

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

10/12/2019

Projekttitle: bioCH₄.0 – Effiziente Aufbereitung von Biogas zu Biomethan mittels kontinuierlicher Temperaturwechseladsorption

Projektnummer: 853612

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

| | |
|------------------------------------|---|
| Ausschreibung | 2. Ausschreibung Energieforschungsprogramm |
| Projektstart | 01/09/2016 |
| Projektende | 30/11/2019 |
| Gesamtprojektdauer (in Monaten) | 39 Monate |
| ProjektnehmerIn (Institution) | TU Wien Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften |
| AnsprechpartnerIn | Hermann Hofbauer |
| Postadresse | Getreidemarkt 9/166 |
| Telefon | +43 1 58801 166300 |
| Fax | |
| E-mail | hermann.hofbauer@tuwien.ac.at |
| Website | www.i5-0.com |

bioCH4.0

Effiziente Aufbereitung von Biogas zu Biomethan mittels kontinuierlicher Temperaturwechseladsorption

AutorInnen:

TU-VT: Elisabeth Zerobin, Gerhard Schöny, Hermann Hofbauer

TU-IET: Hannes Vogtenhuber, René Hofmann

AIT: Franz Helminger

Bertsch: Simone Christa, Thomas Hausmann

1 Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Inhaltsverzeichnis | 4 |
| 2 | Einleitung..... | 6 |
| 2.1 | Aufgabenstellung | 6 |
| 2.2 | Schwerpunkte des Projektes..... | 7 |
| 2.3 | Einordnung in das Programm..... | 8 |
| 2.4 | Verwendete Methoden | 8 |
| 2.5 | Aufbau der Arbeit | 9 |
| 3 | Inhaltliche Darstellung..... | 10 |
| 3.1 | Auswahl eines geeigneten CO ₂ Adsorbensmaterials..... | 10 |
| 3.2 | Untersuchungen in einer TSA-Laboranlage zur Aufbereitung von realem und simuliertem Biogas..... | 10 |
| 3.3 | Optimiertes Wärmetauscher-Konzept..... | 11 |
| 3.4 | Wärmeintegrationsmaßnahmen | 11 |
| 3.5 | Prozesssimulation | 11 |
| 3.6 | Basis Design einer Pilotanlage..... | 12 |
| 3.7 | Technoökonomische Studie | 12 |
| 4 | Ergebnisse und Schlussfolgerungen..... | 12 |
| 4.1 | Auswahl eines geeigneten CO ₂ Adsorbensmaterials..... | 12 |
| 4.1.1 | Untersuchung der mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität ausgewählter Adsorbentien..... | 13 |
| 4.1.2 | Bestimmung von Adsorptionsisothermen ausgewählter Adsorbensmaterialien 16 | |
| 4.2 | Untersuchungen in einer TSA-Laboranlage zur Aufbereitung von realem und simuliertem Biogas..... | 19 |
| 4.2.1 | Kontinuierliche CO ₂ -Trennversuche aus synthetischem Biogas | 19 |
| 4.2.2 | Live-Gas Versuche zur kontinuierliche Biogasaufbereitung an der Biogasanlage Strem 22 | |
| 4.3 | Optimiertes Wärmetauscher-Konzept..... | 25 |
| 4.3.1 | Wärmeübertragerdesign..... | 25 |
| 4.3.2 | Auswahl geeigneter Wärmeübertragerrohre..... | 25 |
| 4.3.3 | Betrieb des Prüfstandes | 26 |
| 4.3.4 | Wärmeübergang | 27 |
| 4.3.5 | Dimensionslose Korrelation..... | 28 |
| 4.3.6 | Numerische Untersuchung des Wärmeüberganges | 29 |
| 4.4 | Wärmeintegrationsmaßnahmen | 30 |
| 4.4.1 | Wärmepumpe | 32 |

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

| | | |
|-------|--|----|
| 4.4.2 | Lean-Rich Wärmetauscher..... | 34 |
| 4.5 | Prozesssimulation | 35 |
| 4.5.1 | Adaptierung eines bestehenden thermodynamischen Gleichgewichtsmodells | 35 |
| 4.5.2 | Modellvalidierung und Optimierung | 36 |
| 4.5.3 | Prozesssimulation und Identifizierung optimierter Betriebsparameter..... | 38 |
| 4.6 | Basis Design einer Pilotanlage | 40 |
| 4.7 | Technoökonomische Studie | 41 |
| 4.7.1 | Techno-ökonomische Prozessevaluierung auf Basis abgeleiteter OPEX und CAPEX | 41 |
| 4.7.2 | Vergleich des TSA-Prozesses mit bestehenden Verfahren zur Biogasaufbereitung | 43 |
| 5 | Ausblick und Empfehlungen..... | 46 |
| 6 | Literaturverzeichnis..... | 48 |
| 7 | Anhang | 48 |
| 8 | Kontaktdaten..... | 48 |

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des gegenständlichen Projektes sollte eine Biogas Aufbereitungstechnologie, basierend auf festen Adsorbensmaterialien, einer innovativen Wärmeverschlaltung unter Nutzung einer Wärmepumpe und innovativen Wärmetauscherdesigns, entwickelt werden. Ziel war es, den kostentreibenden Part der CO₂-Abscheidung aus dem Biogas möglichst effizient und energiesparend zu designen um ein kostengünstigeres Verfahren als die bisher eingesetzten Verfahren zur Erzeugung von Bio-Methan zur Verfügung zu haben. Der zu entwickelnde Prozess basiert auf einem Temperatur-Wechsel-Adsorptionsprozess (TSA) in einem kontinuierlich betriebenen mehrstufigen Wirbelschichtsystem (siehe Abbildung 1). Ursprünglich wurde ein derartiges Verfahren zur CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen mit CO₂ Konzentrationen von 2-12% entwickelt¹ und soll nun im Rahmen dieses Projektes für den Einsatz zur Biogasaufbereitung adaptiert werden. Typischerweise setzt sich Biogas aus anaerober Fermentation von landwirtschaftlichen Abfällen aus 50-70 vol% CH₄, 30-45 vol% CO₂ und geringen Anteilen von H₂O, O₂, H₂S und NH₃ zusammen². Für eine Einspeisung in das Erdgasnetz sind in Österreich, laut ÖVGW-Richtlinien G31 und G33, unter anderem ein CH₄ Gehalt von ≥96 vol% sowie ein CO₂ Gehalt von ≤2 vol% gefordert.

Im Rahmen des Projektes sollte ein Scale-Up Konzept für eine Aufbereitungsanlage für 200 m³/h Biogas erstellt und mit der Benchmark-Technologie Aminwäsche verglichen werden. Um dieses zu erstellen waren zunächst grundlegende Untersuchungen verschiedener Adsorbensmaterialien, welche sich für den geplanten Einsatz in einer kontinuierlich betriebenen, mehrstufigen TSA-Wirbelschicht-Anlage eignen, nötig. Basierend auf diesen Untersuchungen sollte ein Prozesssimulationsmodell erstellt werden und damit weitere Laborversuche validiert sowie das Modell optimiert werden. Um den Energiebedarf möglichst gering zu halten, mussten geeignete Wärmetauscher-Konfigurationen gefunden und evaluiert werden. Ziel war es auch hier ein geeignetes Modell für verschiedene Wärmetauscher zu definieren und dieses in das Prozesssimulationsmodell zu integrieren um damit eine optimale Konfiguration bei verschiedenen Prozessbedingungen zu finden. Um den Einsatz von thermischer Energie zu reduzieren und eine Rückgewinnung der Adsorptionenthalpie zu ermöglichen, sollte eine Wärmepumpe eingesetzt werden. Dazu war es notwendig verschiedenste Wär-

¹ T. Pröll, G. Schöny, G. Sprachmann, R. Moene, and H. Hofbauer, "A double loop staged fluidized bed system for post combustion CO₂ capture using solid sorbents in a continuous process," pp. 1–17, 2013

² D. Wilken *et al.*, *Biogas to Biomethane*. Freising, Germany: Fachverband Biogas e. V., 2017

mepumpenkonfigurationen in den relevanten Temperaturbereichen zu evaluieren und eine möglichst kosten- und energetisch günstige Wärmepumpe auszuwählen.

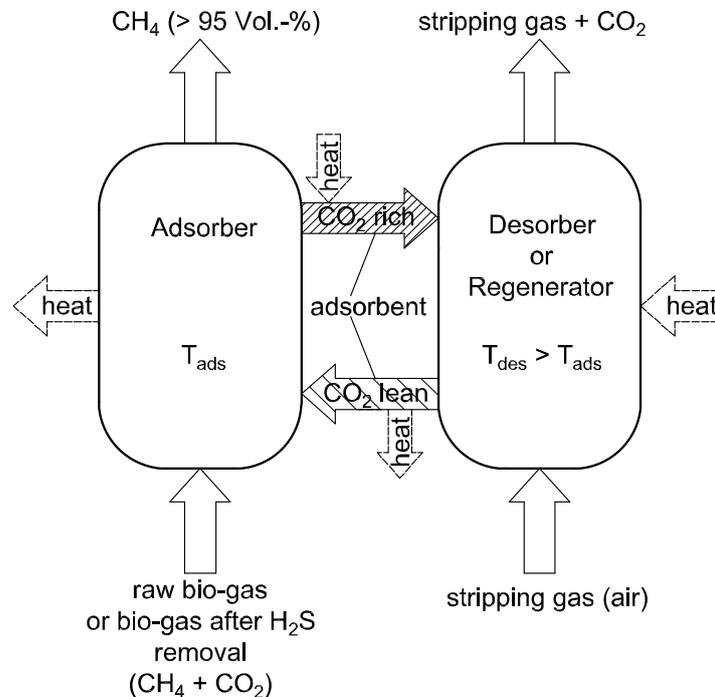


Abbildung 1: Temperaturwechseladsorption für CO₂ Abtrennung aus Biogas.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Im Rahmen des gegenständlichen Projektes soll der TSA Prozess, wie oben beschrieben, zur CO₂-Abscheidung aus Biogas entwickelt und eingesetzt werden, mit dem Ziel, ein effizienteres und deutlich kostengünstigeres Verfahren als die bisher am Markt erhältlichen zur Erzeugung von Bio-Methan zur Verfügung zu haben. Dafür sind folgende Evaluierungsschritte vorgesehen:

- Identifizierung und Charakterisierung von für die CO₂-Abscheidung aus Biogasen geeigneten Adsorbentien mit Hilfe von Labortests.
- Thermodynamische Prozesssimulationen zur Auslotung der Grenzen, aber auch des Potentials des Verfahrens.
- Entwicklung und Konzeption einer effizienten Prozessintegration und insbesondere des Energiehaushaltes mit unterstützenden Laboruntersuchungen.
- Aufbereitung von realem Biogas mittels kontinuierlicher TSA, um erste praktische Erfahrungen einfließen zu lassen.
- Detaillierte techno-ökonomische Evaluierung des TSA-Prozesses auf Basis der Ergebnisse und unter Einbindung von Anlagenerrichter und Anlagenbetreiber für Biogas und Vergleich mit bereits bestehenden Verfahren.

Neben dem bereits erwähnten **mehrstufigen Wirbelschichtdesign**, das eine effiziente Gegenstromführung sowohl in der Adsorptionskolonne als auch in der Desorptionskolonne und damit hohe Trennleistungen ermöglicht wird im Rahmen des Projektes auch auf einen **optimalen Energiehaushalt** sehr viel Wert gelegt, um die angestrebten Ziele auch tatsächlich zu erreichen.

2.3 Einordnung in das Programm

Das Ziel des Projektes ist die Ausarbeitung eines alternativen Prozesses zur Erzeugung von Biomethan aus Biogas, welches wiederum aus biogenen Ressourcen erzeugt wurde. Dabei umfasst das entwickelte Verfahren wesentliche Vorteile, welche aus anderen Biogasaufbereitungstechnologien, wie der Aminwäsche, bekannt sind. Durch die Nutzung von Abwärme aus dem Prozess zur Beheizung des Fermenters können auch bestehende Biogasanlagen einfach mit dem entwickelten Aufbereitungsverfahren nachgerüstet werden. Für die optimale Nutzung der Prozesswärme und die Reduktion des Gesamtenergiebedarfs, ist eine Hochtemperaturwärmepumpe vorgesehen, welche die abzuführende Adsorptionswärme vom Adsorber nutzt um diese bei hoher Temperatur im Desorber für die Desorption des CO₂ bereit zu stellen. Damit sind sowohl Schwerpunkte aus Themenfeld 3 (Bioenergie: Bereitstellung von Biomethan aus biogenen Ressourcen) sowie aus Themenfeld 2 (Energieeffizienz und Energieeinsparungen: Abwärme Nutzung, Hochtemperaturwärmepumpe) aus der Ausschreibung abgedeckt.

Durch die Aufbereitung von Biogas, welches derzeit Großteils zur Strom- und Wärmeproduktion im regionalen Maßstab eingesetzt wird, wird durch Einspeisung von Biomethan in das Erdgasnetz oder durch Nutzung als erneuerbarer Treibstoff der Nutzungswirkungsgrad gesteigert sowie eine dezentral einsetzbare alternative Energieform bereitgestellt. Damit kann ein maßgeblicher Beitrag zu Ziel 1 der Ausschreibung erfüllt werden. Das in dem gegenständlichen Projekt entwickelte Verfahren zielt darauf ab eine kostengünstigere Alternative zu bestehenden Aufbereitungstechnologien zu liefern sowie vor allem auch für kleinere Biogasanlagen ein leistbares Verfahren bereitzustellen (Ziel 2 der Ausschreibung).

2.4 Verwendete Methoden

Folgende Methoden wurden im Zuge des Projektes eingesetzt:

1. **Versuche in TGA und Festbett** zur Ermittlung von Adsorptionskapazitäten und Selektivität von CO₂ und CH₄ an zwei unterschiedlichen Adsorbensmaterialien. Tests zur Ermittlung der Temperaturstabilität der Adsorbensmaterialien unter N₂ und Luftatmosphäre. Versuche zur Regenerierbarkeit der Adsorbensmaterialien.
2. **Untersuchungen in einem kleinen Wirbelschichtreaktor** zur Bestimmung der Adsorbens-Stabilität und der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit.

3. **Versuche in einer mobilen, mehrstufigen Wirbelschicht Laboranlage** zur Bestimmung von Prozessparametern sowie Aufbereitungsversuche von Biogas an der Biogasanlage Strem.
4. **Versuche in einem Wärmeübergangsprüfstand** zur Ermittlung des Wärmeübergangs unterschiedlicher Wärmetauscher Konfigurationen auf das zu verwendende Adsorbensmaterial.
5. **Modellierung und Simulation** mit Hilfe der Prozesssimulationssoftware IPSEpro zur Validierung der Versuchsergebnisse sowie zur Ermittlung von optimierten Prozessparametern für die Auslegung einer TSA Pilotanlage zur kontinuierlichen Aufbereitung von Biogas. Außerdem Simulationen verschiedener Wärmepumpenkonfigurationen mit unterschiedlichen Kältemitteln in relevanten Temperaturbereichen mithilfe der Prozesssimulationssoftware Dymola.
6. **Techno-ökonomische Analyse** einer aus den vorangegangenen Arbeiten entwickelten TSA-Pilotanlage und Vergleich mit einer Benchmark-Technologie.

2.5 Aufbau der Arbeit

Das Projekt war in 5 Arbeitspakete unterteilt, woraus sich folgende sieben Haupttätigkeiten herauskristallisierten:

1. Für die **Auswahl eines geeigneten CO₂ Adsorbensmaterials** wurden zwei verschiedene Materialien hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität, Selektivität sowie mechanischer- und Temperaturstabilität evaluiert.
2. **Untersuchungen in einer TSA-Laboranlage zur Aufbereitung von realem und simuliertem Biogas** wurden mit dem ausgewählten Adsorbensmaterial durchgeführt.
3. Ein **optimiertes Wärmetauscher-Konzept** wurde mithilfe von Versuchen in einem Wärmeübergangsprüfstand und einer Modellfindung für das TSA System entwickelt.
4. **Wärmeintegrationsmaßnahmen** mithilfe einer Wärmepumpe, Lean-Rich Wärmetauschern sowie der Integration der Fermenterbeheizung wurden ausgearbeitet.
5. Mithilfe von **Prozesssimulationen** konnte der Prozess in einer Prozesssimulationssoftware abgebildet und relevante Parameter für die Konzeptionierung einer TSA-Pilotanlage ermittelt werden.
6. Das **Basis Design einer Pilotanlage** wurde anhand der Ergebnisse der in den Punkten 1-5 durchgeführten Untersuchungen ausgearbeitet.
7. Basierend auf dem Basis Design der Pilotanlage und den Ergebnissen aus der Prozesssimulation wurde eine **Technoökonomische Studie** durchgeführt, anhand derer der entwickelte Prozess in weiterer Folge mit einer relevanten Benchmark-Technologie verglichen wurde.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Auswahl eines geeigneten CO₂ Adsorbensmaterials

Um ein geeignetes CO₂ Adsorbensmaterial für den angestrebten TSA Biogasaufbereitungsprozess zu ermitteln, wurden nach einer Literaturstudie zwei kommerziell verfügbare Adsorbentien ausgewählt. Das eine Adsorbens war ein Zeolith 13X, welcher unter dem Handelsnamen 13X MOLSIV™, vom Hersteller Honeywell UOP, angeboten wird. Als zweites Adsorbens wurde ein Chemisorbent, welches aus einer Basis aus Polystyrol mit kovalent gebundenen Amingruppen besteht, ausgewählt. Dieses ist unter dem Namen Lewatit® VP OC 1065, vom Hersteller Lanxess, kommerziell verfügbar.

Beide Materialien wurden zuerst hinsichtlich ihrer mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität für den Einsatz in dem geplanten kontinuierlichen Wirbelschicht TSA-System getestet. Dazu wurden Abriebversuche in einer kleinen einstufigen Wirbelschichtapparatur ohne Einbauten über einen Zeitraum von mindestens 30h durchgeführt. Des Weiteren wurde die thermische Stabilität durch aufheizen in einer TGA (Thermogravimetrische Analyse) Apparatur bis auf 190°C unter Stickstoff und Luftatmosphäre untersucht. Die chemische Stabilität wurde in erster Linie nur durch eine Literaturstudie abgeschätzt, da die verfügbaren Laboapparaturen nicht für den Einsatz von NH₃ und H₂S ausgelegt waren.

Um die Adsorptionskapazität der beiden Materialien zu bestimmen, wurden zunächst Versuche in einer Festbettapparatur mit nachgeschalteter Gasanalyse durchgeführt. Um weitere, umfangreichere Messungen auch mit CH₄ und Gemischen aus CO₂, CH₄ und N₂ durchzuführen, wurde eine TGA und eine DSC/TGA (Differential Scanning Kalorimetrie) verwendet. Dabei konnten auch sehr geringe Masseänderungen der Adsorbensmaterialien detektiert und neben der Adsorptionskapazität auch die Adsorptionenthalpie bestimmt werden.

Die durch Festbett und TGA Versuche ermittelten Adsorptionkapazitäten bei verschiedenen CO₂ Konzentrationen und Temperaturen wurden mithilfe eines Gleichgewichtsmodells in Form von Isothermen mathematisch beschrieben. Dazu wurden die Modelle nach Langmuir und Toth verglichen und das geeignetere für die weiteren Prozesssimulationen herangezogen.

3.2 Untersuchungen in einer TSA-Laboranlage zur Aufbereitung von realem und simuliertem Biogas

Zunächst wurden Versuche in einer bestehenden TSA-Laboranlage, welche zum Zwecke der CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen errichtet wurde, durchgeführt. In einer ersten Versuchskampagne wurde simuliertes Biogas aus einer Mischung von N₂ und CO₂ eingesetzt und das Adsorbens mit N₂ regeneriert. Dabei sollte die angestrebte Regeneration mit Luft simuliert und getestet werden. Im Anschluss wurden weitere Versuche mit simuliertem Biogas und mit Regeneration unter Einsatz von Dampf durchgeführt. Da das ursprüngliche Design der Anlage limitierend hinsichtlich der Wärmetauscherfläche sowie des Materialumlaufs

war, wurde der fünfstufige Desorber durch einen Bewegtbett-desorber ersetzt. Nach einem ersten Versuchslauf mit simuliertem Biogas und dem Bewegtbett-desorber wurde die Anlage weiter umgebaut, um nötige Sicherheitsanforderungen für den Einsatz von Biogas in der Laboranlage zu erfüllen. Die TSA-Laboranlage, welche sich in einem mobilen Anhänger befindet, wurde vor Ort in die Biogasanlage Strem eingebunden und Versuche zur Aufbereitung von realem Biogas durchgeführt. Dabei war das Ziel eine möglichst hohe Abscheideeffizienz zu erreichen sowie die Auswirkungen von H_2S auf das Adsorbensmaterial zu evaluieren.

3.3 Optimierte Wärmetauscher-Konzept

Um einen optimalen Wärmeübergang in den Adsorber- und Desorberstufen zu ermöglichen, wurden unterschiedliche Wärmetauscherrohre und -geometrien evaluiert. Zunächst wurden verschiedene Rippenrohre, segmentierte Rippenrohre und ein Glattrohr in einem Wärmeübergangsprüfstand vermessen. Die daraus resultierenden Messergebnisse wurden mit Wärmeübergangsmodellen nach Molerus und Natusch verglichen und in weiterer Folge auch ein eigenes dimensionsloses Wärmeübergangsmodell für das ausgewählte Adsorbens ermittelt. Das entwickelte Modell wurde in das Prozesssimulationstool integriert, um die nötige Wärmetauscherfläche und -konfiguration für die Auslegung einer TSA Biogasaufbereitungsanlage zu ermitteln.

3.4 Wärmeintegrationsmaßnahmen

Zur Gestaltung eines möglichst energieeffizienten Biogasaufbereitungsprozesses war es nötig verschiedene Formen der Wärmeintegration einzusetzen. Um die während der Adsorption freiwerdende Energie weiter für die Desorption zu nutzen, wurde eine Wärmepumpe im Prozess vorgesehen. Ziel war es, die Kühl- und Heizleistung des Prozesses durch eine möglichst effiziente Wärmepumpe bereitzustellen. Dabei wurden verschiedene Wärmepumpenkonfigurationen und Kältemittel mittels Dymolasimulation in den entsprechenden Temperaturbereichen variiert und eine Vorauswahl der fünf effizientesten Kombinationen aus Kältekreiskonfiguration und Kältemittel ausgearbeitet. Diese wurden wiederum in das IPSEpro Prozesssimulationsmodell integriert, um eine energieeffiziente Auslegung einer TSA Biogasaufbereitungsanlage zu ermöglichen.

Neben der Wärmepumpe wurden auch noch weitere Wärmeintegrationsmaßnahmen vorgesehen, welche die Einbindung des Biogas-Fermenters in den Prozess sowie eine integrierte Dampferzeugung mittels Biogasteilstrom und die Wasserrückgewinnung aus dem CO_2 /Dampf-Abgas umfassen.

3.5 Prozesssimulation

Die aus den vorangegangenen experimentellen Untersuchungen entwickelten Modelle für die Adsorptionskapazität von CO_2 , den Wärmeübergang für verschiedene Wärmetauscher

sowie die Wärmepumpenmodelle wurden in einem IPSEpro Prozesssimulationsmodell zusammengefasst. Mit diesem kombinierten Modell konnten umfassende Untersuchungen zur Ermittlung optimierter Betriebsparameter einer TSA Laboranlage durchgeführt werden. Zusätzlich zur mathematischen Bestimmung der optimalen Betriebsparameter sind in die Simulationen Erfahrungen und Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen in Form von Grenzwerten eingeflossen.

3.6 Basis Design einer Pilotanlage

Basierend auf den Ergebnissen der Prozesssimulation sowie den Erkenntnissen aus den praktischen Untersuchungen in der TSA-Laboranlage wurde ein Basis Design einer TSA Pilotanlage ausgearbeitet. Dieses umfasste eine Auslegung der Anlage für den Regelbetrieb zur kontinuierlichen Aufbereitung von einem Biogasstrom von 230 Nm³/h auf einen Biomechanstrom mit einem Rest-CO₂ Gehalt von maximal 2 vol%. Zudem wurden nötige Armaturen und Einrichtungen für das An- und Abfahren der Anlage vorgesehen. Eine nachgeschaltete Verdichtung und Trocknung zur Einspeisung in das Erdgasnetz wurden hingegen nicht berücksichtigt. Ebenso die vorgeschaltete H₂S Abscheidung aus dem Roh-Biogasstrom, welche außerhalb der betrachteten Systemgrenze lag. Nach einer ersten Auslegung mittels P&ID, Druck und Gasstromtabellen wurde ein 3D-Modell der Anlage erstellt, welches eine weiterführende Betrachtung und Optimierung hinsichtlich der Aufstellungsdimensionen ermöglichte.

3.7 Technoökonomische Studie

Anhand des 3D-Modells konnten die Kosten, basierend auf Material- und Konstruktionskosten, für die Errichtung einer TSA Pilotanlage ermittelt werden. Mit den aus der Prozesssimulation ermittelten Betriebsmitteln, wie Strom, Wasser und Biogasbedarf, wurden die zu erwartenden Betriebskosten ermittelt. Die daraus resultierenden CAPEX und OPEX wurden in weiterer Folge herangezogen, um das technoökonomische Potential der entwickelten Aufbereitungstechnologie abzuschätzen sowie die entwickelte TSA Biogasaufbereitungsanlage mit einer Benchmark-Technologie zu vergleichen. Als Benchmark-Technologie wurde dazu die Aufbereitung von Biogas mittels Aminwäsche herangezogen.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Auswahl eines geeigneten CO₂ Adsorbensmaterials

Zunächst wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um geeignete, kommerziell verfügbare Adsorbensmaterialien zu identifizieren. Als Resultat wurden zwei vielversprechende Materialien ausgewählt. Zum einen wurde ein Zeolith 13X (13X MOLSIV™, Honeywell UOP) für weitere experimentelle Untersuchungen ausgewählt. Zeolith 13X wurde bereits in unterschiedli-

chen Studien für seine Eignung zur Trennung von Methan und Kohlendioxid untersucht. Diese Studien zeigen generell eine gute Eignung des Materials zur Aufbereitung von Biogas auf, liefern aber widersprüchliche Aussagen zur Adsorptionskapazität für CO₂ und CH₄ und kaum Auskunft zur Stabilität (mechanisch, thermisch, chemisch) des Materials. Aus diesem Grund wurde beschlossen, 13X selbst experimentell zu untersuchen.

Als zweites Adsorbens wurde Lewatit (Lewatit® VP OC 1065, Lanxess) ausgewählt. Bei dem Adsorbens handelt es sich um ein Polymer in Perlenform, welches mit Benzylamingruppen funktionalisiert ist. Das Adsorbens wurde von TU-VT bereits in einem Vorprojekt getestet und weist eine hohe CO₂-Adsorptionskapazität sowie eine gute mechanische Beständigkeit beim Einsatz in der TSA-Laboranlage auf. Im Zuge des gegenständlichen Projektes soll das Material noch hinsichtlich seiner Eignung für Biogasaufbereitung untersucht werden (d.h. Adsorptionsverhalten CH₄, thermische/chemische Stabilität, etc.).

4.1.1 Untersuchung der mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität ausgewählter Adsorbentien

Wirbelfähigkeit und Mechanische Stabilität:

Die Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit erfolgte experimentell in einem Wirbelschicht-Kaltmodell. In diesen Experimenten wurden nacheinander Schüttungen beider Materialien mit schrittweiser Verringerung der Gasgeschwindigkeit mit Druckluft beaufschlagt, bis die Schüttung von einem fluidisierten (Wirbelschicht) in einen nicht-fluidisierten (Festbett) Zustand überging. Dabei wurde eine minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von 0,47 m/s für 13X und 0,1 m/s für Lewatit bestimmt. Bei der Vorkonditionierung der Materialien, durch Durchströmen mit Druckluft im Festbettbetrieb, konnte bei 13X eine erhebliche Gewichtszunahme von 20% durch die geringe Restfeuchtigkeit in der Druckluft festgestellt werden. Bei Lewatit hingegen kam es bei trockener Fluidisierung zu einer erheblichen statischen Aufladung des Materials.

Um die für eine Wirbelschicht essentielle mechanische Beständigkeit der ausgewählten Adsorbensmaterialien zu testen, wurden beide Materialien in dem einstufigen Wirbelschichtaufbau über 32 Stunden fluidisiert. Dabei hat sich bei 13X ein sehr starker Abrieb, sowohl optisch als auch durch Messen des Gewichtsverlusts, feststellen lassen. Nach 32 Stunden war ein Gewichtsverlust von 4% und damit ein erheblicher Abrieb feststellbar (Abbildung 2). Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche eignet sich 13X nicht als Adsorbensmaterial in der Wirbelschicht, da ein zu hoher Abrieb erwartet wird. Lewatit hingegen zeigt auch nach 45 Stunden keinen messbaren Abrieb sowie keine optisch feststellbaren Staubablagerungen an der Apparatur. Daher wird Lewatit als geeignet für den Wirbelschichtbetrieb angesehen.

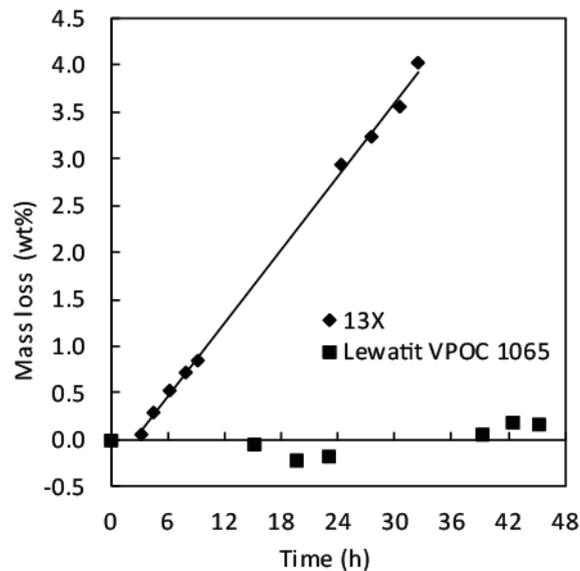


Abbildung 2: Abrieb von 13X und Lewatit in einer Wirbelschicht Test Apparatur

Thermische Stabilität:

Um die thermische Stabilität der ausgewählten Materialien zu untersuchen, wurden Proben beider Materialien in einer TGA unter Stickstoff- sowie Luftatmosphäre auf bis zu 190°C aufgeheizt und der dabei entstehende Masseverlust der Probe gemessen. Der Masseverlust der Probe kann bei näherer Betrachtung direkte Aufschlüsse über die thermische Stabilität des Materials geben und ggfs. zur Ermittlung maximaler Betriebstemperaturen dienen. Die Temperaturstabilität in Stickstoffatmosphäre ist bei Lewatit bis 110°C vollständig gegeben, danach konnte ein Gewichtsverlust von 1%, der sich ab einer Temperatur von 150°C wieder stabilisiert, festgestellt werden. Potentiell handelt es sich bei der Gewichtsabnahme um eingelagertes Wasser, das während dem Aufheizen allmählich verdunstet bis die Probe vollständig getrocknet ist und damit Gewichtskonstanz erreicht ist. Beim Aufheizen in Luftatmosphäre war bereits ab 90°C ein leichter Massenverlust messbar, der ab 110°C im selben Maße wie unter Stickstoffatmosphäre abnahm, sich aber nicht mehr stabilisierte (Abbildung 3). Laut den durchgeführten Messungen ist 13X sowohl in Stickstoff als auch in Luftatmosphäre bis mindestens 180°C stabil (Abbildung 4).

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

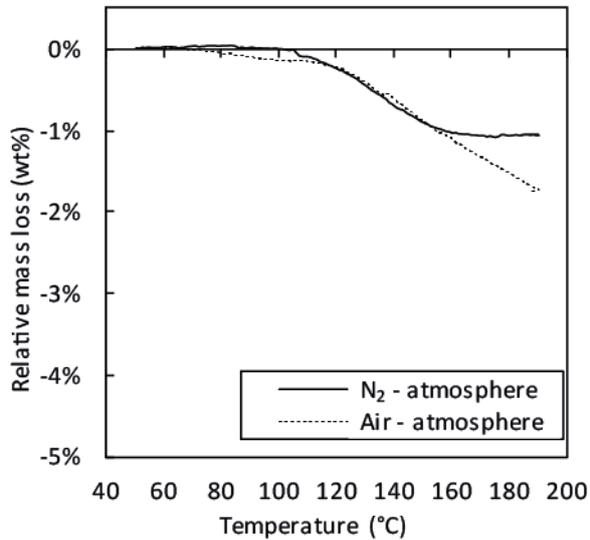


Abbildung 3: Temperaturstabilität Lewatit® VP OC 1065

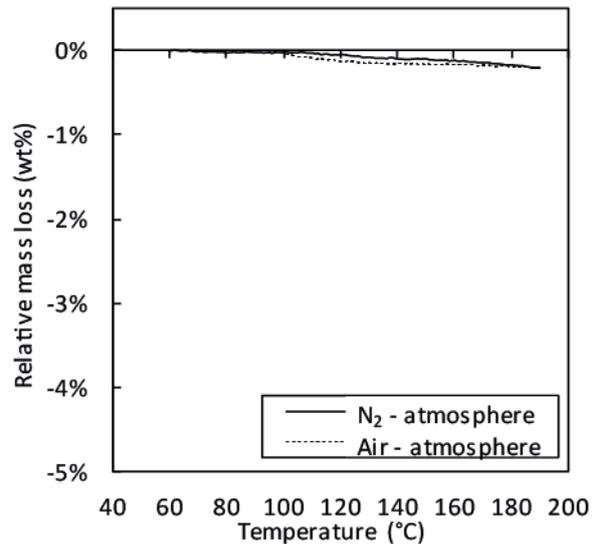


Abbildung 4: Temperaturstabilität Zeolith 13X

Lewatit war in allen Adsorptions-/Desorptionsversuchen bei einer Temperatur von 95°C vollständig regenerierbar und es konnte eine gute Zyklenstabilität (d.h. ohne Verlust von Adsorptionskapazität nach Desorption) im Versuch festgestellt werden. Das heißt, dass die ursprünglich ermittelte Adsorptionskapazität auch nach Regeneration mit Luft bei 95°C wieder vollständig erreicht werden konnte. Zeolith 13X war unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen beinahe vollständig regenerierbar (95%) und auch hier konnte die volle Adsorptionskapazität nach Regeneration mit Luft erreicht werden.

Um die Auswirkungen tieferer Regenerationstemperaturen mit Luft für Lewatit abzuschätzen, wurden in einem zyklischen Versuch einmal mit 80°C und ein weiteres Mal ohne Temperaturerhöhung (d.h. bei 40°C) desorbiert. Bei 80°C Desorptionstemperatur konnte in demselben Zeitraum wie zuvor bei 95°C eine Regeneration zu 90% und bei 40°C lediglich zu 40% erreicht werden. Daraus folgt, dass sich die Verweilzeit des Adsorbens im Desorber und damit das aktive Desorber-Inventar mit abnehmender Regenerationstemperatur erhöhen muss, um eine vollständige Regeneration des Materials auch bei tiefen Temperaturen gewährleisten zu können.

Chemische Stabilität:

Um die Auswirkungen von H₂S und NH₃ auf die Adsorbensmaterialien abzuschätzen, wurde eine Literaturstudie durchgeführt. Dabei ging es vorrangig um das bereits ausgewählte Adsorbensmaterial Lewatit und die potentiellen Auswirkungen auf dessen Aminfunktionalisierung durch H₂S. Existierende Studien weisen keine negativen Auswirkungen von H₂S auf aminfunktionalisierte Adsorbensmaterialien aus. H₂S kann bei relativ tiefen Adsorptionstemperaturen von ca. 20°C reversibel an aminfunktionalisierten Adsorbensmaterialien adsorbiert werden. Zyklische H₂S Versuche zeigten, dass auch bei wiederholter Adsorption und Desorption von H₂S kein Kapazitätsverlust zu erwarten ist. Die Adsorption von H₂S ist jedoch gehemmt, wenn wesentlich größere Mengen an CO₂ im Gasstrom vorliegen. Für den vorlie-

genden Anwendungsfall ist daher mit keiner oder sehr geringer H₂S Adsorption zu rechnen, da die CO₂ Endkonzentration in jedem Falle ein Vielfaches der H₂S Konzentration beträgt. Die Auswirkung von H₂S wurde im Zuge der Aufbereitungsversuche mit der kontinuierlichen TSA-Laboranlage bei der Biogasanlage Strem (Kapitel 4.2.2) näher untersucht. Zu den Auswirkungen von NH₃ auf aminfunktionalisierte Materialien gibt es bisher keine dokumentierten Versuche in der Literatur. Es ist jedoch aufgrund der Reaktionsmechanismen an aminfunktionalisierten Materialien nicht von einer Degradierung durch NH₃ auszugehen.

4.1.2 Bestimmung von Adsorptionsisothermen ausgewählter Adsorbensmaterialien

Charakterisierung der ausgewählten Materialien:

Zunächst wurden Versuche zur Bestimmung der Gleichgewichtsadsorptionsbeladungen in einer Festbettapparatur durchgeführt. Es wurden Versuche zur CO₂ Reingasadsorption in einem Konzentrationsbereich von 2-50%, CH₄ Reingasadsorptionsversuche in einem Konzentrationsbereich von 5-50% sowie Mischgas-Adsorptionsversuche von CO₂ und CH₄ für beide Materialien durchgeführt.

Zusätzlich zu den Versuchen im Festbett wurden weitere Messungen mit einer thermogravimetrischen Analysewaage (TGA) durchgeführt. In diesen Versuchsdurchgängen wurde zusätzlich zu weiteren Adsorptionsversuchen auch die thermische Stabilität in Stickstoff- und Luftatmosphäre bis 190°C (wie in 4.1.1 beschrieben) sowie die Zyklen-Stabilität bei aufeinanderfolgenden Adsorptions- und Desorptionsbedingungen für beide Materialien ermittelt.

Die Ergebnisse aus den Versuchen in Festbett und TGA zeigten für beide Materialien eine hohe CO₂ Adsorptionskapazität sowie eine, in den verwendeten Versuchsaufbauten nicht messbare, CH₄ Adsorption. Daraus wurde geschlossen, dass mit den ausgewählten Materialien hohe Selektivitäten erzielt werden können und dadurch voraussichtlich mit einem vernachlässigbar kleinem CH₄ Schlupf im TSA Prozess (d.h. vom Biogas-Eingangsstrom im Adsorber hin zum Desorber-Abgas) durch Co-Adsorption von CH₄ zu rechnen ist. Zudem konnte keine Querverbeeinflussung von CH₄ auf den Adsorptionsvorgang von CO₂ festgestellt werden.

Modellierung der Adsorptionsisothermen:

Nachdem bei den experimentellen Untersuchungen keine Adsorption von CH₄ auf beiden Adsorbensmaterialien gemessen werden konnte, beschränkt sich die Modellbildung auf die mathematische Beschreibung der CO₂-Adsorption im Gleichgewicht. Um ein mathematisches Modell für die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen der Adsorbensmaterialien zu erstellen, wurden zwei Adsorptionsmodelle verwendet und verglichen. Zum einen wurde der Ansatz nach Langmuir verwendet, der eine gute Annäherung für die ermittelten Adsorptionsisothermen von Zeolith 13X darstellt. Es wurde festgestellt, dass das Adsorptionsmodell nach Langmuir das Adsorptionsverhalten von CO₂ auf Lewatit, für den relevanten Konzentrationsbereich, nicht hinreichend genau beschreibt. Daher wurde in weiterer Folge eine Beschreibung mit Hilfe des Adsorptionsmodells nach Toth durchgeführt. Dieses Adsorptionsmodell ermöglicht eine sehr exakte Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von CO₂

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

auf Lewatit und 13X (Abbildung 5 und Abbildung 6). Mithilfe der ermittelten Parameter für das Toth-Modell können nun auch andere Temperaturen sowie alle CO_2 Partialdrücke über den relevanten Bereich simuliert und die jeweilige Adsorptionskapazität ermittelt werden.

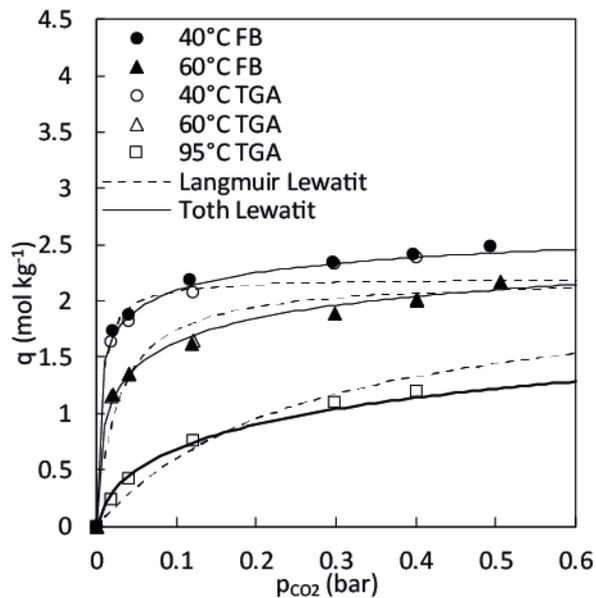


Abbildung 5: Gemessene CO_2 Adsorptionskapazitäten mit Langmuir und Toth Fit auf Lewatit® VP OC 1065

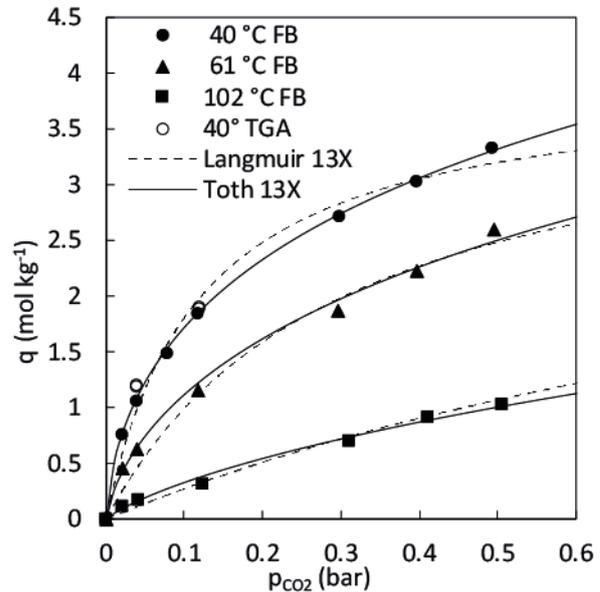


Abbildung 6: Gemessene CO_2 Adsorptionskapazitäten mit Langmuir und Toth Fit auf Zeolith 13X

Um die für das Toth-Modell ermittelten Parameter zu validieren sowie weitere Erkenntnisse für den Wärmebedarf und Wärmeübergang zu erlangen, wurden zusätzliche Versuche in einer DSC/TGA mit beiden Materialien durchgeführt. Hierbei wurden für verschiedene Beladungen die Adsorptionenthalpien gemessen und mit den, über das Toth-Modell, modellierten Werten verglichen. Die Messwerte stimmten weitgehend gut mit den modellierten Werten überein (Abbildung 7 und Abbildung 8).

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

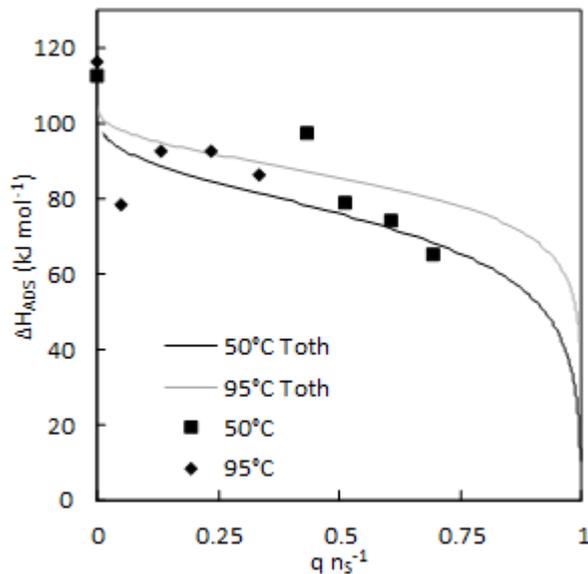


Abbildung 7: Mittels DSC gemessene (Datenpunkte) und mit Toth-Modell modellierte (durchgezogene Linien) Adsorptionseenthalpien für Lewatit

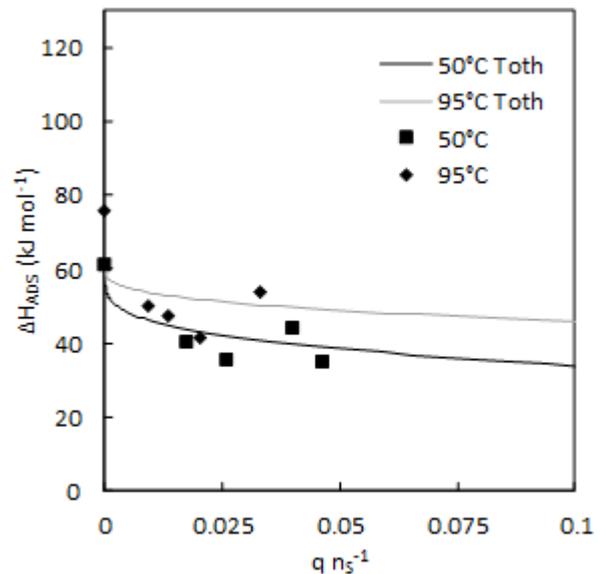


Abbildung 8: Mittels DSC gemessene (Datenpunkte) und mit Toth-Modell modellierte (durchgezogene Linien) Adsorptionseenthalpien für 13X

Zusätzlich wurde aus diesen Messungen die spezifische Wärmekapazität für beide Materialien ermittelt, welche in weiterer Folge zur Berechnung des sensiblen Wärmebedarfs für die Temperaturänderung des Adsorbens im TSA Prozess benötigt wird. Die ermittelten Werte für die spezifische Wärmekapazität betragen für Lewatit 1,58 kJ/kgK und für 13X 0,93 kJ/kgK. Diese Werte decken sich gut mit Literaturwerten welche mit 1,5³ beziehungsweise 0,92⁴ kJ/kgK angegeben sind.

Aus Vorprojekten und aus Literaturquellen ist bekannt, dass die Adsorption von H₂O auf Lewatit eine wesentliche Rolle im TSA Prozess spielt und damit die Adsorptionskapazität von CO₂ sogar gesteigert werden kann. Im Gegenzug dazu ist aus der Literatur bekannt, dass 13X bereits bei geringen Feuchtegraden im Fluidisierungsgas einen Teil seiner CO₂ Kapazität einbüßt. Aus diesem Grund wurde für das ausgewählte Adsorbens (d.h. Lewatit, siehe Versuche zu mechanischer Stabilität in 4.1.1) zusätzlich zum trockenen CO₂-Adsorptionsmodell, ein geeignetes Co-Adsorptionsmodell für CO₂ und H₂O bereitgestellt. Hierfür wurden keine weiteren Experimente durchgeführt, stattdessen wurde das Co-Adsorptionsmodell basierend auf existierenden Literaturdaten³ sowie Resultaten aus anderen Projekten aufgebaut.

³ R. Veneman, N. Frigka, W. Zhao, Z. Li, S. Kersten, and W. Brilman, "Adsorption of H₂O and CO₂ on supported amine sorbents," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 41, pp. 268–275, Oct. 2015

⁴ K. T. Chue, J. N. Kim, J. Yoo, S. H. Cho, and T. Yang, "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 591–598, 1995

4.2 Untersuchungen in einer TSA-Laboranlage zur Aufbereitung von realem und simuliertem Biogas

4.2.1 Kontinuierliche CO₂-Trennversuche aus synthetischem Biogas

Die bestehende Versuchsanlage (BSU) wurde ursprünglich für die CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen ausgelegt. In dieser Anwendung liegt der CO₂ Gehalt am Adsorbereintritt typischerweise zwischen 2-12 %-Vol. Bisher wurden in der Versuchsanlage typischerweise Tests mit CO₂ Eintrittskonzentrationen von 4 %-Vol. und maximal 12 %-Vol. durchgeführt. Um eine erste Abschätzung für die Betriebsbedingungen der Labor-Wärmepumpe zu treffen, wurden Versuche mit 20% und 27% CO₂ bei zwei verschiedenen Heiz- und Kühlmitteltemperaturen durchgeführt. Im Versuch wurde angestrebt, die Temperaturspreizung zwischen dem Heiz- und Kühlmedium möglichst gering zu halten, um damit einen möglichst realistischen Arbeitsbereich der Laborwärmepumpe zu testen. Aufgrund der eingestellten Betriebsbedingungen (hohe CO₂-Eingangskonzentration, geringe Temperaturspreizung zwischen Kühl- und Heizmedium) und der limitierten Oberfläche der Stufenwärmeübertrager in beiden Kolonnen konnte nur ein sehr geringer Temperaturwechsel von 20°C zwischen Adsorber und Desorber realisiert werden. Somit wurden in diesem Vortest nur sehr schlechte Abscheideleistungen von bis zu 23% erreicht (Abbildung 9, Betriebspunkte: BG1, BG1a, BG2, BG2a). Die Schlussfolgerung aus diesem Test war, dass ein gleichzeitig optimaler Betrieb der bestehenden TSA-Versuchsanlage und der Labor-Wärmepumpe aufgrund der fehlenden Wärmeübertragungsfläche innerhalb der Kolonnen nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde beschlossen, die Laborwärmepumpe im Projekt nicht zu bauen und zu betreiben und den Betrieb der TSA-Laboranlage hinsichtlich der CO₂-Abscheidung zu optimieren (d.h. Betrieb mit höherer Temperaturspreizung von Kühl- und Heizmedium, Umbaumaßnahmen, Regeneration mit Dampf, etc.).

In weiteren Folgeversuchen wurde ein Betrieb mit trockener Regeneration in Stickstoffatmosphäre bei verschiedenen Desorbtemperaturen getestet. Diese Versuche sollten zum einen die obere Grenze für den möglichen Wärmeeintrag in den Desorber über die vorhandenen Wärmeübertrager zeigen. Zum anderen dienten diese Versuche dazu, den Einfluss der Regenerationstemperatur auf die Effizienz der Stufen in der TSA Laboranlage, gegenüber dem idealen Gleichgewichtsmodell, abzuschätzen. In diesen Versuchen wurde außerdem eine CO₂ Konzentration von 40% getestet, da dies die vom Projektpartner Biogas Strem angegebene, durchschnittliche CO₂-Konzentration des Biogasstroms in Strem widerspiegelt. Bei einer Betriebstemperatur von 50°C im Adsorber und 80°C im Desorber konnte lediglich eine Abscheideleistung von 16% erzielt werden (Abbildung 9, BG3). Die daraus errechnete mittlere Stufeneffizienz beläuft sich auf 26% vom idealen Gleichgewichtsmodell. Bei einer Erhöhung der Desorbtemperaturen auf 92°C konnte die Abscheideleistung auf 23% gesteigert sowie eine mittlere Stufeneffizienz von 41% erzielt werden (Abbildung 9, BG3a). Dies lässt darauf schließen, dass bei einer zu niedrigen Regenerationstemperatur die Desorptionskinetik wesentlich beeinflusst wird und dadurch schlechtere Regenerationsgrade erzielt werden, welche sich in Folge auf die Effizienz der Adsorberstufen auswirken (siehe auch Regenerationstests in 4.1.1).

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Um höhere Regenerationstemperaturen zu erzielen sowie die positiven Effekte der H₂O/CO₂ Co-Adsorption zu nutzen, wurden weitere Versuche mit Dampfregeneration durchgeführt. Aufgrund der maximalen Kapazitäten der vorhandenen Durchflussregler wurde der CO₂ Gehalt im simulierten Biogas auf 35% reduziert. In den ersten beiden Dampf-Versuchen wurden zwei Regenerationstemperaturen (BG4a: 103°C und BG4b: 111°C) mit 8,6 kg/h Dampf evaluiert. In weiterer Folge wurde der Materialumlauf (SCR) von ca. 20 kg/h auf 45 kg/h erhöht (BG4c). Dies führte zum einen zu einer Steigerung der Abscheide Effizienz von 29% (BG4a) auf 49% (BG4c), zum anderen aber auch zu einem Abfall des Temperatur-Swings. Aufgrund des hohen Umlaufs konnte nicht mehr genug Kühlleistung im Adsorber bereitgestellt werden und die Adsorbentemperatur erhöhte sich auf 66°C, während die Desorbentemperatur um ca. 5°C auf 105°C sank.

Abgesehen von den höheren Abscheideeffizienzen brachte die Regeneration mit Dampf noch den weiteren Vorteil, dass das Material keine statische Aufladung mehr zeigte und somit ein wesentlich stabilerer Betrieb der Anlage möglich war. Die wichtigsten Ergebnisse der Versuche mit Dampf-Regeneration (BG4a-c) sind in Abbildung 9 dargestellt.

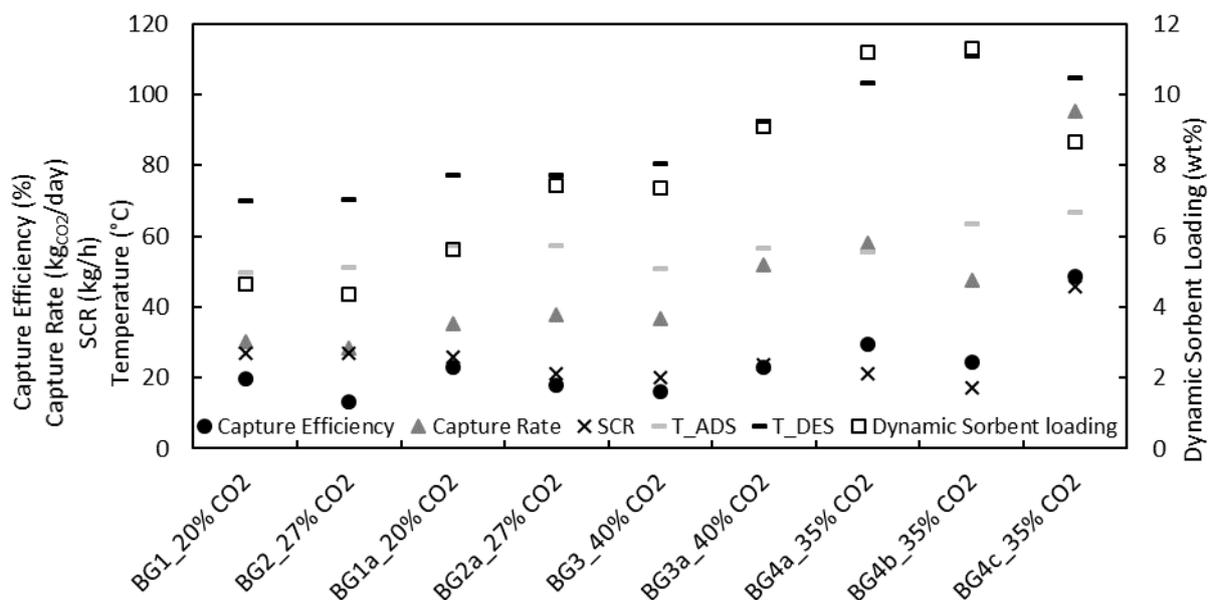


Abbildung 9: Erreichte Abscheideleistungen und Beladungen bei Versuchen in der TSA-Laboranlage

Um die in den Projektzielen definierte Validierung und Optimierung des Prozessmodells zu erreichen, wurden weitere Versuche mit Parametervariationen durchgeführt. Diese dienten vorrangig dazu, eine sogenannte Stufeneffizienz für das Simulationsmodell zu quantifizieren und die einzelnen Parameter-Einflüsse auf die Stufeneffizienz zu ermitteln. Die Einführung der Stufeneffizienz beruht auf der in den Versuchen in der TSA-Laboranlage gemessenen Abweichungen vom idealen Gleichgewichtsmodell, welches zuvor mittels TGA und Festbettversuchen ermittelt wurde. Es wurden dabei Parametervariationen durchgeführt, wo bei möglichst identen Rahmenbedingungen, die CO₂ Konzentration, die Adsorbentemperaturen sowie der Adsorbensumlauf variiert wurde. Mit der Variation des Adsorbensumlaufs (16 kg/h, 20 kg/h, 25 kg/h) sollte ermittelt werden, welchen Einfluss eine verkürzte Adsor-

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

bensverweilzeit in den Stufen und somit eine verkürzte Gas-Feststoff-Kontaktzeit auf die Effizienz der einzelnen Adsorberstufen hat. Bei der Variation der Adsorbertemperatur (50°C, 60°C, 65°C) sollte ein möglicher Einfluss der Temperatur auf die Adsorptionskinetik ermittelt werden. Bei der Variation der CO₂ Konzentrationen (6%, 12%, 24%), sollte evaluiert werden, ob eine höhere CO₂ Konzentration, beispielsweise die Triebkraft der Adsorption erhöht und somit Einfluss auf die nötige Gas-Feststoff-Kontaktzeit hat. Die Ergebnisse der Parametervariationen sind in Abbildung 10 dargestellt.

Ausgangspunkt für alle Parametervariationen war eine CO₂ Konzentration von 6%, ein Adsorbensumlauf von ca. 20kg/h sowie eine Adsorber Temperatur von 50°C und eine Desorber Temperatur von ca. 100°C. Diese Parameter wurden als Ausgangspunkte gewählt, da sie einen sehr stabilen Betriebspunkt der TSA Laboranlage darstellen und für die Variationen genügend Spielraum für die in der TSA Laboranlage möglichen Parameteränderungen bieten (Begrenzungen durch Adsorber/Desorber Design, MFC Dimensionierung, verfügbare Wärmetauscher-Fläche, etc.). In einem Biogas Aufbereitungsprozess würde ein solcher Betriebspunkt in etwa die Abscheideeffizienzen im oberen Stufenbereich des Adsorbers widerspiegeln.

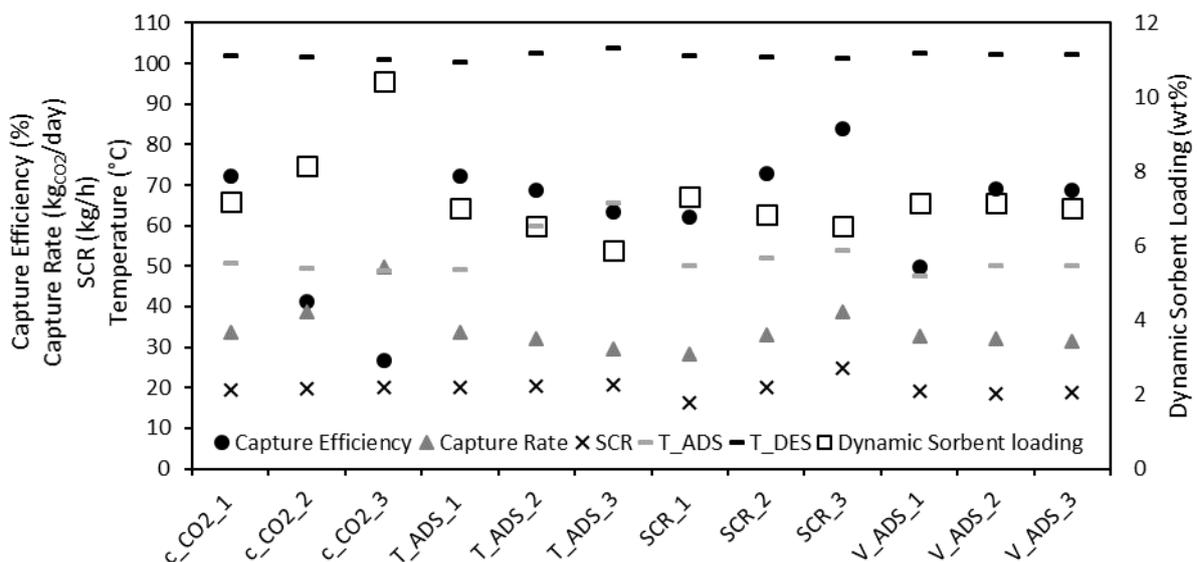


Abbildung 10: Erreichte Abscheideleistungen und Beladungen bei Parametervariationen zur Ermittlung der Stufen Effizienz in der TSA-Laboranlage

Nachdem die Ergebnisse von BG_4c, mit hohem Adsorbens-Umlauf und Dampfregeneration bereits eine vielversprechende Richtung aufweisen, wurden weitere Versuche mit einem anderen Desorber Design durchgeführt. Dazu wurde der bestehende 5-stufige Desorber durch einen einstufigen Bewegtbett-Desorber ersetzt. Ziel war es, noch höhere Adsorbens-Umläufe zu ermöglichen, welche nicht durch den Adsorbentransport zwischen den Stufen limitiert sind sowie durch die geringeren nötigen Mengen an Spülgas/-dampf (keine Fluidisierung) eine Reduktion des nötigen Energieinputs zu ermöglichen. Zuerst wurde ein Versuchspunkt (MB_bioCH4_1), mit möglichst ähnlichen Parametern wie BG_4c (SCR 45 kg/h, 35%

CO₂), jedoch mit einem um zwei Drittel reduzierten Dampf Einsatz, in der TSA-Laboranlage aufgenommen. Im Anschluss wurde der Adsorbensumlauf auf 71 kg/h erhöht, wobei eine Abscheideeffizient von 52% erzielt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt.

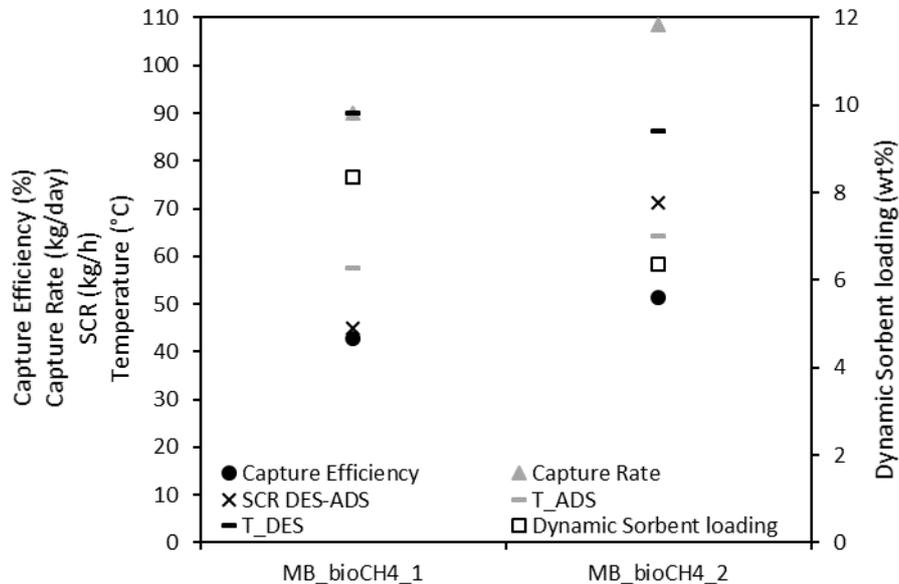


Abbildung 11: Erreichte Abscheideleistungen und Beladungen bei Versuchen mit Bewegtbett-Desorber in der TSA Laboranlage

Vergleicht man den Energiebedarf von BG_4c (5-stufiger Desorber) mit dem Energiebedarf von MB_bioCH4_1 (Bewegtbett-Desorber), so wird, bei vergleichbarer Abscheideleistung, mit dem Bewegtbett-Desorber lediglich ein Viertel der Regenerationsenergie benötigt. Die Energieersparnis resultiert zwar vorwiegend aus der Dampfreduktion, jedoch konnte auch der Wärmeeintrag über die Wärmetauscher um ca. 20% reduziert werden.

Aufgrund der Ergebnisse zur Reingas- und Co-Adsorption von CH₄/CO₂ sowie der fehlenden Desorber-Abgasnachbehandlung beim Einsatz von CH₄ wurden die Versuche in der TSA-Laboranlage mit einer N₂/CO₂ Gasmischung, anstatt der ursprünglich geplanten CH₄/CO₂ Gasmischung, durchgeführt. Nach einem entsprechenden Umbau der TSA-Laboranlage wurde CH₄ erst im Zuge der Biogasaufbereitungsversuche in Strem eingesetzt.

4.2.2 Live-Gas Versuche zur kontinuierliche Biogasaufbereitung an der Biogasanlage Strem

Auslegung und Errichtung der Versuchsanordnung

Basierend auf grundlegenden Abstimmungen zu Biogas Qualität und Verfügbarkeit zwischen den Projektpartnern BG Strem und TU-VT wurde seitens TU-VT ein erstes Konzept zur abgeänderten Prozessführung ausgearbeitet. Aufgrund der ursprünglichen Auslegung der TSA-Laboranlage zur Abgasreinigung sind sicherheitsrelevante Änderungen an der Prozessführung sowie am Anlagenaufbau selbst, notwendig. Mithilfe von TU-intern durchgeführten HAZID und HAZOP Studien wurden potentielle Gefahrenquellen am aktuellen Anlagensetup

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

aufgezeigt und (bauliche/operative) Maßnahmen ausgearbeitet, die einen sicheren Versuchsbetrieb ermöglichen. Auf Basis dieser Studien wurde ein finaler Umbau und Kostenplan erstellt. In Abbildung 12 ist das P&ID Schema der adaptierten TSA-Laboranlage dargestellt (Änderungen/Neuerungen gegenüber altem Aufbau sind rot markiert).

Nach Abschluss der Umbauarbeiten und ersten Vortests mit N_2 und CO_2 Gemischen am Standort Wien wurde die Anlage nach Strem überstellt und in die bestehenden Biogasleitungen eingebunden.

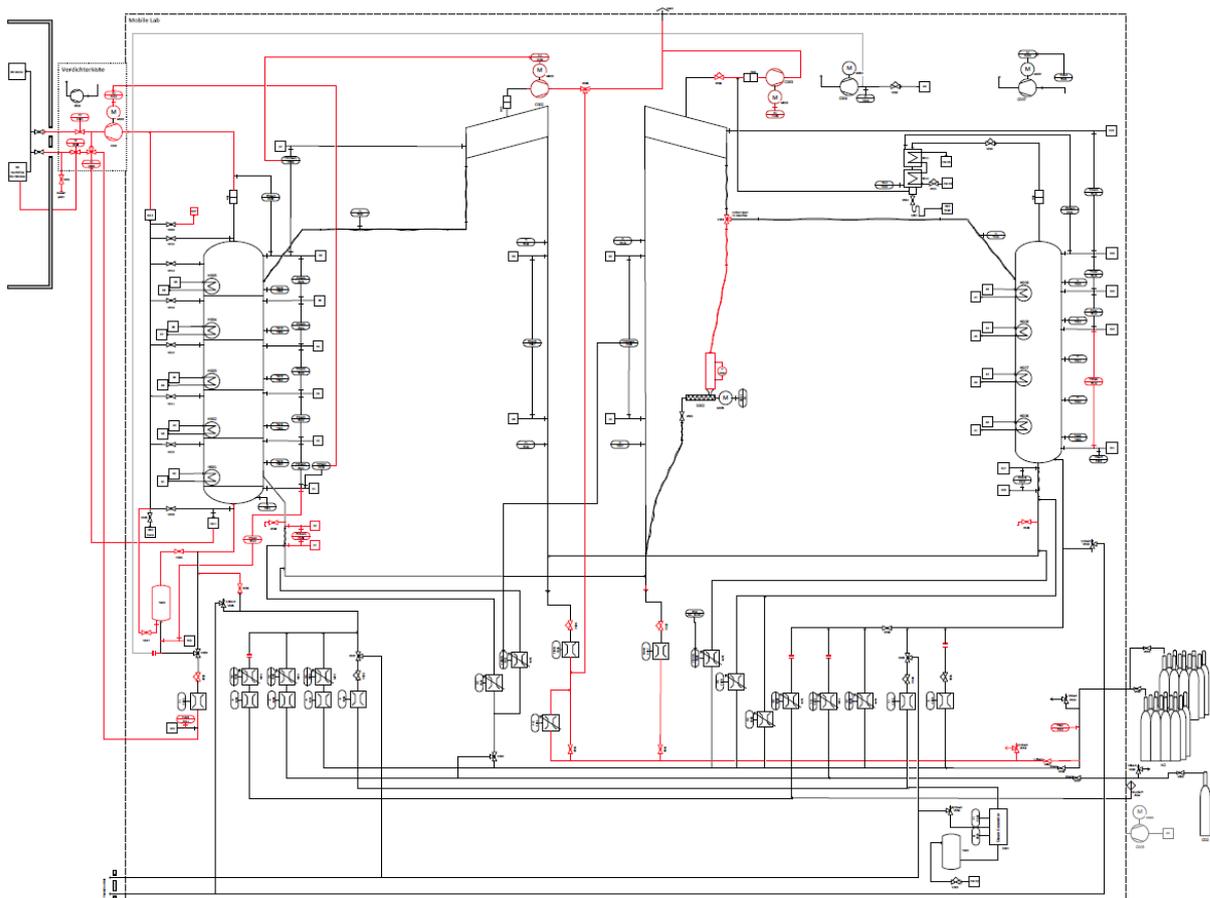


Abbildung 12: P&ID Schema der adaptierten TSA-Laboranlage (Änderungen gegenüber ursprünglichem Aufbau sind in Rot dargestellt)

Versuch zur kontinuierlichen CO_2 – Abtrennung mittels TSA aus realem Biogas

Für die Versuche zur Aufbereitung von realem Biogas waren drei verschiedene Versuche geplant, wobei im ersten Versuch („Benchmark“) ähnliche Betriebsparameter wie im letzten Versuch mit simuliertem Biogas (BG4c, siehe AP1.3) angestrebt wurden. Im zweiten Versuch („Recycle“) wurde ein Teilstrom frischen Biogases aus der Biogasanlage mit einem Teilstrom aufbereitetem Biogas nach dem Adsorber vermischt, um die CO_2 Eingangskonzentration abzusenken und somit einen Rest CO_2 Gehalt von $\leq 2\%$ zu erzielen. Im dritten Versuch („ H_2S “) wurden die gleichen Parameter wie im Benchmark angestrebt, jedoch wurde die H_2S Vorabscheidung mittels Aktivkohlefilter umgangen. Damit sollten die Auswirkungen und eine potentielle Co-Adsorption von CO_2 und H_2S untersucht sowie die Materialstabilität

gegenüber H₂S getestet werden. Aufgrund von widersprüchlichen Ergebnissen und einem erheblichen Einfluss geringfügiger Prozessparameteränderungen wurden im Anschluss sowohl die Versuche Benchmark als auch H₂S wiederholt. In Abbildung 13 sind die wichtigsten Prozessparameter dargestellt.

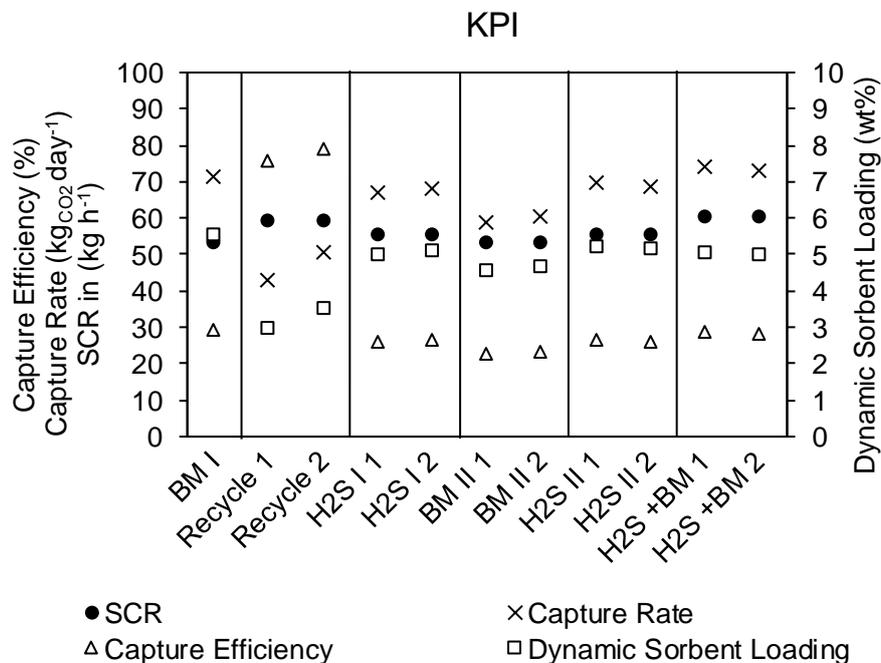


Abbildung 13: Performance Parameter der Biogasversuche in Strem.

In Summe wurden drei verschiedene Betriebspunkte in sechs Versuchen getestet. Die Bezeichnungen 1 und 2 (z.B. Recycle 1 und Recycle 2), am Ende der Versuchsbezeichnung laut Abbildung 13, verweisen jeweils auf die zwei Messzyklen, die pro Versuch durchgeführt wurden (d.h. nach 1h und nach 3h stabiler Betriebsdauer). Je Messzyklus wurden dabei die CO₂, CH₄ und O₂ Konzentration in jeder Adsorber Stufe, der Feststoffumlauf (SCR) sowie, im Falle der H₂S Versuche, die H₂S Konzentration am Adsorber Eingang, Adsorber Ausgang, Riser und Desorber Ausgang gemessen. Im Zuge der Benchmark Tests (BM I, BM II 1&2, H₂S+BM 2) wurde die maximale CO₂ Abscheideleistung in einem stabilen Betriebszustand mit reinem Biogas evaluiert. Durch das Rückführen eines aufbereiteten Teilstroms im Zuge des Recycle Versuchs konnte ein Rest CO₂ Gehalt im Biomethan von 2% erzielt werden. Dazu musste jedoch das frische Biogas auf einen CO₂ Gehalt von 9% verdünnt werden. Bei den H₂S Versuchen (H₂S I 1&2, H₂S II 1&2, H₂S+BM 1) wurde das Biogas mit einer mittleren H₂S Konzentration von 250ppm am Adsorber aufgegeben. Mittels Gastec Messröhrchen konnte eine H₂S Co-Adsorption im Adsorber und eine H₂S Desorption im Desorber nachgewiesen werden. Da jedoch lediglich rund 5% des Gesamt-H₂S im Biogasstrom mit abgetrennt wurden, ist es für die Anwendung des TSA Verfahrens im größeren Maßstab notwendig eine H₂S Vorabscheidung zu berücksichtigen. Sowohl der mit dem CO₂ an die Umgebung abgegebene H₂S Gehalt als auch der verbleibende H₂S Gehalt im Biomethan übersteigen die Grenzwerte für Emission und Netzeinspeisung.

4.3 Optimiertes Wärmetauscher-Konzept

Aufgrund der auftretenden Reaktionswärme, die bei der Adsorption freigesetzt oder bei der Desorption aufgenommen wird, musste ein adäquates System eines Wärmeübertragers entwickelt werden. Dieses System hat dafür zu sorgen, dass die freigesetzte Reaktionswärme im Wirbelschichtreaktor abgeführt wird, um die eingestellte Betriebstemperatur zu halten. Gegengleich muss auf der Desorberseite die Wärme hinzugefügt werden, um eine effiziente Desorption des CO₂ vom Adsorbens zu ermöglichen. Daher wurde im Zuge dieses Projektes ein solches optimiertes Wärmetauscher-Konzept für eine TSA Biogasaufbereitungsanlage erstellt. Es wurden numerische und experimentelle Überlegungen angestellt, welche mithilfe von Literaturrecherchen unterstützt wurden. Vorhandene mathematische Korrelationen aus der Literatur ermöglichen eine Abbildung der Wärmeübergänge von Wärmeübertragerflächen auf die Wirbelschicht für spezielle Geltungsbereiche und Bettmaterialien. Da die aus der Literatur verfügbaren Eigenschaften (Spezielles Adsorptionsmaterial, Partikeldurchmesser, Durchmesser der WT-Rohre, Bündel-Anordnung, Rippenrohre) aber von den im TSA-Prozess erforderlichen und notwendigen Eigenschaften stark abweichen, wurden eigene experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Die daraus gewonnenen Resultate wurden durch das Validierungsverfahren nach VDI 2048 validiert und mit einer Messunsicherheitsberechnung nach DIN 1319 ergänzt. Somit konnte eine empirische Korrelation für den Wärmeübergang in der Wirbelschicht abgeleitet und in das entwickelte Prozesssimulationsmodell integriert werden.

4.3.1 Wärmeübertragerdesign

Grundlegend für das Wärmeübertragerdesign der TSA-Anlage sind Untersuchungen des Wärmeüberganges in der Wirbelschicht zwischen Bettmaterial und WT-Rohre. Nach den zu erwartenden Wärmeübergangskoeffizienten entscheidet sich auch das Design des Wärmeübertragers. Es müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden, wie zum Beispiel, die Baugröße des Wärmeübertragers für die nötige WT-Fläche, welche durch die Wirbelschicht-Reaktorgröße, die für eine ausreichende Fluidisierung verantwortlich ist, limitiert ist sowie kommerzielle Verfügbarkeit der Rohre. Es muss die Frage geklärt werden, welches Design (d.h. einfaches oder sehr aufwendig komplexes) die nötige Wärme ab- oder zuführen kann. Je komplexer das Design des Wärmeübertragers ausfällt, desto höher werden natürlich seine Investitionskosten. Aufgrund dessen wurde ein Wirbelschichtprüfstand entwickelt und aufgebaut. Dieser ermöglicht eine Aufnahme von verschiedenen Wärmeübertragerkonfigurationen, speziell fluchtend und versetzt, mit Glattrohren und Rippenrohren.

4.3.2 Auswahl geeigneter Wärmeübertragerrohre

Zunächst wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um geeignete, kommerziell verfügbare Wärmeübertragerrohre zu identifizieren. Als Resultat dieser Recherche wurden Glattrohre, Rippenrohre mit differenzierter Rippenteilung und ein spezielles segmentiertes Rippenrohr ausgewählt. Die Variationen der beschafften WT-Rohre lassen ein gutes Spektrum an mögli-

chen Designs und Wärmeübergängen untersuchen (Abbildung 14). Alle Rohre weisen einen Glattrohr-Außendurchmesser von 25mm auf. Sämtliche Rippenrohre haben eine Rippenhöhe von 10mm. Dadurch können die empirischen Messwerte, aufgrund von konstanten Parametern, gut miteinander verglichen werden.



Abbildung 14: Rippenrohre mit unterschiedlicher Rippenteilung und eines mit segmentierten Rippen

4.3.3 Betrieb des Prüfstandes

Ein Druckluftkompressor versorgt den Prüfstand über div. Rotameter für die Einstellung des Massenstromes mit der notwendigen Fluidisierungsluft. Die trockene Kompressorluft wird durch einen sogenannten „Bubbler“ mit Feuchtigkeit beaufschlagt ($\varphi=0,4$), um möglichen elektrostatischen Effekten vorzubeugen. Sollte die Luft nicht zusätzlich mit einem Grad an Feuchtigkeit versetzt werden, laden sich die Partikel des Bettmaterialies aufgrund der hohen Geschwindigkeit und Reibung elektrostatisch auf. Durch die fehlenden Wasserbrücken findet keine Entladung der Partikel auf die Umgebung statt. Die einströmende Luft in den Prüfstand wird durch einen Lochboden gleichmäßig auf das Bettmaterial verteilt. Thermoelemente messen die Betttemperatur, Lufttemperatur im Ein- und Austritt und die Temperatur des beheizten Rohres. Das „Heizrohr“ wird mittels einer Heizpatrone, gesteuert durch ein Netzgerät, auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sämtliche Messdaten werden in ein computergestütztes Messprogramm übertragen. Die nachstehenden Abbildungen veranschaulichen den Prüfstand.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

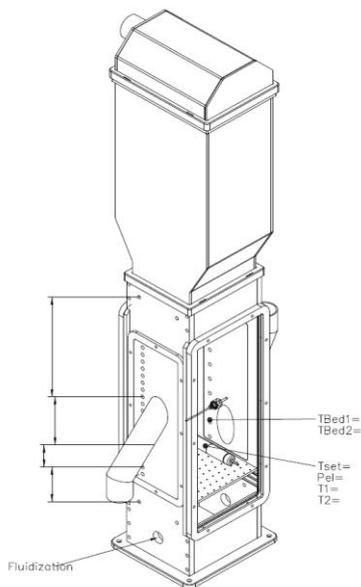


Abbildung 15: CAD-Zeichnung des Prüfstandes



Abbildung 16: Prüfstand mit Rippenrohre, versetzt und ohne Bettmaterial

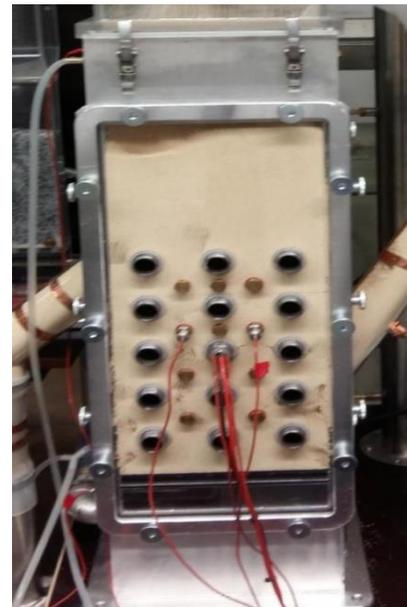


Abbildung 17: Prüfstand mit Rippenrohre, fluchtend und mit Bettmaterial

4.3.4 Wärmeübergang

Die erhaltenden Messdaten wurden nach dem standardisierten Verfahren VDI 2048 validiert. Das Ziel dieser Validierung ist es, die Energiebilanzen des Systems mit ihren thermodynamischen Grenzen zu erfüllen und zu schließen. Die Validierung erfüllt eine Art Kurvenanpassung, indem sie alle gemessenen Werte mit ihren Varianzen und Co-Varianzen verwendet, um die „wahren“ Messwerte zu berechnen, welche alle vorgegebenen Randbedingungen erfüllen.

Die unmittelbaren Ergebnisse im Vergleich Rippenrohre zu Glattrohren, ergaben eine Differenz des Wärmeübergangskoeffizienten. Die Glattrohre weisen einen gemittelten Koeffizienten von ca. 200 W/m²K auf. Bei den Rippenrohren konnte ein gemittelter Koeffizient von 80 W/m²K ermittelt werden. Der Vorteil der Rippenrohre ist die deutlich größere Fläche gegenüber den Glattrohren. Das Rippenrohr mit der kleinsten Rippenteilung (200 R/m) hat eine um 650% größere Fläche als das vermessene Glattrohr. Der geringere Wärmeübergangskoeffizient von Rippenrohren kann auf Effekte von partikelkonvektiven und gaskonvektiven Wärmetransport zurückgeführt werden.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

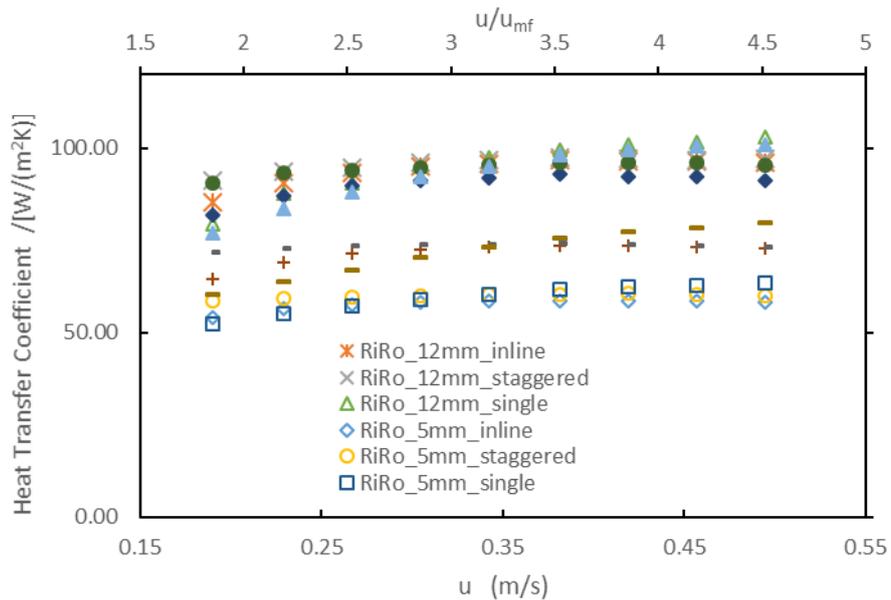


Abbildung 18: Wärmeübergang in Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit von verschiedenen Rippenrohren mit unterschiedlichen Anordnungen

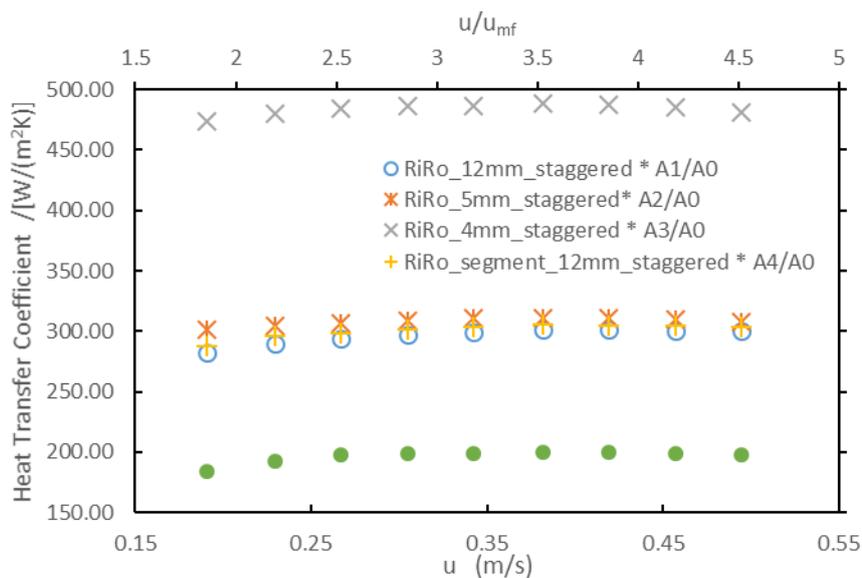


Abbildung 19: Wärmeübergang bezogen auf die Fläche der Glattrohre

4.3.5 Dimensionslose Korrelation

Durch die experimentellen Untersuchungen konnten nun dimensionslose Korrelationen mit Hilfe des Pi-Theorems entwickelt werden, welche den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Wirbelschicht und eingetauchtem Rippenrohr, in einem definierten Geltungsbereich, berechnet. Die nachstehenden Gleichungen sind für Rohrbündel sowie Einzelrohr Wärmeübergangsberechnungen zutreffend.

$$Nu_{single} = C_t * 23,4249 * Re^{0,2316} * Pr^{0,3}$$

$$Nu_{bundle} = C_t * 69,6974 * Re^{0,0587} * Pr^{0,3}$$

Gültig in dem folgenden Geltungsbereich:

Bed Material: Lewatit® VP OC 1065

$$Pr \approx 0,71$$

$$300 \leq Re \leq 810$$

$$\varphi = 40 \%$$

$$h_f = 10 \text{ mm}$$

$$d_0 = 25 \text{ mm}$$

$$s_f = 0,8 \text{ mm}$$

$$t_f = 4 \text{ mm}, 5 \text{ mm}, 12 \text{ mm}$$

$$p_h = 66,6 \text{ mm}$$

$$p_v = 58 \text{ mm}$$

In Abbildung 20 ist der Vergleich zwischen den experimentellen Daten und mathematischer Korrelationen ersichtlich. Mehr als 94 % der Werte sind in einem Korridor von $\pm 10\%$. Somit lassen sich gute Vorhersagen treffen für den zu erwartenden Wärmeübergang in dem einzuhaltenden Gültigkeitsbereich. Für die Entwicklung des Simulationsmodelles ist dieses Modell des Wärmeüberganges essenziell und wurde auch in das Wirbelschichtstufenmodell (siehe 4.5) des TSA-Prozesses integriert.

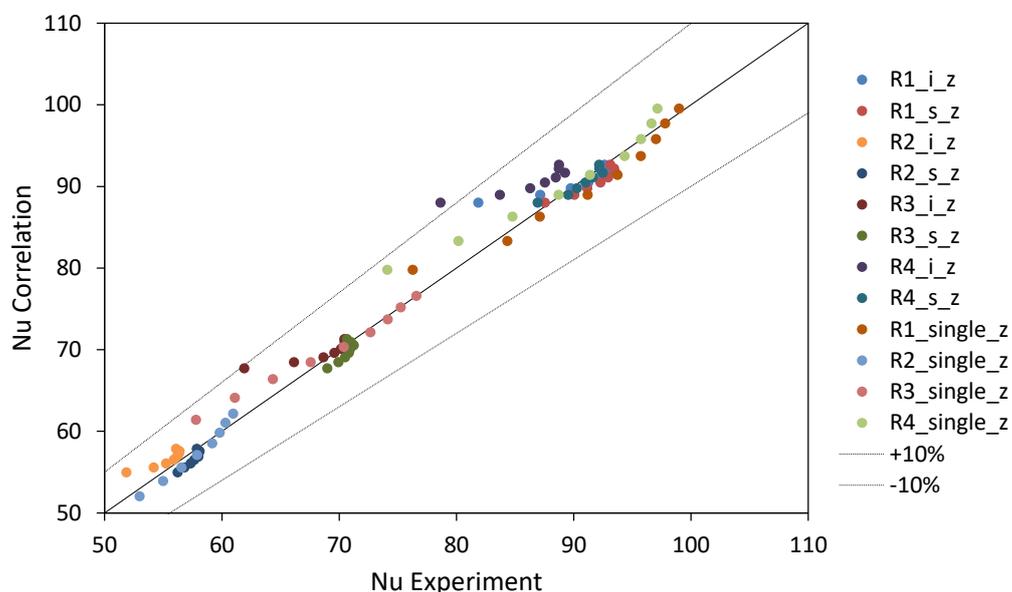


Abbildung 20: Vergleich der Nu-Zahlen von berechneten Werten auf Basis der Korrelation mit experimentell ermittelten Werten

4.3.6 Numerische Untersuchung des Wärmeüberganges

Mit dem CFD Programm ANSYS Fluent wurde eine numerische Untersuchung einer blasenbildenden Wirbelschicht mit externer Zirkulation unter Verwendung der Euler-Euler Methode vorgenommen. Zuerst wurde eine geeignete CFD Methode identifiziert und die beschreiben-

den Gleichungen, für das zu erwartende Verhalten der Wirbelschicht, ausgewählt. Ein Grundmodell sowie drei weitere Modelle wurden entworfen, um die Auswirkungen von Parametern darstellen zu können. Zur Bewertung des Strömungsregimes wurden Kriterien aufgestellt (Betaausdehnung, Ort des Auftretens der Blasen, Blasengröße und Blasenform) sowie der durchschnittliche Wärmeübergangskoeffizient berechnet. Die Simulationsergebnisse wurden anschließend mit einem Versuch und Korrelationen aus der Literatur verglichen. Der Wärmeübergangskoeffizient besitzt die gleiche Größenordnung, weicht aber signifikant vom Versuch und den Korrelationen ab. Mithilfe der Simulation lässt sich der lokale Wärmeübergang am Rohr beobachten. Der Vergleich des numerischen mit dem experimentellen Regime ist in Abbildung 21 ersichtlich. Zukünftige Anwendungen für dieses Simulationstool können die Untersuchung oder Auslegung von Wirbelschichten mit eingetauchten Rohren sein.

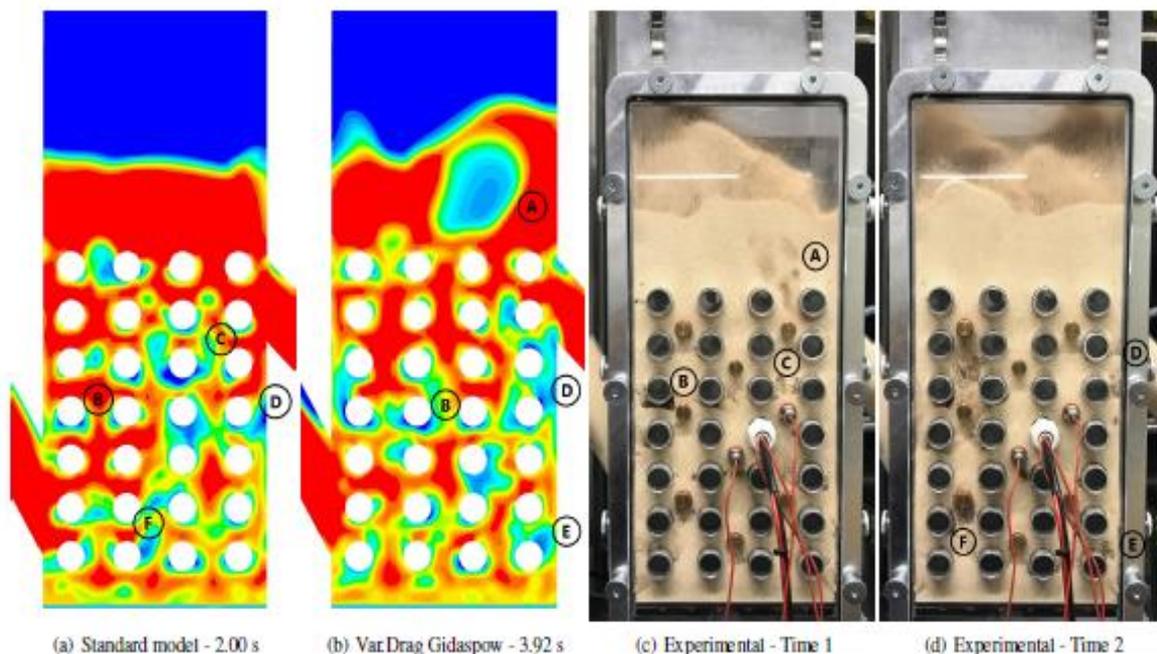


Abbildung 21: Gegenüberstellung des numerischen mit dem experimentellen Regime.

4.4 Wärmeintegrationsmaßnahmen

Um einen effizienten Energiehaushalt der TSA Biogasaufbereitungsanlage zu ermöglichen, waren verschiedene Wärmeintegrationsmaßnahmen nötig. Einen großen Teil der Effizienzsteigerung sollte dabei die Integration einer Prozesswärmepumpe bringen. Um ein möglichst effizientes und kostengünstiges Wärmepumpensystem in dem für die TSA Biogasaufbereitungsanlage vorgesehenen Temperaturbereich auszuwählen, wurden Simulationen verschiedenster Konfigurationen und Kältemittel durchgeführt (Details siehe 4.4.1).

Zudem wurden im Projektkonsortium erste Rahmenbedingungen zur Integration der TSA Biogasaufbereitungsanlage in eine bestehende Biogasanlage aufgestellt. Dabei wurde der parallele Betrieb des BHKW und der TSA Anlage ausgeschlossen. Um die benötigte Wärme

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

zur Beheizung des Fermenters bereitzustellen, wurden zwei Szenarien betrachtet. Zum einen die Auskoppelung der Wärme aus überschüssiger Prozesswärme aus der TSA Anlage oder, falls dies nicht möglich wäre, mittels biogasbefeuertem Kessel bereit zu stellen. Des Weiteren wurde aus Kostengründen auf eine Dampferzeugung mittels Wärmepumpe verzichtet und stattdessen ein einfacher Biogasdampferzeuger in das TSA-Konzept integriert. Um den Wasserverbrauch für die Dampferzeugung gering zu halten, wurde eine Wasseraufbereitungsanlage, welche das Desorber-Abgaskondensat wieder für die Dampferzeugung aufbereitet, vorgesehen.

Sämtliche dieser Rahmenbedingungen wurden für die technoökonomische Evaluierung (siehe 4.7) und die davor durchgeführte Prozesssimulation (siehe 4.5) berücksichtigt. Ein vereinfachtes Schema des abgestimmten Prozessaufbaus ist in Abbildung 22 dargestellt.

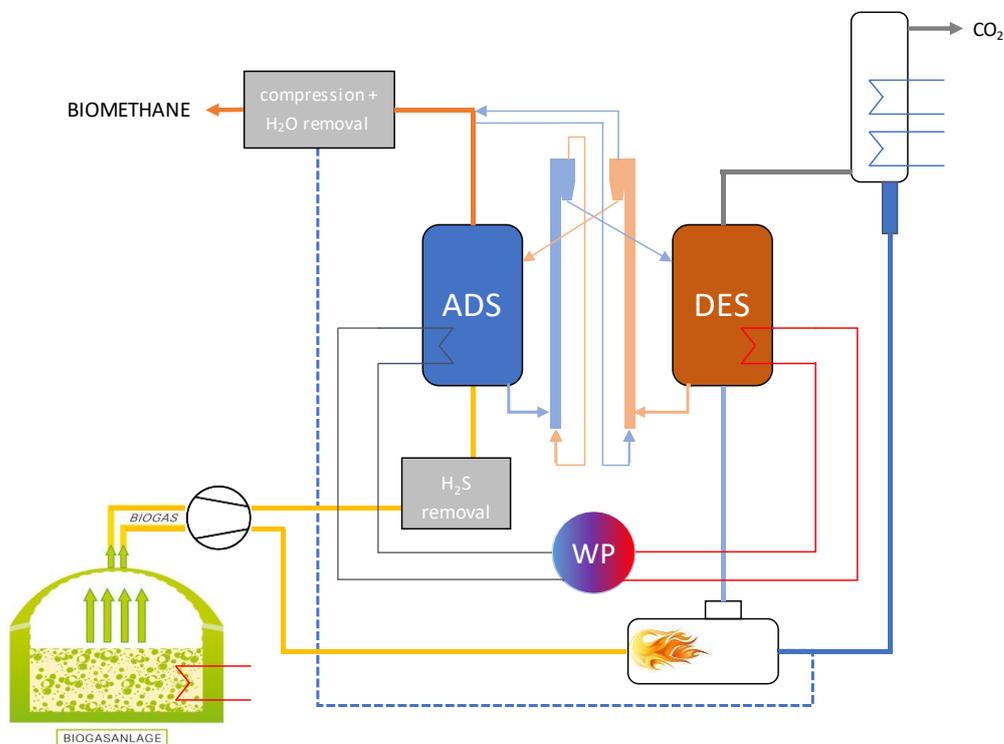


Abbildung 22: Übersichtsschema - Integration TSA-Prozess in Biogasanlage.

Zusätzlich zu den dargestellten Maßnahmen wurde ein Lean-Rich Wärmetauscher-Konzept ausgearbeitet, welches die nötige Kühl- und Heizleistung in den Adsorber und Desorberstufen verringert. Ähnlich wie bei der Benchmark Technologie Aminwäsche sollte die im regenerierten Adsorbensstrom (nach dem Desorber) enthaltene Wärme an den beladenen Adsorbensstrom (nach dem Adsorber) abgegeben werden, um so ein Vorheizen/-kühlen des jeweiligen Adsorbensstroms zu ermöglichen. Mangels geeigneter Feststoff/Feststoff Wärmetauscher wurden diese jedoch im gegenständlichen Projekt als Feststoff/Flüssig Wärmetauscher in den Heiz- beziehungsweise Kühlkreislauf der Wärmepumpe eingebunden.

4.4.1 Wärmepumpe

Die für eine Wärmepumpe relevanten Rahmenbedingungen, wie Betriebstemperaturen und thermische Leistungen, wurden zu Beginn des Projektes grundsätzlich festgelegt und schrittweise verfeinert. Die in einer TSA-Anlage vorherrschenden Temperaturen im Adsorber (für Wärmepumpe deren Wärmequellentemperaturen) und im Desorber (für Wärmepumpe deren Wärmesenkentemperaturen) sind für marktverfügbare Wärmepumpen unüblich. Das AIT hat insbesondere bei Wärmepumpen mit Senkentemperaturen über 100°C Erfahrung im Hinblick auf marktfähige Konzepte und Anlagen. Das AIT ist an nationalen und internationalen Projekten führend beteiligt, wenn es um die Entwicklung und Anwendung von solchen sogenannten Hochtemperaturwärmepumpen bis zu 160° Wärmesenkentemperaturen geht. Insbesondere bei der Auswahl der zentralen Bestandteile, wie Kältemittel, Verdichter und Schmiermittel ist diese Erfahrung von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Integration einer Wärmepumpe in die TSA Anlage wurde von Beginn an auf die Möglichkeit gesetzt, bei der techno-ökonomischen Bewertung aus mehreren grundsätzlich möglichen Wärmepumpenkonzepten auswählen zu können und nebst Kriterien wie CAPEX und OPEX auch auf Kriterien wie bspw. Nutzung von brennbaren Kältemitteln flexibel reagieren zu können. Zu Beginn wurden mögliche Kältemittel anhand deren thermodynamischen Eigenschaften unter Berücksichtigung mehrerer Kältekreisfigurationen analysiert und bewertet. Darauf aufbauend wurden die vielversprechendsten Konfigurationen (im Wesentlichen bestehend aus ausgewählten Kältemitteln und dazugehörigen Kältekreisfigurationen) in Modella™-Modellen erstellt und in einem mit den Projektpartnern festgelegten Betriebsbereich (siehe Abbildung 23) simuliert. Aus den Simulationsergebnissen wurden die wesentlichen Parameter (Heizleistung, Kühlleistung, COP – Coefficient of performance und Verdichterverdrängungsvolumen) für ein Grey-Box Model der Wärmepumpe abgeleitet, die in der Simulation des Gesamtsystems in IPSEpro integriert wurden.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

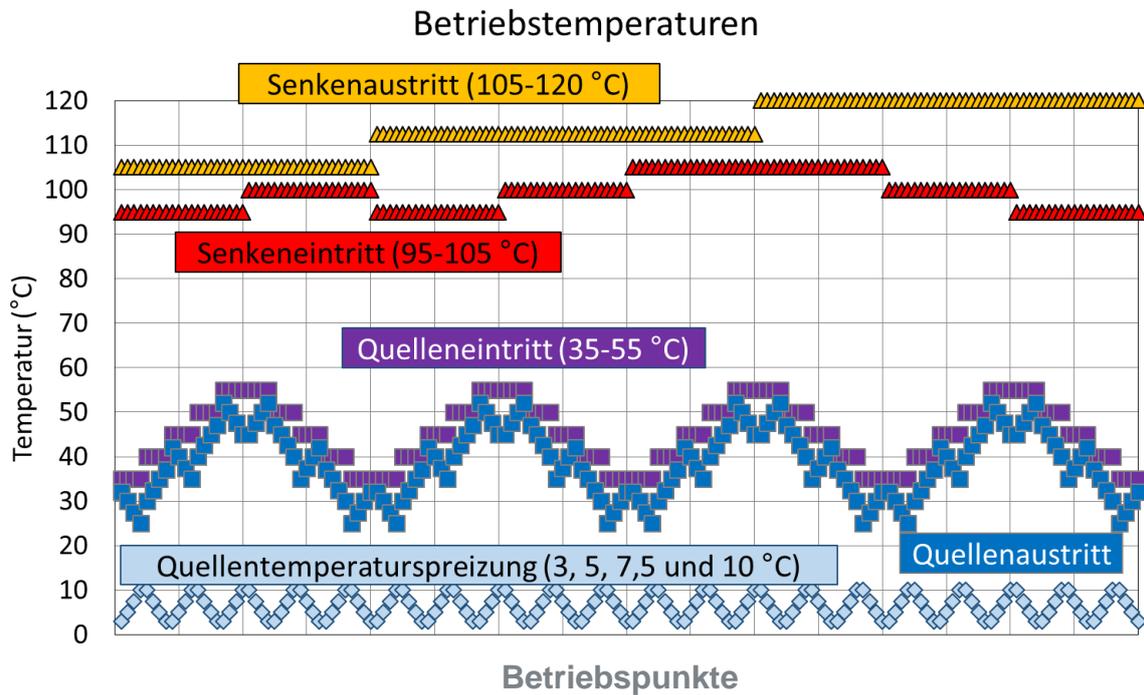


Abbildung 23: Betriebsbereich für Modellierung und Simulation der Wärmepumpe

Die einzelnen Wärmepumpenkonfigurationen unterscheiden sich deutlich voneinander in den wesentlichen Betriebsparametern, wie Effizienz und Leistung. Beispielhaft ist in der Abbildung 24 die Effizienz aller Wärmepumpenkonfigurationen anhand des kombinierten COP für alle berücksichtigten Betriebsbedingungen dargestellt. Insbesondere der COP ist ein wesentlicher Parameter für die Bewertung der Betriebskosten (OPEX).

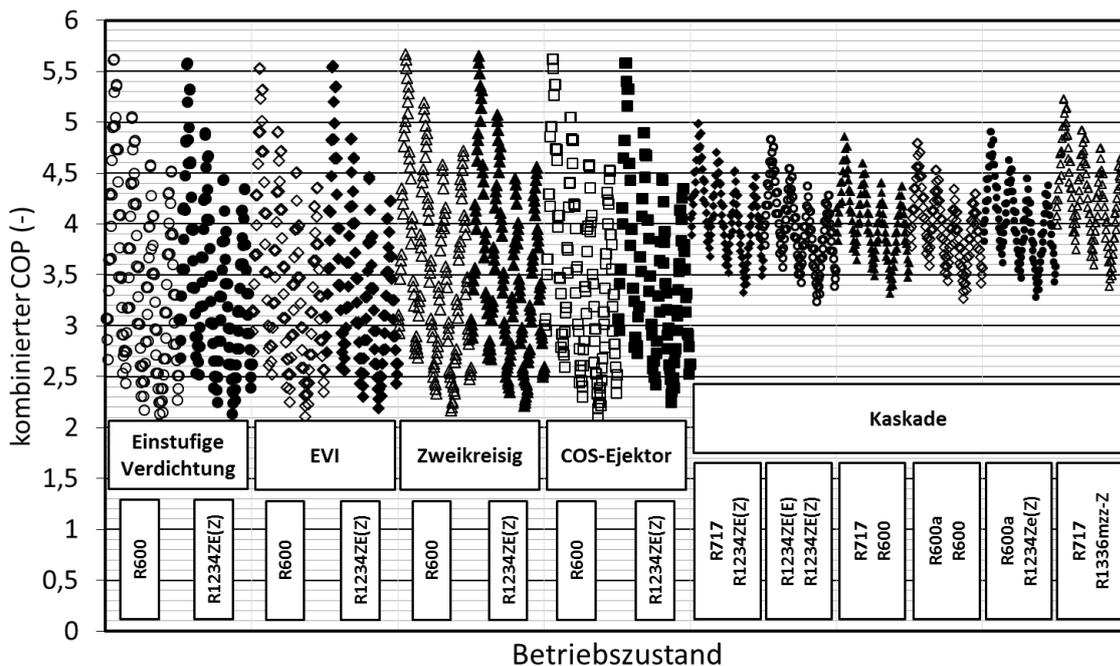


Abbildung 24: Überblick Bewertung der Effizienz aller Wärmepumpenkonfigurationen

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Im weiteren Projektfortschritt konnten der anfänglich große Bereich an Betriebsbedingungen eingeschränkt und die Auswahl und Unterscheidung der einzelnen Wärmepumpenkonfigurationen verbessert werden. Für den letztendlich festgelegten Betriebsbereich sind die COPs samt der Bandbreite für eine geringfügige Abweichung in Abbildung 25 dargestellt.

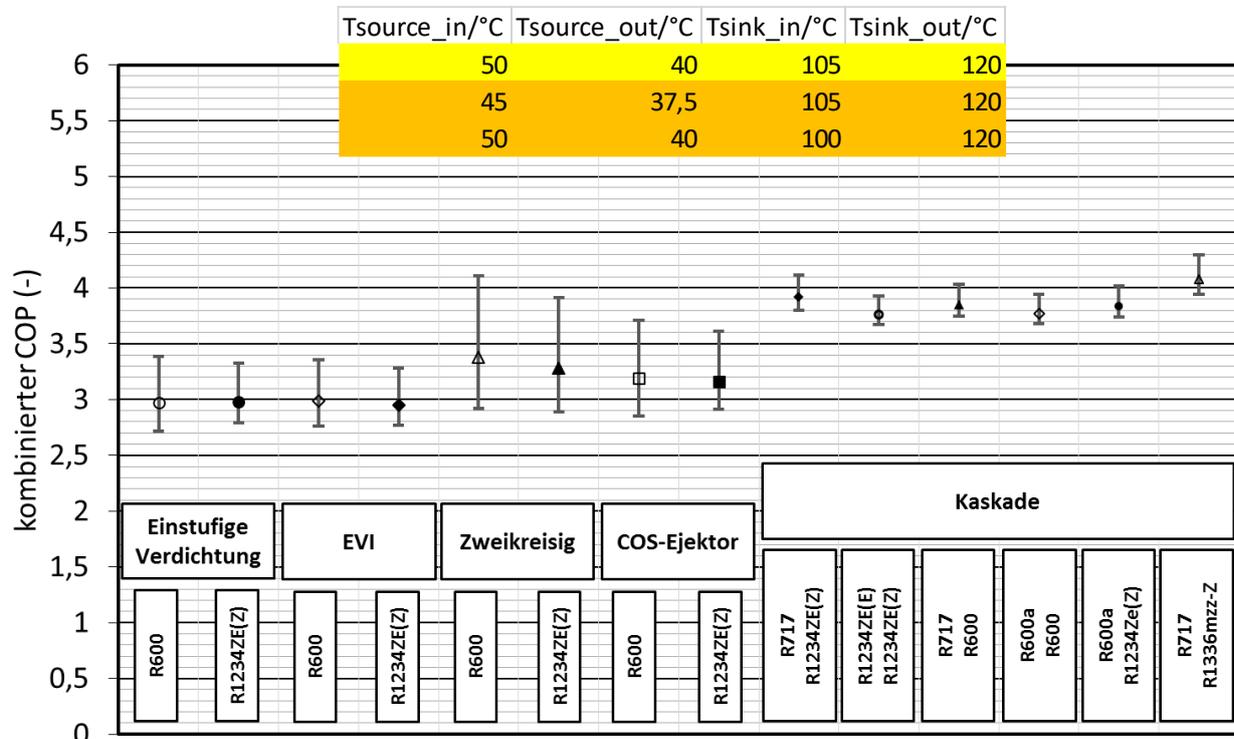


Abbildung 25: Bewertung der Effizienz aller Wärmepumpenkonfigurationen bei spezifischen Betriebsbedingungen

Die Ergebnisse der Konzeptionierung und Analyse möglicher Wärmepumpen wurden, wie bereits erwähnt, in die IPSEpro-Gesamtsimulation und in die technoökonomische Bewertung (siehe 4.7) eingebracht.

4.4.2 Lean-Rich Wärmetauscher

Für die effiziente Wärmerückgewinnung zwischen den Feststoff-Adsorbensströmen wurde eine Literatur Recherche durchgeführt, um bestmögliche Ansätze zu finden, welche hohe Wärmeübergänge und ein kompaktes Design aufweisen. Durch diese Recherche konnten zwei Systeme/Konzepte (Schneckenförderer und Moving-Bed) identifiziert werden, welche in diesem Projekt für einen effizienten Wärmeaustausch zwischen den Feststoffströmen herangezogen werden können. Der Wärmeübergang ist für die zwei Konzepte mit den gegebenen Prozess- und Stoffkennwerten theoretisch untersucht und durchgerechnet worden. Der ausgelegte Schneckenförderer lässt mit 73 W/(m²K) einen passablen Wärmeübergang zu. Durch die weiteren Vorteile im Hinblick auf die Gutförderung ist die Entscheidung somit auf den Schneckenförderer für die Implementierung in die Datenbank des IPSEpro Prozess-Simulator gefallen und wird als Modell zur Wärmeübertragung zwischen den Feststoffströ-

men in das Simulationsmodell eingefügt. Da aber im Zuge der Auslegung und technoökonomischen Betrachtung die Schneckenförderer bzw. Wärmeübertrager eine deutliche Kostensteigerung im Hinblick auf die Investitionskosten sowie eine erhebliche Baugröße verursachen, wurden diese in der Auslegungsplanung, wie in 4.5 und 4.6 dargestellt, durch kompaktere Wirbelschicht-Wärmeübertrager ersetzt.

4.5 Prozesssimulation

4.5.1 Adaptierung eines bestehenden thermodynamischen Gleichgewichtsmodells

Die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Prozessparameter wurden in das bestehende thermodynamische Gleichgewichtsmodell im Softwarepaket IPSEpro in Form eines mathematischen Adsorptionsmodells implementiert. Aufgrund der ermittelten Adsorptionseigenschaften von Lewatit in Kapitel 4.1.2 (d.h. keine CH_4 Adsorption) wurde keine CH_4/CO_2 Co-Adsorption in das Modell implementiert. Dafür wurde das CO_2 -Adsorptionsmodell um ein Co-Adsorptionsmodell für H_2O erweitert, nachdem Arbeiten in Vorprojekten sowie Literaturdaten zeigen, dass diese bei der Verwendung von Lewatit einen wesentlichen Einfluss auf den TSA-Prozess hat (d.h. Wärmehaushalt, CO_2 -Adsorptionskapazität und Wassertransport). Zusätzlich zu den ermittelten CO_2 -Adsorptionsdaten für Lewatit wurden auch jene für 13X implementiert. Für 13X wurde jedoch kein Co-Adsorptionsmodell für H_2O erstellt, nachdem aus der Literatur bekannt ist, dass für einen effizienten Betrieb mit 13X ohnehin eine Vortrocknung des Biogasstroms erfolgen muss. Im Vergleich zum ursprünglichen Gleichgewichtsmodell wurde im adaptierten Modell die CO_2 -Adsorption an beiden Materialien nicht mit Hilfe des relativ simplen Adsorptionsmodells nach Langmuir, sondern mittels des Adsorptionsmodells nach Toth beschrieben.

Zudem ermöglicht das adaptierte Modell Simulationen mit Luft oder Dampf als Spülgasmedium in der Desorberkolonne sowie die Abbildung von Adsorptionsvorgängen am regenerierten Adsorbensmaterial während des Transports von der Desorber- zur Adsorberkolonne.

Das Gleichgewichtsmodell ermöglicht die Ermittlung von minimalen spezifischen Adsorbensumläufen bei gegebenen Betriebsbedingungen, gegebener Biogas- und Biomethanqualität sowie verwendeter Spülgasmenge im Desorber. In diesen Betriebspunkten können in weiterer Folge die minimalen Energieaufwände des TSA-Prozesses, ohne Berücksichtigung von Wärmeintegrationsmaßnahmen, bestimmt werden. Diese dienen dann wiederum als Referenz für die unterschiedlichen Wärmeintegrationskonzepte, welche im Laufe des Projekts entwickelt wurden.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

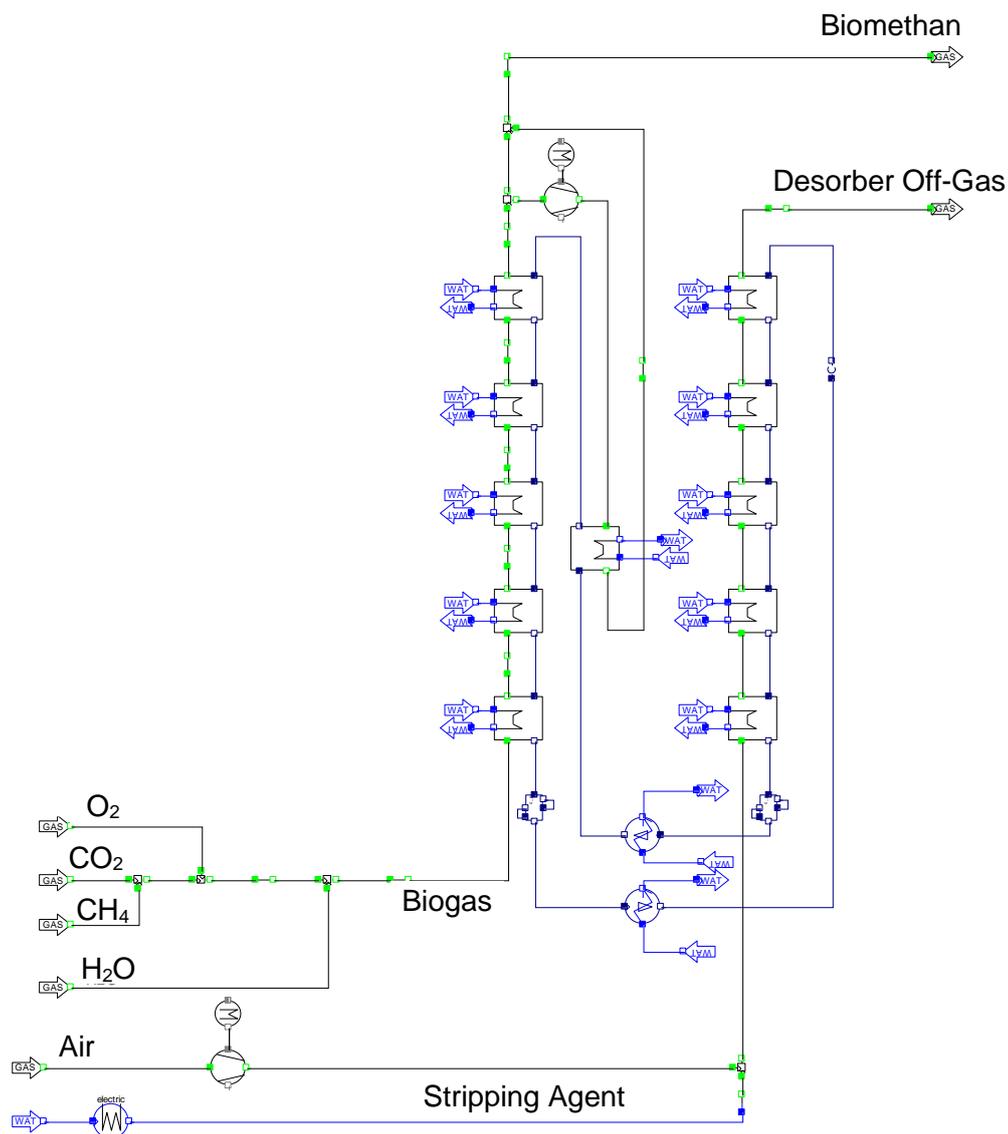


Abbildung 26: IPSEpro Simulationsmodell

4.5.2 Modellvalidierung und Optimierung

Die in Kapitel 4.2.1 ermittelten Versuchsdaten sollten in dieser Aufgabe verwendet werden, um die aus dem Simulationsmodell erhaltenen Resultate zu validieren bzw. das Simulationsmodell zu optimieren. Beim Vergleich mit bereits ermittelten Versuchsdaten wurde eine Abweichung der Versuchsdaten zu den mit dem idealen Gleichgewichtsmodell berechneten Daten festgestellt. Diese Abweichung resultiert aus einer nicht idealen Prozessführung bzw. aus diversen Limitierungen, die sich im realen Betrieb der Laboranlage ergeben (z.B. limitierte Feststoff- und Gasverweilzeiten, nicht idealer Gas-Feststoffkontakt, limitierte Wärmeübertragerflächen).

Um diese Abweichungen zwischen idealem Gleichgewichtsmodell und dem praktischen Betrieb im Simulationstool erfassen zu können, wurde eine Stufeneffizienz im thermodynamischen Gleichgewichtsmodell integriert. Mithilfe der zur Ermittlung der Stufeneffizienz durchgeführter Versuche in der TSA-Laboranlage wurden die verhältnismäßigen Auswirkungen

verschiedener Betriebsparameter auf die Stufeneffizienz ermittelt. Diese Abhängigkeiten konnten durch Nachbildung und Simulation im IPSEpro Modell dargestellt und in Form der Stufeneffizienz quantitativ festgelegt werden. Dafür wurde zuerst die für jede Adsorberstufe ermittelte CO_2 Konzentration im IPSEpro Modell als fixer Eingabewert festgestellt und damit die Abweichung von der Gleichgewichtsbeladung für die jeweilige Stufe ermittelt. In weiterer Folge wurde die mittlere Stufeneffizienz ermittelt, welche sich einstellt, wenn die Konzentration am Ein- und Austritt des Adsorbers festgehalten wird. Diese ist insofern relevant, da sich die Effizienzen der einzelnen Stufen stark unterscheiden und speziell in den unteren Stufen, aufgrund der geringen Abscheideleistung sehr niedrig sind. In einem weiteren Schritt wurde durch Simulation verschiedener Desorber Stufeneffizienzen in Abhängigkeit der mittleren Adsorber Stufeneffizienz ein möglichst realistisches Verhältnis bestimmt. Dies war nötig, da im Desorber keine CO_2 Messungen durchgeführt werden konnten. Da die Desorber Stufeneffizienz einen erheblichen Einfluss auf die Adsorber Stufeneffizienz hat (je schlechter die Desorber Stufeneffizienz, desto schlechter die Regeneration), stieg die mittlere Adsorber Stufeneffizienz mit relativer Reduktion der mittleren Desorber Stufeneffizienz. Je mehr die mittlere Desorber Stufeneffizienz im Verhältnis zur mittleren Adsorber Stufeneffizienz sank, desto mehr näherte sich der CO_2 Verlauf der einzelnen Stufen den gemessenen CO_2 Konzentrationen an (siehe Abbildung 27).

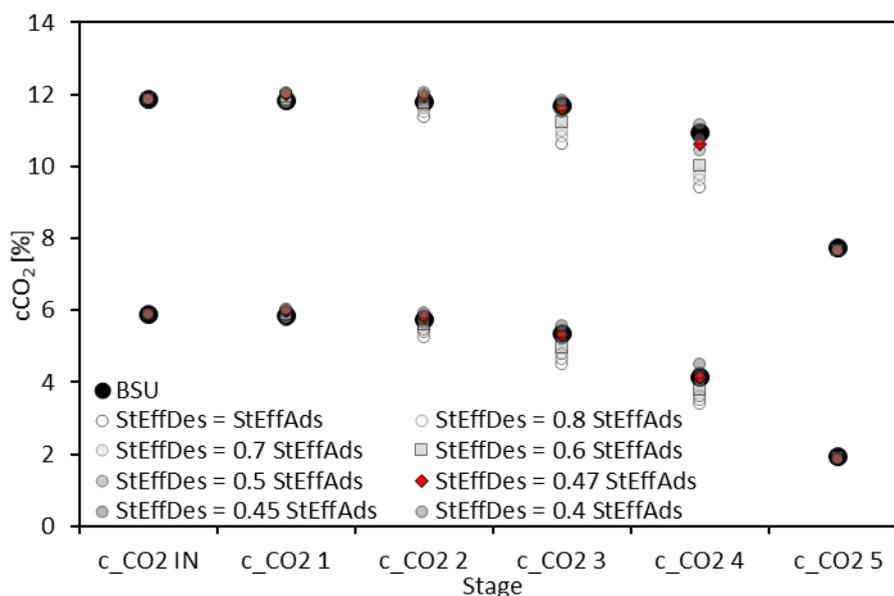


Abbildung 27: CO_2 Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Desorber Stufeneffizienz (StEffDes)

Anhand dieser Annäherung wurde eine mittlere Desorber Stufeneffizienz von rund 40% ermittelt. Dabei lag die Adsorber Stufeneffizienz für die durchgeführten Variationen bei durchschnittlich 80%.

In weiterer Folge wurden die ermittelten Stufeneffizienzen für den relevanten Prozessparameter Bereich angewendet und zur weiteren Prozesssimulation herangezogen.

4.5.3 Prozesssimulation und Identifizierung optimierter Betriebsparameter

Prozesssimulation mit adaptiertem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell

Zur Bestimmung optimierter Betriebsparameter wurde das vereinfachte Gleichgewichtsmodell herangezogen und verschiedene Prozessparameter (Desorber- und Adsorber-Betriebstemperaturen, CO₂ Konzentrationen im Biogas und Biomethan, Stripping-Gasmenge, Stufenanzahl) variiert. Diese Variationen wurden zu Vergleichszwecken mit beiden Materialien durchgeführt. Dabei ging 13X hinsichtlich des Wärmebedarfs als eindeutig überlegen hervor, kann aber aufgrund der in 4.1.1 beschriebenen schlechten mechanischen Beständigkeit nicht im Wirbelschichtbetrieb eingesetzt werden. Für Lewatit wurden optimierte Betriebsparameter im Gleichgewichtsmodell gefunden. Demnach wäre eine optimale Strippingluftmenge das 1.6-fache der aufzubereitenden Biogasmenge. Eine hinsichtlich des Wärmebedarfs optimierte Temperaturspreizung würde lediglich bei 20°C liegen (d.h. Adsorber 50°C, Desorber 70°C). Aufgrund der in 4.1.1 beschriebenen Versuche mit verschiedenen Desorptionstemperaturen wäre aber bei sehr niedrigen Regenerationstemperaturen eine unrealistische Verweilzeit im Desorber sowie ein sehr hoher Adsorbensumlauf nötig. Des Weiteren wurden die Simulationen mit beiden Materialien nur mit trockener Regeneration (d.h. Luft als Regenerationsmedium) durchgeführt.

In weiterer Folge wurden das Adsorptionsmodell mit den in 4.5.2 beschriebenen Stufeneffizienzen sowie das Wärmeübergangsmodell mit optimierten Wärmetauscher Modellen (siehe 4.3.5) und das Wärmepumpenmodell in mehreren Prozessführungsoptionen (siehe 4.4.1) zu einem Gesamtmodell vereint. Mit diesem kombinierten Gesamtmodell wurden alle weiteren Parametervariationen zur Ermittlung optimierter Prozessparameter für die Auslegung und das Basis Design einer TSA-Pilotanlage durchgeführt. Aus sicherheitstechnischen Gründen sowie einer zu erwartenden Effizienzsteigerung beim Einsatz von Lewatit als Adsorbensmaterial wurde gemeinsam im Konsortium ein Einsatz von Dampf als Spülgasmedium beschlossen. Außerdem wurde die Fermenterbeheizung, welche aktuell über die Auskoppelung von Wärme aus dem bestehenden BHKW bereitgestellt wird, in das Prozessmodell inkludiert. Das heißt, die benötigte Heizleistung von 40-60 kW wird im TSA-Prozess aus dem Heizwasserrücklauf zur Wärmepumpe mittels Plattenwärmetauscher ausgekoppelt. Um den Großteil des für die Dampferzeugung benötigten Wassers bereitzustellen, wird dieses über Auskondensation des Desorber-Abgases (d.h. Dampf-CO₂ Gemisch) rückgewonnen. Die Kondensation erfolgt dabei durch Auskoppelung der Kühlleistung des Kühlwasservorlaufes von der Wärmepumpe. Da die Wärmepumpe nicht die erforderliche Kühlleistung bereitstellen kann (es liegt ein Wärmeüberschuss vor, Auslegung der Wärmepumpe erfolgte unter der Prämisse der Wärmeversorgung des Desorbers), wurde ein zusätzlicher Luft-Kühler im Kühlwasserkreislauf vorgesehen. Der benötigte Spüldampf wird über einen Biogas-Dampferzeuger bereitgestellt, wozu ein Teilstrom des unbehandelten Biogases vor dem Adsorber abgezweigt wird. Um den Kühl- und Heizbedarf, vor allem in den oberen Adsorber- und Desorberstufen, zu reduzieren, wurden zusätzliche Wärmetauscher in den regenerierten sowie den CO₂ beladenen Adsorbensstrom integriert. Zunächst wurden diese Wärmetauscher als beheizte bzw. gekühlte Schneckenförderer ausgeführt. Diese wurden jedoch nach den ersten 3D-Aufstellungsplänen aus Platz- und Kostengründen durch kompaktere Wirbel-

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

schichtwärmetauscher ersetzt. In Abbildung 28 ist das im Simulationsmodell abgebildete Prozessschema dargestellt.

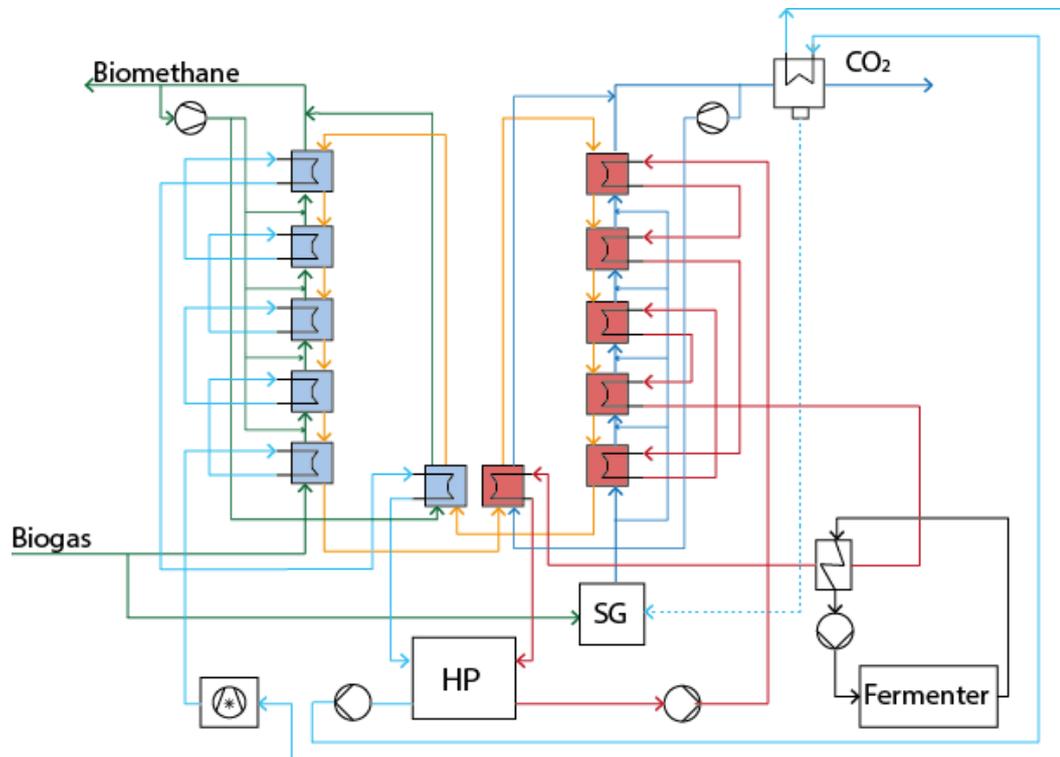


Abbildung 28: Simulationsschema mit integrierter Wärmepumpe (HP), Dampferzeuger (SG), Fermenter Beheizung, Wirbelschichtwärmetauscher im regenerierten und beladenen Adsorbensstrom, Dampf Kondensator und Zwischenkühler

Unter Berücksichtigung von grundlegenden Designparametern, wie der maximalen Stufen-geometrie und damit der maximalen Stufenwärmetauscherfläche sowie der minimalen Fluidi-sierungsgeschwindigkeit je Stufe, wurden optimierte Betriebsparameter ermittelt. Dadurch hat sich eine benötigte Spüldampfmenge von $1,05 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$ sowie ein Feststoffumlauf von rund 1.800 kg/h , zum Erreichen einer maximalen CO₂ Konzentration von 2 vol% am Aus-gang, errechnet. Die Temperaturen im Adsorber wurden mit 53°C in der untersten und 66°C in der obersten Stufe ermittelt. Im Desorber ergab sich eine Temperaturspreizung von 108°C in der untersten und 94°C in der obersten Stufe. Der gesamt produzierte Biomethanstrom (ohne Nachbehandlung wie Trocknung und Verdichtung) beläuft sich auf $158 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Ein Gesamtenergiebedarf von $99 \text{ kW}_{\text{el}}$ wurde basierend auf den ermittelten Betriebsparametern und unter Einsatz einer einstufigen Wärmepumpenkonfiguration ermittelt. Dieser setzt sich zusammen aus $93 \text{ kW}_{\text{el}}$ elektrischer Leistung für die Wärmepumpe und $138 \text{ kW}_{\text{th}}$ thermischer Leistung für die Zusatzkühlung über den Luftwärmetauscher, was einer elektrischen Leistung von 5 kW_{el} entspricht. Der Referenz Energiebedarf beläuft sich somit auf $0.63 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{Nm}^3_{\text{BM}}$. Die ermittelten Parameter sowie benötigte Wärmetauscherflächen und Wärmepumpeneffizi-enzen wurden in weiterer Folge zur Ermittlung der Prozesskosten für die technoökonomische Evaluierung der Anlage verwendet.

4.6 Basis Design einer Pilotanlage

Basierend auf den Prozesssimulationen welche in 4.5 beschrieben sind, wurde ein Basis Design einer TSA-Pilotanlage ausgearbeitet. Dazu wurden Druckberechnungen durchgeführt welche die nötigen Spülgasströme, zur Vermeidung eines Methanslips sowie für den Adsorbens-Materialtransport, definierten. Des Weiteren wurden wesentliche Dimensionen für die Adsorber- und Desorberkolonne sowie für Riser, Standpipes und Wärmetauscher festgelegt. Ein P&ID Schema wurde erstellt, welches alle Anlagenkomponenten enthält die für den Regelbetrieb sowie Start-Up und Shut-Down der Anlage benötigt werden. Auf Basis dessen wurde eine 3D-Planung der TSA-Laboranlage durchgeführt (siehe Abbildung 29). Wesentlicher Vorteil dabei ist, dass mithilfe des 3D-Plans bereits die Rohrleitungslängen, Baugröße und mögliche Aufstellungsvarianten berücksichtigt wurden. Aus den Vorgaben zu Stufenhöhe, Riserhöhe und Wirbelschichtwärmetauschern ergibt sich somit eine Gesamthöhe von 8.5m. Die beiden Reaktoren befinden sich in einem Stahlrahmen mit ISO-high CUBE Containermaßen, die liegend transportiert werden können. Durch eine modulare Bauweise kann ein sehr hoher Vorfertigungsgrad und dadurch verringerte Errichtungskosten und –zeit vor Ort erreicht werden. Dazu kommen noch je ein kleinerer ISO 20 Container für Wärmepumpe und Dampferzeuger mit Wasseraufbereitung. Auf dem Dach der beiden Stahlbaucontainer werden der Luftwärmetauscher inklusive dazugehöriger Schalldämmung mittels Kiesbetts und Attika platziert (siehe Abbildung 29).



Abbildung 29: 3D-Schema der TSA-Pilotanlage (gelb: Adsorber; grün: Desorber; blau: Kühl-/Heizwasser)

4.7 Technoökonomische Studie

4.7.1 Techno-ökonomische Prozessevaluierung auf Basis abgeleiteter OPEX und CAPEX

Mithilfe der Daten aus dem 3D-Schema konnte eine detaillierte Errichtungskostenabschätzung vorgenommen werden. Dazu wurden sämtliche Anlagenkomponenten, basierend auf Erfahrungswerten zu Material- und Errichtungskosten, finanziell bewertet. Seitens AIT und Frigopol wurde zudem eine Kostenabschätzung für das ausgewählte Wärmepumpensystem bereitgestellt. Die Wärmepumpe wurde auf Basis der Prozesssimulation für die Heizleistung von 195kW ausgelegt. Für die Kalkulation wurde die Ausführung mit dem geringsten erwarteten Investment gewählt, bei der ein kombinierter COP von knapp 3 erwartet wird. Die Gesamt-CAPEX der geplanten TSA-Pilotanlage belaufen sich auf 1,298 Mio€, wobei eine Serienfertigung von 10 Anlagen zur Aufteilung des Anteils an Forschungs- und Entwicklungskosten berücksichtigt wurde. Folgende Anlagenkosten sind dabei inkludiert:

- Basic- und Detailengineering
- Material- und Fertigungskosten
- Equipment: Wärmetauscher, Reaktoren, Behälter, Abscheider, Pumpen, etc.
- Wärmepumpe
- Dampfkessel

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- Wasseraufbereitungsanlage
- Stahlbau inkl. Bühnen und Treppen
- Verrohrung, Armaturen, Fittinge
- Isolierungen
- Begleitbeheizung für Frostschutz
- Feldinstrumentierung, Mess- und Steuergeräte, Verkabelung, Niederspannungsversorgung
- Ersatz- und Verschleißteile
- Transport
- Montage, Inbetriebnahme & Probelauf

Die für Betrieb und Wartung notwendigen OPEX setzen sich aus fixen und variablen Kosten zusammen (siehe Tabelle 1). Die Fixkosten sind unabhängig von der produzierten Methanmenge und beinhalten Personal-, Instandhaltungs- und Wartungskosten, Steuern, etc. Die variablen Kosten hängen ausschließlich von der produzierten Menge der Anlage ab und werden deswegen üblicherweise in einer Einheit bezogen auf den Output angegeben (ct/Nm³_{Methan} bzw. ct/kWh_{Methan}). Sie beinhalten die Kosten für Hilfs- und Betriebsstoffe und das Rohbiogas.

Da die Anlage komplett automatisiert und abgesehen von Kontrollgängen keine zur Biogasanlage zusätzliche Manpower benötigt, können die Personalkosten während des Betriebs vernachlässigt werden. Alle notwendigen Aufgaben können durch das Bedienpersonal, welches bereits für den Betrieb des Fermenters zur Verfügung steht, abgedeckt werden. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden, aufgrund der geringen Mengen und Kosten, die Verbrauchskemikalien für die Wasserenthärtung & Alkalisierung (bspw. NaOH-Dosiermittel Dampfkessel).

Tabelle 1: Für die Berechnung verwendete Betriebs- und Wartungskosten

| Variable & fixe Betriebskosten | Einheit | Preis |
|---|---------------------|--------|
| Kosten Roh-Biogas | €/MWh | 55 |
| Heizwert Rohgas (kalkuliert über Anteil Methan im Rohgas) | kWh | 5,68 |
| elektr. Energie - Strompreis | ct/kWh | 12,9 |
| Wasser | €/m ³ | 1,62 |
| Abwasser | €/m ³ | 1,62 |
| Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 | €/l | 35,1 |
| Entsorgung Adsorbens | €/t | 450 |
| Preis aufbereitetes Biomethan (nicht getrocknet, nicht komprimiert) | €/MWh | 90 |
| Verrechnungsbrennwert aufbereitetes Biomethan | kWh/Nm ³ | 11,3 |
| Jährliche Wartungskosten (fix) | €/a | 23.500 |

Mithilfe der in Tabelle 2 dargestellten Verbrauchsmengen, welche sich aus der Prozesssimulation und den Design-Vorgaben ergeben, können die jährlich benötigten OPEX ermittelt werden. Derzeit wird ein eher konservativer Ansatz gewählt, bei dem von einem jährlichen Austausch des gesamten Adsorbensmaterials ausgegangen wird. Durch weitere (Langzeit-) Versuche zur Evaluierung der Adsorbensdegradierung kann die Austauschmenge oder -häufigkeit potentiell stark reduziert werden.

Tabelle 2: Betriebsmitteleinsatz zum Betrieb der TSA-Anlage

| Betriebsmittel | Einheit | Menge |
|-------------------------------|---|------------------------|
| elektrische Energie | kWh/Nm ³ _{Methan} | 0,68 |
| Wasser | m ³ /Nm ³ _{Methan} | 2 x 10 ⁻⁴ |
| Abwasser | m ³ /Nm ³ _{Methan} | 2,9 x 10 ⁻⁴ |
| Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 | kg/a | 650 |
| Menge Rohgas für Dampfkessel | Nm ³ /h | 24,8 |

Die Gesamt-OPEX (variable und fixe Kosten) für die betrachtete TSA-Anlage belaufen sich auf 781.500€ pro Jahr, was auffallend hoch ist. Abgesehen von den Rohgaskosten sind vor allem die Kosten für die elektr. Energie (63%; hoher Energiebedarf bedingt durch die Wärmepumpe) und jene für das Adsorbens (23%) ausschlaggebende Kostentreiber.

Bei einem Rohgasinput von 230 Nm³/h können bei einer Verfügbarkeit von 97% und Zuverlässigkeit von 98,3% jährlich 14,9 GWh Methan produziert werden. Durch die hohe CO₂ Abscheideeffizienz wird ein Methananteil von über 98% im Produktgas erreicht und der Restgehalt an CO₂ liegt mit 1,5% unter dem 2%-Vorgabewert der ÖVGW- Richtlinie. Durch die Verwendung von Spülgasströmen wird ein Methanschlepp unterbunden, womit eine maximale Methanausbeute erreicht wird. Das verfügbare CO₂ fällt mit Wasser gesättigt und so rein an, dass eine einfache Trocknung für die weitere Nutzung ausreichend ist. Durch die vorgeschaltete Entschwefelung, sind sowohl der CO₂- als auch der Methanstrom frei von Schwefelwasserstoffen. Die Kennwerte Brennwert Biomethan und Wobbe-Index entsprechen ebenfalls den vorgegebenen Qualitätsmerkmalen. Durch die drucklose Prozessführung und vollautomatisierte Anlagenausführung ist die TSA sicher und einfach zu bedienen. Die Nutzung der am Standort der Biogasanlage bereits vorhandenen Ressourcen und Energiequellen (Biogas und elektr. Energie) ermöglichen einen Betrieb ohne zusätzliche Infrastruktur zu schaffen.

4.7.2 Vergleich des TSA-Prozesses mit bestehenden Verfahren zur Biogasaufbereitung

Um die ökonomischen und technischen Kennzahlen der TSA-Anlage und deren Potential besser abschätzen zu können, wurde ein Vergleich mit dem Benchmark Aminwäsche herangezogen. Für den Vergleich wurden Kosten und Rahmenbedingungen aus einem Angebot von einem Aminwäsche-Anlagenbauer herangezogen. Im Angebot für die Aminwäsche (1,25 Mio€) ist keine Wärmebereitstellung inkludiert - um möglichst aussagekräftige Vergleiche

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

durchführen zu können, wurde die Wärmebereitstellung mittels Gaskessel kalkuliert. Dazu wurde aus dem für den Prozess angegebenen Wärmebedarf der benötigte Gasstrom berechnet, der von dem spezifizierten Inputstrom von 230 Nm³/h weggerechnet wird.

Vom Angebotspreis abgezogen wurden die Positionen Trocknung, Kompression und Feinentschwefelung, da diese in der Betrachtung der TSA-Anlage nicht inkludiert sind. Dazugerechnet wurden eine frostfreie Fassade, Einspeisekabel, Unloading & Aufstellung, welche im Preis der TSA-Anlage enthalten sind. Daraus ergeben sich CAPEX in der Höhe von 1,305 Mio€ für eine vergleichbare Aminwäsche-Anlage.

Für die Wärmebereitstellung werden rund 33 Nm³/h Biogas benötigt, als Rohgasinput für die Aminwäsche bleiben 197 Nm³/h. Bei der Aminwäsche wurde ebenfalls davon ausgegangen, dass sich bei gleicher Abscheiderate der erhaltene CO₂-Anteil im Biomethan wie bei der TSA auf 1,5% reduziert. Somit erhält man einen gereinigten Biomethanstrom von 151,5 Nm³/h.

Wie auch bei der TSA ist die Aminwäsche komplett automatisiert, die benötigten Kontrollgänge können vom bereits vorhandenen Personal der Biogasanlage durchgeführt werden. Es fallen somit keine zusätzlichen Personalkosten an. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden, aufgrund der geringen Mengen und Kosten, die Verbrauchskemikalien für die Wasseraufbereitung (bspw. NaOH-Dosiermittel). Die Entsorgung des Amins ist aufgrund der Kreislaufführung vernachlässigbar, ebenso das Abwasser, da sich der Frischwassereinsatz lediglich auf den Kühlturm bezieht.

Mit der Aminwäsche können bei einem Rohgasinput von 230 Nm³/h bei 8.350 Betriebsstunden jährlich 14,3 GWh Methan produziert werden. Dabei wurde die Abscheideeffizienz von 97,23% gleich jener der TSA gesetzt, wodurch der gleiche CO₂-Anteil im Biomethan erreicht wird.

In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Berechnungen miteinander verglichen.

Tabelle 3: Vergleich der technischen und ökonomischen Daten der TSA-Anlage mit einer vergleichbaren Aminwäsche Anlage

| Technische und ökonomische Daten | Einheit | TSA | Aminwäsche |
|---|-------------------------|-----------|------------|
| Rohgasinput Gesamt | Nm ³ /h | 230 | 230 |
| Rohgasinput Aufbereitung | Nm ³ /h | 205,2 | 197 |
| jährliche Methanproduktionsrate | GWh/a | 14,9 | 14,3 |
| CO ₂ - Anteil Biomethan | Vol % (tr) | 1,53 | 1,53 |
| CO ₂ Abscheideeffizienz | % | 97,23 | 97,23 |
| CAPEX | € | 1.298.000 | 1.305.000 |
| OPEX | €/a | 781.500 | 676.600 |
| Kosten Rohgas | €/a | 600.200 | 600.200 |
| Variable spez. O&M | €/MWh _{Methan} | 62,3 | 56,2 |
| Biomethangestehungskosten | €/MWh _{Methan} | 71,2 | 65,5 |
| Break-Even | Jahre | 1,25 | 1,08 |
| Mind. Preis für aufbereitetes Biomethan | €/MWh _{Methan} | 59,9 | 55,1 |

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Der Vergleich zeigt die errechneten Werte der Technologien bei einem Rohgasinput von 230 Nm³/h. Bei der Aminwäsche wird für den Gaskessel ein etwas höherer Teilstrom zur Wärmebereitstellung benötigt, wodurch die jährliche Produktionsrate mit 14,3 GWh etwas kleiner ist, als bei der TSA.

Die Investitionskosten der Technologien sind annähernd gleich, bei der TSA sogar geringfügig kleiner. Deutliche Unterschiede sind bei den OPEX zu erkennen. Die jährlichen Kosten sind bei der TSA um 15,5% höher, als jene der Aminwäsche. Der etwas höhere Output der der TSA-Anlage gleicht die erhöhten Betriebskosten nicht aus. Die Methangestehungskosten sind bei der Aminwäsche um 5,7 €/MWh geringer bei 65,5 €/MWh.

Der hohe Energiebedarf für die Prozesswärme zur Regenerierung der Waschflüssigkeit wird in der Literatur als Nachteil der Aminwäsche ausgewiesen, wie der Vergleich zeigt, gibt es hier für die TSA ebenfalls noch einiges an Optimierungspotential.

Neben der elektrischen Energie für die Wärmepumpe, wird bei der TSA zusätzlich Dampf zur Fluidisierung verwendet, welcher zu einer Verminderung des Gas-Input-Stroms führt, da ein Teilstrom des Biogases für den Betrieb des Dampferzeugers verwendet wird. Bei der Aminwäsche wird im Gegensatz dazu zwar Energie für die Desorption benötigt, jedoch kommt die Technologie mit nur einem Wärmeerzeuger aus. Die Wahl Dampferzeugung aus Gas und elektrische Energie zur Wärmeerzeugung beruht auf dem Hintergrund, dass jene Ressourcen und Energieformen genutzt werden, die an den Standorten der Biogasanlagen schon vorhanden sind und somit keine zusätzliche Infrastruktur geschaffen werden muss. Wie sich eine alternative Energieform für die Bereitstellung der Wärme auf die Wirtschaftlichkeit der beiden Technologien auswirken würde, könnte Ziel einer weiteren Betrachtung sein. Denn auch die Vergleichsrechnungen mit einer effizienteren Kaskaden-Wärmepumpenkonfiguration zeigen, dass die Energiekosten bei der TSA auch mit einer effizienteren Wärmepumpe einen wesentlichen Anteil an den Gesamt-Betriebskosten hat. Eventuell gibt es aber auch noch andere Möglichkeiten, die im Prozess entstehenden Wärmequellen und -senken effektiver zu nutzen. Der Dampf als Fluidisierungsmittel ist aus technischer Sicht und auch sicherheitstechnisch eine gute Lösung, da dazu aber zusätzlich ein Dampfkessel inkl. Wasseraufbereitung benötigt wird, könnten auch hier Überlegungen bezüglich eines anderen Fluidisierungsmittels angestrebt werden. Alternativ dazu könnte der nötige Dampfeinsatz drastisch reduziert werden, wenn statt dem mehrstufigen fluidisierten Desorber ein einfacher Bewegtbett-Desorber, wie im Labormaßstab untersucht (siehe Kapitel 4.2.1), eingesetzt wird.

Technisch betrachtet wurden hier die Effizienz und der CO₂-Anteil im Biomethan gleichgesetzt, laut Angaben des Aminwäsche Herstellers liegen die erreichbaren CO₂-Anteile im Biomethan unter 2% und die Reinheit von Methan bei >99% - hier liefern beide Technologien vergleichbar gute Werte. Ebenso haben beide Technologien keinen bzw. kaum einen Methanverlust.

Das CO₂ fällt ebenfalls bei beiden Technologien in einer sehr reinen Form an und kann als Nebenprodukt zur weiteren Nutzung verwendet werden. Beide Technologien sind vollautomatisiert - die Anlagen sind leicht zu bedienen und brauchen kein zusätzliches Personal. Die

Systeme arbeiten drucklos und ohne gesundheits- bzw. umweltgefährdende Betriebsstoffe, somit können die Aminwäsche und TSA auch als sehr sicher angesehen werden.

Abbildung 30 zeigt den Einfluss, welchen der Biomethanpreis auf den Break-Even der beiden Technologien hat. Als Ausgangswert wurden 90 €/MWh für die Berechnungen herangezogen. Aus der Graphik lässt sich bei einem definierten Break-Even jener Mindestpreis ermitteln, bei dem das gewünschte Break-Even Datum erreicht werden kann (bei ansonsten unveränderten Parametern).

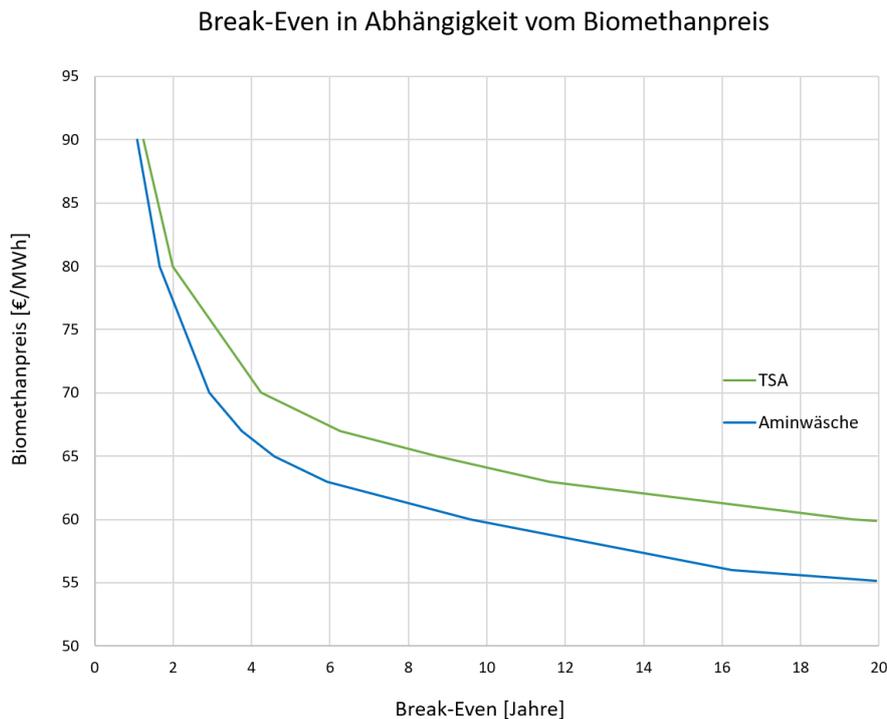


Abbildung 30: Einfluss Änderung Biomethanpreis auf Break-Even

5 Ausblick und Empfehlungen

Im Zuge des Projektes bioCH4.0 konnte das Prozessdesign und ein erster Entwurf einer TSA-Pilotanlage zur Biogas Aufbereitung erstellt werden. Optimierungen hinsichtlich der verwendeten Wärmetauscher, des Adsorbensmaterials sowie eine geeignete Wärmeintegration mittels Wärmepumpe und Fermenterbeheizung wurden umgesetzt. Nichtsdestotrotz gibt es weiteren Optimierungsbedarf, um die Kosten der designten Anlage zu reduzieren um sie am bestehenden Markt konkurrenzfähig zu den länger etablierten Aufbereitungsverfahren anbieten zu können. Folgende Optimierungsansätze wurden dabei identifiziert:

- **Adsorbensmaterial:** Das ausgewählte Adsorbensmaterial Lewatit VP OC 1065 weist bereits sehr gute CO₂ Adsorptionskapazitäten und eine hohe Beständigkeit im angestrebten Temperaturbereich sowie im Einsatz in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht auf. Obwohl es kommerziell verfügbar ist, werden derzeit seitens des Herstellers nur relativ kleine Mengen im Labor-, beziehungsweise Kleinmaßstab produziert. Dies führt zu hohen Materialkosten, welche sich in den laufenden Betriebskos-

ten widerspiegeln. Daher ist es anzustreben, dass auch seitens Hersteller die Kapazitäten erhöht werden, um zum einen den Bedarf für die Biogasaufbereitung zu decken und zum anderen die Kosten für das Adsorbens deutlich zu senken. Alternativ dazu könnte ein potentiell günstigeres Adsorbensmaterial mit ähnlichen oder gleichen Eigenschaften bei einem anderen Hersteller getestet werden.

Auch der im gegenständlichen Projekt untersuchte Zeolith 13X wies hohe CO₂ Adsorptionskapazitäten und eine hohe Temperaturstabilität auf. 13X konnte jedoch aufgrund seiner schlechten mechanischen Stabilität nicht im Wirbelschichtbetrieb eingesetzt werden. Um dieses deutlich günstigere Material für den entwickelten Aufbereitungsprozess zu nutzen, müsste die Stabilität erhöht werden, was potentiell durch den Einsatz von alternativen, beständigeren Bindemitteln der pulverförmigen Zeolith Partikel bewerkstelligt werden kann.

- **Energiebedarf:** Um den Energiebedarf für die Biogasaufbereitung mittels entwickeltem TSA-Prozess zu reduzieren, sind weitere Optimierungsmaßnahmen notwendig, welche im Zeitrahmen des Projektes nicht mehr näher betrachtet werden konnten. Dazu zählen unter anderem die Reduktion des Dampfbedarfs im Desorber, eine höhere Wärmetauscher Effizienz sowie die Optimierung mithilfe einer weiteren Wärmepumpenkonfiguration.

Um den Dampfbedarf zu reduzieren, könnte wie in den Laborversuchen getestet, ein Bewegtbett-desorber zum Einsatz kommen, wodurch der Dampfbedarf drastisch reduziert werden könnte, da kein Mindestdampfstrom zur Fluidisierung der Stufen benötigt wird. Die Wärmetauscher Effizienz könnte durch die Optimierung der Lean-Rich Wärmetauscher gesteigert werden. Dabei könnten potentiell neuartige Feststoff/Feststoff Wärmetauscher zum Einsatz kommen, dessen Technologien jedoch derzeit noch nicht vollständig ausgereift sind. Für die Wärmepumpe wurde aus Kostengründen eine einfache Konfiguration mit einem kommerziell weit verbreiteten Kältemittel angenommen. Durch den Einsatz neuartiger Kältemittel und Konfigurationen, welche sich derzeit teilweise erst in der Entwicklungsphase befinden, könnte die Effizienz der Wärmepumpe deutlich gesteigert und somit der Gesamtenergiebedarf reduziert werden. Des Weiteren könnte auch eine Prozesskonfiguration ohne Wärmepumpe untersucht werden, bei der die Heizleistung über einen kostengünstigeren Boiler und die Kühlleistung über Luftwärmetauscher bereitgestellt wird.

- **Large-Scale:** Um den Prozess weiter zu untersuchen und optimieren, ist es notwendig eine derartige Anlage in dem vorgeschlagenen Pilotmaßstab zu bauen und zu betreiben. Erst durch Versuche in dieser Größenordnung kann der Prozess vollständig bewertet werden. Durch Langzeitversuche kann auch der derzeit sehr konservativ angenommene Adsorbensmaterial Verschleiß von einer Füllung pro Jahr (1.2 m³/Jahr) genauer evaluiert und höchstwahrscheinlich deutlich reduziert werden.

6 Literaturverzeichnis

- T. Pröll, G. Schöny, G. Sprachmann, R. Moene, and H. Hofbauer, "A double loop staged fluidized bed system for post combustion CO₂ capture using solid sorbents in a continuous process," pp. 1–17, 2013
- D. Wilken *et al.*, *Biogas to Biomethane*. Freising, Germany: Fachverband Biogas e. V., 2017
- R. Veneman, N. Frigka, W. Zhao, Z. Li, S. Kersten, and W. Brillman, "Adsorption of H₂O and CO₂ on supported amine sorbents," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 41, pp. 268–275, Oct. 2015
- K. T. Chue, J. N. Kim, J. Yoo, S. H. Cho, and T. Yang, "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 591–598, 1995

7 Anhang

8 Kontaktdaten

Projektleiter TU-VT:

Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften
Getreidemarkt 9/166
1060 Wien
Kontaktperson: Hermann Hofbauer
Telefon: +43-1-58801-166300
E-Mail: hermann.hofbauer@tuwien.ac.at
Homepage: www.i5-0.com

Projektpartner TU-IET:

Technische Universität Wien
Institut für Energietechnik und Thermodynamik
Getreidemarkt 9/E302
1060 Wien
Kontaktperson: René Hofmann
Telefon: +43-1-58801-302327
E-Mail: rene.hofmann@tuwien.ac.at
Homepage: <https://www.iet.tuwien.ac.at/>

Projektpartner AIT:

Austrian Institute of Technology
Giefinggasse 2
1210 Wien

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Kontaktperson: Franz Helminger
Telefon: +43-50550-6668
E-Mail: franz.helminger@ait.ac.at
Homepage: <http://www.ait.ac.at>

Projektpartner Bertsch:

Bertsch Energy GmbH & Co KG
Herrengasse 23 – Postfach 61
6700 Bludenz
Kontaktperson: Otmar Bertsch
Telefon: +43-5552-6135-376
E-Mail: otmar.bertsch@bertsch.at
Homepage: www.bertsch.at

Projektpartner AAT:

AAT Abwasser- und Abfalltechnik GmbH
Konrad-Doppelmayr-Str. 17
6960 Wolfurt
Kontaktperson: Christian Kloser
Telefon: +43-5574-65190-18
E-Mail: christian.kloser@aat-biogas.at
Homepage: www.aat-biogas.at

Projektpartner FRIGOPOL:

Frigopol Kälteanlagen GmbH
Gamser Strasse 21
8523 Frauental
Kontaktperson: Alexander Baumhake
Telefon: +43-3462-70000-215
E-Mail: alexander.baumhake@frigopol.com
Homepage: www.frigopol.com

Projektpartner BG-Strem:

Biogas Strem Errichtungs- und Betriebs GmbH & Co KG
Feldgasse 27
7522 Strem
Kontaktperson: Siegfried Legath
Telefon: +43-699-18185254
E-Mail: legaths@gmail.com