



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **720 789 A2**

(51) Int. Cl.: **C12M** 1/10 (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)
C01C 1/02 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 000522/2023

(71) Anmelder:
Leo-Nicolas Grab, Unterfuren 1
6314 Unterägeri (CH)

(22) Anmeldedatum: 16.05.2023

(43) Anmeldung veröffentlicht: 29.11.2024

(72) Erfinder:
Leo-Nicolas Grab, 6314 Unterägeri (CH)

(54) **Prozess zur vollkommenen energetischen Verwertung von Biomasse und gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak**

(57) Der Prozess besteht aus einer Vergärung unter gleichzeitiger kapazitiver Entionisation durch die in Abbildung 2 dargestellten Komponenten, welche sich leicht zu den bestehenden Gärverfahren hinzufügen lassen, sodass die gut wasserlöslichen Bestandteile wie Kalium, Natrium, Chlorid und Ammonium in einem Schritt mit wenig Energieaufwand aus der Biomasse entfernt werden. Das Ammonium wird daraufhin wieder aus der wässrigen Lösung gebracht und als reines Ammoniak gespeichert. Da mit diesem Prozess sowohl die Ascheerweichungstemperatur der Masse steigt, als auch der Stickstoff erheblich abnimmt, eignet sie sich bestens zur hydrothermischen Endverwertung. So wird eine vollkommene energetische Verwertung der Biomasse erreicht, wobei gleichzeitig Ammoniak gewonnen wird.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Prozesse und Technologien zur Energiegewinnung aus Biomasse.

Stand der Technik

[0002] Während die Verwertung von Biomasse noch ein sehr grosses, ungenutztes Potential für die Gewinnung erneuerbarer Energie darstellt, ist ihre starke Inhomogenität eine erhebliche technische Herausforderung. So enthält sie chemische Verbindungen, die biologisch nur aerob abbaubar und somit in Biogasanlagen nicht verwertbar sind. Weiterhin enthält sie viel Stickstoff und viele anorganische Bestandteile, insbesondere herkömmliches Salz, welche die hydrothermische Verwertung unmöglich bzw. unrentabel machen. Die momentan in der Entwicklung befindlichen Ansätze, dem zu begegnen, lassen sich in zwei Hauptkategorien einteilen Die Erhöhung der biologischen Verfügbarkeit von Lignocellulose und der Umgang mit grossen Mengen an Asche mit tiefer Erweichungstemperatur.

[0003] Ersteres wird mit chemischen [2], mechanischen [4], thermischen [5] und biologischen [1] Vorbehandlungsmethoden versucht, wobei aber entweder der Energieaufwand erheblich steigt (thermisch, mechanisch), mit hoch korrosiven und gefährlichen Substanzen gearbeitet wird (chemisch) oder hohe Verluste an Biomasse (biologisch) entstehen.

[0004] Auch Verfahren zum Umgang mit Asche sind bisher mit erheblichen Vorbehandlungsprozessen (z.T. mit Additiven) verbunden [3]. Ausserdem ermöglicht keines dieser Vorbehandlungsverfahren eine annähernd 100 %-ige Verwertung der Lignocellulose.

Beschreibung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Entwicklung ermöglicht eine vollkommene energetische Verwertung jeglicher Form von Biomasse ohne Vorbehandlung. Weiterhin ermöglicht sie die gleichzeitige Gewinnung von reinem Ammoniak, welches ansonsten energieintensiv im Haber-Bosch Verfahren produziert wird.

[0006] Hierfür wird die Biomasse zunächst in einen, dem Stand der Technik entsprechenden Trockenfermenter, gebracht. Wie üblich wird in ihm das Substrat im Kreislauf mit Wasser, welches sich am Boden sammelt, übergossen.

[0007] Die zentrale Beobachtung ist nun, dass all die problematischen Stoffe, also Salze von Natrium und Kalium, Chlorid sowie Ammoniak, sehr gut wasserlöslich sind. Weiterhin liegen sie beim vorhandenen pH-Wert (6-8) als geladene Ionen in Lösung vor: Na^+ , K^+ , Cl^- , NH_4^+ (Ammonium).

[0008] Diese Ionen können nun kapazitiv aus dem Wasser entfernt werden, wie dies z.B. bei Salzwasser gemacht wird. Bei den geringen Wassermengen, die bei der Trockenfermentation anfallen, ist dies mit wenig Energieaufwand möglich. Des Weiteren lässt sich das Ammonium, durch Erhöhung des pH-Werts, wieder in gelöstes Ammoniak umwandeln, durch rühren austreiben und separat speichern.

[0009] Das Resultat von so fermentierter Biomasse ist ein Substrat mit folgenden Eigenschaften:

1. Es ist reich an Lignin, da dieses anaerob nicht abgebaut werden kann.
2. Es enthält wenig Asche, da die Hauptverursacher (Salze) entfernt wurden.
3. Die Ascheerweichungstemperatur ist höher, da die zurückbleibenden, wenig löslichen Salze (wie z.B. Ca-Salze) eine viel höhere Erweichungstemperatur haben.
4. Es enthält wenig Stickstoff.
5. Es ist leicht formbar, da der Gärrest eine schlammige, kurzfasrige Konsistenz besitzt.

[0010] Punkte 1-4 machen das Substrat ähnlich zu Holz, das heisst, es ist sehr gut geeignet zur weiteren hydrothermischen Verwertung (z.B. Vergasung). Punkt 5 erlaubt weiterhin eine einfache Brikettierung bzw. Pelletierung.

[0011] Somit kann es schliesslich einfach gepresst, getrocknet und z.B. im Holzvergaser verwertet werden. Biomasse, welche bereits als Holz angeliefert wird, wird natürlich direkt im Holzvergaser verwertet. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 1 dargestellt.

Vorteile

[0012]

- Jegliche Art von Biomasse kann in einer Anlage verwertet werden.
- Es wird eine vollkommene energetische Verwertung ohne energieintensive Vorbehandlungsmethoden erzielt.

- Die Stickstoffproblematik, welche seit Jahren in der schweizer Landwirtschaft herrscht, wird entschärft, da der Stickstoff (Ammoniak) nicht wieder ausgebracht werden muss, sondern anderweitig verwertbar ist (Industrie, Export).
- Die Menge an Biomasse, welche verwertet werden kann, ist nicht dadurch beschränkt, wie viel Stickstoff man ausbringen darf bzw. kann.
- Reines Ammoniak wird mit wenig Energie produziert (anders als im Haber-Bosch-Verfahren).
- Durch die anschliessende Vergasung sind Kunststoffverunreinigungen im Bioabfall kein Problem.

Aufzählung der Zeichnungen

[0013]

1. Das Schema zeigt einen groben Überblick des Verfahrens.
2. Die Hauptkomponenten, welche die Erfindung ausmachen. Es ist die Mindestanzahl an Separationstanks eingezeichnet ((2) und (3), zur Separation von positiv und negativ geladenen Ionen)
3. Technische Umsetzung mit einem Trockenfermenter. Dicke Linien sind Fluidleitungen, dünne Linien sind elektrische Leitungen. Nicht Massstabsgetreu.
4. Technische Umsetzung mit einem Nassfermenter. Dicke Linien sind Fluidleitungen, dünne Linien sind elektrische Leitungen. Nicht Massstabsgetreu

Technische Umsetzung

[0014] Abbildung 3 zeigt eine technische Implementation der Erfindung für einen Trockenfermenter.

[0015] Im Laufe der Vergärung wird das Gärsubstrat periodisch mit Wasser übergossen. Das unten abfliessende Wasser wird abgepumpt und im beheizten Gärwassertank (1) zwischengelagert. Dies hat den Vorteil, dass die obligat anaeroben Bakterien und Archaeenpopulationen kontinuierlich bestehen bleiben und nicht immer neu angesetzt werden müssen.

[0016] Auf beiden Seiten von (1) befinden sich zwei kleine, über die wasserdichten Schieber (7) von ihm abtrennbare Tanks (2) und (3). In diesen befinden sich je eine Elektrode (5) und (6), welche mit elektrisch isolierendem, evtl. porösem Material umgeben ist (um das „Einfangen“ der Ionen zu verbessern). Wahlweise lassen sich diese mit den Schaltern (8) unter Spannung setzen oder erden. Durch öffnen der Ventile (9) und (10) fliesst der Inhalt von (2) und (3) in den Ammoniak-Abscheidetank (4). Aus diesem fliesst durch Ventil (13) das Wasser weiter zur nächsten Verwertungsstation (z.B. Elektrolyse für Chlorgasproduktion).

[0017] Durch folgenden, periodischen Prozess werden nun die Ionen aus dem Gärwasser entfernt:

1. Schieber (7) offen, Spannung V zwischen Elektroden (5) und (6), Ventile (9) und (10) geschlossen (Trennphase)
2. Wenn die gemessene Spannung V_{off} unter einen vordefinierten Wert (aufgrund der Abschirmung durch „gefangene“ Ionen) fällt, schliessen sich die Schieber (7) und die Elektroden (5) und (6) werden geerdet
3. Ventil (13) öffnet sich, das Wasser fliesst aus Tank (4), Ventil (13) schliesst sich
4. Ventile (9) und (10) öffnen sich, das stark ionenhaltige Wasser fliesst von Tank (2) und (3) nach Tank (4)
5. Zurück zu Ausgangszustand (Punkt 1)

[0018] Parallel hierzu verläuft in Tank (4) ein kontinuierlicher Ammoniak-Abscheidprozess: Das Wasser wird durch ein kleines Rührwerk (11) umgewälzt, sodass sich das Ammoniak daraus löst. Nach Bedarf kann auch eine basische Lösung (z.B. NaOH) hinzugegeben werden, um mehr der Ammoniumionen in Ammoniak umzuwandeln und den Prozess zu beschleunigen. Eine Vakuumpumpe (12) befördert dabei fortwährend das freie, gasförmige Ammoniak in einen separaten Speicher.

[0019] Prinzipiell ist es gut möglich, auch flüssige Biomasse im Trockenfermenter zu benutzen, indem man sie einfach über die feste Masse gibt und das überflüssige Wasser ablaufen lässt. Möchte man aber die flüssige Biomasse separat behandeln (z.B. für eine reine Gülleanlage), so kann man eine Implementation wie in Abbildung 4 wählen. Der Prozess ist gleich wie beim Trockenfermenter. Um das Eindringen des Substrats in die Separationstanks (2) und (3) zu verhindern, befindet sich davor jeweils ein feinmaschiger Filter (15).

[0020] Weiterhin ist hier zu beachten, dass ein deutlich grösseres Volumen im Vergleich zum elektrischen Feld der Elektroden herrscht, was die Filtration ineffizient gestalten kann. Dem wirkt jedoch das Rührwerk (16) entgegen, welches dafür

sorgt, dass das gesamte Substrat über einen gewissen Zeitraum in die Nähe der Elektroden (5) und (6) gekommen ist (und somit die Ionen ausgefiltert werden können). Ebenso ist es wichtig, dass das Gärsubstrat flüssig genug gehalten wird, um eine gute Mobilität der Ionen zu garantieren.

Literatur

[0021]

- [1] Yuanfang Deng u.a. „Anaerobic co-digestion of rice straw and soybean straw to increase biogas production by pretreatment with trichoderma reesei RUT C30“. In: Environmental Progress & Sustainable Energy 37.3 (2018), S. 1050-1057. DOI:<https://doi.org/10.1002/ep.12782>. eprint: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ep.12782>. URL: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ep.12782>.
- [2] Siddheshwar Dnyandev Kshirsagar u.a. „Dilute acid pretreatment of rice straw, structural characterization and optimization of enzymatic hydrolysis conditions by response surface methodology“. In RSC Adv. 5 (58 2015), S. 46525-46533. DOI: 10. 1039/C5RA04430H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA04430H>.
- [3] Annett Pollex. „stROhgas: Entwicklung eines Verfahrens zur Vergasung von asche- und chlorhaltiger Biomasse am Beispiel Stroh“. In: Deutsches Biomasseforschungszentrum (2019), S. 1-61. URL: https://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/Steckbriefe/dokumente/03KB085B_StROhgas_Schlussbericht.pdf.
- [4] Mirjam Victorin, Åsa Davidsson und Ola Wallberg. „Characterization of Mechanically Pretreated Wheat Straw for Biogas Production“. In: BioEnergy Research 13.3 (Sep. 2020), S. 833-844. ISSN: 1939-1242. DOI: 10.1007/s12155-020-10126-7. URL: <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10126-7>.
- [5] Timo Zerback u. a. „Hydrothermal Pretreatment of Wheat Straw: Evaluating the Effect of Substrate Disintegration on the Digestibility in Anaerobic Digestion“. In: Processes 10.6 (2022). ISSN: 2227-9717. DOI: 10.3390/pr10061048. URL: <https://www.mdpi.com/2227-9717/10/6/1048>.

Patentansprüche

1. Verfahren, welches es ermöglicht, jegliche Form von Biomasse vollkommen energetisch zu verwerten, gekennzeichnet durch eine Apparatur (14), welche kontinuierlich Ionen (insbesondere Kalium, Natrium, Chlorid und Ammoniumionen) aus der Biomasse entfernt und so ihre hydrothermische Endverwertung erlaubt.
2. Apparatur (14) gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine primäre Vorrichtung (1), in welcher die Ionen abgetrennt werden.
3. Apparatur (14) gemäss Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch eine sekundäre Vorrichtung (2), welche das Ammoniak aus der wässrigen Lösung abscheidet und in einen Speicher abpumpt.
4. Primäre Vorrichtung (1) gemäss Anspruch 2, gekennzeichnet durch mindestens zwei wasserdicht verschliessbare Kammern (2) und (3), in denen sich positiv und negativ geladene Elektroden (5) und (6) zur Ionenanziehung befinden.
5. Sekundäre Vorrichtung (2) gemäss Anspruch 3, gekennzeichnet durch ein kleines Rührwerk (11) und eine angeschlossene Pumpe (12), welche das abgeschiedene Ammoniak kontinuierlich in einen Speicher abpumpt.

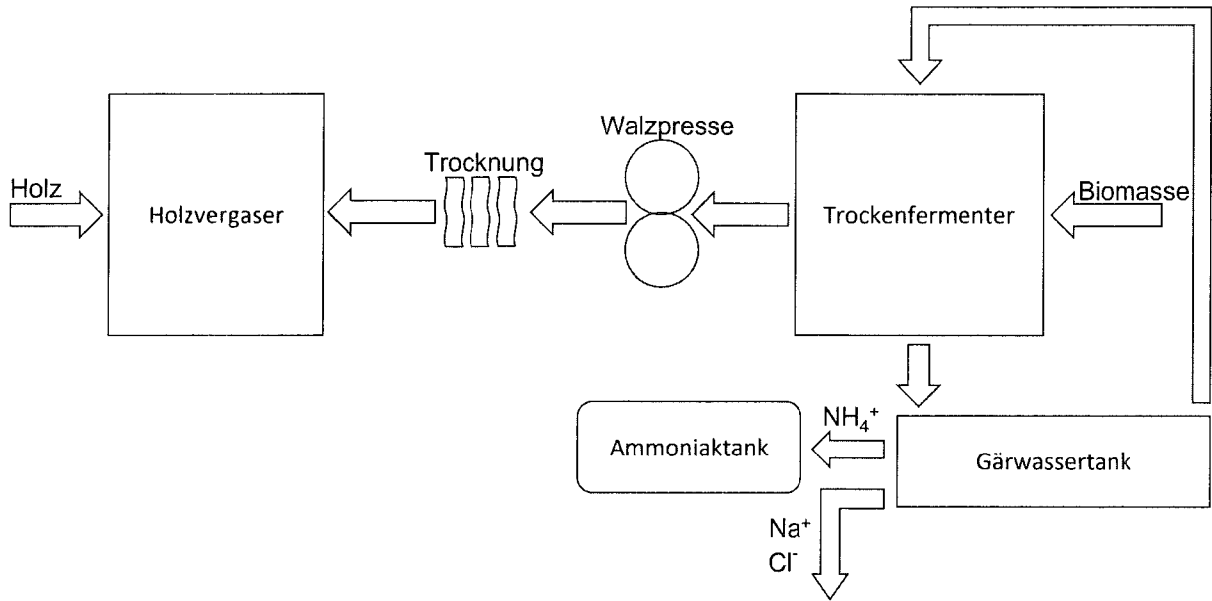


Abbildung 1

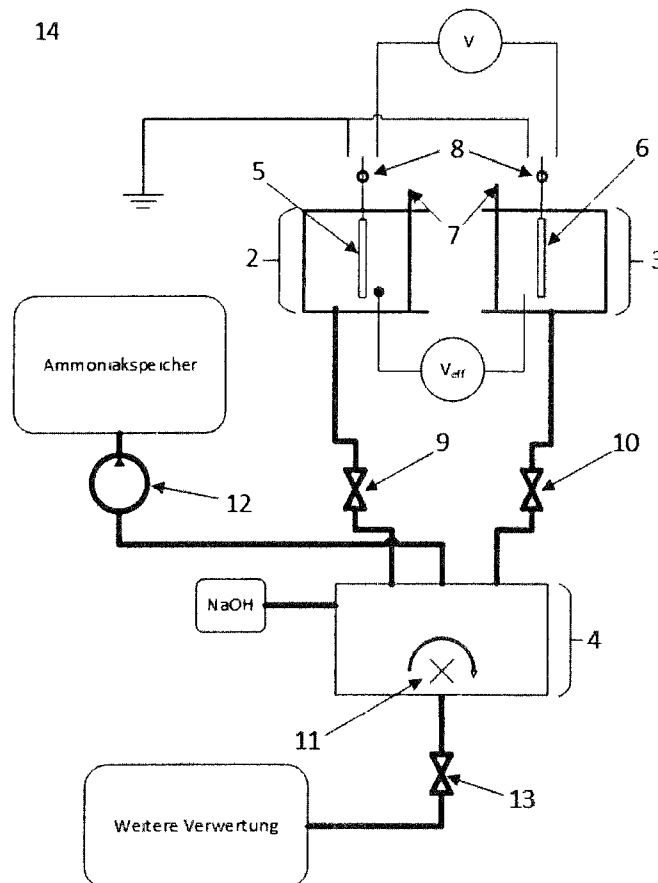


Abbildung 2

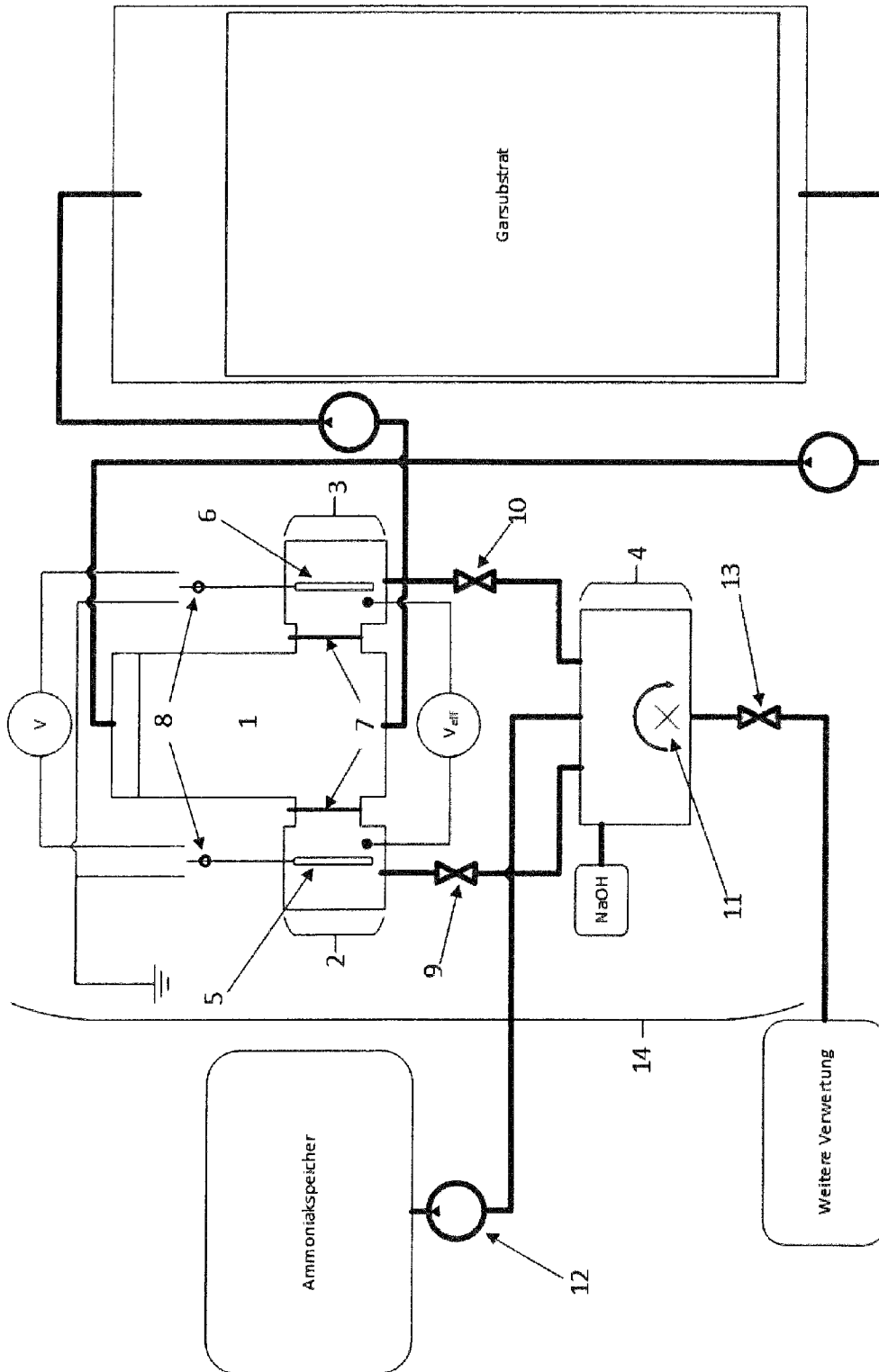


Abbildung 3

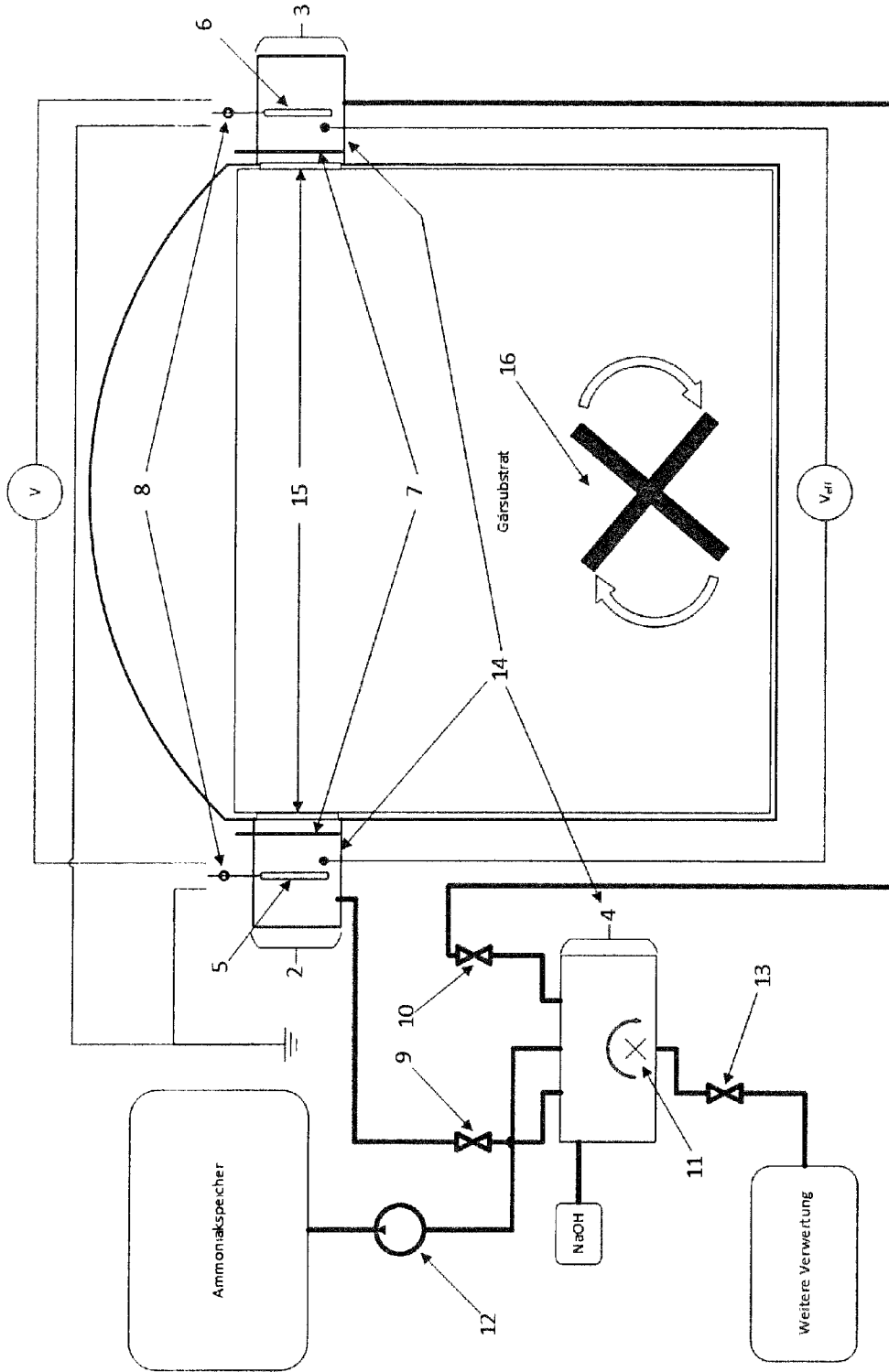


Abbildung 4