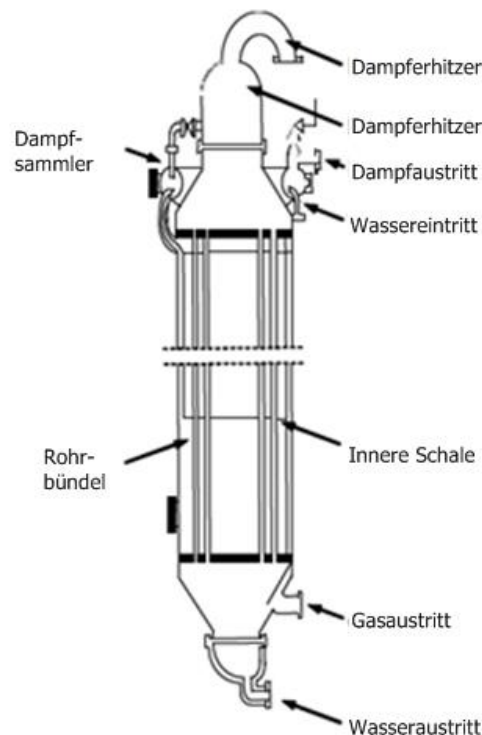


Abbildung 2.12: Arge-Reaktor (Rohrbündelreaktor) (Hofbauer et al., 2009c)

Rohrbündelreaktoren sind sehr robust und besitzen eine hohe Produktivität, allerdings haben sie folgende Nachteile: (Rauch et al., 2013)

- sehr komplex im Design und schwierig für das Up-Scaling (Jager et al., 1995)
- Hoher Druckverlust und unzureichende Wärmeabfuhr aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit (Jager et al., 1995; Cao et al., 2009; Sie et al., 1999)
- geringe Katalysatorauslastung (Rauch et al., 2013)
- die Katalysatorpartikel müssen sehr klein sein, um den Druckverlust zu minimieren und um die Wärmeabfuhr zu ermöglichen (Rauch et al., 2013)
- regelmäßiger Austausch des Katalysators (sehr aufwendig) (Jager et al., 1995)
- hohe Kosten (Sie et al., 1999)

#### 2.5.4.2 Slurryreaktor

Slurryreaktoren wurden entwickelt um den Problemen der Rohrbündelreaktoren entgegenzuwirken. (Rauch et al., 2013)

Der erste Reaktor wurde von der Firma SASOL im Jahr 1993 in Auftrag gegeben, mit einem Durchmesser von 5 m und einer Höhe von 22 m. (Jager et al., 1995)

Im Vergleich zum Rohrbündelreaktor ist der Slurryreaktor wesentlich leichter zu designen und billiger in der Herstellung. Des Weiteren ist die Wärmeabfuhr wesentlich besser, da die Schlammphase sehr gut durchmischt ist. Die Temperaturen im Reaktor

sind konstanter als beim Rohrbündelreaktor, es werden daher punktuelle Temperaturerhöhungen vermieden. (Jager et al., 1995; Hao et al., 2009)

In weiterer Folge können deutlich höhere durchschnittliche Temperaturen erreicht werden, ohne dass die Gefahr besteht, dass der Katalysator gesintert wird. Durch Erhöhung der Schlammkonzentration bilden sich große Blasen, wodurch sich die Reaktorproduktivität erhöht. (Bai et al., 2002)

Weitere Vorteile sind unter anderem der geringe Druckverlust der Katalysatoroberfläche, die einfache Entfernung des Katalysators und der niedrige Katalysatorverbrauch. (Jager et al., 1995; Tijmensen et al., 2002; Ji et al., 2001)

Ein großer Nachteil des Slurryreaktors ist allerdings die Trennung des Katalysators von den Wachsen und die Anfälligkeit des Katalysatorabriebs. (Tijmensen et al., 2002; Ji et al., 2001; Rados et al., 2005)

Wegen der kontinuierlichen Zirkulation des gesamten ist bei einer Schwefelvergiftung der gesamte Katalysator betroffen, und nicht wie beim Festbett nur der Bereich am Eintritt. (Rauch et al., 2013)

Im Vergleich zum Rohrbündelreaktor besitzt dieser im obersten Abschnitt ein Freeboard. Aufgrund der Hydrodynamik im Slurryreaktor ist das Up-Scaling sehr schwierig und benötigt eine kostenintensive Demonstrationsphase. (Espinoza et al., 1999)

Die Abbildung 2.13 zeigt den Aufbau eines Slurryreaktors.

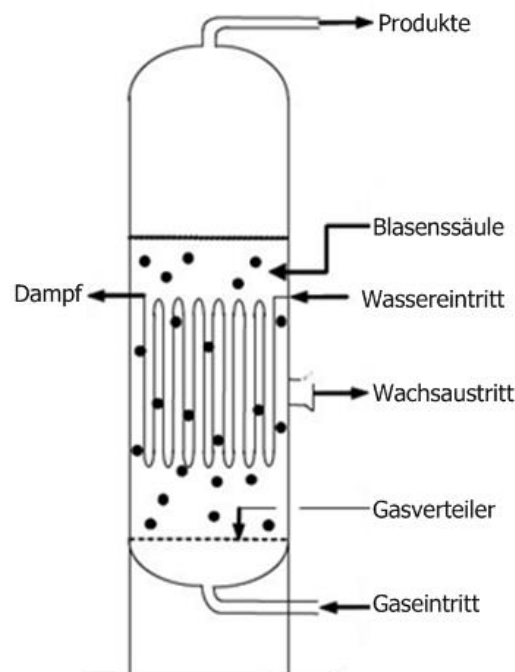


Abbildung 2.13: Slurryreaktor (Dry, 2004b)

### 2.5.4.3 Wirbelschichtreaktor

Wirbelschichtreaktoren wurden ebenfalls entwickelt um die Nachteile und die Effizienz der Festbettreaktoren zu verbessern. Diese Technologie wurde nur für die Hoch-Temperatur-FT-Synthese entwickelt, da die FT-Synthese vollständig in der Gasphase umgesetzt werden muss. Im Vergleich zum Festbettreaktor bietet der Wirbelschichtreaktor folgende Vorteile: (Rauch et al., 2013)

- Deutlich bessere Wärmeübertragung und Temperaturkontrolle während der stark exothermen FT-Reaktion. (Chin et al., 2005; Sie et al., 1999)
- Es besteht die Möglichkeit, kleinere Katalysatorpartikel zu verwenden, wodurch die intrapartikuläre Diffusion vermieden werden kann. Dies führt zur Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit (Sie et al., 1999) und zu einem geringeren Druckverlust (Chin et al., 2005)
- Durch die Verwirbelung erfolgen eine bessere Durchmischung der Katalysatorpartikel sowie eine Steigerung des Gas-Feststoffkontakts. (Chin et al., 2005)
- Einfacher Austausch des Katalysators in kurzer Zeit, sowie Austausch während des Prozesses. (Rauch et al., 2013)
- Hohe Produktionskapazität aufgrund des hohen Gasdurchsatzes (Chin et al., 2005)

Allerdings benötigen Wirbelschichtreaktoren zusätzliche Anlagenteile wie beispielsweise Zykclone für die Abtrennung des Katalysators. Dies hat erheblichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Wirbelschichtreaktors. Außerdem kann die Verwendung kleiner Katalysatorpartikel zur Fluktuation und Schwerproduktabscheidung führen. (Sie et al., 1999)

Zur Veranschaulichung des Wirbelschichtreaktors dient die Abbildung 2.14.

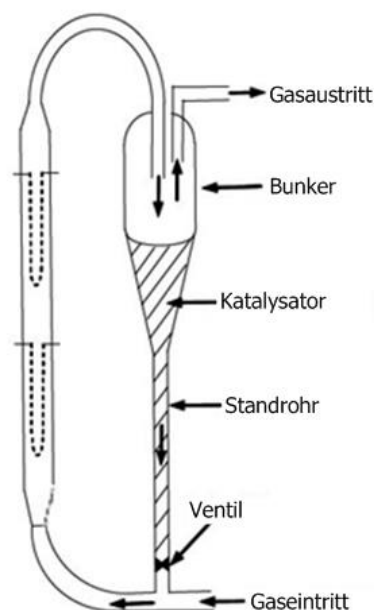


Abbildung 2.14: Wirbelschichtreaktor (Hofbauer et al., 2009c)



### 2.5.4.4 Mikrokanalreaktor

In der chemischen Reaktortechnologie wurde in jüngster Vergangenheit der Mikrokanalreaktor entwickelt. Es handelt sich dabei um einen Reaktor, der aus vielen parallelen Kanälen mit Durchmesser kleiner 1 mm besteht. Auf diesen Kanälen wird in einer dünnen Schicht der Katalysator aufgetragen. Diese Technologie findet allerdings bis heute noch keine kommerzielle Verwendung. Die Mikrokanäle ermöglichen eine isotherme Arbeitsweise auch bei hoch exothermen Reaktionen. (Guettel et al., 2009; Cao et al., 2009; Ji et al., 2001)

Des Weiteren verbessert sich der Stoff- und Wärmetransport im Vergleich zu herkömmlichen Festbettreaktoren. Versuche haben gezeigt, dass der Katalysator in den Kanälen ein gleichmäßiges Temperaturprofil aufgrund des hohen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Wand und Bett mit großen Übertragungsflächen aufweist. Zudem bietet der Mikrokanalreaktor die beste Katalysatorausnutzung, wodurch die höchste Produktivität besteht. (Cao et al., 2009)

Der Mikrokanalreaktor ist hinsichtlich des Optimierungspotentials der FT-Technologie vielversprechend und muss durch zusätzliche Forschungen weiterentwickelt werden. (Rauch et al., 2013)

### 2.5.5 Produkte

Grundsätzlich weisen die ablaufenden Reaktionen der FT-Synthese eine geringe Selektivität auf. Bestandteile des gewonnenen Produktes sind nicht umgesetztes Synthesegas, Benzin, Diesel und langkettige Kohlenwasserstoffe (Wachse). Durch das ASF-Modell kann die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit berechnet werden. (Schönberger et al., 2008)

Eine typische Produktverteilung ( $\alpha=0,85$  [-]) ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

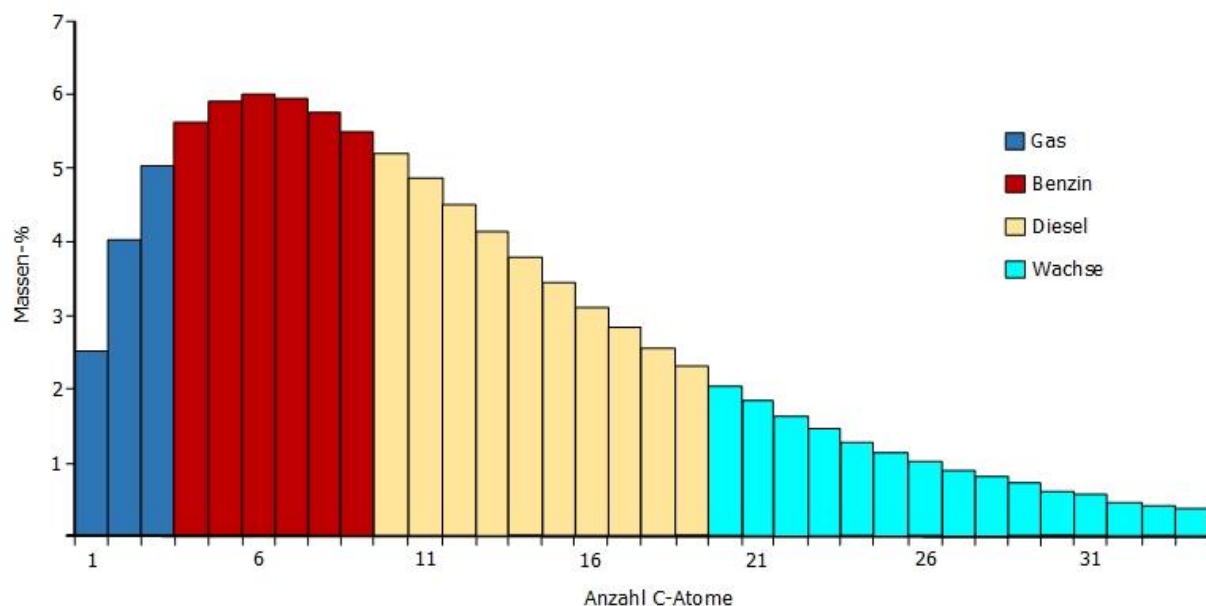


Abbildung 2.15: ASF-Modell ( $\alpha=0,85$  [-]) (Schönberger et al., 2008)

Da nach der FT-Synthese eine Kondensation vorgesehen ist, besteht das Rohprodukt aus flüssigen Bestandteilen und gasförmigen Produkte, sowie nicht umgesetztes Synthesegas. Die gasförmigen Produkte und das nicht umgesetzte Synthesegas bilden zusammen das sogenannte „Offgas“. Da das Rohprodukt nicht für die weitere direkte Verwendung geeignet ist, muss es mit folgenden Ziel aufgearbeitet werden: (Schönberger et al., 2008)

- Ausbeuteoptimierung der verwertbaren Produkte
- Qualitätsanpassung an übliche Standards (Cetan- und Oktanzahl)

Grundsätzlich gibt es mehrere Möglichkeiten für die Produktaufbereitung. Im Folgenden werden zwei Konzepte näher erläutert (Hydrocracking und Fluid Catalytic Cracking (FCC))

### 2.5.5.1 Hydrocracking

Im ersten Schritt erfolgt die Auftrennung des Rohproduktes durch fraktionierte Destillation in die Hauptbestandteile Naphtha (Benzin), Diesel und Wachse. Aufgrund des hohen Anteils an n-Paraffinen hat die Dieselfraktion eine hohe Cetanzahl und kann daher im Normalfall, ohne weitere Aufbereitung direkt als Kraftstoff verwertet werden. Bei der Benzinfraktion hingegen muss das destillierte Naphtha aufgrund des hohen Anteils an geradkettigen Kohlenwasserstoffen und des geringen Anteils an Aromaten durch Isomerisierung bzw. Platforming aufbereitet werden. Der größte Aufwand ist die Aufarbeitung der Wachsefraktion. Durch Hydrocracking werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoff zu kurzkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen gespalten. Wie in Tabelle 2-9 ersichtlich, wird durch das Hydrocracking hauptsächlich die Ausbeute der Mitteldestillation (Diesel und Kerosin) erhöht. (Schönberger et al., 2008)

Tabelle 2-9: Roh- und Endprodukte beim Hydrocracking (Schönberger et al., 2008)

| Rohprodukt |             |                   | Endprodukt |             |                   |
|------------|-------------|-------------------|------------|-------------|-------------------|
|            | Anteil [m%] | Siedebereich [°C] |            | Anteil [m%] | Siedebereich [°C] |
| Naphtha    | 39          | 0-170             | Gas        | 2           | <0                |
| Diesel     | 42          | 170-320           | Benzin     | 40          | 0-170             |
| Wachse     | 19          | >320              | Kerosin    | 2           | 150-200           |
|            |             |                   | Diesel     | 51          | 170-320           |
|            |             |                   | Rückstand  | 5           | >320              |

Die graphische Verteilung der Produkte zeigt die Abbildung 2.16.

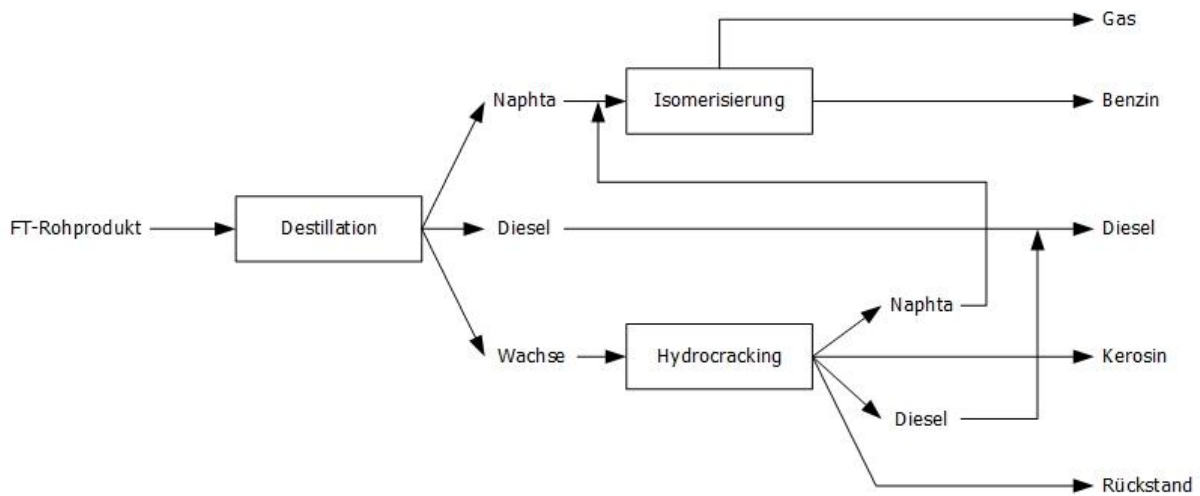


Abbildung 2.16: Produktaufbereitung Hydrocracking (Schönberger et al., 2008)

### 2.5.5.2 Fluid Catalytic Cracking (FCC)

Beim FCC erfolgen Destillation und Isomerisierung der Benzinfraktion wie beim Hydrocracking. Die Wachsfraction wird durch Fluid Catalytic Cracking konvertiert, siehe dazu die Abbildung 2.17. Der wesentliche Unterschied zum Hydrocracking besteht darin, dass die Benzinausbeute höher ist. Beim FCC erfolgt das Cracken ohne zusätzlichen Wasserstoff, dadurch enthalten die Produkte verzweigte ungesättigte Kohlenwasserstoffe und die Oktanzahl wird erhöht. Die Mitteldestillats (LCO = Light Cycle Oil) hingegen ist eher gering mit niedriger Cetanzahl. Prinzipiell kann gesagt werden, dass die Verwendung des Mitteldestillats und des Benzins als Kraftstoff sowie das FCC Verfahren kaum untersucht wurden und die Technologie bedarf weiterer Forschung. (Schönberger et al., 2008)

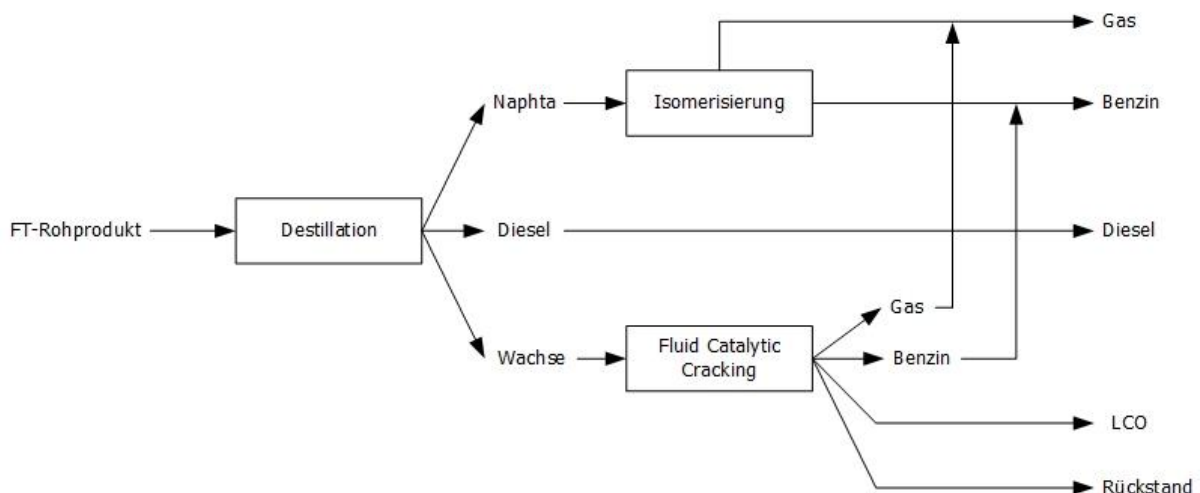


Abbildung 2.17: Produktaufbereitung FCC (Schönberger et al., 2008)

Zum Vergleich mit dem Hydrocracking zeigt die Tabelle 2-10 die Roh- und Endprodukte. Es lässt sich erkennen, dass die kurzkettigen Produkte einen erhöhten Anteil vorweisen. (Schönberger et al., 2008)

Tabelle 2-10: Roh- und Endprodukte beim FCC (Schönberger et al., 2008)

| Rohprodukt |             |                   | Endprodukt |             |                   |
|------------|-------------|-------------------|------------|-------------|-------------------|
|            | Anteil [m%] | Siedebereich [°C] |            | Anteil [m%] | Siedebereich [°C] |
| Naphtha    | 39          | 0-170             | Gas        | 8           | <0                |
| Diesel     | 42          | 170-320           | Benzin     | 47          | 0-170             |
| Wachse     | 19          | >320              | Kerosin    | 41          | 150-200           |
|            |             |                   | Diesel     | 3           | 170-320           |
|            |             |                   | Rückstand  | 1           | >320              |

## 2.6 Windenergie

In der Regel bestehen moderne Windkraftanlagen aus einem Fundament, einem Turm, einer Gondel sowie einem Rotor. Die Gondel wird vom Turm getragen und ist im Wesentlichen das Maschinenhaus der Windkraftanlagen und beinhaltet folgende Komponenten: (Rohrer, 2012)

- Antriebswelle
- Hauptlager
- Getriebe
- Generator
- Windrichtungsnachführung
- Steuerungs- und Sicherheitssysteme
- Je nach Größe der Anlage auch den Transformator

Der Rotor besteht aus der Nabe und drei Rotorblättern, die an der Vorderseite des Rotors montiert, siehe dazu die Abbildung 2.18. (Rohrer, 2012)

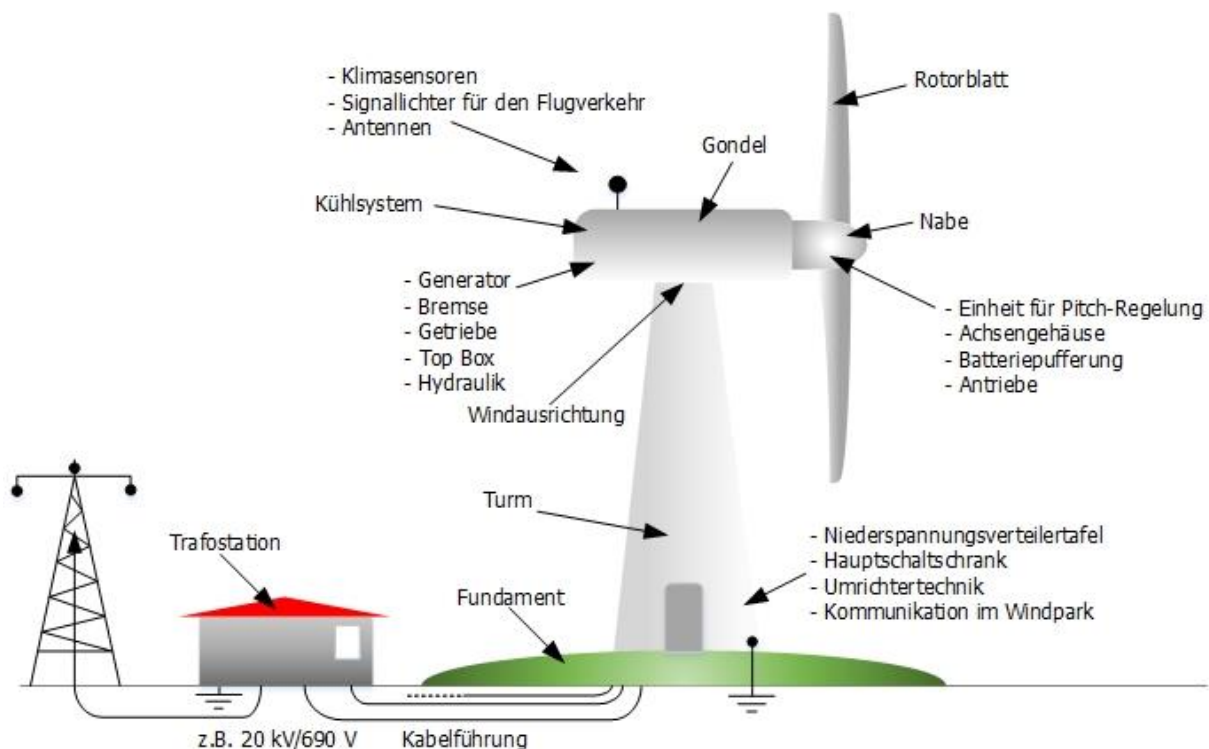


Abbildung 2.18: Systemaufbau Windkraftanlage (Rohrer, 2012)

Der Computer startet die Richtungsnachführung ab Windgeschwindigkeiten von ca. 2 m/s und dreht dabei die Anlage in den Wind. Die Blätter werden dabei vom Wind angeströmt und es entstehen unterschiedliche Strömungsbedingungen durch das aerodynamische Profil der Blätter. Der Rotor wird durch die Übertragung der Windenergie auf die Blätter in Drehung gebracht. Läuft der Generator schnell genug um Strom zu erzeugen, wird er dem Netz zugeschaltet und der erzeugte Strom wird in das Energieversorgungsnetz eingespeist. In Abhängigkeit des Anlagentyps erreichen Windkraftanlagen bei Geschwindigkeiten zwischen 11-15 m/s ihre Nennleistung. Bei zu hohen Windgeschwindigkeiten (ab 25 m/s) wird das Hydrauliksystem aktiviert, wodurch eine aerodynamische Bremse in Gang gesetzt wird. Bei modernen Windkraftanlagen wird das aerodynamische Auftriebsprinzip (ähnlich wie bei Flugzeugflügeln) ausgenutzt, dadurch kann bis zu 60% der im Wind vorhandenen Energie umgesetzt werden. Physikalisch betrachtet nimmt die Leistung von Windkraftanlagen mit der dritten Potenz der Windgeschwindigkeit zu. Das bedeutet, dass sich bei einer Verdoppelung der Windgeschwindigkeit, die Leistung am Generator um das Achtfache erhöht. Des Weiteren nimmt das Windpotential mit der Höhe über dem Erdniveau zu. Das aerodynamische Auftriebsprinzip und die Abhängigkeit der Windstärke von der Höhe über dem Erdniveau werden genutzt um Windkraftanlagen zu optimieren. Hinsichtlich Aufstellungsort unterscheidet man zwischen On- und Offshore-Windkraftanlagen. Onshore-Anlagen arbeiten effizient und zuverlässig, allerdings liegt die Schwierigkeit darin, geeignete Flächen für Windparks zu finden. Im Vergleich dazu, benötigen Offshore-Windkraftanlagen keine Bebauungsflächen und beeinträchtigen abseits der Küste nicht das Landschaftsbild. Aufgrund der höheren Windstärken am Meer, können Offshore-Windkraftanlagen mehr Strom generieren.

Mithilfe von Satelliten- und Wetterstationen können meteorologische Bedingungen (Sturmfronten, Winde und Flauten) überwacht und analysiert werden. Dadurch können genaue Wettervorhersagen getroffen und die zu erwartenden Energiemengen berechnet werden. Die Verfügbarkeit von Windenergie ist nicht konstant. Das Maximum tritt in den Wintermonaten auf, zu dieser Zeit kann die Wasserkraft weniger genutzt werden. (Rohrer, 2012)

Die Abbildung 2.19 zeigt, dass sich die Windenergie und die Wasserkraft im Jahresverlauf optimal ergänzen.

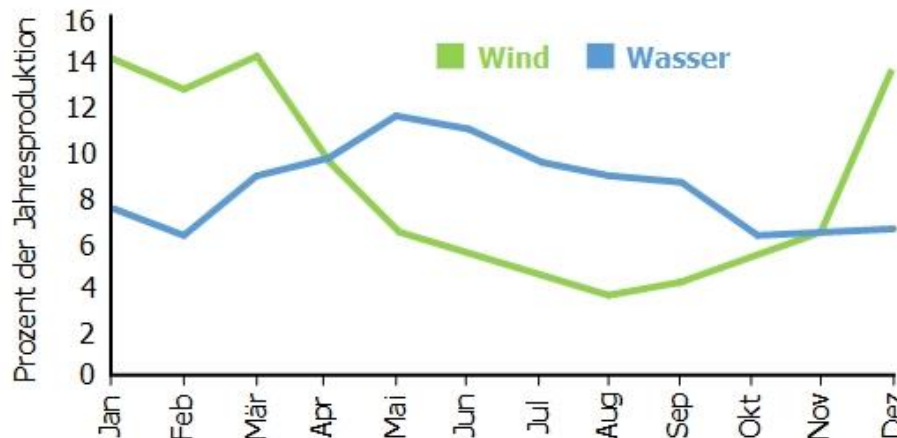


Abbildung 2.19: Jahresverlauf Windenergie und Wasserkraft (Rohrer, 2012)

## 2.7 Elektrolyse

Die Wasserstoffgewinnung aus Wasser mittels Elektrolyse ist ein seit über 100 Jahren etabliertes Verfahren. Aufgrund von wirtschaftlichen Aspekten wird jedoch nur 4% des weltweiten Wasserstoffs durch Elektrolyse hergestellt. Die Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt nach Gleichung (2.43). (Mergel et al., 2012)



Bei Standardbedingungen (298,15 K, 1 bar) benötigt man eine Reaktionsenthalpie (gleich Bildungsenthalpie) von 286 kJ/mol. Dies entspricht einer thermo-neutralen Spannung (HHV – higher heating value) von 1,48 V und entspricht einem Energieinhalt von 3,54 kWh/Nm<sup>3</sup>. Die elektrische Energie bei dieser Spannung ist äquivalent zur Reaktionsenthalpie der Wasserzersetzung. Bei der Wasserzersetzung treten zwei Teilreaktionen auf. Getrennt werden diese durch einen ionenleitenden Elektrolyten. Man unterscheidet in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten drei relevante Verfahren: (Mergel et al., 2012)

- Alkalische Elektrolyse (flüssig, basischer Elektrolyt)
- PEM (Polymerelektrolytmembran)-Elektrolyse (protonleitender, polymer Elektrolyt)

- Hochtemperatur-Elektrolyse (Festoxid als Elektrolyt)

Für die kommerzielle Anwendung werden seit mehreren Jahrzehnten alkalische Elektrolyseure eingesetzt, die bis ca. 750 Nm<sup>3</sup>/h verfügbar sind. Die PEM-Elektrolyseure werden erst seit ca. 20 Jahren entwickelt, deshalb existieren nur wenige kommerzielle Anlagen (<30 Nm<sup>3</sup>/h). Keine kommerziellen Anlagen hingegen gibt es bei der Hochtemperatur-Elektrolyse da diese noch Gegenstand von Forschung und Entwicklung sind. (Mergel et al., 2012)

Die Abbildung 2.20 zeigt den Vergleich der unterschiedlichen Elektrolysearten hinsichtlich des Funktionsprinzips.

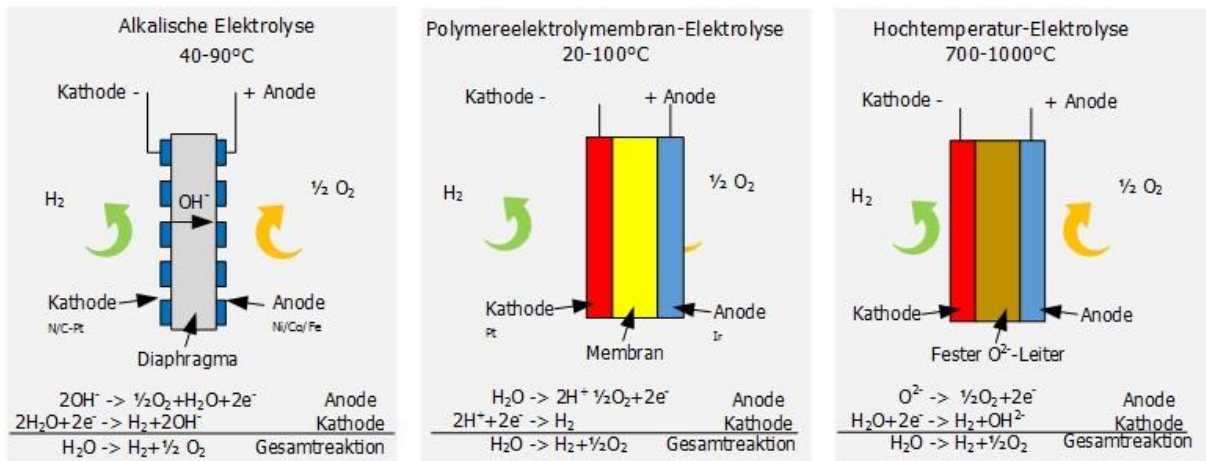


Abbildung 2.20: Funktionsprinzip der drei Elektrolysearten (Mergel et al., 2012)

Die Tabelle 2-11 zeigt einen Vergleich hinsichtlich Vorteile und Herausforderungen der alkalischen und der PEM-Elektrolyse.

Tabelle 2-11: Vergleich alkalische und PEM-Elektrolyse (Mergel et al., 2012)

|                        | Vorteile  | Herausforderungen   |
|------------------------|---|---|
| Alkalische Elektrolyse | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Technologie ist etabliert</li> <li>- Keine Katalysatoren aus Edelmetallen</li> <li>- Langzeitstabilität hoch</li> <li>- Niedrigere Kosten</li> <li>- Module verfügbar bis 760 Nm<sup>3</sup>/h (3,4 MW)</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Stromdichte muss erhöht werden</li> <li>- Ausweitung Teillastbereich</li> <li>- Komplexität und Systemgröße</li> <li>- Aufwand für Gasreinigung reduzieren</li> <li>- Gesamtmaterialeinsatz</li> </ul> |
| PEM-Elektrolyse        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- höhere Leistungsdichte</li> <li>- höherer Wirkungsgrad</li> <li>- Systemaufbau einfach</li> <li>- gute Teillastfähigkeit</li> <li>- extreme Überlasten können aufgenommen werden</li> <li>- schnelle Systemantwort hinsichtlich Netzstabilisierung</li> <li>- Kompaktes Design erlaubt Hochdruckbetrieb</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Langzeitstabilität erhöhen</li> <li>- Scale-Up in MW-Bereich</li> <li>- Kosten reduzieren durch Ersetzen der Edelmetallkatalysatoren und teure Komponenten</li> </ul>                                  |

## 2.8 Wind-Wasserstoff-Systeme

### 2.8.1 Kernkomponenten

Wind-Wasserstoff-Systeme bestehen im Wesentlichen aus folgenden Komponenten: (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, 2014)

- Elektrolyse
- Eigentliche Wasserstoff-Energiespeicher
- Einheit zur Abfüllung des Wasserstoffs für die Auslieferung
- Nebenaggregate (Netzanbindung mittels Transformatoren, Stromrichter und Verdichter für den Wasserstoff)

Aus dem Stromnetz wird elektrische Energie entnommen und in der Elektrolyse sowie Nebenaggregaten verwertet. Der erzeugte Wasserstoff wird verdichtet und in Kavernen gespeichert. Durch erneute Verdichtung kann der Wasserstoff in Trailer abgefüllt und verkauft werden oder alternativ verstromt und in das Netz eingespeist werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit den erzeugten Wasserstoff ohne Kavernen in Trailern abzufüllen. Weiters kann das Kraftwerk und die Elektrolyse zur Regelung des Stromnetzes verwendet werden. Im Vergleich zu Pumpspeicher- oder Druckluftspeicher-Kraftwerken kann ein Wasserstoffspeicher-Kraftwerk nicht nur für die Verstromung, sondern auch als Kraftstoffproduzent und Wasserstoffproduzent eingesetzt werden. (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, 2014)

Zur Veranschaulichung der Wind-Wasserstoff-Systeme dient die Abbildung 2.21.

Schwarze Pfeile repräsentieren den Energiefluss, die roten Pfeile zeigen den Wasserstofffluss. (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, 2014)

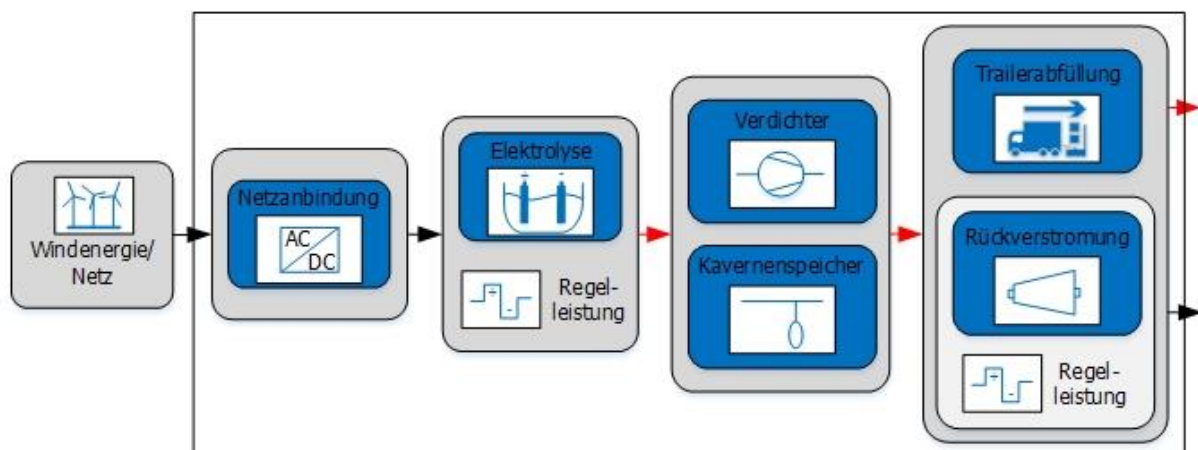


Abbildung 2.21: Darstellung eines Wind-Wasserstoff-Systems (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, 2014)

### 2.8.2 Wasserstoffspeicher

Seit Jahren wird die sichere und verlustfreie Speicherung von Wasserstoff praktiziert und ist Stand der Technik. Man unterscheidet dabei zwischen dezentraler Aufbewahrung und zentraler Speicherung. (Wurster et al., 2013)



### **2.8.2.1 Dezentrale Druckspeicherung**

Die dezentrale Speicherung von Wasserstoff kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Brennbare Gase wie Methan und Wasserstoff werden heute meist in zylindrischen Druckflaschen in verschiedenen Ausführungen gelagert. Für die unterirdische Erdgasspeicherung werden teilweise lange Röhrenspeicher (bis zu 320 m und 1,4 m Durchmesser) verwendet. Solche Systeme sind auch für die Speicherung von Wasserstoff denkbar. Die Speicherung von kleineren Mengen Wasserstoff erfolgt meist über Flaschenbündel. Diese bestehen bereits teilweise aus Karbonfasermaterial, bei denen der Wasserstoff bei Drücken zwischen 45-90 MPa komprimiert und abgefüllt wird. (Wurster et al., 2013)

### **2.8.2.2 Zentrale Speicherung in Salzkavernen**

Die petrochemische Industrie betreibt seit Jahrzenten die Speicherung großer Wasserstoffmengen in Untergrundkavernen aus Salz. In Europa befinden sich einige geeignete Standorte für diese Form der Speicherung. Prinzipiell unterscheiden sich die Kavernen für die Speicherung von Wasserstoff nicht grundsätzlich von der Erdgasspeicherung. Für die Planung und den Betrieb kann daher auf jahrelange Erfahrung zurückgegriffen werden. Im Vergleich zu Druckluft- und Pumpspeicherkraftwerken lassen sich, aufgrund der besseren (Wasserstoff hat im Vergleich zu anderen Gasen eine sehr niedrige volumetrische Energiedichte) volumetrischen Energiedichte von Wasserstoff, große Energiemengen bei relativ geringem Platzverbrauch speichern. Über Wasserstoff kann zwischen 60-70-mal so viel Energie gespeichert werden als beispielsweise über einen Druckluftspeicher. Die Verluste des Wasserstoffs bei der Lagerung in Salzkavernen sind äußerst niedrig und weder sicherheitstechnisch noch wirtschaftlich von Bedeutung.

Eine weitere Möglichkeit zur zentralen Wasserstoffspeicherung ist die Aquifer- und Porenspeicherung, die bereits mit Erdgas durchgeführt wird. Auch hier wäre es möglich, diese Technologie für die Wasserstoffspeicherung zu nutzen. Die Lagerung in Aquifern würde die verfügbaren Speicherstandorte deutlich steigern. (Wurster et al., 2013)

## **2.9 Instrumentelle Analytik**

Für diese Arbeit sind im Bereich der instrumentellen Analytik die Gaschromatographie (GC) und das Massenspektrometer (MS) relevant. Im Folgenden wird auf diese beiden Methoden näher eingegangen.

### **2.9.1 Gaschromatographie (GC)**

Bei der GC handelt es sich um einen Trennprozess, bei dem ein Probengemisch (gas- oder dampfförmig mit leicht flüchtigen Verbindungen bzw. Analyten) in einer chromatographischen Säule verteilt wird. Während eine Hilfsphase (stationäre Phase) ruht, strömt die andere Hilfsphase (mobile Phase) in der Säule. Um den gasförmigen Analyten transportieren zu können, werden sogenannte Trägergase (mobile Phase), wie beispielsweise Wasserstoff, Stickstoff oder Helium verwendet. Des Weiteren unterscheidet man bei der stationären Phase zwischen „GC mit gepackten Säulen“,

hier dienen poröse Teilchen (z.B. Kieselgur mit  $d_p$  zwischen 150-250  $\mu\text{m}$ ) und dem Kapillar-GC wo die stationäre Phase durch einen Flüssigkeitsfilm immobilisiert wird. Zur Analyse von gasförmigen Analyten, wie beispielsweise Gase aus der Luft, wird die Gas-Fest-Chromatographie (GSC-gas solid chromatography) verwendet. Sind Trägermaterialien (imprägniert oder chemisch gebunden, mit dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt) im Einsatz, dann wird allgemein von Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC-gas liquid chromatography) gesprochen. In der Praxis werden heute fast ausschließlich Kapillarsäulen eingesetzt. Es können all jene Substanzen durch einen GC analysiert werden, die leicht flüchtig bzw. verdampfbar sind und wenn bei der Verdampfung keine Zersetzung stattfindet. (Gey, 2012)

Eingesetzt wird die (Kapillar)Gaschromatographie hauptsächlich für die Analyse von organischen Verbindungen im Bereich der analytischen Chemie und in der Umweltanalytik. Die wesentlichen Vorteile sind unter anderem die niedrige Nachweisgrenze, hohe Strukturinformationen (Kopplung an MS) und die Multikomponentenanalyse. Ein großer Nachteil des GC ist allerdings, dass aufgrund des geforderten Nichtzersetzens beim Verdampfen der Analyten, nur ca. 20% aller bekannten organischen Substanzen durch die GC analysierbar sind. Im Vergleich dazu sind durch die Flüssigchromatographie beinahe 80% der bekannten organischen Verbindungen bestimmbar. (Gey, 2012)

Abbildung 2.22 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines GC-Messgerätes.

Die wesentlichen Bestandteile sind wie folgt: (Gey, 2012)

- Trägergasversorgung
- Druck- und Strömungsregelung
- Injektionssystem (beheizbar)
- Trennsäule mit Säulenofen
- Detektionssystem
- Auswerteinheit

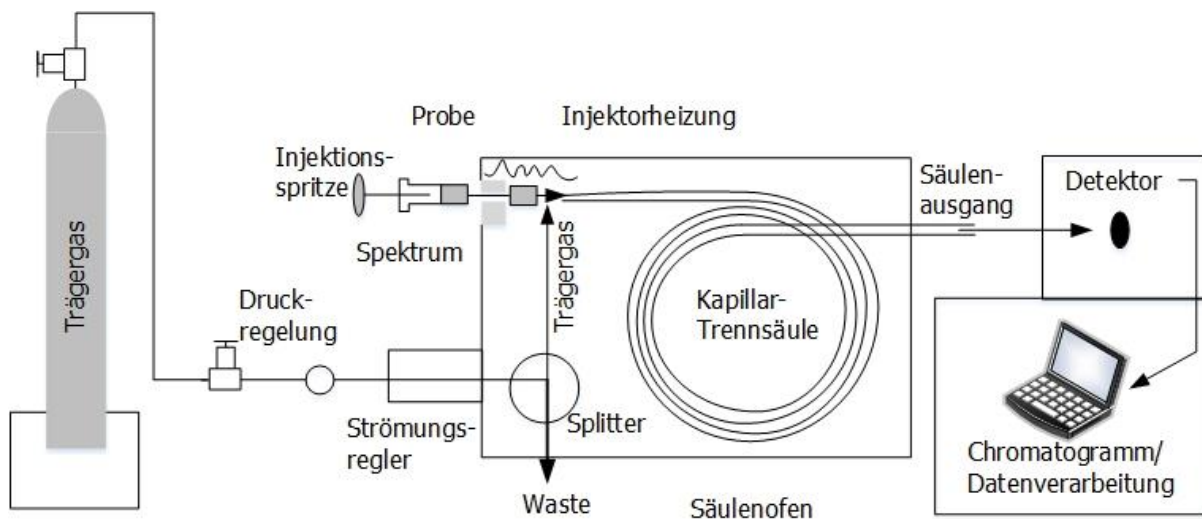


Abbildung 2.22: schematischer Aufbau eines GC-Messgerätes (Gey, 2012)

## 2.9.2 Massenspektrometer (MS)

Gemeinsam mit der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie wird das MS hauptsächlich für die Aufklärung der Struktur organischer Moleküle eingesetzt. Die MS-Methode hat den Nachteil, dass das Probenmaterial durch die Analyse verbraucht bzw. zerstört wird. Das MS ist in Kombination mit der Chromatographie (GC-MS oder LC-MS) hervorragend für die Analyse von Proben in komplexen Matrices geeignet. Die Nachweisgrenze reicht dabei bis zum Nano- bzw. Femtogrammbereich. Die Kombination des MS mit einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) ist für die Elementaranalyse von Metallen ebenfalls bestens geeignet. (Gey, 2012)

Hinsichtlich Funktionsweise werden beim MS die Moleküle der Probe mithilfe einer Ionenquelle in positiv und negativ geladene Ionen (gasförmig) überführt. Anschließend erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem „Masse-zu-Ladungsverhältnis“ in einem Analysator und in einem Detektor erfolgt die Registrierung. Um Kollisionen der Teilchen zu vermeiden, wird mittels einer Pumpe ein Hochvakuum im MS erzeugt. Das MS wird aufgrund der Iontrennung in einem elektromagnetischen oder elektrischen Feld den Trennmethode zugeordnet. (Gey, 2012)

In Abbildung 2.23 ist ein grundlegendes Schema eines MS dargestellt.

Wesentlich für die MS-Methode ist, dass die Beschleunigung (durch Beschleunigungsplatten) der an der Ionenquelle erzeugten geladenen Analyten in Richtung des Trennsystems erfolgt. (Gey, 2012)

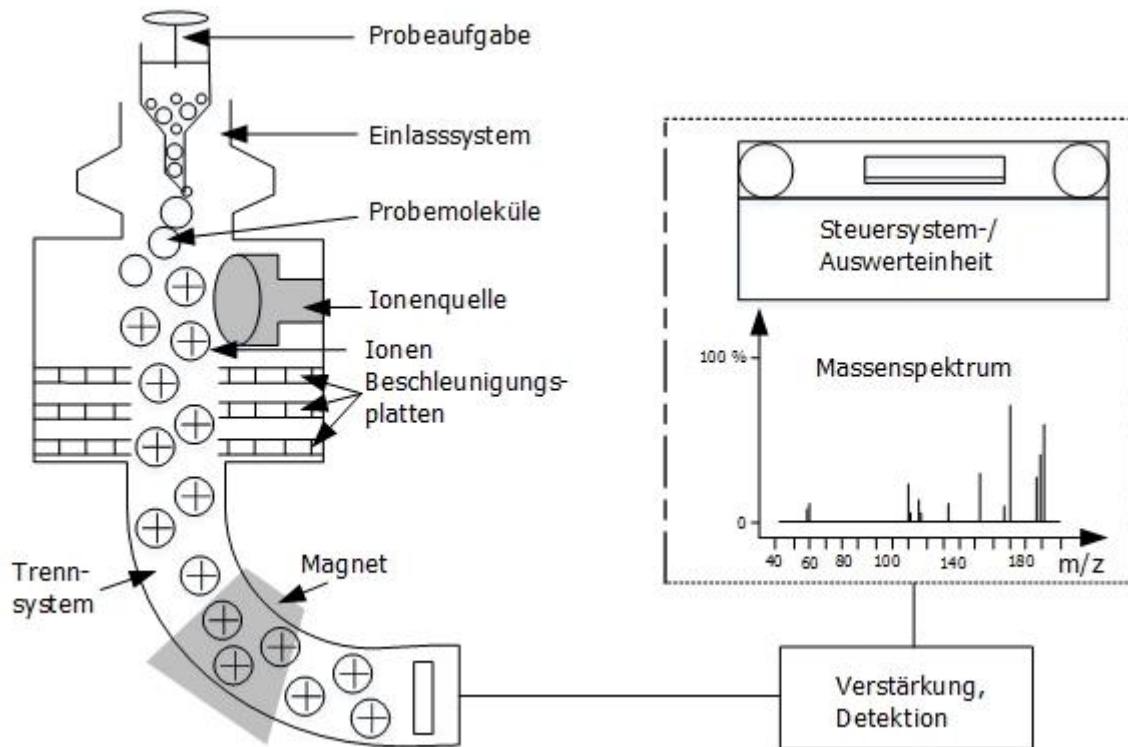


Abbildung 2.23: schematischer Aufbau eines MS (Gey, 2012)

### 3 Biologische Kraftstoffe

Aufgrund des Potentials für die Bereitstellung von Energie mit niedriger oder sogar Nullkohlenstoffemissionen, spielen erneuerbare Energiequellen (Sonne, Wind, Wasserstoff und Biomasse) eine bedeutende Rolle in der Energiepolitik. Durch das global wachsende Interesse fossile Brennstoffe durch erneuerbare Energiequellen zu substituieren, kann die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern minimiert und möglicherweise überwunden werden. Die thermo-chemischen und die bio-chemischen Umwandlungsprozesse bieten die Möglichkeit, synthetische Kraftstoffe zu erzeugen. (Rauch et al., 2013)

#### 3.1 Erste Generationen

##### 3.1.1 Rapsölmethylester (RME)

Rapsdiesel wird im Vergleich zu konventionellem Dieselkraftstoff nicht aus Rohöl, sondern aus tierischen Fetten und Pflanzenölen gewonnen. Aus diesem Grund ist er ein erneuerbarer Energieträger. Aus chemischer Sicht handelt es sich dabei um Fettsäuremethylester, der durch Umesterung von Pflanzenölen in Kombination mit Methanol hergestellt wird. Es erfolgt eine ca. 10%ige Abtrennung des Raps-Rohöls als Glycerin und wird durch fossiles Methanol ersetzt. (Watter, 2015)

Die Abbildung 3.1 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von RME.

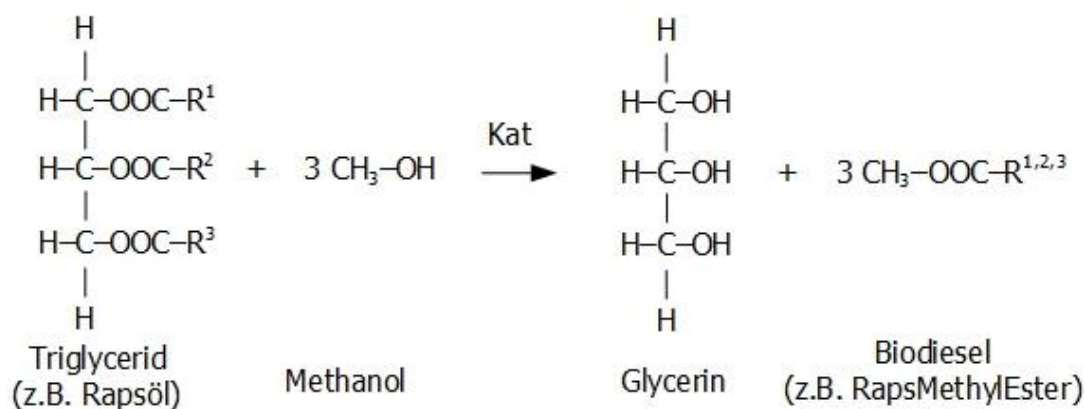


Abbildung 3.1: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von RME (Watter, 2015)

In Deutschland wird hauptsächlich Rapsöl eingesetzt, es sind aber auch andere Rohstoffe wie andere Pflanzenöle, Altspeisen- und Tierfette möglich. Die Umesterung trägt dazu bei, dass die Viskosität des unbehandelten Rapsöls deutlich gesenkt wird und kann dann aufgrund der physikalischen Eigenschaften als Dieselkraftstoff eingesetzt werden. Des Weiteren besitzt Rapsöl deutlich bessere Schmiereigenschaften als konventioneller Dieselkraftstoff, dadurch verringert sich der Verschleiß von diversen Einspritzmechaniken. Allerdings hat RME eine höhere Wasserlöslichkeit (Hydrolyse) als herkömmlicher Diesel. Ein weiterer Nachteil ist die Alterung, da RME-Diesel deutlich schneller altert als konventioneller Diesel. Dies kann zur Säurebildung, sowie zu Ablagerungen in kraftstoffführenden Komponenten führen. (Watter, 2015)

### 3.1.2 Bioethanol

Bioethanol (oder auch Agraralkohol), ist Ethanol das zur Gänze aus Biomasse oder biologisch abbaubaren Anteilen von Abfällen hergestellt wird. Die Verwendung von Bioethanol findet sich als synthetischer Kraftstoff wieder. Biomasse beinhaltet Stärke (wichtiger Inhalt pflanzlicher Zellen), diese wird durch Enzyme in Glukose aufgespaltet. Durch Vergären wird die Glukose mit Hefepilzen zu Ethanol und Kohlenstoffdioxid weiterverarbeitet. Beispielsweise werden in Deutschland bis zu 5% des Bioethanols zu Benzin beigemischt. In manchen Ländern, wie beispielsweise Brasilien enthält das Benzingemisch einen Bioethanolanteil bis zu 85%. Das Bioethanol besitzt dabei folgende Eigenschaften: (Watter, 2015)

- Dichte: ca. 0,785 kg/l
- Heizwert: 37 MJ/kg (9,1 kWh/l)

In Anhängigkeit der geographischen Lage werden unterschiedliche Rohstoffe für die Herstellung von Bioethanol eingesetzt. Während in Lateinamerika Zuckerrohr bzw. Zuckerrohr-Melasse verwendet werden, wird in Nordamerika Mais für die Produktion eingesetzt. In Europa hingegen sind Zuckerrüben, Zuckerrüben-Melasse, Kartoffeln und verschiedene Getreidearten als Rohstoff für die Ethanolproduktion im Einsatz. Die größte Anlage für die Bioethanolgewinnung in Europa befindet sich in Zeitz (Sachsen-Anhalt). Dort werden aus Rohstoffen wie Weizen, Gerste, und Mais jährlich ca. 260.000 m<sup>3</sup> Bioethanol produziert. (Watter, 2015)

### 3.1.3 Pflanzenöl

Pflanzenöle werden aus Ölpflanzen gewonnen und unterscheiden sich von ätherischen Ölen dadurch, dass sie Fettflecken auf Papier hinterlassen. Verwendet man Pflanzensamen für die Ölgewinnung, dann bezeichnet man diese als Ölsaaten. Das Öl kommt dabei in Form von Lipiden (ganz oder zumindest größtenteils wasserunlösliche (hydrophobe) Naturstoffe) in den Samen vor. Durch Auspressen der Samen wird das Pflanzenöl schlussendlich gewonnen. Pflanzenöl kann in unveränderter Form bei umgerüsteten Dieselmotoren direkt verwendet werden und ist daher Ausgangsstoff für synthetischen Diesel. Da es keine Norm hinsichtlich Dieselmotorverbrennung gibt, kann das Einsetzen von Pflanzenölen zu Problemen bezüglich Einhaltung von Abgasnormen führen. (Watter, 2015)

### 3.1.4 Dimethylether (DME)

Dimethylether hat zwei Methylgruppen als organische Reste und ist der einfachste Ether. Die Gewinnung erfolgt beispielsweise durch säurekatalytische Kondensation aus zwei Methanol Molekülen und die Abspaltung von Wasser. Siehe dazu die Gleichung (3.1). (Watter, 2015)



Des Weiteren ist DME polar und ein ausgezeichnetes Lösungsmittel in flüssiger Form. In der Technik ist DME eine Alternative zu Flüssiggas. Mit einer Cetanzahl von 55-60

kann DME als Dieselerersatz verwendet werden, wenn leichte Modifikationen (hauptsächlich an der Einspritzpumpe) vollzogen werden. DME gilt dann als „Biokraftstoff“ wenn er aus Biomasse hergestellt wird. Langfristig gesehen soll DME das Flüssiggas ablösen. (Watter, 2015)

### 3.1.5 Biogas

Biogas wird aus Biomasse in einer Biogasanlage erzeugt. Dabei fällt Dünger als Nebenprodukt an. Das produzierte Gas wird sehr häufig für die Strom- und Wärmeerzeugung mit Gasmotoren genutzt, man spricht dann von Kraft-Wärme-Kopplung und Blockheizkraftwerken (BHKW). (Watter, 2015)

Abbildung 3.2 zeigt das schematische Fließbild einer Biogasanlage.

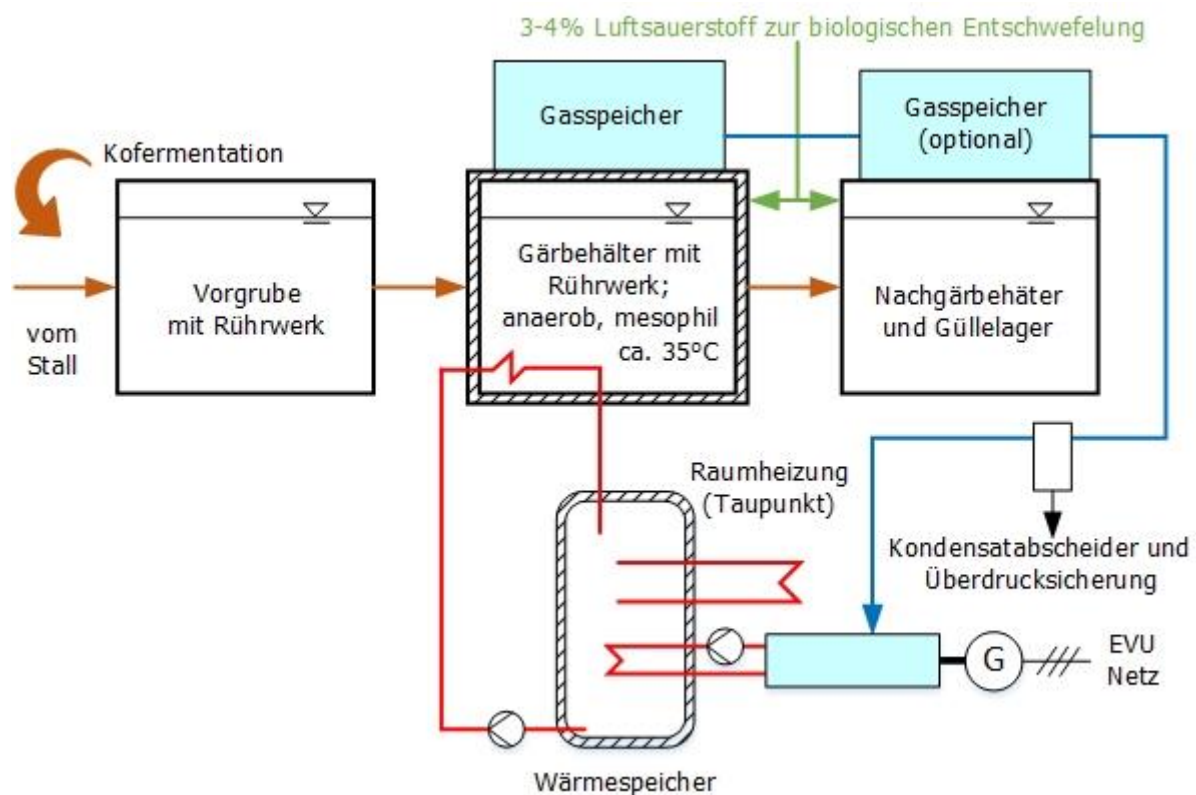


Abbildung 3.2: Fließbild einer Biogasanlage (Watter, 2015)

Durch Aufbereitung von Biogas entspricht das Produkt chemisch dem Erdgas mit folgenden Eigenschaften: (Watter, 2015)

- Dichte: 0,72-0,83 kg/m<sup>3</sup>
- Brennwert: 48,5 MJ/kg

Ein wesentlicher Vorteil ist, dass Biogas mit 178 GJ/ha deutlich höhere Energieerträge aufweist, als Biodiesel mit 5 GJ/ha. (Watter, 2015)

## 3.2 Zweite Generation

### 3.2.1 Biomass to Liquids (BtL)

Als BtL-Kraftstoffe (zu Deutsch: Biomasse zu Flüssigkeit) werden Kraftstoffe bezeichnet, die durch Synthese aus Biomasse hergestellt werden. Mittels der Vergasung (siehe Kapitel 2.3.3) wird ein Synthesegas erzeugt, das durch die FT-Verfahren (siehe Kapitel 2.4) zu einem Kraftstoff synthetisiert wird. Im Vergleich zu den anderen synthetischen Treibstoffen, ist hier feste Biomasse (Holz, Stroh) der Rohstoff für die Kraftstoffproduktion. Somit wird die gesamte geerntete Biomasse für die Produktion verwendet werden, wodurch sich ein höherer spezifischer Flächenertrag ergibt. Durch die thermische Umwandlung fallen je nach Verfahren unterschiedliche Nebenprodukte (Strom, Wärme, Naphtha) an. Dies hat zur Folge, dass ca. 30-60% der gespeicherten Energie nicht als Treibstoff genutzt wird. Der spezifische Treibstoffenergieertrag je Hektar Fläche ist daher nicht unbedingt höher als bei anderen synthetischen Kraftstoffen. (Watter, 2015)

### 3.2.2 Bioethanol der zweiten Generation

Es ist auch möglich, Ethanol aus pflanzlichen Abfällen, Holz, Stroh oder Ganzpflanzen herzustellen. Diese Art nennt man Cellulose-Ethanol oder Lignocellulose-Ethanol. Die Gewinnung erfolgt durch Vergärung von pflanzlichen Abfallstoffen. Im Vergleich zu Bioethanol der ersten Generation weist das Cellulose-Ethanol eine niedrigere CO<sub>2</sub>-Bilanz auf und steht in keiner Konkurrenz mit der Lebensmittelindustrie. Die Forschung für die Cellulose-Ethanol-Produktion befindet sich im Moment noch am Anfang, allerdings sind Demonstrationsanlagen bereits in Betrieb. Es ist derzeit nicht möglich, durch dieses biotechnologische Verfahren wasserfreies Ethanol bzw. mit geringem Anteil an Wasser herzustellen. Das Wasser-Ethanol-Gemisch ist in dieser Form nicht als Kraftstoff geeignet. Es wird angestrebt, künftig kostengünstigere Reststoffe wie Stroh, Holzreste, Energiepflanzen (Rutenhirse, Chinaschilf) zu verwenden, da diese keine intensive landwirtschaftliche Bewirtschaftung benötigen und auf minderwertigen Böden wachsen. Durch mehrstufige thermische, chemische und enzymatische Verfahren wird der Alkohol aus Lignocellulose hergestellt. (Watter, 2015)

Die Abbildung 3.3 zeigt die Herstellung von Cellulose-Ethanol.



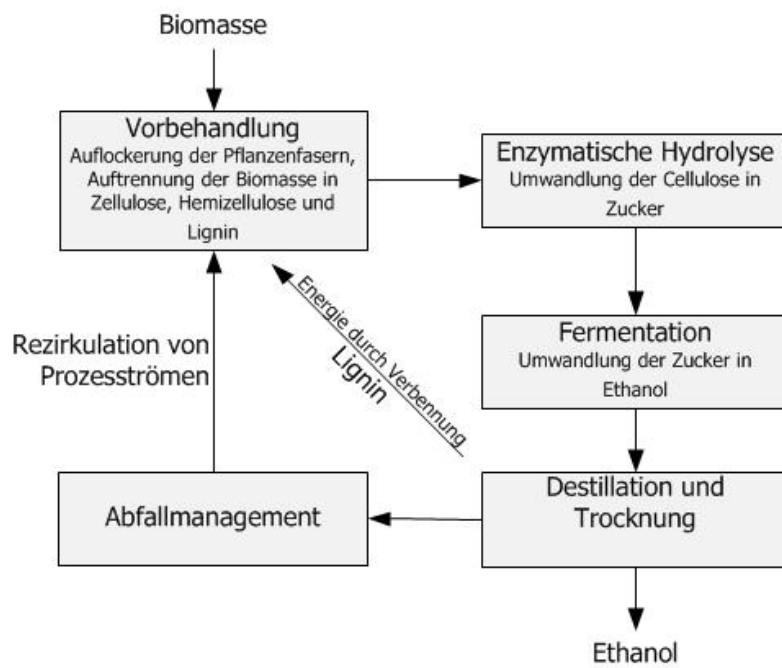


Abbildung 3.3: Herstellung von Cellulose-Ethanol (Watter, 2015)

## 4 Power-to-Liquids (PtL)

In der Zukunft wird es notwendig sein, innerhalb der Stromnetze Energiespeicherkapazitäten zu schaffen. Speziell die erneuerbaren Energiesysteme belasten die Stabilität des Netzes durch kurzfristige und saisonale Schwankungen. Die Nachfrage nach Biokraftstoffen für den Verkehrssektor mit Strom aus dem Netz hat in den letzten Jahren massiv zugelegt. (Groß, 2015)

### 4.1 Bedeutung von Power-to-Liquid in der Energiewende

Biomasse als Basis für ein Power-to-Liquid bzw. ein Power-to-Solid Speichersystem ist die bekannteste und älteste Form. Für Lebewesen stellt Biomasse einen „Kurzzeitspeicher“ dar, allerdings wurde sie über Jahrmillionen in fossile Energieträger konvertiert und ist somit ein „Langzeitspeicher“. Eine Deckung des Energie- und Kraftstoffbedarfs ist mittels Biomasse alleine nicht möglich, daher ist eine synthetische Nachbildung durch beispielsweise Power-to-Gas oder Power-to-Liquids notwendig. Um den Energiesektor zu dekarbonisieren, sind nicht nur Gas, wie Methan und Wasserstoff von Bedeutung, sondern auch flüssige und feste Energieträger, die eine hohe Energiedichte aufweisen. Insbesondere in den Bereichen Luftfahrt, Schifffahrt, Schwerlast- und Langstreckenverkehr ist die Abhängigkeit von Kraftstoffen mit hoher gravimetrischer und volumetrischer Energiedichte auch in absehbarer Zeit vorhanden. Akkumulatoren und Wasserstoff können Kraftstoffe hier nur begrenzt substituieren. Hinsichtlich Schifffahrt bietet Methan eine interessante Alternative, allerdings ist speziell die Luftfahrt sehr stark von flüssigen Kohlenwasserstoffen abhängig. Für das Power-to-Liquids-Konzept bieten sich Zielprodukte wie Benzin, Diesel, Kerosin, Methanol, Wachse und DME an. (Sterner, 2014)

Die Abbildung 4.1 zeigt das C-H-O-System um  $\text{CO}_2$  und Wasser in flüssige Kohlenstoffe zu wandeln. Die Herstellungskette beginnt damit, dass im ersten Schritt Wasser zu  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  mittels Elektrolyse gespalten wird, siehe dazu Kapitel 2.7. Im darauffolgenden Schritt wird entweder  $\text{H}_2$  mit  $\text{CO}_2$  vermischt und anschließend erfolgt die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  oder das  $\text{H}_2$  wird direkt mit  $\text{CO}$  vermischt. Das dabei anfallende Wasser wird auskondensiert. Der nächste Schritt ist die Aufkonzentrierung des  $\text{CO}$  mit weiteren  $\text{H}_2$  und die Herstellung von Kohlenwasserstoffen mittels der Fischer-Tropsch-Synthese, siehe dazu Kapitel 2.4. Es wird dabei wiederum Wasser gebildet, welches abgeschieden wird und das erzeugte Produkt kann durch Raffinerieprozesse veredelt werden. Durch dieses Verfahren lassen sich aus erneuerbaren Energiequellen Alternativen zu Erdöl erzeugen, die in die bestehende Kraftstoffinfrastruktur miteingebunden werden können. (Sterner, 2014)

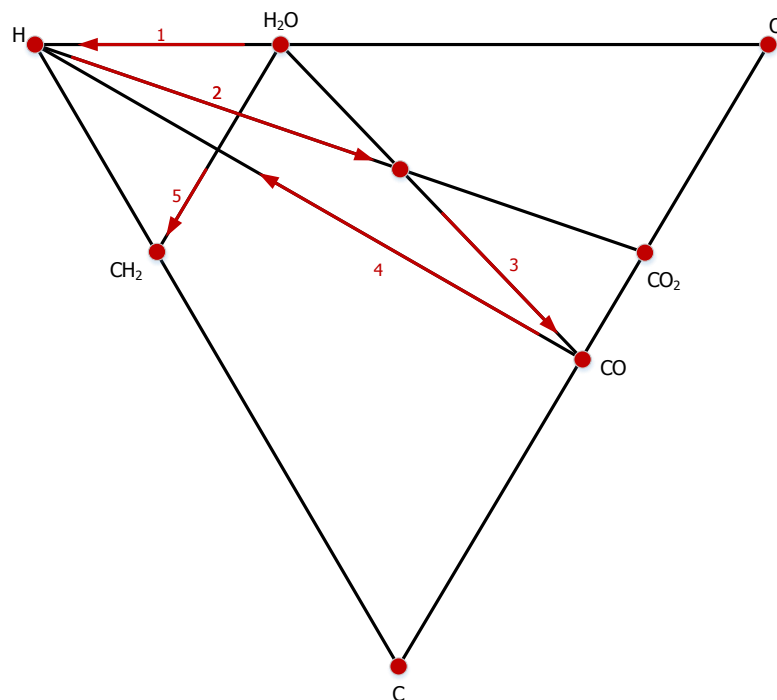


Abbildung 4.1: C-H-O-System für die Umwandlung von Wasser und CO<sub>2</sub> in flüssige Kohlenwasserstoffe (Sternier, 2014)

Die in Abbildung 4.1 rot dargestellten Nummern haben folgende Bedeutung: (Sternier, 2014)

1. Elektrolyse
2. Bildung von Konvertierungsgas (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)
3. Auskondensation von H<sub>2</sub>O
4. Bildung von Synthesegas (2H<sub>2</sub>+CO)
5. Synthese

## 4.2 Konzept Winddiesel

Die EU hat das Ziel die Volkswirtschaften zu sogenannten „Low-Carbon Economies“ (kohlenstoffarme Wirtschaften) zu konvertieren um langfristige Klimaziele zu erreichen. Vor allem in Ländern wie Deutschland, die keine Grundlastabdeckung durch Wasserkraft aufweisen, wird die Energieversorgung auf andere erneuerbare Energiequellen, wie z.B. Windkraft oder Photovoltaik beruhen. Aber auch in Ländern deren Wasserkraft, Kernenergie und die Nutzung von CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage) sehr weit ausgebaut sind, werden regional hohe Anteile an Solar- und Windenergie haben. In den letzten Jahren wurde deutlich, dass die unterschiedlichen Energiesysteme miteinander verbunden werden müssen. Die Schlüsseltechnologie für die Vernetzung dieser Energiesektoren sind die Energiespeichersysteme. Das Konzept Winddiesel bietet eine Möglichkeit der chemischen Energiespeicherung und eine Alternative zu „Power to Gas“.

Vor allem in Deutschland beschäftigt sich eine Vielzahl an Forschern mit dem Thema Energiespeicher. Angereizt durch das politisierte Stichwort „Energiewende“, wurde die Forschung beschleunigt. Das „Power to Gas“ Konzept ist bisher die einzige Technologie die es ermöglicht, große Mengen an überschüssiger elektrischer Energie über Wochen und Monate in Form von  $H_2$  und  $CH_4$  zu speichern und umzuwandeln. Des Weiteren ermöglicht das Konzept den Ausgleich von saisonalen Schwankungen durch erneuerbare Energien. Erst wenn seitens des Stromnetzes ein saisonaler Energiespeicher notwendig wird, kann das „Power to Gas“ Konzept trotz seines niedrigen Wirkungsgrades von ca. 40% und den hohen Investitionskosten implementiert werden. Durch die Kraftstoffnutzung auf Erdölbasis nutzt die Menschheit einen chemischen Energiespeicher, der von der Natur über Millionen Jahre geschaffen wurde. Dieser Verbrauch hat nicht nur zum Klimawandel, sondern auch zur sogenannten „Peak-Oil“ beigetragen und führt dazu, dass fossile Energieträger knapp werden. Daher ist es umso wichtiger einen alternativen Treibstoff nachhaltig zu entwickeln. Die Elektromobilität ist zwar in der Lage Energie für PKWs bereitzustellen, allerdings ist es nicht möglich, aufgrund der benötigten hohen Energiedichte, den Schwerlastverkehr und den Flugverkehr mit elektrischer Energie zu betreiben. Diese Tatsache wird dadurch verstärkt, dass der Schwer- und der Luftverkehr im Gegensatz zum Individualverkehr steigende Raten aufweist. Die Verwendung des „Power to Gas“ wird in der Literatur als eine Alternative zur Kraftstoffbereitstellung diskutiert. Die regenerativen Energieträger  $H_2$  und  $CH_4$  werden durch Elektrolyse, aus überschüssigen Strom oder durch Umwandlung von  $CO_2$  mit elektrolytischen  $H_2$  zur Verfügung gestellt. Einen Schritt weiter in der Verfahrenskette ist die Kopplung überschüssiger elektrischer Energie an einen Fischer-Tropsch-Prozess, wodurch in weiterer Folge Diesel hergestellt werden kann. Dieses Konzept wird Winddiesel genannt. (Groß, 2015)

Abbildung 4.2 zeigt die Erweiterung der Biomassevergasung zur FT-Synthese und die daraus resultierende Biodieselproduktion.

Die Idee dieser Technologie besteht darin, dass eine BtL-Anlage auf Basis der FT-Synthese mit mehr als 8.000 Stunden pro Jahr als Grundlast betrieben wird. Die elektrische Spitzenleistung wird dazu verwendet  $H_2$  durch Elektrolyse zu erzeugen. Während der Grundlast wird Biomasse in Synthesegas bei einem optimalen  $H_2:CO$  Verhältnis von 2:1 konvertiert und in den nachgeschalteten FT-Prozess geleitet. (Groß, 2015)

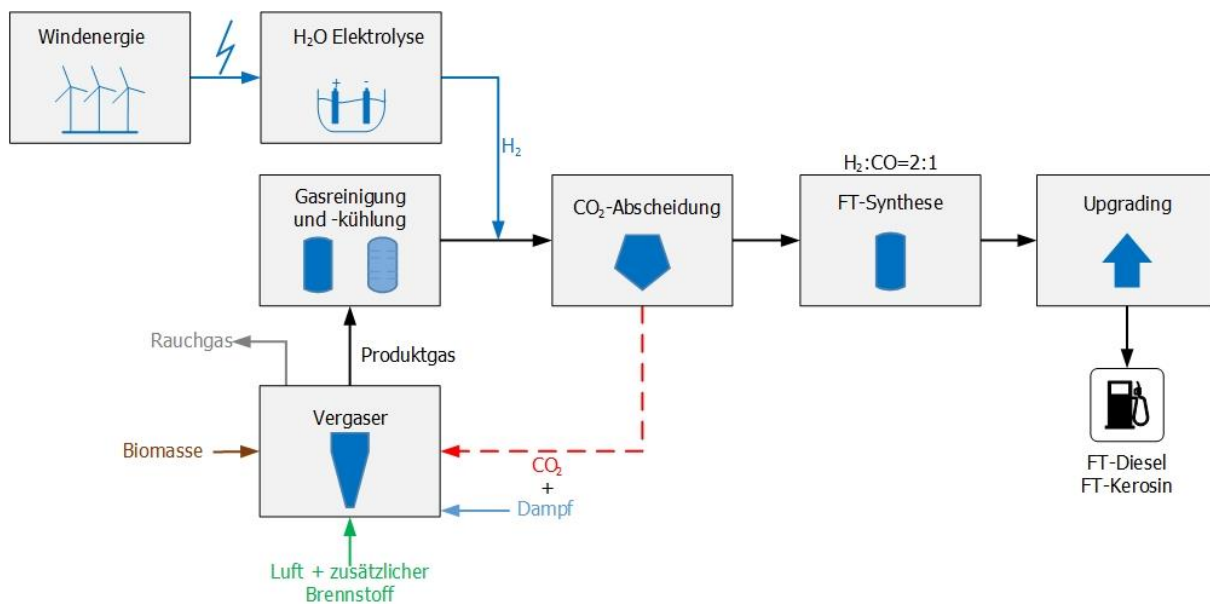


Abbildung 4.2: Winddieselkonzept (Groß, 2015)

Im FT-Reaktor werden Kohlenwasserstoffe gebildet, die anschließend durch Hydroprocessing oder Rektifikation aufgewertet werden. Wird H<sub>2</sub> der Prozesskette zugeführt, dann wird die Vergasungszone des FICFB mit CO<sub>2</sub> oder einer Mischung aus CO<sub>2</sub> und Dampf fluidisiert. Das überschüssige CO<sub>2</sub> nach der Vergasung wird vom Synthesegas abgetrennt, recycelt und der Vergasung erneut zugeführt. Die Zugabe von CO<sub>2</sub> verringert das H<sub>2</sub>:CO Verhältnis und ermöglicht es, den aus der Windenergie gewonnen elektrolytischen Wasserstoff sinnvoll zu verwerten. (Groß, 2015)

Die Abscheidung des CO<sub>2</sub> kann beispielsweise über einen Aminwäscher erfolgen. Solche Absorptionsanlagen bestehen aus einem Absorber und einer Desorberkolonne. Das mit CO<sub>2</sub> angereicherte Gas steigt in eine Absorberkolonne (bei Normaldruck und Temperaturen von ca. 40°C) nach oben. Das Lösungsmittel hingegen rieselt im Gegenstromprinzip nach unten und reagiert mit dem Kohlendioxid. In der Desorberkolonne findet bei ca. 120°C die Abtrennung des Kohlendioxids statt. Das nun regenerierte Waschmittel wird abgekühlt und dem Absorber zugeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, dass es durch die Regeneration des Lösungsmittels sehr energieaufwendig ist. Als Lösungsmittel wird häufig MEA (Monoethanolamin) verwendet. (Deutsches Umweltbundesamt, 2005)

Das abgetrennte CO<sub>2</sub> kann nun der Vergasung zugeführt werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil des Winddieselkonzepts, da somit Kohlendioxid recycelt und weiterverarbeitet wird.

Für die Auslegung von Aminwäschern sind der Volumenstrom des Gases, der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Gas und die gewünschte Reinheit von Bedeutung. Weitere wesentliche Parameter sind der benötigte Lösungsmittelumlauf, der Energiebedarf für die Regeneration des Lösungsmittels und der Rückkühlbedarf des Rauchgases vor Eintritt in den Wäscher. (Deutsches Umweltbundesamt, 2005)

Der einzuspeisende Wasserstoff durch die Elektrolyse beeinflusst die Vergasungsweise. Wird  $\text{CO}_2$  als Vergasungsmittel verwendet, dann sinkt der Wasserstoffanteil nach der Vergasung (umgekehrte Wasser-Gas-Reaktion, siehe Gleichung (2.7)). Dadurch kann zusätzlich Wasserstoff eingespeist werden, um ein  $\text{H}_2:\text{CO}$  Verhältnis von 2:1 zu erreichen. Des Weiteren können durch  $\text{CO}_2$  als Vergasungsmittel mehr Produkte erzeugt werden.

### 4.3 Power-to-Liquid zur Gewinnung von Methanol

Die Gewinnung von Methanol erfolgt heute noch überwiegend durch fossile Rohstoffe wie Methan oder Kohle. Methanol könnte für die Dekarbonisierung des Energiesektors eine wesentliche Rolle spielen und durch den Aufbau eines Power-to-Liquid Speichersystems kann das Methanol nachhaltig aus erneuerbaren Energien gewonnen werden. Für das Power-to-Liquid-Methanol-Speichersystem sind folgende Komponenten notwendig, die je nach Konstellation unterschiedlich eingesetzt werden können: (Sternier, 2014)

- Speicherung des Wasserstoffs: Speichertechnologie und Elektrolyse (siehe Kapitel 2.8.2 und 2.7)
- Herstellung und Speicherung des Methanols: Methanolsynthese und oberirdischer Mineralölspeicher oder Pipelines bzw. Tankstellen
- Ausspeichertechnologien: stoffliche Nutzung, Ottomotor, Gasturbine, GuD (Gas und Dampfkraftwerk), BHKW, Wärmepumpen, Kältemaschine, Brennstoffzellenfahrzeuge und Turbinenantriebe

In Abbildung 4.3 ist der Aufbau eines PtL-Methanol-Speichersystems dargestellt. Die Systeme unterscheiden sich hauptsächlich in der Verwendung des Methanols. Im Vergleich zu gasförmigen Energieträgern wie Methan oder Wasserstoff, liegen die Vorteile in der volumetrischen Energiedichte und im leichteren Handling hinsichtlich Logistik (Be- und Entladung von Tanks). Gegenüber der FT-Synthese verfügt die Methanolsynthese über eine höhere Selektivität und weist hinsichtlich der Energieumwandlung einen höheren Wirkungsgrad auf. Des Weiteren findet Methanol Einsatz in der Chemie. (Sternier, 2014)

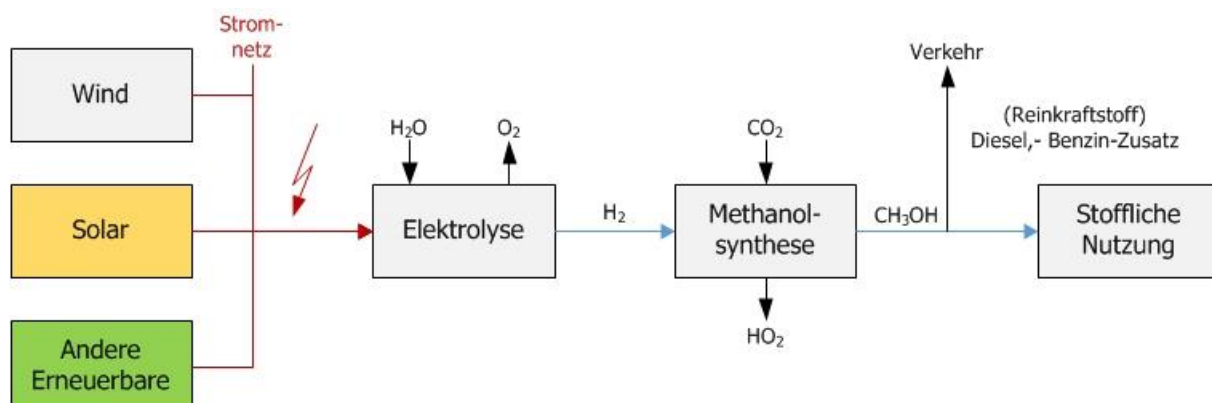


Abbildung 4.3: Aufbau des Power-to-Liquid-Methanol-Speichersystems (Sternier, 2014)

Derzeit ist es zwar nicht möglich eine vorhandene Infrastruktur wie bei Power-to-Gas zu nutzen, allerdings lässt sich Methanol effizient herstellen und ist in einem gewissen Maß auch kompatibel mit der Mineralölinfrastruktur. Nach heutigem Stand wird Methanol Benzin im einstelligen Bereich beigemischt und bietet eine Möglichkeit die geforderten (Bio)Kraftstoffquoten zu erfüllen und somit eine Erhöhung der erneuerbaren Energien im Verkehrssektor zu erreichen. Ein wesentlicher Nachteil von Methanol ist die Toxizität. (Sterner, 2014)

## 4.4 Vergleich PtL und PtG

### 4.4.1 Exkurs Power-to-Gas

Beim Power-to-Gas-Konzept wird (wie beim Power-to-Liquid-Konzept) Wasserstoff aus (überschüssiger) elektrischer Energie durch einen Elektrolyseur gewonnen. Mithilfe des produzierten Wasserstoffs und einer CO<sub>2</sub>-Quelle wird daraufhin Methan erzeugt. Im Vergleich zur Wasserstoffproduktion weist die Methanisierung einen geringeren Wirkungsgrad auf. Allerdings ist das synthetisch erzeugte Methan dem Erdgas physikalisch sehr ähnlich und kann somit in die bestehende Erdgasinfrastruktur eingebunden werden. Zudem ist es möglich, Methan zu Produkten, wie DME, Methanol, Ethanol und Ameisensäure weiterzuverarbeiten. Diese Produkte sind wesentliche Einsatzstoffe in der Chemie und können auch als Treibstoffe für Mobilitätszwecke eingesetzt werden. (Steinmüller, 2014)

In Abbildung 4.4 ist das Power-to-Gas-Konzept mit den verschiedenen Anwendungen dargestellt. Der gesamte Prozess kann in die Produktion von Wasserstoff und Methan, Speicherung und Transport sowie Anwendung und Endenergie unterteilt werden.

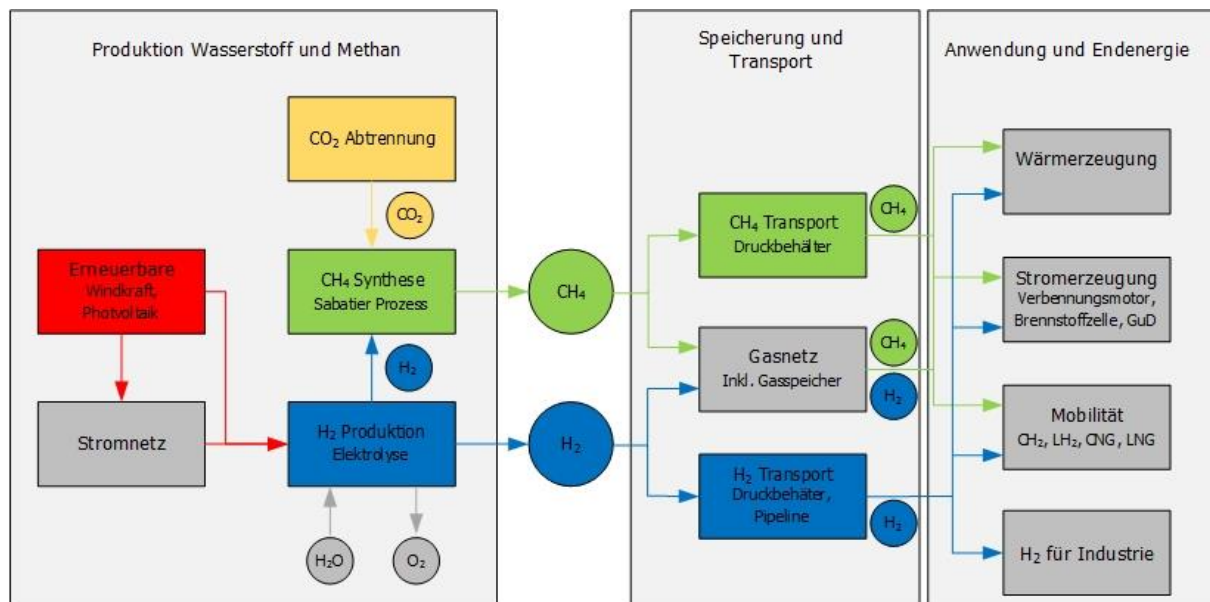


Abbildung 4.4: Power-to-Gas-Konzept mit Anwendungen (Steinmüller, 2014)

In Abhängigkeit von den eingesetzten Komponenten und der Betriebsweise steigt bzw. sinkt die Effizienz eines Verwertungspfades. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass durch zusätzliche Komponenten die Effizienz sinkt. Aus diesem Grund sollte das System

möglichst einfach gehalten werden. Es empfiehlt sich, das produzierte Produkt (Wasserstoff und Methan) direkt zu verwerten, da beispielsweise eine Umwandlung in Strom zu Verlusten führt. Um den energetischen Wirkungsgrad zu verbessern, sollte die entstehende Abwärme genutzt werden. Wird die gesamte Prozesskette betrachtet, dann verursachen Elektrolyse und Methanisierung die größten Verluste. (Steinmüller, 2014)

#### **4.4.2 Vorteile von PtL gegenüber PtG**

Durch die Verabschiedung der Richtlinie 204/94/EU am 22. Oktober 2014 versucht die europäische Union den Einsatz von alternativen Kraftstoffen und ein Tankstellennetz für erneuerbare Energiequellen für den Transport zu fördern. Studien haben gezeigt, dass das Marktpotential für alternative Kraftstoffe bis zum Jahr 2020 vollständig von Biokraftstoffen dominiert wird. Die Relevanz der Elektromobilität wird in den Jahren 2020-2025 gegeben sein und wasserstoffbetriebene Systeme finden ihren Einsatz erst ab 2030. Die FT-Synthese kann so betrieben werden, dass die erhaltenen Produkte beinahe vollständig kompatibel zu Diesel- und Benzinkraftstoffen sind. Des Weiteren ist die Tankstelleninfrastruktur bereits vorhanden und die-Produkte können somit ohne zusätzliche Investitionskosten in den Markt eingegliedert werden. In naher Zukunft könnte lediglich Methan aus Power-to-Gas-Systemen eine Konkurrenz für die FT-Kraftstoffe darstellen. (Groß, 2015)

Ein weiterer Vorteil ist das Syntheseverfahren, da der FT-Prozess isotherm betrieben werden kann. Dadurch ist der Katalysator der FT-Synthese weniger empfindlich auf Lastschwankungen als jener bei PtG-Systemen. Der Slurryreaktor ist Stand der Technik und kann mit diversen Lastschwankungen, die durch Stromspeichertechnologien hervorgerufen werden, sehr gut umgehen. Im Vergleich dazu befinden sich Dreiphasenreaktoren für die Methanisierung noch in der Entwicklungsphase. Darüber hinaus ist derzeit noch nicht geklärt, wie die Methanisierung aus PtG-Systemen auf schnelle Lastschwankungen reagiert. Nach derzeitigem Stand steht fest, dass die CO<sub>2</sub>-Methanisierung über Ni-Katalysatoren langsamer erfolgt als die CO-Methanisierung. (Groß, 2015)

Weitere Vorteile finden sich im Anlagenbau und im Betrieb. Die wechselnden Lastströme des Synthesegases können beispielsweise von einer Winddiesel-Anlage ohne zusätzliche Einrichtungen weiterverarbeitet werden. Im Vergleich dazu müsste bei PtG-Anlagen ein Puffersystem für das erzeugte H<sub>2</sub> installiert werden, um einen Ausgleich der unterschiedlichen Lastströme zu schaffen, wodurch die Investitionskosten steigen würden. Ein weiterer Vorteil ist der prinzipielle Aufbau der beiden Konzepte. PtG-Anlagen erfordern zwingend Wasserstoff, der aus überschüssigem Strom zu Verfügung gestellt wird, wodurch möglicherweise die jährlichen Betriebsstunden sinken. Das Winddieselkonzept hingegen basiert auf der Vergasung von Biomasse und auf der FT-Synthese und kann durch diese Hauptkomponenten deutlich mehr Betriebsstunden verzeichnen, denn die Zugabe von H<sub>2</sub> aus überschüssigem Strom bringt lediglich zusätzliche Produktausbeute und fließt daher nicht in die Umwandlungsrate der eingesetzten Biomasse ein. (Groß, 2015)



## 4.5 Oceanfuels als Weiterentwicklung von PtG und PtL

Eine weitere Option für die Energiebereitstellung ist die Nutzung der globalen Windpotentiale des Meeres, da die Erdoberfläche zu ca. 71% von Ozeanen bedeckt ist und das größte Windpotential auf dem Meer vorhanden ist. Derzeit wird nur ein geringer Teil der verfügbaren Windenergie des Meeres genutzt. Ein weiteres Argument für den Ausbau wäre die öffentliche Akzeptanz. Die Nutzung der Energie der Ozeane greift nicht in unmittelbare Nähe von Wohnräumen ein. Ebenso sind die Umweltauswirkungen geringer als beispielsweise die Nutzung von Biomasse, fossile Energie oder Kernenergie. Die Nutzung der Windenergie auf dem Meer unterscheidet sich von der Windkraft an Land dadurch, dass eine bessere Anlagenauslastung erzielt werden kann. Allerdings besteht auch ein höherer Aufwand durch Wartungen, Installationen und Logistik. Des Weiteren werden Offshore-Anlagen durch Wellen- und Eisgänge mehr belastet. Eine mögliche Anlage für die Herstellung von Methanol könnte dabei eine schwimmende halbtauchende Plattform sein. Die Auslastung solcher Anlagen wird auf ca. 4.350 Betriebsstunden geschätzt. Bei einem angenommenen Wirkungsgrad von 26% würden dabei ca. 4,2 Millionen Tonnen Methanol (entspricht 11.600 MWh) erzeugt werden. (Sternier, 2014)

Prinzipielle Vorteile dieses Konzepts sind folgende Argumente: (Sternier, 2014)

- Das Windenergiepotential des Meeres wird genutzt.
- Potential des tiefen Wassers kann im Vergleich zu klassischen Offshore-Windkraftanlagen verwertet werden.
- Die hervorragenden Windbedingungen führen zu hohen Auslastungen der Anlage.
- Durch geeignete Konstruktionen können solche Windkraftstoffparks mit hoher Leistung realisiert werden.
- Bei optimaler Auslegung und dementsprechender Automatisierung kann Personal eingespart werden.

Die Nachteile dieser Technologie lassen sich wie folgt argumentieren: (Sternier, 2014)

- Aufgrund der Verankerungssysteme sind Tiefen von mehr als 100 m notwendig und die Plattformen befinden sich dadurch weit entfernt von Küsten.
- Ähnlich wie bei klassischen Offshore-Windanlagen ist auch hier die Anlagentechnik sehr teuer. Des Weiteren ist der Anlagenzugang vom Wetter abhängig und Teile wie Windkonverter und Plattform befinden sich unter mechanischer Beanspruchung.
- Derzeit gibt es (mit Ausnahme von Plattformen für die Erdöl- und Erdgasgewinnung) fast keine Erfahrungen mit schwimmenden Windplattformen.

Ein weiteres Konzept im Bereich Oceanfores ist die sogenannte „Segelenergie“. Es handelt sich dabei um ein kombiniertes Wind-Wasserkraft-Speicher-System, das als Energieschiff ausgeführt wird. Durch ein Segelsystem, wird das Schiff in Bewegung gebracht und ein Teil der kinetischen Energie des Schiffes wird von einer Turbine in Strom umgewandelt. Die Stromerzeugung kann auch alternativ direkt aus der Windenergie vollzogen werden. Gemeinsam mit Wasser und CO<sub>2</sub> wird der Strom durch elektrochemisches Umwandeln in eine Energieform gebracht, die gespeichert werden kann. Diese Energieschiffe können konstant das verfügbare Windpotential nutzen um, erneuerbare Kraftstoffe zu produzieren. (Sternier, 2014)

Das Konzept Segelenergie hat folgende Vorteile (Sternier, 2014)

- Nutzen der erneuerbaren Windenergie des Meeres.
- Bei diesem Konzept werden etablierte Technologien, wie Windantrieb durch Segeltechnologie, Schiffbau und Strömungsmaschinen genutzt, die in weiterer Folge kombiniert werden. Dadurch sinkt das Risiko einer Fehlfunktion.
- Am Meer sind deutlich höhere Windgeschwindigkeiten vorhanden und das Schiff ist in der Lage windreichen Gebieten zu folgen. Es sind hohe Auslastungen von mehr als 7.000 Stunden möglich.
- Die Wartung ist wesentlich einfacher als bei Plattformen, da die Energieschiffe an Häfen steuern können.
- Die erzeugten Kraftstoffe können sehr einfach in vorhandene Versorgungswege eingespeist werden.
- Wirtschaftliches Wachstum durch das Thema „Green Ships“ in den Bereichen marine Wirtschaft, Anlagen- und Maschinenbau.

Dem stehen allerdings folgende Nachteile gegenüber: (Sternier, 2014)

Aufgrund des Schichtbetriebs muss ständig Personal vorhanden sein. Größere Energieschiffe erreichen wahrscheinlich einen höheren wirtschaftlichen Erfolg bzw. ist ein hohes Maß an Automatisierung erforderlich.

Die Realisierung eines Pilotschiffes erfordert hohe Investitionen. Des Weiteren wird eine Zulassung für den Schiffsverkehr notwendig sein. (Sternier, 2014)

## **4.6 Wirtschaftlichkeit**

### **4.6.1 Kraftstoffverordnung**

Die Kraftstoffverordnung 2012 (Fassung vom 29.01.2015) ist eine Verordnung des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Qualität von Kraftstoffen und die nachhaltige Verwendung von Biokraftstoffen. (BMLFUW, 2015)

#### 4.6.1.1 Geltungsbereich und Begriffsbestimmungen

Die Verordnung legt zum einen die Gesundheits- und Umweltaspekte für die Kraftstoffe in Fremdzündungs- und Kompressionszündungsmotoren, sowie die technischen Anforderungen der Motoren und Regelungen für Biokraftstoffe fest. Des Weiteren hat die Verordnung das Ziel die Lebenszyklustreibhausgase zu minimieren. (BMLFUW, 2015)

Otto- und Dieselmotoren müssen sich nach der Richtlinie 98/70/EG einer Spezifikation- und Prüfverfahren unterziehen. (BMLFUW, 2015)

Unter „Biokraftstoffe“ versteht der Gesetzgeber flüssige oder gasförmige Kraftstoffe für den Verkehr, die auf Basis von Biomasse hergestellt werden. Darunter fallen, sofern diese für die Verbrennung in Fahrzeugmotoren eingesetzt werden, folgende Produkte: (BMLFUW, 2015)

- Bioethanol (siehe Kapitel 3.1.2)
- Fettsäuremethylester (FAME): aus pflanzlichen oder tierischen Ölen oder Fetten
- Biomethan (siehe Kapitel 3.1.4): Als Kraftstoff muss Erdgasqualität erreicht werden
- Biomethanol: auf Basis Biomasse hergestelltes Methanol
- Biomethylether: Dimethylether aus Biomasse
- Bio-ETBE (Ethyl-Tertiär-Butylether): aus Bioethanol hergestellt, Anteil an erneuerbaren Energien von 37% (bezogen auf den Energiegehalt)
- Bio-MTBE (Methyl-Tertiär-Butylether): aus Biomethanol hergestellt, Anteil an erneuerbaren Energien von 22% (bezogen auf den Energiegehalt)
- Synthetische Biokraftstoffe: aus Biomasse durch industrielle Verfahren hergestellte KW (Kohlenwasserstoffe) oder KW-Gemische
- Biowasserstoff: aus Biomasse hergestellter Wasserstoff
- Reines Pflanzenöl: durch Auspressen, Extraktion, oder ähnliche Verfahren aus Ölsaaten hergestelltes, chemisch unverändertes Öl in reiner oder raffinierter Form
- Superethanol E 85: Gemische mit einem Bioethanol von mindestens 70% und höchstens 85%
- Hydrierte Pflanzen oder tierische Öle (Hydrotreated Vegetable Oil-HVO): in Hydrieranlagen oder in Co-Hydrieranlagen aus pflanzlichen oder tierischen Ölen oder Fetten hergestellte KW.

Als „Lebenszyklusemissionen“ werden sämtliche CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>- und N<sub>2</sub>O-Nettoemissionen verstanden, die dem Kraftstoff und deren beigemischten Bestandteile oder dem Energieträger angerechnet werden können.

Es werden dabei sämtliche Phasen (Gewinnung, Anbau, Landnutzungsänderungen, Transport, Vertrieb, Verarbeitung und Verbrennung), unabhängig von dem Orten, an dem die Emissionen auftreten, betrachtet. (BMLFUW, 2015)

Die „Treibhausgasemissionen je Energiegehalt“ werden durch die Gesamtmasse der kraftstoff- oder energieträgerbedingten Treibhausgasemissionen in CO<sub>2</sub>-Äquivalent, dividiert durch den Gesamtenergiegehalt des Kraftstoffes („unterer Heizwert“) oder des Energieträgers, berechnet. (BMLFUW, 2015)

#### **4.6.1.2 Anrechenbarkeit von „Biokraftstoffen“**

Unabhängig davon, ob die Ausgangsstoffe innerhalb oder außerhalb der europäischen Union erzeugt wurden, werden sämtliche unter dem Begriff „Biokraftstoffe“ erzeugten Produkte angerechnet, solange die Substitutionspflicht (anteilmäßiges Ersetzen von fossilen Kraftstoffen durch „Biokraftstoffe“) und die Treibhausgas-Minderungspflicht (Minderung der „Lebenszyklusemissionen“) sowie die Anforderungen zum Zeitpunkt des Inverkehrbringens, erfüllt werden. Des Weiteren muss ein Nachhaltigkeitsnachweis vorliegen. (BMLFUW, 2015)

Werden „Biokraftstoffe“ aus Abfällen, Reststoffen aus land- und forstwirtschaftlicher Produktion (einschließlich Fischerei oder Aquakulturen), Verarbeitungsrückständen, zellulosehaltigem Non-Food-Material oder lignozellulosehaltigem Material erzeugt, dann gelten folgende Bestimmungen: (BMLFUW, 2015)

1. Die Substitutionspflicht dieser „Biokraftstoffe“ gegenüber den sonstigen „Biokraftstoffen“ wird doppelt angerechnet, wenn: (BMLFUW, 2015)
  - Ausgangsstoffe nicht absichtlich verändert wurden, um unter den Begriff Abfall zu fallen und
  - der Prozess, bei dem Reststoffe aus land- und forstwirtschaftlicher Erzeugnisse, Fischerei und Aquakulturen oder Verarbeitungsrückstände anfallen, nicht soweit verändert wurde, dass noch mehr Reststoffe bzw. Verarbeitungsrückstände anfallen als zuvor.
2. Des Weiteren muss für die doppelte Anrechnung als „Biokraftstoff“ jeder spezifische Ausgangsstoff zur Herstellung der Produkte von der Umweltbundesamt GmbH registriert und geprüft werden.
3. Die doppelte Anrechnung gemäß der Substitutionspflicht kann eine zeitliche und mengenmäßige Beschränkung des Ausgangsstoffes beinhalten.

#### **4.6.1.3 Vermischen von „Biokraftstoffen“**

„Biokraftstoffe“ die die Nachhaltigkeitskriterien, die Substitutionspflicht und die Minderung der Treibhausgasemissionen erfüllen, dürfen dann mit „Biokraftstoffen“ vermischt werden, die die Nachhaltigkeitskriterien nicht erfüllen. Diese Mischungen müssen durch ein Massenbilanzsystem eindeutig zugeordnet werden, sodass eine Zuordnung und Verfolgung der Mengen nachhaltiger und nicht nachhaltiger „Biokraftstoffe“ möglich ist. (BMLFUW, 2015)

Jene „Biokraftstoffe“, die unterschiedlichen Nachhaltigkeitseigenschaften aufweisen und denen die Substitutionspflicht, sowie die Minderung der Treibhausgasemissionen angerechnet werden soll, dürfen nur durch die Aufzeichnung mittels Massenbilanz vermischelt werden. Die Summe sämtlicher „Biokraftstoffe“ die dem Gemisch entnommen wird, muss dieselben Nachhaltigkeitseigenschaften und in dieselbe Menge aufweisen, wie die Summe sämtlicher „Biokraftstoffe“, die dem Gemisch zugeführt wird. (BMLFUW, 2015)

Die Treibhausgas-Minderungsquote des Gemisches errechnet sich über den gewichteten Mittelwert der jeweiligen Treibhausgas-Minderungsquoten der einzelnen Komponenten. Des Weiteren dürfen die Komponenten nur dann mitgerechnet werden, wenn sie vor der Vermischung die Erfordernisse der Nachhaltigkeitskriterien erfüllen. (BMLFUW, 2015)

## **4.6.2 Marktpotential**

Das folgende Kapitel basiert auf der Marktuntersuchung der Universität Wien, Fakultät für Wirtschaftswissenschaften, Institut für Betriebswirtschaftslehre aus dem Endbericht „Energiesysteme der Zukunft“.

Es wurden dabei halbstrukturierte qualitative Interviews mit Fuhrparkverantwortlichen ausgewählter Unternehmen aus diversen Branchen bzw. Marktsegmenten durchgeführt. Ziel dieser Befragungen ist die Evaluierung des Marktpotentials von BioFiT- (Bio-Fischer-Tropsch) Produkten. (Stummer, 2008)

### **4.6.2.1 Auswahl Marktsegmente und Unternehmen**

Die Auswahl der jeweiligen Unternehmen richtete sich zum einen nach der Branche und zum anderen nach der Fuhrparkgröße des Unternehmens. Die Firmen wurden aus folgenden Branchen gewählt: (Stummer, 2008)

- Personaltransportunternehmen
- Holzverarbeitende Klein- und Mittelbetriebe (KMU)
- Agrarbetriebe
- Zusteller
- Bauunternehmen
- Kundendienstunternehmen
- Fahrschulen

In Summe wurden bei der Untersuchung 83 Unternehmen befragt. Eine Klassifizierung der jeweiligen Unternehmen erfolgte nach der Anzahl der Mitarbeiter, siehe dazu die Tabelle 4-1. (Stummer, 2008)

Tabelle 4-1: Struktur der befragten Unternehmen (Stummer, 2008)

| Typ                  | Anzahl der Beschäftigten | Vorkommen | Anmerkung                             |
|----------------------|--------------------------|-----------|---------------------------------------|
| Kleinstunternehmen   | <10                      | 27        | Agrarbetriebe, Fahrschulen            |
| Kleine Unternehmen   | <50                      | 21        | Fahrschulen, Taxi, Holz, Kundendienst |
| Mittlere Unternehmen | <250                     | 15        | Kundendienst, Bauunternehmen          |
| Großunternehmen      | >=250                    | 17        | Bauunternehmen, Personaltransporte    |

Die Verteilung der erfassten Fahrzeuge lautet wie folgt: (Stummer, 2008)

- 42% PKW
- 39% sonstige Fahrzeuge (z.B. Baufahrzeuge)
- 18% LKW
- Zweiräder: verschwindend gering

#### 4.6.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse können in eine qualitative segmentspezifische und in eine qualitative aggregierte Betrachtung eingeteilt werden. Die qualitative Betrachtung repräsentiert welche Faktoren für die jeweilige Branche hinsichtlich Treibstoffen wichtig sind. Die Tabelle 4-2 zeigt die Ergebnisse.

Die qualitative aggregierte Betrachtung wurde nach folgenden Kriterien ausgewertet:

- Qualität
- Marketing
- Regionale Herstellung
- Preisstabilität
- Kostenfaktor
- Preisaussage
- Zahlungsbereitschaft

Tabelle 4-2: Ergebnisse der qualitativen segmentspezifischen Betrachtung (Stummer, 2008)

| Branche   | Aussagen und Faktoren  |
|---|--|
| Personen-transport-Unternehmen                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zentrale Entscheidungsfaktoren: Preis und Qualität</li> <li>- Umweltaspekt (Marketing): untergeordnete Rolle</li> <li>- geringe Zahlungsbereitschaft</li> </ul>   |
| Holzgewinnende und -verarbeitende KMUs          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Entscheidungsfaktor: Preis</li> <li>- Zahlungsbereitschaft für BioFiT vorhanden</li> <li>- Umweltaspekt und Marketingvorteil: geringe Bedeutung</li> <li>- Restholz stellt begrenzte Ressource dar</li> </ul>                 |
| Agrarbetriebe                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Interesse an regional hergestellten Alternativtreibstoff ist groß</li> <li>- Entscheidungsfaktor: Preis</li> <li>- Zahlungsbereitschaft für BioFiT vorhanden</li> <li>- Agrarbetriebe sind oft Rohstoffproduzenten</li> </ul> |
| Zusteller                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Herstellergarantie sehr wichtig</li> <li>- Marketingaspekt von Bedeutung</li> <li>- Zahlungsbereitschaft gering</li> <li>- Preisfluktuationsunabhängigkeit als positiv bewertet</li> </ul>                                    |
| Baubranche                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Entscheidungskriterium: Qualität</li> <li>- aufgrund geringer Importkosten Regionalität von Vorteil</li> <li>- Zahlungsbereitschaft stark divergierend</li> </ul>   |
| Kundendienstunternehmen mit Serviceorientierung | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Entscheidungskriterium: Flächendeckende Verfügbarkeit</li> <li>- preissensible Branche</li> </ul>   |
| Fahrschulen                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Entscheidungskriterium: Herstellergarantie</li> <li>- Branche eher konservativ</li> </ul>   |

Die Ergebnisse hinsichtlich Produktqualität zeigt die Abbildung 4.5. Die Umfrage hat gezeigt, dass die Qualität mit jenen der jetzigen Treibstoffe gleichzustellen ist. Daraus folgt, dass der Kunde zufrieden ist, wenn die FT-Treibstoffe dieselbe Qualität wie die am Markt vorherrschenden Kraftstoffe aufweisen. Auffallend ist, dass speziell Leasingunternehmen an der Qualität weniger interessiert sind. (Stummer, 2008)

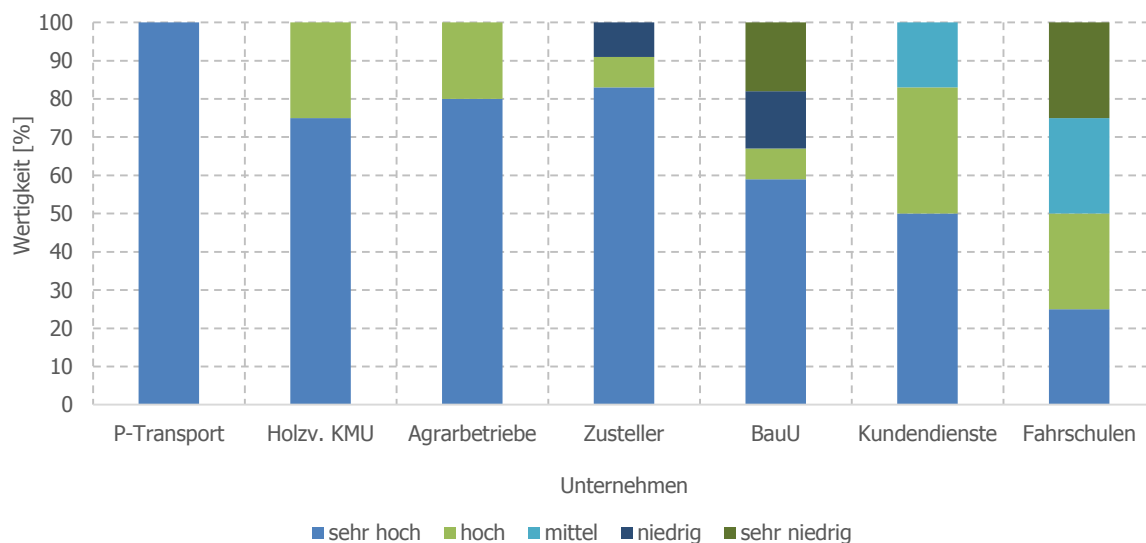


Abbildung 4.5: Befragungsergebnisse Qualität (nach Stummer, 2008)

Bei der Umfrage hinsichtlich Nutzbarkeit von FT-Produkten für das Marketing stellt sich nach der Abbildung 4.6 heraus, dass dies nur einen geringen Stellwert hat. (Stummer, 2008)

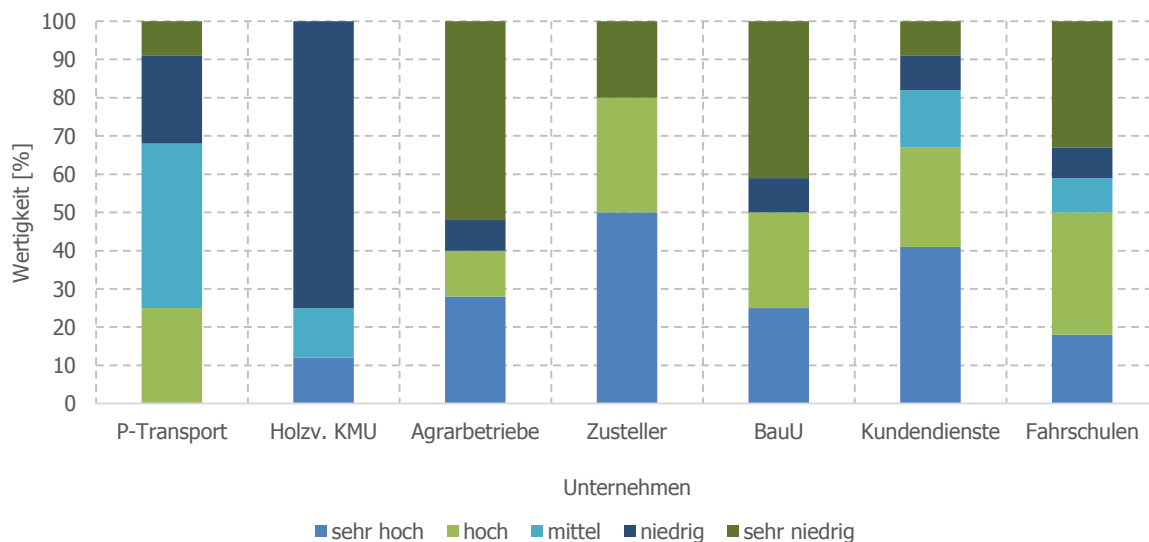


Abbildung 4.6: Befragungsergebnisse Marketing (nach Stummer, 2008)

Die Abbildung 4.7 zeigt, dass insbesondere bei den Agrarbetrieben und den holzverarbeitenden Unternehmen die regionale Herstellung von Bedeutung ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass diese Branchen mögliche Zusteller der Rohprodukte für die FT-Produkte sein könnten. (Stummer, 2008)



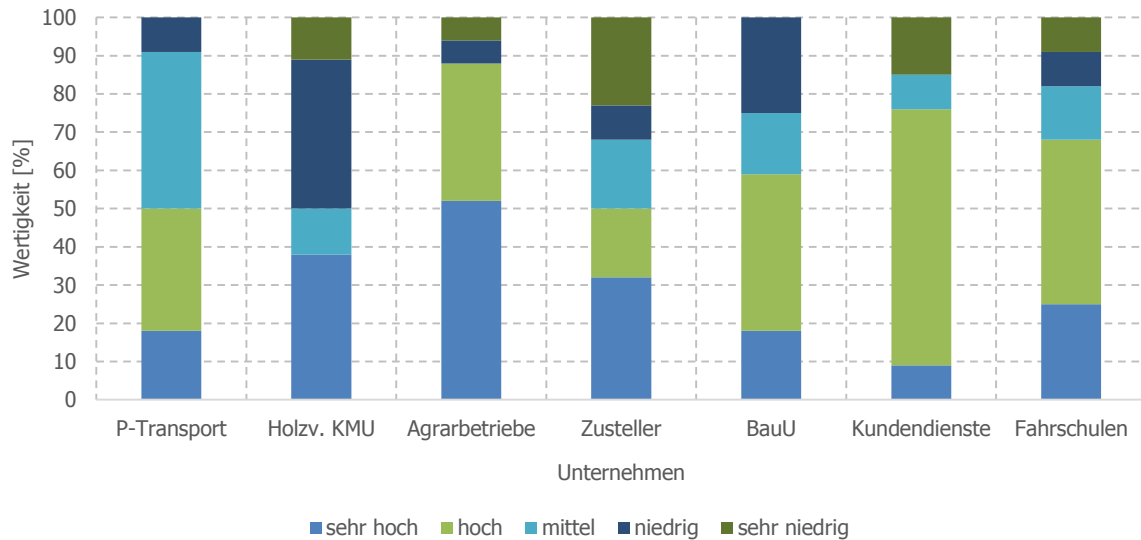


Abbildung 4.7: Befragungsergebnisse regionale Herstellung (nach Stummer, 2008)

Wie in der Abbildung 4.8 ersichtlich ist, finden Zusteller- und Kundendienstunternehmen in der Preisstabilität ein wichtiges Argument. Zu erwähnen ist, dass sich bei dieser Umfrage herauskristallisiert hat, dass holzverarbeitende KMU eine Preisstabilität des Holzes für unmöglich halten. (Stummer, 2008)

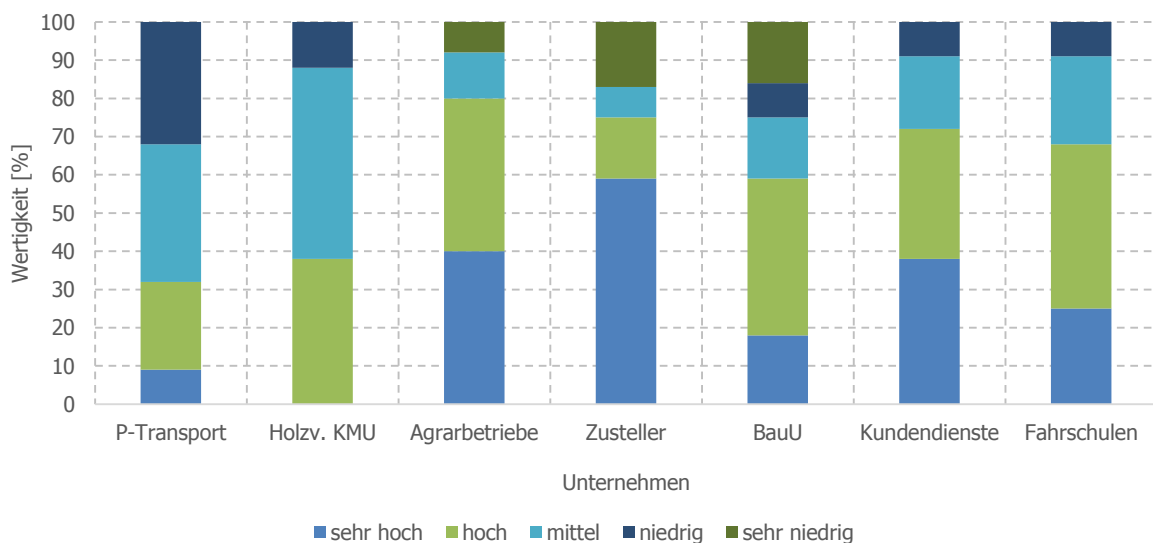


Abbildung 4.8: Befragungsergebnisse zur Preisstabilität (nach Stummer, 2008)

Ein wesentlicher Entscheidungsfaktor bei der Mehrheit der befragten Unternehmen ist der Treibstoffpreis. Hierzu müssen zwei Typen unterschieden werden. Es gibt Typen von Unternehmen (z.B. Personentransport) die über einen kostengünstigen Vertrag mit Tankstellen verfügen und somit einen konstanten Spritpreis erhalten. Zum anderen gibt es Branchen (z.B. Zusteller), die von den herrschenden Spritpreisen abhängig sind. (Stummer, 2008)

Die Ergebnisse hinsichtlich der Fragestellung ob der Spritpreis ein wesentlicher Kostenfaktor ist zeigt die Abbildung 4.9.

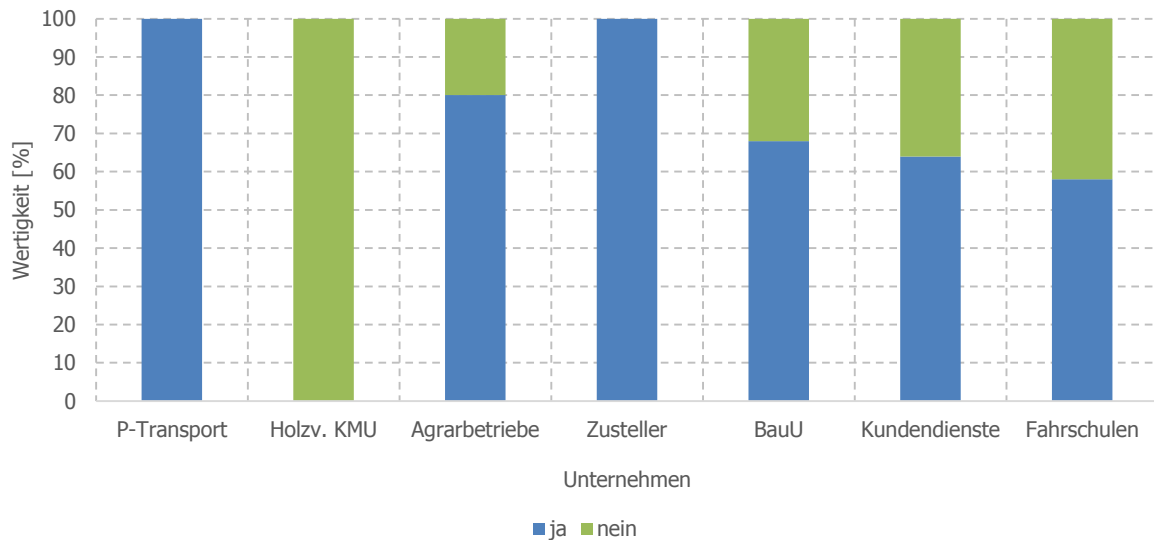


Abbildung 4.9: Befragungsergebnisse hinsichtlich Kostenfaktor (nach Stummer, 2008)

Bei der Frage, ob der Preis als Entscheidungsfaktor bei der Wahl des Treibstoffs ist, stellte sich heraus, dass 86% der Befragten den FT-Diesel dem konventionellen Kraftstoff vorziehen würden, sofern der gleiche Preis vorhanden ist. Daraus folgt, dass der Preis als Entscheidungsfaktor sehr wichtig ist. (Stummer. 2008)

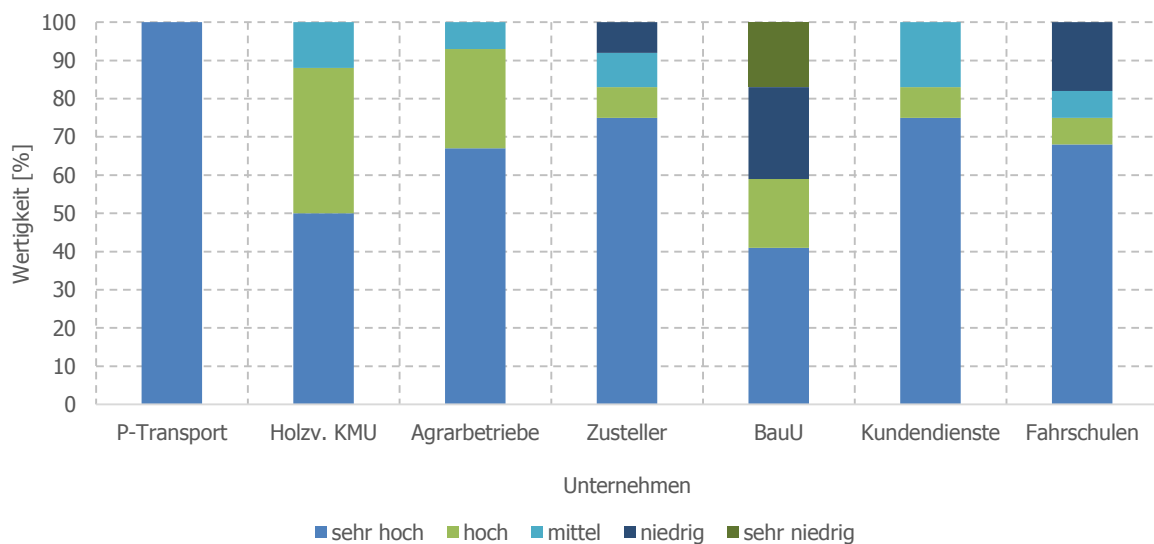


Abbildung 4.10: Preis als Entscheidungsfaktor bei der Wahl des Treibstoffs (nach Stummer, 2008)

In Abbildung 4.11 ist die Zahlungsbereitschaft der einzelnen Branchen dargestellt. Die Fragestellung hierzu war, dass wenn ein konventioneller Treibstoff einen Euro kostet, wie viel sollte nach Meinung des Befragten ein FT-Produkt kosten. Die 100%-Marke bedeutet daher, dass der konventionelle Treibstoff gleich viel wie das FT-Produkt kostet. Die Resultate der Befragung streuen, allerdings kann gesagt werden, dass jene Branchen, die einen geringeren Jahrestreibstoffverbrauch aufweisen, zu eher höheren Preistoleranzen tendieren. (Stummer, 2008)

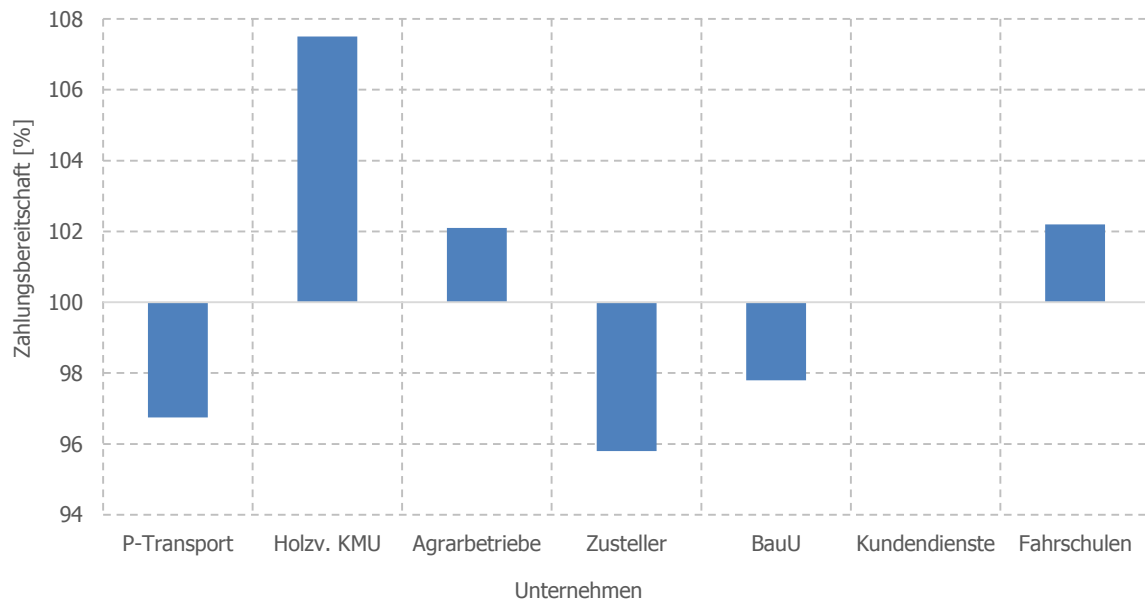


Abbildung 4.11: Zahlungsbereitschaft (nach Stummer, 2008)

## 4.7 Sensitivitätsanalyse

Bei der Sensitivitätsanalyse werden vier unterschiedliche Szenarien hinsichtlich wirtschaftlicher Aspekte miteinander verglichen. Bei diesen Szenarien handelt es sich um die in Kapitel 4.2 beschriebene Rückführung des CO<sub>2</sub> als Vergasungsmittel und die daraus resultierende Einspeisung des durch Windenergie und elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs. Es werden dabei folgende Vergasungsmöglichkeiten miteinander verglichen:

- 0% CO<sub>2</sub> bei 100% H<sub>2</sub>O
- 50% CO<sub>2</sub> bei 50% H<sub>2</sub>O
- 75% CO<sub>2</sub> bei 25% H<sub>2</sub>O
- 100% CO<sub>2</sub> bei 0% H<sub>2</sub>O

Als konstante Eingangsparameter werden folgende Größen definiert:

- Brennstoffleistung: 100 MW
- Betriebsstunden: 8000 h/a
- Nutzungsdauer: 20 Jahre

- Fremdfinanzierung: 100%
- Elektrische Energie zu 100% über Windkraft

Durch die unterschiedlichen Vergasungsmethoden ergeben sich nach Tabelle 4-3 folgende Größen. Die Leistung der Elektrolyse wird jeweils nach Gleichung (4.1) bestimmt.

Tabelle 4-3: Vergleich der unterschiedlichen Vergasungsmethoden (Groß, 2011)

| Größe                       | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| Einzuspeisender Wasserstoff |   |   |   |   |
| [kmol/h]                    | 56  | 447   | 708   | 988   |
| [Nm <sup>3</sup> /h]        | 1.260   | 10.019  | 15.858  | 22.130  |
| Produkte                    |   |   |   |   |
| Benzin [To/a]               | 7.839   | 9.253   | 10.581  | 12.257  |
| Diesel [To/a]               | 8.275   | 9.767   | 11.168  | 12.938  |
| Wachs [To/a]                | 20.905  | 24.674  | 28.215  | 32.685  |

$$P_{\text{Elektrolyse}} = \dot{V}_{\text{H}_2} \cdot C \quad (4.1)$$

$P_{\text{Elektrolyse}}$  Leistung der Elektrolyse [kW]  
 $\dot{V}_{\text{H}_2}$  Volumenstrom des zu erzeugenden Wasserstoffs [Nm<sup>3</sup>/h]  
 $C$  spezifischer Energieverbrauch von alkalischen Elektrolysesystemen [kWh/Nm<sup>3</sup>]

Die Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf der Produkte aller vier Vergasungsmethoden. Bei den drei Produkten (Benzin, Diesel und Wachs) hat das Bestimmungsmaß  $R^2$  einen Wert von 0,9975. Der lineare Zusammenhang zwischen den Vergasungsmethoden ist daher gegeben. Weitere Berechnungen mit anderen Vergasungsoptionen wie beispielsweise 70%-CO<sub>2</sub> und 30%-H<sub>2</sub>O können mit diesen Werten ausreichend genau angenähert werden.

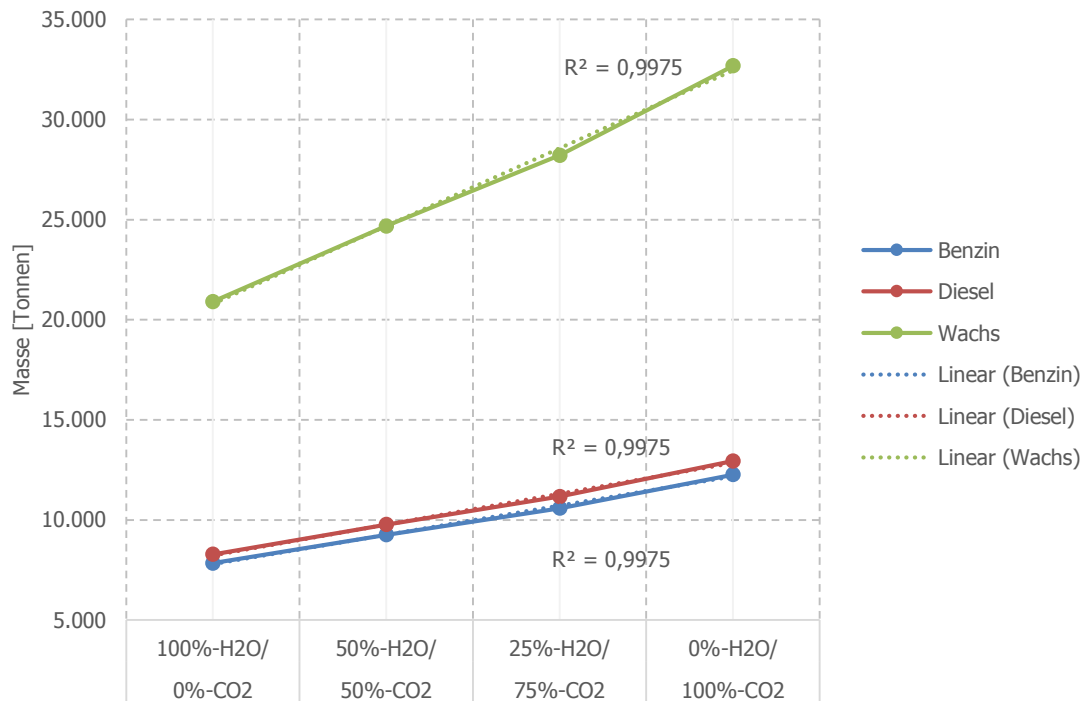


Abbildung 4.12: Verlauf der Produkte in Abhängigkeit der Vergasung

Der spezifische Energieverbrauch von alkalischen Elektrolysesystemen liegt zwischen 4,1 und 4,5 kWh/Nm<sup>3</sup>. (Diekmann et al., 2014)

Für die Berechnung der Elektrolyseleistung wird der Mittelwert genommen (4,3 kWh/Nm<sup>3</sup>). Die Leistung des Windparks ist dieselbe wie jener der Elektrolyse.

Die Windparkleistung richtet sich nach der Elektrolyseleistung, da die Verluste der elektrischen Energie bis zum Elektrolyseur vernachlässigt werden. Die interne Stromversorgung (Vergasung, FT-Synthese) soll ebenfalls über die Windenergie versorgt werden.

Eine 100 MW Anlage benötigt dafür 5,4 MW elektrische Leistung. (Rauch, 2016c)

#### 4.7.1 Investitionskosten

Die Investitionskosten hängen davon ab, wie viel CO<sub>2</sub> recycelt und der Vergasung zurückgeführt wird, da sich dadurch die einzuspeisende Wasserstoffmenge ändert und der Elektrolyseur entsprechend ausgelegt werden muss. In weiterer Folge muss die Leistung der Windenergie ebenfalls angepasst werden. Durch die Rückführung des CO<sub>2</sub> wird ein Aminwäscher benötigt, dessen Größe sich allerdings an der Brennstoffleistung richtet.

Für die Anlagenkomponenten Brennstoffaufbereitung-/lagerung, Trockner, Vergaser, Synthesegas- und Rauchgasreinigung, Feingasreinigung, Kompression und FT-Synthese werden Literaturwerte (Schöneberger et al., 2008) entnommen. Durch den „Chemical Engineering Plant Cost Index“ (CEPCI) werden diese Kosten angepasst. Dies ergibt eine Reduktion der Investitionskosten von 3%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Stahlpreis seit dem Jahr 2008 gesunken ist.

Für die Berechnung der Investitionskosten des Elektrolyseurs (1.290 €/kW) und des Windparks (1.400 €/kW) werden leistungsspezifische Werte herangezogen (Menanteau et al., 2011). Für die gesamte Sensitivitätsanalyse wird von einer alkalischen Elektrolyse ausgegangen, siehe dazu Kapitel 4.7.2.

Die Kosten für den Aminwäscher stammen aus einem internen Angebot. (Rauch, 2016b)

#### 4.7.1.1 Betriebskosten

Die Betriebskosten sind teilweise auch von der Vergasungsmethode abhängig, da sich aufgrund der unterschiedlichen Elektrolyse- und Windparkleistungen höhere bzw. niedrigere Investitionskosten ergeben und dadurch die jährlichen Kreditrückzahlungsraten voneinander abweichen.

Die Kostenstellen Personal, Betriebsmittelkosten, Wartung, Reststoffentsorgung und Stromgestehungskosten sind bei allen vier Szenarien konstant.

Der Zinssatz für die Kreditkosten wird variiert um den Einfluss entsprechend beziffern zu können, siehe dazu Kapitel 4.7.5.

Die Tabelle 4-4 zeigt die jährlichen Betriebskosten. Die Berechnung der Personalkosten (20 Mitarbeiter) erfolgt durch einen Literaturwert (Schöneberger et al., 2008), sowie durch Anpassung mit dem Tariflohnindex. Im Jahr 2008 erhöhte sich der Tariflohn für Angestellte im Bereich Energieversorgung um 106,3% im Vergleich zum Jahr 2006 (Wirtschaftskammer Österreich, 2016a) und im 2016 war die Lohnerhöhung durchschnittlich bis März 2016 130,3%. (Wirtschaftskammer Österreich, 2016b). Die Lohnerhöhung von 2008 bis 2016 beträgt demnach ca. 122,5%.

Die Kosten für Betriebsmittel (Katalysator, Adsorptionsmittel, RME), Wartung und Reststoffentsorgung wurden ebenfalls aus der Literatur entnommen. (Schöneberger et al., 2008)

Tabelle 4-4: Betriebskosten

| Kostenstelle                    | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|---------------------------------|---|---|---|---|
| Personal [€/a]                  | 1.225.510                                     | 1.225.510                                     | 1.225.510                                     | 1.225.510                                     |
| Betriebsmittelkosten [€/a]      | 1.780.000                                     | 1.780.000                                     | 1.780.000                                     | 1.780.000                                     |
| Wartung [€/a]                   | 1.780.000                                     | 1.780.000                                     | 1.780.000                                     | 1.780.000                                     |
| Reststoffentsorgung[€/a]        | 280.000                                       | 280.000                                       | 280.000                                       | 280.000                                       |
| Gesamte jährlichen Kosten [€/a] | 4.840.000                                     | 4.840.000                                     | 4.840.000                                     | 4.840.000                                     |

#### 4.7.1.2 Brennstoffkosten

Für eine 100 MW Anlage wird ein stündlicher Brennstoffmassenstrom von 40 Tonnen benötigt bei einem Wassergehalt von 45%. (Schöneberger et al., 2008)

Bei den Brennstoffkosten werden Werte der Landwirtschaftskammer, 2016 herangezogen. Die Kosten für eine Atro-Tonne Energieholz liegen zwischen 75 und 90 Euro. Die 40 To/h werden mit 0,55 multipliziert um den Inputstrom an Biomasse in

Atro-Tonnen zu erhalten. Anschließend wird der errechnete Wert mit den 8.000 Betriebsstunden multipliziert um die jährlichen Atro-Tonnen an Biomasse zu erhalten.

Der Preis der Biomasse wird ebenfalls in der Parametervariation, Kapitel 4.7.5, entsprechend ausgewertet.

### 4.7.1.3 CO<sub>2</sub>-Rückführung

Durch die unterschiedlichen Vergasungsmöglichkeiten fallen verschiedene Betriebskosten für die Aminwäsche an. Die Tabelle 4-5 zeigt die anfallenden CO<sub>2</sub>-Mengen der vier Vergleichsszenarien. Die Umrechnung erfolgt durch die Gleichung (4.2) bei einer CO<sub>2</sub>-Molmasse von 44 g/mol.

Tabelle 4-5: Anfallende CO<sub>2</sub>-Mengen (Groß, 2011)

| Anlagenkomponente                  | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|------------------------------------|---|---|---|---|
| Massenstrom CO <sub>2</sub> [kg/h] | 0   | 17.369,0                                      | 20.166,1                                      | 22.305,4                                      |
| Stoffmengenstrom [kmol/h]          | 0   | 394,8   | 458,3   | 506,9   |

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{\text{MM}_{\text{CO}_2}} \quad (4.2)$$

$\dot{n}_{\text{CO}_2}$       Stoffmengenstrom CO<sub>2</sub> [kmol/h]  
 $\dot{m}_{\text{CO}_2}$       Massenstrom CO<sub>2</sub> [kg/h]  
 $\text{MM}_{\text{CO}_2}$       Molare Masse CO<sub>2</sub> [g/mol]

Die Abscheidekosten betragen zwischen 18 und 49 €/Tonne CO<sub>2</sub>. (Warkentin, 2004)

Zusätzlich wird noch thermische Energie (310 kWh/Tonne CO<sub>2</sub>) und elektrische Energie (zwischen 46,4 kWh/Tonne CO<sub>2</sub>) benötigt. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2014)

Es ist davon auszugehen, dass durch interne Wärmerückführungen wie beispielsweise der stark exothermen FT-Reaktion, die benötigte thermische Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung abgedeckt werden kann. Die Kostenstelle wird daher bei dieser Analyse nicht berücksichtigt.

Die benötigte elektrische Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung werden im Kapitel 4.7.5 mit ±20% variiert und analysiert.

### 4.7.2 Elektrolyse und Windpark

In der Tabelle 4-6 sind die Anlagenbereiche aufgelistet, die mit elektrischer Energie vom Windpark bzw. Elektrolyseur versorgt werden müssen.

Tabelle 4-6: Leistung Windpark und Elektrolyse

| Komponente                 | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|----------------------------|---|---|---|---|
| Wasserstoffherzeugung [kW] | 5.418   | 43.082  | 68.189  | 95.374  |
| Aminwäsche [kW]            | 0   | 806   | 936   | 1.036   |
| Interne Versorgung [kW]    | 5.400   | 5.400   | 5.400   | 5.400   |
| Gesamtleistung [kW]        | 10.818  | 49.288  | 74.526  | 101.810                                       |

Bei leistungsspezifischen Kosten für den Windpark von 1.400 €/kW bzw. bei der Elektrolyse von 1290 €/kW ergeben sich nach Tabelle 4-7 folgende Investitionskosten.

Tabelle 4-7: Investitionskosten Windpark und Elektrolyse

| Komponente      | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|-----------------|---|---|---|---|
| Windpark [€]    | 15.145.200                                    | 69.003.383                                    | 104.335.976                                   | 142.533.471                                   |
| Elektrolyse [€] | 13.955.220                                    | 63.581.688                                    | 96.138.149                                    | 131.334.412                                   |

Neben den Investitionskosten fallen auch hier jährliche Kosten an, die wiederum abhängig von der elektrischen Leistung des Windparks bzw. Elektrolyseurs sind. Siehe dazu die Tabelle 4-8.

Tabelle 4-8: Jährliche Kosten Windpark, Elektrolyse und Wasserstoffspeicher (Menanteau et al., 2011)

| Kostenstelle                  | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|-------------------------------|---|---|---|---|
| Wartung Windpark [28 €/kW]    | 1.663.704                                     | 2.851.786                                     | 3.576.300                                     | 4.353.911                                     |
| Wartung Elektrolyse [21 €/kW] | 1.247.778                                     | 2.138.839                                     | 2.682.225                                     | 3.265.433                                     |

### 4.7.3 Erlöse

Die Erlöse errechnen sich aus den hergestellten Produkten (Wachse, Diesel und Naphtha) und den Preis. Die in Tabelle 4-3 dargestellten Produktmengen von Diesel und Benzin beziehen sich auf Tonnen pro Jahr. Eine Analyse der deutschen Bundeswehr (siehe Anhang B) hat ergeben, dass die durchschnittliche Dichte von FT-Diesel 767,7 kg/m<sup>3</sup> beträgt.

Für die Umrechnung von Benzin wird ein Wert von 750 kg/m<sup>3</sup> angenommen. (Tremmel, 2007)

Für den Wachspreis werden 2.500 \$/Tonne Wachs angenommen. (Jensen et al., 2016) Bei einem Wechselkurs von 1 \$=0,88 € (Stand 13.05.2016) (Währungsrechner.com, 2016) errechnet sich ein Wachspreis von 2.200 €/Tonne FT-Wachs.

Der Preis für das Benzin wird mit 1,056 €/Liter Eurosuper angenommen. (OMV, 2016a)

Für den Dieselpreis werden 0,998 €/Liter Diesel kalkuliert. (OMV, 2016b)



Es handelt sich dabei um die Bruttopreise. Abzüglich der Mehrwertsteuer (20%), ergeben sich für die Berechnung der Erlöse folgende Preise:

- Benzin: 0,845 €/Liter
- Diesel: 0,798 €/l
- Wachse: 1760 €/Tonne

## 4.7.4 Inflation, Kapitalwertmethode und statische Amortisationsrechnung

### 4.7.4.1 Ermittlung der durchschnittlichen Inflation

Um die Kosten und Erlöse realistischer abbilden zu können, werden die diese Größen mit der durchschnittlichen Inflation jeden Jahres multipliziert. Die Abbildung 4.13 zeigt den Verlauf der Inflation seit 1995 (1995=100%). Durch die Trendlinie lässt sich erkennen, dass die durchschnittliche Inflation 2,31% beträgt. Das Bestimmtheitsmaß von 0,99 ist ein Indikator dafür, dass sich der Verlauf zufriedenstellend linearisieren lässt.

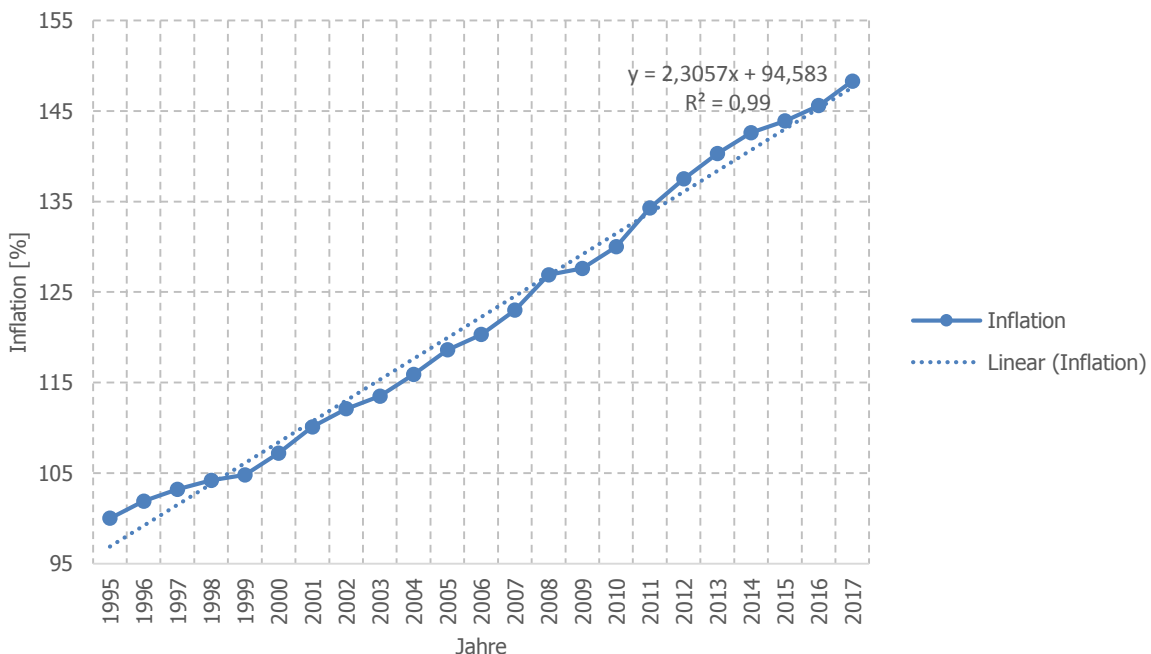


Abbildung 4.13: Inflation seit 1995 (Daten aus WKO, 2016c)

### 4.7.4.2 Kapitalwertmethode

Die Kapitalwertmethode vergleicht die gesamten Ein- und Auszahlungen die von einer Investition verursacht wurden. Dabei werden die Zahlungsströme mit dem sogenannten Kalkulationszinsfuß bis zum Investitionsbeginn abgezinst.

Dieser Zinssatz richtet sich im Allgemeinen dem Mindestzinssatz, die ein Investor erwartet bzw. fordert. Die Kapitalwertmethode hat den Nachteil, dass die

Wirtschaftlichkeit der Investition sehr stark vom Kalkulationszinssatz abhängig ist. (Heesen, 2010)

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung (4.3). (Heesen, 2010)

$$K_0 = -A_0 + \sum_{i=1}^n (e_t - a_t) \cdot \frac{1}{(1+i)^t} + R_n \cdot \frac{1}{(1+i)^n} \quad (4.3)$$

|       |   |
|-------|---|
| $K_0$ | Kapitalwert im Jahr 0 [€]               |
| $A_0$ | Investitionsauszahlung [€]              |
| $e_t$ | Einzahlung der Periode [€/a]            |
| $a_t$ | Auszahlung der Periode [€/a]            |
| $n$   | Jahre                                   |
| $i$   | Zinssatz [%]                            |
| $R_n$ | Resterlös am Ende der Nutzungsdauer [€] |

Die Ein- und Ausgaben jeden Jahres werden mit der durchschnittlichen Inflation von 2,31% multipliziert.

#### 4.7.4.3 Statische Amortisationsrechnung

Bei der statischen Amortisationsrechnung wird zwischen Durchschnitts- und der Kumulationsrechnung unterschieden. Während die Durchschnittsrechnung hauptsächlich zur Entscheidungsfindung einer Erweiterungsinvestition dient, werden bei der Kumulationsrechnung alle jährlichen Rückflüsse getrennt aufgezeigt. Diese Rückflüsse werden solange aufsummiert bis der Kapitaleinsatz erreicht wird. (Olfert, 2001)

Die Berechnung der statischen Amortisation erfolgt durch die Gleichung (4.4). (Olfert, 2001)

Die jährliche Abschreibung errechnet sich durch den Anschaffungswert dividiert durch die Nutzungsdauer.

$$\text{Amortisationszeit} = \frac{\text{Kapitaleinsatz}}{\text{Durchschnittlicher Gewinn} + \text{jährliche Abschreibungen}} \quad (4.4)$$

#### 4.7.5 Parametervariation

Die folgende Parametervariation analysiert die Auswirkungen (Kapitalwert, statische Amortisationsrechnung und prozentueller Anteil der jährlichen Kosten), wenn eine Kostenstelle bzw. Größe variiert wird, die anderen Größen werden jeweils mit jenen Werten gerechnet, die in der Base-Berechnung festgelegt wurden.

#### 4.7.5.1 Baseline-Berechnung

Für das Baseline-Szenario wird der Mittelwert jener Parameter herangezogen, die im Anschluss variiert werden. Dies gilt für folgende Größen:

- Brennstoffkosten: 75-90 €/AMM, Mittelwert: 82,5 €/AMM
- Kreditzinssatz: 4-6%, Mittelwert: 5%
- Elektrische Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheideidung: 37,14-55,7kWh/Tonne CO<sub>2</sub>, Mittelwert: 274,5 kWh/Tonne CO<sub>2</sub>
- Abscheidekosten CO<sub>2</sub>: 18-49 €/Tonne CO<sub>2</sub>, Mittelwert: 33,5 €/Tonne CO<sub>2</sub>

Zusammenfassend zeigt die Tabelle 4-9 die Investitionskosten in Abhängigkeit der Vergasungsmethode. Zu den Investitionskosten werden noch weitere, sogenannte „Sonstige Kosten“ (Gebäude, Grundstücke, Bauarbeiten, Engineering und Unvorhergesehenes) addiert.

Tabelle 4-9: Investitions- und sonstige Kosten

| Anlagenkomponente   | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|---|---|---|---|---|
| Brennstoffaufbereitung/lagerung<br>[€]                                      | 8.964.964                                     | 8.964.964                                     | 8.964.964                                     | 8.964.964                                     |
| Trockner [€]  | 2.143.796                                     | 2.143.796                                     | 2.143.796                                     | 2.143.796                                     |
| Vergaser [€]  | 9.062.409                                     | 9.062.409                                     | 9.062.409                                     | 9.062.409                                     |
| Synthese- und Rauchgasreinigung<br>[€]                                      | 17.150.365                                    | 17.150.365                                    | 17.150.365                                    | 17.150.365                                    |
| Feingasreinigung [€]  | 11.303.650                                    | 11.303.650                                    | 11.303.650                                    | 11.303.650                                    |
| Kompression [€]   | 8.477.737                                     | 8.477.737                                     | 8.477.737                                     | 8.477.737                                     |
| FT-Synthese [€]   | 7.698.175                                     | 7.698.175                                     | 7.698.175                                     | 7.698.175                                     |
| Windpark [€]  | 15.145.200                                    | 69.003.383                                    | 104.335.976                                   | 142.533.471                                   |
| Elektrolyse [€]   | 13.955.220                                    | 63.581.688                                    | 96.138.149                                    | 131.334.412                                   |
| Aminwäscher [€]   | 14.000.000                                    | 14.000.000                                    | 14.000.000                                    | 14.000.000                                    |
| Gesamtkosten [€]<br>(Anlagenkomponenten)                                    | 107.901.515                                   | 211.386.166                                   | 279.275.219                                   | 352.668.978                                   |
| Sonstige  | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
| Gebäude, Grundstücke,<br>Bauvorbereitungen [€] (2% der<br>Investmentkosten) | 2.158.030                                     | 4.227.723                                     | 5.585.504                                     | 7.053.380                                     |
| Bauarbeiten [€] (10% der<br>Investmentkosten)                               | 10.790.151                                    | 21.138.617                                    | 27.927.522                                    | 35.266.898                                    |
| Engineering (15% der<br>Investmentkosten)                                   | 16.185.227                                    | 31.707.925                                    | 41.891.283                                    | 52.900.347                                    |
| Unvorhergesehenes [€] (10% der<br>Investmentkosten)                         | 10.790.151                                    | 21.138.617                                    | 27.927.522                                    | 35.266.898                                    |
| Summe Sonstige [€]  | 39.923.561                                    | 78.212.881                                    | 103.331.831                                   | 130.487.522                                   |
| Gesamtinvestment [€]  | 147.825.075                                   | 289.599.047                                   | 382.607.050                                   | 483.156.500                                   |

Die Jährlichen Kosten zeigt die Tabelle 4-10. Durch den Kredit ergibt sich für das Investment ein neuer Gesamtaufwand, da Zinsen und Gebühren anfallen. Die verzinnten Investmentkosten sind in Tabelle 4-10 ersichtlich. Die Berechnung erfolgte durch folgende Parameter. (zinsen-berechnen.de, 2016)

- Kreditzinssatz: 5%
- Laufzeit: 20 Jahre
- Restschuld am Ende der Laufzeit: 0 €

Die Höhe des Gesamtaufwandes des Investments ist in der Tabelle 4-10 ersichtlich.

Tabelle 4-10: Gesamtaufwand des Investments (Baseline)

| Kostenstelle                      | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|-----------------------------------|---|---|---|---|
| Gesamtaufwand des Investments [€] | 237.237.329                                   | 464.763.536                                   | 614.027.591                                   | 775.394.522                                   |

Die jährlichen Kosten in Abhängigkeit der Vergasungsmethode zeigt die Tabelle 4-11.

Tabelle 4-11: Jährliche Kosten

| Kostenstelle                       | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|------------------------------------|---|---|---|---|
| Betriebskosten [€/a]               | 4.840.000                                     | 4.840.000                                     | 4.840.000                                     | 4.840.000                                     |
| Brennstoffkosten [€/a]             | 14.520.000                                    | 14.520.000                                    | 14.520.000                                    | 14.520.000                                    |
| Wartung Elektrolyse [€/a]          | 227.178                                       | 1.035.051                                     | 1.565.040                                     | 2.138.002                                     |
| Wartung Windpark [€/a]             | 302.904                                       | 1.380.068                                     | 2.086.720                                     | 2.850.669                                     |
| CO <sub>2</sub> -Abscheidung [€/a] | 0   | 4.654.892                                     | 5.404.509                                     | 5.977.836                                     |
| Gesamte jährliche Kosten [€/a]     | 19.890.082                                    | 26.430.010                                    | 28.416.269                                    | 30.326.508                                    |

Die Abbildung 4.14 zeigt die Verteilung der jährlichen Kosten. Es wird deutlich, dass mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Vergasung, die Abhängigkeit von den Brennstoffkosten minimiert wird. Die jährlichen Kosten für die Windenergie hingegen steigen durch die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Rückführung, aufgrund der zunehmenden Leistung der Windenergie. Der Anteil der Wasserstoffkosten sinkt mit Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Rückführung. Die Kosten für die CO<sub>2</sub>-Rückführung erhöhen sich anteilmäßig nur gering.

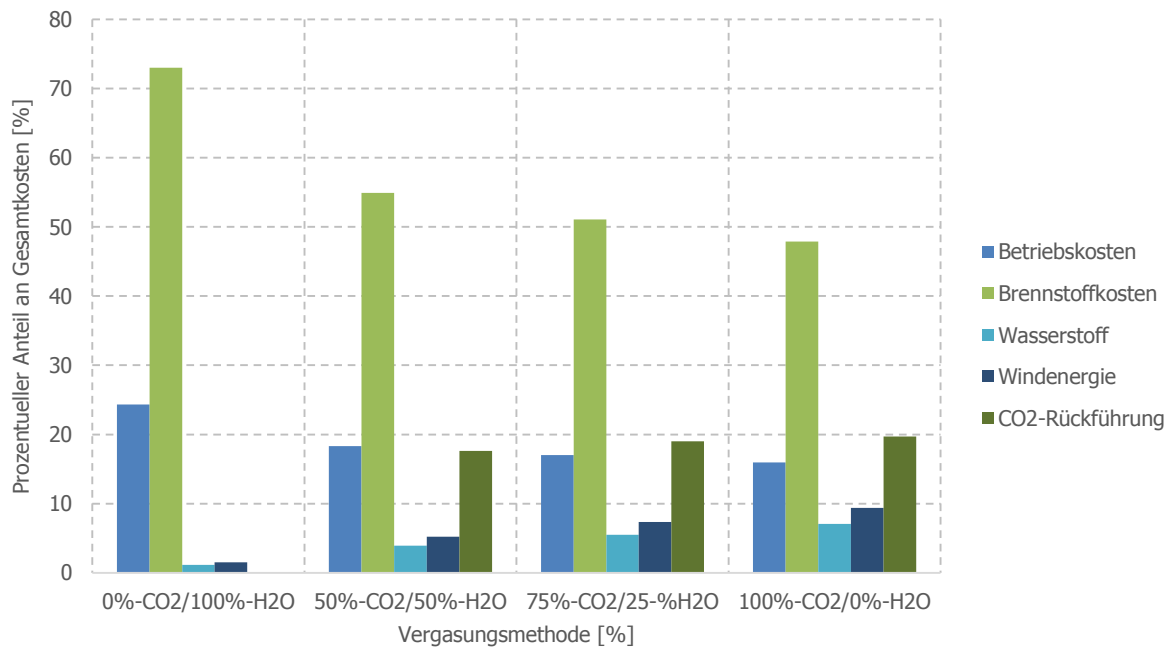


Abbildung 4.14: Verteilung der jährlichen Kosten

Mit den in Kapitel 4.7.3 angeführten Preisen und den in Tabelle 4-3 dargestellten Produktmengen ergeben sich nach der Tabelle 4-12 folgende jährliche Erlöse.

Tabelle 4-12: Jährliche Erlöse der Vergasungsmethoden

| Kostenstelle      | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|-------------------|---|---|---|---|
| Benzin [€/a]      | 8.829.850                                     | 10.422.579                                    | 11.918.438                                    | 13.806.285                                    |
| Diesel [€/a]      | 8.497.544                                     | 10.029.670                                    | 11.468.348                                    | 13.285.949                                    |
| Wachs [€/a]       | 36.792.800                                    | 43.426.240                                    | 49.658.400                                    | 57.525.600                                    |
| Gesamterlös [€/a] | 54.120.194                                    | 63.878.489                                    | 73.045.186                                    | 84.617.834                                    |

Ausgehend von den ermittelten Größen zeigt die Tabelle 4-13 die Berechnung nach der Kapitalwertmethode der Vergasungsmethode 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O. Die Ausgabe im nullten Jahr ist der in Tabelle 4-10 angeführte Gesamtaufwand des Investments. Die Einnahmen im ersten Jahr entsprechen den in der Tabelle 4-12 angeführten Erlösen. Die Ausgaben werden aus der Tabelle 4-11 entnommen. Die Einnahmen und Ausgaben werden mit der wie in Abbildung 4.13 ermittelten Inflation exponentiell angepasst.

Es ist zu erkennen, dass der Kapitalwert zwischen dem 8. und 9. (8,39) Jahr positiv wird. Die Investition ist also wirtschaftlich. Die Berechnungen aller Parametervariationen nach der Kapitalwertmethode sind im Anhang C ersichtlich.

Tabelle 4-13: Kapitalwertmethode bei 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | Einnahmen  | Ausgaben    | Kapitalwert   |
|-------|------------|-------------|---------------|
| 0     | -          | 237.237.329 | - 237.237.329 |
| 1     | 54.120.194 | 19.890.082  | - 204.637.222 |
| 2     | 55.370.371 | 20.349.543  | - 172.872.299 |
| 3     | 56.649.426 | 20.819.617  | - 141.921.163 |
| 4     | 57.958.028 | 21.300.550  | - 111.762.966 |
| 5     | 59.296.858 | 21.792.593  | - 82.377.393  |
| 6     | 60.666.616 | 22.296.002  | - 53.744.650  |
| 7     | 62.068.015 | 22.811.040  | - 25.845.451  |
| 8     | 63.501.786 | 23.337.975  | 1.338.997     |
| 9     | 64.968.677 | 23.877.082  | 27.827.006    |
| 10    | 66.469.453 | 24.428.643  | 53.636.417    |
| 11    | 68.004.898 | 24.992.944  | 78.784.615    |
| 12    | 69.575.811 | 25.570.281  | 103.288.541   |
| 13    | 71.183.012 | 26.160.955  | 127.164.699   |
| 14    | 72.827.340 | 26.765.273  | 150.429.173   |
| 15    | 74.509.651 | 27.383.551  | 173.097.633   |
| 16    | 76.230.824 | 28.016.111  | 195.185.349   |
| 17    | 77.991.756 | 28.663.283  | 216.707.198   |
| 18    | 79.793.366 | 29.325.405  | 237.677.679   |
| 19    | 81.636.593 | 30.002.821  | 258.110.915   |
| 20    | 83.522.398 | 30.695.887  | 278.020.672   |

In Abhängigkeit der Vergasungsmethode ergeben sich folgende Jahre in der sich ein positiver Kapitalwert ergibt:

- 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O: 16,2 Jahre
- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O: 18,3 Jahre
- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O: 19,2 Jahre

Die statische Amortisationsrechnung bringt nach Gleichung (4.4) folgende Ergebnisse:

- 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O: 6,0 Jahre
- 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O: 9,7 Jahre
- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O: 10,5 Jahre
- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O: 10,8 Jahre

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse des Baseline-Szenarios dient die Abbildung 4.15.

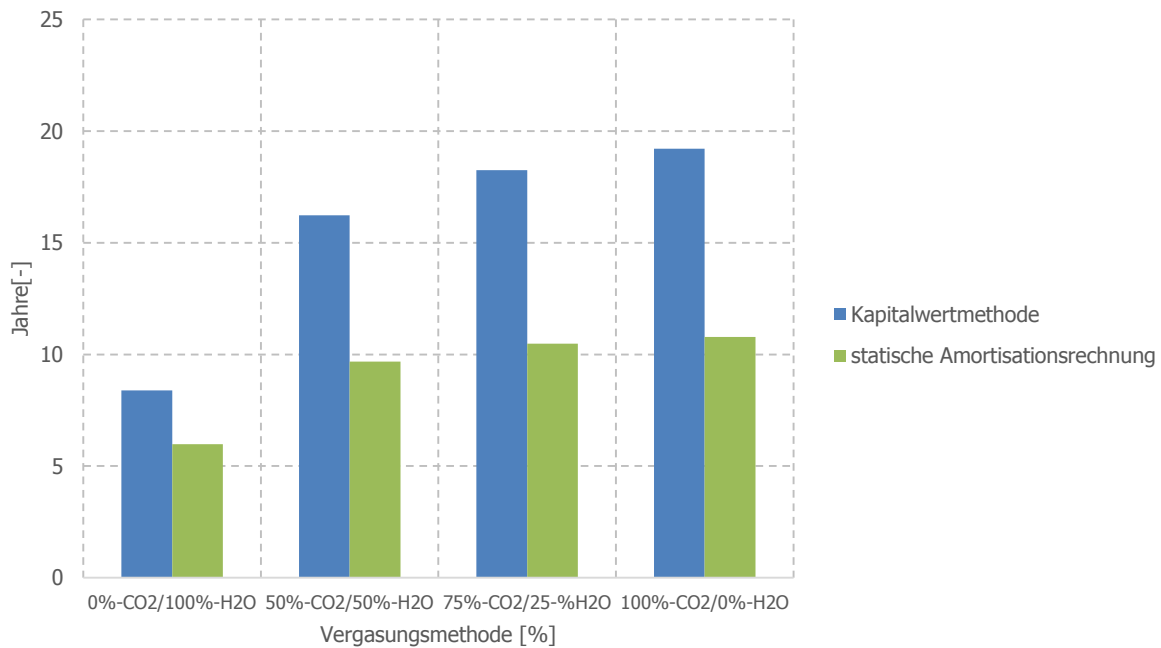


Abbildung 4.15: Ergebnisse des Baseline-Szenarios

#### 4.7.5.2 Variation der Brennstoffkosten

Die Brennstoffkosten werden zwischen 75-90 €/AMM variiert. Bei 75 €/AMM fallen jährliche Kosten von 13.200.000 € an, bei einem Preis von 90 €/AMM errechnen sich jährliche Brennstoffkosten von 15.840.000 €. Die Abbildung 4.16 zeigt wie sich der prozentuelle Anteil der jährlichen Brennstoffkosten an den gesamten jährlichen Kosten in Abhängigkeit des Preises verhält.

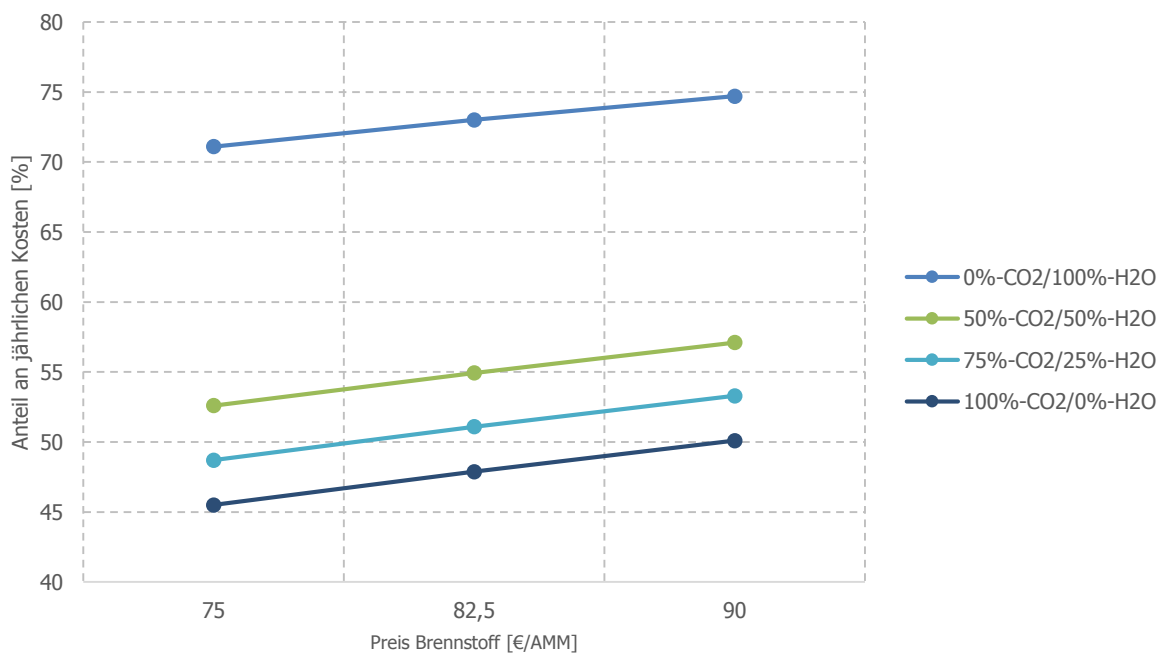


Abbildung 4.16: Auswirkungen des Anteils an den jährlichen Kosten

Die Auswirkungen des Brennstoffpreises auf den positiven Kapitalwert sind in der Abbildung 4.17 ersichtlich. Bei 100%-CO<sub>2</sub> Rückführung reagiert der positive Kapitalwert am geringsten, während bei den anderen Vergasungsmöglichkeiten eine merkliche Änderung des positiven Kapitalwerts ersichtlich ist.

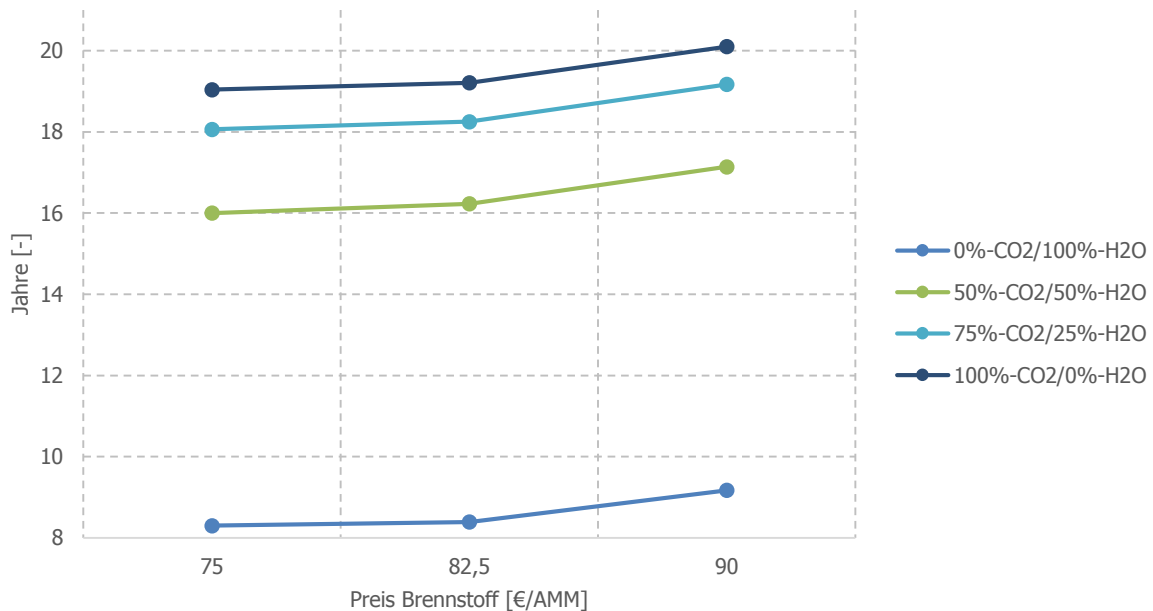


Abbildung 4.17: Auswirkung des Brennstoffpreises auf den positiven Kapitalwert

Die Abbildung 4.20 zeigt die Änderung der statischen Amortisation in Abhängigkeit des Brennstoffpreises. Es ist ersichtlich, dass alle Vergasungsmöglichkeiten in etwa gleich auf die Veränderung des Preises reagieren.

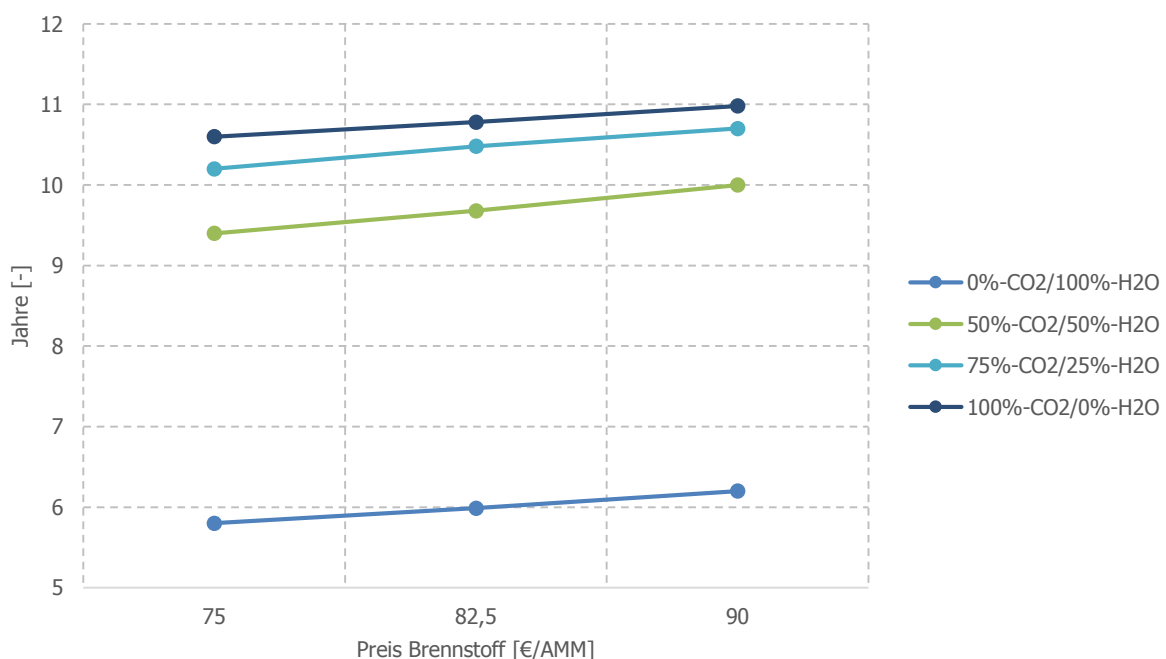


Abbildung 4.18: Auswirkung des Brennstoffpreises auf die statische Amortisation



### 4.7.5.3 Variation des Zinssatzes

Durch die Variation des Zinssatzes verändern sich keine jährlichen Kosten oder Investmentkosten, allerdings hat der Zinssatz Einfluss auf den Gesamtaufwand des Investments, siehe dazu die Tabelle 4-14.

Tabelle 4-14: Vergleich des Gesamtaufwandes des Investments bei unterschiedlichen Zinssätzen

| Kostenstelle                            | 0%-CO <sub>2</sub> /<br>100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /<br>50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /<br>25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /<br>0%-H <sub>2</sub> O |
|---|---|---|---|---|
| Gesamtaufwand des Investments<br>4% [€] | 217.544.555                                   | 426.184.095                                   | 563.057.929                                   | 711.030.019                                   |
| Gesamtaufwand des Investments<br>5% [€] | 237.237.329                                   | 464.763.536                                   | 614.027.591                                   | 775.394.552                                   |
| Gesamtaufwand des Investments<br>6% [€] | 257.761.273                                   | 504.971.292                                   | 667.148.523                                   | 842.475.708                                   |

In Abbildung 4.19 ist der Verlauf bei unterschiedlicher Verzinsung dargestellt, ab der die Investition einen positiven Kapitalwert aufweist. Die 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O Vergasung verfügt über die schnellste Wirtschaftlichkeit und ist auch bei hoher Verzinsung ökonomisch. Die CO<sub>2</sub>-Rückführung führt dazu, dass bei einer Verzinsung von 6% die Anlage nicht wirtschaftlich betrieben werden kann. Zudem weist das Konzept 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O die geringste Wirtschaftlichkeit auf.

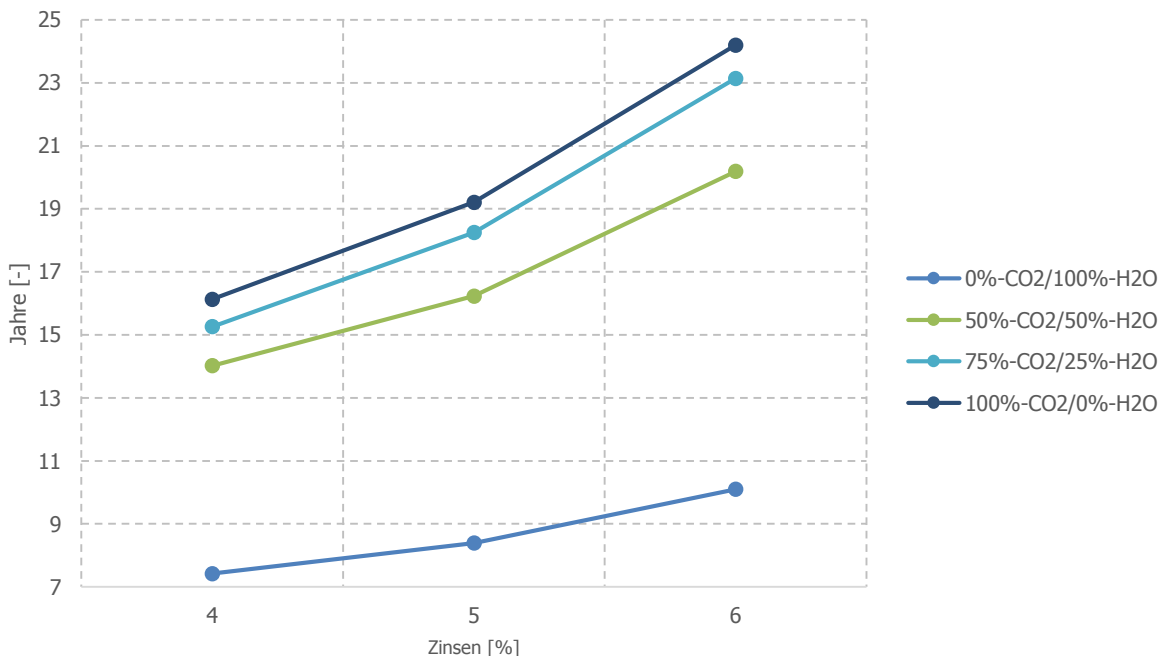


Abbildung 4.19: Positiver Kapitalwert bei Variation der Zinsen

Die Abbildung 4.20 zeigt den Verlauf der statischen Amortisation bei Variation der Zinsen. Wie bei der Kapitalwertmethode schneidet auch hier die 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O-

Variante am schlechtesten ab. Die schnellste Amortisation verzeichnet wiederum die 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O Vergasung.

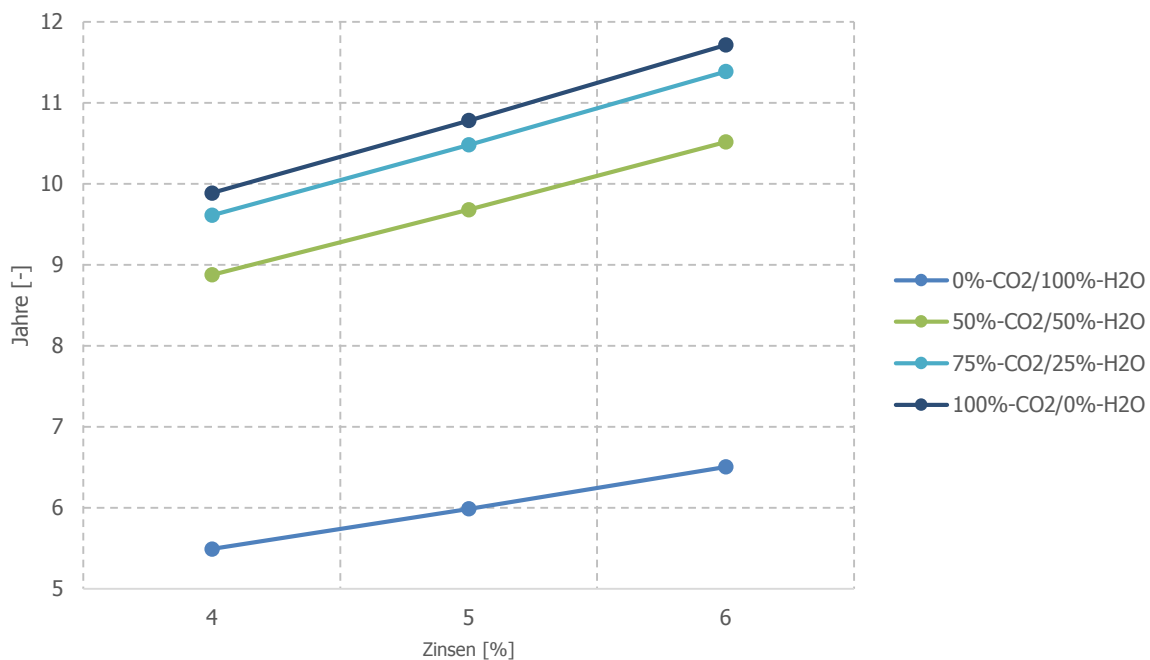


Abbildung 4.20: Statische Amortisation bei Variation der Zinsen

#### 4.7.5.4 Variation der elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung

Die Variation der spezifischen elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung um ±10% führt dazu, dass die Leistung des Elektrolyseurs und die des Windparks im Vergleich zum Baseline-Szenario verändert wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Investitionskosten verändern und daraus resultiert eine Veränderung des Gesamtaufwandes des Investments. Die Tabelle 4-15 zeigt den Gesamtaufwand des Investments bei Variation der spezifischen elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung.

Tabelle 4-15: Gesamtaufwand des Investments bei Variation der spezifischen Energie

| Spezifische Energie [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] | 0%-CO <sub>2</sub> /100%-H <sub>2</sub> O | 50%-CO <sub>2</sub> /50%-H <sub>2</sub> O | 75%-CO <sub>2</sub> /25%-H <sub>2</sub> O | 100%-CO <sub>2</sub> /0%-H <sub>2</sub> O |
|--|---|---|---|---|
| 37,1   | € 237.237.329                             | € 463.909.631                             | € 612.920.074                             | € 774.169.511                             |
| 46,4   | € 237.237.329                             | € 464.763.536                             | € 614.027.591                             | € 775.394.552                             |
| 55,7   | € 237.237.329                             | € 615.135.111                             | € 615.135.111                             | € 776.619.561                             |

Die Abbildung 4.21 stellt die prozentuelle Veränderung des Gesamtaufwandes (im Vergleich zum Baseline-Szenario) in Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung dar. Die 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O Vergasung bleibt konstant, da kein CO<sub>2</sub> rückgeführt wird und somit keine Mehrkosten entstehen. Bei der 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O Methode ist zu erkennen, dass der Gesamtaufwand des Investments am sensibelsten auf die Veränderung der spezifischen elektrischen Energie reagiert.

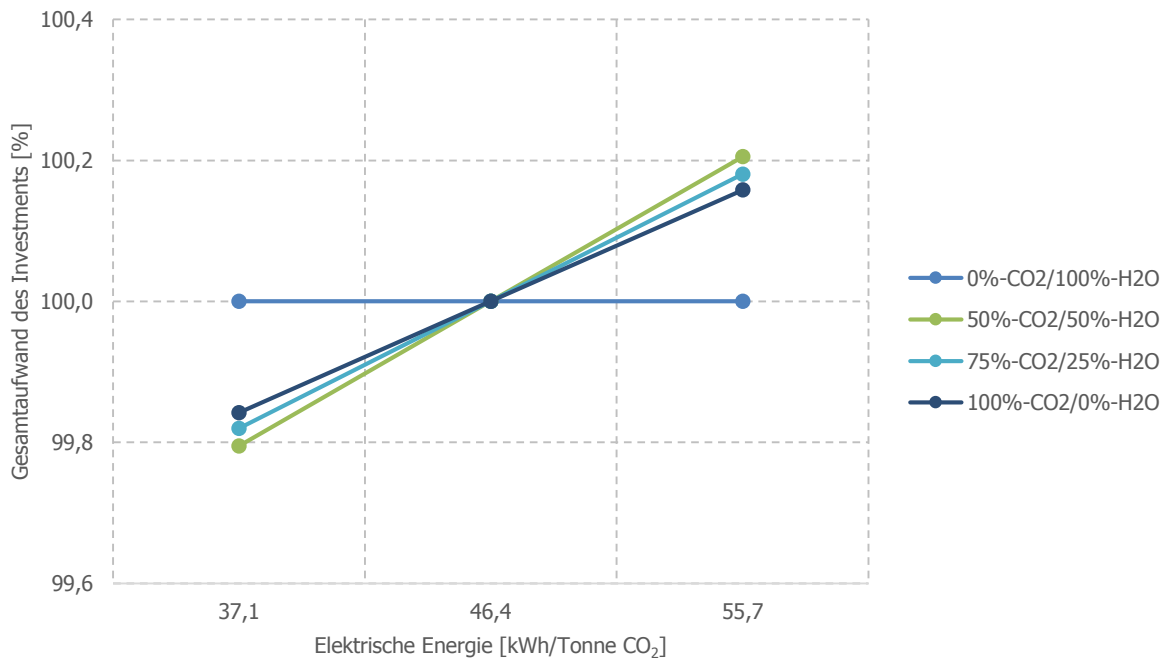


Abbildung 4.21: Auswirkungen der spezifischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung auf den Gesamtaufwand des Investments

Bei den jährlichen Kosten sind nur geringe Veränderungen ersichtlich, da lediglich die Wartungskosten für den Windpark, Elektrolyseur und den Wasserstoffspeicher von der Variation betroffen sind.

In der Abbildung 4.22 ist der Verlauf des positiven Kapitalwertes in Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Rückführung dargestellt. Die Vergasung mit Wasserdampf reagiert erwartungsgemäß nicht auf die Variation der Größe, da bei dieser Methode kein CO<sub>2</sub> recycelt wird. Die übrigen Vergasungsmöglichkeiten reagieren kaum auf die Veränderung der spezifischen elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung.

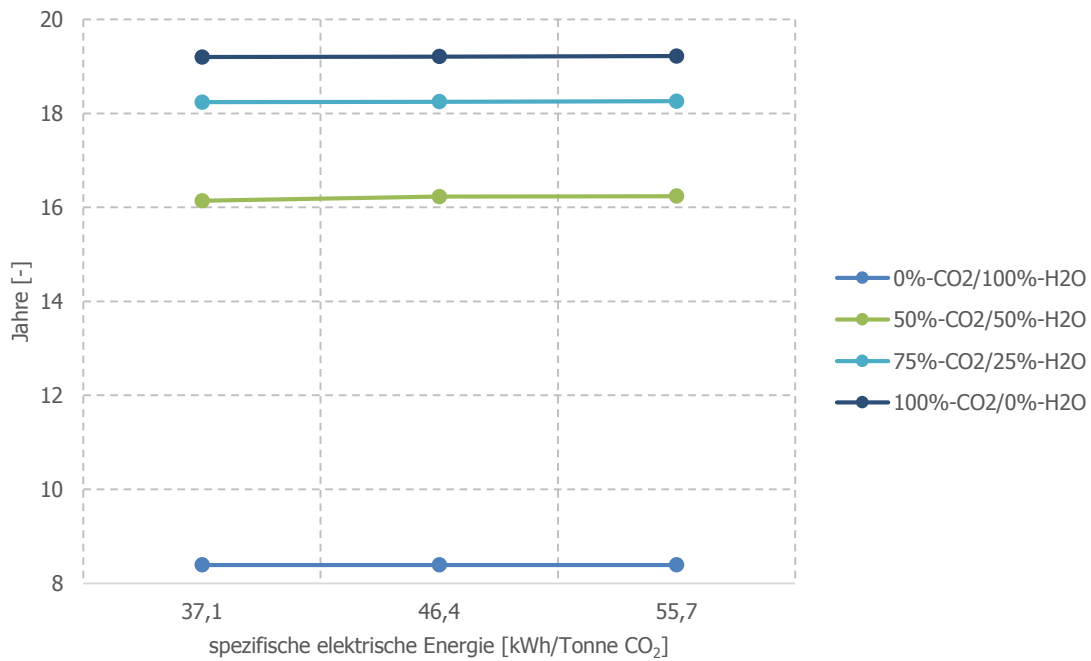


Abbildung 4.22: Positiver Kapitalwert in Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Energie

Ebenso zeigt die Abbildung 4.23, dass die Vergasungsmöglichkeiten bei der statischen Amortisation bei Veränderungen der spezifischen elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung kaum reagieren.

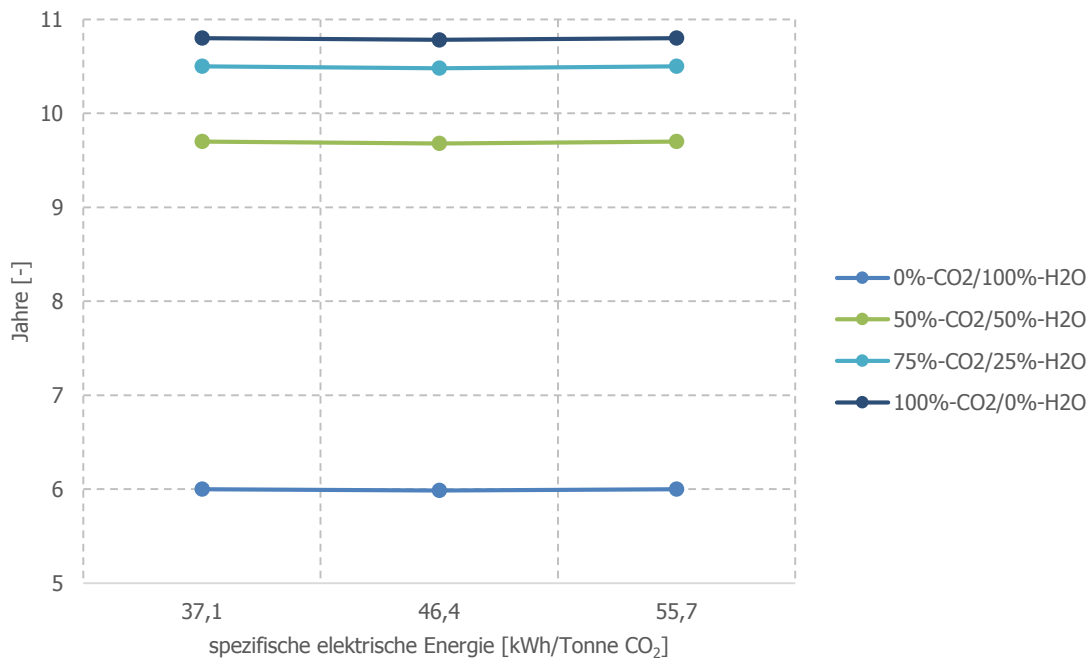


Abbildung 4.23: Statische Amortisationszeit in Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Energie

### 4.7.5.5 Variation der Abscheidungskosten

Im Folgenden werden die Abscheidungskosten zwischen 18-49 €/Tonne CO<sub>2</sub> variiert. Dies hat zur Folge, dass sich die jährlichen Kosten ändern. Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 zeigen den direkten Vergleich. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Preis für die Rückführung je Tonnen CO<sub>2</sub> signifikant auf den prozentuellen Anteil auswirkt.

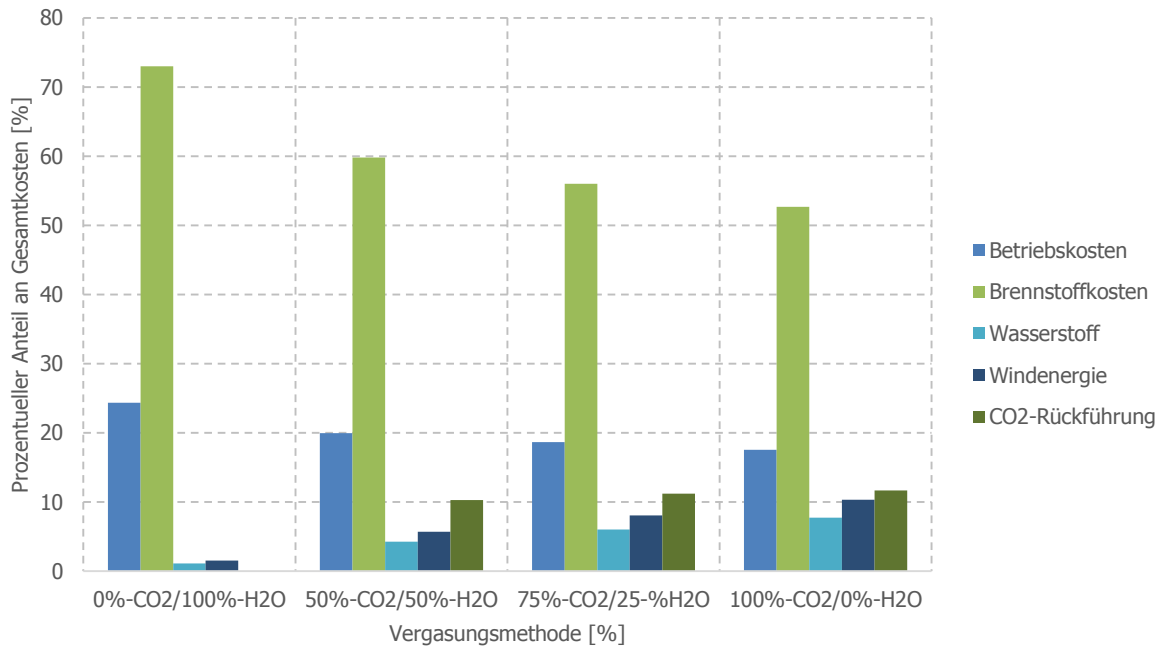


Abbildung 4.24: Verteilung der jährlichen Kosten bei 18 €/Tonnen CO<sub>2</sub>

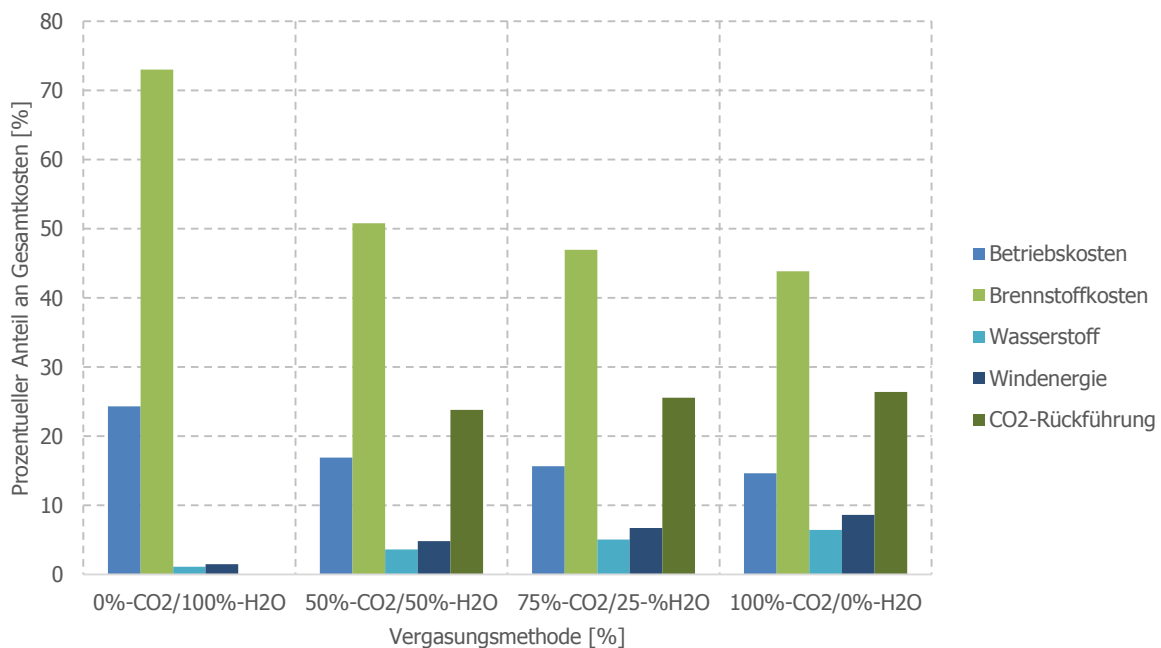


Abbildung 4.25: Verteilung der jährlichen Kosten bei 49 €/Tonne CO<sub>2</sub>

Die Abhängigkeit des positiven Kapitalwertes von den Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung ist in der Abbildung 4.26 dargestellt. Bei sehr hohen Abscheidungskosten verzeichnen die Varianten 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O und 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O keinen positiven Kapitalwert innerhalb der 20 Jahre Nutzungsdauer.

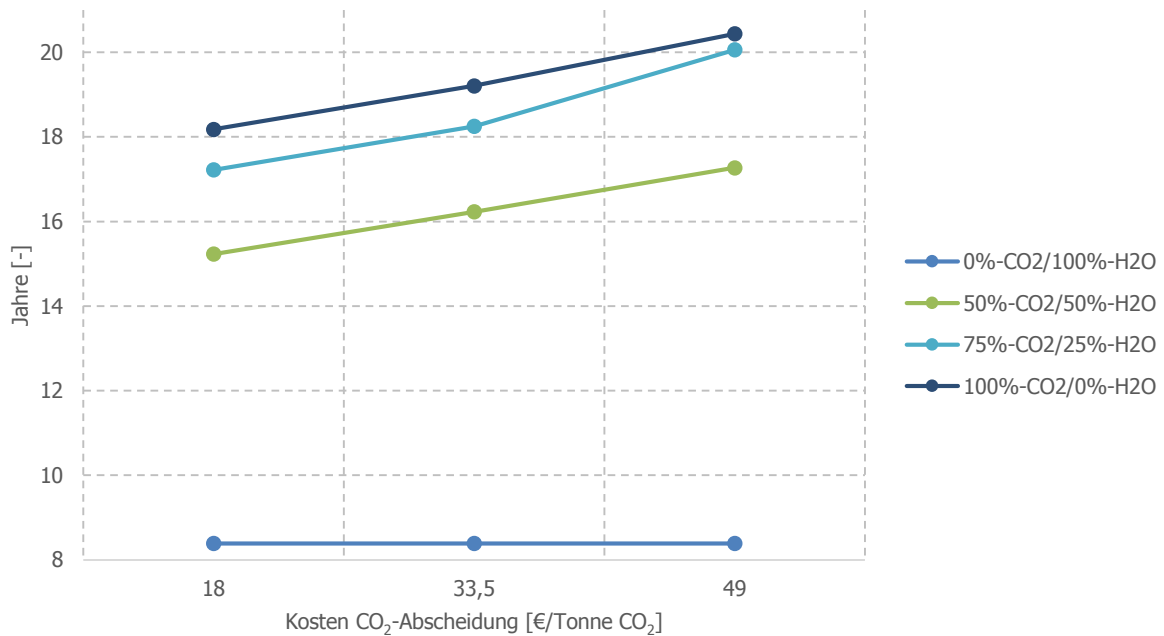


Abbildung 4.26: Positiver Kapitalwert in Abhängigkeit der Abscheidungskosten

Die statische Amortisationsrechnung in Abhängigkeit der Abscheidungskosten zeigt die Abbildung 4.27.

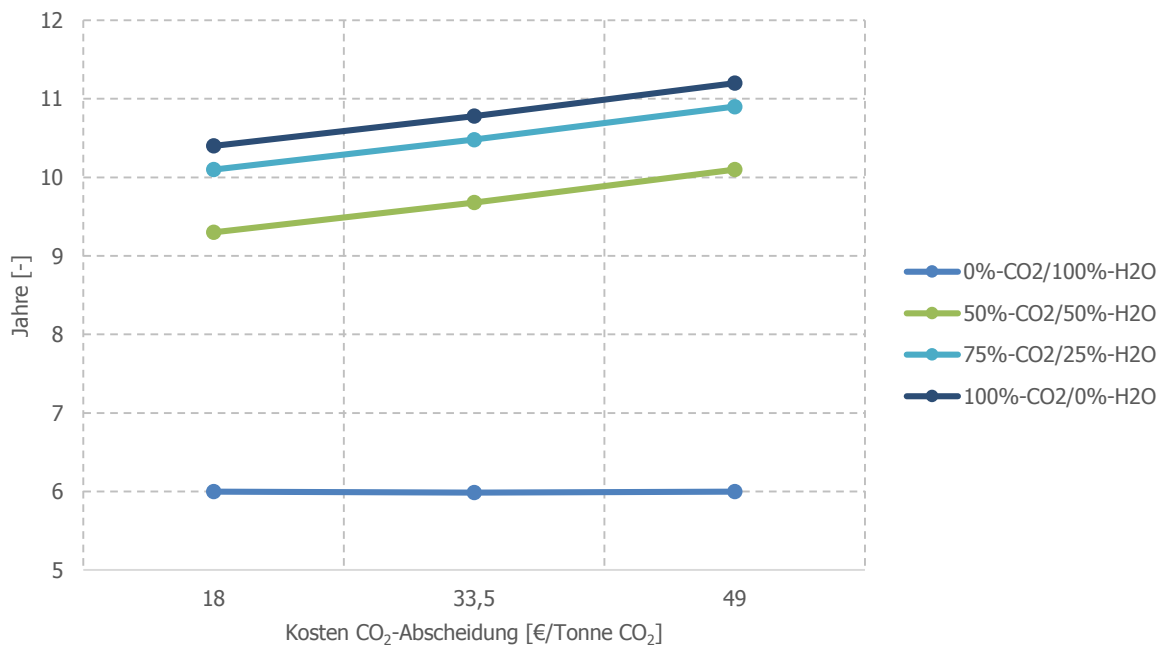


Abbildung 4.27: Statische Amortisation in Abhängigkeit der Abscheidungskosten

## 5 Fischer-Tropsch-Anlage Güssing

### 5.1 Allgemeine Information

Die Fischer-Tropsch-Anlage in Güssing ist eine Laboranlage im kleinen Maßstab, die Synthesegas durch einen FT-Prozess zu Produkten wie Diesel, Kerosin und Wachse umwandelt. In dieser Anlage soll durch unterschiedliche Volumenströme des Synthesegases das Konzept Winddiesel simuliert werden. Das Synthesegas wird durch das Biomassekraftwerk Güssing bereitgestellt und mittels einer Gastransportleitung in die Technikumshalle geleitet, siehe dazu die Abbildung 5.1.



Abbildung 5.1: Standort der Technikumshalle (Google, 2015)

Das Produktgas aus der Vergasung setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen:

- Methan: 9-11%
- Ethen: 2-3%
- Kohlenmonoxid: 22-25%
- Kohlendioxid: 20-25%
- Wasserstoff: 38-40%

Das Offgas, welches dieselben Hauptkomponenten wie das Produktgas aufweist, jedoch mit anderer Zusammensetzung, wird aus der Versuchsanlage zurück in das Biomassekraftwerk geleitet (One-Through-Prozess). Die Zugabe des Wasserstoffes erfolgt extern durch Flaschenbündel.

## 5.2 Anlagen- und Verfahrensbeschreibung

Die Winddieselanlage erhält das Produktgas aus dem Biomassekraftwerk und gelangt im ersten Schritt in den RME-Wäscher (siehe Anhang A.1) wo die Reinigung im Gegenstrom erfolgt. Mittels einer Kältemaschine wird das RME kontinuierlich auf 6-7°C gekühlt und mit einem konstanten Fluss von 5 l/h ausgewechselt. Ziel des RME-Wäschers ist die Entfernung der Teere. Des Weiteren kondensiert im RME-Wäscher Wasser aus. Die Abbildung 5.2 zeigt den RME-Wäscher der FT-Anlage.



Abbildung 5.2: RME-Wäscher

Das Produktgas wird anschließend in einen Aktivkohlefilter geleitet. Dabei werden die restlichen Teere, sowie der größte Teil der Schwefelverbindungen entfernt. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, sind zwei Aktivkohlefilter vorhanden, welche abwechselnd regeneriert werden (siehe dazu Kapitel 5.3.2.1). Nach dem Aktivkohlefilter wird das Produktgas über einen Gaszähler geleitet, um den



eingeleiteten Volumenstrom zu identifizieren. Die Bereitstellung des Produktgases vom Biomassekraftwerk erfolgt über eine Membranpumpe. Diese ist mit dem Kompressor (siehe Anhang A.5) der Fischer-Tropsch-Anlage verbunden, daher wird ein Puffer (siehe Anhang A.3) benötigt. Nach dem Puffer erfolgt die Verdichtung des Produktgases bis zu einem maximalen Druck von 27 bar. Die FT-Anlage ist bei kontinuierlichen Betrieb auf einen Druck von 24 bar ausgelegt.

Die Abbildung 5.3 zeigt den Kompressor der Anlage.



Abbildung 5.3: Kompressor der Anlage

Das nun komprimierte Synthesegas gelangt in einen Zinkoxid-Adsorber (siehe Anhang A.4), wo die restlichen insbesondere flüchtigen und von der Aktivkohle nicht adsorbierbaren Schwefelverbindungen (besonders Carbonylsulfid) chemisch adsorbiert werden. Als letzten Schritt der Gasreinigung wird das Synthesegas in zwei CuO-Adsorber geleitet. Diese dienen allerdings nur als „Polizeifilter“, da das mittlerweile gereinigte Gas keine Schwefelverbindungen mehr beinhalten sollte. Ein rechtzeitiger Austausch der ZnO-Adsorber gewährleistet, dass das gereinigte Gas über die geforderte Reinheit von wenigen ppb an Verunreinigungen verfügt. Nach der Gasreinigung wird das Gas erneut über einen Gaszähler geleitet. Dieser ist der genaueste im System und ist mit dem Automatisierungssystem verbunden.

Das gereinigte Produktgas tritt nun an der Unterseite des Slurryreaktors (siehe Anhang A.2) ein. Es handelt sich dabei um einen Dreiphasenreaktor, bestehend aus dem Katalysator, dem flüssigen Wachs und dem Synthesegas. Durch den Gasstrom und Konvektionsströmungen innerhalb des Wachses (aufgrund der exothermen Reaktion) wird eine kontinuierliche Durchmischung gewährleistet. Am Boden und am Kopf des Reaktors sind Sintermetallfilter angebracht, die das Verlassen von Katalysatorpartikeln verhindern sollen. In der Abbildung 5.4 ist der Fischer-Tropsch-Reaktor dargestellt.



Abbildung 5.4: FT-Reaktor

Nach dem Reaktor ist es möglich, die Produkte in einer Hydrotreating-Stufe zu cracken, um höhere Anteile an Diesel und Kerosin zu erhalten. Das Hydrotreating befindet sich noch im frühen F&E Stadium und wurde in dieser Arbeit nicht verwendet. Als Alternative zum Hydrotreating-Prozess werden die FT-Produkte in drei Kondensatoren abgeschieden. Der FT-Reaktor wird mit Starterwachs eingefüllt und aus diesem Grund ist es unbedingt notwendig, dass die Versuche erst dann gemacht werden, wenn das Starterwachs aus der vergangenen Versuchsreihe vollkommen ausgetragen wurde. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine Niedertemperatur-FT-Reaktion, bei der hauptsächlich Wachse und etwas Flüssigkeit und Gase produziert werden. Bei den Kondensatoren handelt es sich großteils um Druckbehälter, die dazu dienen, die Produkte im jeweiligen Temperaturniveau abzufangen. Die Produkte werden daher schon in den vorausgehenden Leitungen auskondensiert.

Im ersten Kondensator (Wachse) ist das Temperaturniveau 120-130°C, im zweiten Kondensator (Diesel und Wasser) 70°C und im dritten (leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe und Wasser) 10-20°C. In jedem Kondensator ist ein Niveausensor angebracht, der anzeigt, wann die Kondensatoren entleert werden müssen. Näheres zur Produktentnahme siehe Kapitel 5.3.3.

Das Offgas der Anlage wird über ein Überstromventil geleitet und dabei auf Atmosphärendruck entspannt. Im Anschluss daran zeichnet ein dritter Gaszähler den Volumenstrom auf. Das Offgas kann nun entweder ins Biomassekraftwerk, wo es in der Verbrennungszone des Vergasers eingesetzt wird, oder direkt ins Freie abgeblasen werden.

Zur Veranschaulichung des gesamten Prozesses zeigt die Abbildung 5.5 den gesamten Weg der Diesel- und Wachsherstellung.

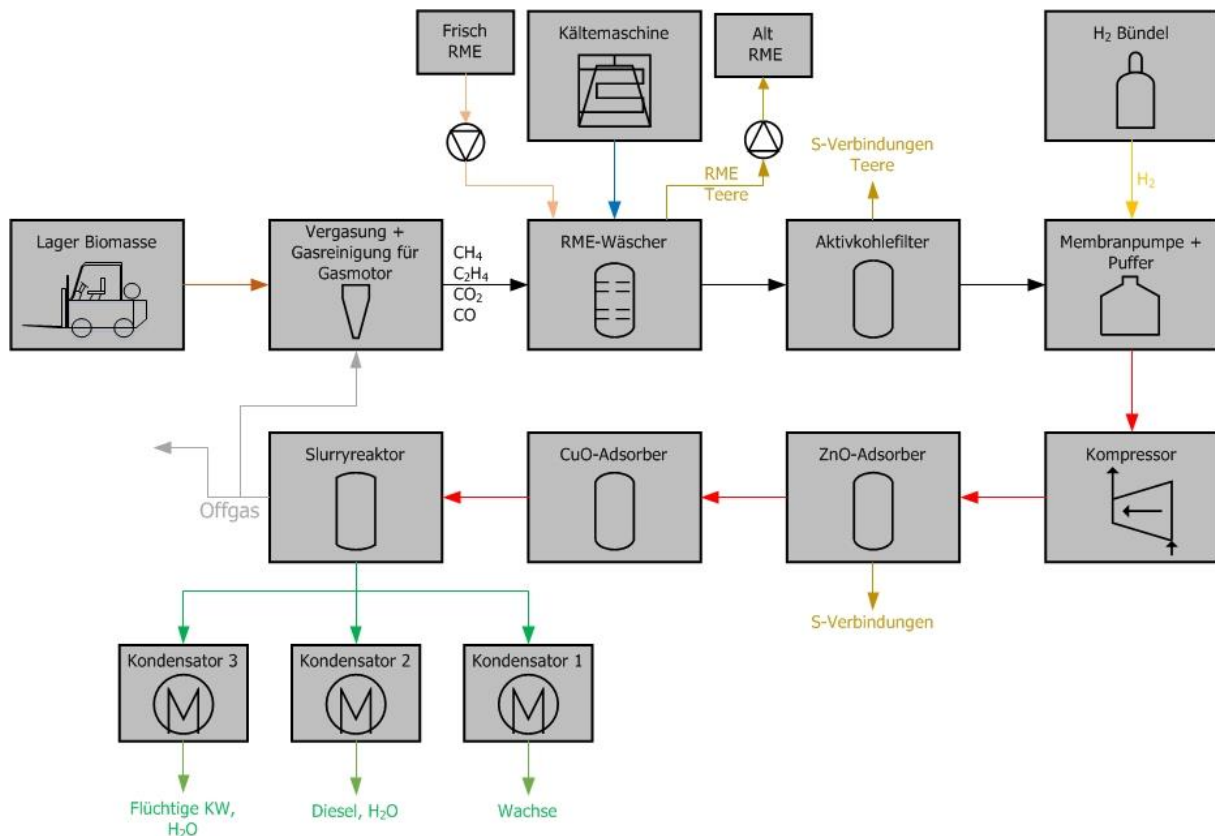


Abbildung 5.5: Verfahrensschema FT-Anlage

## 5.3 Anlagenbetrieb und Überwachung

### 5.3.1 Inbetriebnahme

Die Winddieselanlage verfügt über ein graphisches User Interface (GUI) und dieses wurde mit LabView realisiert. Dieses beinhaltet mehrere Register mit Schemata, Buttons sowie Ein- und Ausgabefelder.

Befindet sich die Anlage im kalten Zustand, müssen zu Beginn am Sicherungskasten die notwendigen Leitungsschutzschalter aktiviert werden. Anschließend muss das Ventil zum Biomassekraftwerk (Fluss des Produktgases aus der Vergasung) geöffnet werden. Der Kältekreislauf für die RME-Pumpe sowie die RME-Umwälzpumpe und die Frisch-RME-Pumpe müssen ebenso aktiviert werden. Die Anlage wird zunächst mit Stickstoff hochgefahren, es muss daher das Magnetventil für den Stickstoff geöffnet werden.

Im Stadium des Anfahrens läuft die Anlage auf manuellen Betrieb. Daher muss der Kompressor aktiviert werden. Im Anschluss daran erfolgt die Aufheizung der Anlage. Wichtig dabei ist, dass die Betriebstemperatur der Gasreinigung erreicht wird, bevor mit Produktgas gefahren wird. Mit dem Programm werden dabei folgende Komponenten aufgeheizt:

- ZnO-Adsorber
- CuO-Adsorber
- Leitungen zwischen den Komponenten
- FT-Reaktor

Die Begleitheizungen des FT-Reaktors werden auf 180°C gebracht. Dies ist die Minimaltemperatur bevor das Produktgas verarbeitet werden kann. Des Weiteren müssen die Kondensatoren auf die geeignete Temperatur gebracht werden. Nachdem sämtliche Betriebstemperaturen erreicht wurden, kann auf Automatikbetrieb umgestellt werden. Die Anlage fährt nun mit Produktgas. Der Kompressor regelt dabei einen Volumenstrom von 5 m<sup>3</sup>/h Produktgas. Wichtig ist, dass die Gaszähler abgelesen und der Stand dementsprechend dokumentiert wird.

Zur Veranschaulichung zeigt die Abbildung 5.6 das GUI der Anlage, sowie die einzustellenden Parameter für die Inbetriebnahme.

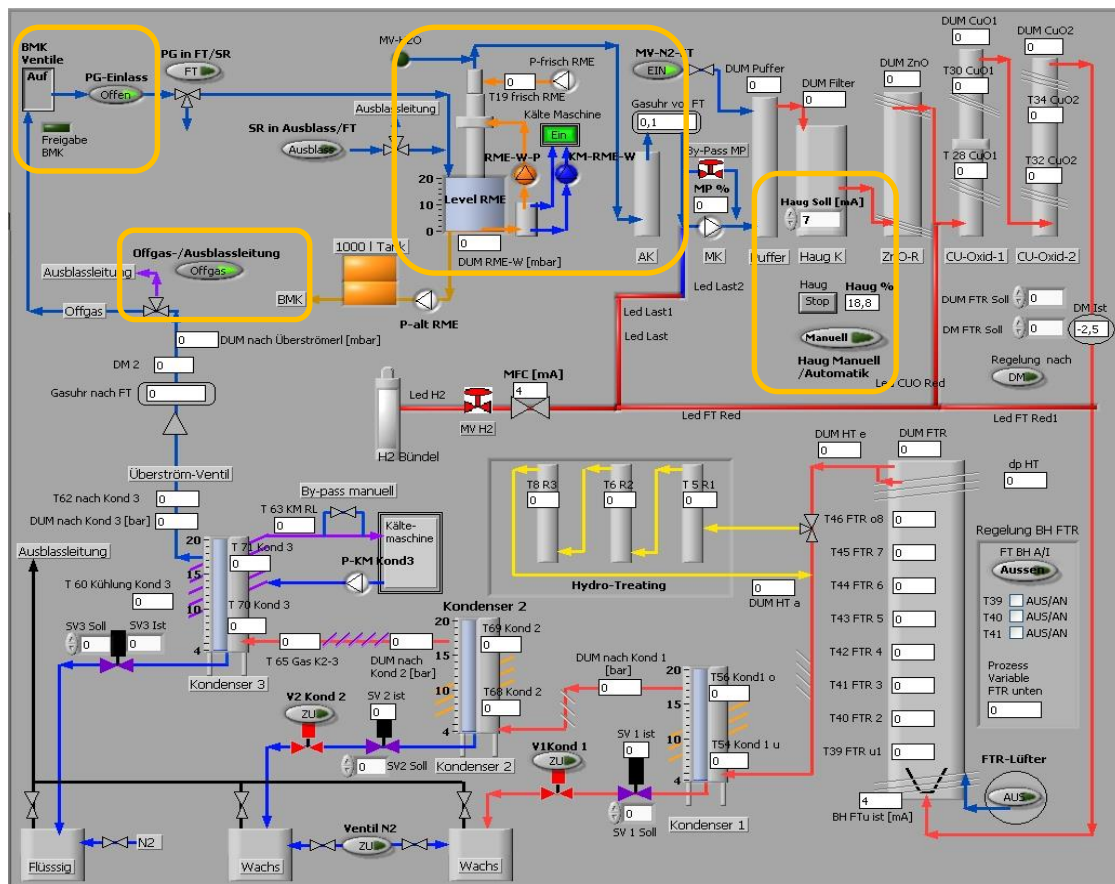


Abbildung 5.6: GUI der Anlage

## 5.3.2 Überwachung des Anlagenbetriebs

### 5.3.2.1 RME-Wäscher, Gasreinigung und Anlagendruck

Das Frisch-RME wird kontinuierlich aus einem IBC bereitgestellt. Durch einen Schwimmer im RME-Wäscher wird eine Membranpumpe aktiviert, die das alte RME in einen anderen IBC pumpt. Von dort aus wird das gebrauchte RME aus der Technikumshalle weggepumpt. Die Abbildung 5.7 zeigt das IBC-System.

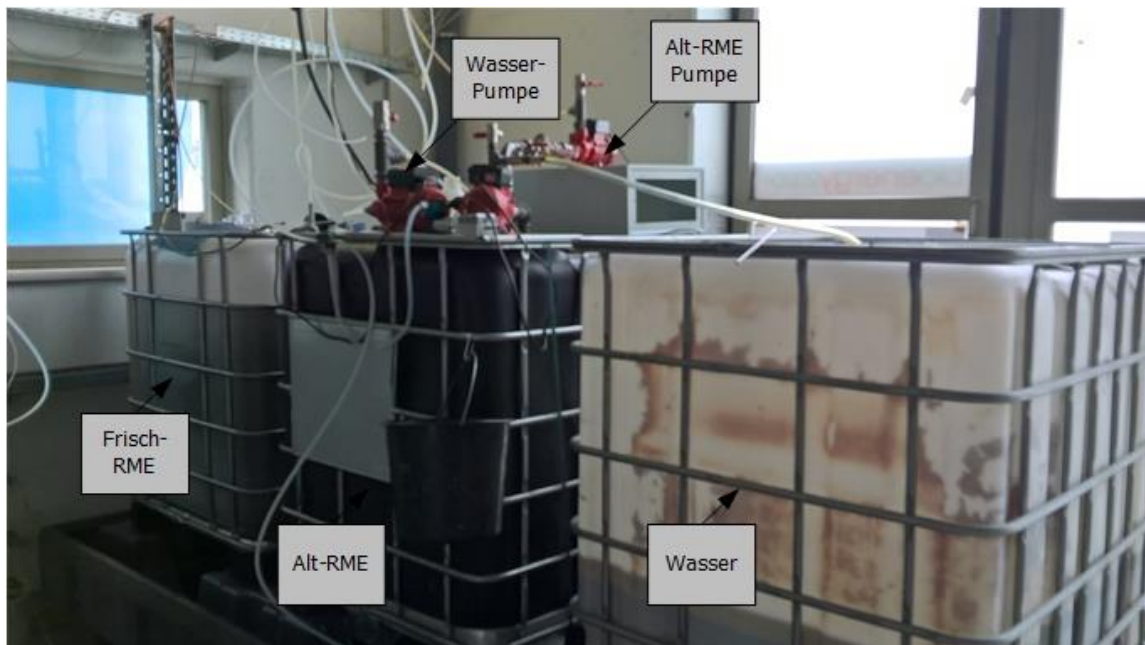


Abbildung 5.7: IBCs mit Pumpen

Für die Versuchsanalytik stehen drei Gaschromatographen zur Verfügung:

- GC-System mit Plasma-Emissionsdetektor: Nachweis von Schwefelverbindungen
- GC-System mit TCD-Detektor: Bestimmung der Gaskomponenten in Synthese- und Offgas
- GC-System mit FID-Detektor: Bestimmung der Produktzusammensetzung

Die Schwefelbestimmung sollte einmal täglich gemacht werden um zu erkennen, ob der Durchbruch des Aktivkohlebetts erreicht wurde. Die Aktivkohlefilter werden regeneriert, wenn  $\text{H}_2\text{S}$ , Thiophen oder andere Schwefelverbindungen (mit Ausnahme von Carbonylsulfid) im Gaschromatogramm ersichtlich sind.

Die Schwefelprobe wird direkt nach dem Aktivkohlefilter mittels einem Probeentnahmebeutel an einer Probeentnahmestelle entnommen.

Die Regeneration des Aktivkohlefilters wird über einen Zeitraum von drei Tagen auf  $120^\circ\text{C}$  mit Stickstoff (ca.  $2 \text{ m}^3/\text{h}$ ) durchgeführt. Der beladene Stickstoff wird anschließend aus der Technikumshalle geleitet. Während der Versuchsreihe befindet sich ein Aktivkohlefilter im Betrieb und reinigt das Produktgas, während der andere Aktivkohlefilter regeneriert wird.

Im Labor wird das Gas aus dem Probeentnahmebeutel analysiert. Der erste Peak erscheint nach ca. 1,5 Minuten. Diese Substanz ist das Carbonylsulfid. Es handelt sich dabei um ein leicht flüchtiges Gas, das immer in geringer Konzentration im Produktgas vorhanden ist. Das Carbonylsulfid wird im nachfolgenden ZnO- und CuO-Adsorber aus dem Gasstrom entfernt. Der Wechsel zwischen den beiden Aktivkohlefiltern wird dann vollzogen, wenn am Gaschromatogramm ein Peak nach 6,5 Minuten erscheint, da dieser Peak dem Thiophen entspricht. Der Aktivkohleadsorber trägt auch flüchtige Teere (BTX- Benzol, Toluol und Xylol) aus dem Gasstrom. Diese Verbindungen werden während des Umschaltens der beiden Aktivkohlefilter von einem weiteren kleinen Aktivkohlefilter aus dem Produktgasstrom entfernt, da diese Substanzen die Leitungen zwischen dem ZnO- und dem CuO-Adsorber verstopfen würden. Dieser Filter wird nicht regeneriert, sondern ausgetauscht, wenn die Aktivkohle erschöpft ist. Durch eine weitere Probeentnahmestelle kann identifiziert werden, ob der Durchbruch des kleinen Aktivkohlefilters gegeben ist. In der Abbildung 5.8 sind die beiden Aktivkohlefilter dargestellt.



Abbildung 5.8: Aktivkohlefilter

Der Versuch wird mit einem Standarddruck von 20 bar nach dem Kompressor durchgeführt. Allerdings können durch diverse Widerstände Druckdifferenzen bis zu 2 bar auftreten. Treten höhere Druckdifferenzen auf, dann deutet dies auf mögliche Verstopfungen der Rohrleitungen hin. Die Anlage schaltet sich bei einem maximalen Druck von 27 bar selbst ab. Die Regulierung des Anlagendrucks erfolgt über ein Überstromventil, das sich am Ende (nach dem letzten Kondensator) der Anlage befindet. Dieses Überstromventil kann den Druck nur dann konstant halten, wenn ein konstanter Fluss in der Anlage vorhanden ist. Bei der Variation des

Produktgasvolumenstroms ist daher mit Druckdifferenzen bis zu 2 bar zu rechnen. Die Abbildung 5.9 zeigt das Überstromventil.

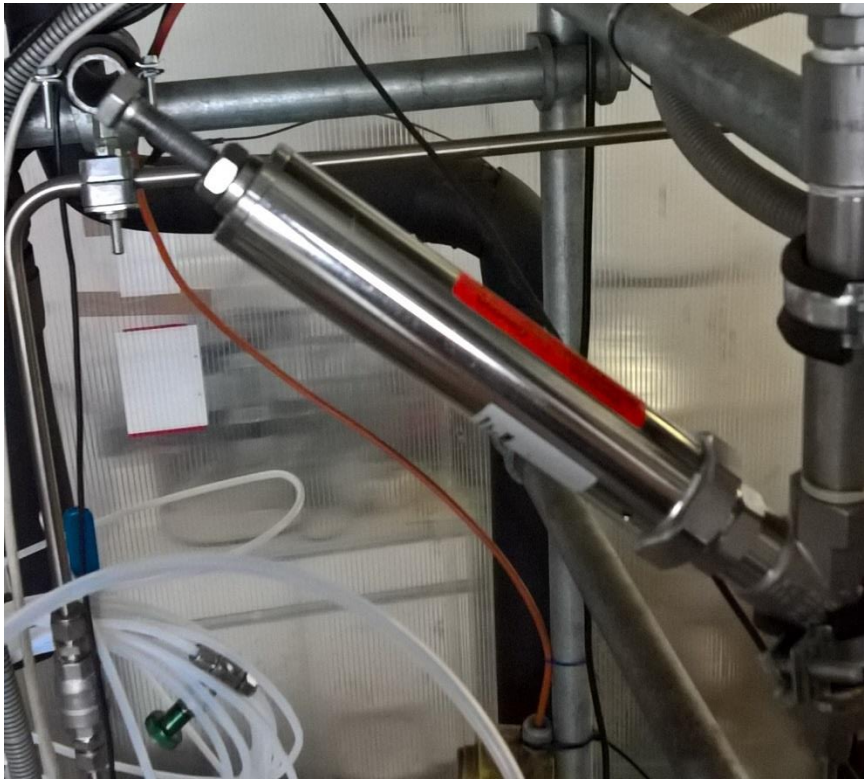


Abbildung 5.9: Überstromventil

Die Bestimmung des Synthesegases erfolgt an mehreren Stellen der Anlage durch entsprechende Analyseleitungen zum GC-Labor. Im GUI kann ausgewählt werden, an welcher Stelle die Zusammensetzung gemessen werden soll. Es ist aber auch möglich, die Messung kontinuierlich laufen zu lassen.

### 5.3.3 Produktentnahme

Die Produktentnahme ist während des Betriebs möglich und muss alle 2-3 Tage bei durchgehendem Betrieb vollzogen werden. Jeder Kondensator verfügt über einen Levelsensor, bei dem angezeigt wird, wie viel Produkt in der jeweiligen Fraktion vorhanden ist bzw. wann dieser entleert werden muss, siehe dazu die Abbildung 5.10.

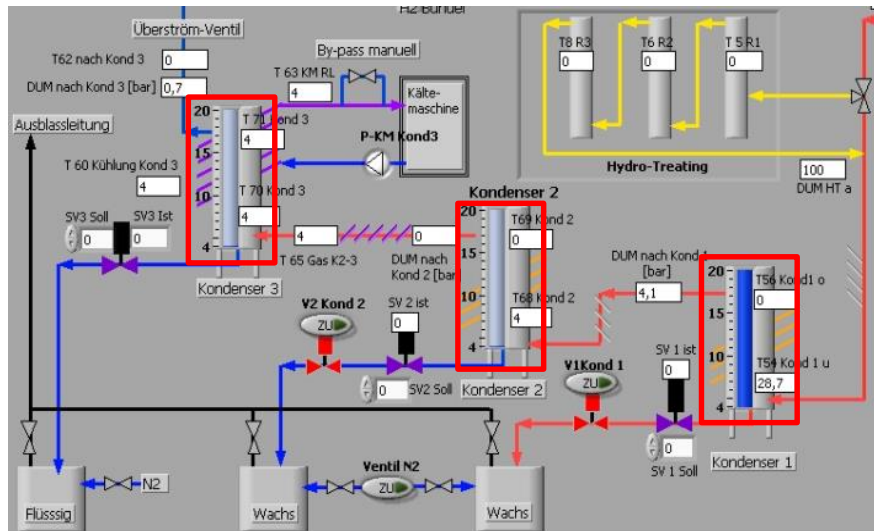


Abbildung 5.10: Levelsensoren der Kondensatoren

Die Entleerung erfolgt durch Öffnen der Reduzierventile und die Produkte strömen in das jeweilige Fass. Um ein Aufdrücken der Fässer und damit ein Entweichen der heißen und brennbaren Produkte zu verhindern, wird das Öffnen der Reduzierventile sehr langsam vollzogen. Am GUI ist ersichtlich, wann sich kein Produkt der jeweiligen Fraktion mehr im Kondensator befindet. Vor dem Entleeren der Fässer müssen diese noch mit Stickstoff gespült werden, um sicher zu gehen, dass sich kein Produktgas (CO) mehr im Fass befindet. Die Abbildung 5.11 zeigt die Fässer mit den jeweiligen Produkten und die Kondensatoren.



Abbildung 5.11: Fässer und Kondensatoren

Es ist auch möglich die Produkte ohne Anlagenfahrer zu entleeren. Dazu müssen mehrere Leitungshähne zwischen den Fässern geöffnet und die Fässer über längere



Zeit mit Stickstoff gespült werden. Mittels einem Fernsteuerungstool (z.B. Teamviewer) können die jeweiligen Produkte in die Fässer geleitet werden.

Die Fässer müssen zum einen aus Sicherheitsgründen und andererseits aufgrund der leichteren Phasentrennung abgekühlt werden. Die im ersten Kondensator gesammelten Wachse können mittels Dekantieren vom Wasser getrennt werden. Die flüssigen Produkte (Kondensator zwei und drei) werden durch einen Phasenabscheider vom Wasser getrennt. Die Produktentnahme aus dem dritten Fass sollte möglichst schnell gehen, da es sich um leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe (Pentan und Hexan) handelt. Nachdem die jeweiligen Produkte aus den Fässern entfernt wurden, werden diese abgewogen und in einem entsprechenden Behälter gelagert. Die Produkte aus Kondensator zwei und drei werden gemeinsam gesammelt. Nach guter Durchmischung wird jeweils eine Probe des Produktes genommen. Man erhält daher eine Probe mit Wachs und eine Mischprobe aus den Kondensator zwei und drei.

### 5.3.4 Alarme

In der Sicherheitsautomatik der Anlagensteuerung sind verschiedene Betriebsparameter (z.B. Über- bzw. Unterdruck, Differenzdruck vor und nach Anlagenbauteilen, Über- bzw. Untertemperaturen, minimaler und maximaler Füllstand) definiert, die zu unterschiedlichen Alarmen führen. Beispielsweise zeigt die Abbildung 5.12 unterschiedliche Alarme der Anlage.



Abbildung 5.12: Alarme der Anlage

In der Tabelle 5-1 sind unterschiedliche Anlagenteile mit den jeweiligen kritischen Größen, die zu einem möglichen Alarm führen, dargestellt.

Tabelle 5-1: Kritische Schwellwerte unterschiedlicher Anlagen-/Bauteile

| Anlagen-/Bauteil   | Kritische Schwellwerte            |
|--------------------|-----------------------------------|
| RME-Wäscher        | Druck, Temperatur, Füllstand      |
| Kompressor, Puffer | Ansaugdruck, Pufferdruck          |
| Adsorber ZnO       | Druck, Temperatur                 |
| Adsorber CuO1      | Druck, Temperatur                 |
| Adsorber CuO2      | Druck, Temperatur                 |
| FT-Reaktor         | Druck, Temperatur                 |
| Stabfilter         | Differenzdruck                    |
| Reaktor            | Druck, Differenzdruck, Temperatur |
| CO-Detektoren      | Kohlenmonoxid (MAK-Wert)          |

Im Falle, dass ein Betriebsparameter außerhalb des Schwellwertes liegt, schaltet die Steuerung den Alarm-Shutdown. Dadurch werden alle Ventile von und zum Biomassekraftwerk geschlossen und das Offgas würde über die Ausblasleitung geleitet. Die Anlage fällt dadurch aus, weil die Störung am Kompressor nur manuell quittiert werden kann.

Die Steuerung schaltet in den Soft-Shutdown wenn das Biomassekraftwerk oder das Frisch-RME ausfällt. Dies führt wiederum zum Schließen der Ventile vom und zum Biomassekraftwerk, ebenso wird das Offgas ins Freie geleitet und die Membranpumpe schaltet sich ab. Des Weiteren führt der Soft-Shutdown zum Abschalten der Wäscher-Pumpen, allerdings bleibt das Produktgasventil offen. Es wird aber kein Produktgas mehr geliefert, weil die Membranpumpe ausgeschaltet wurde. Die Temperatur im Reaktor wird beibehalten und die Anlage wird mit einem Stickstoffvolumenstrom von 3,5 m<sup>3</sup>/h durchspült. Wenn das Biomassekraftwerk die Freigabe erteilt, schaltet die Steuerung automatisch wieder auf Synthesegas und auf die eingestellten Sollwerte.

## 6 Versuche und Auswertung

### 6.1 Ziel der Versuchsreihen

Bei den Versuchen auf der in Kapitel 5 beschriebenen Anlage werden zwei unterschiedliche Katalysatoren unter zwei verschiedenen Betriebsparametern miteinander verglichen. Die beiden Katalysatoren sind Kobalt-basierend, jedoch von unterschiedlichen Herstellern. Aufgrund von Betriebsgeheimnissen dürfen in dieser Arbeit keine näheren Angaben über die genaue Zusammensetzung der beiden Katalysatoren gemacht werden. Im Folgenden werden die beiden Katalysatoren mit KAT A und KAT B benannt.

Beim ersten und dritten Versuch handelt es sich um sogenannte Baseload-Versuche. Die Anlage wird mit einem konstanten Produktgasvolumenstrom aus der Vergasung von 5 m<sup>3</sup>/h betrieben. Je Versuch wird die Anlage 500 Stunden lang getestet. Ziel der Baseload-Versuche ist es, die Katalysatorleistung zu vergleichen. Zum einen soll untersucht werden nach wie vielen Betriebsstunden der Katalysator eine signifikante Änderung der Aktivität aufweist (CO-Conversion). Des Weiteren kann festgestellt werden, welcher Katalysator eine bessere Selektivität der Produkte aufzeigt (Kettenwachstumswahrscheinlichkeit). Die beiden Baseload-Versuche werden entsprechend ausgewertet und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Der zweite und vierte Versuch sind sogenannte Winddiesel-Versuche. Der Produktgasvolumenstrom aus der Vergasung wird dabei zwischen 3,5 und 7,5 m<sup>3</sup>/h variiert. Die zeitlichen Abstände zwischen den unterschiedlichen Volumenströmen belaufen sich auf zehn Minuten. Die Anlagensteuerung stellt dabei nach dem Zufallsprinzip die unterschiedlichen Volumenströme ein. Ziel dieser Versuche ist die Simulation eines PtL-Konzeptes. Da die Windenergie und daraus die Elektrolyse sowie die Vergasung nicht immer konstant betrieben werden können, soll dieser Versuch zeigen, inwiefern sich der gesamte FT-Prozess bei unterschiedlichen Lastschwankungen verhält. Die Ergebnisse werden auch hier wieder durch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und die CO-Conversion miteinander verglichen.

Des Weiteren werden durch das Massenspektrometer die Substanzen der drei Produktfraktionen identifiziert und entsprechend ausgewertet.

### 6.2 Produktgaszusammensetzung und H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis

Die Produktgaszusammensetzung ist wesentlich für den gesamten FT-Prozess, da in Abhängigkeit des CO-Gehaltes der Wasserstoff so dosiert wird, dass ein H<sub>2</sub>:CO Verhältnis von 2:1 erreicht werden soll.

#### 6.2.1 Vergleich Baseload und Winddiesel, KAT A

Die Produktgaszusammensetzung des Baseload-Versuches von KAT A zeigt die Abbildung 6.1. Es sind keine nennenswerten Schwankungen zu erkennen, was den CO-Wert betrifft.

Die Nebenprodukte Ethan, Propen und Propan werden in der Abbildung 6.1 nicht erfasst, da deren Anteile sehr gering sind.

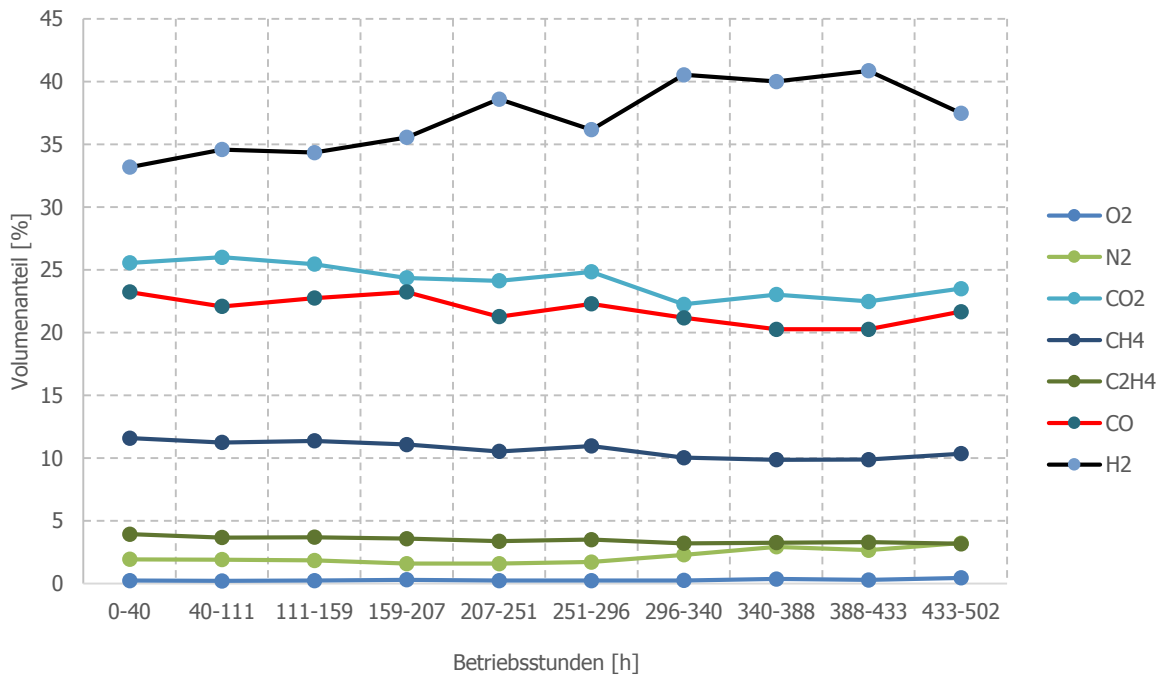


Abbildung 6.1: Produktgaszusammensetzung Baseload, KAT A

Im Vergleich dazu zeigt die Abbildung 6.2, die durchschnittliche Produktgaszusammensetzung des Winddiesel-Versuchs von KAT A.

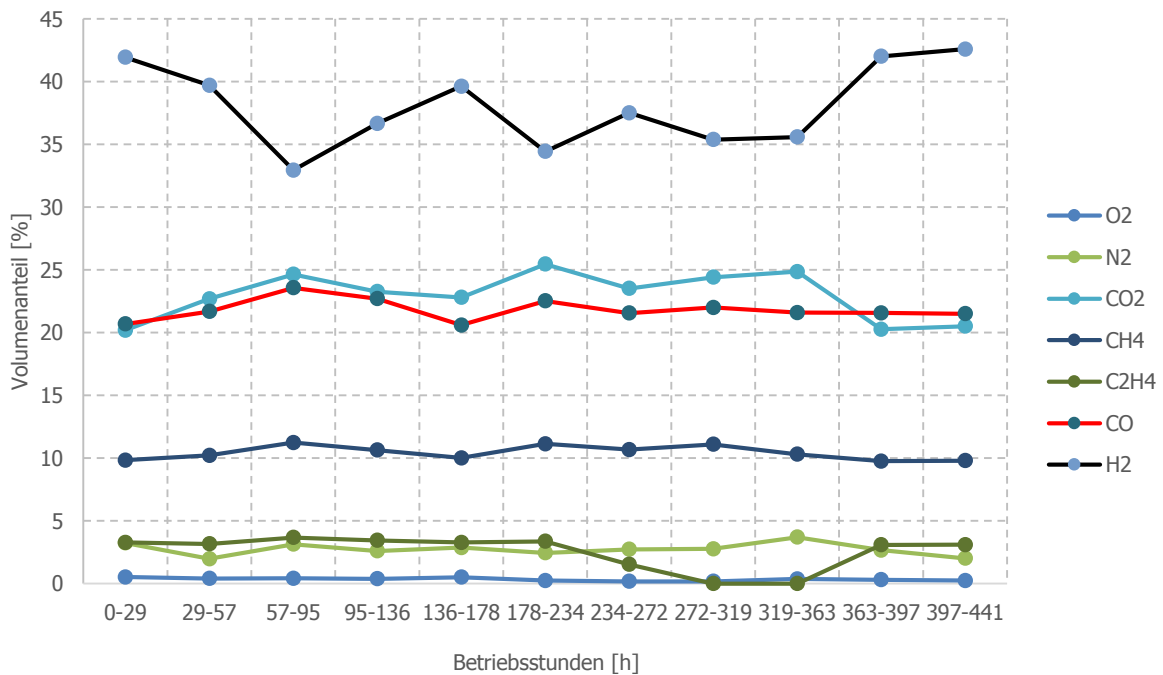


Abbildung 6.2: Produktgaszusammensetzung Winddiesel, KAT A

Die Abbildung 6.3 zeigt das H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis der beiden Versuche mit KAT A. Es ist zu erkennen, dass der Baseload-Versuch ein stabileres Verhältnis schafft als der Winddiesel-Versuch. Die Abweichung vom idealen Wert zwei ist bei beiden Versuchen gegeben.

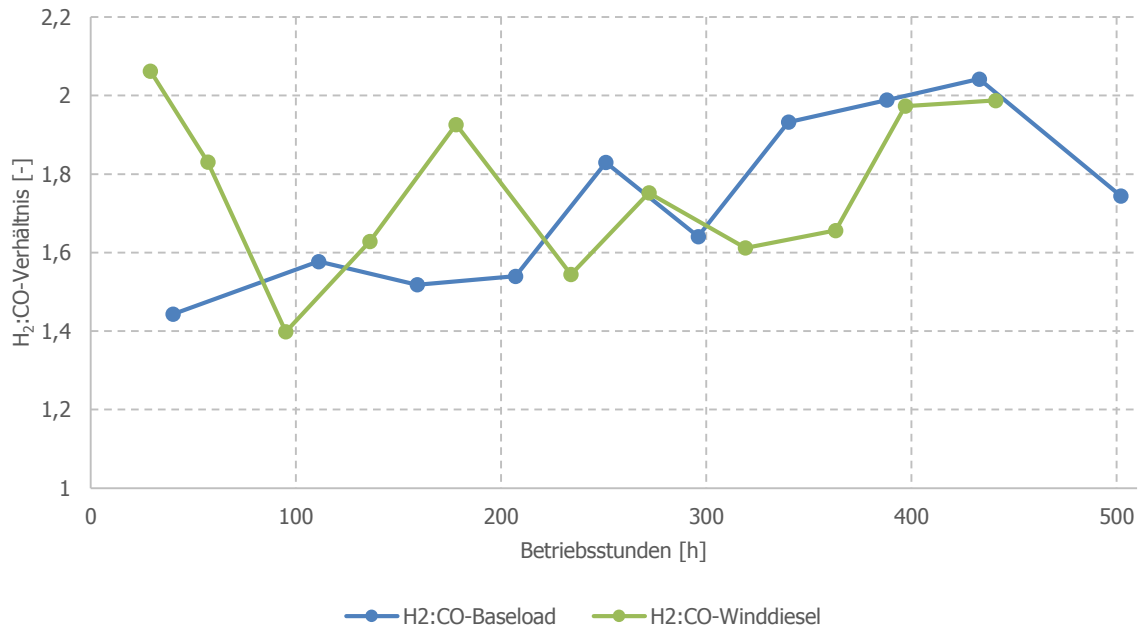


Abbildung 6.3: Vergleich H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis KAT A

## 6.2.2 Vergleich Baseload und Winddiesel, KAT B

Die durchschnittliche Produktgaszusammensetzung des Baseloadversuches ist in der Abbildung 6.4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung einigermaßen gleichbleibend ist und somit seitens der Produktgaszusammensetzung keine wesentlichen Auffälligkeiten zu erkennen sind.

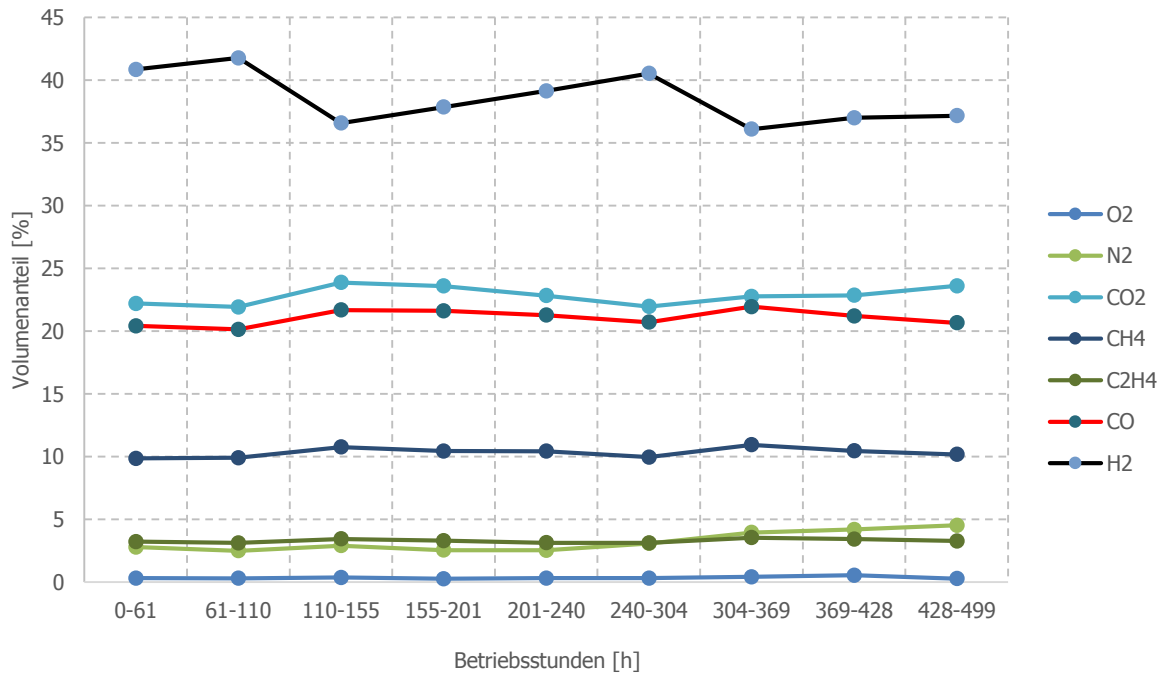


Abbildung 6.4: Produktgaszusammensetzung Baseload, KAT B

Ebenso zeigt die Abbildung 6.5 die Produktgaszusammensetzung des Winddieselversuchs von KAT B.

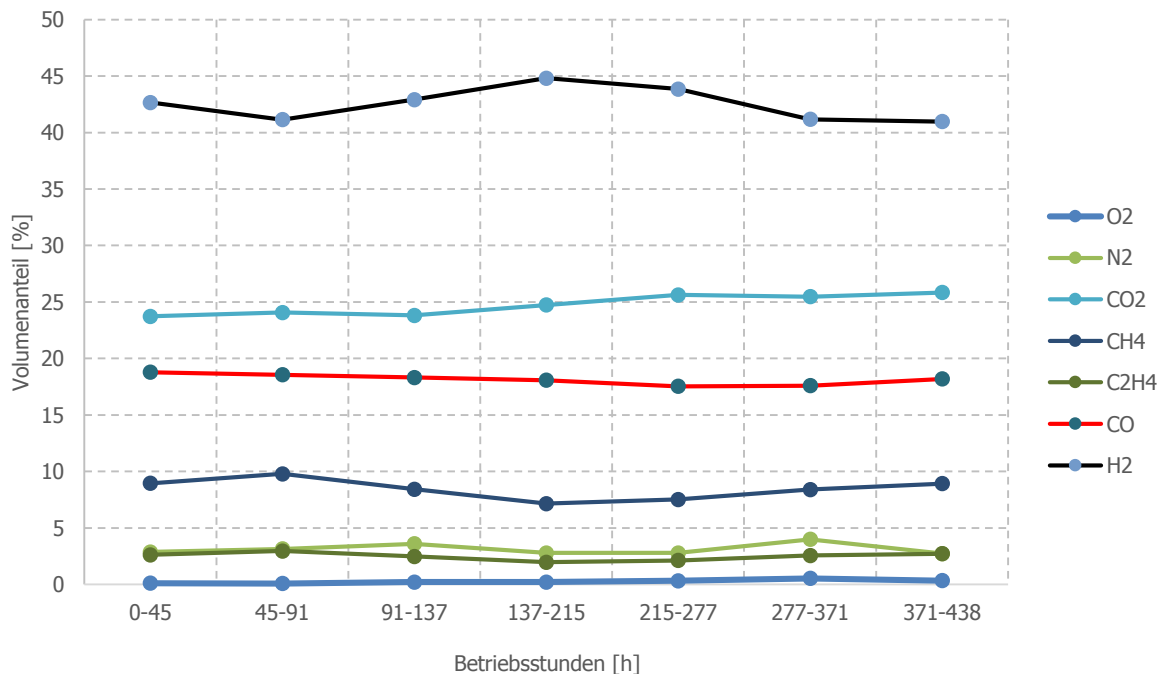


Abbildung 6.5: Produktgaszusammensetzung Winddiesel, KAT B

Aus der vorhandenen Menge an CO wird dementsprechend H<sub>2</sub> zugefügt. Die Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf des H<sub>2</sub>:CO-Verhältnisses. Der Winddiesel-Versuch weist ein deutlich höheres Verhältnis auf als der Baseload-Versuch.

Allerdings wurde bereits vom Vergaser bereits ein hohes H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis geliefert.

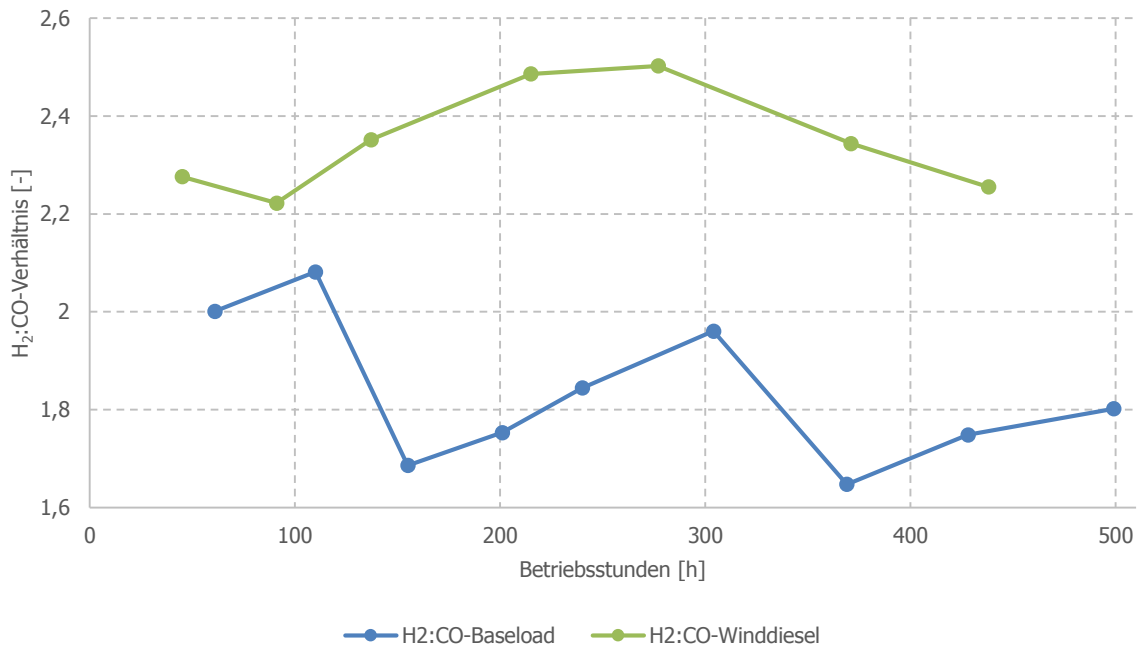


Abbildung 6.6: Vergleich H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis KAT B

## 6.3 Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha$

### 6.3.1 Ermittlung der gemessenen Massenverteilung

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit gibt die Selektivität eines Katalysators an und wird durch den  $\alpha$ -Wert gekennzeichnet, siehe Kapitel 2.5.1. Der jeweilige  $\alpha$ -Wert wird nach jeder Produktentnahme ausgewertet, dadurch kann genau bestimmt werden, wann eine merkbare Änderung der Selektivität in der jeweiligen Versuchsreihe ersichtlich ist.

In der nachfolgenden Berechnung wird der  $\alpha$ -Wert einer Probe ermittelt. Die weiteren Ergebnisse der Produktverteilungen sind im Anhang D.1 bis D.4 aufgelistet.

Die Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist aus der 1. Versuchsreihe (KAT A, Baseload). Die Wiegtung der drei Produkte ist in der Tabelle 6-1 ersichtlich. Die Summe der Kohlenwasserstoffe aus Kondensator zwei und drei beträgt 2,295 kg.

Tabelle 6-1: Produkte aus den drei Kondensatoren

| Produkte                | Kondensator 1 | Kondensator 2 | Kondensator 3 | Summe  |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| Wasser [kg]             | 0,995         | 13,000        | 3,43          | 17,425 |
| Kohlenwasserstoffe [kg] | 8,415         | 0,295         | 2,00          | 10,710 |

Die Messung der Gaszusammensetzung nach der FT-Synthese erfolgt durch zwei GC-Messungen. Die erste GC-Messung liefert dabei die Zusammensetzung aus den Kondensatoren zwei und drei und ein weiteres GC misst die Zusammensetzung der

Wachsfraktion. Die Masse wird dabei in Nanogramm angegeben. Bei dieser GC-Messung sind sowohl Alkane ( $C_nH_{2n+2}$ ) als auch Alkene ( $C_nH_{2n}$ ) vorhanden. Die Alkane und Alkene werden zu einer Kohlenstoffzahl zusammengefasst und die entsprechenden Massen miteinander addiert. Daraus werden die Massenanteile der jeweiligen Kohlenstoffzahl ermittelt und mit der gewogenen Masse (2,295 kg) multipliziert. Dadurch wird berechnet, welche Masse der jeweiligen Kohlenstoffzahl in den flüssigen Produkten vorhanden ist, siehe dazu die Tabelle 6-2.

Tabelle 6-2: Messung und Produktmassen der flüssigen Fraktion

| Cn [-] | Masse GC [ng] | Masse Produkte [kg] | Massenanteil [%] | Cn [-] | Masse GC [ng] | Masse Produkte [kg] | Massenanteil [%] |
|--------|---------------|---------------------|------------------|--------|---------------|---------------------|------------------|
| C6     | 1,710         | 4,282               | 0,098            | C14    | 1,606         | 4,022               | 0,092            |
| C7     | 3,968         | 9,937               | 0,228            | C15    | 0,923         | 2,311               | 0,053            |
| C8     | 6,046         | 15,143              | 0,348            | C16    | 0,508         | 1,271               | 0,029            |
| C9     | 6,732         | 16,860              | 0,387            | C17    | 0,260         | 0,651               | 0,015            |
| C10    | 6,281         | 15,731              | 0,361            | C18    | 0,010         | 0,025               | 0,001            |
| C11    | 5,326         | 13,339              | 0,306            | C19    | 0,001         | 0,003               | 0,000            |
| C12    | 3,920         | 9,818               | 0,225            | C20    | 0,023         | 0,057               | 0,001            |
| C13    | 2,616         | 6,551               | 0,150            | Summe  | 39,928        | 39,928              | 2,295            |

In der Abbildung 6.7 ist die Massenverteilung der flüssigen Produkte dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Kohlenstoffzahlen C10 und C9 die dominierenden Kohlenstoffzahlen sind.

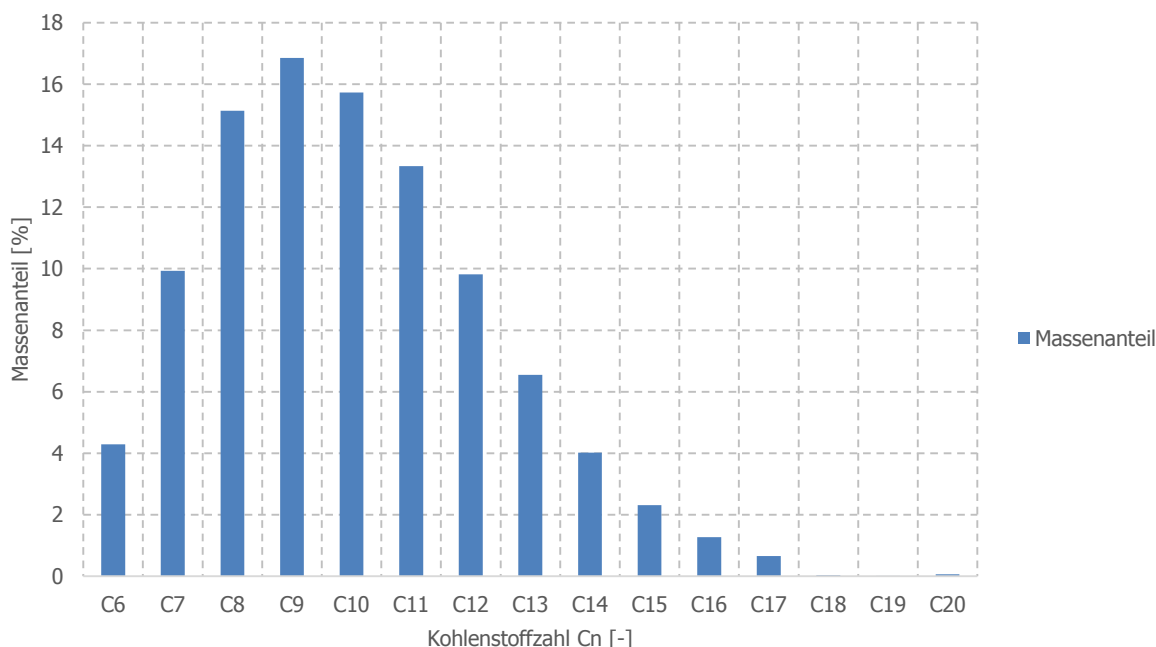


Abbildung 6.7: Massenverteilung der flüssigen Produkte

Die Messung aus dem GC für die Wachsfraktion sind in der Tabelle 6-3 ersichtlich. Es werden dabei nur die Kohlenstoffzahlen gemessen. Wie bei den flüssigen Produkten, Fachhochschul-Masterstudiengang Energie- und Umweltmanagement



werden auch hier die Massenanteile berechnet. Die Anteile werden mit der Masse der gewogenen Wachse (8,415 kg) aus Tabelle 6-1 multipliziert. Die prozentuelle Verteilung ist in der nachfolgenden Abbildung 6.8 dargestellt.

Tabelle 6-3: Messung und Produktmassen der Wachsfraction

| Cn<br>[-] | Masse<br>GC [ng] | Masse<br>Produkte [kg] | Massen-<br>anteile [%] | Cn<br>[-] | Masse<br>GC [ng] | Masse<br>Produkte [kg] | Massen-<br>anteile [%] |
|-----------|------------------|------------------------|------------------------|-----------|------------------|------------------------|------------------------|
| C9        | 0,792            | 0,103                  | 1,229                  | C35       | 1,061            | 0,138                  | 1,645                  |
| C10       | 1,355            | 0,177                  | 2,102                  | C36       | 1,022            | 0,133                  | 1,585                  |
| C11       | 1,995            | 0,260                  | 3,094                  | C37       | 0,981            | 0,128                  | 1,522                  |
| C12       | 2,614            | 0,341                  | 4,054                  | C38       | 0,932            | 0,122                  | 1,446                  |
| C13       | 3,010            | 0,393                  | 4,668                  | C39       | 0,906            | 0,118                  | 1,406                  |
| C14       | 3,324            | 0,434                  | 5,155                  | C40       | 0,853            | 0,111                  | 1,324                  |
| C15       | 3,324            | 0,434                  | 5,155                  | C41       | 0,825            | 0,108                  | 1,280                  |
| C16       | 3,122            | 0,459                  | 4,842                  | C42       | 0,799            | 0,104                  | 1,238                  |
| C17       | 2,893            | 0,378                  | 4,487                  | C43       | 0,737            | 0,096                  | 1,143                  |
| C18       | 2,637            | 0,344                  | 4,090                  | C44       | 0,700            | 0,091                  | 1,086                  |
| C19       | 2,410            | 0,315                  | 3,737                  | C45       | 0,670            | 0,087                  | 1,040                  |
| C20       | 2,194            | 0,286                  | 3,403                  | C46       | 0,637            | 0,083                  | 0,988                  |
| C21       | 2,009            | 0,262                  | 3,116                  | C47       | 0,597            | 0,078                  | 0,926                  |
| C22       | 1,856            | 0,242                  | 2,879                  | C48       | 0,555            | 0,072                  | 0,860                  |
| C23       | 1,703            | 0,222                  | 2,641                  | C49       | 0,529            | 0,069                  | 0,821                  |
| C24       | 1,596            | 0,208                  | 2,475                  | C50       | 0,491            | 0,064                  | 0,762                  |
| C25       | 1,480            | 0,193                  | 2,295                  | C51       | 0,450            | 0,059                  | 0,698                  |
| C26       | 1,425            | 0,186                  | 2,211                  | C52       | 0,408            | 0,053                  | 0,633                  |
| C27       | 1,377            | 0,180                  | 2,136                  | C53       | 0,376            | 0,049                  | 0,583                  |
| C28       | 1,314            | 0,171                  | 2,037                  | C54       | 0,347            | 0,045                  | 0,538                  |
| C29       | 1,268            | 0,165                  | 1,967                  | C55       | 0,299            | 0,039                  | 0,464                  |
| C30       | 1,233            | 0,161                  | 1,912                  | C56       | 0,256            | 0,033                  | 0,397                  |
| C31       | 1,203            | 0,157                  | 1,866                  | C57       | 0,206            | 0,027                  | 0,319                  |
| C32       | 1,159            | 0,151                  | 1,798                  | C58       | 0,174            | 0,023                  | 0,270                  |
| C33       | 1,127            | 0,147                  | 1,749                  | C59       | 0,149            | 0,019                  | 0,230                  |
| C34       | 1,095            | 0,143                  | 1,699                  | Σ         | 49,515           | 8,415                  | 100                    |

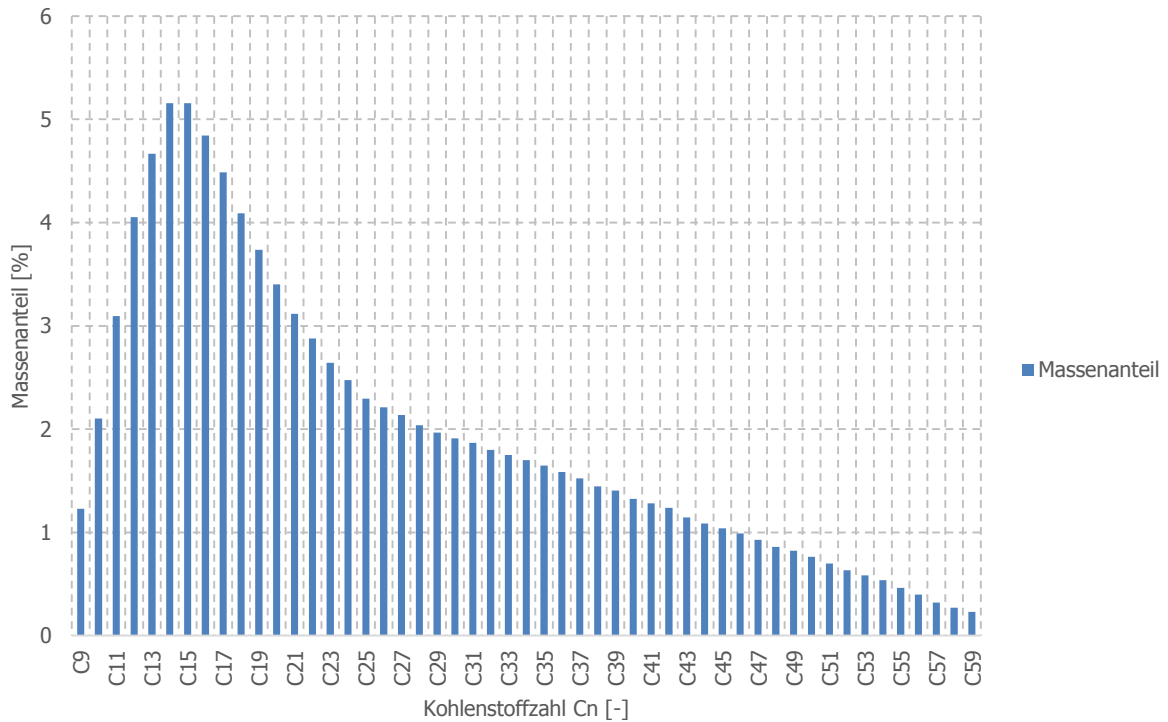


Abbildung 6.8: Massenverteilung der Wachsfraktion

Die errechneten Produktmassen aus den flüssigen Produkten und den Wachsen werden addiert und erneut die Massenanteile berechnet. Die neue Verteilung ist in der Abbildung 6.9 ersichtlich.

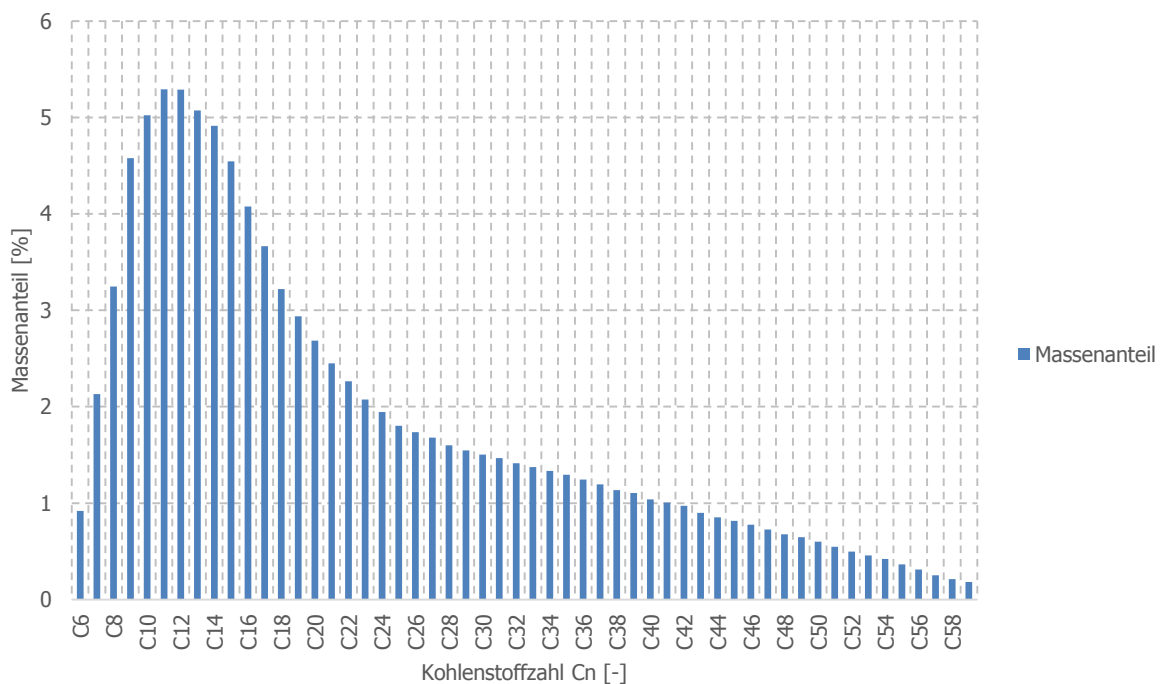


Abbildung 6.9: Produktverteilung der gesamten Probe

Anschließend erfolgt die Auswertung nach dem ASF-Modell, siehe Kapitel 2.5.1 bzw. Abbildung 2.7. Der jeweilige Anteil der Kohlenstoffzahl wird durch die Kohlenstoffzahl dividiert und logarithmiert. Dadurch ergibt sich nach Abbildung 6.10 folgender Verlauf. Die Steigung dieses Verlaufs beträgt -0,043 [-]. Der  $\alpha$ -Wert errechnet sich, indem diese Zahl mit zehn exponiert wird und beträgt 0,916 [-].

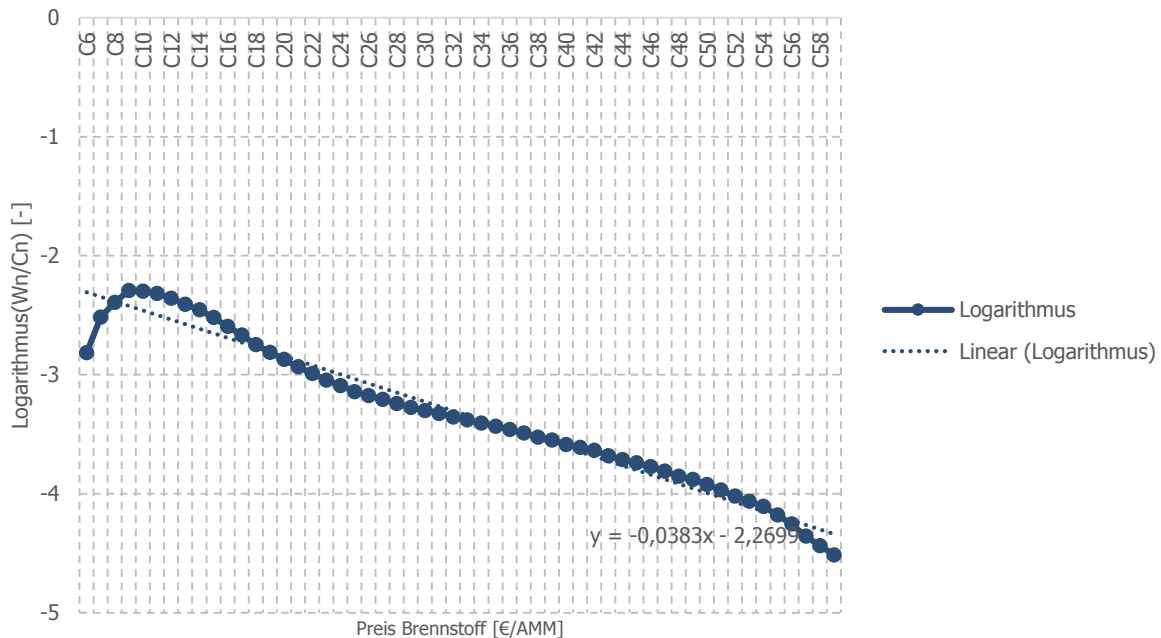


Abbildung 6.10: Logarithmischer Verlauf

### 6.3.2 Ermittlung der korrigierten Massenverteilung

Die in Kapitel 6.3.1 dargestellte Berechnungsmethode geht davon aus, dass sämtliche Produkte aufgefangen werden. Allerdings handelt es sich bei Produkten unterhalb von C6 um leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, die bei der Produktentnahme nicht eingefangen werden können. Dies hat zur Folge, dass das Ergebnis verfälscht wird. Bei der Berechnung der realen Massenverteilung wird der berechnete  $\alpha$ -Wert herangezogen und mittels der Gleichung (6.1) die neue Massenverteilung berechnet.

$$w_{Cn} = Cn \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{Cn-1} \tag{6.1}$$

|          |   |
|----------|---|
| $w_{Cn}$ | Massenanteil der Kohlenstoffzahl [-]        |
| $Cn$     | Kohlenstoffzahl [-]                         |
| $\alpha$ | berechnet Kettenwachstumswahrscheinlichkeit |

In der Abbildung 6.11 ist die korrigierte Massenverteilung zu sehen. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe C1 bis C5 sind über den  $\alpha$ -Wert angepasst.

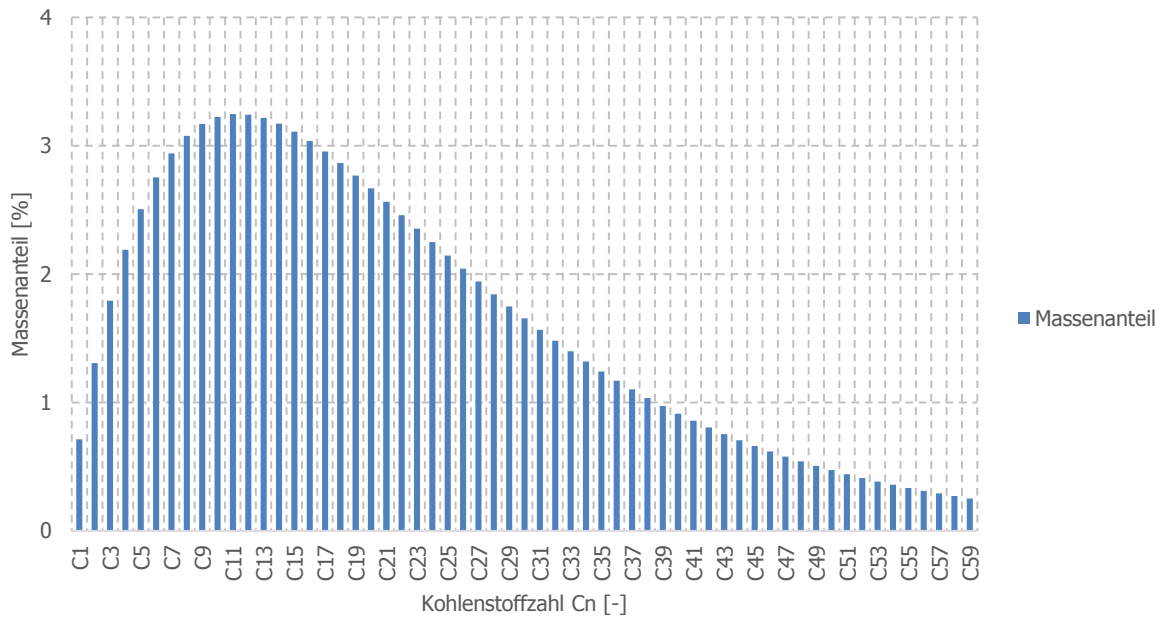


Abbildung 6.11: Korrigierte Massenverteilung

Einen Vergleich zwischen korrigierter (mit Alpha 1) und gemessener Verteilung zeigt die Abbildung 6.12. Es ist zu erkennen, dass die Anteile bei jeder Kohlenstoffzahl sinken und die Kurve dadurch flacher wird.

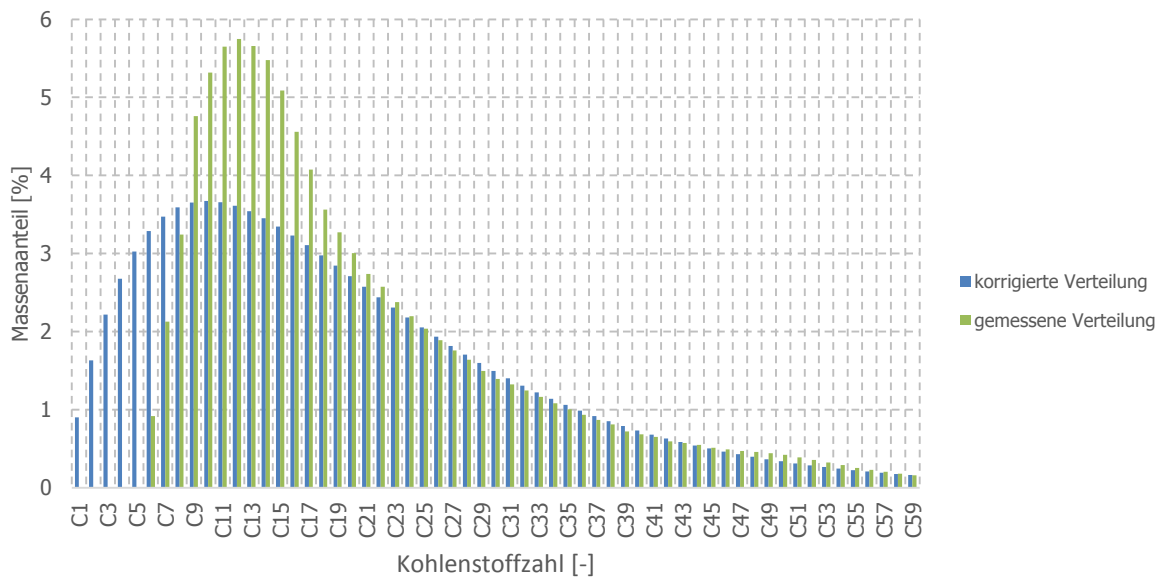


Abbildung 6.12: Vergleich korrigierte und gemessene Verteilung

Eine weitere Möglichkeit für die Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist, dass in einem sogenannten Sektor (beispielsweise C18-C59, Wachse) der  $\alpha$ -Wert bestimmt wird. In diesem Bereich ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass sämtliche Produkte aufgefangen werden, da keine flüchtigen Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.

In der eben gezeigten Methode ist es möglich, dass im Bereich von C5-C12 ebenfalls Produkte aufgrund der Flüchtigkeit dieser Kohlenwasserstoffe nicht erfasst werden. Um diesen Wert zu berechnen, wird nicht die Steigung der gesamten Verteilung berechnet, sondern nur jene in dem ausgewählten Sektor.

Beispielsweise wird im Folgenden der Sektor C18-C33 herangezogen. Der neue  $\alpha$ -Wert beträgt 0,892 [-]. Die Abbildung 6.13 zeigt den Vergleich hinsichtlich Massenverteilung. Alpha 1 ist dabei 0,916, Alpha 2 0,892.

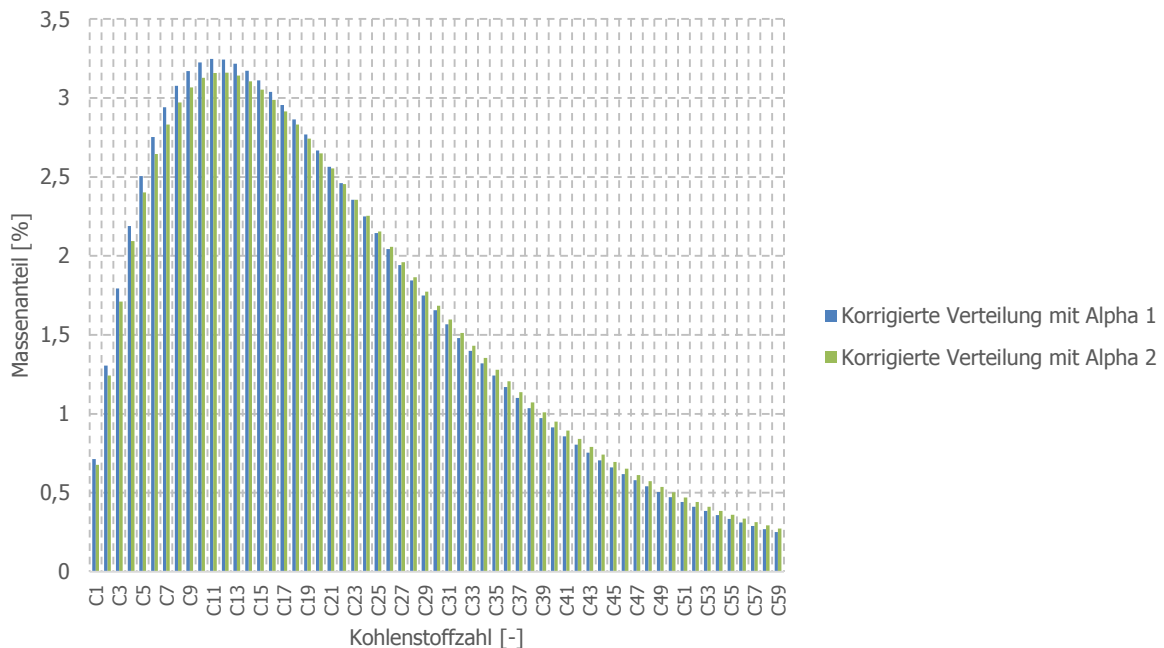


Abbildung 6.13: Vergleich der korrigierten Verteilungen

### 6.3.3 Vergleich Baseload und Winddiesel

Bei den Winddieselversuchen variiert der Produktgasvolumenstrom zwischen 3,5-7,5 m<sup>3</sup>/h. Die Zuteilung der Last erfolgt nach dem Zufallsprinzip.

#### 6.3.3.1 Katalysator A

Im Folgenden werden der Baseload- und der Winddieselversuch miteinander verglichen. In der Tabelle 6-4 sind die  $\alpha$ -Werte der einzelnen Versuche nach Betriebsstunden aufgelistet. Das durchschnittliche  $\alpha$  beträgt beim Baseload-Versuch 0,912 [-] und beim Winddieselversuch 0,90 [-].

Tabelle 6-4: Vergleich der  $\alpha$ -Werte Baseload und Winddiesel

| Experiment | Betriebsstunden [h] | $\alpha$ -Baseload [-] | Betriebsstunden [h] | $\alpha$ -Winddiesel [-] |
|------------|---------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| 1          | 41                  | 0,907                  | 27                  | 0,856                    |
| 2          | 111                 | 0,900                  | 54                  | 0,897                    |
| 3          | 159                 | 0,905                  | 90                  | 0,902                    |
| 4          | 207                 | 0,909                  | 129                 | 0,896                    |
| 5          | 251                 | 0,911                  | 170                 | 0,905                    |
| 6          | 296                 | 0,918                  | 234                 | 0,901                    |
| 7          | 340                 | 0,918                  | 271                 | 0,907                    |
| 8          | 388                 | 0,915                  | 317                 | 0,916                    |
| 9          | 433                 | 0,917                  | 361                 | 0,908                    |
| 10         | 502                 | 0,922                  | 394                 | 0,911                    |
| 11         |                     |                        | 439                 | 0,904                    |

Zur Veranschaulichung der ermittelten Werte dient Abbildung 6.14.

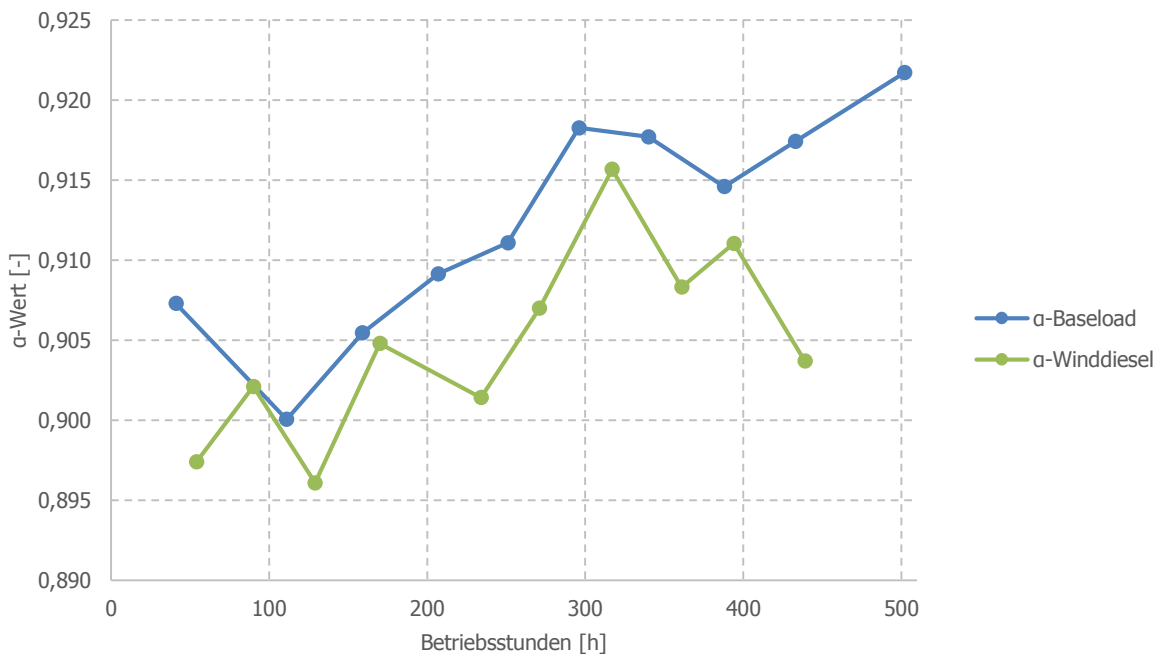


Abbildung 6.14: Vergleich des  $\alpha$ -Wert Baseload und Winddiesel, KAT A

### 6.3.3.2 Katalysator B

Die Tabelle 6-5 zeigt die ermittelten Werte für den Katalysator B. Beim Baseload-Versuch beträgt das durchschnittliche Alpha 0,871 [-], beim Winddiesel-Versuch 0,851 [-].

Tabelle 6-5:  $\alpha$ -Werte KAT B

| Experiment | Betriebsstunden [h] | $\alpha$ -Baseload [-] | Betriebsstunden [h] | $\alpha$ -Winddiesel [-] |
|------------|---------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|
| 1          | 61                  | 0,877                  | 45                  | 0,872                    |
| 2          | 110                 | 0,876                  | 91                  | 0,874                    |
| 3          | 155                 | 0,870                  | 137                 | 0,859                    |
| 4          | 201                 | 0,878                  | 215                 | 0,862                    |
| 5          | 240                 | 0,878                  | 277                 | 0,864                    |
| 6          | 304                 | 0,874                  | 371                 | 0,827                    |
| 7          | 369                 | 0,879                  | 438                 | 0,798                    |
| 8          | 428                 | 0,863                  |                     |                          |
| 9          | 499                 | 0,845                  |                     |                          |

Die Abbildung 6.15 fasst die errechneten  $\alpha$ -Werte graphisch zusammen.

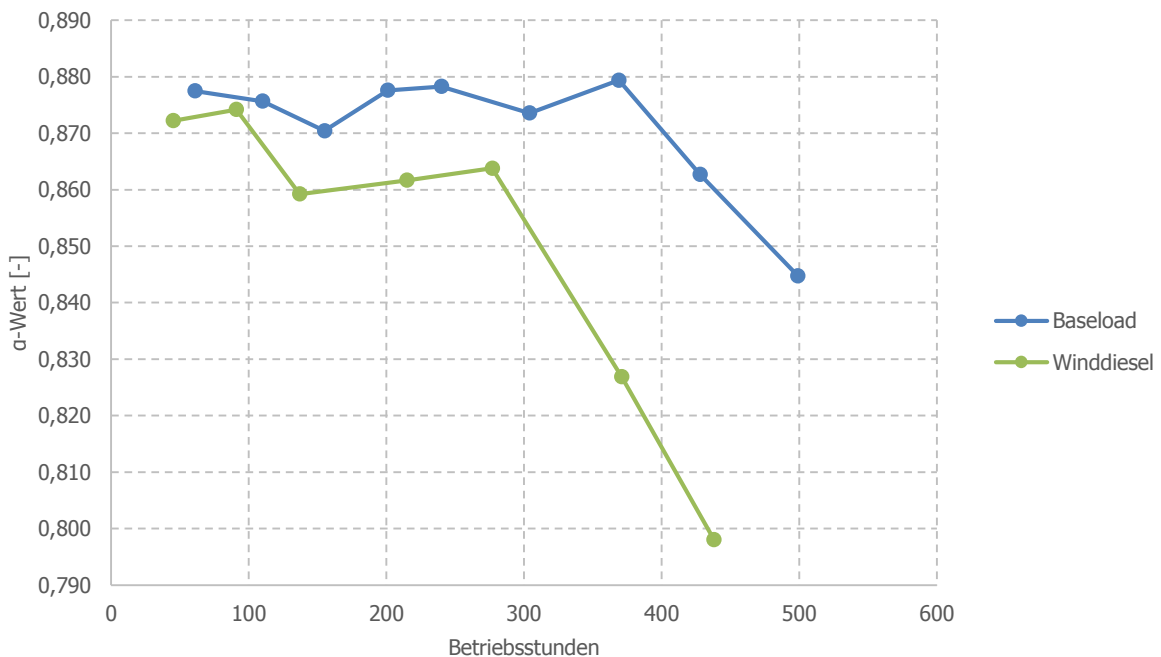


Abbildung 6.15: Vergleich  $\alpha$ -Werte Baseload und Winddiesel, KAT B

### 6.3.4 Zusammenfassender Vergleich

Um die beiden Katalysatoren hinsichtlich Selektivität beurteilen zu können, wird der  $\alpha$ -Wert herangezogen. Die Abbildung 6.16 zeigt den Vergleich der gesamten Versuchsreihen. Es lässt sich deutlich erkennen, dass der Katalysator A deutlich stabiler arbeitet und speziell am Ende des Versuchs weiterhin eine hohe Selektivität aufweist. Beim Baseload-Versuch von Katalysator B kann festgestellt werden, dass sich die Selektivität nach ca. 370 Betriebsstunden signifikant reduziert. Des Weiteren sind alle  $\alpha$ -Werte (auch Winddiesel) bei Katalysator A höher als beim Katalysator B.

Bei den Winddiesel-Versuchen ist zu erkennen, dass die Selektivität bei Katalysator B schon bei ungefähr 280 Betriebsstunden deutlich nachlässt. Darauf ist zu schließen,

dass dieser Katalysator sensibel auf Lastschwankungen reagiert. Der Katalysator A reagiert auf Lastschwankungen nicht sensibel, im Vergleich zum Winddiesel-Versuch von Katalysator B kann eine deutlich bessere Selektivität festgestellt werden.

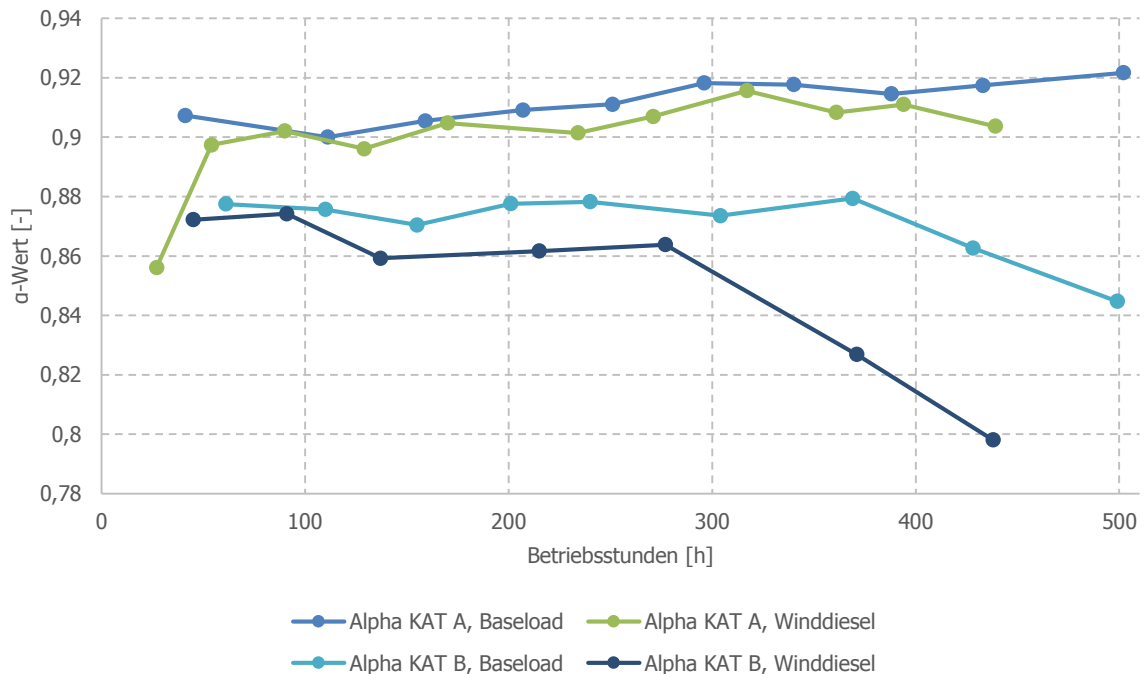


Abbildung 6.16: Vergleich der gesamten Versuchsreihen

## 6.4 CO-Conversion

Durch die CO-Conversion kann berechnet werden, zu welchem Teil das in die FT-Synthese eingetretene CO aus dem Produktgas tatsächlich in Kohlenwasserstoffe umgesetzt wurde. Diese Konversationsrate ist daher maßgeblich für den gesamten FT-Prozess.

### 6.4.1 Berechnung der CO-Conversion

Die CO-Conversion kann grundsätzlich auf drei unterschiedliche Varianten berechnet werden. Zum einen kann die im Offgas enthaltene Stoffmenge an CO ins Verhältnis zur Stoffmenge des im Produktgas enthaltene CO gesetzt werden. Siehe dazu die Gleichung (6.2). Der Nachteil an dieser Berechnung ist allerdings, dass aufgrund der Anordnung des Versuchsaufbaus bzw. der Analytik, entweder die Zusammensetzung des Produktgases oder die des Offgases über die GC gemessen werden kann. Es wird daher nicht kontinuierlich gemessen. Diese Variante ist ungenau und liefert keine korrekten Werte.



$$CO_{\text{Conv.}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_{\text{OG}}}}{\dot{n}_{\text{CO}_{\text{PG}}}} \cdot 100 \quad (6.2)$$

$CO_{\text{Conv.}}$       CO-Conversion [%]  
 $\dot{n}_{\text{CO}_{\text{OG}}}$       Stoffmenge an CO im Offgas [mol/h]  
 $\dot{n}_{\text{CO}_{\text{PG}}}$       Stoffmenge an CO im Produktgas [mol/h]

Die zweite Möglichkeit für die Berechnung der CO-Conversion ist jene des Produktwassers. Jedes mol an CO das zu einem Kohlenwasserstoff reagiert, liefert ein mol an Wasser. Das produzierte Wasser kann dabei einfach bei der Produktentnahme gemessen und entsprechend ausgewertet werden, siehe dazu die Gleichung (6.3).

$$CO_{\text{Conv.}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_{\text{PR}}}}{n_{\text{CO}_{\text{PG}}}} \cdot 100 \quad (6.3)$$

$n_{\text{H}_2\text{O}_{\text{PR}}}$       Produzierte Stoffmenge an H<sub>2</sub>O [mol]

Die dritte Variante bezieht sich auf die Stoffmenge an Kohlenstoff, die in den Produkten enthalten ist. Es wird dazu eine mittlere Summenformel der Kohlenwasserstoffe benötigt, die sich über die Massenverteilung berechnen lässt. Die Gleichung (6.4) zeigt den allgemeinen Zusammenhang.

$$CO_{\text{Conv.}} = \frac{n_{\text{C}_{\text{PR}}}}{n_{\text{CO}_{\text{PG}}}} \cdot 100 \quad (6.4)$$

$n_{\text{C}_{\text{PR}}}$       Kohlenstoff im produzierten FT-Produkt [mol]

## 6.4.2 Katalysator A

### 6.4.2.1 Baseload-Versuch

Im Folgenden wird die CO-Conversion für den Baseload-Versuch durch die Variante des produzierten Wassers und durch jene des im Produkt enthaltenen Kohlenstoffs erläutert.

Der Baseload-Versuch mit Katalysator A ist ein 500 Stunden Versuch mit konstantem Produktgasvolumenstrom von 5 m<sup>3</sup>/h. Der durchschnittliche CO-Anteil je Betriebsstundenintervall wird mit dem von der Gasuhr abgelesenen Volumen multipliziert um das effektive CO zu ermitteln, dass in den FT-Reaktor eingetreten ist. Die Ermittlung des CO-Anteils erfolgt über den GC. Die Umrechnung des Volumens an CO erfolgt über die ideale Gasgleichung bei Standardbedingungen (Gleichung (6.5)).

Tabelle 6-6: Ermittelte Stoffmengen

| Experiment | Betriebsstunden [h] | Produktgas [Nm <sup>3</sup> ] | Volumenanteil CO [%] | Volumen CO [Nm <sup>3</sup> ] | Stoffmenge CO [mol] |
|------------|---------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------|
| 1          | 0-41 (41)           | 247,0                         | 22,94                | 56,7                          | 2.521,8             |
| 2          | 41-111 (71)         | 425,6                         | 22,08                | 94,0                          | 4.182,8             |
| 3          | 111-159 (48)        | 281,4                         | 22,75                | 64,0                          | 2.849,2             |
| 4          | 159-207 (48)        | 284,5                         | 23,23                | 66,1                          | 2.941,4             |
| 5          | 207-251 (44)        | 268,7                         | 21,27                | 57,1                          | 2.543,5             |
| 6          | 251-296 (45)        | 259,7                         | 22,28                | 57,9                          | 2.575,7             |
| 7          | 296-340 (45)        | 270,0                         | 21,17                | 57,2                          | 2.544,2             |
| 8          | 340-388 (48)        | 291,5                         | 20,44                | 59,6                          | 2.652,1             |
| 9          | 388-433 (45)        | 268,8                         | 20,25                | 54,6                          | 2.432,2             |
| 10         | 433-502 (69)        | 441,7                         | 21,66                | 95,7                          | 4.259,3             |

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (6.5)$$

|   |                           |
|---|---------------------------|
| n | Stoffmenge [mol]          |
| p | Druck [Pa]                |
| V | Volumen [m <sup>3</sup> ] |
| R | Gaskonstante [J/(mol·K)]  |
| T | Temperatur [K]            |

Durch Anwendung von der Gleichung (6.3) ergeben sich nach der Tabelle 6-7 folgende CO-Conversions.

Tabelle 6-7: Berechnete CO-Conversion nach Produktwasser

| Experiment | Betriebsstunden [h] | Stoffmenge CO [mol] | Produziertes Wasser [kg] | Produziertes Wasser [mol] | CO-Conversion [%] |
|------------|---------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1          | 0-41 (41)           | 2.521,8             | 20,01                    | 1.111,7                   | 44,1              |
| 2          | 41-111 (71)         | 4.182,8             | 33,73                    | 1.873,9                   | 44,8              |
| 3          | 111-159 (48)        | 2.849,2             | 21,09                    | 1.171,7                   | 41,1              |
| 4          | 159-207 (48)        | 2.941,4             | 18,69                    | 1.038,3                   | 35,3              |
| 5          | 207-251 (44)        | 2.543,5             | 18,93                    | 1.051,7                   | 41,3              |
| 6          | 251-296 (45)        | 2.575,7             | 18,20                    | 1.011,1                   | 39,3              |
| 7          | 296-340 (45)        | 2.544,2             | 17,43                    | 968,3                     | 38,1              |
| 8          | 340-388 (48)        | 2.652,1             | 19,22                    | 1.067,8                   | 40,3              |
| 9          | 388-433 (45)        | 2.432,2             | 16,72                    | 928,9                     | 38,2              |
| 10         | 433-502 (69)        | 4.259,3             | 28,28                    | 1.571,1                   | 36,9              |

Bei der Methode, in der die CO-Conversion über die Produkte berechnet wird, werden zunächst über das gemessene  $\alpha$  die jeweiligen Anteile von C1 bis zur letzten

Kohlenstoffzahl berechnet. Dabei wird das Verhältnis (Massenanteil zu Masse) eines Kohlenstoffs der sicher abgefangen wurde, wie beispielsweise C16, dem gleichen Verhältnis eines zu berechneten Kohlenstoffs gleichgesetzt. Dadurch können sämtliche Massen von C1 bis zum letzten Kohlenstoff ermittelt werden, siehe dazu Gleichung die (6.6)

$$\frac{w_{C_{Ab}}}{m_{C_{Ab}}} = \frac{w_{C_{Kor}}}{m_C} \quad (6.6)$$

|               |  |
|---------------|--|
| $w_{C_{Ab}}$  | Massenanteil des abgefangenen Kohlenstoffs [-] |
| $m_{C_{Ab}}$  | Masse des abgefangenen Kohlenstoffs [Pa]       |
| $w_{C_{Kor}}$ | korrigierter Massenanteil [-]                  |
| $m_C$         | Masse des zu ermittelten Kohlenstoffs [kg]     |

Bei den in der Tabelle 6-8 dargestellten Ergebnissen werden die Massen auf C16 (0,459 kg) bezogen bei einem korrigierten  $\alpha$ -Wert von 0,918. Die Abweichung der gesamten Massenanteile von 100% ist darauf zurückzuführen, dass sich die Rückrechnung auf die flüchtigen Produkte um ein Näherungsverfahren handelt.

Tabelle 6-8: Korrigierte Verteilung und Massen

| Cn [-] | Masse [kg] | Anteil [%] | Cn [-] | Masse [kg] | Anteil [%] |
|--------|------------|------------|--------|------------|------------|
| C1     | 0,092      | 0,682      | C31    | 0,209      | 1,593      |
| C2     | 0,164      | 1,251      | C32    | 0,198      | 1,508      |
| C3     | 0,226      | 1,722      | C33    | 0,187      | 1,427      |
| C4     | 0,276      | 2,107      | C34    | 0,177      | 1,349      |
| C5     | 0,317      | 2,416      | C35    | 0,167      | 1,274      |
| C6     | 0,349      | 2,659      | C36    | 0,158      | 1,202      |
| C7     | 0,373      | 2,846      | C37    | 0,149      | 1,133      |
| C8     | 0,391      | 2,984      | C38    | 0,140      | 1,068      |
| C9     | 0,404      | 3,080      | C39    | 0,132      | 1,005      |
| C10    | 0,412      | 3,140      | C40    | 0,124      | 0,946      |
| C11    | 0,415      | 3,169      | C41    | 0,117      | 0,890      |
| C12    | 0,416      | 3,171      | C42    | 0,110      | 0,836      |
| C13    | 0,413      | 3,152      | C43    | 0,103      | 0,785      |
| C14    | 0,408      | 3,114      | C44    | 0,097      | 0,737      |
| C15    | 0,401      | 3,061      | C45    | 0,091      | 0,692      |
| C16    | 0,393      | 2,995      | C46    | 0,085      | 0,649      |
| C17    | 0,383      | 2,920      | C47    | 0,080      | 0,608      |
| C18    | 0,372      | 2,836      | C48    | 0,075      | 0,570      |
| C19    | 0,360      | 2,746      | C49    | 0,070      | 0,533      |
| C20    | 0,348      | 2,652      | C50    | 0,065      | 0,499      |
| C21    | 0,335      | 2,555      | C51    | 0,061      | 0,467      |
| C22    | 0,322      | 2,455      | C52    | 0,057      | 0,437      |
| C23    | 0,309      | 2,355      | C53    | 0,054      | 0,409      |
| C24    | 0,295      | 2,254      | C54    | 0,050      | 0,382      |
| C25    | 0,282      | 2,154      | C55    | 0,047      | 0,357      |
| C26    | 0,269      | 2,056      | C56    | 0,044      | 0,333      |
| C27    | 0,257      | 1,958      | C57    | 0,041      | 0,311      |
| C28    | 0,244      | 1,863      | C58    | 0,038      | 0,291      |
| C29    | 0,232      | 1,770      | C59    | 0,036      | 0,271      |
| C30    | 0,220      | 1,680      | Summe  | 12,63      | 96,368     |

Aus den jeweiligen Anteilen wird eine mittlere Summenformel des mittleren Kohlenwasserstoffs gebildet. Die mittlere Kohlenstoffzahl wird durch die Gleichung (6.7) ermittelt. Diese beträgt für den Kohlenstoff 20,57 [-].

$$C_{\text{Mittel}} = w_{C1} \cdot 1 + w_{C2} \cdot 2 + w_{C3} \cdot 3 \dots + w_{Cn} \cdot n \quad (6.7)$$

$C_{\text{Mittel}}$       mittlere Kohlenstoffzahl [-]  
 $w_{Cn}$             Massenanteil des n Kohlenstoffs [Pa]

Für die Berechnung der mittleren Wasserstoffzahl werden die Anteile der jeweiligen Kohlenstoffzahl und diese mit der Logik der Kohlenwasserstoffe ( $C_n+H_{2n+2}$ ) multipliziert, siehe dazu die Gleichung (6.8). Die mittlere Wasserstoffzahl beträgt 43,1 [-]

$$H_{\text{Mittel}} = w_{C1} \cdot (2 \cdot 1 + 2) + w_{C2} \cdot (2 \cdot 2 + 2) \dots + w_{Cn} \cdot (2 \cdot n + 2) \quad (6.8)$$

$H_{\text{Mittel}}$       mittlere Wasserstoffzahl [-]

Aus der mittleren Kohlenstoff- und Wasserstoffzahl wird das mittlere Molekulargewicht berechnet, indem die Kohlenstoffzahl mit 12 g/mol und der Wasserstoff mit 1 g/mol multipliziert wird. Daraus ergibt sich ein mittleres Molekulargewicht von 289,8 g/mol. Dies ist jenes molekulare Gewicht das ein durchschnittlich erzeugtes Kohlenwasserstoff aufweist.

Die Mole der erzeugten Produkte berechnen sich nach der Gleichung (6.9). Die Masse der erzeugten Produkte beträgt 12,63 kg (siehe Tabelle 6-8)

$$n_{\text{Pro}} = \frac{m_{\text{Produkt}}}{MM_{\text{KW}}} \quad (6.9)$$

$n_{\text{Pro}}$       Produzierte Stoffmenge [mol]  
 $m_{\text{Produkt}}$       Masse der erzeugten Produkte [g]  
 $MM_{\text{KW}}$       mittleres Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffs [g/mol]

Die Mole der umgesetzten Kohlenstoffe berechnen sich, indem die produzierte Stoffmenge mit der mittleren Kohlenstoffzahl multipliziert wird und beträgt 896,4 mol. Unter Verwendung von der Gleichung (6.4) errechnet sich eine CO-Conversion von 35,2%. Die Stoffmenge an CO beträgt 2.544,2 mol (siehe Tabelle 6-7).

Bei der Berechnung der CO-Conversion über die umgesetzten Kohlenstoffe ist es von Bedeutung, dass der in der Gleichung (6.6) dargestellte Zusammenhang auf eine passende Kohlenstoffzahl bezogen wird, da ansonsten die CO-Conversion unterschiedliche Ergebnisse bringt. Die Abbildung 6.13 zeigt die Abhängigkeit der CO-Conversion von unterschiedlichen Kohlenstoffzahlen als Bezugspunkt.

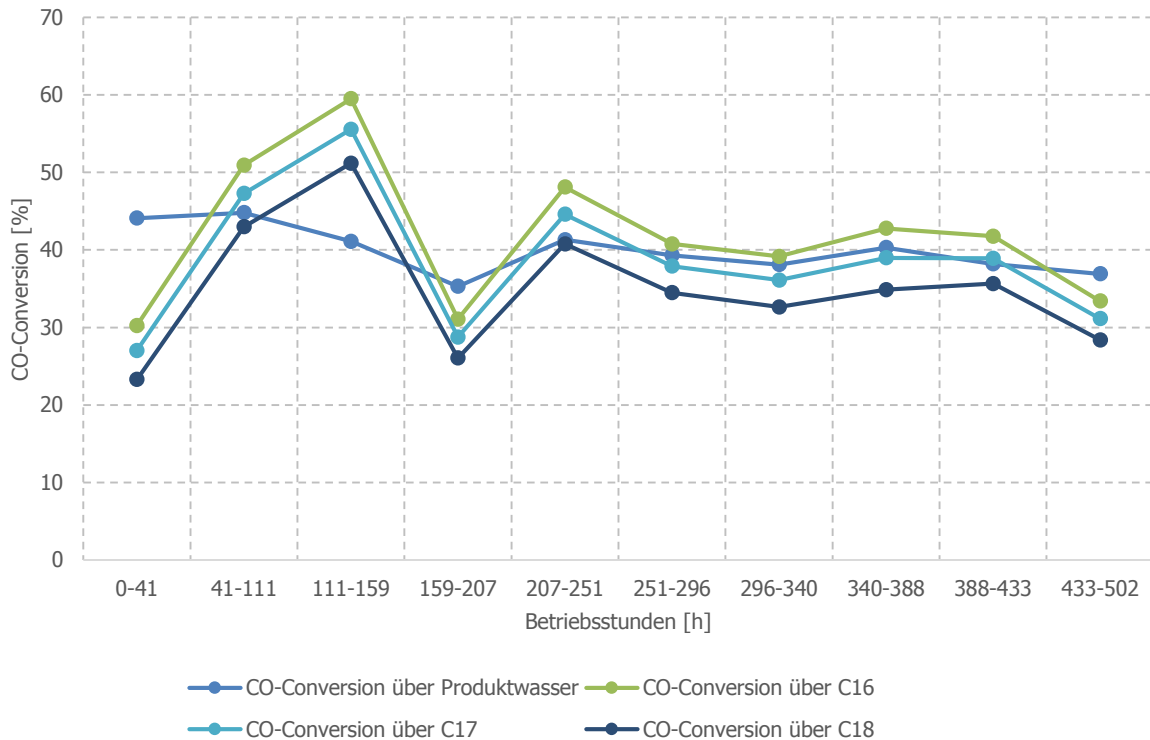


Abbildung 6.17: CO-Conversion bei unterschiedlicher Kohlenstoffzahl als Bezugspunkt

### 6.4.3 Vergleich Baseload und Winddiesel

In der Tabelle 6-9 sind die Ergebnisse der berechneten CO-Conversion dargestellt. Die durchschnittliche CO-Conversion beim Baseloadversuch beträgt 39,94%, beim Winddieselversuch konnte ein Wert von 40,99% berechnet werden. Die Werte wurden mit der Methode des Produktwassers ermittelt.

Tabelle 6-9: CO-Conversion KAT A

| Experiment | Betriebsstunden [h] (Baseload) | CO-Conversion [%] (Baseload) | Betriebsstunden [h] (Winddiesel) | CO-Conversion [%] (Winddiesel) |
|------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1          | 41                             | 48,9                         | 27                               | 56,5                           |
| 2          | 111                            | 50,4                         | 54                               | 38,9                           |
| 3          | 159                            | 38,5                         | 90                               | 43,6                           |
| 4          | 207                            | 41,1                         | 129                              | 42,1                           |
| 5          | 251                            | 45,0                         | 170                              | 43,2                           |
| 6          | 296                            | 44,7                         | 234                              | 47,0                           |
| 7          | 340                            | 34,3                         | 271                              | 31,7                           |
| 8          | 388                            | 39,8                         | 317                              | 36,3                           |
| 9          | 433                            | 37,9                         | 361                              | 40,6                           |
| 10         | 502                            | 37,9                         | 394                              | 39,6                           |
| 11         |                                |                              | 439                              | 31,4                           |

In der Abbildung 6.18 ist ersichtlich, dass der Katalysator A stabil hinsichtlich CO-Conversion arbeitet. Die Lastwechsel der eintretenden Volumenströme wirken sich gering auf die CO-Conversion aus.

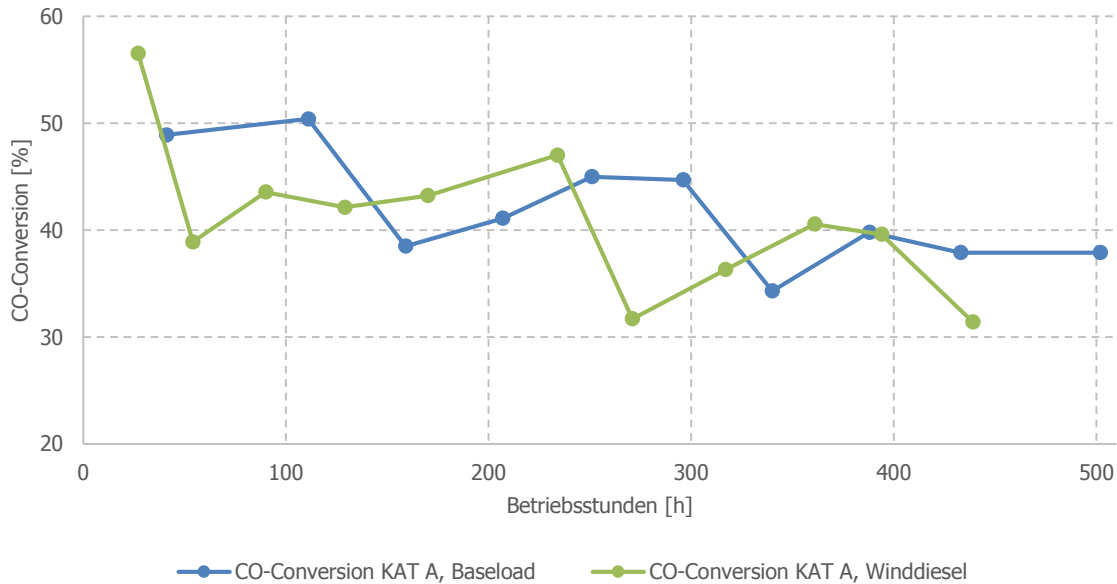


Abbildung 6.18: Vergleich der CO-Conversion KAT A, Baseload und Winddiesel

### 6.4.4 Katalysator B

Die CO-Conversion von Katalysator B des Baseload- und des Winddieselversuchs ist in der Tabelle 6-10 ersichtlich. Durchschnittlich konnten beim Baseload-Versuch 42,6% des eintretenden CO und beim Winddieselversuch 36,9% in Produkte umgesetzt werden. Die Werte wurden mit der Methode des Produktwassers ermittelt.

Tabelle 6-10: CO-Conversion KAT B

| Experiment | Betriebsstunden [h] (Baseload) | CO-Conversion [%] (Baseload) | Betriebsstunden [h] (Winddiesel) | CO-Conversion [%] (Winddiesel) |
|------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1          | 61                             | 44,1                         | 45                               | 49,3                           |
| 2          | 110                            | 44,8                         | 91                               | 44,3                           |
| 3          | 155                            | 41,1                         | 137                              | 26,4                           |
| 4          | 201                            | 35,3                         | 215                              | 41,8                           |
| 5          | 240                            | 41,3                         | 277                              | 36,7                           |
| 6          | 304                            | 39,3                         | 371                              | 31,2                           |
| 7          | 369                            | 38,1                         | 438                              | 28,6                           |
| 8          | 428                            | 40,3                         |                                  |                                |
| 9          | 499                            | 38,2                         |                                  |                                |

Den graphischen Verlauf der CO-Conversion zeigt die Abbildung 6.19. Der Katalysator reagiert sensibel auf Lastschwankungen und zum Ende des Versuchs kann deutlich weniger CO umgesetzt werden. Der Baseloadversuch läuft einigermaßen stabil, jedoch ist auch hier eine Abnahme der CO-Conversion erkennbar.

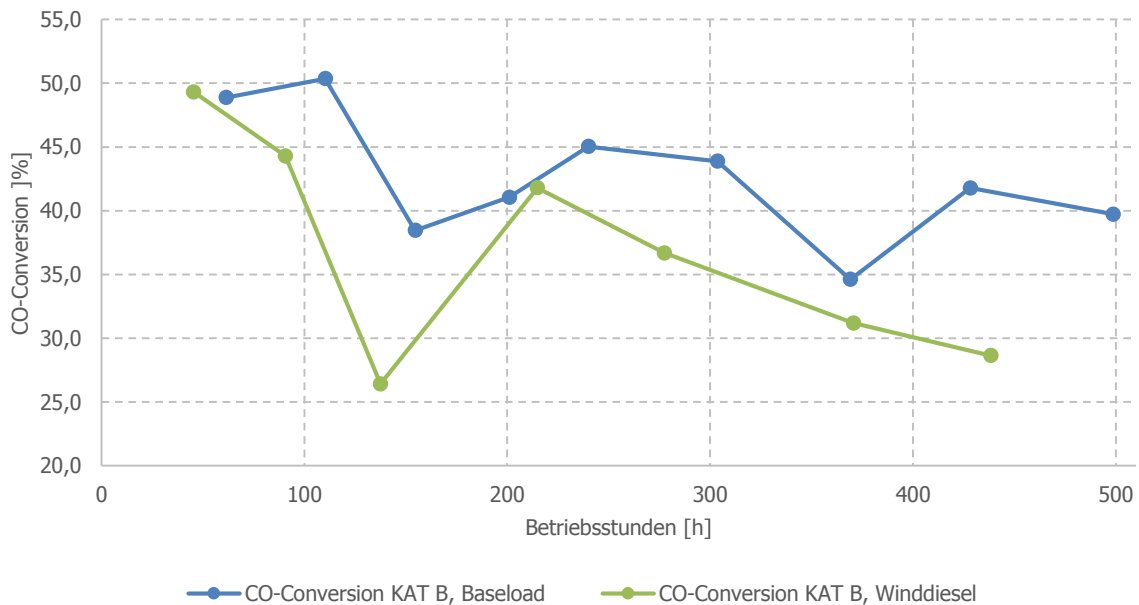


Abbildung 6.19: Vergleich CO-Conversion KAT B, Baseload und Winddiesel

### 6.4.5 Vergleich der Versuchsreihen

Der in der Abbildung 6.20 dargestellte Vergleich zeigt die CO-Conversion aller vier Versuchsreihen. Es ist zu erkennen, dass bei den beiden Baseload-Versuchen die CO-Conversion stabil verläuft. Bei Grundlast sind somit beide Katalysatoren geeignet. Die Aktivität der beiden Katalysatoren ist teilweise ident und auch die durchschnittliche CO-Conversion weist nur geringe Abweichungen auf.

Bei den Winddiesel-Versuchen ist deutlich erkennbar, dass der Katalysator B eine signifikante Abnahme der Aktivität vorweist. Bereits ab der Hälfte der Betriebsstunden nimmt die Umsetzungsrate ab. Daraus ist zu schließen, dass dieser Katalysator hinsichtlich Lastschwankungen im Vergleich zu Katalysator A weniger geeignet ist. Insgesamt kann gesagt werden, dass beide Katalysatoren für einen Betrieb bei konstanter Last geeignet sind, jedoch für das Konzept Winddiesel ist Katalysator A zu verwenden.



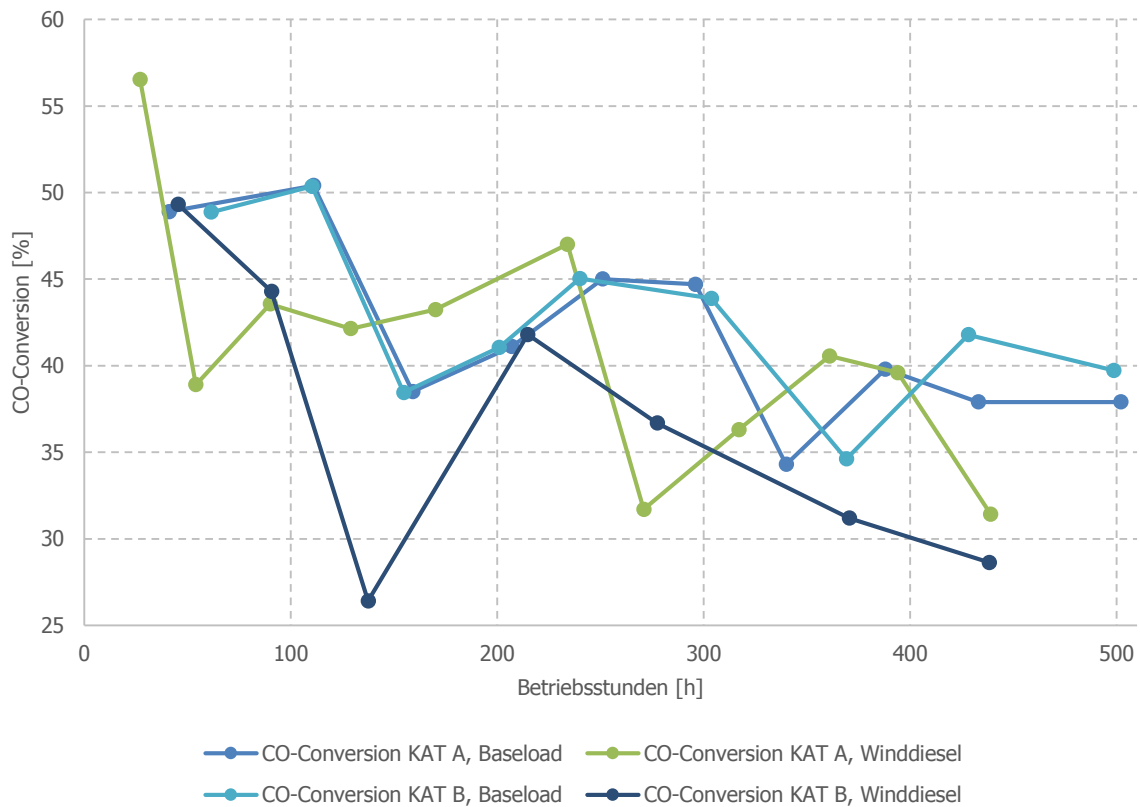


Abbildung 6.20: Vergleich der CO-Conversion Katalysator A und B

## 6.5 Substanzen Identifikation

Die Identifikation der Substanzen erfolgt über ein Massenspektrometer auf der Fachhochschule Burgenland. Dabei werden die einzelnen Proben (flüssige Produkte und Wachse) mit CS<sub>2</sub> (Schwefelkohlenstoff) gelöst (99%-CS<sub>2</sub>/1%-Probe). Das Massenspektrometer liefert dabei ein Chromatogramm in der die einzelnen Peaks der Kohlenwasserstoffe zu sehen sind. Bei den Proben handelt es sich um flüssige (kurzkettige) Proben und Wachse (langkettige).

Die Abbildung 6.21 zeigt den Chromatographie einer Flüssigprobe.

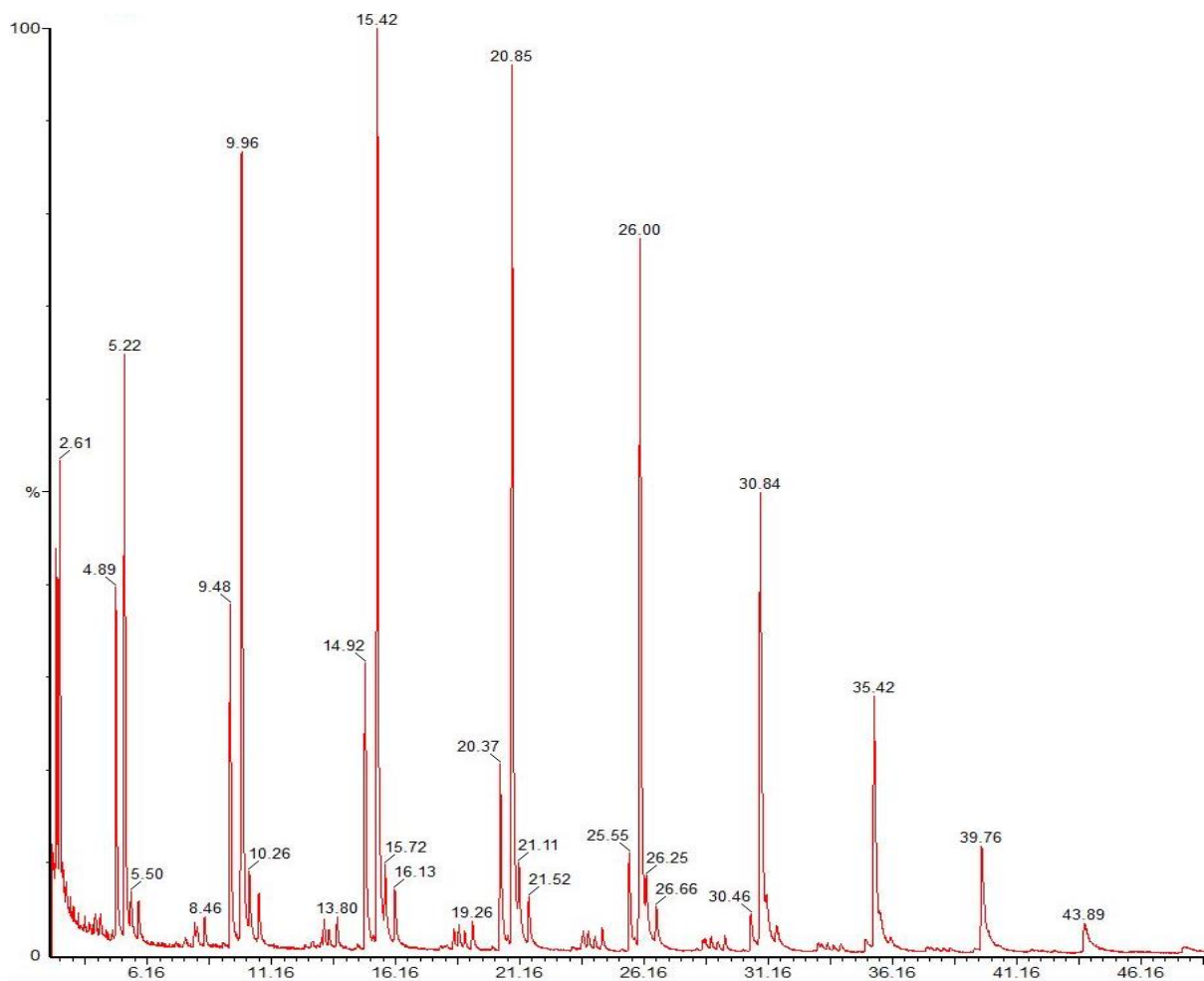


Abbildung 6.21: Chromatographie einer Flüssigprobe

Die Software (Turbomass) ermöglicht es, das Spektrum des Peaks zu analysieren und dieses mit einer Datenbank (NIST) abzugleichen. Das Programm liefert dabei mehrere Möglichkeiten, auf die das Spektrum zutrifft. Die Entscheidung welches Molekül auf den jeweiligen Peak zutreffen kann, folgt aufgrund der Plausibilität, da die Software Moleküle vorschlägt, die aufgrund der Produkte sehr unwahrscheinlich sind. Da bei den Versuchsreihen Kohlenwasserstoffe produziert wurden, ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass die Software auch solche in der Datenbank findet. Aus dem GC ist bekannt, dass sämtliche Homologen der Kohlenwasserstoffe in den Produkten vorhanden sind, daher kann durch Zählen der einzelnen Peaks vom Start der Peakreihe festgestellt werden, um welches Kohlenwasserstoff es sich handelt. Der erste Peak muss allerdings insofern berücksichtigt werden, da es sich hier um den Peak des Lösungsmittels handelt.

Ebenso kann festgestellt werden, dass vor jedem Hauptpeak (Alkan) die jeweiligen Alkene im Chromatographen und nach dem Hauptpeak der zugehörige Alkohol aufscheint, siehe dazu die Abbildung 6.22.

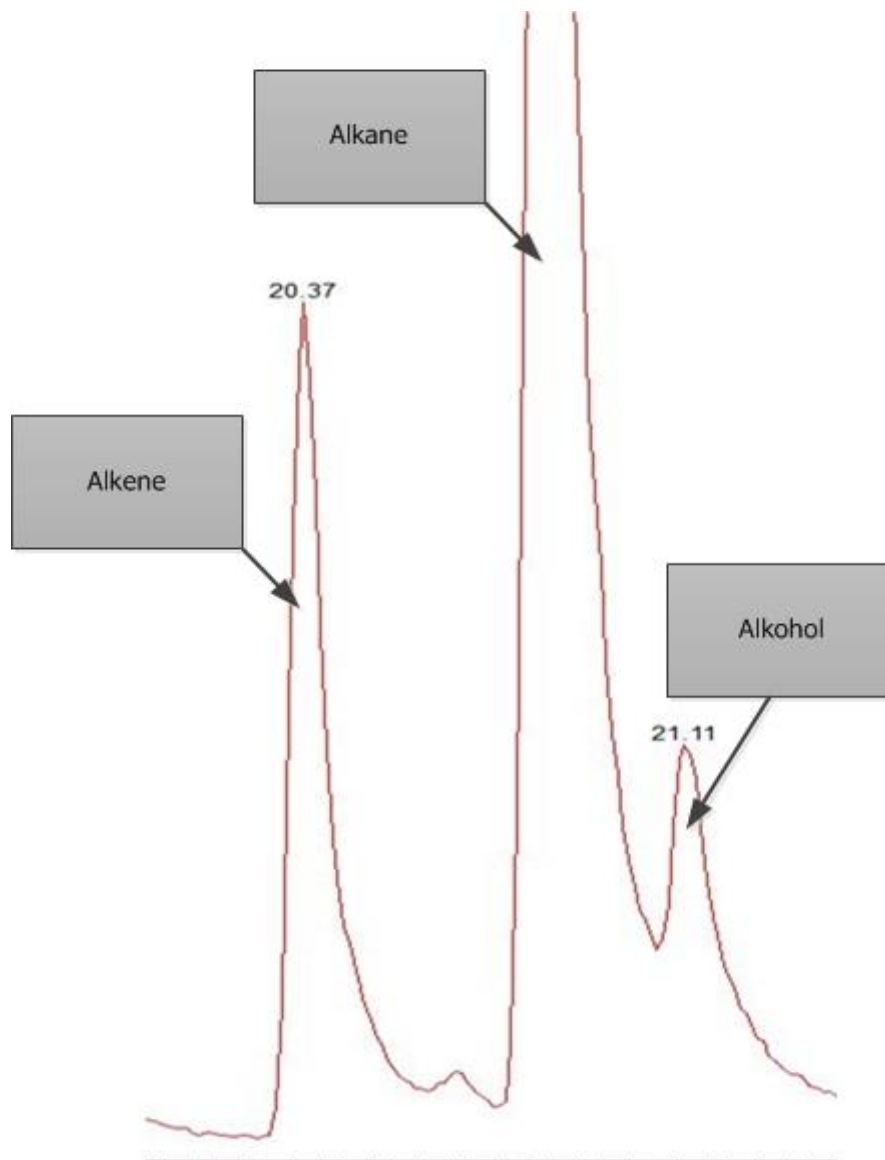


Abbildung 6.22: Alkene, Alkan und Alkohol einer Flüssigprobe

Die Auswahl der zu analysierenden Produkte erfolgt stichprobenartig. Insgesamt wurden zehn flüssige Proben und zehn Wachse im Massenspektrometer analysiert und ausgewertet. In Tabelle 6-11 ist das jeweilige Kohlenwasserstoff (Alkane und Alkene) der flüssigen Proben mit der durchschnittlichen prozentuellen Wahrscheinlichkeit aus allen Proben abgebildet. Bei der gesamten Auswertung wurden jeweils nur merkliche Peaks analysiert.

Tabelle 6-11: Auswertung der flüssigen Produkte am Massenspektrometer

| Peak | Zeit [min] | Molekül    | Chemische Verbindung            | Wahrscheinlichkeit [%] |
|------|------------|------------|---------------------------------|------------------------|
| 1    | 2,51       | 1-Heptene  | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  | 96,4                   |
| 2    | 2,64       | Heptan     | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 94,3                   |
| 3    | 4,95       | 1-Octene   | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>  | 95,5                   |
| 4    | 5,30       | Oktan      | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 90,8                   |
| 5    | 9,56       | 1-Nonene   | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>  | 95,9                   |
| 6    | 10,20      | Nonan      | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | 94,4                   |
| 7    | 14,98      | 1-Decene   | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> | 96,0                   |
| 8    | 15,47      | Decan      | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 94,8                   |
| 9    | 20,42      | 1-Undecene | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> | 94,9                   |
| 10   | 20,88      | Undecan    | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> | 95,5                   |
| 11   | 26,03      | Dodecan    | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | 96,3                   |
| 12   | 30,95      | Tridecan   | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> | 95,5                   |
| 13   | 35,51      | Tetradecan | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> | 93,9                   |
| 14   | 39,75      | Pentadecan | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> | 96,1                   |
| 15   | 43,85      | Hexadecan  | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | 94,4                   |

Bei den Wachsen wurden nach Tabelle 6-12 folgende Moleküle und Wahrscheinlichkeiten festgestellt. Es handelt sich wiederum um durchschnittliche Wahrscheinlichkeiten und merkbare Peaks. Ab Kohlenstoffzahlen von ca. C<sub>27</sub> kann das Massenspektrometer die Moleküle nicht mehr richtig zuordnen.

Tabelle 6-12: Auswertung der Wachse

| Peak | Zeit [min] | Molekül    | Chemische Verbindung            | Wahrscheinlichkeit [%] |
|------|------------|------------|---------------------------------|------------------------|
| 1    | 20,94      | Undecan    | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> | 93,5                   |
| 2    | 25,92      | Dodecan    | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | 93,7                   |
| 3    | 30,75      | Tridecan   | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> | 93,3                   |
| 4    | 35,51      | Tetradecan | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> | 94,0                   |
| 5    | 39,75      | Pentadecan | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> | 93,9                   |
| 6    | 43,85      | Hexadecan  | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | 93,7                   |
| 7    | 47,45      | Heptadecan | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> | 94,5                   |
| 8    | 51,12      | Octadecan  | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> | 94,5                   |
| 9    | 54,59      | Nonadecan  | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> | 93,5                   |
| 10   | 57,95      | Eicosan    | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | 95,1                   |
| 11   | 61,14      | Heneicosan | C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> | 94,3                   |
| 12   | 64,16      | Docosan    | C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> | 93,7                   |
| 13   | 67,09      | Tricosan   | C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> | 94,4                   |
| 14   | 72,08      | Tetracosan | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> | 96,5                   |
| 15   | 73,63      | Pentacosan | C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> | 94,1                   |
| 16   | 75,96      | Hexacosan  | C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> | 93,4                   |
| 17   | 76,91      | Tricosane  | C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> | 83,5                   |

Eine exakte Identifikation sämtlicher Alkane, Alkene und Alkohole ist nicht möglich, da es aufgrund der Analytik zu Überlappungen der Homologen kommen kann. Einige Moleküle, speziell Alkane, können mit großer Wahrscheinlichkeit identifiziert werden.

Bei der Auswertung der Proben durch das MS wurde allerdings festgestellt, dass der Katalysator B dazu tendiert Olefine und Paraffine zu produzieren, während der Katalysator A mehr Nebenverbindungen erzeugt.

## 7 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in drei Kapitel unterteilt. Der erste, theoretische Teil fasst die wichtigsten Erkenntnisse aus der Literaturstudie zusammen. Im zweiten Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse der Wirtschaftlichkeit und der Sensitivitätsanalyse erläutert. Im dritten Teil werden die wichtigsten Ergebnisse der Versuche skizziert und diskutiert.

### 7.1 Ergebnisse Theorie

Die Literaturrecherche hat gezeigt, welche Möglichkeiten verfügbar sind, um biogene Stoffe in nutzbare Energie umzuwandeln. Wesentlichste Punkte dazu sind die Verbrennung, die Pyrolyse und besonders im Zuge dieser Arbeit, die Vergasung. Durch die Vergasung bieten sich vor allem mehrere Wege den Energieinhalt der Biomasse entsprechend zu nutzen. Zum einen können Kraftstoffe durch unterschiedliche Synthesen hergestellt werden, wie beispielsweise die Fischer-Tropsch-Synthese, Methanolsynthese, Dimethylether-Synthese oder die Herstellung von synthetischen Methan. Andererseits kann das Produktgas aus der Vergasung verbrannt und in weiterer Folge durch Kraft-Wärme-Kopplung genutzt oder verstromt werden.

Insbesondere bei der Herstellung von Kraftstoffen ist eine intensive Gasreinigung eine Grundvoraussetzung für die Umsetzbarkeit der Technologie. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese muss die Beladung der Schadstoffe, wie beispielsweise jene der Schwefelverbindungen im ppb-Bereich liegen, da sonst der Katalysator vergiftet werden und der gesamte Prozess nicht funktionieren würde. Die Fischer-Tropsch-Synthese hängt neben der vorhergehenden Gasreinigung auch von den Betriebsbedingungen (Produktgasmenge, Temperatur und Druck), den eingesetzten Katalysatoren, Trägermaterialien und Promotoren ab.

Die Windenergie stellt allgemein ein großes Potential für die Bereitstellung von elektrischer Energie dar. Allerdings kann diese kinetische Energie auch dazu genutzt werden, um Wasserstoff zu erzeugen und diesem dem Fischer-Tropsch-Prozess zuzuführen. Das daraus resultierende Konzept Winddiesel bietet die Möglichkeit den überschüssigen Strom aus dem elektrischen Stromnetz sinnvoll zu verwerten und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern deutlich zu minimieren. Die Folgen für eine stückweise Verwendung von Fischer-Tropsch-Produkten im Straßenverkehr sind unter anderem die Reduktion der Schadstoffemissionen und die Schaffung neuer Arbeitsplätze durch die Entwicklung bzw. Einführung einer neuen Technologie.

### 7.2 Ergebnisse Wirtschaftlichkeit und Sensitivitätsanalyse

Die Marktanalyse hat gezeigt, dass im unternehmerischen Bereich ein großes Potential für Fischer-Tropsch-Produkte vorhanden ist. Die Qualität des Kraftstoffes ist ein wesentliches Thema für Firmen, die über einen Fuhrpark verfügen. Fischer-Tropsch-Produkte sind qualitativ hochwertiger als konventioneller Diesel.

Im Bereich Marketing hat die Marktanalyse gezeigt, dass die Unternehmen Fischer-Tropsch-Produkte wenig für Marketingzwecke einsetzen würden. Allerdings ergibt sich Potential, wenn es um die Frage nach der regionalen Herstellung geht. Mehrere Branchen sehen dies als einen Wettbewerbsvorteil und würden den Fischer-Tropsch-Kraftstoff einem herkömmlichen Kraftstoff vorziehen.

Ein weiterer, wesentlicher Entscheidungsfaktor ist die Preisstabilität. Der Preis für Biomasse ist tendenziell steigend, allerdings kann davon ausgegangen werden, dass auch der Ölpreis in naher Zukunft wieder steigt und dadurch auch der Diesel- und Benzinpreis.

Zusammenfassend kann durch die Marktanalyse festgestellt werden, dass besonders Agrarbetriebe und holzverarbeitende Klein- und Mittelbetriebe potentielle Abnehmer für Fischer-Tropsch-Produkte darstellen. Diese Branchen weisen eine hohe Zahlungsbereitschaft auf und legen Wert auf eine regionale Herstellung.

Um den Markteintritt von Fischer-Tropsch-Kraftstoffen zu erleichtern und zu beschleunigen wäre es sinnvoll, Kooperationen mit Motorenherstellern einzugehen, da diese über einen erheblichen Einfluss auf den Endverbraucher verfügen und unter Kampagnen mit Themen, wie beispielsweise „umweltfreundliche Automobilität“ den Verkauf vorantreiben könnten.

Die Sensitivitätsanalyse hat gezeigt, dass die Wirtschaftlichkeit einer 100 MW Anlage von mehreren Parametern abhängig ist. Ein wesentlicher Punkt ist der Zinssatz für die Fremdfinanzierung. Die Berechnungen haben gezeigt, dass bei Änderungen des Zinssatzes von vier auf fünf Prozent, die Wirtschaftlichkeit in der festgelegten Nutzungsdauer von 20 Jahren bei drei der vier Vergasungsmethoden, nicht gegeben ist. Bei der Vergabe des Kredits müssen intensive Verhandlungen zwischen den Investoren und den Anlagenbetreibern durchgeführt werden.

Die Kosten für den Brennstoff sind ebenfalls signifikant für die ökonomische Betrachtung der Anlage. Der prozentuelle Anteil der Brennstoffkosten, bezogen auf die gesamten jährlichen Kosten, variiert in Abhängigkeit der Vergasungsmethode zwischen  $\pm 5\%$ . Die Wirtschaftlichkeit ist bei den vier Vergasungsmöglichkeiten trotz eines hohen Brennstoffpreises gegeben, allerdings bieten sich bei einem hohen Brennstoffpreis nur geringe Spielräume um in den 20 Jahren die Anlage rentabel betreiben zu können.

Die Variation der elektrischen Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung stellt keinen wesentlichen Kostenfaktor dar. Seitens des Gesamtaufwandes des Investments könnten Einsparungen bzw. Mehrkosten von  $\pm 0,2\%$  festgestellt werden.

Die spezifischen Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung sind signifikant für die Wirtschaftlichkeit einer Fischer-Tropsch-Anlage. Der prozentuelle Anteil dieser Kostenstelle an den gesamten jährlichen Kosten stellt einen großen Spielraum dar. Die Berechnungen haben gezeigt, dass der Anteil in Abhängigkeit der Vergasungsmethoden zwischen 10-12% (bei niedrigen Kosten) und 24-26% (bei hohen Kosten) liegt.

Zusammenfassend hat die Sensitivitätsanalyse gezeigt, dass eine CO<sub>2</sub>-Rückführung für die Vergasung, im Vergleich zur Vergasung mit Wasserdampf, weniger wirtschaftlich

ist. Die Gründe dafür sind zum einen, dass die Investitionskosten durch die Erhöhung der elektrischen Energie ansteigen und zum anderen die jährlichen Kosten durch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung ansteigen.

Durch diese Analyse kann ebenfalls gesagt werden, dass bei den Vergasungsmethoden mit CO<sub>2</sub>-Rückführung die 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O Variante die Rentabelste darstellt. Der Output an Produkten ist bei dieser Variante zwar am geringsten, allerdings kann er Gesamtaufwand des Investments am schnellsten getilgt werden.

Ein wesentlicher Vorteil bei der CO<sub>2</sub>-Vergasung ist, dass das CO<sub>2</sub> durch das Recyclen in FT-Produkte umgewandelt wird und dadurch erheblich weniger CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre gelangt. Die Vergasung mit 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O hat den Nachteil, dass ein großer Teil vom Kohlenstoff der Biomasse als CO<sub>2</sub> abgegeben wird.

### 7.3 Ergebnisse Versuche

Durch die Versuche wurde festgestellt, dass der Katalysator A im Vergleich zu Katalysator B eine deutlich bessere Selektivität aufweist. Der  $\alpha$ -Wert von Katalysator B sinkt beim Baseload-Versuch nach ca. 370, beim Winddiesel-Versuch bereits nach ca. 280 Betriebsstunden. Der Katalysator A zeigt bei beiden Versuchen keine Einbrüche der Selektivität. Zusammenfassend zeigt die Abbildung 7.1 die  $\alpha$ -Werte sowie das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis der gesamten Versuchsreihen. Das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis zeigt bei allen Versuchsreihen starke Schwankungen, dies ist auf die vergaste Biomasse zurückzuführen, da in den Versuchsreihen nicht der gleiche Brennstoff vergast wurde. Ein weiterer Grund für die Schwankungen sind diverse Messungenauigkeiten bei der Analyse der Produktgaszusammensetzung.



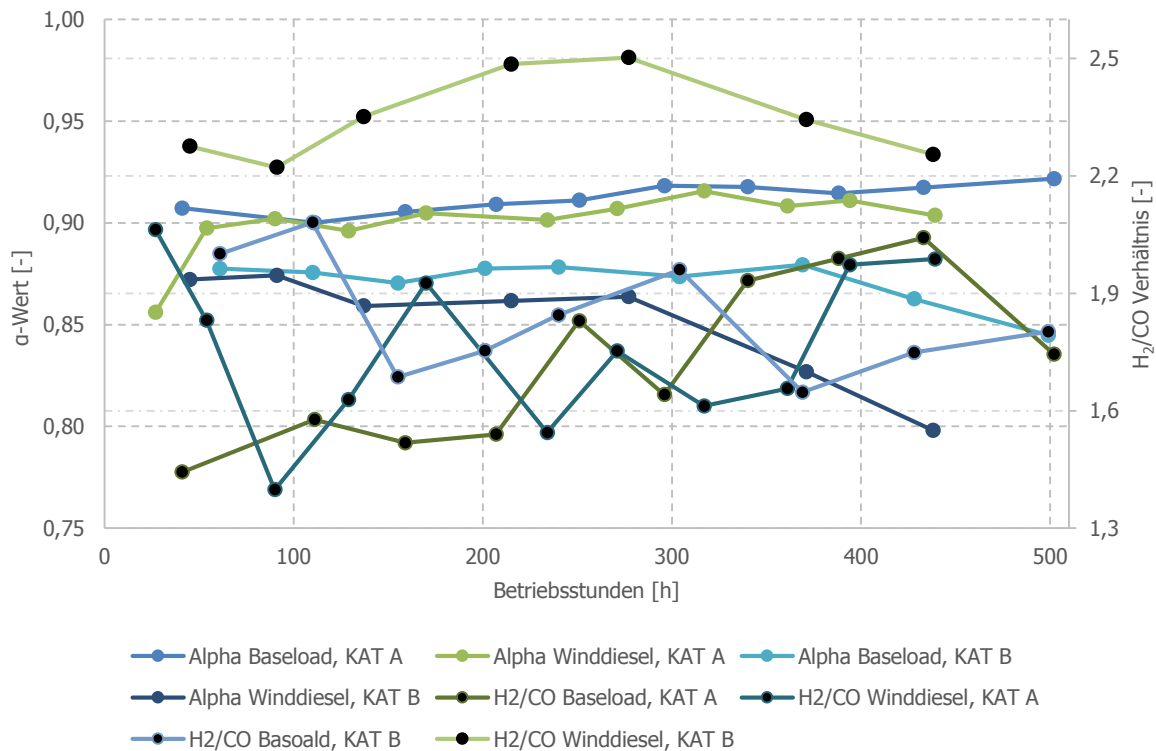


Abbildung 7.1:  $\alpha$ -Wert und  $H_2/CO$  Verhältnis der Versuchsreihen

Bei der CO-Conversion wurde festgestellt, dass die Methode der Berechnung einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis hat. Die sicherste Methode ist jene, wenn die Umsetzungsrate auf das Produktwasser bezogen wird. Die Berechnungen haben gezeigt, dass die Aktivität der beiden Katalysatoren bei den Baseload-Versuchen einigermaßen stabil bleibt, während bei den Winddiesel-Versuchen der Katalysator B signifikant an Aktivität verliert.

Aus den Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Bei Grundlast ist Katalysator A hinsichtlich Selektivität dem Katalysator B zu favorisieren.
- Die Lastschwankungen haben maßgeblichen Einfluss auf die Selektivität von Katalysator B.
- Der Katalysator A weist bei konstanter und bei variabler Last eine einigermaßen stabile Aktivität auf.
- Die Aktivität von Katalysator B nimmt bei Lastwechsel ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Katalysator B für das Konzept Winddiesel weniger geeignet ist, jedoch bei konstanter Last durchaus einsetzbar ist. Ein möglicher Grund für den Einbruch der Selektivität und der CO-Conversion ist, dass durch den Lastwechsel erhöhte Turbulenzen beim Eintritt in den Fischer-Tropsch-Reaktor entstehen und dadurch die Katalysatorpartikel vom Trägermaterial abgetragen werden. Diese Partikel können in weiterer Folge kein CO umsetzen und dadurch verliert dieser Katalysator signifikant an Selektivität und Aktivität. Um diesem Problem

vorzubeugen, wären konstruktive Änderungen beim Reaktor denkbar wie beispielsweise breitere Öffnung am Reaktoreintritt bzw. eine Erweiterung des Konus.

Die Analyse im Massenspektrometer hat gezeigt, dass eine exakte Identifikation der Moleküle nicht möglich ist. Zwar können teilweise die Verbindungen mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, allerdings überlappen sich sehr häufig die Kohlenwasserstoffverbindungen. Jedoch könnte aus den Analysen festgestellt werden, dass der Katalysator A dazu neigt, Nebenverbindungen zu erzeugen, während der Katalysator B zur Produktion von Paraffinen und Olefinen tendiert.

## **7.4 Ausblick**

Die Technologie „Power-to-Liquids“ hat das Potential maßgebliche Verbesserungen der Treibhausgasproblematik herbeizuführen und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu minimieren. Dazu müssen die Erkenntnisse aus den Versuchsreihen in Form von „upscaling“ auf eine Anlage auf Technikumsniveau umgesetzt werden. In Güssing wird derzeit eine „1 Barrel“-Anlage aufgebaut und in den kommenden Wochen in Betrieb genommen. Von dieser Anlage werden weitere Erkenntnisse hinsichtlich Betriebsführung und Optimierungen erwartet, die dazu dienen sollen, eine Anlage auf Industrieniveau zu planen und umzusetzen.

Zwar kann die Forschung weitere Technologien erfinden, verbessern und umsetzen, zuletzt liegt es allerdings am Menschen selbst diese wissenschaftlichen Fortschritte anzunehmen. Die Menschheit selbst hat es in der Hand, unseren Planeten nicht weiter zu zerstören und im Einklang mit der Natur zu leben.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit, „Power-to-Liquids“- Dieselproduktion aus Windenergie und Biomasse, werden die gesamten technologischen Grundlagen näher erläutert. Biomasse als Energieträger kann durch diverse Prozesse in nutzbare Energie umgesetzt werden. Eine Möglichkeit dazu, ist die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen durch die Fischer-Tropsch-Synthese.

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese handelt es sich um einen Prozess bei dem aus Kohlenmonoxid unter Zugabe von Wasserstoff, kurz-, mittel- und langkettige Kohlenwasserstoffe erzeugt werden. Aus den kurzkettigen Produkten kann in weiterer Folge Benzin hergestellt werden. Die mittelkettigen Kohlenwasserstoffe bilden die Dieselfraktion und aus den langkettigen Kohlenwasserstoffe werden Wachse hergestellt, welche wertvoll für die chemische Industrie sind oder über Hydrocracking in Kerosin und Diesel umgewandelt werden können. Im ersten Schritt wird dazu Biomasse vergast, anschließend gereinigt und in weiterer Folge, gemeinsam mit Wasserstoff, dem Fischer-Tropsch-Reaktor zugeführt. Das optimale  $H_2:CO$  Verhältnis beträgt dabei 2:1.

Wesentlich für den gesamten Fischer-Tropsch-Prozess ist die Gasreinigung. Die Beladung an Schadstoffen, wie beispielsweise Schwefelverbindungen, müssen im ppm-Bereich liegen, da ansonsten der Katalysator vergiftet wird.

Eine Erweiterung dieses Konzepts ist die Technologie „Winddiesel“. Die überschüssige elektrische Energie aus der Windkraft kann dazu genutzt werden, um Wasserstoff zu erzeugen, der dazu genutzt wird, den Fischer-Tropsch-Prozess mit Wasserstoff zu versorgen. Durch die Zufuhr von externen Wasserstoff muss allerdings der Wasserstoff im Produktgas aus der Vergasung reduziert werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Vergasung mit Kohlenstoffdioxid. Durch die umgekehrte Wasser-Gas-Shift-Reaktion, wird der Wasserstoff verbraucht und der aus der Windkraft erzeugte Wasserstoff kann genutzt werden. Zum einen kann der Produktoutput erhöht werden und zum anderen gelangt weniger aus der Vergasung entstehende  $CO_2$  in die Atmosphäre.

Eine Marktanalyse hat gezeigt, dass insbesondere Agrarbetriebe und Holzverarbeitende Klein- und Mittelbetriebe potenzielle Abnehmer von Fischer-Tropsch-Produkten sind, da diese Branchen zum einen eine hohe Zahlungsbereitschaft aufweisen und zum anderen legen diese Branchen Wert auf eine regionale Herstellung. Durch eine geeignete Kooperation mit diversen Motoren- bzw. Autoherstellern kann eine Markteinführung der Fischer-Tropsch-Produkte erleichtert werden.

Insgesamt werden im Rahmen dieser Arbeit vier Vergasungsmöglichkeiten ( $0\%CO_2/100\%-H_2O$ ,  $50\%CO_2/50\%-H_2O$ ,  $75\%CO_2/25\%-H_2O$  und  $100\%CO_2/25\%-H_2O$ ) auf deren Wirtschaftlichkeit untersucht. In einem definierten Baseline-Szenario werden dabei unter Anwendung der Kapitalwertmethode und der statischen Amortisation die vier Möglichkeiten für die Fischer-Tropsch-Produktion ausgewertet. Die elektrische Energie für die Wasserstoffproduktion soll dabei zu 100% aus der Windenergie zur Verfügung gestellt werden. Es stellt sich bei diesen Berechnungen heraus, dass aufgrund der Mehrkosten für einen größeren Windpark bzw. Elektrolyseurs, die

Vergasungsmethode mit 0%CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O die rentabelste ist, allerdings muss beachtet werden, dass das gesamte CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre gelangt.

In weiterer Folge wird durch eine Sensitivitätsanalyse die Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit dargestellt. Wesentlich dafür ist der Zinssatz für die Fremdfinanzierung, die Brennstoffkosten, die elektrische Energie sowie die spezifischen Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Bei diesen Berechnungen wird analysiert, inwiefern diese Parameter Einfluss auf den positiven Kapitalwert und die statische Amortisation haben. Des Weiteren kann festgestellt werden, welchen prozentuellen Anteil diese Größen auf die gesamten jährlichen Kosten aufweisen.

Diese Arbeit beinhaltet ebenso einen experimentellen Teil. Dazu werden auf der Fischer-Tropsch-Anlage in Güssing zwei unterschiedliche Katalysatoren einmal mit Grundlast (5 m<sup>3</sup>/h) und einmal mit variablen Volumenstrom (3,5-7,5 m<sup>3</sup>/h) in Form eines 500 Stunden Versuchs getestet. Diese Versuche werden hinsichtlich Selektivität ( $\alpha$ -Wert) und Aktivität (CO-Conversion) analysiert und ausgewertet. Diese Versuche zeigen, dass der Katalysator A dem Katalysator B vorzuziehen ist. Bei dem Versuch mit variablen Produktgasvolumenstrom zeigt sich, dass der Katalysator B bei diesen Betriebsbedingungen merklich an Selektivität verliert. Hinsichtlich CO-Conversion zeigt sich, dass der Katalysator A bei Grundlast und bei variablen Produktgasvolumenstrom eine stabile Aktivität vorweist, der Katalysator B hingegen verliert signifikant an Aktivität bei variabler Last. Beim Grundlast-Versuch von Katalysator B kristallisiert sich ein ähnliches Verhalten heraus, wie bei Katalysator A.

Die Probenanalytik am Massenspektrometer hat gezeigt, dass eine exakte Identifikation der Moleküle sich als sehr schwierig erweist. Es treten bei sehr vielen Peaks Überlappungen der Moleküle auf, wodurch die Software keine Plausiblen Moleküle vorschlägt. Bei den Katalysatoren kann allerdings festgestellt werden, dass der Katalysator B mehr Olefine und Paraffine produziert und der Katalysator A zur Produktion von Nebenverbindungen neigt

## 9 Anhang

### 9.1 Literaturverzeichnis

- Abello, S.; Montane, D. (2011): Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer–Tropsch synthesis: a review, S. 1538–1556, ChemSusChem, Vol. 4
- Anderson, R.B. (1981): The Fischer-Tropsch Synthesis Academic Press Inc., Orlando Florida
- Bai, L.; Xiang, H.W.; Li, Y.W.; Han, Y.Z.; Zhong, B. (2002): Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors, Fuel, Vol. 81, Elsevier Verlag Amsterdam
- Barrault, J.; Guilleminot, A.; Achard, J.C.; Paul-Boncour, V.; Percheron-Guegan, A. (1986a): Hydrogenation of carbon monoxide on carbon-supported cobalt rare earth catalysts, S. 307, Applied Catalysis, Vol. 21, Elsevier Verlag Amsterdam
- Barrault, J.; Guilleminot, A.; Achard, J.C.; Paul-Boncour, V.; Percheron-Guegan, A.; Hilaire, L.; Coulon, M. (1986): Syngas reaction over lanthanum-cobalt intermetallic catalysts, S. 273 Applied Catalysis, Vol. 22, Elsevier Verlag Amsterdam
- Bank, M. (2007): Basiswissen Umwelttechnik – Wasser, Luft, Abfall, Lärm und Umweltrecht, S. 605-621, 632-640, 5. Auflage, Vogel Industrie Medien GmbH & Co. KG Würzburg, ISBN 978-3-8343-3060-4
- Bell, A.T. (1981): Catalytic Synthesis of Hydrocarbons over Group VIII Metals. A Discussion of the Reaction Mechanism, S. 203-232, Catalysis Reviews: Science and Engineering, Vol. 23
- Bessel, S. (1993): Support effects in cobalt-based fischer-tropsch catalysis, S. 253-268, Applied Catalysis A: General, Vol. 96, Elsevier Verlag Amsterdam
- Biloen, P.; Sachtler, W.M.H. (1981): Mechanism of Hydrocarbon Synthesis over Fischer-Tropsch Catalysts, S. 165, Advances in Catalysis, Vol. 30, Elsevier Verlag Amsterdam
- Botes F. G.; Niemantsverdriet J. W.; van de Loosdrecht J. (2013): A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer–Tropsch synthesis, S. 112 – 120, Catalysis Today, Vol. 215, Elsevier Verlag Amsterdam
- Broden, G.; Rhodin, T.N.; Brucker, C.; Benbow, R.; Hurych, R. (1976): Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals — Polarization effect on Ir(100), S. 593–611, Surface Science, Vol. 59, Elsevier Verlag Amsterdam
- Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW) (2015): Gesamte Rechtsvorschrift für Kraftstoffverordnung 2012, Fassung vom 29.01.2015, Qualität von Kraftstoffen und die nachhaltige Verwendung von Biokraftstoffen

- Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) (2014): Integration von Wind-Wasserstoff-Systemen in das Energiesystem – Abschlussbericht, S. 47-48, entnommen am 15.02.2016 um 15:16, [http://www.planet-energie.de/de/media/Abschlussbericht Integration von Wind Wasserstoff Systemen in das Energiesystem.pdf](http://www.planet-energie.de/de/media/Abschlussbericht_Integration_von_Wind_Wasserstoff_Systemen_in_das_Energiesystem.pdf)
- Cao C.; Hu J.; Li, S.; Chin, C.; Wilcox, W., Wang Y. (2009): Intensified Fischer-Tropsch Synthesis Process Using Microchannel Catalytic Reactors, S. 149–156, *Catalysis Today*, Vol. 140, Elsevier Verlag Amsterdam
- Chin, Y.; Hu, J.; Cao, C.; Gao, Y.; Wang, Y. (2005): Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor, *Catalysis Today*, Vol. 110, Elsevier Verlag Amsterdam
- Čuček, L.; Martín, M.; Grossmann I.; Kravanja, Z. (2011): Energy, water and process technologies integration for the simultaneous production of ethanol and food from the entire corn plant, S.1547, *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 35, Pergamon Verlag GmbH
- Davis, B.H. (2013): Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks, S. 193-207, Wiley-VCH Verlag
- Davis, B.H; Dalai, A.K. (2008): Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts, S. 1-15, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 348, Elsevier Verlag Amsterdam
- Deutsches Umweltbundesamt (2005): Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und–Speicherung, Abschlussbericht, ISSN 1611-8855
- Dickmann, B.; Eberhard, R. (2014): Energie: Physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung, 3. Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, ISBN 978-3-658-00500-9
- Donnelly, T.J.; Yates, I.C.; Satterfield, C.N.: *Energy Fuel*, Vol. 2 (1988) S. 734–739, Elsevier Verlag Amsterdam
- Dry, M.E. (2008): Handbook of Heterogeneous Catalysis, in: Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp J. (Eds.), Sec. Edition, Wiley-VCH Weinheim, 2008, pp. 2965–2992 Chap.13.15.
- Dry, M.E. (1990): The fischer-tropsch process - commercial aspects, S. 183-206, *Catalysis Today*, Vol. 6, Elsevier Verlag Amsterdam
- Dry, M.E.; Steynberg A. (2004a): Fischer-Tropsch Technology, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 152, S. 85-95, Elsevier Verlag Amsterdam, ISBN 978-0-444-51354-0
- Dry, M.E. (2004b): Present and future applications of the Fischer-Tropsch process, *Applied*, S. 1-3, *Catalysis A: General*, Vol. 276, Elsevier Verlag Amsterdam

- E-Control (2016): Entwicklung Industriepreise, entnommen am 06.05.2016 um 18:13, <http://www.e-control.at/industrie/strom/strompreis/industriestrompreise/entwicklung-industriepreise>
- Edzang, R.D.E. (2015): Kobalt-basierte Fischer-Tropsch Synthese und CO-Konvertierung für CO-reiche Synthesegase, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), entnommen am 05.03.2016 um 12:29, <http://dnb.info/1074463803/34>
- Espinoza, R.L.; Steinberg, A.P.; Jager, B.; Vosloo, A.C. (1999): High temperature, Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice, S. 13-26, Applied Catalysis A: General, Vol. 186, Elsevier Verlag Amsterdam
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2014): Leitfaden Biogasaufbereitung und -Einspeisung, ISBN 3-00-018346-9
- Favre, T.L.F.; van der Lee, G.; Ponec, V. (1985): Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, Vol. 230
- Feng, X.; Duan, X.; Qian, G.; Zhou, X.; Chen, D.; Yuan, W. (2014): Au nanoparticles deposited on the external surfaces of TS-1: enhanced stability and activity for direct propylene epoxidation with H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, S. 396–401, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 150–151, Elsevier Verlag Amsterdam
- Frerich, K. (1999): Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse, S. 74, 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-64311-8
- Galvis, H.M.T.; Koeken, A.C.J.; Bitter, J.H.; Davidian, T.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A.I.; de Jong, K.P (2013): Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins, S. 22–30, Vol. 303, Journal Catalysis, Elsevier Verlag Amsterdam
- Gartner, B.; Kuchling, T.; Kuchling, P.; Chudzinski S. (2002): Katalytische Spaltung von höheren Kohlenwasserstoffen in Rohgasen aus der Holzverkohlung. DGMK-Tagungsbericht 2002-2, S. 159-166, ISBN 3-931850-91-9.
- Gey, M. (2008): Instrumentelle Analytik und Bioanalytik, S. 151-152 und S. 261-262, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-73803-9
- Google Inc (2015): Google Maps, entnommen am 27.03.2016 um 17:15, <https://www.google.at/maps/@47.0747131,16.3176858,185m/data=!3m1!1e3?hl=de>
- Groß, P. (2013): Die Kopplung des Power-to-Gas-Konzepts mit der Biomassevergasung am Beispiel der Energiezentrale Güssing, Diplomarbeit, FH Burgenland
- Groß, P.; Hofbauer, H.; Rauch, R. (2015): Winddiesel Technology - An Alternative to Power-to-Gas Systems, ETA-Florence Renewable Energies Florenz, ISBN 978-88-89407-516

- Guettel, R.; Turek, T. (2009): Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study, S. 955–964, Chemical Engineering Science, Vol. 64, Elsevier Verlag Amsterdam
- Guczi, L.; Bazin, D.; Kovacs, I.; Borko, L.; Schay, Z.; Lynch, J.; Parent, P.; Lafon, C.; Steffler, G.; Koppany, Z.; Sajo, I. (2002): Structure of Pt–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt–Co/NaY Bimetallic Catalysts: Characterization by In Situ EXAFS, TPR, XPS and by Activity in Co (Carbon Monoxide) Hydrogenation, S. 129-139, Topics in Catalysis, Vol. 20
- Hao, Q.; Bai, L.; Xiang, H.; Li, Y. (2009): Activation pressure studies with an iron-based catalyst for slurry Fischer-Tropsch synthesis, S. 429–435, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 18, Elsevier Verlag Amsterdam
- Heesen, B. (2010): Investitionsrechnung für Praktiker-Fallorientierte Darstellung der Verfahren und Berechnungen, Gabler/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, ISBN 978-3-8349-2093-5
- Higman, C.; van der Burgt, M. (2003): Gasification, S. 402, Elsevier Verlag Amsterdam, ISBN 978-0-7506-7707-3
- Hofbauer, H. (2007): Conversion technologies: Gasification overview 15th European Biomass Conference & Exhibition, 7-11 May 2007, Berlin, Germany
- Hofbauer, H.; Kaltschmitt, M.; Vogel, A. (2009b): Energie aus Biomasse, S. 599-622, S. 628-629 und S. 631-632, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-85095-3
- Hofbauer, H.; Kaltschmitt, M.; Nussbaumer, Z. (2009a): Energie aus Biomasse, S. 375-381, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-85095-3
- Hofbauer, H.; Kaltschmitt, M.; Müller-Langer, F.; Vogel, A. (2009c): Energie aus Biomasse, S. 656-661, S. 640 und S. 654, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-85095-3
- Hofbauer, H.; Rauch, Fürnsinn, S.; Bauer, G. (2008d): Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, SNG und flüssige Kraftstoffe II, S. 137-138, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, entnommen am 03.03.2016 um 14:43, [http://download.nachhaltigwirtschaften.at/edz\\_pdf/0946\\_energiezentrale-ii\\_edz-811961.pdf](http://download.nachhaltigwirtschaften.at/edz_pdf/0946_energiezentrale-ii_edz-811961.pdf)
- Hutchings, G.J.; van der Riet, M.; Hunter, R. (1989): CO hydrogenation using cobalt/manganese oxide catalysts. Comments on the mechanism of carbon–carbon bond formation, S. 2875, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, Vol. 85
- Ichikawa, M.; Fukushima, T. (1985): Chemical Communications, Vol. 321, Journal of the Chemical Society



- Ising, M. (2004): Der UMSICHT Vergaser-Biomassevergasung für KWK im mittleren Leistungsbereich, Fraunhofer Institut UMSICHT, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 24, Biomasse-Vergasung – Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Landwirtschaftsverlag 2004.
- Jacobs, G.; Das, T.K.; Zhang, Y.; Li, J.; Racoillet, G.; Davis, B.H. (2002): Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts, S. 263-281, Applied Catalysis A: General, Vol. 333, Elsevier Verlag Amsterdam
- Jager, B; Espinoza, R (1995): Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis, S. 17-28, Catalysis Today, Vol. 23, Elsevier Verlag Amsterdam
- Jensen, K.L.; Menard, R.J.; English, B.C. (2016): Market analysis of Fischer-Tropsch Waxes, entnommen am 13.05.2016 um 10:03, <http://beag.ag.utk.edu/pub/WaxFinal.pdf>
- Ji, Y.Y.; Xiang, H.W.; Yang, J.L.; Xu, Y.Y.; Li, Y.W.; Zhong, B (2001): Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst, S. 77-86, Applied Catalysis: A General, Vol. 214, Elsevier Verlag Amsterdam
- Jothimurugesan, K.; Gangwal, S.K. (1998): Titania-supported bimetallic catalysts combined with HZSM-5 for Fischer–Tropsch synthesis, S. 1181-1188, Vol. 37, Industrial & Engineering Chemistry Research, Elsevier Verlag Amsterdam
- Kang, S.H.; Bae, J.W.; Sai Prasad, P.S.; Jun, K.W. (2008): Fischer–Tropsch synthesis using zeolite-supported iron catalysts for the production of light hydrocarbons, S. 264–270, Catalysis Letters, Vol. 125
- Kang, S.H.; Bae, J.W.; Woo, K.J.; Prasad, P.S.S.; Jun, K.W. (2010): ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer–Tropsch production of light olefin, S. 399–403, Fuel Process Technology, Vol. 91, Elsevier Verlag Amsterdam
- Karl, J. (2012): Dezentrale Energiesystem - Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt, S. 225, 3. Auflage, Oldenbourg-Wissenschaftsverlag GmbH München, ISBN 978-3-486-70885-1
- Khodakov A. Y.; Chu W.; Fongarland P. (2007): Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, S. 1692 – 1744, Vol. 107, Chemical Reviews
- Klerk, A.; Furimsky, E. (2010): Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude, RSC Publishing, ISBN 978-1-84973-080-8
- Kim Y.H.; Jun K.W.; Joo H.; Han C.; Song I.K. (2009): A simulation study on gas-to-liquid (natural gas to Fischer–Tropsch synthetic fuel) process optimization, S. 427–432, Chemical Engineering Journal, Vol. 155, Elsevier Verlag Amsterdam
- Kummer, J. T.; Emmett, P. H. (1953): Fischer–Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas, S. 5177–5183, Journal of the American Chemical Society

- Landwirtschaftskammer Österreich (2016): Holzpreise Februar 2016, entnommen am 05.05.2016 um 17:42, <http://www.waldverband.at/wp-content/uploads/2016/02/Holzpreise-Feb.-2016.pdf>
- Lapszewicz, J.A.; Loeh, H.J.; Chipperfield, R. (1993): The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the Fischer-Tropsch reaction, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Issue 11
- Leckel, D.O. (2009) Diesel production from Fischer-Tropsch: the past, the present, and now, S. 2342-2358, *Energy and Fuels*, Vol. 23
- Löffler, F. (1988): Löffler, F.: Staubabscheiden, Aus der Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen/Verfahrenstechnik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, ISBN 3-13-712201-5
- Luo, M.; Davis, B.H. (2003): Fischer-Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts, S. 171-181, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 246, Elsevier Verlag Amsterdam
- Meier, D. (2009): *Energie aus Biomasse*, S. 670-683, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-85095-3
- Mentanteau, P.; Quemere, M.M.; Le Duigou, A.; Le Bastard, S. (2011): An economic analysis of the production of hydrogen from wind-generated electricity for use in transport applications, S. 2957-2965, *Energy Policy*, Vol. 39, Elsevier Verlag Amsterdam
- Mergel, J.; Emonts, B. (2012): Wasserelektrolyse und regenerative Gase als Schlüsselfaktoren für die Energiesystemtransformation, *Forschungsverband Erneuerbare Energien*, entnommen am 15.02.2016 um 11:54 [http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Themenhefte/th2012-2/th2012\\_07\\_04.pdf](http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Themenhefte/th2012-2/th2012_07_04.pdf)
- Martinez, A.; Rollan, J.; Arribas, M.; Cerqueira, H.; Costa, A.; Saguier, E. (2007): A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO<sub>2</sub>-zeolite Fischer-Tropsch catalysts, S. 162-173, *Journal of Catalysis*, Vol. 249, Elsevier Verlag Amsterdam
- Marutzky, R. (1981): Möglichkeiten zur Vergasung und Verkohlung von Holz und anderen pflanzlichen Reststoffen, S. 315-317, *Holz-Zentralblatt*, Nr. 19
- Marutzky, R.; Seeger, K. (1999): *Energie aus Holz und anderer Biomasse*, S. 14-23, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH, ISBN 3-87181-347-8
- Narvaez, I. (1997): Fresh tar (from biomass gasifier) elimination over commercial steam reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation, S. 317-327, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 36
- Nowicki, L.; Ledakowicz, S.; Bukur, D.B. (2001): Hydrocarbon selectivity model for the slurry phase Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts, S. 1175-1180, *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, Elsevier Verlag Amsterdam
- O'Brien, R.J.; Davis, B.H. (2004): Impact of Copper on an Alkali Promoted Iron Fischer-Tropsch Catalyst, S. 1-6; *Catalysis Letters*, Vol. 94

- Olfert, K. (2001): Investition, 8. Auflage, Friedrich Kiel Verlag GmbH, Ludwigshafen, ISBN 978-3470704784
- Olive', S.; Henrici-Olive', G. (1976): The Fischer-Tropsch Synthesis: Molecular Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism, S. 136-141, Angewandte Chemie, 15. Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- OMV (2016a): EUROSUPER-effektive Tankstellenpreise EU (brutto), Stand 21.03.2016, entnommen am 13.05.2016 um 10:34, [https://www.omv.at/SecurityServlet/secure?cid=1170918338175&lang=de&swa\\_id=1381557669257.6943&swa\\_site=](https://www.omv.at/SecurityServlet/secure?cid=1170918338175&lang=de&swa_id=1381557669257.6943&swa_site=)
- OMV (2016b): EUROSUPER-effektive Tankstellenpreise EU (brutto), Stand 21.03.2016, entnommen am 13.05.2016 um 10:35, [https://www.omv.at/SecurityServlet/secure?cid=1170918338200&lang=de&swa\\_id=1381557669257.6943&swa\\_site=](https://www.omv.at/SecurityServlet/secure?cid=1170918338200&lang=de&swa_id=1381557669257.6943&swa_site=)
- Oukaci, R.; Singleton, A.H.; Goodwin, J.G. (1999): Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors, S. 129-144, Applied Catalysis A: General, Vol. Elsevier Verlag Amsterdam
- Pfab, F. (2001): Vergasung biogener Feststoffe in einem Wirbelkammerreaktor, www.dissertation.de - Verlag im Internet, Berlin, ISBN 3-89825-373-2
- Pichler, H.; Schulz H. (1970): Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub>, S. 1162–1174,
- Pour, A.N.; Zamani, Y.; Tavasoli, A.; Shahri, S.M.K.; Taheri, S.A.: (2008): Study on products distribution of iron and iron–zeolite catalysts in Fischer–Tropsch synthesis, S. 2004-2012, Fuel, Vol. 87, Elsevier Verlag Amsterdam
- Puskasa, I.; Hurlbut, R.S. (2003): Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products, S. 99-109, Catalysis Today, Vol. 84, Elsevier Verlag Amsterdam
- Rados, N.; Al-Dahhan, M.H.; Dudukovic, M.P. (2005): Dynamic Modeling of Slurry Bubble Column Reactors, S. 6086-6094, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 44, Elsevier Verlag Amsterdam
- Rauch, R. (2016a): persönliche Auskunft vom 1.6.2016
- Rauch, R. (2016b): internes Angebot Aminwäscher
- Rauch, R. (2016c): Emailverkehr vom 13.05.2016
- Rauch, R.; Kiennemann, A.; Sauciu, A. (2013): The Role of the Catalysis for the sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals, 1. Auflage, Elsevier Verlag Amsterdam, ISBN 978-0-444-56330-9
- Remans, T.J.; Jenzer, G.; Hock, A. (2008): Handbook of Heterogeneous Catalysis, second ed., pp. 2994-3010, Chapter 13.16, Wiley-VCH Verlag, ISBN 978-3-527-31241-2

- Reuel, R.C.; Bartholomew, C.H. (1984): Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt, S. 78-88, Journal of Catalysis, Vol 85, Elsevier Verlag Amsterdam
- Rieck, J.S., Bell, A.T. (1985): Studies of the interactions of H<sub>2</sub> and CO with silica- and lanthana-supported palladium, S. 88, Journal of Catalysis, Vol. 96, Elsevier Verlag Amsterdam
- Riedel T.; Claeys M.; Schulz H.; Schaub S; Nam S.; Jun K.; Choi M.; Kishan G.; Lee K. (1999): Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> syngas using Fe- and Co-based catalysts, S. 201 – 213, Applied Catalysis A: General, Vol. 186, Elsevier Verlag Amsterdam
- Rohrer, M. (2012): Der Einsatz von Windenergie und Elektromobilität – Schritte in eine positive Energiezukunft, S. 14-18, Diplomica Verlag GmbH, ISBN 978-3-8428-7164-9
- Sari, A; Zamani, Y.; Taheri, S.A. (2009): Intrinsic kinetics of Fischer–Tropsch reactions over an industrial Co–Ru/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in slurry phase reactor, S. 1305–1313, Fuel Process Technology, Vol. 90
- Schanke D.; Vada S.; Blekkan E.A.; Hilmen M., Hoff A.; Holmen A. (1995): Study of Pt-promoted Cobalt CO hydrogenation Catalysts, S. 88-95, Journal of Catalysis, Volume 156, Elsevier Verlag Amsterdam
- Schatka, A (2012): Strategische Netzwerkgestaltung in der Prozessführung - Eine Untersuchung am Beispiel Produktion von synthetischen Biokraftstoffen, 1. Auflage, Gabler Verlag ISBN 978-3-8349-2935-8
- Schönberger, C.; Hofbauer, H.; Rauch, R. (2008): FT-Treibstoffe aus Biomasse in Österreich-Biomassepotential, Technologien und ökonomische und ökologische Relevanz, S. 86-89, Technische Universität Wien
- Schulz H. (1999): Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis, S. 3 – 12, Applied Catalysis A: General, Vol. 186, Elsevier Verlag Amsterdam
- Schulz, H; Zein El Deen, A. (1977): New concepts and results concerning the mechanism of carbon monoxide hydrogenation. Evolution of reaction steps on the basis of detailed product composition and other data, S. 45-56, Fuel Processing Technology, Vol. 1, Elsevier Verlag Amsterdam
- Serrano, D.P.; Sanz, R.; Pizarro, P.; Moreno, I.; Medina S. (2014): Hierarchical TS-1 zeolite as an efficient catalyst for oxidative desulphurization of hydrocarbon fractions, S. 35–42, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 146
- Sie, S.T.; Krishna, R. (1999): Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors, S. 55-70, Applied Catalysis A: General, Vol. 186 Elsevier Verlag Amsterdam
- van Steen E., Claeys M., Dry M. E., van de Loosdrecht J., Viljoen E. L.; Visagie J. L. (2005): Stability of nanocrystals: Thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures, S. 3575 – 3577, J. Phys. Chem. B 109

- Steinmüller, H. et al. (2014): Power to Gas-eine Systemanalyse, Markt- und Technologiescouting und –analyse, Endbericht 2014, Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz, Montanuniversität Leoben, Technische Universität Wien, entnommen am 27.02.2016 um 11:57, [http://www.ea.tuwien.ac.at/fileadmin/t/ea/projekte/PtG/Endbericht - Power to Gas - eine Systemanalyse - 2014.pdf](http://www.ea.tuwien.ac.at/fileadmin/t/ea/projekte/PtG/Endbericht_-_Power_to_Gas_-_eine_Systemanalyse_-_2014.pdf)
- Steynberg, A.P.; Dry M.E. (2004): Fischer-Tropsch Technology, Studies and Surface Science Catalysis, S. 689, Vol. 152, Elsevier Verlag Amsterdam
- Sterner, M.; Stadler, I. (2014): Energiespeicher-Bedarf, Technologien, Integration, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-37379-4
- Storch, H.H.; Golumbic, N.; Anderson, R.B.; (1951): The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, Wiley, New York
- Stummer, C (2008): Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, SNG und flüssige Kraftstoffe II, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, entnommen am 03.03.2016 um 14:43, [http://download.nachhaltigwirtschaften.at/edz\\_pdf/0946\\_energiezentrale-ii\\_edz-811961.pdf](http://download.nachhaltigwirtschaften.at/edz_pdf/0946_energiezentrale-ii_edz-811961.pdf)
- Tavasoli, A.; Pour, A.N.; Ahangari, M.G. (2010): Kinetics and product distribution studies on ruthenium-promoted cobalt/alumina Fischer-Tropsch synthesis catalyst, S.653–659, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 19, Elsevier Verlag Amsterdam
- Tijmensen, M.J.A.; Faaij, A.P.C.; Hamelinck, C.N.; van Hardeveld, M.R.M. (2002): Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification, S. 129-152, Biomass Bioenergy, Vol. 23, Elsevier Verlag Amsterdam
- Torres Galvis, H.M.; Bitter, J.H.; Davidian, T.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A.I.; de Jong, K.P. (2012): Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas, S. 16207–16215; Vol. 134, Journal of American Chemical Society, Elsevier Verlag Amsterdam
- Tremmel, O. (2007): Potenziale variabler Einspritzsysteme für die Benzin-Direkteinspritzung, Cuvillier Verlag Göttingen, ISBN 978-3-86727-246-9
- Tsakoumis N. E.; Rønning M.; Borg Ø.; Rytter E.; Holmen A. (2010): Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review, S. 162 – 182, Catalysis Today, Vol. 154, Elsevier Verlag Amsterdam
- Tsubaki, N.; Sun, S.; Fujimoto, K. (2001): Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, S. 236-246, Journal of Catalysis, Vol. 199, Elsevier Verlag Amsterdam
- Vada, S.; Hoff, A.; Adnanes, E.; Schanke D.; Holmen A., (1995): Fischer–Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium, S. 155-162, Topics in Catalysis, Vol. 2

- Venter, J.J.; Kaminsky, M.; Geoffroy, G.L.; Vannice, M.A. (1981): Carbon-supported FeMn and KFeMn clusters for the synthesis of C<sub>2</sub>C<sub>4</sub> olefins from CO and H<sub>2</sub>: I. Chemisorption and catalytic behavior, S. 450-465, Journal of Catalysis, Vol. 103, Elsevier Verlag Amsterdam
- Wang, Y.N.; Xu Y.Y.; Li Y.W.; Zhao Y.I.; Zhang B.J. (2003): Heterogeneous modelling for fixed bed Fischer-Tropsch synthesis: Reactor model and its applications, S. 867-875, Chemical Engineering Science, Vol. 58; Elsevier Verlag Amsterdam
- Warkentin, S. (2004): CO<sub>2</sub>-Abscheidung in Kraftwerksprozessen, Masterthesis, Universität Mannheim
- Watter, H. (2015): Regenerative Energiesysteme-Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme, 4. Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, ISBN 978-3-658-09637-3
- Währungsrechner.com (2016): entnommen am 13.05.2016, um 10:26, <https://xn--währungsrechner-5hb.com/?gclid=CLHJ5Z3O1swCFdYy0wodwCUH7A>
- Welling J.; Wosnitza, B. (2009): Energie aus Biomasse, S. 690-691 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-85095-3
- Wirtschaftskammer Österreich (2016a): Tariflohnindex, entnommen am 05.05.2016 um 11:12, [http://wko.at/Statistik/Indizes/TLI/TLI\\_%D6NACE\\_2008\\_08.pdf](http://wko.at/Statistik/Indizes/TLI/TLI_%D6NACE_2008_08.pdf)
- Wirtschaftskammer Österreich (2016b): Tariflohnindex, entnommen am 05.05.2016 um 13:34, [http://wko.at/Statistik/Indizes/TLI/TLI\\_%D6NACE\\_2008\\_16.pdf](http://wko.at/Statistik/Indizes/TLI/TLI_%D6NACE_2008_16.pdf)
- Wirtschaftskammer Österreich (2016c): Wirtschaftslage und Prognose: Inflation, entnommen am 14.05.2016 um 10:45, <http://wko.at/statistik/prognose/inflation.pdf>
- Wurster, R.; Albrecht, U. (2013): Wasserstoff aus Windenergie-ein Speichermedium mit vielen Anwendungsmöglichkeiten, Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUELV), entnommen am 16.02 um 16:19, [http://www.h2bz-hessen.de/mm/Wind-Wasserstoff\\_geschuetzt.pdf](http://www.h2bz-hessen.de/mm/Wind-Wasserstoff_geschuetzt.pdf)
- Yao, Y.L.; Liu, X.Y.; Hildebrandt, D.; Glasser, D. (2011): Fischer-Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> syngas mixtures over an iron catalyst, S. 11002-11012, Vol. 50, Industrial & Engineering Chemistry Research, Elsevier Verlag Amsterdam
- Yates, I.C.; Satterfield, C.N. (1991): Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst, S. 168-173, Vol 5, Energy and Fuel
- Zinsen-berechnen.de (2016): Berechnung der Rückzahlungsraten für den Kredit, entnommen am 14.05.2016 um 12:48, <http://www.zinsen-berechnen.de/kreditrechner.php>

## 9.2 Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 2.1: Übersicht biogene Feststoffe (Marutzky et al., 1999)  | 4  |
| Abbildung 2.2: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Feststoffe (Hofbauer et al., 2009a)                              | 9  |
| Abbildung 2.3: Systemaufbau der Vergasung für biogene Festbrennstoffe (Hofbauer et al., 2007)                                    | 11 |
| Abbildung 2.4: Vergasungskonzepte und Vergasungsmittel (Hofbauer et al., 2007)   | 13 |
| Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Vergasersysteme (Marutzky, 1981)   | 14 |
| Abbildung 2.6: Schematische Übersicht zur Bereitstellung synthetischer Kraftstoffe (Hofbauer et al., 2009c)                      | 16 |
| Abbildung 2.7: ASF-Modell eines Kalium-basierten Eisen Katalysators (Donnelly et al., 1988)                                      | 28 |
| Abbildung 2.8: Carbitmechanismus (Rauch et al., 2013)  | 31 |
| Abbildung 2.9: Hydroxycarbonat Mechanismus (Anderson, 1981; Storch et al., 1951)   | 31 |
| Abbildung 2.10: CO Insertion (Pichler et al., 1970; Schulz et al., 1977; Olive et al., 1976)                                     | 32 |
| Abbildung 2.11: FT-Reaktortypen (Guettel, 2009)  | 37 |
| Abbildung 2.12: Arge-Reaktor (Rohrbündelreaktor) (Hofbauer et al., 2009c)  | 38 |
| Abbildung 2.13: Slurryreaktor (Dry, 2004b)   | 39 |
| Abbildung 2.14: Wirbelschichtreaktor (Hofbauer et al., 2009c)  | 40 |
| Abbildung 2.15: ASF-Modell ( $\alpha=0,85$ [-]) (Schönberger et al., 2008)   | 41 |
| Abbildung 2.16: Produktaufbereitung Hydrocracking (Schönberger et al., 2008)   | 43 |
| Abbildung 2.17: Produktaufbereitung FCC (Schönberger et al., 2008)   | 43 |
| Abbildung 2.18: Systemaufbau Windkraftanlage (Rohrer, 2012)  | 45 |
| Abbildung 2.19: Jahresverlauf Windenergie und Wasserkraft (Rohrer, 2012)   | 46 |
| Abbildung 2.20: Funktionsprinzip der drei Elektrolysearten (Mergel et al., 2012)   | 47 |
| Abbildung 2.21: Darstellung eines Wind-Wasserstoff-Systems (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, 2014)      | 48 |
| Abbildung 2.22: schematischer Aufbau eines GC-Messgerätes (Gey, 2012)  | 51 |
| Abbildung 2.23: schematischer Aufbau eines MS (Gey, 2012)  | 52 |
| Abbildung 3.1: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von RME (Watter, 2015)   | 53 |
| Abbildung 3.2: Fließbild einer Biogasanlage (Watter, 2015)   | 55 |
| Abbildung 3.3: Herstellung von Cellulose-Ethanol (Watter, 2015)  | 57 |
| Abbildung 4.1: C-H-O-System für die Umwandlung von Wasser und CO <sub>2</sub> in flüssige Kohlenwasserstoffe (Sternner, 2014)    | 59 |
| Abbildung 4.2: Winddieselkonzept (Groß, 2015)  | 61 |
| Abbildung 4.3: Aufbau des Power-to-Liquid-Methanol-Speichersystems (Sternner, 2014)  | 62 |
| Abbildung 4.4: Power-to-Gas-Konzept mit Anwendungen (Steinmüller, 2014)  | 63 |
| Abbildung 4.5: Befragungsergebnisse Qualität (nach Stummer, 2008)  | 72 |
| Abbildung 4.6: Befragungsergebnisse Marketing (nach Stummer, 2008)   | 72 |
| Abbildung 4.7: Befragungsergebnisse regionale Herstellung (nach Stummer, 2008)   | 73 |
| Abbildung 4.8: Befragungsergebnisse zur Preisstabilität (nach Stummer, 2008)   | 73 |
| Abbildung 4.9: Befragungsergebnisse hinsichtlich Kostenfaktor (nach Stummer, 2008)   | 74 |
| Abbildung 4.10: Preis als Entscheidungsfaktor bei der Wahl des Treibstoffs (nach Stummer, 2008)                                  | 74 |
| Abbildung 4.11: Zahlungsbereitschaft (nach Stummer, 2008)  | 75 |
| Abbildung 4.12: Verlauf der Produkte in Abhängigkeit der Vergasung   | 77 |
| Abbildung 4.13: Inflation seit 1995 (Daten aus WKO, 2016c)   | 81 |
| Abbildung 4.14: Verteilung der jährlichen Kosten   | 85 |
| Abbildung 4.15: Ergebnisse des Baseline-Szenarios  | 87 |
| Abbildung 4.16: Auswirkungen des Anteils an den jährlichen Kosten  | 87 |
| Abbildung 4.17: Auswirkung des Brennstoffpreises auf den positiven Kapitalwert   | 88 |
| Abbildung 4.18: Auswirkung des Brennstoffpreises auf die statische Amortisation  | 88 |
| Abbildung 4.19: Positiver Kapitalwert bei Variation der Zinsen   | 89 |
| Abbildung 4.20: Statische Amortisation bei Variation der Zinsen  | 90 |
| Abbildung 4.21: Auswirkungen der spezifischen Energie für die CO <sub>2</sub> -Abscheidung auf den Gesamtaufwand des Investments | 91 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 4.22: Positiver Kapitalwert in Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Energie       | 92  |
| Abbildung 4.23: Statische Amortisationszeit in Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Energie | 92  |
| Abbildung 4.24: Verteilung der jährlichen Kosten bei 18 €/Tonnen CO <sub>2</sub>                  | 93  |
| Abbildung 4.25: Verteilung der jährlichen Kosten bei 49 €/Tonne CO <sub>2</sub>                   | 93  |
| Abbildung 4.26: Positiver Kapitalwert in Abhängigkeit der Abscheidekosten                         | 94  |
| Abbildung 4.27: Statische Amortisation in Abhängigkeit der Abscheidekosten                        | 94  |
| Abbildung 5.1: Standort der Technikumshalle (Google, 2015)  | 95  |
| Abbildung 5.2: RME-Wäscher  | 96  |
| Abbildung 5.3: Kompressor der Anlage  | 97  |
| Abbildung 5.4: FT-Reaktor   | 98  |
| Abbildung 5.5: Verfahrensschema FT-Anlage   | 99  |
| Abbildung 5.6: GUI der Anlage   | 100 |
| Abbildung 5.7: IBCs mit Pumpen  | 101 |
| Abbildung 5.8: Aktivkohlefilter   | 102 |
| Abbildung 5.9: Überstromventil  | 103 |
| Abbildung 5.10: Levelsensoren der Kondensatoren   | 104 |
| Abbildung 5.11: Fässer und Kondensatoren  | 104 |
| Abbildung 5.12: Alarmer der Anlage  | 105 |
| Abbildung 6.1: Produktgaszusammensetzung Baseload, KAT A  | 108 |
| Abbildung 6.2: Produktgaszusammensetzung Winddiesel, KAT A  | 108 |
| Abbildung 6.3: Vergleich H <sub>2</sub> :CO-Verhältnis KAT A                                      | 109 |
| Abbildung 6.4: Produktgaszusammensetzung Baseload, KAT B  | 110 |
| Abbildung 6.5: Produktgaszusammensetzung Winddiesel, KAT B  | 110 |
| Abbildung 6.6: Vergleich H <sub>2</sub> :CO-Verhältnis KAT B                                      | 111 |
| Abbildung 6.7: Massenverteilung der flüssigen Produkte  | 112 |
| Abbildung 6.8: Massenverteilung der Wachsfraktion   | 114 |
| Abbildung 6.9: Produktverteilung der gesamten Probe   | 114 |
| Abbildung 6.10: Logarithmischer Verlauf   | 115 |
| Abbildung 6.11: Korrigierte Massenverteilung  | 116 |
| Abbildung 6.12: Vergleich korrigierte und gemessene Verteilung                                    | 116 |
| Abbildung 6.13: Vergleich der korrigierten Verteilungen   | 117 |
| Abbildung 6.14: Vergleich des $\alpha$ -Wert Baseload und Winddiesel, KAT A                       | 118 |
| Abbildung 6.15: Vergleich $\alpha$ -Werte Baseload und Winddiesel, KAT B                          | 119 |
| Abbildung 6.16: Vergleich der gesamten Versuchsreihen   | 120 |
| Abbildung 6.17: CO-Conversion bei unterschiedlicher Kohlenstoffzahl als Bezugspunkt               | 126 |
| Abbildung 6.18: Vergleich der CO-Conversion KAT A, Baseload und Winddiesel                        | 127 |
| Abbildung 6.19: Vergleich CO-Conversion KAT B, Baseload und Winddiesel                            | 128 |
| Abbildung 6.20: Vergleich der CO-Conversion Katalysator A und B                                   | 129 |
| Abbildung 6.21: Chromatographie einer Flüssigprobe  | 130 |
| Abbildung 6.22: Alkene, Alkan und Alkohol einer Flüssigprobe                                      | 131 |
| Abbildung 7.1: $\alpha$ -Wert und H <sub>2</sub> /CO Verhältnis der Versuchsreihen                | 137 |

### 9.3 Tabellenverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 2-1: Zusammenfassung der thermo-chemischen Umwandlungen (Hofbauer et al., 2009a)   | 8   |
| Tabelle 2-2: Vergleich unterschiedlicher Gasreinigungstechnologien (Gartner et al., 2002; Ising, 2004; Löffler, 1988; Narvaez, 1997; Pfab, 2001) | 17  |
| Tabelle 2-3: Begriffe der Absorption (Bank, 2007)  | 18  |
| Tabelle 2-4: Absorber nach Art der Einbauten (Bank, 2007)  | 20  |
| Tabelle 2-5: Begriffe der Adsorption (Bank, 2007)  | 21  |
| Tabelle 2-6: Charakteristische Daten typischer Adsorbenten und deren Anwendung (Bank, 2007)  | 24  |
| Tabelle 2-7: Modelle der FT-Reaktionsgeschwindigkeiten   | 27  |
| Tabelle 2-8: Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren (Sterner et al., 2014)  | 33  |
| Tabelle 2-9: Roh- und Endprodukte beim Hydrocracking (Schönberger et al., 2008)  | 42  |
| Fachhochschul-Masterstudiengang Energie- und Umweltmanagement  | 152 |



|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 2-10: Roh- und Endprodukte beim FCC (Schönberger et al., 2008)                               | 44  |
| Tabelle 2-11: Vergleich alkalische und PEM-Elektrolyse (Mergel et al., 2012)                         | 47  |
| Tabelle 4-1: Struktur der befragten Unternehmen (Stummer, 2008)                                      | 70  |
| Tabelle 4-2: Ergebnisse der qualitativen segmentspezifischen Betrachtung (Stummer, 2008)             | 71  |
| Tabelle 4-3: Vergleich der unterschiedlichen Vergasungsmethoden (Groß, 2011)                         | 76  |
| Tabelle 4-4: Betriebskosten  | 78  |
| Tabelle 4-5: Anfallende CO <sub>2</sub> -Mengen (Groß, 2011)   | 79  |
| Tabelle 4-6: Leistung Windpark und Elektrolyse   | 80  |
| Tabelle 4-7: Investitionskosten Windpark und Elektrolyse   | 80  |
| Tabelle 4-8: Jährliche Kosten Windpark, Elektrolyse und Wasserstoffspeicher (Menanteau et al., 2011) | 80  |
| Tabelle 4-9: Investitions- und sonstige Kosten   | 83  |
| Tabelle 4-10: Gesamtaufwand des Investments (Baseline)   | 84  |
| Tabelle 4-11: Jährliche Kosten   | 84  |
| Tabelle 4-12: Jährliche Erlöse der Vergasungsmethoden  | 85  |
| Tabelle 4-13: Kapitalwertmethode bei 0%-CO <sub>2</sub> /100%-H <sub>2</sub> O                       | 86  |
| Tabelle 4-14: Vergleich des Gesamtaufwandes des Investments bei unterschiedlichen Zinssätzen         | 89  |
| Tabelle 4-15: Gesamtaufwand des Investments bei Variation der spezifischen Energie                   | 90  |
| Tabelle 5-1: Kritische Schwellwerte unterschiedlicher Anlagen-/Bauteile                              | 105 |
| Tabelle 6-1: Produkte aus den drei Kondensatoren   | 111 |
| Tabelle 6-2: Messung und Produktmassen der flüssigen Fraktion  | 112 |
| Tabelle 6-3: Messung und Produktmassen der Wachsfraktion   | 113 |
| Tabelle 6-4: Vergleich der $\alpha$ -Werte Baseload und Winddiesel                                   | 118 |
| Tabelle 6-5: $\alpha$ -Werte KAT B   | 119 |
| Tabelle 6-6: Ermittelte Stoffmengen  | 122 |
| Tabelle 6-7: Berechnete CO-Conversion nach Produktwasser   | 122 |
| Tabelle 6-8: Korrigierte Verteilung und Massen   | 124 |
| Tabelle 6-9: CO-Conversion KAT A   | 126 |
| Tabelle 6-10: CO-Conversion KAT B  | 127 |
| Tabelle 6-11: Auswertung der flüssigen Produkte am Massenspektrometer                                | 132 |
| Tabelle 6-12: Auswertung der Wachse  | 132 |

## 9.4 Griechische Symbole, Formelzeichen und Abkürzungen

### 9.4.1 Griechische Symbole

| Formelzeichen      | Größe  | Einheit  |
|--------------------|--|----------|
| $\alpha$           | Empirischer Affinitätskoeffizient, Kettenwachstumswahrscheinlichkeit | [-], [-] |
| $\beta$            | Empirischer Parameter  | [-]      |
| $\varepsilon$      | Adsorptionsenergie in der ersten Schicht                             | [J]      |
| $\varepsilon_{fl}$ | Adsorptionsenergie in der flüssigen Schicht                          | [J]      |
| $\Theta(x)$        | Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit des relativen Drucks            | [-]      |
| $\lambda$          | Luftüberschusszahl   | [-]      |

### 9.4.2 Formelzeichen

| Formelzeichen | Größe                  | Einheit |
|---------------|------------------------|---------|
| $a$           | Konstante Katalysator  | [-]     |
| $\acute{a}$   | Konstante Katalysator  | [-]     |
| $a_t$         | Auszahlung der Periode | [€/a]   |

| Formelzeichen                  | Größe  | Einheit  |
|--------------------------------|--|--|
| A                              | Austauschfläche  | [m <sup>2</sup> ]  |
| A <sub>0</sub>                 | Investitionsauszahlung im Jahr 0   | [€]  |
| b                              | Konstante Katalysator  | [-]  |
| c                              | Konstante Katalysator  | [-]  |
| C                              | Spezifischer Energieverbrauch alkalische Elektrolyse, Konzentration, Gleichgewichtskonzentration | [kWh/Nm <sup>3</sup> ],<br>[mol/m <sup>3</sup> ],<br>[mol/m <sup>3</sup> ] |
| C <sub>end</sub>               | Gleichgewichtskonzentration in der Lösung  | [mg/l]   |
| C <sub>mittel</sub>            | Mittlere Kohlenstoffzahl   | [-]  |
| CO <sub>Conv.</sub>            | CO-Conversion  | [%]  |
| d <sub>p</sub>                 | Partikeldurchmesser  | [m]  |
| e <sub>t</sub>                 | Einzahlung der Periode   | [€/a]  |
| H                              | Reaktionsenthalpie   | [kJ/mol]   |
| H <sub>mittel</sub>            | Mittlere Wasserstoffzahl   | [-]  |
| i                              | Zinssatz   | [%]  |
| k                              | Spezifischer Stoffübergangskoeffizient, Halbwertskonzentration                                   | [m <sup>3</sup> /(s·m <sup>2</sup> )],<br>[mg/l]                           |
| K <sub>0</sub>                 | Kapitalwert im Jahr 0  | [€]  |
| m <sub>c</sub>                 | Masse des zu ermittelten Kohlenstoffs  | [kg]   |
| m <sub>c,Ab</sub>              | Masse des abgefangenen Kohlenstoffs  | [kg]   |
| m <sub>Luft,min</sub>          | Minimal benötigte Luftmenge  | [kg]   |
| m <sub>Luft,ges</sub>          | Insgesamt benötigte Luftmenge  | [kg]   |
| m <sub>Produkt</sub>           | Masse der erzeugten Produkte   | [kg]   |
| MM                             | Molare Masse   | [g/mol]  |
| MM <sub>KW</sub>               | Mittleres Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffs  | [g/mol]  |
| M <sub>n</sub>                 | Stoffmengenanteil der Produkte   | [-]  |
| p                              | Druck, Partialdruck, Gleichgewichtsdruck   | [Pa]   |
| P <sup>Elektrolyse</sup>       | Leistung der Elektrolyse   | [kW]   |
| n                              | Stoffmenge, Kohlenstoffzahl, Jahre   | [mol], [-], [-]  |
| n <sub>CO,OG</sub>             | Stoffmenge an CO im Offgas   | [mol]  |
| n <sub>CO,PG</sub>             | Stoffmenge an CO im Produktgas   | [mol]  |
| n <sub>c,Pr</sub>              | Produzierte Stoffmenge an Kohlenstoff  | [mol]  |
| n <sub>H<sub>2</sub>O,Pr</sub> | Produzierte Stoffmenge an H <sub>2</sub> O   | [mol]  |
| n <sub>Pro</sub>               | Produzierte Stoffmenge   | [mol]  |
| r <sub>FT</sub>                | Fischer-Tropsch Reaktionsgeschwindigkeit   | [mol/s]  |
| R                              | Gaskonstante   | [J/(mol·K)]  |
| R <sub>n</sub>                 | Resterlös am Ende der Nutzungsdauer  | [€]  |
| t                              | Zeit   | [s]  |
| T                              | Temperatur   | [K]  |
| V                              | Volumen  | [m <sup>3</sup> ]  |
| $\dot{V}_{H_2}$                | Volumenstrom des zu erzeugenden Wasserstoffs   | [Nm <sup>3</sup> /h]   |
| W <sub>c,Ab</sub>              | Massenanteil des abgefangenen Kohlenstoffs   | [-]  |
| W <sub>c,kor</sub>             | Korrigierter Massenanteil  | [-]  |

| Formelzeichen | Größe                                    | Einheit |
|---------------|--|---------|
| $w_{Cn}$      | Massenanteil der Kohlenstoffzahl         | [-]     |
| $x$           | Relativer Druck                          | [-]     |
| $X$           | Gleichgewichtsbeladung                   | [mg/l]  |
| $X_{max}$     | Theoretische Maximalbeladung             | [mg/l]  |
| $z$           | Zustandssummand in der ersten Schicht    | [-]     |
| $z_{Fl}$      | Zustandssummand in der flüssigen Schicht | [-]     |

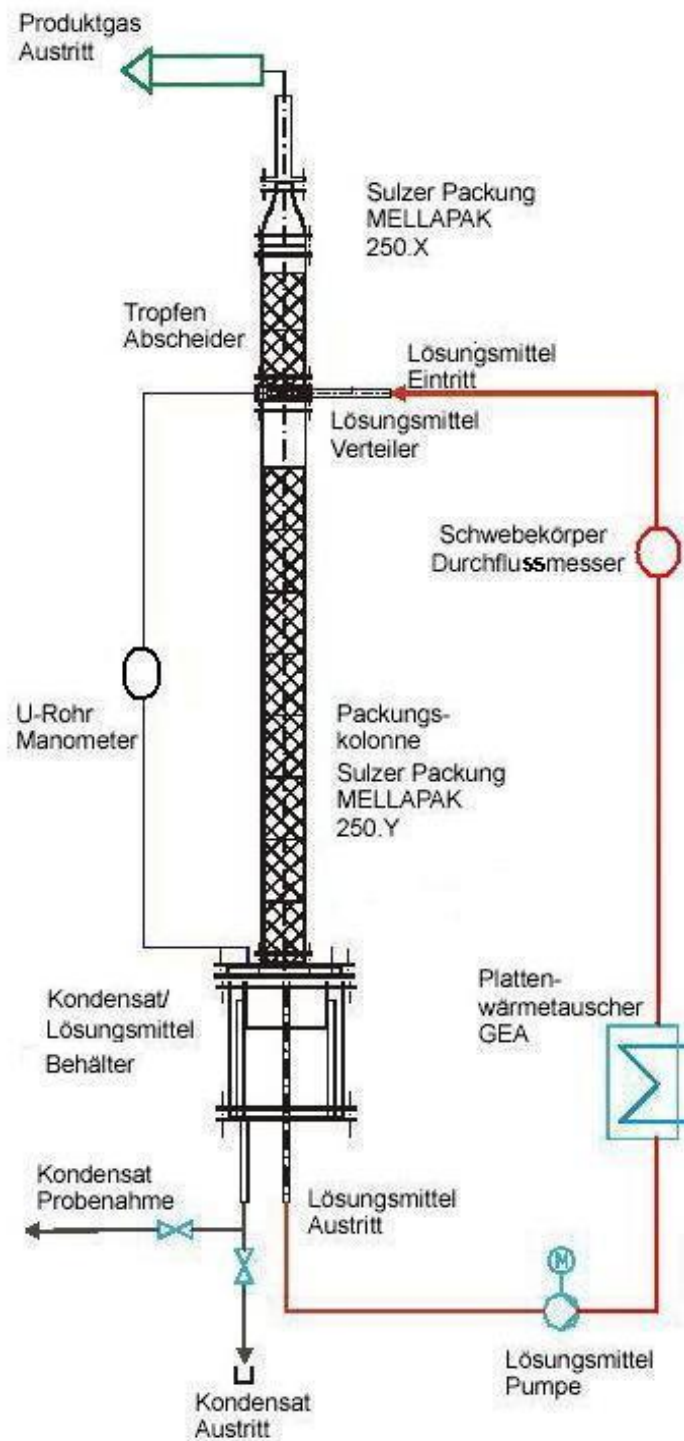
### 9.4.3 Abkürzungen

| Abkürzung | Vollständige Bezeichnung                  |
|-----------|---|
| A&T       | Aufheizung und Trocknung                  |
| ASF       | Anderson-Schulz-Flory                     |
| BET       | Brunner-Emmet-Teller                      |
| BHKW      | Blockheizkraftwerk                        |
| BtL       | Biomass-to-Liquid                         |
| Cn        | Kohlenstoffzahl                           |
| CSS       | Carbon Capture and Storage                |
| DME       | Dymethylether                             |
| FCC       | Fluid Catalytic Cracking                  |
| FICFB     | Fast Internally Circulating Fluidised Bed |
| FID       | Flammenionisationsdetektor                |
| FPD       | Flammenphotometrischer Detektor           |
| FT        | Fischer-Tropsch                           |
| GC        | Gaschromatographie                        |
| GLC       | Gas Liquid Chromatography                 |
| GSC       | Gas Solid Chromatography                  |
| GuD       | Gas- und Dampfkraftwerk                   |
| GUI       | Graphisches User Interface                |
| IBC       | Intermediate Bull Container               |
| ICP       | Inductively Coupled Plasma                |
| KAT       | Katalysator                               |
| KMU       | Klein- und Mittelunternehmen              |
| KW        | Kohlenwasserstoff                         |
| KWK       | Kraft-Wärme-Kopplung                      |
| LCO       | Light Cycle Oil                           |
| LCV       | Low Caloric Gas                           |
| M         | Metalloberfläche                          |
| MEA       | Monoethanolamin                           |
| MS        | Massenspektroskopie                       |
| Ox        | Oxidation                                 |
| PEM       | Polymerelektrolytmembran                  |
| PtG       | Power-to-Gas                              |
| PtL       | Power-to-Liquid                           |

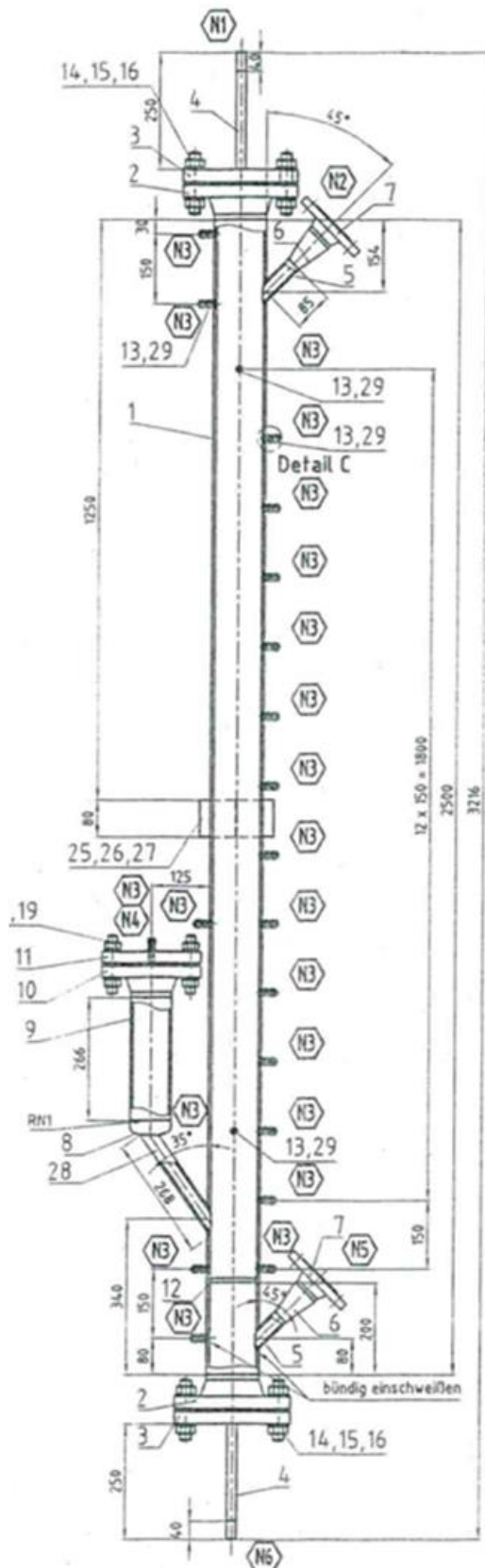
| Abkürzung | Vollständige Bezeichnung |
|-----------|--------------------------|
| PZ        | Pyrolytische Zersetzung  |
| RME       | Rapsmethylester          |
| SNG       | Synthetic Natural Gas    |
| Vg        | Vergasung                |

## Anhang A Datenblätter Anlagenkomponenten

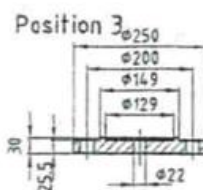
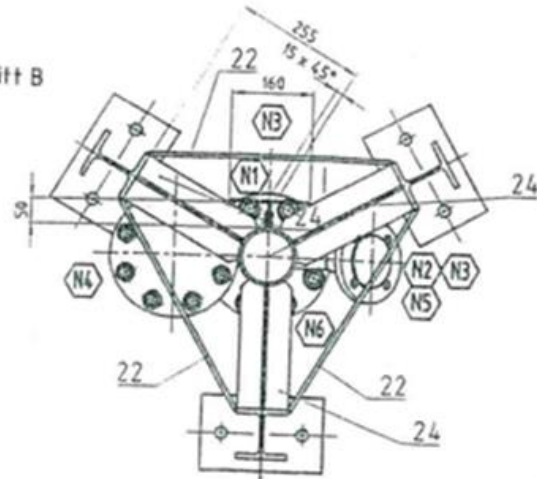
### A.1 RME-Wäscher



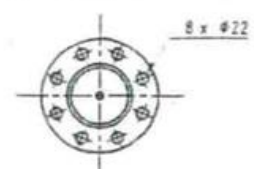
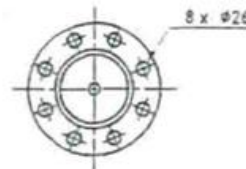
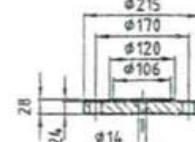
## A.2 FT-Reaktor



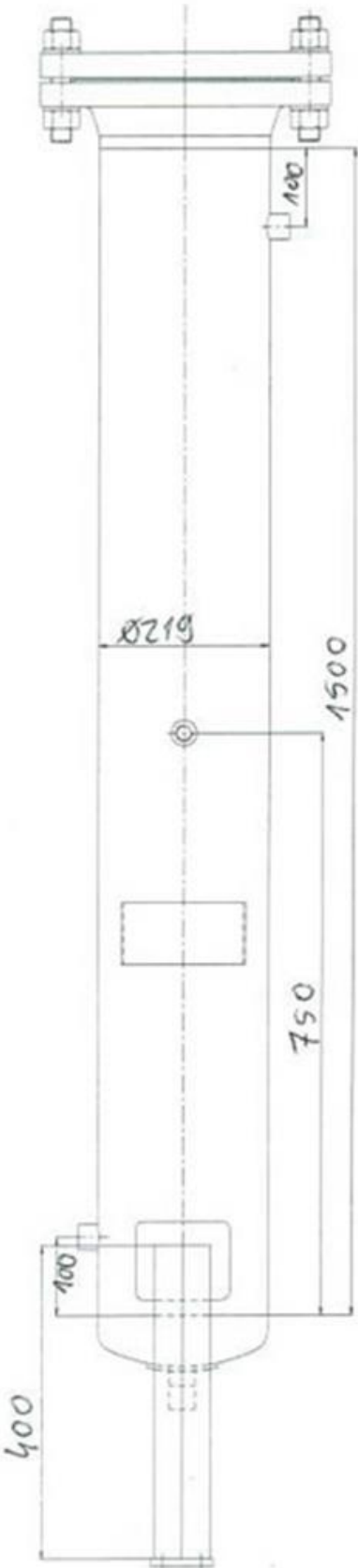
Schnitt B



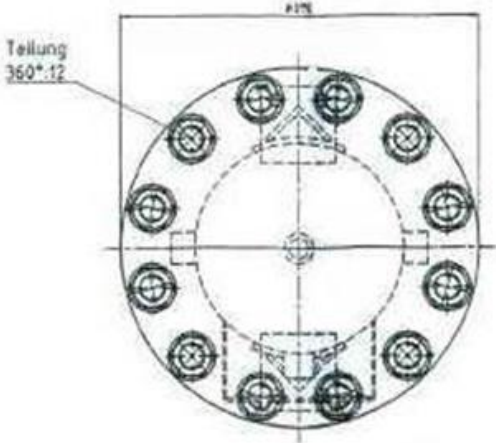
Position 11



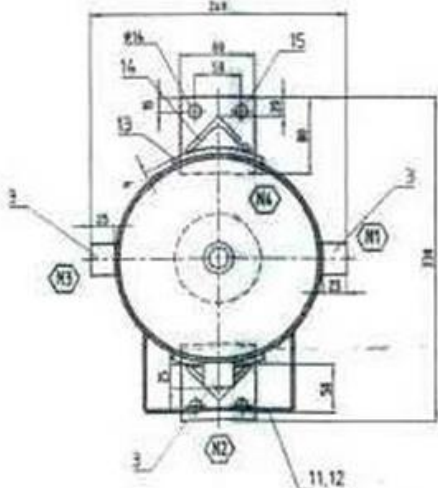
### A.3 Pufferspeicher 7 bar



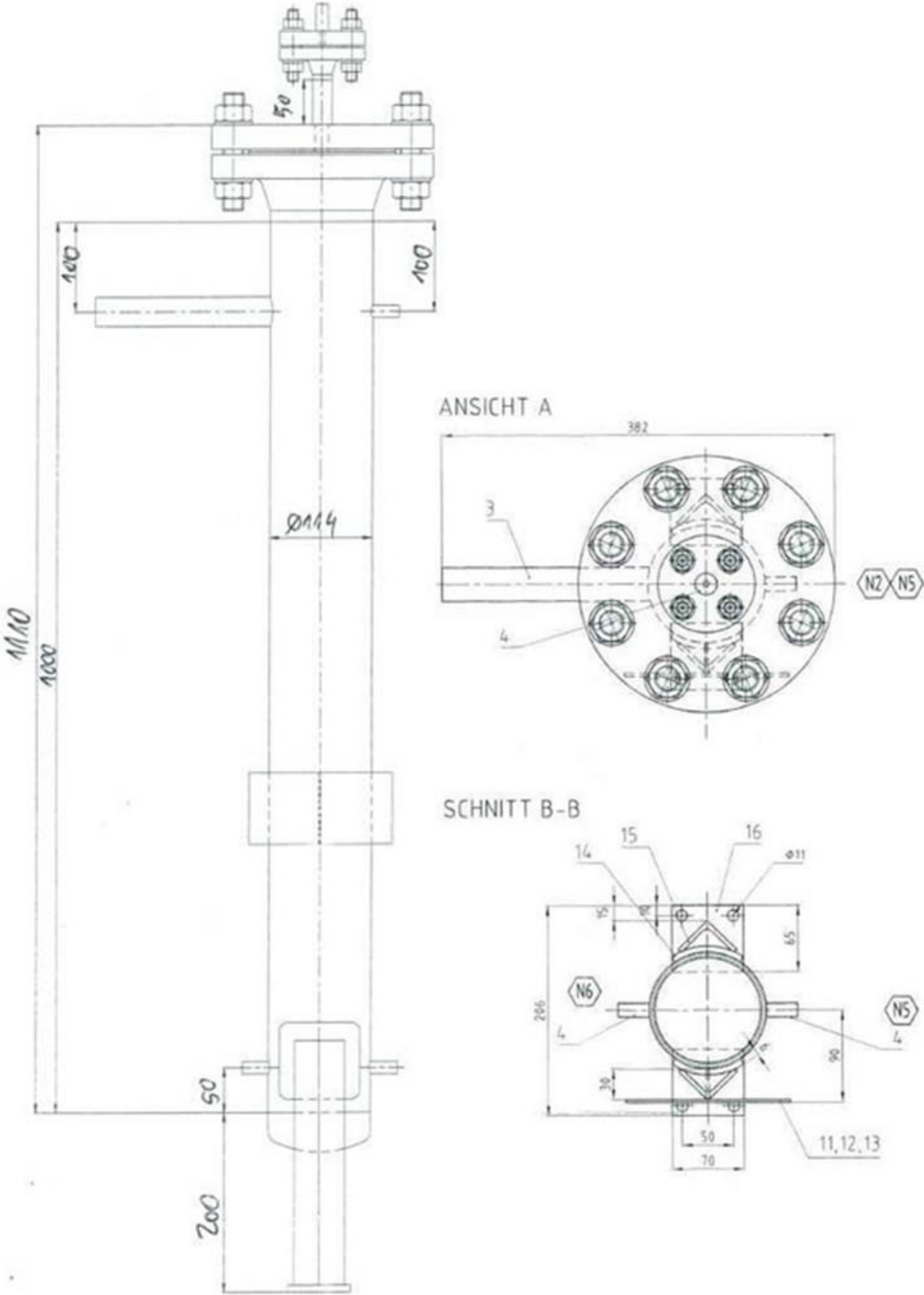
ANSICHT A



SCHNITT B-B

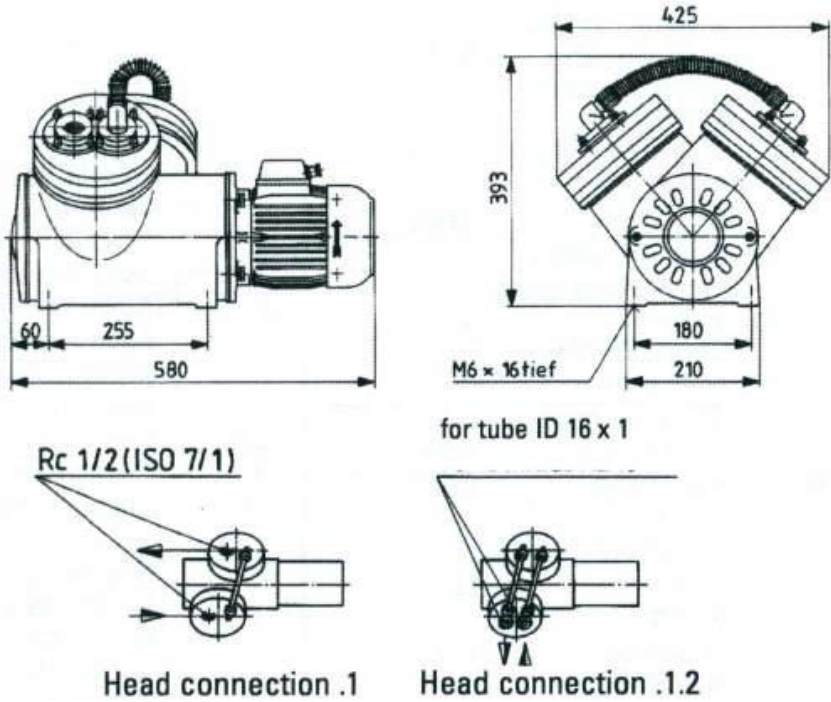


### A.4 ZnO- und CuO-Adsorber





### A.5 Kompressor



# Anhang B Datenblatt FT Diesel



**Wehrwissenschaftliches Institut für  
Werk- und Betriebsstoffe (WIWeB)**

Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe (WIWeB)  
Postfach 14 32, 85424 Erding

Technische Universität Wien  
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik  
und technische Biowissenschaften  
Getreidemarkt 9/166  
A-1060 Wien



**Bundeswehr**  
Wir. Dienen. Deutschland.

Institutsweg 1  
85435 Erding  
Tel.: 08122 9590-0  
Fax: 08122 9590-3902  
Bw-Netz: 6261-88  
Internet: [www.bwb.org/wiweb](http://www.bwb.org/wiweb)  
E-Mail: [wwebposteingang@bwb.org](mailto:wwebposteingang@bwb.org)

Mitglied im Verband der  
Materialprüfungsämter e. V. (VMPA)  
Gefahrstoff-Messstelle Süd der Bundeswehr  
Mitglied von [gurflab](http://www.gurflab.de) Deutschland



(Bitte bei Antwort angeben)  
Geschäftszeichen  
420

|  |               |
|--|---------------|
| Bearbeiter   | Durchwahl-Nr. |
| Dr. Sebastian Scheuermann  | 9590 - 3435   |
| E-Mail   | Telefax       |
| <a href="mailto:sebastian1scheuermann@bwb.org">sebastian1scheuermann@bwb.org</a> | 9590 - 3402   |

Erding

06. Sep. 2012

**Bericht Nr. R1/000009449**

**Chemische und chemisch-physikalische  
Untersuchung von Fischer-Tropsch  
Synthesekraftstoffen**

**Auftraggeber WIWeB – 420 FA**

Ihr Auftrag vom 18. Juni 2012

eingegangen am: 18. Juli 2012

Verteiler:

WIWeB 400  
Dr. Reinhard Rauch, TU Wien

3.1.1 Probe Diesel 1 (12/422/227)

| Prüfung                     | Prüfverfahren    | Einheit            | Ergebnis                     | Sollwert |       |
|-----------------------------|------------------|--------------------|------------------------------|----------|-------|
|                             |                  |                    |                              | Min.     | Max.  |
| Dichte bei 15 °C            | DIN EN ISO 12185 | kg/m <sup>3</sup>  | 774,8                        | 820,0    | 845,0 |
| Flammpunkt                  | DIN EN ISO 2719  | °C                 | 92,5 <sup>1)</sup>           | >55      |       |
| Asche, Oxid                 | DIN EN ISO 6245  | % MA               | < 0,001                      |          | 0,01  |
| Polycyc.Aromaten            | DIN EN 12916     | % MA               | nicht bestimmt <sup>2)</sup> |          | 8,0   |
| Cetanzahl                   | DIN 51773        |                    | 87,0 <sup>3)</sup>           | 51,0     |       |
| FAME- Gehalt                | DIN EN 14078     | % VA               | nicht bestimmt <sup>2)</sup> |          | 7,0   |
| Cetan-Index                 | DIN EN ISO 4264  |                    | 86,8 <sup>4)</sup>           | 46,0     |       |
| CFPP                        | DIN EN 116       | °C                 | +2,0                         |          | 5)    |
| Ges.Verschmutz.             | DIN EN 12662     | mg/kg              | 2,5                          |          | 24    |
| HFRR-Test                   | DIN ISO 12156-1  | µm                 | 318                          |          | 460   |
| Kupferkorrosion (3h, 50°C)  | DIN EN ISO 2160  | Note               | 1a                           |          | 1     |
| Ox.-stabilität              | DIN EN ISO 12205 | g/m <sup>3</sup>   | keine Auffälligkeit          |          |       |
| Wassergehalt                | EN ISO 51777-2   | mg/kg              | 170                          |          | 200   |
| Verfärbungsneig. von 10% DR | DIN EN ISO 10370 | % MA               | 0,01                         |          | 0,30  |
| Gesamtschwefel              | DIN EN ISO 14596 | mg/kg              | < 0,001                      |          | 10,0  |
| Siedeverlauf                | DIN EN ISO 3405  |                    |                              |          |       |
| Siedebeginn                 |                  | °C                 | 215,1                        | -----    | ----- |
| 10 % VA bei                 |                  | °C                 | 229,7                        | -----    | ----- |
| 50 % VA bei                 |                  | °C                 | 265,2                        | -----    | ----- |
| 90 % VA bei                 |                  | °C                 | 303,7                        | -----    | ----- |
| 95 % VA bei                 |                  | °C                 | 316,5                        |          | 360   |
| bis 250 °C                  |                  | % VA               | 30,6                         |          | <65   |
| bis 350 °C                  |                  | % VA               | —                            | 85       |       |
| Siedeendpunkt               |                  | °C                 | 328,2                        | -----    | ----- |
| Viskosität, +40 °C          | EN ISO 3104      | mm <sup>2</sup> /s | 2,41                         | 2,00     | 4,50  |

Anmerkungen

<sup>1)</sup> üblicherweise findet man Flammpunkte um 65 °C

<sup>2)</sup> Auf die Bestimmung des Wertes wurde verzichtet, da die entsprechenden Verbindungen mittels GC/MS nicht nachweisbar waren.

<sup>3)</sup> üblicherweise findet man Cetanzahlen um 51

<sup>4)</sup> üblicherweise findet man Cetanindices um 50

<sup>5)</sup> von der Jahreszeit abhängig:

15. April bis 30. September: max. 0°C

01. Oktober bis 15. November: max. -10°C

15. November bis 28. Februar: max. -20°C

01. März bis 14. April: max. -10°C

**3.1.2 4.1.2 Probe Diesel 2 (12/422/228)**

Die Probe weist eine leichte Trübung auf. Im Rahmen der Probenaufarbeitung (Filtration über Celluloseacetatfilter; 0,8 µm) beobachtet man die Bildung eines wachsartigen Belags auf dem Filter. Die Ergebnisse der Untersuchung dieses Belags sind in 3.1.4 dargestellt.

| Prüfung                    | Prüfverfahren    | Einheit            | Ergebnis                           | Sollwert |               |
|----------------------------|------------------|--------------------|------------------------------------|----------|---------------|
|                            |                  |                    |                                    | Min.     | Max.          |
| Dichte bei 15 °C           | DIN EN ISO 12185 | kg/m <sup>3</sup>  | 764,6                              | 820,0    | 845,0         |
| Flammpunkt                 | DIN EN ISO 2719  | °C                 | <b>82,5<sup>1)</sup></b>           | >55      |               |
| Asche, Oxid                | DIN EN ISO 6245  | % MA               | <b>0,002</b>                       |          | 0,01          |
| Polycyc.Aromaten           | DIN EN 12916     | % MA               | <b>nicht bestimmt<sup>2)</sup></b> |          | 8,0           |
| Cetanzahl                  | DIN 51773        |                    | <b>84,0<sup>3)</sup></b>           | 51,0     |               |
| FAME- Gehalt               | DIN EN 14078     | % VA               | <b>nicht bestimmt<sup>2)</sup></b> |          | 7,0           |
| Cetan-Index                | DIN EN ISO 4264  |                    | <b>83,0<sup>4)</sup></b>           | 46,0     |               |
| CFPP                       | DIN EN 116       | °C                 | <b>-10,0</b>                       |          | <sup>5)</sup> |
| Ges.Verschmutz.            | DIN EN 12662     | mg/kg              | <b>21,8</b>                        |          | 24            |
| HFRR-Test                  | DIN ISO 12156-1  | µm                 | <b>241</b>                         |          | 460           |
| Kupferkorrosion (3h, 50°C) | DIN EN ISO 2160  | Note               | <b>1a</b>                          |          | 1             |
| Ox.-stabilität             | DIN EN ISO 12205 | g/m <sup>3</sup>   | <b>keine Auffälligkeit</b>         |          |               |
| Wassergehalt               | EN ISO 51777-2   | mg/kg              | <b>40</b>                          |          | 200           |
| Verkokungsneig. von 10% DR | DIN EN ISO 10370 | % MA               | <b>0,01</b>                        |          | 0,30          |
| Gesamtschwefel             | DIN EN ISO 14596 | mg/kg              | <b>&lt; 0,001</b>                  |          | 10,0          |
| Siedeverlauf               | DIN EN ISO 3405  |                    |                                    |          |               |
| Siedebeginn                |                  | °C                 | <b>205,4</b>                       | ----     | ----          |
| 10 % VA bei                |                  | °C                 | <b>214,3</b>                       | ----     | ----          |
| 50 % VA bei                |                  | °C                 | <b>239,2</b>                       | ----     | ----          |
| 90 % VA bei                |                  | °C                 | <b>277,5</b>                       | ----     | ----          |
| 95 % VA bei                |                  | °C                 | <b>288,6</b>                       |          | 360           |
| bis 250 °C                 |                  | % VA               | <b>64,2</b>                        |          | <65           |
| bis 350 °C                 |                  | % VA               | ---                                | 85       |               |
| Siedepunkt                 |                  | °C                 | <b>301,1</b>                       | ----     | ----          |
| Viskosität, +40 °C         | EN ISO 3104      | mm <sup>2</sup> /s | 1,83                               | 2,00     | 4,50          |

Anmerkungen

<sup>1)</sup> üblicherweise findet man Flammpunkte um 65 °C

<sup>2)</sup> Auf die Bestimmung des Wertes wurde verzichtet, da die entsprechenden Verbindungen mittels GC/MS nicht nachweisbar waren.

<sup>3)</sup> üblicherweise findet man Cetanzahlen um 51

<sup>4)</sup> üblicherweise findet man Cetanindices um 50

<sup>5)</sup> von der Jahreszeit abhängig:

15. April bis 30. September: max. 0°C  
 01. Oktober bis 15. November: max. -10°C  
 15. November bis 28. Februar: max. -20°C  
 01. März bis 14. April: max. -10°C

# Anhang C Ergebnisse Kapitalwertmethode

## C.1 Baselineszenario

- 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | Einnahmen    | Ausgaben      | Kapitalwert    |
|-------|--------------|---------------|----------------|
| 0     | 0 €          | 464.763.536 € | -464.763.536 € |
| 1     | 63.878.489 € | 26.430.010 €  | -429.098.318 € |
| 2     | 65.354.082 € | 27.040.544 €  | -394.346.810 € |
| 3     | 66.863.761 € | 27.665.180 €  | -360.485.601 € |
| 4     | 68.408.314 € | 28.304.246 €  | -327.491.885 € |
| 5     | 69.988.546 € | 28.958.074 €  | -295.343.436 € |
| 6     | 71.605.282 € | 29.627.005 €  | -264.018.600 € |
| 7     | 73.259.364 € | 30.311.389 €  | -233.496.277 € |
| 8     | 74.951.655 € | 31.011.582 €  | -203.755.906 € |
| 9     | 76.683.038 € | 31.727.950 €  | -174.777.455 € |
| 10    | 78.454.416 € | 32.460.866 €  | -146.541.405 € |
| 11    | 80.266.713 € | 33.210.712 €  | -119.028.735 € |
| 12    | 82.120.875 € | 33.977.879 €  | -92.220.914 €  |
| 13    | 84.017.867 € | 34.762.768 €  | -66.099.883 €  |
| 14    | 85.958.679 € | 35.565.788 €  | -40.648.049 €  |
| 15    | 87.944.325 € | 36.387.358 €  | -15.848.266 €  |
| 16    | 89.975.839 € | 37.227.906 €  | 8.316.170 €    |
| 17    | 92.054.281 € | 38.087.870 €  | 31.861.536 €   |
| 18    | 94.180.735 € | 38.967.700 €  | 54.803.693 €   |
| 19    | 96.356.310 € | 39.867.854 €  | 77.158.093 €   |
| 20    | 98.582.140 € | 40.788.801 €  | 98.939.794 €   |

- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | Einnahmen    | Ausgaben      | Kapitalwert    |
|-------|--------------|---------------|----------------|
| 0     | 0 €          | 614.027.591 € | -614.027.591 € |
| 1     | 73.045.186 € | 28.416.269 €  | -571.523.860 € |
| 2     | 74.732.530 € | 29.072.684 €  | -530.109.034 € |
| 3     | 76.458.851 € | 29.744.263 €  | -489.755.217 € |
| 4     | 78.225.051 € | 30.431.356 €  | -450.435.226 € |
| 5     | 80.032.049 € | 31.134.320 €  | -412.122.575 € |
| 6     | 81.880.790 € | 31.853.523 €  | -374.791.459 € |
| 7     | 83.772.236 € | 32.589.339 €  | -338.416.730 € |
| 8     | 85.707.375 € | 33.342.153 €  | -302.973.886 € |
| 9     | 87.687.215 € | 34.112.357 €  | -268.439.055 € |
| 10    | 89.712.790 € | 34.900.352 €  | -234.788.973 € |
| 11    | 91.785.155 € | 35.706.550 €  | -202.000.975 € |

| Jahre | Einnahmen     | Ausgaben     | Kapitalwert    |
|-------|---------------|--------------|----------------|
| 12    | 93.905.392 €  | 36.531.372 € | -170.052.973 € |
| 13    | 96.074.607 €  | 37.375.246 € | -138.923.449 € |
| 14    | 98.293.930 €  | 38.238.615 € | -108.591.434 € |
| 15    | 100.564.520 € | 39.121.927 € | -79.036.496 €  |
| 16    | 102.887.560 € | 40.025.643 € | -50.238.727 €  |
| 17    | 105.264.263 € | 40.950.235 € | -22.178.730 €  |
| 18    | 107.695.868 € | 41.896.186 € | 5.162.397 €    |
| 19    | 110.183.642 € | 42.863.988 € | 31.803.070 €   |
| 20    | 112.728.884 € | 43.854.146 € | 57.761.234 €   |

- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | Einnahmen     | Ausgaben      | Kapitalwert    |
|-------|---------------|---------------|----------------|
| 0     | 0 €           | 775.394.552 € | -775.394.552 € |
| 1     | 84.617.834 €  | 30.326.508 €  | -723.688.527 € |
| 2     | 86.572.506 €  | 31.027.050 €  | -673.307.161 € |
| 3     | 88.572.331 €  | 31.743.775 €  | -624.216.518 € |
| 4     | 90.618.352 €  | 32.477.056 €  | -576.383.530 € |
| 5     | 92.711.636 €  | 33.227.276 €  | -529.775.978 € |
| 6     | 94.853.275 €  | 33.994.826 €  | -484.362.467 € |
| 7     | 97.044.385 €  | 34.780.107 €  | -440.112.407 € |
| 8     | 99.286.110 €  | 35.583.527 €  | -396.995.992 € |
| 9     | 101.579.620 € | 36.405.507 €  | -354.984.177 € |
| 10    | 103.926.109 € | 37.246.474 €  | -314.048.666 € |
| 11    | 106.326.802 € | 38.106.868 €  | -274.161.883 € |
| 12    | 108.782.951 € | 38.987.136 €  | -235.296.962 € |
| 13    | 111.295.837 € | 39.887.739 €  | -197.427.723 € |
| 14    | 113.866.771 € | 40.809.146 €  | -160.528.658 € |
| 15    | 116.497.094 € | 41.751.837 €  | -124.574.911 € |
| 16    | 119.188.176 € | 42.716.305 €  | -89.542.266 €  |
| 17    | 121.941.423 € | 43.703.051 €  | -55.407.123 €  |
| 18    | 124.758.270 € | 44.712.592 €  | -22.146.491 €  |
| 19    | 127.640.186 € | 45.745.453 €  | 10.262.036 €   |
| 20    | 130.588.674 € | 46.802.173 €  | 41.840.288 €   |

## C.2 Variation Brennstoffkosten

- 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 75 €/AMM           |                   |                    | 90 €/AMM           |                   |                    |
|-------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                  | 237237329         | -237237329         | 0                  | 464763536         | -464763536         |

| Jahre | 75 €/AMM           |                   |                    | 90 €/AMM           |                   |                    |
|-------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 1     | 54120194           | 18570082          | -203380079         | 63878489           | 27750010          | -430355461         |
| 2     | 55370371           | 18999051          | -170390220         | 65354082           | 28391036          | -396828888         |
| 3     | 56649426           | 19437929          | -138245530         | 66863761           | 29046869          | -364161235         |
| 4     | 57958028           | 19886945          | -106924356         | 68408314           | 29717851          | -332330495         |
| 5     | 59296858           | 20346334          | -76405601          | 69988546           | 30404334          | -301315229         |
| 6     | 60666616           | 20816334          | -46668707          | 71605282           | 31106674          | -271094544         |
| 7     | 62068015           | 21297191          | -17693644          | 73259364           | 31825238          | -241648084         |
| 8     | 63501786           | 21789156          | 10539106           | 74951655           | 32560401          | -212956015         |
| 9     | 64968677           | 22292486          | 38048559           | 76683038           | 33312546          | -184999009         |
| 10    | 66469453           | 22807442          | 64853247           | 78454416           | 34082066          | -157758235         |
| 11    | 68004898           | 23334294          | 90971223           | 80266713           | 34869362          | -131215343         |
| 12    | 69575811           | 23873316          | 116420082          | 82120875           | 35674844          | -105352455         |
| 13    | 71183012           | 24424790          | 141216966          | 84017867           | 36498933          | -80152150          |
| 14    | 72827340           | 24989003          | 165378577          | 85958679           | 37342058          | -55597453          |
| 15    | 74509651           | 25566249          | 188921191          | 87944325           | 38204660          | -31671823          |
| 16    | 76230824           | 26156829          | 211860665          | 89975839           | 39087187          | -8359146           |
| 17    | 77991756           | 26761052          | 234212451          | 92054281           | 39990101          | 14356283           |
| 18    | 79793366           | 27379232          | 255991607          | 94180735           | 40913873          | 36489765           |
| 19    | 81636593           | 28011692          | 277212801          | 96356310           | 41858983          | 58056207           |
| 20    | 83522398           | 28658762          | 297890328          | 98582140           | 42825926          | 79070138           |

- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 75 €/AMM           |                   |                    | 90 €/AMM           |                   |                    |
|-------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                  | 464763536         | -464763536         | 0                  | 614027591         | -614027591         |
| 1     | 63878489           | 25110010          | -427841175         | 73045186           | 29736269          | -572781003         |
| 2     | 65354082           | 25690052          | -391864731         | 74732530           | 30423176          | -532591113         |
| 3     | 66863761           | 26283492          | -356809968         | 76458851           | 31125952          | -493430850         |
| 4     | 68408314           | 26890640          | -322653275         | 78225051           | 31844961          | -455273836         |
| 5     | 69988546           | 27511814          | -289371644         | 80032049           | 32580580          | -418094368         |
| 6     | 71605282           | 28147337          | -256942657         | 81880790           | 33333191          | -381867402         |
| 7     | 73259364           | 28797541          | -225344469         | 83772236           | 34103188          | -346568537         |
| 8     | 74951655           | 29462764          | -194555797         | 85707375           | 34890972          | -312173995         |
| 9     | 76683038           | 30143354          | -164555902         | 87687215           | 35696953          | -278660609         |
| 10    | 78454416           | 30839665          | -135324575         | 89712790           | 36521553          | -246005803         |
| 11    | 80266713           | 31552061          | -106842127         | 91785155           | 37365201          | -214187583         |
| 12    | 82120875           | 32280914          | -79089372          | 93905392           | 38228337          | -183184515         |
| 13    | 84017867           | 33026603          | -52047616          | 96074607           | 39111411          | -152975716         |
| 14    | 85958679           | 33789518          | -25698644          | 98293930           | 40014885          | -123540838         |

| Jahre | 75 €/AMM           |                   |                    | 90 €/AMM           |                   |                    |
|-------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a] | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 15    | 87944325           | 34570056          | -24708             | 100564520          | 40939229          | -94860053          |
| 16    | 89975839           | 35368624          | 24991486           | 102887560          | 41884925          | -66914043          |
| 17    | 92054281           | 36185639          | 49366789           | 105264263          | 42852467          | -39683983          |
| 18    | 94180735           | 37021527          | 73117621           | 107695868          | 43842359          | -13151531          |
| 19    | 96356310           | 37876725          | 96259978           | 110183642          | 44855117          | 12701184           |
| 20    | 98582140           | 38751677          | 118809451          | 112728884          | 45891270          | 37891578           |

- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 75 €/AMM         |              |                    | 90 €/AMM         |              |                    |
|-------|------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben [€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben [€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                | 614027591    | -614027591         | 0                | 614027591    | -614027591         |
| 1     | 73045186         | 27096269     | -570266717         | 73045186         | 29736269     | -572781003         |
| 2     | 74732530         | 27722192     | -527626955         | 74732530         | 30423176     | -532591113         |
| 3     | 76458851         | 28362575     | -486079584         | 76458851         | 31125952     | -493430850         |
| 4     | 78225051         | 29017751     | -445596616         | 78225051         | 31844961     | -455273836         |
| 5     | 80032049         | 29688061     | -406150783         | 80032049         | 32580580     | -418094368         |
| 6     | 81880790         | 30373855     | -367715515         | 81880790         | 33333191     | -381867402         |
| 7     | 83772236         | 31075491     | -330264922         | 83772236         | 34103188     | -346568537         |
| 8     | 85707375         | 31793335     | -293773778         | 85707375         | 34890972     | -312173995         |
| 9     | 87687215         | 32527761     | -258217502         | 87687215         | 35696953     | -278660609         |
| 10    | 89712790         | 33279152     | -223572144         | 89712790         | 36521553     | -246005803         |
| 11    | 91785155         | 34047900     | -189814366         | 91785155         | 37365201     | -214187583         |
| 12    | 93905392         | 34834407     | -156921431         | 93905392         | 38228337     | -183184515         |
| 13    | 96074607         | 35639082     | -124871182         | 96074607         | 39111411     | -152975716         |
| 14    | 98293930         | 36462344     | -93642030          | 98293930         | 40014885     | -123540838         |
| 15    | 100564520        | 37304625     | -63212938          | 100564520        | 40939229     | -94860053          |
| 16    | 102887560        | 38166361     | -33563411          | 102887560        | 41884925     | -66914043          |
| 17    | 105264263        | 39048004     | -4673477           | 105264263        | 42852467     | -39683983          |
| 18    | 107695868        | 39950013     | 23476325           | 107695868        | 43842359     | -13151531          |
| 19    | 110183642        | 40872859     | 50904955           | 110183642        | 44855117     | 12701184           |
| 20    | 112728884        | 41817022     | 77630891           | 112728884        | 45891270     | 37891578           |



### C.3 Variation Zinsen

- 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 4% Zinsen        |                 |                    | 5% Zinsen        |                 |                    |
|-------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                | 217544555       | -217544555         | 0                | 257761273       | -257761273         |
| 1     | 54120194         | 19890082        | -184630986         | 54120194         | 19890082        | -225468714         |
| 2     | 55370371         | 20349543        | -152252262         | 55370371         | 20349543        | -194300302         |
| 3     | 56649426         | 20819617        | -120399692         | 56649426         | 20819617        | -164216904         |
| 4     | 57958028         | 21300550        | -89064727          | 57958028         | 21300550        | -135180749         |
| 5     | 59296858         | 21792593        | -58238955          | 59296858         | 21792593        | -107155380         |
| 6     | 60666616         | 22296002        | -27914102          | 60666616         | 22296002        | -80105611          |
| 7     | 62068015         | 22811040        | 1917973            | 62068015         | 22811040        | -53997481          |
| 8     | 63501786         | 23337975        | 31265276           | 63501786         | 23337975        | -28798209          |
| 9     | 64968677         | 23877082        | 60135686           | 64968677         | 23877082        | -4476157           |
| 10    | 66469453         | 24428643        | 88536951           | 66469453         | 24428643        | 18999212           |
| 11    | 68004898         | 24992944        | 116476696          | 68004898         | 24992944        | 41657373           |
| 12    | 69575811         | 25570281        | 143962420          | 69575811         | 25570281        | 63526773           |
| 13    | 71183012         | 26160955        | 171001501          | 71183012         | 26160955        | 84634870           |
| 14    | 72827340         | 26765273        | 197601197          | 72827340         | 26765273        | 105008167          |
| 15    | 74509651         | 27383551        | 223768648          | 74509651         | 27383551        | 124672242          |
| 16    | 76230824         | 28016111        | 249510878          | 76230824         | 28016111        | 143651785          |
| 17    | 77991756         | 28663283        | 274834796          | 77991756         | 28663283        | 161970625          |
| 18    | 79793366         | 29325405        | 299747201          | 79793366         | 29325405        | 179651761          |
| 19    | 81636593         | 30002821        | 324254779          | 81636593         | 30002821        | 196717395          |
| 20    | 83522398         | 30695887        | 348364109          | 83522398         | 30695887        | 213188950          |

- 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 4% Zinsen        |                 |                    | 6% Zinsen        |                 |                    |
|-------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                | 426184095       | -426184095         | 0                | 504971292       | -504971292         |
| 1     | 63878489         | 26430010        | -390175943         | 63878489         | 26430010        | -469642539         |
| 2     | 65354082         | 27040544        | -354752923         | 65354082         | 27040544        | -435543626         |
| 3     | 66863761         | 27665180        | -319905527         | 66863761         | 27665180        | -402631741         |
| 4     | 68408314         | 28304246        | -285624401         | 68408314         | 28304246        | -370865563         |
| 5     | 69988546         | 28958074        | -251900344         | 69988546         | 28958074        | -340205207         |
| 6     | 71605282         | 29627005        | -218724302         | 71605282         | 29627005        | -310612179         |
| 7     | 73259364         | 30311389        | -186087371         | 73259364         | 30311389        | -282049323         |
| 8     | 74951655         | 31011582        | -153980791         | 74951655         | 31011582        | -254480778         |
| 9     | 76683038         | 31727950        | -122395942         | 76683038         | 31727950        | -227871930         |
| 10    | 78454416         | 32460866        | -91324347          | 78454416         | 32460866        | -202189371         |

| Jahre | 4% Zinsen        |                 |                    | 6% Zinsen        |                 |                    |
|-------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 11    | 80266713         | 33210712        | -60757665          | 80266713         | 33210712        | -177400857         |
| 12    | 82120875         | 33977879        | -30687692          | 82120875         | 33977879        | -153475263         |
| 13    | 84017867         | 34762768        | -1106356           | 84017867         | 34762768        | -130382550         |
| 14    | 85958679         | 35565788        | 27994283           | 85958679         | 35565788        | -108093726         |
| 15    | 87944325         | 36387358        | 56622037           | 87944325         | 36387358        | -86580805          |
| 16    | 89975839         | 37227906        | 84784589           | 89975839         | 37227906        | -65816777          |
| 17    | 92054281         | 38087870        | 112489501          | 92054281         | 38087870        | -45775572          |
| 18    | 94180735         | 38967700        | 139744207          | 94180735         | 38967700        | -26432028          |
| 19    | 96356310         | 39867854        | 166556025          | 96356310         | 39867854        | -7761859           |
| 20    | 98582140         | 40788801        | 192932150          | 98582140         | 40788801        | 10258378           |

- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 4% Zinsen        |                 |                    | 6% Zinsen        |                 |                    |
|-------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                | 563057929       | -563057929         | 0                | 667148523       | -667148523         |
| 1     | 73045186         | 28416269        | -520145508         | 73045186         | 28416269        | -625045771         |
| 2     | 74732530         | 29072684        | -477930415         | 74732530         | 29072684        | -584408671         |
| 3     | 76458851         | 29744263        | -436401316         | 76458851         | 29744263        | -545186202         |
| 4     | 78225051         | 30431356        | -395547065         | 78225051         | 30431356        | -507329119         |
| 5     | 80032049         | 31134320        | -355356696         | 80032049         | 31134320        | -470789891         |
| 6     | 81880790         | 31853523        | -315819421         | 81880790         | 31853523        | -435522642         |
| 7     | 83772236         | 32589339        | -276924626         | 83772236         | 32589339        | -401483093         |
| 8     | 85707375         | 33342153        | -238661871         | 85707375         | 33342153        | -368628505         |
| 9     | 87687215         | 34112357        | -201020886         | 87687215         | 34112357        | -336917629         |
| 10    | 89712790         | 34900352        | -163991568         | 89712790         | 34900352        | -306310650         |
| 11    | 91785155         | 35706550        | -127563975         | 91785155         | 35706550        | -276769140         |
| 12    | 93905392         | 36531372        | -91728332          | 93905392         | 36531372        | -248256010         |
| 13    | 96074607         | 37375246        | -56475017          | 96074607         | 37375246        | -220735459         |
| 14    | 98293930         | 38238615        | -21794568          | 98293930         | 38238615        | -194172935         |
| 15    | 100564520        | 39121927        | 12322323           | 100564520        | 39121927        | -168535088         |
| 16    | 102887560        | 40025643        | 45884814           | 102887560        | 40025643        | -143789728         |
| 17    | 105264263        | 40950235        | 78901915           | 105264263        | 40950235        | -119905786         |
| 18    | 107695868        | 41896186        | 111382488          | 107695868        | 41896186        | -96853276          |
| 19    | 110183642        | 42863988        | 143335252          | 110183642        | 42863988        | -74603255          |
| 20    | 112728884        | 43854146        | 174768784          | 112728884        | 43854146        | -53127786          |
| 21    |                  |                 |                    | 115332921        | 44867177        | -32399906          |
| 22    |                  |                 |                    | 117997112        | 45903609        | -12393592          |
| 23    |                  |                 |                    | 120722845        | 46963982        | 6916277            |

- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 4% Zinsen        |                 |                    | 6% Zinsen        |                 |                    |
|-------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€] | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                | 711030019       | -711030019         | 0                | 842475708       | -842475708         |
| 1     | 84617834         | 30326508        | -658826821         | 84617834         | 30326508        | -791257476         |
| 2     | 86572506         | 31027050        | -607471924         | 86572506         | 31027050        | -741822218         |
| 3     | 88572331         | 31743775        | -556951545         | 88572331         | 31743775        | -694107867         |
| 4     | 90618352         | 32477056        | -507252122         | 90618352         | 32477056        | -648054515         |
| 5     | 92711636         | 33227276        | -458360315         | 92711636         | 33227276        | -603604341         |
| 6     | 94853275         | 33994826        | -410262999         | 94853275         | 33994826        | -560701537         |
| 7     | 97044385         | 34780107        | -362947265         | 97044385         | 34780107        | -519292235         |
| 8     | 99286110         | 35583527        | -316400412         | 99286110         | 35583527        | -479324447         |
| 9     | 101579620        | 36405507        | -270609945         | 101579620        | 36405507        | -440747990         |
| 10    | 103926109        | 37246474        | -225563572         | 103926109        | 37246474        | -403514430         |
| 11    | 106326802        | 38106868        | -181249204         | 106326802        | 38106868        | -367577019         |
| 12    | 108782951        | 38987136        | -137654944         | 108782951        | 38987136        | -332890638         |
| 13    | 111295837        | 39887739        | -94769091          | 111295837        | 39887739        | -299411735         |
| 14    | 113866771        | 40809146        | -52580133          | 113866771        | 40809146        | -267098277         |
| 15    | 116497094        | 41751837        | -11076745          | 116497094        | 41751837        | -235909693         |
| 16    | 119188176        | 42716305        | 29752213           | 119188176        | 42716305        | -205806825         |
| 17    | 121941423        | 43703051        | 69917700           | 121941423        | 43703051        | -176751877         |
| 18    | 124758270        | 44712592        | 109430497          | 124758270        | 44712592        | -148708371         |
| 19    | 127640186        | 45745453        | 148301212          | 127640186        | 45745453        | -121641096         |
| 20    | 130588674        | 46802173        | 186540278          | 130588674        | 46802173        | -95516068          |
| 21    |                  |                 |                    | 133605273        | 47883303        | -70300488          |
| 22    |                  |                 |                    | 136691555        | 48989407        | -45962695          |
| 23    |                  |                 |                    | 139849130        | 50121062        | -22472133          |
| 24    |                  |                 |                    | 143079644        | 51278859        | 200692             |

## C.4 Variation elektrische Energie für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung

- 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                                 | 237237329       | -237237329         | 0                                 | 237237329       | -237237329         |
| 1     | 54120194                          | 19890082        | -204637222         | 54120194                          | 19890082        | -204637222         |
| 2     | 55370371                          | 20349543        | -172872299         | 55370371                          | 20349543        | -172872299         |
| 3     | 56649426                          | 20819617        | -141921163         | 56649426                          | 20819617        | -141921163         |
| 4     | 57958028                          | 21300550        | -111762966         | 57958028                          | 21300550        | -111762966         |
| 5     | 59296858                          | 21792593        | -82377393          | 59296858                          | 21792593        | -82377393          |

|       | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
| Jahre | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 6     | 60666616                          | 22296002        | -53744650          | 60666616                          | 22296002        | -53744650          |
| 7     | 62068015                          | 22811040        | -25845451          | 62068015                          | 22811040        | -25845451          |
| 8     | 63501786                          | 23337975        | 1338997            | 63501786                          | 23337975        | 1338997            |
| 9     | 64968677                          | 23877082        | 27827006           | 64968677                          | 23877082        | 27827006           |
| 10    | 66469453                          | 24428643        | 53636417           | 66469453                          | 24428643        | 53636417           |
| 11    | 68004898                          | 24992944        | 78784615           | 68004898                          | 24992944        | 78784615           |
| 12    | 69575811                          | 25570281        | 103288541          | 69575811                          | 25570281        | 103288541          |
| 13    | 71183012                          | 26160955        | 127164699          | 71183012                          | 26160955        | 127164699          |
| 14    | 72827340                          | 26765273        | 150429173          | 72827340                          | 26765273        | 150429173          |
| 15    | 74509651                          | 27383551        | 173097633          | 74509651                          | 27383551        | 173097633          |
| 16    | 76230824                          | 28016111        | 195185349          | 76230824                          | 28016111        | 195185349          |
| 17    | 77991756                          | 28663283        | 216707198          | 77991756                          | 28663283        | 216707198          |
| 18    | 79793366                          | 29325405        | 237677679          | 79793366                          | 29325405        | 237677679          |
| 19    | 81636593                          | 30002821        | 258110915          | 81636593                          | 30002821        | 258110915          |
| 20    | 83522398                          | 30695887        | 278020672          | 83522398                          | 30695887        | 278020672          |

- 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O

|       | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
| Jahre | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                                 | 237237329       | -237237329         | 0                                 | 237237329       | -237237329         |
| 1     | 54120194                          | 19890082        | -204637222         | 54120194                          | 19890082        | -204637222         |
| 2     | 55370371                          | 20349543        | -172872299         | 55370371                          | 20349543        | -172872299         |
| 3     | 56649426                          | 20819617        | -141921163         | 56649426                          | 20819617        | -141921163         |
| 4     | 57958028                          | 21300550        | -111762966         | 57958028                          | 21300550        | -111762966         |
| 5     | 59296858                          | 21792593        | -82377393          | 59296858                          | 21792593        | -82377393          |
| 6     | 60666616                          | 22296002        | -53744650          | 60666616                          | 22296002        | -53744650          |
| 7     | 62068015                          | 22811040        | -25845451          | 62068015                          | 22811040        | -25845451          |
| 8     | 63501786                          | 23337975        | 1338997            | 63501786                          | 23337975        | 1338997            |
| 9     | 64968677                          | 23877082        | 27827006           | 64968677                          | 23877082        | 27827006           |
| 10    | 66469453                          | 24428643        | 53636417           | 66469453                          | 24428643        | 53636417           |
| 11    | 68004898                          | 24992944        | 78784615           | 68004898                          | 24992944        | 78784615           |
| 12    | 69575811                          | 25570281        | 103288541          | 69575811                          | 25570281        | 103288541          |
| 13    | 71183012                          | 26160955        | 127164699          | 71183012                          | 26160955        | 127164699          |
| 14    | 72827340                          | 26765273        | 150429173          | 72827340                          | 26765273        | 150429173          |
| 15    | 74509651                          | 27383551        | 173097633          | 74509651                          | 27383551        | 173097633          |
| 16    | 76230824                          | 28016111        | 195185349          | 76230824                          | 28016111        | 195185349          |
| 17    | 77991756                          | 28663283        | 216707198          | 77991756                          | 28663283        | 216707198          |
| 18    | 79793366                          | 29325405        | 237677679          | 79793366                          | 29325405        | 237677679          |
| 19    | 81636593                          | 30002821        | 258110915          | 81636593                          | 30002821        | 258110915          |

|       | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
| Jahre | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 20    | 83522398                          | 30695887        | 278020672          | 83522398                          | 30695887        | 278020672          |

- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O

|       | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
| Jahre | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                                 | 612920074       | -612920074         | 0                                 | 615135111       | -615135111         |
| 1     | 73045186                          | 28407093        | -570407604         | 73045186                          | 28425444        | -572640119         |
| 2     | 74732530                          | 29063297        | -528984264         | 74732530                          | 29082072        | -531233808         |
| 3     | 76458851                          | 29734659        | -488622149         | 76458851                          | 29753868        | -490888287         |
| 4     | 78225051                          | 30421529        | -449294074         | 78225051                          | 30441182        | -451576380         |
| 5     | 80032049                          | 31124267        | -410973547         | 80032049                          | 31144374        | -413271607         |
| 6     | 81880790                          | 31843237        | -373634755         | 81880790                          | 31863809        | -375948166         |
| 7     | 83772236                          | 32578816        | -337252547         | 83772236                          | 32599863        | -339580915         |
| 8     | 85707375                          | 33331387        | -301802417         | 85707375                          | 33352919        | -304145359         |
| 9     | 87687215                          | 34101342        | -267260485         | 87687215                          | 34123372        | -269617628         |
| 10    | 89712790                          | 34889083        | -233603485         | 89712790                          | 34911622        | -235974465         |
| 11    | 91785155                          | 35695021        | -200808745         | 91785155                          | 35718080        | -203193207         |
| 12    | 93905392                          | 36519576        | -168854175         | 93905392                          | 36543168        | -171251774         |
| 13    | 96074607                          | 37363178        | -137718251         | 96074607                          | 37387315        | -140128651         |
| 14    | 98293930                          | 38226267        | -107379999         | 98293930                          | 38250962        | -109802872         |
| 15    | 100564520                         | 39109294        | -77818985          | 100564520                         | 39134559        | -80254010          |
| 16    | 102887560                         | 40012719        | -49015295          | 102887560                         | 40038568        | -51462162          |
| 17    | 105264263                         | 40937013        | -20949529          | 105264263                         | 40963458        | -23407934          |
| 18    | 107695868                         | 41882658        | 6397219            | 107695868                         | 41909714        | 3927571            |
| 19    | 110183642                         | 42850147        | 33043370           | 110183642                         | 42877829        | 30562767           |
| 20    | 112728884                         | 43839985        | 59006871           | 112728884                         | 43868307        | 56515594           |

- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O

|       | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
| Jahre | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                                 | 774169544       | -774169544         | 0                                 | 776619561       | -776619561         |
| 1     | 84617834                          | 30316359        | -722453853         | 84617834                          | 30336657        | -724923202         |
| 2     | 86572506                          | 31016667        | -672063069         | 86572506                          | 31037434        | -674551254         |
| 3     | 88572331                          | 31733152        | -622963249         | 88572331                          | 31754399        | -625469788         |
| 4     | 90618352                          | 32466188        | -575121320         | 90618352                          | 32487925        | -577645742         |
| 5     | 92711636                          | 33216156        | -528505055         | 92711636                          | 33238396        | -531046903         |
| 6     | 94853275                          | 33983450        | -483083054         | 94853275                          | 34006203        | -485641881         |
| 7     | 97044385                          | 34768467        | -438824722         | 97044385                          | 34791746        | -441400093         |

| Jahre | 37,1 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    | 55,7 [kWh/Tonne CO <sub>2</sub> ] |                 |                    |
|-------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€]                  | Ausgaben<br>[€] | Kapitalwert<br>[€] |
| 8     | 99286110                          | 35571619        | -395700247         | 99286110                          | 35595436        | -398291738         |
| 9     | 101579620                         | 36393323        | -353680579         | 101579620                         | 36417690        | -356287777         |
| 10    | 103926109                         | 37234009        | -312737415         | 103926109                         | 37258939        | -315359918         |
| 11    | 106326802                         | 38094115        | -272843176         | 106326802                         | 38119621        | -275480591         |
| 12    | 108782951                         | 38974089        | -233970989         | 108782951                         | 39000184        | -236622935         |
| 13    | 111295837                         | 39874390        | -196094671         | 111295837                         | 39901088        | -198760776         |
| 14    | 113866771                         | 40795489        | -159188708         | 113866771                         | 40822803        | -161868608         |
| 15    | 116497094                         | 41737864        | -123228241         | 116497094                         | 41765810        | -125921583         |
| 16    | 119188176                         | 42702009        | -88189046          | 119188176                         | 42730600        | -90895486          |
| 17    | 121941423                         | 43688426        | -54047522          | 121941423                         | 43717677        | -56766725          |
| 18    | 124758270                         | 44697628        | -20780672          | 124758270                         | 44727555        | -23512310          |
| 19    | 127640186                         | 45730143        | 11633913           | 127640186                         | 45760762        | 8890159            |
| 20    | 130588674                         | 46786510        | 43218068           | 130588674                         | 46817835        | 40462507           |

## C.5 Variation der spezifischen Kosten für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung

- 0%-CO<sub>2</sub>/100%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 18 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    | 49 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    |
|-------|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                          | 237237329         | -237237329         | 0                          | 237237329         | -237237329         |
| 1     | 54120194                   | 19890082          | -204637222         | 54120194                   | 19890082          | -204637222         |
| 2     | 55370371                   | 20349543          | -172872299         | 55370371                   | 20349543          | -172872299         |
| 3     | 56649426                   | 20819617          | -141921163         | 56649426                   | 20819617          | -141921163         |
| 4     | 57958028                   | 21300550          | -111762966         | 57958028                   | 21300550          | -111762966         |
| 5     | 59296858                   | 21792593          | -82377393          | 59296858                   | 21792593          | -82377393          |
| 6     | 60666616                   | 22296002          | -53744650          | 60666616                   | 22296002          | -53744650          |
| 7     | 62068015                   | 22811040          | -25845451          | 62068015                   | 22811040          | -25845451          |
| 8     | 63501786                   | 23337975          | 1338997            | 63501786                   | 23337975          | 1338997            |
| 9     | 64968677                   | 23877082          | 27827006           | 64968677                   | 23877082          | 27827006           |
| 10    | 66469453                   | 24428643          | 53636417           | 66469453                   | 24428643          | 53636417           |
| 11    | 68004898                   | 24992944          | 78784615           | 68004898                   | 24992944          | 78784615           |
| 12    | 69575811                   | 25570281          | 103288541          | 69575811                   | 25570281          | 103288541          |
| 13    | 71183012                   | 26160955          | 127164699          | 71183012                   | 26160955          | 127164699          |
| 14    | 72827340                   | 26765273          | 150429173          | 72827340                   | 26765273          | 150429173          |
| 15    | 74509651                   | 27383551          | 173097633          | 74509651                   | 27383551          | 173097633          |
| 16    | 76230824                   | 28016111          | 195185349          | 76230824                   | 28016111          | 195185349          |
| 17    | 77991756                   | 28663283          | 216707198          | 77991756                   | 28663283          | 216707198          |
| 18    | 79793366                   | 29325405          | 237677679          | 79793366                   | 29325405          | 237677679          |

| Jahre | 18 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    | 49 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    |
|-------|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 19    | 81636593                   | 30002821          | 258110915          | 81636593                   | 30002821          | 258110915          |
| 20    | 83522398                   | 30695887          | 278020672          | 83522398                   | 30695887          | 278020672          |

- 50%-CO<sub>2</sub>/50%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 18 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    | 49 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    |
|-------|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                          | 464763536         | -464763536         | 0                          | 464763536         | -464763536         |
| 1     | 63878489                   | 24276254          | -427047122         | 63878489                   | 28583766          | -431149515         |
| 2     | 65354082                   | 24837036          | -390296967         | 65354082                   | 29244051          | -398396652         |
| 3     | 66863761                   | 25410771          | -354488316         | 66863761                   | 29919589          | -366482887         |
| 4     | 68408314                   | 25997760          | -319597048         | 68408314                   | 30610731          | -335386722         |
| 5     | 69988546                   | 26598308          | -285599661         | 69988546                   | 31317839          | -305087212         |
| 6     | 71605282                   | 27212729          | -252473255         | 71605282                   | 32041281          | -275563945         |
| 7     | 73259364                   | 27841343          | -220195516         | 73259364                   | 32781435          | -246797037         |
| 8     | 74951655                   | 28484478          | -188744702         | 74951655                   | 33538686          | -218767110         |
| 9     | 76683038                   | 29142470          | -158099628         | 76683038                   | 34313430          | -191455283         |
| 10    | 78454416                   | 29815661          | -128239651         | 78454416                   | 35106070          | -164843158         |
| 11    | 80266713                   | 30504403          | -99144659          | 80266713                   | 35917020          | -138912811         |
| 12    | 82120875                   | 31209054          | -70795052          | 82120875                   | 36746703          | -113646775         |
| 13    | 84017867                   | 31929984          | -43171736          | 84017867                   | 37595552          | -89028031          |
| 14    | 85958679                   | 32667566          | -16256102          | 85958679                   | 38464010          | -65039995          |
| 15    | 87944325                   | 33422187          | 9969978            | 87944325                   | 39352528          | -41666510          |
| 16    | 89975839                   | 34194240          | 35524172           | 89975839                   | 40261572          | -18891831          |
| 17    | 92054281                   | 34984126          | 60423691           | 92054281                   | 41191614          | 3299382            |
| 18    | 94180735                   | 35792260          | 84685308           | 94180735                   | 42143140          | 24922077           |
| 19    | 96356310                   | 36619061          | 108325366          | 96356310                   | 43116647          | 45990820           |
| 20    | 98582140                   | 37464961          | 131359788          | 98582140                   | 44112641          | 66519801           |

- 75%-CO<sub>2</sub>/25%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 18 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    | 49 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    |
|-------|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                          | 614027591         | -614027591         | 0                          | 614027591         | -614027591         |
| 1     | 73045186                   | 25915675          | -569142342         | 73045186                   | 30916863          | -573905378         |
| 2     | 74732530                   | 26514327          | -525407010         | 74732530                   | 31631042          | -534811058         |
| 3     | 76458851                   | 27126808          | -482792136         | 76458851                   | 32361719          | -496718297         |
| 4     | 78225051                   | 27753437          | -441269015         | 78225051                   | 33109275          | -459601437         |
| 5     | 80032049                   | 28394541          | -400809676         | 80032049                   | 33874099          | -423435475         |
| 6     | 81880790                   | 29050455          | -361386867         | 81880790                   | 34656591          | -388196050         |

| Jahre | 18 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    | 49 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    |
|-------|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 7     | 83772236                   | 29721521          | -322974033         | 83772236                   | 35457158          | -353859426         |
| 8     | 85707375                   | 30408088          | -285545299         | 85707375                   | 36276218          | -320402474         |
| 9     | 87687215                   | 31110515          | -249075453         | 87687215                   | 37114199          | -287802657         |
| 10    | 89712790                   | 31829168          | -213539931         | 89712790                   | 37971537          | -256038016         |
| 11    | 91785155                   | 32564421          | -178914794         | 91785155                   | 38848679          | -225087155         |
| 12    | 93905392                   | 33316660          | -145176721         | 93905392                   | 39746084          | -194929226         |
| 13    | 96074607                   | 34086274          | -112302984         | 96074607                   | 40664219          | -165543914         |
| 14    | 98293930                   | 34873667          | -80271442          | 98293930                   | 41603562          | -136911426         |
| 15    | 100564520                  | 35679249          | -49060517          | 100564520                  | 42564604          | -109012475         |
| 16    | 102887560                  | 36503440          | -18649187          | 102887560                  | 43547847          | -81828268          |
| 17    | 105264263                  | 37346669          | 10983035           | 105264263                  | 44553802          | -55340495          |
| 18    | 107695868                  | 38209377          | 39856107           | 107695868                  | 45582995          | -29531313          |
| 19    | 110183642                  | 39092014          | 67989478           | 110183642                  | 46635962          | -4383338           |
| 20    | 112728884                  | 39995039          | 95402099           | 112728884                  | 47713253          | 20120369           |

- 100%-CO<sub>2</sub>/0%-H<sub>2</sub>O

| Jahre | 18 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    | 49 €/Tonne CO <sub>2</sub> |                   |                    |
|-------|----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|
|       | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] | Einnahmen<br>[€/a]         | Ausgaben<br>[€/a] | Kapitalwert<br>[€] |
| 0     | 0                          | 775394552         | -775394552         | 0                          | 775394552         | -775394552         |
| 1     | 84617834                   | 27560643          | -721054370         | 84617834                   | 33092373          | -726322684         |
| 2     | 86572506                   | 28197294          | -668106332         | 86572506                   | 33856806          | -678507990         |
| 3     | 88572331                   | 28848652          | -616514773         | 88572331                   | 34638899          | -631918264         |
| 4     | 90618352                   | 29515056          | -566244939         | 90618352                   | 35439057          | -586522121         |
| 5     | 92711636                   | 30196853          | -517262972         | 92711636                   | 36257699          | -542288985         |
| 6     | 94853275                   | 30894401          | -469535875         | 94853275                   | 37095252          | -499189060         |
| 7     | 97044385                   | 31608061          | -423031501         | 97044385                   | 37952153          | -457193313         |
| 8     | 99286110                   | 32338207          | -377718525         | 99286110                   | 38828847          | -416273458         |
| 9     | 101579620                  | 33085220          | -333566425         | 101579620                  | 39725794          | -376401930         |
| 10    | 103926109                  | 33849489          | -290545459         | 103926109                  | 40643460          | -337551873         |
| 11    | 106326802                  | 34631412          | -248626649         | 106326802                  | 41582323          | -299697117         |
| 12    | 108782951                  | 35431397          | -207781759         | 108782951                  | 42542875          | -262812164         |
| 13    | 111295837                  | 36249863          | -167983277         | 111295837                  | 43525616          | -226872169         |
| 14    | 113866771                  | 37087235          | -129204394         | 113866771                  | 44531057          | -191852922         |
| 15    | 116497094                  | 37943950          | -91418988          | 116497094                  | 45559725          | -157730834         |
| 16    | 119188176                  | 38820455          | -54601609          | 119188176                  | 46612154          | -124482922         |
| 17    | 121941423                  | 39717207          | -18727456          | 121941423                  | 47688895          | -92086790          |
| 18    | 124758270                  | 40634675          | 16227635           | 124758270                  | 48790509          | -60520616          |
| 19    | 127640186                  | 41573336          | 50287210           | 127640186                  | 49917569          | -29763138          |
| 20    | 130588674                  | 42533680          | 83474212           | 130588674                  | 51070665          | 206364             |



# Anhang D Auswertungsergebnisse

## D.1 1. Versuchsreihe, KAT A, Baseload

| Experiment | C6    | C7    | C8    | C9    | C10   | C11   | C12   | C13   | C14   | C15   | C16   | C17   | C18   | C19   | C20   | C21   | C22   | C23   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1          | 0,084 | 0,188 | 0,275 | 0,393 | 0,402 | 0,468 | 0,461 | 0,447 | 0,421 | 0,390 | 0,352 | 0,303 | 0,251 | 0,211 | 0,173 | 0,144 | 0,126 | 0,115 |
| 2          | 0,249 | 0,550 | 0,750 | 1,024 | 1,125 | 1,227 | 1,264 | 1,255 | 1,205 | 1,112 | 1,007 | 0,894 | 0,774 | 0,688 | 0,603 | 0,525 | 0,460 | 0,403 |
| 3          | 0,093 | 0,218 | 0,326 | 0,589 | 0,705 | 0,820 | 0,918 | 0,938 | 0,921 | 0,862 | 0,788 | 0,708 | 0,625 | 0,569 | 0,516 | 0,467 | 0,425 | 0,385 |
| 4          | 0,093 | 0,217 | 0,331 | 0,459 | 0,511 | 0,548 | 0,553 | 0,535 | 0,506 | 0,463 | 0,418 | 0,374 | 0,326 | 0,299 | 0,273 | 0,247 | 0,224 | 0,203 |
| 5          | 0,101 | 0,243 | 0,364 | 0,546 | 0,620 | 0,671 | 0,692 | 0,686 | 0,658 | 0,609 | 0,555 | 0,499 | 0,440 | 0,398 | 0,364 | 0,335 | 0,310 | 0,288 |
| 6          | 0,086 | 0,211 | 0,328 | 0,462 | 0,514 | 0,551 | 0,562 | 0,552 | 0,535 | 0,500 | 0,459 | 0,416 | 0,368 | 0,337 | 0,307 | 0,278 | 0,253 | 0,231 |
| 7          | 0,098 | 0,228 | 0,348 | 0,490 | 0,538 | 0,567 | 0,566 | 0,543 | 0,526 | 0,487 | 0,437 | 0,393 | 0,345 | 0,315 | 0,288 | 0,262 | 0,242 | 0,222 |
| 8          | 0,122 | 0,276 | 0,401 | 0,545 | 0,596 | 0,634 | 0,647 | 0,634 | 0,615 | 0,569 | 0,506 | 0,448 | 0,388 | 0,351 | 0,319 | 0,292 | 0,270 | 0,246 |
| 9          | 0,057 | 0,189 | 0,324 | 0,419 | 0,471 | 0,511 | 0,526 | 0,518 | 0,514 | 0,487 | 0,446 | 0,405 | 0,360 | 0,332 | 0,304 | 0,277 | 0,255 | 0,233 |
| 10         | 0,112 | 0,287 | 0,464 | 0,665 | 0,742 | 0,784 | 0,784 | 0,750 | 0,716 | 0,665 | 0,608 | 0,555 | 0,494 | 0,465 | 0,438 | 0,411 | 0,384 | 0,351 |
| Experiment | C24   | C25   | C26   | C27   | C28   | C29   | C30   | C31   | C32   | C33   | C34   | C35   | C36   | C37   | C38   | C39   | C40   | C41   |
| 1          | 0,111 | 0,120 | 0,140 | 0,165 | 0,191 | 0,215 | 0,228 | 0,245 | 0,213 | 0,193 | 0,172 | 0,159 | 0,143 | 0,142 | 0,120 | 0,111 | 0,102 | 0,088 |
| 2          | 0,363 | 0,335 | 0,320 | 0,314 | 0,311 | 0,313 | 0,301 | 0,297 | 0,271 | 0,248 | 0,224 | 0,216 | 0,201 | 0,193 | 0,180 | 0,169 | 0,157 | 0,148 |
| 3          | 0,353 | 0,326 | 0,309 | 0,299 | 0,286 | 0,277 | 0,264 | 0,253 | 0,231 | 0,214 | 0,194 | 0,182 | 0,168 | 0,159 | 0,147 | 0,138 | 0,128 | 0,120 |
| 4          | 0,185 | 0,169 | 0,159 | 0,151 | 0,142 | 0,137 | 0,135 | 0,130 | 0,124 | 0,119 | 0,113 | 0,108 | 0,105 | 0,102 | 0,097 | 0,093 | 0,087 | 0,083 |
| 5          | 0,267 | 0,248 | 0,230 | 0,216 | 0,201 | 0,191 | 0,177 | 0,168 | 0,152 | 0,142 | 0,132 | 0,124 | 0,116 | 0,109 | 0,102 | 0,095 | 0,089 | 0,085 |
| 6          | 0,214 | 0,197 | 0,184 | 0,172 | 0,159 | 0,148 | 0,141 | 0,135 | 0,126 | 0,121 | 0,117 | 0,114 | 0,111 | 0,109 | 0,105 | 0,102 | 0,099 | 0,097 |
| 7          | 0,208 | 0,193 | 0,186 | 0,180 | 0,171 | 0,165 | 0,161 | 0,157 | 0,151 | 0,147 | 0,143 | 0,138 | 0,133 | 0,128 | 0,122 | 0,118 | 0,111 | 0,108 |
| 8          | 0,230 | 0,213 | 0,203 | 0,194 | 0,182 | 0,173 | 0,163 | 0,154 | 0,148 | 0,143 | 0,136 | 0,131 | 0,125 | 0,120 | 0,117 | 0,113 | 0,107 | 0,102 |
| 9          | 0,219 | 0,205 | 0,195 | 0,186 | 0,176 | 0,168 | 0,158 | 0,153 | 0,145 | 0,143 | 0,138 | 0,133 | 0,127 | 0,123 | 0,120 | 0,116 | 0,111 | 0,106 |
| 10         | 0,327 | 0,302 | 0,285 | 0,274 | 0,242 | 0,233 | 0,223 | 0,211 | 0,192 | 0,186 | 0,176 | 0,168 | 0,159 | 0,152 | 0,147 | 0,141 | 0,136 | 0,133 |
| Experiment | C42   | C43   | C44   | C45   | C46   | C47   | C48   | C49   | C50   | C51   | C52   | C53   | C54   | C55   | C56   | C57   | C58   | C59   |
| 1          | 0,077 | 0,074 | 0,068 | 0,062 | 0,052 | 0,050 | 0,045 | 0,040 | 0,035 | 0,027 | 0,024 | 0,021 | 0,018 | 0,015 | 0,013 | 0,012 | 0,011 | 0,009 |

| Experiment | C42   | C43   | C44   | C45   | C46   | C47   | C48   | C49   | C50   | C51   | C52   | C53   | C54   | C55   | C56   | C57   | C58   | C59   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2          | 0,139 | 0,130 | 0,121 | 0,114 | 0,108 | 0,101 | 0,094 | 0,086 | 0,077 | 0,067 | 0,059 | 0,050 | 0,046 | 0,041 | 0,036 | 0,032 | 0,028 | 0,026 |
| 3          | 0,115 | 0,108 | 0,105 | 0,101 | 0,098 | 0,094 | 0,090 | 0,087 | 0,083 | 0,077 | 0,069 | 0,060 | 0,051 | 0,042 | 0,037 | 0,030 | 0,028 | 0,026 |
| 4          | 0,079 | 0,075 | 0,070 | 0,064 | 0,060 | 0,058 | 0,055 | 0,051 | 0,047 | 0,042 | 0,038 | 0,032 | 0,028 | 0,024 | 0,020 | 0,017 | 0,015 | 0,012 |
| 5          | 0,083 | 0,079 | 0,078 | 0,078 | 0,077 | 0,077 | 0,076 | 0,075 | 0,073 | 0,068 | 0,064 | 0,058 | 0,050 | 0,043 | 0,035 | 0,029 | 0,024 | 0,019 |
| 6          | 0,094 | 0,091 | 0,088 | 0,086 | 0,083 | 0,080 | 0,078 | 0,074 | 0,070 | 0,066 | 0,061 | 0,056 | 0,050 | 0,043 | 0,037 | 0,030 | 0,025 | 0,021 |
| 7          | 0,104 | 0,096 | 0,091 | 0,087 | 0,083 | 0,078 | 0,072 | 0,069 | 0,064 | 0,059 | 0,053 | 0,049 | 0,045 | 0,039 | 0,033 | 0,027 | 0,023 | 0,019 |
| 8          | 0,098 | 0,092 | 0,090 | 0,085 | 0,082 | 0,077 | 0,072 | 0,069 | 0,065 | 0,060 | 0,057 | 0,053 | 0,049 | 0,044 | 0,040 | 0,034 | 0,028 | 0,024 |
| 9          | 0,102 | 0,096 | 0,091 | 0,087 | 0,083 | 0,079 | 0,074 | 0,069 | 0,065 | 0,059 | 0,053 | 0,051 | 0,047 | 0,042 | 0,037 | 0,033 | 0,027 | 0,023 |
| 10         | 0,130 | 0,128 | 0,127 | 0,126 | 0,125 | 0,123 | 0,120 | 0,116 | 0,112 | 0,107 | 0,101 | 0,095 | 0,089 | 0,082 | 0,073 | 0,065 | 0,055 | 0,045 |

## D.2 2. Versuchsreihe, KAT A, Winddiesel

| Experiment | C6    | C7    | C8    | C9    | C10   | C11   | C12   | C13   | C14   | C15   | C16   | C17   | C18   | C19   | C20   | C21   | C22   | C23   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1          | 2,870 | 5,613 | 7,040 | 7,177 | 6,933 | 6,625 | 5,791 | 4,880 | 3,973 | 3,134 | 2,425 | 1,882 | 1,163 | 1,060 | 0,951 | 0,855 | 0,781 | 0,733 |
| 2          | 0,601 | 1,612 | 2,576 | 3,055 | 3,260 | 3,496 | 3,357 | 3,066 | 2,712 | 2,401 | 2,145 | 1,886 | 1,089 | 1,105 | 1,169 | 1,094 | 1,112 | 1,118 |
| 3          | 1,229 | 2,615 | 3,663 | 3,964 | 3,842 | 3,620 | 3,093 | 2,564 | 2,133 | 1,817 | 1,614 | 1,514 | 1,306 | 1,379 | 1,437 | 1,475 | 1,495 | 1,530 |
| 4          | 1,244 | 2,650 | 3,698 | 4,086 | 4,107 | 4,013 | 3,591 | 3,158 | 2,822 | 2,579 | 2,447 | 2,360 | 2,199 | 2,189 | 2,160 | 2,102 | 2,027 | 1,956 |
| 5          | 1,246 | 2,643 | 3,778 | 4,249 | 4,328 | 4,332 | 4,024 | 3,653 | 3,300 | 3,008 | 2,821 | 2,711 | 2,467 | 2,427 | 2,402 | 2,261 | 2,136 | 2,032 |
| 6          | 1,329 | 2,892 | 4,040 | 4,393 | 4,306 | 4,147 | 3,580 | 2,961 | 2,444 | 2,096 | 1,838 | 1,873 | 1,753 | 1,889 | 2,029 | 2,087 | 2,128 | 2,149 |
| 7          | 0,480 | 1,509 | 2,761 | 3,555 | 3,825 | 3,819 | 3,486 | 3,037 | 2,613 | 2,375 | 2,269 | 2,323 | 2,145 | 2,409 | 2,621 | 2,733 | 2,774 | 2,768 |
| 8          | 1,065 | 2,421 | 3,650 | 4,203 | 4,272 | 4,157 | 3,747 | 3,273 | 2,822 | 2,462 | 2,174 | 2,009 | 1,751 | 1,842 | 1,986 | 2,125 | 2,241 | 2,320 |
| 9          | 0,999 | 2,354 | 3,539 | 4,081 | 4,217 | 4,210 | 3,981 | 3,680 | 3,336 | 3,097 | 2,831 | 2,642 | 2,273 | 2,197 | 2,135 | 2,065 | 2,018 | 1,982 |
| 10         | 0,959 | 2,212 | 3,277 | 3,757 | 3,848 | 3,816 | 3,580 | 3,327 | 3,055 | 2,888 | 2,710 | 2,584 | 2,350 | 2,329 | 2,299 | 2,258 | 2,241 | 2,218 |
| 11         | 1,392 | 2,902 | 4,069 | 4,476 | 4,424 | 4,193 | 3,651 | 3,072 | 2,561 | 2,143 | 1,932 | 1,845 | 1,622 | 1,764 | 1,875 | 1,967 | 2,024 | 2,068 |
| Experiment | C24   | C25   | C26   | C27   | C28   | C29   | C30   | C31   | C32   | C33   | C34   | C35   | C36   | C37   | C38   | C39   | C40   | C41   |
| 1          | 0,772 | 0,911 | 1,116 | 1,394 | 1,672 | 1,982 | 2,159 | 2,380 | 2,429 | 2,412 | 2,172 | 2,074 | 1,811 | 1,651 | 1,421 | 1,260 | 1,098 | 0,947 |
| 2          | 1,174 | 1,389 | 1,692 | 2,129 | 2,570 | 3,095 | 3,483 | 3,901 | 4,041 | 4,068 | 3,732 | 3,604 | 3,205 | 2,947 | 2,590 | 2,328 | 2,059 | 1,812 |
| 3          | 1,557 | 1,712 | 1,896 | 2,173 | 2,482 | 2,808 | 3,057 | 3,297 | 3,291 | 3,373 | 3,142 | 3,031 | 2,761 | 2,577 | 2,320 | 2,128 | 1,926 | 1,740 |
| 4          | 1,871 | 1,863 | 1,915 | 2,008 | 2,134 | 2,256 | 2,360 | 2,465 | 2,459 | 2,397 | 2,272 | 2,215 | 2,070 | 1,964 | 1,815 | 1,705 | 1,583 | 1,469 |

| Experiment | C24   | C25   | C26   | C27   | C28   | C29   | C30   | C31   | C32   | C33   | C34   | C35   | C36   | C37   | C38   | C39   | C40   | C41   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5          | 1,903 | 1,849 | 1,845 | 1,868 | 1,937 | 1,973 | 2,011 | 2,056 | 2,042 | 2,040 | 1,936 | 1,864 | 1,770 | 1,694 | 1,590 | 1,510 | 1,418 | 1,330 |
| 6          | 2,159 | 2,131 | 2,168 | 2,207 | 2,272 | 2,317 | 2,351 | 2,380 | 2,359 | 2,343 | 2,241 | 2,159 | 2,054 | 1,944 | 1,850 | 1,750 | 1,636 | 1,524 |
| 7          | 2,620 | 2,630 | 2,645 | 2,571 | 2,569 | 2,556 | 2,522 | 2,493 | 2,447 | 2,435 | 2,277 | 2,177 | 2,070 | 1,965 | 1,846 | 1,740 | 1,628 | 1,522 |
| 8          | 2,273 | 2,385 | 2,348 | 2,344 | 2,376 | 2,367 | 2,348 | 2,327 | 2,289 | 2,245 | 2,146 | 2,065 | 1,978 | 1,888 | 1,787 | 1,692 | 1,587 | 1,482 |
| 9          | 1,867 | 1,908 | 1,909 | 1,934 | 1,922 | 1,926 | 1,962 | 1,941 | 1,928 | 1,908 | 1,874 | 1,834 | 1,792 | 1,747 | 1,679 | 1,623 | 1,543 | 1,478 |
| 10         | 2,113 | 2,155 | 2,128 | 2,132 | 2,089 | 2,081 | 2,064 | 2,081 | 2,018 | 1,976 | 1,928 | 1,872 | 1,817 | 1,734 | 1,694 | 1,634 | 1,563 | 1,492 |
| 11         | 2,086 | 2,116 | 2,146 | 2,169 | 2,184 | 2,208 | 2,215 | 2,215 | 2,203 | 2,175 | 2,136 | 2,086 | 2,033 | 1,971 | 1,890 | 1,813 | 1,715 | 1,621 |
| Experiment | C42   | C43   | C44   | C45   | C46   | C47   | C48   | C49   | C50   | C51   | C52   | C53   | C54   | C55   | C56   | C57   | C58   | C59   |
| 1          | 0,824 | 0,706 | 0,613 | 0,542 | 0,484 | 0,440 | 0,401 | 0,370 | 0,332 | 0,302 | 0,270 | 0,239 | 0,206 | 0,184 | 0,161 | 0,142 | 0,126 | 0,105 |
| 2          | 1,602 | 1,399 | 1,223 | 1,120 | 1,026 | 0,948 | 0,862 | 0,789 | 0,727 | 0,655 | 0,588 | 0,511 | 0,442 | 0,377 | 0,328 | 0,287 | 0,243 | 0,201 |
| 3          | 1,577 | 1,421 | 1,279 | 1,173 | 1,101 | 1,003 | 0,942 | 0,876 | 0,803 | 0,749 | 0,686 | 0,616 | 0,527 | 0,457 | 0,391 | 0,337 | 0,272 | 0,229 |
| 4          | 1,361 | 1,260 | 1,168 | 1,084 | 1,032 | 0,942 | 0,884 | 0,845 | 0,771 | 0,724 | 0,674 | 0,622 | 0,557 | 0,505 | 0,427 | 0,376 | 0,303 | 0,260 |
| 5          | 1,249 | 1,171 | 1,090 | 1,022 | 0,974 | 0,915 | 0,863 | 0,792 | 0,766 | 0,707 | 0,661 | 0,617 | 0,582 | 0,524 | 0,475 | 0,433 | 0,371 | 0,331 |
| 6          | 1,421 | 1,312 | 1,223 | 1,140 | 1,039 | 0,959 | 0,911 | 0,843 | 0,786 | 0,712 | 0,658 | 0,607 | 0,558 | 0,507 | 0,469 | 0,407 | 0,364 | 0,305 |
| 7          | 1,418 | 1,308 | 1,208 | 1,125 | 1,011 | 0,933 | 0,807 | 0,729 | 0,607 | 0,545 | 0,441 | 0,380 | 0,319 | 0,256 | 0,227 | 0,189 | 0,159 | 0,125 |
| 8          | 1,385 | 1,292 | 1,202 | 1,116 | 1,014 | 0,938 | 0,885 | 0,799 | 0,757 | 0,680 | 0,639 | 0,578 | 0,502 | 0,461 | 0,396 | 0,356 | 0,293 | 0,261 |
| 9          | 1,404 | 1,326 | 1,269 | 1,197 | 1,131 | 1,061 | 0,999 | 0,944 | 0,878 | 0,819 | 0,762 | 0,700 | 0,641 | 0,589 | 0,539 | 0,492 | 0,445 | 0,394 |
| 10         | 1,419 | 1,348 | 1,276 | 1,203 | 1,135 | 1,066 | 0,998 | 0,944 | 0,879 | 0,818 | 0,763 | 0,705 | 0,647 | 0,595 | 0,547 | 0,502 | 0,460 | 0,418 |
| 11         | 1,526 | 1,441 | 1,350 | 1,258 | 1,173 | 1,089 | 1,008 | 0,929 | 0,862 | 0,787 | 0,709 | 0,631 | 0,551 | 0,476 | 0,406 | 0,339 | 0,282 | 0,220 |

### D.3 3. Versuchsreihe, KAT B, Baseload

| Experiment | C6    | C7    | C8    | C9    | C10   | C11   | C12   | C13   | C14   | C15   | C16   | C17   | C18   | C19   | C20   | C21   | C22   | C23   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1          | 0,093 | 0,247 | 0,426 | 0,591 | 0,650 | 0,678 | 0,676 | 0,665 | 0,641 | 0,596 | 0,534 | 0,462 | 0,355 | 0,308 | 0,259 | 0,212 | 0,172 | 0,145 |
| 2          | 0,099 | 0,245 | 0,396 | 0,528 | 0,575 | 0,607 | 0,622 | 0,627 | 0,618 | 0,588 | 0,538 | 0,476 | 0,389 | 0,344 | 0,292 | 0,241 | 0,198 | 0,164 |
| 3          | 0,055 | 0,151 | 0,269 | 0,372 | 0,405 | 0,420 | 0,427 | 0,422 | 0,414 | 0,396 | 0,366 | 0,330 | 0,271 | 0,248 | 0,220 | 0,189 | 0,160 | 0,133 |
| 4          | 0,052 | 0,150 | 0,269 | 0,402 | 0,458 | 0,489 | 0,499 | 0,492 | 0,475 | 0,449 | 0,419 | 0,385 | 0,322 | 0,308 | 0,283 | 0,250 | 0,215 | 0,180 |
| 5          | 0,055 | 0,169 | 0,300 | 0,404 | 0,438 | 0,450 | 0,446 | 0,436 | 0,419 | 0,391 | 0,353 | 0,309 | 0,245 | 0,224 | 0,209 | 0,193 | 0,173 | 0,154 |
| 6          | 0,092 | 0,262 | 0,454 | 0,614 | 0,659 | 0,675 | 0,671 | 0,660 | 0,637 | 0,599 | 0,549 | 0,489 | 0,390 | 0,353 | 0,316 | 0,281 | 0,248 | 0,216 |

| Experiment | C6    | C7    | C8    | C9    | C10   | C11   | C12   | C13   | C14   | C15   | C16   | C17   | C18   | C19   | C20   | C21   | C22   | C23   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 7          | 0,059 | 0,171 | 0,324 | 0,470 | 0,523 | 0,546 | 0,548 | 0,543 | 0,530 | 0,505 | 0,468 | 0,420 | 0,328 | 0,310 | 0,291 | 0,266 | 0,236 | 0,207 |
| 8          | 0,042 | 0,107 | 0,263 | 0,436 | 0,498 | 0,513 | 0,498 | 0,479 | 0,461 | 0,441 | 0,418 | 0,381 | 0,296 | 0,307 | 0,313 | 0,310 | 0,289 | 0,258 |
| 9          | 0,069 | 0,193 | 0,361 | 0,487 | 0,532 | 0,542 | 0,523 | 0,492 | 0,452 | 0,401 | 0,344 | 0,270 | 0,160 | 0,147 | 0,144 | 0,146 | 0,149 | 0,147 |
| Experiment | C24   | C25   | C26   | C27   | C28   | C29   | C30   | C31   | C32   | C33   | C34   | C35   | C36   | C37   | C38   | C39   | C40   | C41   |
| 1          | 0,131 | 0,128 | 0,138 | 0,156 | 0,175 | 0,201 | 0,214 | 0,227 | 0,212 | 0,193 | 0,166 | 0,152 | 0,149 | 0,144 | 0,118 | 0,109 | 0,087 | 0,074 |
| 2          | 0,141 | 0,129 | 0,128 | 0,132 | 0,135 | 0,147 | 0,154 | 0,158 | 0,146 | 0,137 | 0,119 | 0,111 | 0,107 | 0,097 | 0,087 | 0,080 | 0,067 | 0,058 |
| 3          | 0,115 | 0,102 | 0,095 | 0,091 | 0,090 | 0,091 | 0,089 | 0,087 | 0,079 | 0,071 | 0,062 | 0,058 | 0,052 | 0,053 | 0,042 | 0,037 | 0,032 | 0,028 |
| 4          | 0,153 | 0,133 | 0,120 | 0,112 | 0,108 | 0,106 | 0,104 | 0,101 | 0,092 | 0,083 | 0,075 | 0,072 | 0,065 | 0,062 | 0,055 | 0,050 | 0,044 | 0,039 |
| 5          | 0,135 | 0,121 | 0,110 | 0,103 | 0,097 | 0,092 | 0,088 | 0,085 | 0,080 | 0,076 | 0,068 | 0,062 | 0,053 | 0,051 | 0,041 | 0,037 | 0,032 | 0,029 |
| 6          | 0,188 | 0,165 | 0,147 | 0,133 | 0,122 | 0,110 | 0,105 | 0,098 | 0,089 | 0,081 | 0,072 | 0,066 | 0,060 | 0,052 | 0,049 | 0,045 | 0,038 | 0,034 |
| 7          | 0,178 | 0,157 | 0,136 | 0,121 | 0,112 | 0,104 | 0,090 | 0,090 | 0,085 | 0,079 | 0,071 | 0,066 | 0,060 | 0,056 | 0,052 | 0,050 | 0,041 | 0,038 |
| 8          | 0,218 | 0,179 | 0,145 | 0,118 | 0,093 | 0,081 | 0,071 | 0,062 | 0,053 | 0,046 | 0,041 | 0,037 | 0,033 | 0,028 | 0,027 | 0,026 | 0,021 | 0,019 |
| 9          | 0,135 | 0,115 | 0,094 | 0,075 | 0,058 | 0,046 | 0,037 | 0,030 | 0,024 | 0,020 | 0,017 | 0,015 | 0,013 | 0,011 | 0,010 | 0,011 | 0,008 | 0,008 |
| Experiment | C42   | C43   | C44   | C45   | C46   | C47   | C48   | C49   | C50   | C51   | C52   | C53   | C54   | C55   | C56   | C57   | C58   | C59   |
| 1          | 0,058 | 0,051 | 0,043 | 0,036 | 0,030 | 0,025 | 0,019 | 0,017 | 0,015 | 0,013 | 0,011 | 0,010 | 0,008 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,005 |
| 2          | 0,050 | 0,043 | 0,036 | 0,031 | 0,026 | 0,023 | 0,020 | 0,017 | 0,015 | 0,013 | 0,011 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,004 |
| 3          | 0,024 | 0,021 | 0,018 | 0,015 | 0,014 | 0,012 | 0,011 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,004 | 0,004 |
| 4          | 0,034 | 0,030 | 0,026 | 0,024 | 0,021 | 0,019 | 0,017 | 0,015 | 0,014 | 0,012 | 0,011 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,006 |
| 5          | 0,025 | 0,022 | 0,020 | 0,017 | 0,016 | 0,015 | 0,014 | 0,013 | 0,012 | 0,011 | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,006 |
| 6          | 0,030 | 0,027 | 0,024 | 0,021 | 0,020 | 0,018 | 0,017 | 0,016 | 0,015 | 0,013 | 0,012 | 0,012 | 0,011 | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,007 |
| 7          | 0,034 | 0,031 | 0,028 | 0,024 | 0,023 | 0,021 | 0,019 | 0,017 | 0,016 | 0,014 | 0,013 | 0,012 | 0,011 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,007 |
| 8          | 0,017 | 0,016 | 0,014 | 0,013 | 0,012 | 0,011 | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,004 |
| 9          | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |

### D.4 4. Versuchsreihe, KAT B, Winddiesel

| Experiment | C6    | C7    | C8    | C9    | C10   | C11   | C12   | C13   | C14   | C15   | C16   | C17   | C18   | C19   | C20   | C21   | C22   | C23   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1          | 0,080 | 0,197 | 0,338 | 0,415 | 0,443 | 0,454 | 0,444 | 0,427 | 0,404 | 0,374 | 0,334 | 0,258 | 0,232 | 0,201 | 0,173 | 0,152 | 0,138 | 0,132 |
| 2          | 0,064 | 0,172 | 0,312 | 0,397 | 0,432 | 0,447 | 0,441 | 0,423 | 0,398 | 0,370 | 0,237 | 0,246 | 0,243 | 0,222 | 0,189 | 0,155 | 0,124 | 0,101 |
| 3          | 0,027 | 0,096 | 0,220 | 0,337 | 0,399 | 0,425 | 0,422 | 0,409 | 0,389 | 0,365 | 0,336 | 0,203 | 0,224 | 0,234 | 0,231 | 0,212 | 0,183 | 0,152 |
| 4          | 0,117 | 0,283 | 0,476 | 0,575 | 0,598 | 0,599 | 0,572 | 0,532 | 0,483 | 0,427 | 0,361 | 0,214 | 0,200 | 0,182 | 0,165 | 0,147 | 0,129 | 0,110 |
| 5          | 0,085 | 0,238 | 0,439 | 0,568 | 0,612 | 0,619 | 0,591 | 0,556 | 0,516 | 0,474 | 0,426 | 0,292 | 0,297 | 0,289 | 0,273 | 0,249 | 0,221 | 0,192 |
| 6          | 0,099 | 0,267 | 0,505 | 0,667 | 0,724 | 0,737 | 0,705 | 0,665 | 0,615 | 0,555 | 0,480 | 0,261 | 0,272 | 0,274 | 0,269 | 0,256 | 0,234 | 0,201 |
| 7          | 0,064 | 0,177 | 0,331 | 0,442 | 0,482 | 0,489 | 0,465 | 0,431 | 0,391 | 0,348 | 0,297 | 0,134 | 0,150 | 0,159 | 0,163 | 0,163 | 0,161 | 0,152 |
| Experiment | C24   | C25   | C26   | C27   | C28   | C29   | C30   | C31   | C32   | C33   | C34   | C35   | C36   | C37   | C38   | C39   | C40   | C41   |
| 1          | 0,131 | 0,136 | 0,152 | 0,175 | 0,200 | 0,232 | 0,258 | 0,252 | 0,246 | 0,219 | 0,193 | 0,170 | 0,152 | 0,132 | 0,117 | 0,101 | 0,083 | 0,065 |
| 2          | 0,087 | 0,082 | 0,085 | 0,094 | 0,104 | 0,117 | 0,124 | 0,131 | 0,124 | 0,117 | 0,100 | 0,095 | 0,085 | 0,079 | 0,069 | 0,060 | 0,052 | 0,042 |
| 3          | 0,126 | 0,109 | 0,102 | 0,099 | 0,098 | 0,101 | 0,098 | 0,097 | 0,089 | 0,080 | 0,067 | 0,066 | 0,049 | 0,047 | 0,044 | 0,036 | 0,031 | 0,025 |
| 4          | 0,093 | 0,080 | 0,073 | 0,071 | 0,070 | 0,072 | 0,070 | 0,069 | 0,064 | 0,058 | 0,053 | 0,048 | 0,039 | 0,036 | 0,032 | 0,028 | 0,024 | 0,021 |
| 5          | 0,164 | 0,143 | 0,129 | 0,123 | 0,119 | 0,120 | 0,119 | 0,118 | 0,108 | 0,098 | 0,084 | 0,082 | 0,062 | 0,058 | 0,054 | 0,047 | 0,041 | 0,035 |
| 6          | 0,165 | 0,131 | 0,103 | 0,082 | 0,067 | 0,055 | 0,046 | 0,038 | 0,029 | 0,023 | 0,020 | 0,016 | 0,012 | 0,011 | 0,011 | 0,009 | 0,008 | 0,006 |
| 7          | 0,134 | 0,111 | 0,089 | 0,070 | 0,054 | 0,042 | 0,032 | 0,024 | 0,017 | 0,013 | 0,009 | 0,007 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 |
| Experiment | C42   | C43   | C44   | C45   | C46   | C47   | C48   | C49   | C50   | C51   | C52   | C53   | C54   | C55   | C56   | C57   | C58   | C59   |
| 1          | 0,053 | 0,049 | 0,038 | 0,029 | 0,023 | 0,020 | 0,015 | 0,011 | 0,009 | 0,008 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 |
| 2          | 0,038 | 0,031 | 0,026 | 0,022 | 0,018 | 0,014 | 0,013 | 0,010 | 0,009 | 0,008 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| 3          | 0,022 | 0,017 | 0,015 | 0,012 | 0,011 | 0,009 | 0,007 | 0,007 | 0,007 | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 |
| 4          | 0,018 | 0,015 | 0,013 | 0,011 | 0,010 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| 5          | 0,029 | 0,025 | 0,021 | 0,018 | 0,016 | 0,014 | 0,011 | 0,010 | 0,009 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 |
| 6          | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| 7          | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

-----  
Ort, Datum

-----  
Unterschrift