

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21482 N

CO2-Abtrennung aus aufbereitetem Biogas mittels aminfunktionalisierter Adsorbentien als Vorstufe eines energieeffizienten Verfahrens zur Erzeugung von LBG (Liquefied Bio Gas)

Laufzeit:

01.01.2021 - 30.06.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. Forschungsabteilung Gasprozesstechnik & Energieverfahrenstechnik

iuta.de



Schlussbericht vom 30.12.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21482 N

Thema

CO₂-Abtrennung aus aufbereitetem Biogas mittels aminfunktionalisierter Adsorbentien als Vorstufe eines energieeffizienten Verfahrens zur Erzeugung von LBG (Liquefied Bio Gas)

Berichtszeitraum

01.01.2020 bis 30.06.2023

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V., Duisburg





Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhalt

Inhalt	sverzeichnis	_ 1				
Zusar	nmenfassung	_ 3				
1	Einleitung und Problemstellung	_ 6				
2	Grundlagen und Stand der Forschung					
2.1	Methanverflüssigung	_ 9				
	2.1.1 Großtechnische Erzeugung von Flüssigerdgas - LNG	9				
	2.1.2 Kleinmaßstäbliche Erzeugung von LNG bzw. LBG	10				
2.2	Absorptive CO ₂ -Abscheidung	12				
2.3	Adsorptive CO ₂ -Abscheidung	14				
2.4	Aminfunktionalisierte Adsorbentien	15				
0.5	Z.4.1 Lewallt VP OC 1065	10				
2.5		18				
3		18				
3.1	Auslegung und Bau bzw. Umbau des Ronroten-Teststands	18 20				
	3.1.2 Analytik	22				
3.2	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	23				
	3.2.1 Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen u	Ind				
	Durchbruchkurven	23				
	3.2.2 Untersuchung des Desorptionsverhaltens	30				
4	Auslegung, Konstruktion und Bau der mobilen Versuchsanlage	35				
4.1	Auslegung der Versuchsanlage	36				
4.2	Technische Daten der Versuchsanlage	41				
4.3	Fertigstellung und Inbetriebnahme der Versuchsanlage	43				
5	Installation und Inbetriebnahme der Anlage sowie Versuchsdurchführung	am				
- 4		44				
5.1	Installation der Versuchsanlage vor Ort	40 47				
J.Z	5.2.1 Weitere Modifikationen an der Versuchsanlage	50				
	5.2.2 Versuchsergebnisse nach Durchführung erweiterter Modifikationen	52				
	5.2.3 Zusammenfassung und Fazit der Versuchsdurchführung	60				
	5.2.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	62				
<u> </u>						
0	industrielle Anwendungemäglichkeiten	NIE 60				
-		09				
/		/1				
8	Verwendung der Zuwendung	77				
9	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	78				
10	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	78				

11	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und akt	ualisierten
	Transferkonzepts	80
Sym	nbol- und Abkürzungsverzeichnis	81
Abb	pildungen	85
Tab	ellen	87
Liter	ratur	88

Zusammenfassung

Die bei der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) anfallende Wärme kann in vielen Biogasanlagen unzureichend - meist nur zur Aufrechterhaltung des Gärprozesses genutzt werden. Daher erfolgen zunehmend bauliche Erweiterungen der Biogasanlagen in Form von Biomethanaufbereitungs- und -einspeiseanlagen, um produziertes Methan am Bedarfsort mit höherer Effizienz nutzen zu können. Wo ein Anschluss an das Erdgasnetz nicht möglich ist, kann die Verflüssigung des Biomethans mit z.B. lokalem Kraftstoffabsatz an Fuhrparks eine Alternative sein. Von den Herstellern von Methan-Verflüssigungsanlagen werden meist Biomethan-Reinheitsgrade von <50 ppm CO₂ gefordert. Um ausgehend vom Rohbiogas diese Anforderung zu erfüllen, werden entweder zweistufig aufgebaute Aminwäschen oder eine Kombination aus Verfahren zur Abscheidung des Großteils an CO₂ (Membran-, Druckwechseladsorptions-, Waschverfahren) gefolgt von einer Feinreinigung mit Adsorptionstechnik auf der Basis von Molekularsieben eingesetzt. Da die genannten Verfahrenskombinationen Defizite insbesondere in Bezug auf hohe Investitionskosten und niedrige Wirkungsgrade aufweisen, sollte im Rahmen dieses Vorhabens ein neues, einfaches Verfahren zur CO₂-Abtrennung auf der Basis einer Festbettschüttung mit aminfunktionalisierten Adsorbentien, das bereits bei Anwendungen zur CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen ein hohes Potenzial gezeigt hat, entwickelt und unter realen Bedingungen an einer Biomethananlage getestet werden.

Die Arbeiten begannen mit der Auslegung und dem anschließenden Umbau eines im IUTA-Technikum vorhandenen Rohrofen-Teststands. An diesem wurden anschließend umfangreiche Versuchsreihen zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen und den optimalen Desorptionsbedingungen unter den für verschiedene Biogasaufbereitungsanlagen praxisrelevanten Bedingungen durchgeführt. Die CO₂-Gleichgewichtskonzentrationen, die im Technikum an einer ca. 50 ccm umfassenden Adsorbensschüttung gravimetrisch ermittelt wurden und welche die Grundlage für die Auslegung der mobilen Versuchsanlage bildeten, lagen durchweg unterhalb der in der Literatur vorzufindenden - unter idealisierten Laborbedingungen mittels thermogravimetischer Analyse (TGA) gemessenen - Werte. Des Weiteren wurde eine Abhängigkeit der Performance des Adsorptionsmittels von der jeweiligen Herstellercharge festgestellt, die durch experimentelle Überprüfung der CO₂-Beladungskapazität der verwendeten Chargen vor Einbau des Adsorbens in die Anlage Berücksichtigung finden sollte. Die bei den Adsorptionsversuchen aufgezeichneten Messwerte wurden zur Anfertigung von Durchbruchskurven genutzt, aus denen Rückschlüsse auf die Thermodynamik und Kinetik des Adsorptionsprozesses gezogen werden konnten und die zu einer ersten Abschätzung der Taktzeiten der Versuchsanlage herangezogen wurden.

Erwartungsgemäß nahm bei den Desorptionsversuchen die Dauer zur Regenerierung des Adsorbens mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Volumenstrom ab. Es konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Regenerierung des Adsorbens mit reinem Methan bei moderaten Temperaturen in Höhe von ca. 100°C und Volumenströmen von ca. 200 Nl/h (Raumgeschwindigkeit R~4000 h⁻¹) innerhalb einer Zeitdauer von ca. einer Stunde möglich ist. Desorptionsversuche mit synthetischem Biomethan mit ca. 2 Vol.-% CO₂ zeigten zwar einen Rückgang des Desorptionsgrades gegenüber Reingasen, überschlägige Abschätzungen ergaben aber, dass insbesondere bei der höchsten einstellbaren Desorptionstemperatur von 100°C die erzielbaren Arbeitskapazitäten ausreichen, um einen kontinuierlichen Ad-/Desorptionsprozess zu etablieren.

Im Rahmen der Desorptionsversuche sollte auch die prinzipielle Eignung der Regenerierung des Sorptionsmittels mit dem Abgas eines BHKWs geprüft werden. Mit realem Abgas mit 8,65 Vol.-% CO₂ stellte sich nach ca. 60 Minuten ein vergleichsweise geringer Desorptionsgrad von ca. 50 % der ursprünglichen Beladung ein. An Standorten mit kombinierter Biomethan-Aufbereitung und motorischer Nutzung kann diese Option wegen der ohnehin gegebenen Verfügbarkeit von heißem Abgas dennoch interessant sein.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der im Technikum des IUTA am Rohrofen-Teststand durchgeführten Parameter-Studien erfolgten die Auslegung und der anschließende Umbau der mobilen Versuchsanlage. Im April 2023 wurde die Anlage am Standort der Biogasanlage des Betreibers NatürlichEnergie EMH GmbH in Platten nahe Wittlich (Rheinland-Pfalz) installiert und bis Ende Mai betrieben. Nach Vornahme mehrerer Modifikationen wurde ein weitestgehend stabiler Anlagenbetrieb erreicht und es konnten umfangreiche Erfahrungen bzgl. der erreichbaren Arbeitsbeladungen, der Trennschärfe, den Takt- und Durchbruchzeiten gesammelt werden. Insbesondere in den anfänglichen Praxisversuchen konnten hohe Trennschärfen und verhältnismäßig lange Taktzeiten bis zum beginnenden Durchbruch realisiert werden. In dem umfangreichen Untersuchungsprogramm vor Ort konnte die prinzipielle Eignung der Versuchsanlage unter Praxisbedingungen nachgewiesen werden. Die durchschnittlich im Biomethan enthaltene CO₂-Menge von ca. 20.000 ppm (\triangleq 2 Vol.-%) wurde durch die Adsorption auf einen CO₂-Restgehalt von ca. 160 bis 400 ppm reduziert. Die Zeitdauer bis zum CO₂-Durchbruch betrug anfänglich über drei Stunden, sank allerdings aufgrund der im Verlauf der Versuchskampagne abnehmenden Arbeitskapazität des Adsorptionsmittels auf ca. eine halbe Stunde zum Ende der Versuchsreihe. Die schleichende (reversible) Abnahme der Arbeitskapazität während der Versuchskampagne wird zurückgeführt auf die hygroskopische Eigenschaft des verwendeten Adsorbens, welches in dem durch die Winterpause verzögerten Zeitraum bis zur Installation an der Biomethan-Aufbereitungsanlage unerwartet Wasser aus der Umgebung aufgenommen hatte. Aufgrund der zusätzlich benötigten Energie zur Verdampfung des Wassers war es nicht möglich, die zur vollständigen Desorption erforderliche Wärmemenge auf das Adsorbens zu übertragen, ohne das Risiko einzugehen, das Material durch zu hohe Temperaturen zu schädigen. Eine wichtige Erkenntnis hieraus ist, dass bei zukünftigen Inbetriebnahmen von CO₂-Feinreinigungsanlagen auf der Basis des verwendeten Ionentauschers, eine zusätzliche Trocknungsphase vorzusehen ist, bevor die Anlage an das Gasnetz angeschlossen wird.

Der formale Vergleich zwischen einer MEA-basierten Aminwäsche als technisch ausgereiftestem Bestandteil eines Konzeptes zur CO2-Abtrennung und einer Druckwechseladsorption (PSA) mit nachgeschalteter Feinreinigung auf der Basis aminfunktionalisierter Adsorbentien (jeweils im Maßstab zur Behandlung von 1400 Nm³/h Biogas, analog der Anlage in Platten) führte zu einem Kostenvorteil des letztgenannten Verfahrens. Dieses Ergebnis setzt allerdings voraus, dass es sich um eine Biogasanlage mit kombinierter Strom- und LBG-Erzeugung handelt, und die elektrische Energie, die bei der Desorption zur Bereitstellung der Wärme benötigt wird, in Form der Eigenstromnutzung Bestandteil des Produktionsverfahrens ist. Das Potenzial zur Kostensenkung ist beim Adsorptionsverfahren hoch. Bei zu realisierenden großtechnischen Anlagen wird die sehr Wirtschaftlichkeit des Verfahrens insbesondere von verfahrenstechnischen Optimierungen zur Reduzierung der Energiekosten, wie beispielsweise der Realisierung einer Wärmeintegration abhängen.

1 Einleitung und Problemstellung

Die aufgrund des Klimawandels unerlässliche weitere Steigerung der Anteile erneuerbarer Energien an der gesamten Energiebereitstellung und die Notwendigkeit der sukzessiven Dekarbonisierung des gesamten Verkehrssektors sowie weiter Teile der Industrie erfordern neue Strategien und Technologien zur flexiblen Energiewandlung sowie zu dessen Transport und Speicherung. Einen Beitrag hierzu kann die Verflüssigung von Biogas zu sogenanntem Bio-LNG (BIO Liquefied Natural Gas) – auch als LBG (Liquefied Bio Gas) bezeichnet – leisten. Die Produktion von LBG eröffnet auch Biogasanlagen in strukturschwachen Gebieten ohne die infrastrukturelle Voraussetzung eines Zugangs zum Erdgasnetz die Möglichkeit, die Biogas-Erzeugung vom Zeitpunkt und Ort der Verwertung zu entkoppeln und dadurch zu einer bedarfsorientierten, flexiblen Energieverwertung beizutragen.

Neben der Flexibilisierung der Energienutzung wird durch die Verflüssigung von zuvor auf Biomethan-Qualität aufbereitetem Biogas (nachfolgend vereinfachend Biomethan genannt) zudem dessen Einsatzfeld auf Anwendungen im Mobilitätssektor ausgeweitet. Aufgrund der hohen Energiedichte von LBG (600fach pro Liter gegenüber gasförmigem Methan) besitzt dieses insbesondere im Straßenschwerlastverkehr und in der Schifffahrt großes Potenzial. In diesem Bereich kann verflüssigtes Biogas als umweltfreundlicher Kraftstoff mit erheblichen Vorteilen in Bezug auf Stickoxid-, Feinstaub- und CO₂-Emissionen einen Beitrag zur Emissionsminderung sowie zur Erfüllung der Treibhausgasminderungsziele leisten. [1] Diesem Sachverhalt wird auf EU-Ebene bereits durch die Berücksichtigung von LBG als fortschrittlicher Kraftstoff in der neuen Erneuerbare-Energien-Richtlinie (Renewable Energy Directive – RED II 2018) Rechnung getragen, woraus sich die Anerkennung von LBG für die THG-Quotenanrechnung von Kraftstoffen ergibt. [2]

In Analogie zu aus fossilem Erdgas hergestelltem Flüssigerdgas (englisch: Liquefied Natural Gas – LNG) lässt sich LBG durch starke Komprimierung und/oder Abkühlung von zu Methan aufbereitetem Biogas auf bis zu ca. -162 °C (bei Atmosphärendruck) erzeugen. LNG wird großtechnisch sowohl Onshore in speziellen LNG-Terminals als auch Offshore in schwimmenden LNG- Produktionsanlagen mittels aufwändiger Verflüssigungsanlagen mit Aufbereitungskapazitäten von meist mehreren Millionen t pro Jahr hergestellt. Während Großanlagen zur Herstellung von LNG als technisch ausgereift angesehen werden können, besteht die technische Herausforderung bei der Methanverflüssigung zu LBG in der Herunterskalierung des Prozesses auf eine an die Biogasproduktion angepasste Größenordnung. Ein Problem stellt dabei das im aufbereiteten Biomethan enthaltene Kohlenstoffdioxid (CO2) dar, da CO2 bei Normaldruck bei -78,48 °C sublimiert und der ausfallende CO₂-Schnee sowie die Eisbildung zum Zusetzen der Wärmeübertrager führt. Thermodynamische Berechnungen zeigen zudem, dass ca. 60 % der benötigten Energie für die Herstellung bzw. Abtrennung des Kohlendioxids benötigt werden und nur etwa 40 % für die Herstellung des flüssigen Biomethans. [3] Verschiedene F&E-Arbeiten zielen auf die Entwicklung kryogener Methanverflüssigungsanlagen ab, die CO₂ in Form von Trockeneis aus dem Prozess ausschleusen und als zusätzliches Produkt bereitstellen. Diese Verfahren sind aber technisch nicht ausgereift und die Technologie wurde bisher nicht umgesetzt.

In industriellen LNG-Verflüssigungsanlagen wird das Erdgas, das ca. 2 Vol.-% CO2 enthält, vor dem kryogenen Verflüssigungsprozesses mittels Feinreinigung bis auf eine CO₂-Konzentration unter 50 ppm aufbereitet. [4] Dazu werden hauptsächlich zwei Verfahren eingesetzt. Mit Aminwäschen kann Erdgas bis auf ca. 25 ppm CO₂ gereinigt werden. Nachteilig ist dabei der relativ hohe Energieeinsatz zur Regeneration des Waschmittels und die Wassersättigung des Produktgases bei der Wäsche, die einen nachgeschalteten Prozess mit erneutem Energieeinsatz zur Trocknung des Produktgases erforderlich macht. [5] Meist werden daher Adsorptionsverfahren auf der Basis von Molekularsieben eingesetzt, bei denen die Regeneration des Adsorptionsmittels durch Temperatur- und/oder Druckwechsel (Temperature oder Pressure Swing Adsorption – TSA bzw. PSA) erfolgt. Da die Aufnahmekapazität für CO2 nicht sehr hoch ist, erfolgt die Adsorption bei verhältnismäßig hohen Drücken von etwa 25 bis 30 bar. Dennoch wird eine große Menge Adsorbens für die CO₂-Feinreinigung benötigt, was zu groß dimensionierten Adsorptionskolonnen führt, die zur Durchführung der Verfahrensschritte Adsorption, Desorption und Kühlung gewöhnlich dreifach ausgeführt werden müssen. [6] Die Regeneration des Adsorbens erfolgt meist als TSA durch Spülen mit einem auf ca. 250 – 300 °C aufgeheizten Teilgasstrom des bereits gereinigten Produktgases.

Durch die Aufnahme von CO₂ und Wasser wird dieser Teil des Produktgasstroms entwertet, was den Wirkungsgrad dieses Verfahrens deutlich verschlechtert. Bei großtechnischen LNG-Herstellungsverfahren besteht in Abhängigkeit der Zusammensetzung des gebrauchten Spülgases ggf. die Möglichkeit, es in den im Kälteprozess verwendeten Gasturbinen einzusetzen, in Fällen wo dies nicht möglich ist, wird es abgefackelt. [7]

Kleinere, dezentrale Anlagen zur Verflüssigung von Biomethan und/oder Erdgas aus dem Leitungsnetz werden in Europa zurzeit überwiegend als Demonstrationsanlagen ausgeführt. Je nach Art des bei diesen Anlagen eingesetzten Rohbiogas-Aufbereitungsverfahrens weist das Biomethan eine CO₂-Konzentration zwischen 0,1 Vol.-% (Aminwäsche) und ca. 2 Vol.-% (Membranverfahren, PSA) auf. Aufgrund weiterer fehlender Optionen wird die CO₂-Feinreinigung bei den o.g. Demoanlagen zur Verflüssigung von Biogas zu LBG gewöhnlich ebenfalls mittels einer zusätzlichen. nachgeschalteten Stufe einer Aminwäsche oder mit Adsorptionstechnik auf der Basis von Molekularsieben durchgeführt. Neben den oben bereits beschriebenen Nachteilen bei der Verwendung dieser Technologien zur CO₂-Feinreinigung führt die komplexe Technologie einer Aminwäsche zur CO₂-Abscheidung bis in den ppm-Bereich bei Kleinanlagen zusätzlich zu überproportional hohen Investitionskosten. Bei Adsorptionsanlagen mit Molekularsieben kann das zur Regeneration verwendete (Reinst-) Methan nach dem Spülvorgang bei Kleinanlagen meist nicht oder nur noch thermisch verwertet werden, was zu geringen Wirkungsgraden führt.

Um die Defizite bei den zur Aufbereitung von Biomethan zu LBG eingesetzten Systemen zur CO₂-Feinreinigung zu beheben, soll ein neues Verfahren zur CO₂auf der Verwendung eines aminfunktionalisierten Abtrennung, das Ionentauscherharzes basiert, entwickelt und unter realen Bedingungen an einer Biomethananlage getestet werden. Das Adsorbens des deutschen Spezialchemie-Konzerns Lanxess mit der Bezeichnung Lewatit[®] VP OC 1065 wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes der industriellen Gemeinschaftsforschung "Trockene CO₂-Abtrennung" (IGF-Vorhaben 17796 N) im IUTA charakterisiert und anschließend bei Praxisversuchen zur CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgasstrom eines Zementwerks eingesetzt. [8] Zu den vielversprechenden Ergebnissen der Untersuchungen, gehören hohe CO₂-Abtrenngrade von bis zu 2,8 mol CO₂/kg Adsorbens, eine geringe Wärmekapazität von 1,5 kJ kg⁻¹ K⁻¹, eine hohe Trennschärfe und eine im mehrmonatigen Versuchsbetrieb und über 1000 Ad-/Desorptionszyklen nachgewiesene Alterungsbeständigkeit des Sorbens.

Aufgrund der u.a. von Sonnleitner et al. nachgewiesenen sehr hohen Selektivität des Ionentauschers Lewatit[®] VP OC 1065 von CO₂ gegenüber CH₄ [9] sowie seiner Fähigkeit zur thermischen Regeneration auch mit CO₂-haltigen Gasen bei höheren Temperaturen [10], sollte dieses Adsorbens für das zu entwickelnde Verfahren zur CO₂-Feinreinigung aus Biomethan besonders gut geeignet sein. Dabei ist vorgesehen, für die vorwiegend thermisch induzierte Regenerierung des Adsorbens, die Enthalpie aus CO₂-haltigen Prozessgasen (CO₂ aus der Regenerativen Oxidativen Regeneration - RTO, aufbereitetes Biogas nach Wärmeübertragung in RTO oder Abgas aus BHKW) zu nutzen, so dass die bei den herkömmlichen CO₂-Adsorptionsverfahren durch Verdünnung des als Spülgas verwendeten Produktgases sich ergebenden Verluste nicht mehr auftreten. Durch den Einsatz des innovativen, aber kommerziell erhältlichen Adsorbens sollen die Vorteile trockener Adsorptionsverfahren und bestehender Anlagen zur Abscheidung des Großteils an CO₂ (Membran-, Druckwechseladsorptions-, Waschverfahren etc.) so kombiniert werden, dass verhältnismäßig kleine, energieeffiziente Aggregate zur CO₂-Feinreinigung mit einer hohen Trennschärfe für CO₂ gegenüber Methan realisiert werden können. Die neue, flexibel skalierbare und quasi drucklos zu betreibende Anlagentechnik soll sowohl zur Reduzierung des Energieaufwands als auch zur Senkung der Investitionskosten bei der Biomethanverflüssigung beitragen.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Methanverflüssigung

2.1.1 Großtechnische Erzeugung von Flüssigerdgas - LNG

Als Flüssigerdgas (Abkürzung LNG für Englisch Liquefied Natural Gas) wird aufbereitetes Erdgas bezeichnet, das durch Komprimierung und/oder Abkühlung auf bis zu ca. -162 °C verflüssigt wurde. LNG wird großtechnisch sowohl Onshore in speziellen LNG-Terminals als auch Offshore in schwimmenden LNG-Produktionsanlagen mittels aufwändiger Aufbereitungs- und Verflüssigungsanlagen mit Kapazitäten von meist mehreren Millionen t pro Jahr hergestellt. Neben dem Hauptbestandteil Methan enthält Erdgas in der Regel weitere Komponenten wie höhermolekulare Kohlenwasserstoffe sowie Stickstoff, Kohlendioxid, Wasser, Schwefelverbindungen etc. in variierenden Konzentrationen. In der Regel müssen diese Komponenten vor der Verflüssigung abgetrennt werden, da sie sich beim Abkühlen verfestigen oder den Verflüssigungsprozess auf andere Weise (z.B. durch korrosive Eigenschaften) stören. Hierzu werden im Wesentlichen Adsorption, Absorption und kryogene Rektifikation eingesetzt.

Bis vor Kurzem verfügte Deutschland noch nicht über eigene Anlandeterminals für LNG; deutsche Gasversorgungsunternehmen besaßen aber Beteiligungen in benachbarten Staaten - insbesondere in Belgien und den Niederlanden. Aufgrund der Gaskrise wurde seit 2022 die Infrastruktur für den Betrieb der von der Bundesregierung angemieteten schwimmenden LNG-Terminals mit Regasifizierungsanlagen, sogenannte FSRU (engl.: Floating Storage and Regasification Unit) geschaffen. Stand Mitte 2023 sind bisher solche LNG-Terminals in Wilhelmshaven, Brunsbüttel und Lubmin in Betrieb gegangen. Ein weiteres FSRU soll in Stade entstehen und in Wilhelmshaven soll eine zweite Anlage gebaut werden.

Das Vorhandensein entsprechender Infrastrukturen sollte auch den Vertrieb von LBG begünstigen, da die Treibstoffe LNG und LBG unbegrenzt mischbar sind.

2.1.2 Kleinmaßstäbliche Erzeugung von LNG bzw. LBG

Die technische Herausforderung bei kleinmaßstäblichen Anwendungen ist das Downscaling von Großanlagen für meist mehrere Milliarden Dollar zu einer an den Maßstab von Kleinanlagen angepassten Technologie. Kryogene Verflüssigungseinheiten für Kleinanwendungen sind bereits marktverfügbar und z.B. in Form von sogenannten peak shaving plants (übersetzt Spitzenlastanlagen) insbesondere in den USA und China verbreitet, wo das Erdgasnetz nicht so große Speicherkapazitäten aufweist wie in Deutschland oder Europa. Als Verfahren zur Kälteerzeugung in kleineren Anlagen wird meist das geschlossene Stickstoff-Brayton-Verfahren ab ca. 300 Nm³/h Biomethan oder der geschlossene umgekehrte Stirling-Prozess ab 10 Nm³/h eingesetzt (siehe Übersicht in Tabelle 1).

Unternehmen	Kälteverfahren	Methanvolumenstrom
Stirling Cryogenics BV bzw.	Phillips-Stirlingprozess	9 Nm ³ /h (1-Zylinder)
ERT Refrigeration Technology	1-, 4-, oder 16 Zylinder Module	35 Nm ³ /h (4-Zylinder)
GmbH		134 Nm ³ /h (16-Zylinder) [11]
(Deutscher Vertrieb)		
Cryostar (Linde)	Geschlossenes Stickstoff Brayton-	ab 300 Nm ³ /h [12]
	Verfahren	
Wärtsilä (ehemals Hamworthy)	Geschlossenes Kältemittelgemisch-	300 – 5.000 Nm ³ /h
	Verfahren	ca. 3.000 - 5.000 Nm3/h
	Geschlossenes Stickstoff Brayton-	[13]
	Verfahren	

Vor der Verflüssigung ist allerdings eine umfassende Konditionierung des eingesetzten Eduktgases erforderlich. Ausgehend von der Biogaserzeugung in typischen Biogasanlagen erfolgt sowohl bei einer geplanten Einspeisung ins Gasnetz als auch bei der kryogenen Methanverflüssigung zunächst eine Gasaufbereitung bei der Störstoffe wie H₂S, O₂, Wasserdampf, Ammoniak, Siloxane etc. entfernt werden. Zur Aufkonzentration des Biomethans durch CO₂-Entfernung werden im Wesentlichen die Verfahren der Druckwechseladsorption, der Druckwasserwäsche der Physikalischen Wäsche, der Aminwäsche oder Membranverfahren angewandt. Noch in der Entwicklung befinden sich kryogene Verfahren. Je nach Verfahren enthält das aufbereitete Biomethan noch ca. 0,1 bis 2 % Rest-CO₂ und hat damit Gasnetz-Einspeisequalität. Für die meisten Verflüssigungsverfahren ist aber eine weitere Feinreinigung erforderlich, um Korrosion aber insbesondere auch Eisbzw. Trockeneisformation beim nachfolgenden Kälteprozess, beispielsweise mittels eines Stirlinggenerators, zu vermeiden. Als Grenzwerte werden üblicherweise 50 ppm CO₂, 1 ppm H₂O und 4 ppm H₂S genannt. Der Grenzwert für CO₂ kann mittels einer Aminwäsche, die ggf. zweistufig auszuführen ist, oder mittels Adsorption an Molekularsieben unterschritten werden. Die Nachteile bei der Aminwäsche sind die verhältnismäßig hohen Investitionskosten und der hohe Energiebedarf zur Regeneration, die den Einsatz erst bei größeren Anlagen sinnvoll macht. Außerdem ist das gereinigte Methan nach der Aminwäsche wassergesättigt und muss anschließend noch bis auf 1 ppm Wassergehalt getrocknet werden. Nachteilig bei der Adsorption an Molekularsieben ist, dass trotz hoher Arbeitsdrücke von ca. 30 bar große Adsorbens-Volumina erforderlich sind. Zudem erfolgt die Regeneration mit bereits gereinigtem Methan bei Temperaturen um 250 °C, was zu einer Entwertung des Spülgases und damit zu niedrigen Wirkungsgraden führt.

Anlagen zur Verflüssigung von Biomethan und/oder Erdgas aus dem Leitungsnetz werden in Europa zurzeit überwiegend als Demonstrationsanlagen ausgeführt. Ein neuerer Demonstrator zur Aufbereitung und Verflüssigung von Klärgas wurde beispielsweise 2016 in Frankreich in einem Klärwerk in Betrieb genommen (cryopur-Anlage in Valenton, Kapazität: 1 t/d. [14] In 2017 folgte eine Methanverflüssigungsanlage für Biogas aus Haushalts-Bioabfällen in Norwegen ("Wärtsilä-Anlage" in Nes, Nähe Oslo, Kapazität: 10 t/d) [13] Im August 2022 wurde in Darchau im Kreis Lüneburg eine Bio-LNG Anlage eröffnet, die klimaneutral Biokraftstoff aus landwirtschaftlichen Restoffen für den Schwerlastverkehr herstellt. Die Kompaktanlage kann unter Annahme einer 100-%-Auslastung stündlich 250 Normkubikmeter Rohbiogas zu 97 Kilogramm Bio-LNG verarbeiten. Die Tagesproduktion beläuft sich auf bis zu drei Tonnen. [15]

2.2 Absorptive CO₂-Abscheidung

Bei der CO₂-Abscheidung von aus Punktquellen emittierten Produkt- oder Rauchgasen hat die Technik der Absorption mit Hilfe von Alkanolaminlösungen (Monoethanolamin - MEA, Diethanolamin - DEA, Diglycol-Amin – DGA, N-Methyldiethanolamin – MDEA, jeweils in wässriger Lösung) bisher den höchsten Forschungsstand erreicht. Als beispielhafte Anwendungen, bei denen annähernd geringe CO₂-Konzentrationen aus Trägergasen entfernt werden müssen wie bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CO₂-Feinreinigung, lassen sich einige Anwendungen im Bereich der Energieerzeugung aufführen, bei denen CO₂-Gehalte im Bereich von ca. 3 – 12 Vol.-% in dem zu reinigenden Gasstrom enthalten sind. Großtechnische kommerzielle Anlagen auf dem Energiesektor wurden beispielsweise in Kanada (z.B. SaskPower Boundary Dam, max. 1 Mt/a CO₂) und den USA (z.B. NRG Petra Nova, max. 1,4 Mt/a CO₂ – 2020 allerdings wegen dem in der Corona-Krise sinkenden Ölpreis ausgesetzt) realisiert. Die Abscheidung des CO2 aus dem Kraftwerksabgas erfolgt gewöhnlich nach dem Verbrennungsprozess ("Post Combustion") und es wird zurzeit noch überwiegend in Ölförder-Regionen genutzt, um mittels CO₂-Injektion die Produktivität versiegender Öl- und Gas-Lagerstätten zu erhöhen (EOR – Enhanced Oil Recovery). [16]

Auch bei Industrieprozessen kommt zunehmend CO₂-Abscheidetechnologie in Verbindung mit CCU oder CCS zum Einsatz. Seit 2016 ist beispielsweise eine kommerziell betriebene CCS-Anlage in einem Stahlwerk in Abu Dhabi, VAE in Betrieb, die über eine jährliche Speicherkapazität von bis zu 0,8 Mt/a CO₂ verfügt. Weitere Industriebranchen, bei denen CCS- bzw. CCU-Verfahren eingesetzt werden, sind in der Erdgasverarbeitung (z.B. Gorgon Carbon Dioxide Injection, Australien, max. 4 Mt/a CO₂), der Düngemittelproduktion (z.B. Alberta ACTL, Kanada, 0,3 – 0,6 Mt/a CO₂), der Wasserstoffherstellung (z.B. QUEST, Kanada, max. 1,2 Mt/a CO₂) oder bei der Methanolsynthese (z.B. Karamay Dunhua, China, max. 0,1 Mt/a CO₂) zu finden. [16]

Kleinskalige Aminwäschen werden zunehmend auch bei der Aufbereitung von Biogas zu einspeisefähigem Biomethan eingesetzt. Aufgrund von Vorteilen wie den sehr hohen Produktgasqualitäten (bis > 99 Vol.-% CO₂) bei einem sehr geringen Methanschlupf kommen diese trotz des relativ hohen Energieeinsatzes bei 28 % Biogasaufbereitungsanlagen in Deutschland zum Einsatz. [17]

Bei den absorptiven Abscheidetechniken mit Aminlösungen wird das Kohlendioxid aus Rauch- oder Produktgasen im Absorber durch das Amin bei ca. 50 °C unter Bildung eines sogenannten Carbamats und/oder Bicarbonaten gebunden. Diese chemischen Bindungen werden anschließend durch Temperaturerhöhung im Desorber wieder getrennt, so dass die Aminlösung regeneriert wird und erneut zur Reaktion im Absorber zur Verfügung steht. Wie eingangs bereits erläutert, birgt diese Verfahrensweise den Nachteil, dass aufgrund hoher Wärmekapazitäten der Waschlösungen hohe Energieeinträge für die Regeneration benötigt werden. Schätzungen zufolge erfordert eine auf MEA - als meist verwendete Referenz basierende CO₂-Abtrenneinheit ca. 3 – 4 GJ Wärme (neuere, optimierte Waschmittel: ca. 2,6 – 2,9 GJ), um eine Tonne CO2 abtrennen zu können. [18] Bedingt durch diesen hohen Energiebedarf wird angenommen, dass die Wirkungsgrade von Energieerzeugungs- oder Energieprozessen beim Einsatz aminbasierter CO2-Waschverfahren stark zurückgehen werden. Um diese hohen Wirkungsgradverluste bei der CO₂-Abscheidung zu vermeiden, werden zunehmend alternative, potenziell energieeffizientere Trennverfahren untersucht.

2.3 Adsorptive CO₂-Abscheidung

Neben weiterentwickelten aminbasierten Waschlösungen und Amin-Blends, die sich meist durch höhere Arbeitskapazitäten und/oder geringere Desorptionsenergien auszeichnen, könnten Trennverfahren mit festen Sorbentien eine äußerst attraktive Alternative darstellen. Die Vorteile gegenüber flüssigen Sorbentien bestehen in der niedrigeren Wärmekapazität des Adsorbens selbst $(cp \sim 1-1.5 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$ und der Absenz von Wasser $(cp = 4.19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$, was bei der Regeneration durch Temperaturerhöhung zu einem erheblich niedrigeren Energiebedarf (nach Tarka et al. ca. 1/3 des Energiebedarfs für die Regeneration beispielsweise gegenüber einer MEA-basierten Wäsche [20]) führt. In den letzten Jahren wurden diese auf Adsorption basierenden Verfahren sowohl im akademischen als auch im industriellen Bereich als vielversprechende Technologie für die CO₂-Abscheidung aus Abgas- und Produktgasströmen und neuerdings auch aus der Umgebungsluft (Direct Air Capture - DAC) identifiziert. Dies spiegelt sich auch in der zunehmenden Anzahl diesbezüglicher Publikationen. Der Schwerpunkt der F&E-Arbeiten lag dabei auf der Identifikation und Entwicklung geeigneter Substanzen mit hohen Beladungskapazitäten, hoher CO₂-Selektivität, Alterungsbeständigkeit und schneller Kinetik bei der Adsorption und der Desorption. Geeignete feste Sorbentien beinhalten eine große Anzahl verschiedener Materialien wie Aktivkohle, Zeolithe, Molekularsiebe, Silicagel, Zellulose, Metall-Organische

Gerüste (engl.: metal-organic frameworks, MOF), Aluminiumoxid, Nanoröhren, Polymere etc. Abbildung 1 gibt eine Übersicht über potenziell zur CO₂-Abtrennung aus Gasströmen geeignete Sorbentien.

Die Bindung von CO₂ auf festen Adsorbentien kann entweder durch Physisorption, Chemisorption oder eine Kombination aus beiden Mechanismen erfolgen. Aktivkohlen und Zeolithe sind Beispiele für die erstgenannte Bindungsart. Bei



Bei Abbildung 1: Adsorbentien zur CO₂-Abtrennung [19]

aminfunktionalisierten Adsorbentien erfolgt die CO₂-Bindung überwiegend durch chemische Reaktion.

2.4 Aminfunktionalisierte Adsorbentien

Die Immobilisierung von Amingruppen auf porösen Grundkörpern kann sowohl durch physikalische als auch durch chemische Bindungen erfolgen. Beim ersten Verfahren werden Polyimine durch Wasserstoffbrückenbindungen immobilisiert. Dies erfolgt durch Tränken des Grundkörpers in einem Gemisch aus Aminen und einem Lösungsmittel. Dabei diffundiert das Amin in die Porenstruktur des Grundkörpers und lagert sich dort an die Oberfläche an. Anschließend wird das Lösemittel verdampft. Eine ausführliche Abhandlung der in der Literatur beschriebenen Kapazitäts- und Effizienzuntersuchungen von physikalischadsorptiv immobilisierten Aminen auf unterschiedlichen Grundkörpern enthält der Schlussbericht zu dem vom IUTA e.V., dem Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwissenschaft der TU Dortmund sowie dem Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf durchgeführten Vorhaben "Trockene CO₂-Adsorption" (IGF-Nr. 17796 N) [8]. Ergänzt werden diese Ausführungen durch die experimentellen Ergebnisse, die im Rahmen dieses Vorhabens vom Projektpartner TU Dortmund mit selbst Adsorbentien präparierten aminfunktionalisierten erzielt wurden [8] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Klasse der Sorbentien mit physikalisch immobilisierten Amingruppen hohe Beladungskapazitäten erreichen können. Aufgrund der verhältnismäßig schwachen Bindung der Amine über Wasserstoffbrücken ist aber insbesondere bei der Regenerierung mittels Temperaturwechsel die Alterungsbeständigkeit über sich wiederholende Ad-/Desorptionszyklen begrenzt, wodurch Ihre Eignung als Sorbentien im Rahmen von CO₂-Abscheideverfahren eingeschränkt wird. [21–23]

Bei der zweiten Variante zur Immobilisierung werden Amingruppen durch kovalente Bindungen an der Oberfläche poröser Grundkörper fixiert. Die Dotierung mit Amingruppen kann während der Synthese durch Co-Kondensation oder im Anschluss an die Synthese erfolgen. Bei Letzterem erfolgt die Immobilisierung gewöhnlich über Silanverbindungen mit Oxid-Grundkörpern (meist Silikate), die über eine mit Hydroxid-Gruppen bedeckte Oberfläche verfügen, an der Mono-, Dioder Triaminosilane mit jeweils einer, zwei bzw. drei Amingruppen anbinden können. [24] Eine weitergehende Beschreibung dieser Sorbentien sowie der an Ihnen durchgeführten Kapazitäts- und Effizienzuntersuchungen ist ebenfalls im Schlussbericht des Vorhabens "Trockene CO₂-Adsorption" (IGF-Nr. 17796 N) enthalten [8].

Eine verhältnismäßig neue Klasse aminfunktionalisierter Sorbentien bilden vernetzte Polymere mit Aminseitengruppen. Bei dieser Gruppe sind die Amine meist kovalent durch C-C –Bindungen in die Hauptkette des Polymers eingebunden. Dadurch wird eine höhere Bindewirkung erreicht, als dies bei den oben

beschriebenen kovalenten Si-O-C –Bindungen der Fall ist. [10, 25, 26] Durch Vernetzung der Polymerstruktur lässt sich die Stabilität dieser Polymere weiter erhöhen. Zu dieser Kategorie gehören polymere, aminfunktionalisierte Ionentauscherharze, die oftmals aus einer Polystyrol-Hauptkette bestehen, an der quartäre Amin-Liganden kovalent gebunden sind. [27] Einige dieser Substanzen sind inzwischen kommerziell erhältlich, wie beispielsweise das vom deutschen Spezialchemie-Konzern Lanxess



Abbildung 2: Struktur von Lewatit® VP OC 1065 [10]

angebotene Ionentauscherharz mit der Bezeichnung Lewatit[®] VP OC 1065.

2.4.1 Lewatit VP OC 1065

Zur Kategorie der verhältnismäßig neuen, kommerziell aber bereits verfügbaren Adsorbentien, die hohe CO₂-Beladungskapazitäten und -Selektivitäten mit einem moderaten Energieaufwand für die thermische Desorption verbinden, gehören polymere, aminfunktionalisierte Ionentauscherharze. Ein solches Ionentauscherharz stellt das Sorbens mit der Bezeichnung Lewatit[®] VP OC 1065 des deutschen Spezialchemie-Konzerns Lanxess dar. Hierbei handelt es sich um ein schwach makroporöses Divinylbenzol-vernetztes Polymer saures, mit primären Amingruppen, die durch Phtalamid-Addition gebildet werden. Den Molekülaufbau zeigt Abbildung 2. des Polvmers Es liegt in Kugelform mit einer Korngrößenverteilung zwischen ca. 0,3 und 1,2 mm vor. Zur Gewährleistung der Stabilität weist das Polymer einen Vernetzungsgrad von etwa 8 – 10 % auf. [24] Tabelle 2 gibt einen Überblick über einige physikalische Eigenschaften des Materials.

Eigenschaft	Einheit	
Korngröße	mm	0,315 – 1,25 (Median:
Schüttdichte	g/l	630 - 710
Oberfläche (BET)	m²/g	~ 50
Porenvolumen	cm ³ /g	~ 0,27
Porendurchmesser	nm	~ 25

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Lewatit[®] VP OC 1065 [28]

Dieses Adsorbens wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes der industriellen Gemeinschaftsforschung "Trockene CO2-Abtrennung" (IGF-Vorhaben 17796 N) [8] im IUTA charakterisiert und anschließend bei Praxisversuchen zur CO2-Abtrennung Rauchgasstrom Zementwerks aus dem eines eingesetzt. Zu den vielversprechenden Ergebnissen der Untersuchungen, gehören hohe CO2-Abtrenngrade von bis zu 2,8 mol CO₂/kg Adsorbens, eine geringe Wärmekapazität von 1,5 kJ kg⁻¹ K⁻¹, eine hohe Trennschärfe, eine geringe Co-Adsorption von Wasser und eine im mehrmonatigen Versuchsbetrieb und über 1000 Ad-/Desorptionszyklen nachgewiesene Alterungsbeständigkeit des Sorbens. Entwicklungsbedarf besteht noch hinsichtlich einer gleichmäßigen Wärmeeinbringung in den Desorptionsprozess. Hier ist allerdings der bei Laboruntersuchungen nachgewiesene, verhältnismäßig geringe Energiebedarf für die thermisch induzierte Desorption positiv hervorzuheben, was zu einer hohen Energieeffizienz des Verfahrens führen sollte. Ein entscheidender Vorteil der Eigenschaften von Lewatit® VP OC 1065 im Vergleich zu anderen Sorbentien, die auf diesem Gebiet eingesetzt werden, stellt die von Alesi et al. bei der Charakterisierung des Materials nachgewiesene Fähigkeit dar, auch in einer heißen CO₂-Atmosphäre regenerieren zu können. [10] Diese Besonderheit ermöglicht die Entwicklung von innovativen, energieeffizienten Anwendungsfällen, bei denen das Adsorbens mit heißem CO₂ bzw. Prozess- oder Abgasen mit einer CO₂-Restkonzentration desorbiert wird.

In Kombination mit der hohen Selektivität der abzutrennenden Komponente CO₂ gegenüber CH₄ [9, 29] eröffnen die in dem genannten Vorhaben nachgewiesenen hohen CO₂-Abtrenngrade ein hohes Potenzial in der Anwendung als CO₂-Feinreinigungssystem für Biomethan. Daher soll das Ionentauscherharz Lewatit[®] des Herstellers Lanxess als Basis für die Entwicklung des sorptiven Trennverfahrens dienen.

2.5 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Entwicklung einer einfachen, energieund kosteneffizienten Alternative zu den als Vorstufe der LBG-Verflüssigung üblicherweise eingesetzten CO₂-Feinreinigungsverfahren wie der flüssigen Amin-Wäsche oder der Adsorption an Zeolithen. Die Verfahrensentwicklung baut dabei auf den Forschungsergebnissen auf, die IUTA im Rahmen des IGF-Vorhabens "Trockene CO₂-Abtrennung" der Forschungsvereinigung DECHEMA mit einer kombinierten Temperatur-Druck-Wechsel-Adsorptionsanlage unter Verwendung von kommerziell verfügbaren, aminfunktionalisierten Ionentauscherharzen als Adsorbentien erzielt hat. Der Schwerpunkt des Forschungsprojektes liegt dabei auf der Umsetzung eines innovativen CO₂-Feinreinigungsverfahrens unter Ausnutzung der hohen Selektivität des Adsorbens bzgl. CO₂ zu CH₄ und der Möglichkeit den Desorptionsprozess unter Verwendung der im Biogasaufbereitungsverfahren vorhandenen Prozess- bzw. Abgas- und Wärmeströme energie- und kosteneffizient durchzuführen.

3 Technikumsuntersuchungen

3.1 Auslegung und Bau bzw. Umbau des Rohrofen-Teststands

Zur der Adsorptionsisothermen Ermittlung und zur Durchführung der Desorptionsversuche war die Modifizierung eines im IUTA-Technikum vorhandenen Rohrofen-Teststands vorgesehen. Zu Beginn des Vorhabens erfolgte daher zunächst die Auslegung der Versuchsanlage, gefolgt vom anschließenden Umbau, um diese an die Anforderungen des geplanten Versuchsprogramms anzupassen. Abbildung 3 zeigt das Fließschema und Abbildung 4 ein Foto des Teststands nach Abschluss der Umbauarbeiten. Die Anlage wurde um zwei Mass Flow Controller (MFC) für CH₄ und CO₂ erweitert, so dass alle praxisrelevanten Gasmischungen mit variablen Anteilen an N₂, CH₄ und CO₂ aus 50 l Druckgasflaschen dosiert werden können. Nach Zusammenführung der Gasströme in einer Mischkammer werden die Gasmischungen beim Durchströmen eines temperierbaren Alublocks zunächst vorgewärmt. Anschließend wird das Gas von unten in den Innenraum des Klapprohrofens geleitet, wo es in zwei Rohrleitungs-Durchläufen der eingestellten Temperatur angepasst wird, bevor es in das Probenrohr, welches die aminfunktionalisierten Adsorbentien enthält, geleitet wird. Zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen und zur Durchführung der Desorptionsversuche lassen sich

mittels Temperierung im Alublock und im Klapprohrofen beliebige Gastemperaturen vorgeben. Ebenso lassen sich mittels eines Vordruckreglers Drücke zwischen Umgebungsdruck und 3 bar (ü) einstellen, um den Einfluss erhöhter Drücke sowie die unterstützende Wirkung einer Druckabsenkung bei der Desorption beurteilen zu können. Die Anlage ist mit einer Berstscheibe gegen Überdrücke größer 10 bar abgesichert.



Abbildung 3: Prinzipskizze des Teststands

Nach dem Durchströmen des Probenrohrs mit den zu testenden aminfunktionalisierten Adsorbentien wird der an CO₂ abgereicherte Gasstrom gekühlt und ein Teilstrom wird mittels Gasaufbereitungseinheit entnommen. Dieser Teilgasstrom wird der aus zwei FTIR-Online Gasanalysatoren bestehenden Messstrecke zugeleitet und analysiert (siehe 3.1.2 Analytik).



Abbildung 4: Foto des Teststands

3.1.1 Regelung und Steuerung

Als Prozessleitsystem und zur Steuerung des Teststands wird ein Fieldpoint-I/O-System (NI-FP-1000) der Firma National Instruments verwendet. Das Prozessleitsystem und die Steuerung haben einerseits die Aufgabe, den manuellen und insbesondere auch den automatisierten Betrieb der Versuchsanlage zu gewährleisten; andererseits werden sie zum sicherheitstechnischen Schutz des Bedienpersonals und der Anlage eingesetzt, sodass ein kontrolliertes, störfallbedingtes Abfahren der Versuchsanlage jederzeit möglich ist. Das Fieldpoint-Modul verbindet die angeschlossenen I/O-Module (siehe Tabelle 3), welche die Ansteuerung der an der Anlage befindlichen Sensoren und Regelsysteme übernehmen, mit einer RS-232-Schnittstelle, an der ein Prozessrechner angeschlossen ist.

Bezeichnung	Modulart	Kanäle	Funktion	
FP-AO-200	Analogausgangsmodul	8	Sollwerte zur Ansteuerung de drei Mass Flow Controller, de temperierbaren Alublocks und de Klapprohrofens	
FP-DO-401	Diskretes Ausgangsmodul	16	Sicherheitsverriegelung Klapprohrofen Alarmsirene	
FP-AI-110	Analogeingangsmodul	8	Istwerte CO ₂ -, CH ₄ -, N ₂ -Volumen- ströme CO ₂ -, CH ₄ -, O ₂ -Gaskonzentra- tionen Istwerte Drucksensoren	
FP-TC-120	Thermoelemente- eingangsmodul	8	Temperaturerfassung Alublock Klapprohrofen, Heizmanschette Adsorbensschüttung	

Tabelle 3: Art und Funktion der zur Anlagenregelung eingesetzten Fieldpoint-Module

Vom Prozessrechner aus werden die Steuerungs- und Regelungsaufgaben mit Hilfe eines auf der Entwicklungsumgebung "labview" (Fa. National Instruments) basierenden Softwareprogramms ausgeführt. Die Benutzeroberfläche des Steuerprogramms zeigt Abbildung 5.



Seite 22 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben Nr. 21482 N

Abbildung 5: Labview®-Anlagensteuerung

3.1.2 Analytik

Zur Online-Messwerterfassung standen ein Multikomponenten-Infrarot-Gasanalysator sowie ein CO₂-Infrarot-Gasanalysator (siehe Tabelle 4) zur Verfügung, die in Reihenschaltung mit der zugehörigen Gasaufbereitungseinheit im Bypass zur Gas-Ausgangsleitung hinter der Adsorptionskolonne installiert wurden.

Das Messgas wird mittels einer Membranpumpe mit einem Volumenstrom von 60 l/h durch die Messgasaufbereitung gefördert. Das Gas durchströmt einen Analysenfilter mit einer Filterfeinheit von 2 µm und wird anschließend durch ein Peltierelement auf ca. 5 °C herab gekühlt. Dabei kondensiert das im Gas enthaltene Wasser, wodurch die NDIR-Küvetten der Messgeräte vor Beschädigungen geschützt werden.

Im Betrieb des Adsorptions-Teststands werden die Konzentrationen der relevanten Stoffströme gemessen und aufgezeichnet. Hierzu wird das Analogausgangssignal über den Datenbusanschluss direkt abgegriffen und auf die Analogeingangskarte der SPS gelegt. Somit lassen sich diese Messwerte gemeinsam mit den Temperaturen, Volumenströmen und Drücken in der Anlage über die LabVIEW Oberfläche aufzeichnen.

Tabelle 4: Eingesetz	te Gasanalysatoren
----------------------	--------------------

ABB URAS (NDIR)						
•	CO_2	0 – 2.000 ppm				
•	CO ₂	0 – 10.000 ppm				
Emers	Emerson Process Management NGA 2000 (NDIR/paramagnetischer Sensor)					
•	со	0 – 50 Vol%				
•	$\rm CO_2$	0 – 50 Vol%				
•	H_2	0 – 50 Vol%				
•	CH_4	0 – 100 Vol%				
•	O ₂	0 – 100 Vol%				

3.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die Technikumsuntersuchungen umfassten die im Forschungsantrag unter Arbeitspaket 1 aufgeführten Arbeiten. Sie dienten vorrangig dazu, Daten bzgl. der sich unter praxisnahen Bedingungen einstellenden CO₂-Gleichgewichtskonzentrationen bei dem verwendeten Adsorbens sowie den optimalen Bedingungen zur vorwiegend temperaturindizierten CO₂-Desorption bereitzustellen. Die in der Literatur zu findenden Angaben sowie die im IGF-Vorhaben "Trockene CO₂-Abtrennung" (IGF Nr. 17796 N) ermittelten Daten beziehen sich auf CO₂ in Rauchgas (oder vereinzelt auch in Biogas) und sind nicht auf die vorliegende Trennaufgabe übertragbar, bei der ca. 0,1 bis 2,5 Vol.-% CO₂ in einem aus CH₄ bestehenden Trägergas bis auf wenige ppm gereinigt werden soll.

3.2.1 Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen und Durchbruchkurven

Zur Ermittlung der CO₂-Gleichgewichtskonzentrationen und Durchbruchkurven wurde die Adsorbensprobe - über den CO₂-Durchbruch hinaus – so lange mit der voreingestellten Gasmischung beaufschlagt, bis die CO₂-Ausgangskonzentration der CO₂-Eingangskonzentration entsprach. Dann wurde das mit dem Adsorbens gefüllte Probenrohr aus der Versuchsapparatur entnommen und mit einer Präzisionswaage (PCE-BT2000) verwogen. Die Bilanzierung zum Startgewicht der vollständig regenerierten Adsorbensprobe ergibt die unter praxisnahen

Bedingungen in der Sorbensschüttung erzielte Gleichgewichtsbeladung. Eine rechnerische Plausibilitätsprüfung erfolgte durch Integration der Differenz der Eingangsund Ausgangskonzentrationen über die Versuchszeit unter Berücksichtigung der eingestellten Volumenströme. Dabei wurde die CO2-Beladung anhand der vom Labview-Datalogger aufgezeichneten Messdaten qco2 folgendermaßen berechnet:

$$q_{CO2} = \frac{V_{Gas} \cdot \rho_{CO2}}{m_{Ads} \cdot M_{CO2}} \sum_{i=1}^{i=n} \left(c_{CO2,i} - c_{CO2,i-1} \right) \cdot \left(t_i - t_{i-1} \right)$$
(1)

Mit dem mittels den Mass Flow Controllern (MFC) eingestellten Gasvolumenstrom V_{Gas} , der Dichte ρ_{CO2} , der Masse der Adsorbensschüttung m_{Ads}, der Molmasse Mco2 sowie den in den jeweiligen Zeitintervallen von den Gasanalysatoren gemessenen CO₂-Konzentrationen kann die in Abbildung 6 bei einem exemplarischen Versuch dargestellte Kurve ermittelt werden, die die kumulative CO₂-Beladung im Verlauf der Versuchszeit zeigt. Die Beladung q des Adsorbens ist dabei eine relative Größe, bei der die Stoffmenge des Adsorbats auf die Trockenmasse des Adsorbens bezogen wird. Der Übergang von der zunächst steilen Steigung zum flacheren Kurvenverlauf korreliert zeitlich mit dem beginnenden Durchbruch, also dem Anstieg der CO₂-Konzentration am Ausgang der Adsorptionskolonne.



Abbildung 6: Rechnerische und gravimetrische Ermittlung der CO₂-Beladung (exemplarischer Versuch am 03.02.2023 - 100 l/h Gas, 2 Vol.% CO₂)

Der orange Punkt am Ende der Versuchszeit nach 120 Minuten zeigt das Ergebnis der einmaligen Wägung zum Versuchsende. Die bei den Adsorptionsversuchen mittels Wägung ermittelten CO₂-Beladungen weichen von den rechnerisch ermittelten ab und liegen typischerweise unterhalb von diesen. Begründet werden kann dies durch den niedrigen Messbereich von 0 ppm (vor Durchbruch) bis ca. 20.000 ppm (Gleichgewichtskonzentration). In diesem Bereich der unteren Bestimmungsgrenze der Analytik ist die Messunsicherheit besonders groß, und die Messwerte können im Bereich des absoluten Fehlers des Messgerätes liegen. Da für die Auslegung der Versuchsanlage ohnehin die CO₂-Gleichgewichtsbeladung (und nicht der Verlauf der CO₂-Sättigung) relevant ist, wurden die Daten der rechnerischen Beladungsermittlung bei der Auslegung der Versuchsanlage nicht herangezogen. Aufgrund höherer Genauigkeit wurden stattdessen die Ergebnisse der Wägungen mit der Präzionswaage verwendet.

Die Versuchsmatrix der Experimente zur Ermittlung der CO₂-Gleichgewichtsbeladungen wurde aus Kombinationen der nachfolgend dargestellten Betriebsparameter gebildet.

Gaszusammensetzung:									
CH4 [%]	100	99,8	99,5	99	98,5	98	97,5	97	96
CO ₂ [%]	0	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4

Tabelle 5: Versuchsmatrix der Experimente zur Ermittlung der Gleichgewichtsbeladungen

Gastemperaturen:							
θGas [°C]	20	40	60	80	100		
Reaktorduck							

Reaktorduck					
P _{Vordruck} (ü) [bar]	0	1	3		

Daneben erfolgte zudem die Variation der Anströmgeschwindigkeit über den dosierten Gasvolumenstrom.

exemplarisches Ergebnis der Versuche zur Ermittlung Als der CO₂-Gleichgewichtsbeladungen unter praxisnahen Bedingungen zeigt Abbildung 7 die experimentell ermittelten Beladungskapazitäten in mol CO₂ pro kg Lewatit über dem Partialdruck pco2 des Kohlendioxids in ppm bei Umgebungstemperatur und zwei unterschiedlichen Druckeinstellungen (Umgebungsdruck 1 bar(a) und 4 bar(a), entsprechend dem Druck bei Gasübernahme aus der Biomethanaufbereitungsanlage). Zur Einordnung der Ergebnisse ist in Abbildung 7 zusätzlich die Adsorptionsisotherme für eine Temperatur von 20 °C bei Umgebungsdruck aufgetragen. Diese basiert auf einer von Schellevis et al. [30] vorgenommenen Anpassung des Tóth-Isothermenmodells an die Bedingungen kleiner CO2-Gleichgewichtsbeladungen, die bei DAC-Anwendungen (Direct Air Capture) anzutreffen sind. Die Tóth-Isothermengleichung wurde in vielen Arbeiten erfolgreich Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts zur am eingesetzten Adsorptionsmittel Lewatit verwendet [9, 18, 29, 30]. Die Parametrierung erfolgte dabei auf der Grundlage experimenteller Daten aus Thermogravemetrie-Untersuchungen (TGA).



Abbildung 7: Gegenüberstellung der Tóth-Isotherme nach Schellevis für 20°C, 1 bar(a) und den experimentell ermittelten CO₂-Gleichgewichtsbeladungen bei Umgebungstemperatur bei zwei Druckeinstellungen (1 bar(a), 4 bar(a))

Zunächst ist festzustellen, dass die mittels Wägung ermittelten CO₂-Gleichgewichtsbeladungen durchgehend geringer sind, als die nach dem Tóth-Modell ermittelten. Dies liegt daran, dass im Gegensatz zu den üblichen Verfahren zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen mittels TGA oder Magnetschwebewaagen bei den hier betrachteten praxisnahen Festbettexperimenten am Teststand eine Vielzahl von Störfaktoren auftreten können, die aber auch bei den späteren Tests mit der Versuchsanlage relevant sind. Im Gegensatz zur TGA findet bei der gravimetrischen Wägung nach Einstellung des Gleichgewichts keine Trennung der mikroelektronischen Waage von der Probe statt, vor der Wägung muss zudem das in den Adsorbens-Leerräumen verbliebene Methan mit Stickstoff ausgespült werden, was zu einer (geringfügigen) Verdrängungsdesorption führt. Schließlich kann bei der Durchströmung des Festbettes eine Fahnenbildung sowie die Ausbildung von Temperaturgradienten (bei Isothermen bei höheren Temperaturen) auftreten.

Die durchgeführten Versuche zeigten eine große Abhängigkeit der CO2-Beladungskapazität von der jeweilig verwendeten Charge des eingesetzten Adsorbens Lewatit® VP OC 1065. Es wurden bei den Versuchen insgesamt drei Herstellungschargen verwendet. Charge 1 mit der Bezeichnung CHY00450 war ein vom Hersteller geliefertes Muster mit einem Volumen von einem Liter. Charge 2 mit der Bezeichnung CHX00663 sowie Charge 3 mit der Bezeichnung CHX10037 waren jeweils Gebinde (25 Liter Säcke), die zu unterschiedlichen Zeiten über einen Chemikalien-Händler bestellt wurden. Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist, wurden mit der als Muster gelieferten Charge 1 nur sehr geringe Beladungskapazitäten erreicht, weshalb mit diesem Material auch nur wenige Versuche vorgenommen wurden. Die höchsten Beladungskapazitäten wurden durchgehend mit Charge 3 erzielt. Einen weiteren Einfluss auf die Höhe der Beladungskapazitäten hat der Systemdruck. Wie aus PSA-Prozessen (Pressure Swing Adsorption) bekannt, steigt das Adsorptionsvermögen und damit die Beladungskapazität mit zunehmendem Druck. Die zu konstruierende Versuchsanlage soll zur CO₂-Feinreinigung am Ausgang einer PSA-Biogasaufbereitungsanlage eingesetzt werden. Dort liegt ein Systemdruck von 4 bar(a) vor, weshalb in Abbildung 7 die jeweils höheren CO2-Beladungskapazitäten für die Anlagenauslegung relevant sind.

Die deutlich voneinander abweichenden Untersuchungsergebnisse bezüglich der Beladungskapazität der unterschiedlichen Chargen werden für den für die Anlagenauslegung maßgeblichen CO₂-Konzentrationsbereich von 20.000 ppm in Abbildung 8 nochmals verdeutlicht. Für die Anlagenauslegung wurden die Werte der Charge 3 herangezogen. Prinzipiell wichtig ist, dass vor Einbau des Adsorbens in die Anlage eine experimentelle Überprüfung der CO₂-Beladungskapazität der verwendeten Chargen erfolgt.



Abbildung 8: CO₂-Beladungskapazitäten unterschiedlicher Herstellungschargen bei Systemdrücken von 1 bar(a) und 4 bar(a)

Zur Vorbereitung der Desorptionsversuche wurden in weiteren Experimenten die CO₂-Beladungskapazitäten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht.

Wie Abbildung 9 zeigt, ergibt sich für Systemdrücke von 1 bar(a) und 3 bar(a) bei einem Temperaturanstieg von 20°C auf 80°C (in Intervallen von 20°C) eine nahezu lineare Abnahme der CO₂-Beladung. Anhand der Beladungskapazitäten für die Temperaturen 20°C und 40°C ist ein analoger Verlauf auch für die 2 bar(a)-Kurve anzunehmen, allerdings erfolgte bei den Versuchen bei 60°C und 80°C ein Austausch des Adsorptionsmittels. In damaliger Unkenntnis der Unterschiede in den Materialeigenschaften wurden die Experimente bei 60°C und 80°C mit Adsorbens der Charge 1 statt dem bei dieser Versuchsreihe sonst verwendeten Adsorbens der Charge 2 durchgeführt. Die generell schlechteren Adsorptionseigenschaften dieser Charge führten zu dem dargestellten Kurvenverlauf mit starker



Abbildung 9: CO₂-Gleichgewichtsbeladungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck Abnahme der Beladungskapazität ab 60°C.

aufgezeichneten Messwerten Aus den lassen sich des Weiteren die Durchbruchskurven bestimmen, deren Auswertung Rückschlüsse auf die Thermodynamik und Kinetik des Adsorptionsprozesses zulassen. In Abbildung 10 sind exemplarisch Durchbruchskurven für eine Gasmischung mit 98 Vol.-% CH4 und 2 Vol.-% CO₂ bei verschieden eingestellten Betriebsparametern dargestellt. Besonders auffällig sind erneut die Unterschiede der Durchbruchszeiten der verschiedenen Chargen des Adsorptionsmittels. Die Charge 1, die bereits bei der CO₂-Beladungskapazität die geringsten Werte erreicht hatte, bestätigt die mangeInde Performance durch einen beginnenden Durchbruch nach etwa einer Minute bei Umgebungsdruck und etwa 5 Minuten bei 3 bar(ü) Systemdruck. Dagegen beträgt die Zeitspanne bis zum Beginn des Durchbruchs bei Charge 3 etwa 35 Minuten bei Umgebungsdruck und fast 50 Minuten bei 3 bar(ü). Zwischen den beiden Extremen liegen die Durchbruchskurven der Charge 2, die zusätzlich zum Druck auch hinsichtlich der Temperatur variiert wurden. Erwartungsgemäß nehmen die Zeitintervalle bis zum Durchbruch mit steigender Temperatur ab.



Abbildung 10: Durchbruchkurven für Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 (98% CH₄, 2% CO₂) Die relativ steile Neigung der Adsorptionsdurchbruchskurven weist auf eine schnelle Adsorptionskinetik hin.

3.2.2 Untersuchung des Desorptionsverhaltens

Neben den Versuchen zur Ermittlung des Adsorptionsverhaltens, standen auch Untersuchungen bzgl. des Desorptionsverhaltens im Fokus der Arbeiten im IUTA-Technikum. Bei der geplanten CO₂-Feinreinigungsanlage in Festbett-Bauweise, bietet sich zur thermisch induzierten Desorption eine direkte Beheizung der Adsorbensschüttung mit erhitztem Biomethan (0,1 – 5 Vol.-% CO₂) in Kreislaufführung oder die direkte Beheizung des Sorbens durch Beaufschlagung mit heißem Abgas (ca. 5 – 10 Vol.-% CO₂) an.

Zur Bestimmung des Einflusses der Betriebsparameter Gastemperatur und Anströmgeschwindigkeit auf das Desorptionsverhalten wurden Versuche unter Verwendung von Stickstoff (N₂) als Referenz sowie Methan mit variierenden CO₂-Restanteilen als praxisrelevante Gasmischungen eingesetzt. Dabei wurde die ca. 70 cm³ fassende Probenkammer mit der Festbettschüttung des Adsoptionsmittels Lewatit VP OC 1065 mit Volumenströmen in Höhe von 100 – 200 NI/h (liter normal

per hour) beaufschlagt. Die Desorptionstemperaturen variierten zwischen 80 und 100°C. Entgegen ersten Planungen wurden Desorptionsversuche bei höheren Temperaturen nicht durchführt, da in neuerer Literatur Hinweise darauf gefunden wurden, dass zumindest bei Anwesenheit von Sauerstoff bereits ab Temperaturen von 100 °C eine Degeneration des Sorptionsmittels einsetzen kann. [31] In



Abbildung 11: Desorptionsverläufe für Lewatit® VP OC 1065

regelmäßigen Abständen erfolgt eine gravimetrische Bestimmung. Die bei solchen Desorptionsversuchen gewonnenen Desorptionskurven sind exemplarisch in Abbildung 11 dargestellt.

In Abbildung 12 sind die wesentlichen Ergebnisse der Desorptionsversuche mit reinem Stickstoff aufgeführt. Untersuchungen von Sonnleitner et al. [9] sowie eigene Versuche im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zeigen, dass sich sowohl Stickstoff als auch Methan inert gegenüber dem Adsorptionsmittel Lewatit VP OC 1065 verhalten. Daher sind die Ergebnisse in Abbildung 12 auf das Desorptionsverhalten bei thermischer Desorption mit Methan übertragbar.

Erwartungsgemäß nimmt die Desorptionsdauer bis zur Regenerierung des Adsorbens mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Volumenstrom ab. In der in Abbildung 12 dargestellten Versuchszeit von 90 Minuten wird eine vollständige Desorption nur in Kombination der jeweils höchsten Einstellung für Temperatur (100°C) und Volumenstrom erreicht (200 NI/h). Ergänzende Versuche haben zudem gezeigt, dass die Desorption durch Druckentspannung (hier 3 bar (ü) auf Atmosphärendruck) begünstigt wird. Die Datenbasis bzgl. der Regenerierungsparameter des Sorptionsmittels wurden bei der Detailkonstruktion der mobilen Versuchsanlage verwendet, um sowohl die Dimensionen der beim Umbau der Anlage neu zu integrierenden Aggregate wie z.B. Heizregister und Erwärmungsgebläse als auch die Steuerung hinsichtlich der Betriebsparameter wie Adsorptionszeit, Desorptionszeit, Betriebsdrücke sowie -temperaturen auszulegen.



Abbildung 12: Beladung des Sorptionsmittels in Prozent der Anfangsbeladung in Abhängigkeit der Desorptionsdauer bei Variation der Temperatur (100°C, 90°C, 80°C) und des Volumenstroms (200Nl/h, 100Nl/h)

Reingase stehen im realen Betrieb der CO₂-Feinreinigungsanlage lediglich in Form des auf wenige ppm CO₂ gereinigten Methans zur Verfügung. Da es nicht sinnvoll wäre, dieses Produktgas bei der Desorption erneut mit CO₂ zu verunreinigen, muss zur Regenerierung des Sorptionsmittels auf weniger reine Prozess- oder Abgase zurückgegriffen werden. Infrage kommt dementsprechend erhitztes Biomethan, das je nach Aufbereitungsmethode 0,1 - 5 Vol.-% CO₂ enthält. An Biogas-Standorten mit kombinierter motorischer Nutzung und Biogasaufbereitung kann ggf. auch konditioniertes BHKW-Abgas eingesetzt werden, um die Regenerierung kostengünstig und energieeffizient mit der im Abgas enthaltenen Enthalpie durchzuführen. Bei der Verwendung von erhitztem Biomethan würde das nach der Desorption mit CO₂ angereicherte Gas wieder in den Eingangsstrom der Biogasaufbereitungsanlage zurückgeführt. Bei der Verwendung von Abgas würde dieses in die Umwelt entlassen.

Um die genannten Desorptionsmöglichkeiten abzubilden, erfolgten weitere Versuche mit synthetisch erzeugten Gasen und variierenden CO₂-Anteilen. Abbildung 13 zeigt exemplarisch die Ergebnisse bei der Desorption einer jeweils mit ca. 86 $g_{CO_2}/kg_{Sorbens}$ (\triangleq 1,73 molcO₂/kg_{Sorbens}) beladenen Sorbens-Probe durch Beaufschlagung mit einem auf 100, 90 bzw. 80°C beheizten Gasstrom, bestehend aus 98 Vol.-% N₂ und 2 Vol.-% CO₂. Ein Vergleich zwischen den erzielten CO₂-Restbeladungen bei der Desorption mit den Gasströmen mit 2 Vol.-% CO₂ (Abbildung 13) zu denen, die mit reinem Stickstoff desorbiert (Abbildung 12) wurden, führt zu einem Rückgang des Desorptionsgrades um ca. 30 – 40 % nach 30 Minuten Desorptionsdauer und um bis zu 45 % nach 60 Minuten Desorptionsdauer. Überschlägige Abschätzungen ergeben dennoch, dass insbesondere bei der höchsten einstellbaren Desorptionstemperatur von 100°C die erzielbaren Arbeitskapazitäten ausreichen sollten, um einen kontinuierlichen Ad-/Desorptionsprozess zu etablieren.



Abbildung 13: CO₂-Beladung des Sorptionsmittels in % bei der Desorption mit einem 2 Vol.-% CO₂ enthaltenden N₂-Strom (100 NI/h) in Abhängigkeit der Desorptionsdauer bei Variation der Temperatur Im Rahmen der Desorptionsversuche sollte auch die prinzipielle Eignung der Regenerierung des Sorptionsmittels mit dem Abgas eines BHKWs geprüft werden. Angedacht war hierzu das Abgas des IUTA-eigenen BHKWs zu verwenden. Aufgrund der zwischenzeitlich erfolgten Umstellung der Beheizung des IUTA auf Gas-Brennwertkessel, stand das BHKW allerdings nicht mehr zur Verfügung, so dass alternativ das Abgas aus dem Brennwertkessel verwendet wurde. Hierzu wurde an eine Messöffnung des Abgaskanals der im Keller des IUTA-Technikums befindlichen Heizungsanlage eine 20 Meter lange, beheizbare Messgasleitung angeschlossen, die zum Rohrofen-Teststand verlegt und an diese über eine Messgaspumpe angebunden wurde. Auf diese Weise war es möglich, die Desorption mit Abgas unter den gleichen Bedingungen wie bei den bisherigen Desorptionsversuchen auszuführen.


Seite 35 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben Nr. 21482 N

Abbildung 14: Desorptionsgrad in Prozent nach einstündiger Regenerierung mit einem Gasstrom (100°C, 100NI/h) mit einer Konzentration von 0, 2, 5 bzw. 8,65 Vol.-% CO₂

Während der Versuchsdurchführung erfolgte eine Beheizung der Messgasleitung auf 100°C, um die Kondensation von Abgasbestandteilen zu vermeiden. Abbildung 14 zeigt als Ergebnis dieser Versuche den ermittelten Desorptionsgrad bei der Regenerierung des Sorptionsmittels mit realem Abgas (8,65 Vol.-% CO₂, 100NI/h, 100°C, 60 Minuten) im Vergleich zu synthetisch erzeugten Gasen mit 0, 2, 5 Vol.-% CO₂ unter den gleichen Betriebsbedingungen. Trotz des vergleichsweise geringen Desorptionsgrades von ca. 50 % der ursprünglichen Beladung nach 60 Minuten, stellt die Regenerierung mit Abgasen an Standorten mit kombinierter Biogas-Aufbereitung und motorischer Nutzung eine interessante Option dar. Aufgrund der ohnehin gegebenen Verfügbarkeit von heißem Abgas kann die verhältnismäßig geringe Arbeitskapazität ggf. durch eine Verringerung der Zykluszeiten bei der Desorption ausgeglichen werden.

4 Auslegung, Konstruktion und Bau der mobilen Versuchsanlage

Zur Anwendungsvalidierung und Optimierung des Verfahrens unter Anwendung aminfunktionalisierter Adsorbentien wurde aufbauend auf den Laborversuchen eine mobile Adsorptionseinheit in Festbettbauweise gezielt auf die Anforderungen des Vorhabens konstruiert, um diese an einer Biogasanlage mit Biomethanaufbereitung mittels Druckwechseladsorption (PSA) unter Praxisbedingungen im Bypass zur Hauptanlage zu testen. Während eines umfangreichen Untersuchungsprogramms sollte die Bilanz der CO₂-Feinreinigung mittels druckbeaufschlagter Adsorption des CO₂ aus Biomethan unter realen Bedingungen ermittelt werden. Die hierzu erforderliche Datenbasis sollte durch Temperatur-, Druck- und Volumenstrom-Bestimmungen sowie Online-Messungen der CO₂-Konzentrationen des Roh- und Reingases mit nichtdispersiven Infrarot-Gasanalysatoren (NDIR) gewonnen werden.

Ein grobes Schema der mobilen Adsorptionsanlage, mit der die Versuche am Standort einer Biogasanlage durchgeführt werden sollten, wurde bereits im Projektantrag vorgestellt. Die Anlagenplanung sah zum Zeitpunkt der Antragstellung eine Parallelschaltung von zwei Adsorberbehältern mit einer Höhe von 1 m und einem Durchmesser von 0,25 m vor. Die Demonstrationsanlage sollte zur Abscheidung von CO₂ aus bis zu ca. 5 - 10 m³/h Rauchgas ausgelegt sein. Darüber hinaus sollten die Vorteile des verwendeten Adsorbens mit dem neuen Konzept zur Wärmeeinbringung bei der Desorption auch genutzt werden, um durch Beaufschlagung mit höheren Gasbelastungen die Leistungsgrenzen zu testen. Die Anlage sollte mobil ausgelegt werden, um sie ggf. an unterschiedlichen Biogasanlagen testen und sie im Anschluss an das Vorhaben zur Entwicklung weiterer Spin-off Projekte einsetzen zu können.

4.1 Auslegung der Versuchsanlage

Die Auslegung der Versuchsanlage erfolgte auf der Grundlage der Ergebnisse der im Technikum des IUTA am Rohrofen-Teststand durchgeführten Parameter-Studien (siehe Kapitel 3). Um den einer schnellen Regenerierung des Sorptionsmittels entgegenwirkenden Faktoren der auf 100°C begrenzten Höchsttemperatur (siehe Ausführungen in Kapitel 3.2.1) sowie der Verwendung CO₂-haltiger Gase bei der Desorption Rechnung zu tragen, wurden Änderungen an der ursprünglich geplanten Anlagenauslegung vorgenommen. Die signifikanteste Modifikation betraf den Aufbau der Anlage unter Weiterverwendung aller drei zur Verfügung stehenden Adsorptionsbehälter. Hierdurch können bei entsprechender Schaltung der Ventile zusätzliche Zeiträume zur Desorption und/oder zur Kühlung geschaffen werden, um so eine möglichst hohe Arbeitskapazität des Sorbens zu erreichen.

Abbildung 15 zeigt das aktuelle R&I-Fließbild der Versuchsanlage zur CO₂-Feinreinigung von Biomethan.



Abbildung 15: R&I-Fließbild der Versuchsanlage zur CO₂-Feinreinigung

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus den drei beheizbaren Adsorptionsbehältern, einem zusätzlichen Elektro-Heizregister, einem gasdichten Erwärmungsgebläse sowie den zur Steuerung der Gasströme verwendeten Ventilen. Abbildung 16 zeigt den zur Anlagensteuerung erstellten Ventilablaufplan. Die darin aufgeführten Zykluszeiten für t0 - t4 sind variabel einstellbar und waren Gegenstand der Untersuchungen.

Der Prozess startet, in dem während der Zeitdauer t1 der erste Adsorptionsbehälter langsam auf den Druck der PSA-Anlage von ca. 3 bar(ü) gebracht wird. Dazu öffnet Ventil V91 bei geschlossenem Ventil V80. Nach Druckangleichung strömt das zu behandelnde Prozessgas, das einen CO₂-Gehalt von ca. 2 Vol.-% und einen CH₄-Anteil von ca. 98 Vol.-% aufweist, über die Ventile V91 und V 90 sowie V1 in einen der drei ca. 50 Liter Adsorbens fassenden Adsorptionsbehälter. Während des Adsorptionsprozesses reichert sich das zu adsorbierende CO₂ schichtweise vom Kolonneneingang zum Kolonnenausgang des Adsorbers an, bis die aktive Massentransferzone (MTZ) an das Ende des Schüttbettes gelangt und der sognannte Durchbruch erfolgt.

Hieraus resultiert die selektive CO₂-Feinreinigung. Das bis auf wenige ppm CO₂ gereinigte Methangas würde in einer real ausgeführten Anlage dann über V2 in die nachgeschaltete kryogene Verflüssigungsanlage strömen. Beim Betrieb der Versuchsanlage, bei der eine reale Verflüssigung nicht stattfindet, strömt das Gas nach Messung der Gasmenge und -qualität über das Ventil V80 zurück in den Ausgleichsbehälter vor der Hauptanlage zur CO₂-Reinigung des Biogases, in diesem Fall der PSA.

Kurz vor der vollständigen Beladung der Adsorbensschüttung erfolgt die Umschaltung auf den nächsten, zuvor regenerierten Adsorber und die Desorption des aktuell im Betrieb befindlichen Behälters beginnt. Hierzu muss zunächst ein Druckausgleich durchgeführt werden. Dazu schließt V1 und der Druck wird über V80 von 3 bar(ü) auf für die Desorption anzustrebende ca. 150 mbar gesenkt. Durch die Druckabsenkung setzt bereit die Desorption des überwiegend physikalisch gebundenen CO₂ ein. Mit Erreichen des Desorptionsdrucks startet dann der thermische Desorptionsschritt, mit dem chemisch gebundenes CO₂ vom Adsorbens gelöst wird.

Т	akt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	Dauer	t1	t2	t3	t0	t4	t1	t2	t3	tO	t4	t1	t2	t3	tO	t4
S	iek.	30	120	20	2	300	30	120	20	2	300	30	40	20	2	300
-1	/1	R1	Adsorption	E1												
ber	12	R1	Adsorption	E1												
N S	/3					Desorp	tion									
₹ v	/4					Desorp	tion									
\square																
2	/1						R1	Adsorption	E1	Π						
h b	/2						R1	Adsorption	E1							
Š V	/4										Desorp	tion				
A	/5										Desorption					
																2 2
m V	/1		l l				1					R1	Adsorption	E1		
v ber	/2											R1	Adsorption	E1		
N So	/4		Desorption	9 												Desorption
A	/5		Desorption													Desorption
V	/10															
	/90															
	/91															
	/80															
	/61															
0	Gebläse															
F	leizung															

Bedingungen

V3.1, V4.1 nur auf, wenn PBehälter1 <=0,3bar(ü)

V3.2, V4.2 nur auf, wenn PBehälter2 <=0,3bar(ü)

V3.3, V4.3 nur auf, wenn PBehälter3 <=0,3bar(ü)

Abbildung 16: Ventilablaufplan zur Steuerung der Versuchsanlage

Hierzu wird nach Öffnen der Ventile V3 und V4 Biogas als Spülgas im Kreis über die Adsorbensschüttung geführt. Der gewünschte Volumenstrom und damit das Anströmverhalten wird über den Frequenzumformer des Gebläses geregelt. Die Wärmeverteilung lässt sich über das Heizregister (800 W el. Leistung) und die an den Außenmänteln der Adsorberbehälter installierten Rohrwendelpatronen (pro Adsorber 2 Rohrwendelpatronen á 2 kW el. Leistung) einstellen. Während sukzessive mehr CO₂ desorbiert wird, steigt der Druck im Spülkreislauf. Freigesetztes CO₂ und ggf. Methanreste werden über V61 auf die Niederdruckseite der Biogasaufbereitung geleitet und danach kostengünstig von der Hauptanlage zur CO₂-Abtrennung entfernt. Als Desorptionsdauer ist für den Versuchsbetrieb die Summe aus den im Ventilablaufplan aufgeführten Zeiten t4 und t1 – t3 vorgesehen. Auf diese Weise können die optimalen Zeiten für die Adsorption und die Desorption unabhängig voneinander ermittelt werden. Jeweils am Ende von t4 beginnt der nächste Adsorptionszyklus am folgenden Behälter.

Der Abschluss des Desorptionsschritts wird über einen steigenden CH₄-Gehalt im Spülkreis erkannt. Je geringer der CO₂-Gehalt im Spülkreis ist, desto besser wurde das Sorptionsmittel regeneriert. Danach erfolgt erneut ein Druckausgleich und eine Abkühlphase bis zur erneuten Inbetriebnahme des Behälters im Adsorptionsmodus.

4.2 Technische Daten der Versuchsanlage

Nach der Beschreibung der verfahrenstechnischen Abläufe der mobilen CO2-Feinreinigungsanlage im vorherigen Kapitel zeigt Abbildung 17 auf einem Foto die technische Ausführung der Versuchsanlage nach dessen Herstellung in der Werkshalle von ETW Energietechnik. Soweit sichtbar, sind die in Tabelle 6 und Tabelle 7 aufgeführten Apparate, Geräte, Armaturen und Sensoren mit den in den Fotos aufgeführten Kennzeichnungen beschriftet.



Abbildung 17: Mobile Versuchsanlage zur CO₂-Feinreinigung)

Kennzeichnung	Gerät, Armatur	technische Daten
A01 – A03	Adsorberbehälter mit Füllkörperschüt- tung aus aminfunktionalisierten Adsor- bentien des Typs Lewatit VP OC 1065	Werkstoff = 1.4571 Hao1-Ao3 = 1,00 m Hschüttung= 0,80 m D A01-A03 = 0,25 m A A01-A03 = 4,91 10 ⁻² m ² V A01-A03 = 3,93 10 ⁻² m ³
B01	Stahlrahmen SHP-Profil 100x100x5 mm Werkstoff S 235 JR	$L_{B01} = 2000 \text{ mm}$ $B_{B01} = 1500 \text{ mm}$ $H_{B01} = 2300 \text{ mm}$
H01 – H06	Rohrpatrone mit integr. Thermoelement Türk+Hillinger RPT 5,5x3,9	<i>Lно1-но6</i> = 1900 mm <i>Рно1-но6</i> = 2000 W
H07	Heizregister TOPE HEATER 4"x600	Vнот = 6 Liter Pнот = 800 W pнот= 5 bar ϑнот = 125 °C
V01 – V015	Edelstahl-Flanschklappe EBRO Z014A- LW, DN 25, PN 16 mit pneum. Schwenk- antrieb EB4.1SYD	$K_{v, v01 - v05} = 36 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
V16	Gasdichtes Seitenkanalgebläse Luftwerk GmbH	$\dot{V}_{max,V16} = 60 \text{ Nm}^{3} \cdot \text{h}^{-1}$ $\Delta p_{V16} = 80 \text{ mbar}$ $I_{input, V16} = 4 - 20 \text{ mA}$
V17	pneum. Automatik-Kugelhahn G.BEE AKP71ME-25-16-F-A-R27-2-G	$\dot{V}_{max, V17} = 250 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ $\Delta p_{V17} = 2500 \text{ Pa}$ $I_{input, V17} = 4 - 20 \text{ mA}$

Tabelle 6: Übersicht der eingesetzten Apparate, Geräte und Armaturen

V18 – V19	Durchgangskugelhahn als Strangre- gulierer G.BEE DG4313AP1152 DN10, PN 16	k.A.
V20 – V22	Absperrventile zum Entkoppeln der Hauptanlage G.BEE M718 DN25, PN 16	k.A.
V23– V26	Absperrventile zum Entlüften G.BEE DG4313AP1152 DN 10, PN16	k.A.

Tabelle 7: Übersicht der eingesetzten Sensorik

Kenn-	Mess-	Mess-	Mess-	Ein-	Regel-	Stellein-
zeichnung	gerät	größe	bereich	heit	größe	richtung
PIRC01-04	Drucktransmitter BD Sensors DX19-DMP 331i	Absolut- Druck	010	bar(a)	k.A.	Notaus
TIR01-06	Thermoelement Typ K, TC 408-380	ϑ_{A01-03}	-40 - 1000	°C	ϑ_{A01-03}	Рно1-но6
TIRC07	Temperaturfühler ETW1 130 – PT100	ϑ_{Gas}	-200850	°C	k. A.	k. A.
TIR08-10	Temperaturfühler ETW1 130 – PT100	ϑ_{Gas}	-200850	°C	k. A.	k. A.
FI01	Wirbeldurchfluss- messer ABB FV4000	f _{Wirbel}	550	Nm³∙h⁻¹	k. A.	k. A.

4.3 Fertigstellung und Inbetriebnahme der Versuchsanlage

Nach Ausschreibung der Umbauarbeiten und Erteilung des Auftrags an die ETW Energietechnik GmbH im November 2021 erfolgte die gemeinsame Umsetzung des entwickelten Konzepts mit dem Auftragnehmer. Aufgrund von durch die CoronaPandemie und instabilen Lieferketten verursachten Lieferverzögerungen von Einzelkomponenten der Versuchsanlage war bereits frühzeitig abzusehen, dass der Versuchsbetrieb der Biogasanlage sich zeitlich in die Wintermonate ab 2022 verschieben würde. Da die Versuchsanlage im Außenbereich der Biogasanlage positioniert, montiert und betrieben werden musste und ein Betrieb bei Frosttemperaturen nicht möglich ist, wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projekts um 6 Monate bis zum 30.06.2023 beantragt und bewilligt. Corona-bedingte Zugangsbeschränkungen sowie mangeInde Kapazitäten aufgrund der Verschiebung weiterer Forschungsprojekte führten zudem dazu, dass die Versuchsanlage nicht für die Inbetriebnahme ins IUTA-Technikum transferiert werden konnte. Diese erfolgte stattdessen in der Werkshalle von ETW Energietechnik, beschränkte sich aber aufgrund der dort nur begrenzt verfügbaren Testmedien auf die notwendigsten Funktionstests mit Umgebungsluft und Stickstoff als Versuchsmedien. Ersatzweise wurde eine Testphase vor dem eigentlichen Versuchsbetrieb an der Biogasanlage eingeplant.

5 Installation und Inbetriebnahme der Anlage sowie Versuchsdurchführung am Standort der Biogasanlage Platten

Die Installation der mobilen Versuchsanlage erfolgte im April 2023 am Standort der Biogasanlage des Betreibers NatürlichEnergie EMH GmbH in Platten nahe Wittlich (Rheinland-Pfalz). Im Jahr 2016 wurde an diesem Standort eine Biomethanaufbereitungsanlage auf Basis einer PSA-Anlage (Pressure Swing Adsorption) nachgerüstet. Diese Anlage bereitet das Rohbiogas aus Platten sowie das Rohbiogas aus einer weiteren, ca. 3,5 km entfernten Biogasanlage in Altrich auf. Die Gesamtleistung der Anlage wird mit 2 x 716 kW angegeben.

Abbildung 18 zeigt eine Luftaufnahme des Standorts der Biogasanlage in Platten. Das Foto daneben zeigt eine Innenansicht des Container-Moduls, das die Druckwechseladsorptionsanlage zur Aufbereitung des Rohbiogases zu Biomethan enthält. Der Output der Biomethanaufbereitung bildet den Input für die vor Ort zu testende Versuchsanlage zur CO₂-Feinreinigung. Ganz rechts im Bild ist der Rohbiogas-Ausgleichsbehälter zu sehen, aus dem die Druckwechseladsorptionsanlage gespeist wird.



Abbildung 18: Standort Platten/Eifel – v.l.n.r.: Biogasanlage, Biomethanaufbereitung, Biogas-Ausgleichsbehälter Nach Durchströmen der Versuchsanlage wird das gereinigte Biomethan sowie auch weitere Gasanteile aus etwaigen Spülvorgängen in diesen Rohbiogas-Ausgleichsbehälter zurückgeführt und gemeinsam mit dem Rohbiogas erneut der Druckwechseladsorption zugeführt. Die Schnittstellen der Versuchsanlage mit der Biogasanlage und der angeschlossenen Biomethanaufbereitung zeigt Abbildung 19.



Abbildung 19: Schnittstellen zwischen Biogas- und Versuchsanlage

5.1 Installation der Versuchsanlage vor Ort

Im April 2023 erfolgte die Installation der mobilen Versuchsanlage zur CO₂-Feinreinigung an der Biogasanlage in Platten. Um die Übernahme des zu reinigenden Biomethans sowie die Rückspeisung aufbereiteter und zu verwerfender Gasanteile zu erleichtern, wurde der Aufstellungsort direkt angrenzend an den Rohbiogas-Ausgleichsbehälter und den die Biomethan-Aufbereitungsanlage enthaltenden Container gewählt. Auf dem Satellitenbild in Abbildung 20 ist die Installationsposition innerhalb der Grenzen der Biogasanlage dargestellt.



Abbildung 20: Installationsort der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage nach Abschluss der Installationsarbeiten zeigt Abbildung 21. Mittig im Bild ist der der Aufbau der für die Versuche benötigten Messgeräte auf einer dafür vorgesehenen Ablagefläche zu erkennen. Bei den Messgeräten zur Analyse des Reingases nach der Feinreinigung handelt es sich um die gleichen Geräte, die bereits bei der Durchführung der Technikumsversuche zum Einsatz kamen. Diese wurden bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Ergänzt wurden diese Messgeräte durch einen weiteren CO₂-Infrarot-Gasanalysator mit der in Tabelle 8 aufgeführten Spezifikation zur Erfassung und Aufzeichnung der CO2-Gaskonzentration im Rohgas (d.h., Biomethanstrom vor Feinreinigung).



Abbildung 21: Am Standort der Biogasanlage Platten installierte Versuchsanlage

 Tabelle 8: Gasanalysator vor Feingasreinigung (Rohgas)

Emerson Process Management XStream X2GP (NDIR/UV)

• CO₂ 0 – 20 Vol.-%

5.2 Betrieb der Versuchsanalage

Nach Abschluss der Installationsarbeiten und der ersten Inbetriebnahme mit Tests sowohl der Einzelaggregate als auch der Gesamtanlage erfolgte der Versuchsbetrieb ab Anfang Mai 2023. Nach mehrstufigem Entlüften der Ad-/Desorptionsbehälter und Spülen mit Biogas wurde der erste Adsorptionszyklus gestartet, indem gemäß der Ablaufbeschreibung in Kapitel 4.1 Behälter 1 zunächst mittels Druckausgleichs mit der PSA-Anlage auf einen Druck von 3,9 bar gebracht wurde. Anschließend wurde die Anlage entsprechend dem in Abbildung 16 aufgeführten Ablaufplan unter Variation der Heiztemperaturen, der Gebläseleistung und der Taktzeiten betrieben.

Als Fazit der ersten Versuche unter Praxisbedingungen ergab sich eine ungenügende Leistung des eingebauten Heißgas-Umwälzgebläses, welches für den ausreichenden Transport der im Heizregister bereitgestellten Wärme und dessen Einbringung in die Adsorbensschüttung zu schwach war. Hierdurch bedingt konnten auch bei längeren Desorptionszeiten von bis zu zwei Stunden nur Adsorbenstemperaturen von knapp über 40°C erreicht werden. Von der Zuschaltung der an den Außenmänteln der Ad-/Desorberbehälter angebrachten Heizpatronen (Leistung 4 kW pro Behälter) wurde aufgrund der Gefahr der Hotspot-Bildung bei ungenügender Gas-Durchströmung zu diesem Zeitpunkt abgesehen.

Wie sich später herausstellte, war eine der Ursachen für den gegenüber der ursprünglichen Kalkulation wesentlich geringeren Gas-Volumenstrom, die Anreicherung von Wasser im Adsorbens durch Luftfeuchtigkeit vor Inbetriebnahme der Anlage und der hiermit verbundene Anstieg des Strömungswiderstands.

5.2.1 Erste Modifikationen an der Versuchsanlage

Das gasdichte 200 W Seitenkanalgebläse wurde durch ein ebensolches mit einer Leistung von 1 kW ausgetauscht. Wie aus Abbildung 22 ersichtlich, erfolgte die Installation aus Platzgründen außerhalb der durch den Stahlrohrrahmen vorgegebenen Begrenzung der Versuchsanlage.



Abbildung 22: Nachrüstung eines Seitenkanalgebläses mit einer Leistung von 1 kW

5.2.2 Versuchsergebnisse nach der Modifikation

Nach Einbau des neuen Seitenkanalgebläses erfolgten weitere Versuche zunächst mit 75 % und später mit 95 % Gebläseleistung und Unterstützung des Heizprozesses bei der Desorption durch Zuschalten der Mantelheizung des Desorptionsbehälters auf eine Solltemperatur von 130 °C.

Abbildung 23 zeigt exemplarisch einen Screenshot des Bedienmenüs zu einem Zeitpunkt, in dem Behälter 1 im Desorptions- und Behälter 2 im Adsorptionsmodus betrieben werden. Mit knapp 60 °C liegt die Temperatur des im Desorptionsmodus betriebenen Behälters wesentlich höher als beim Betrieb mit dem ursprünglich

eingebauten Seitenkanalgebläse. Die erreichte Temperatur ist aber für eine schnelle Desorption und dem Erreichen einer hohen Arbeitskapazität des Adsorbens noch nicht ausreichend.

In dem im Adsorptionsmodus betriebenen Behälter 2 beträgt die Reingaskonzentration nach ca. 45 Minuten Betrieb ca. 380 ppm (Rohgaskonzentration ca. 2 Vol.-% \triangleq 20.000 ppm), ein Durchbruch war bis zu diesem Zeitpunkt nicht erfolgt.



Abbildung 23: Screenshot des Bediener-Menüs der Versuchsanlage vom 11.05.2023. 12:40 Uhr (Zyklenstart: 11:53 Uhr)

der Adsorptionstemperatur Ein weiterer Versuch zur Erhöhung wurde unternommen, in dem die Laufrichtung de Seitenkanalgebläses gedreht wurde. Heizregister Dadurch wurde das im erwärmte Gas dem jeweiligen Desorptionsbehälter über eine kurze Rohrstrecke zugeführt, wodurch Wärmeverluste minimiert wurden. Wesentliche Auswirkungen auf die erzielbaren Temperaturen der Festbettschüttung konnten durch diese Modifikation allerdings nicht erreicht werden. Einen typischen Betriebszustand unter den genannten Bedingungen zeigt Abbildung 24. Die Temperaturen des sich seit ca. 3 Stunden im Desorptionsmodus befindlichen Behälters 2 liegen im Bereich von knapp 60 °C bis 66°C in der Spitze. Der im Adsorptionsmodus befindliche Behälter 1 weist eine Reingaskonzentration in Höhe von ca. 300 ppm auf. Ein Durchbruch ist nach etwas mehr als 3 Stunden noch nicht aufgetreten. Wie an der erhöhten Temperatur im

oberen Drittel des Behälters zu erkennen ist, befindet sich dort allerdings die aktive Massentransferzone, woraus abgeleitet werden kann, dass ein Durchbruch kurz bevorsteht.

Die erhöhten Temperaturen in Behälter 2, der sich im vorhergehenden Zyklus in der Desorptionsphase befand, weisen auf ein weiteres Problem beim Betrieb der Ad-/Desorptionsanlage hin. So wie die Wärmeübertragung beim Aufheizen des statischen Festbetts aufgrund der geringen Wärmleitfähigkeit des Adsorbens sehr langwierig ist, so gilt dieses auch für die Abkühlphase. Dadurch ist es schwierig, die Temperatur der Adsorbensschüttung innerhalb der vorgesehenen Taktzeit in den Bereich der für den nächsten Adsorptionszyklus geeigneten Temperatur (ca. 20 – 40 °C) zu bringen.



Abbildung 24: Screenshot des Bediener-Menüs der Versuchsanlage vom 11.05.2023. 18:45 Uhr (Zyklenstart: 15:28 Uhr)

5.2.1 Weitere Modifikationen an der Versuchsanlage

Im Zeitraum der 20ten Kalenderwoche 2023 erfolgte die Planung weiterer Modifikationen der Versuchsanlage sowie die Bestellung der notwendigen Komponenten, die insbesondere das Wärmemanagement der Anlage verbessern sollten. Die Wärmeeinbringung sollte durch die Isolation der Ab-/Desorptionsbehälter sowie aller wärmeführenden Rohrleitungen gesteigert werden. Abbildung 25 zeigt die Versuchsanlage am Standort der Biogasanlage in Platten nach Abschluss der Isolationsarbeiten.



Abbildung 25: Versuchsanlage nach Abschluss der Isolationsarbeiten

Zur Verkürzung der Kühlzyklen, wurde ein Edelstahl-Wellrohrschlauch mit einem Innendurchmesser von 33 mm und einer Länge von 30 Metern vorgesehen, der als passives Kühlelement die beim Desorptionsvorgang in die Adsorbensschüttung eingebrachte Wärme durch Konvektion und Wärmestrahlung an die Umgebung abgeben sollte. Wie Abbildung 26 zeigt, lässt sich durch entsprechendes Schalten zweier Kugelhähne der Gasweg als Bypass durch den Wellschlauch zuschalten.



Abbildung 26: Wellschlauch als Bypass zur passiven Kühlung

5.2.2 Versuchsergebnisse nach Durchführung erweiterter Modifikationen

Nach Abschluss der Umbauarbeiten erfolgten Tests. bei denen die Betriebsparameter gemäß den in Arbeitspaket 3 des Forschungsantrags genannten Vorgaben im Rahmen der technischen Möglichkeiten variiert wurden. So wurde u.a. die Gasanströmgeschwindigkeit bei der Adsorption von der bisherigen Standardeinstellung von 22 Nm³/h (\triangleq einer Gasgeschwindigkeit von 0,11 m/s) auf 7,5 Nm³/h $(\triangleq 0,036 \text{ m/s})$ gedrosselt. Bei der Desorption erfolgte im Laufe der durchgeführten Versuchsreihen eine sukzessive Steigerung der Leistung des Seitenkanalgebläses von 75 % (60 Hz) auf 100 % (80 Hz). Gleichzeitig wurde der Einstellung der Solltemperaturen und den dadurch erzielbaren Temperaturen in radialer und axialer Ausdehnung der Adsorbensschüttung ein besonderes Augenmerk gewidmet. Der Druck in der Adsorptionsstufe war durch den Ausgangsdruck der vorgeschalteten Druckwechsel-Adsorptionsstufe (PSA) vorgegeben und wurde deswegen bei 4 bar(ü) konstant gehalten.

Bei der Desorption wird durch die Erwärmung der Adsorbensschüttung sukzessive immer mehr CO₂ desorbiert, womit auch der Druck im Spülkreislauf steigt. Das freigesetzte CO₂ und ggf. Methanreste werden über das Ventil V61 (siehe R&I-Plan in Abbildung 15) auf die Niederdruckseite der Biogasaufbereitung geleitet und danach erneut der PSA zugeführt. Die Auswirkung einer darüber hinaus erweiterten Druckabsenkung im Desorber erfolgte bei höheren CO₂-Gehalten im Spülkreis (ab ca. 50 Vol.-% CO₂) durch Verdünnung des Spülkreis-Gases mit Biomethan. Und schließlich wurden verschiedene Regelkonzepte beim Druckausgleich getestet, die sowohl die Geschwindigkeit des Aufpressens mit Biomethan beim Einleiten des Adsorptionsprozesses als auch die Geschwindigkeit der Druckentlastung in der Startphase des Desorptionsprozesses beinhalteten.

Exemplarisch werden nachfolgend einige typische Versuche in chronologischer Reihenfolge mit den eingestellten Betriebsparametern und den daraus resultierenden Erkenntnissen beschrieben.

24.05.2023

Ein am 24.05.2023 durchgeführter Versuch begann gegen 11:20 Uhr mit Einsetzen von Takt 7, d. h., Behälter 2 befand sich anfangs im Adsorptionsmodus, der zugeleitete Biomethan-Volumenstrom betrug ca. 15 Nm³/h mit einer durch-schnittlichen CO₂-Konzentration von ca. 2 Vol.-% CO₂ (\triangleq 20.000 ppm). Die Reingaskonzentration nach Behälter 2 pendelte sich in den ersten 30 Betriebsminuten auf ca. 400 ppm CO₂ ein und stieg in der Folge in weiteren 15 Minuten auf bis zu 873 ppm CO₂. Ab der 76ten Minute war dann der Durchbruch mit raschem Anstieg auf 12.000 ppm und in der Folge auf die Eingangskonzentration von ca. 20.000 ppm zu beobachten. Abbildung 27 zeigt den Screenshot des Bedienermenüs mit den wesentlichen Betriebsparametern und den sich einstellenden Messwerten nach einer Laufzeit in Takt 7 von ca. 30 Minuten.

Behälter 1 befand sich im beschriebenen Zeitraum im Desorptionsmodus. Die Leistung des Seitenkanalgebläses war über den Frequenzumrichter (FU) auf 75 % ($\triangleq 60$ Hz) eingestellt. Das Heizregister wurde mit der maximalen Leistung von 800 W betrieben und die zweiteilige Mantelheizung (max. Leistung 2 x 2 kW) an der Außenwand des Ad-/Desorptionsbehälters wurde auf eine Temperatur von 200 °C eingeregelt.



Abbildung 27: Screenshot des Bediener-Menüs der Versuchsanlage vom 24.05.2023. 11:50 Uhr (Zyklenstart: 11:20 Uhr)

Nach 30 Minuten Betriebszeit im oben beschriebenen Heizmodus waren die radial mittig gemessenen Temperaturen des Adsorbensbettes um ca. 30 °C gegenüber dem Ausgangszustand erhöht und betrugen ca. 40 – 46 °C. Zu diesem Zeitpunkt wies der Spülkreislauf eine CO₂-Konzentration von ca. 25 Vol.-% auf.

Um das weitere Verhalten im Desorptionsmodus zu analysieren, wurde die Desorption beim hier beschriebenen Versuch über den Adsorptions- und den darauffolgenden Kühlzyklus von Behälter 2 hinaus aufrechterhalten. Die Betriebsparameter nach knapp 110 Minuten im Desorptionsmodus zeigt Abbildung 28.



Abbildung 28: Screenshot des Bediener-Menüs der Versuchsanlage vom 24.05.2023. 13:10 Uhr (Zyklenstart: 11:20 Uhr)

Trotz eines deutlichen Anstiegs der erzielten Temperaturen des Adsorptionsbetts zwischen 68 und 77 °C liegen diese immer noch deutlich unterhalb der angestrebten Desorptionstemperaturen von min. 80 °C, idealweise 100 °C. Mit 48 Vol.-% CO₂ liegt der Kohlenstoffdioxidgehalt im Spülkreislauf zu diesem Zeitpunkt aber dennoch relativ hoch.

Die Versuchsweiterführung führte zu Temperaturen von 79 °C im unteren, 78°C im mittleren und 89°C im oberen Teil der Adsorbensschüttung in Behälter 1 nach ca. 170 Minuten. Die CO₂-Konzentation im Spülkreislauf stieg dabei auf über 80 Vol.-% an, bevor eine Verdünnung durch frisches Biomethan herbeigeführt wurde.

Die weitere Beheizung mit konstanten Heizparametern führte zunächst zu einer Stagnation und in der Folge zu einer geringfügigen Abnahme der Betttemperaturen (Unten 76 °C, Mitte 76 °C, Oben 85 °C nach ca. 190 Minuten). Die Temperaturabnahme im Adsorbensbett war dem Spülen mit kaltem Biomethan geschuldet. Bezüglich des weiteren Temperaturverlaufs war ein wellenförmiges Schwanken zwischen den drei Temperaturmessstellen zu verzeichnen.

Auch die Erhöhung des Volumenstroms des Spülgaskreislauf von 75 auf 95 % Gebläseleistung ergab keine weitere Temperaturerhöhung. Nach ca. 200 Minuten wurde der Versuch in Takt 7 mit Temperaturen von 73 °C im unteren, 71°C im mittleren und 85°C im oberen Teil der Adsorbensschüttung beendet. Die CO₂-Konzentration im Spülgaskreislauf betrug zu diesem Zeitpunkt noch 12 Vol.-%.

Nach Versuchsende wurde die neu installierte passive Kühlung getestet, indem die Ventile so geschaltet wurden, dass das in Behälter 3 und im Edelstahl-Wellrohrschlauch vorhandene Gas bei höchster Leistungsstufe des Seitenkanalgebläses im Kreislauf umgewälzt wurde. Dieser erste Kühlversuch diente dazu, vor Verlassen der Anlage die Temperaturen an der Anlage in einen unkritischen Zustand zu versetzen. Mit einer Absenkung der durchschnittlichen Temperaturen um 30 °C innerhalb von 30 Minuten funktionierte die passive Kühlung entsprechend den Erwartungen gut, so dass der vorgenommene Anlagenumbau in dieser Hinsicht ausreichend erscheint.

25.05.2023

Am Abend des Vortags war Behälter 3 für den Adsorptionsversuch mittels Durchführung eines Desorptionzyklus vorbereitet worden. Dabei war die Adsorbensschüttung über 215 Minuten mit dem bei voller Leistung betriebenen Heizregister sowie den Mantelheizungen bei eingestellten Solltemperaturen von zunächst 180 °C und nach ca. einer Stunde Laufzeit 200°C beheizt worden. Das Seitenkanalgebläse war auf 100 % Leistung eingestellt gewesen. Tabelle 9 zeigt eine Übersicht der beim Desorptionsvorgang maximal erreichten Temperaturen. Das CO₂ im Spülgas-Kreislauf stieg während der Desorption auf bis zu 90 Vol.-% an und musste teilweise durch Spülen mit kaltem Biomethan aus dem Kreislauf entfernt werden, was dazu beitrug, dass höhere Temperaturen in der Adsorbensschüttung nicht erreicht werden konnten.

Gastemp. Eingang Behälter 3	95,5 °C
Adsorbensschüttung oben	81,3 °C
Adsorbensschüttung mittig	68,6 °C
Adsorbensschüttung unten	67,8 °C
Gastemp. Ausgang Behälter3	66,1 °C

Tabelle 9: Maximaltemperaturen in Behälter 3 nach 170 Minuten Desorptionsdauer

Fazit: Trotz des hohen CO₂-Gehalts im Spülkreislauf kann aufgrund des in der Schüttung erzielten Temperaturniveaus von "nur" 70 bis 80 °C nicht von einer vollständigen Regenerierung des Adsorbens ausgegangen werden. Dies vorausgeschickt, werden nachfolgend die Ergebnisse des Adsorptionsversuchs an Behälter 3 dargestellt.

Ab 10 Uhr wurde die Versuchsanlage im Modus ab Takt 11 betrieben, d.h. Behälter 3 befand sich im Adsorptionsmodus und wurde mit 15 Nm³/h Biomethan mit einer CO₂-Konzentration von ca. 2 Vol.-% CO₂, Rest CH₄ beaufschlagt. Behälter 2 befand sich derweil im Desorptionsmodus.

Nach einem kurzen Peak der CO₂-Messwerte unmittelbar nach dem Umschalten der Ventile um 10:10 Uhr, sanken die gemessenen CO₂-Konzentrationen auf einen Wertebereich zwischen ca. 160 ppm und 220 ppm, der in den ersten 80 Minuten etwa konstant blieb. Nach ca. 80 Minuten Betriebszeit kündigte sich der nahende Durchbruch durch einen Anstieg der CO₂-Konzentration auf 530 ppm an, bevor dann nach ca. 85 Minuten 2080 ppm und nach 100 Minuten 6400 ppm erreicht wurden.



Abbildung 29: Screenshot des Bediener-Menüs der Versuchsanlage vom 25.05.2023. 11:30 Uhr (Zyklenstart: 10:10 Uhr)

Wie in Abbildung 29 zu erkennen ist, liegt zum Zeitpunkt des beginnenden Durchbruchs der Adsorbensschüttung in Behälter 3 in dem im Desorptionsmodus befindlichen Behälter 2 folgendes Temperaturprofil vor.

Tabelle 10: Temperaturen in Behälter 2 zum Zeitpunkt des Durchbruchs in Behälter 3 (nach ca. 80Minuten)

Gastemp. Eingang Behälter 3	74,6 °C
Adsorbensschüttung oben	60,1 °C
Adsorbensschüttung mittig	48,1 °C
Adsorbensschüttung unten	45,2 °C
Gastemp. Ausgang Behälter 3	43,4 °C

Es ist festzustellen, dass der Zeitraum innerhalb eines Adsorptionszyklus (bis zum Durchbruch) nicht ausreicht, um die maximal möglichen Temperaturen in der Adsorbensschüttung zu erzielen. In der Praxis ist bei der Synchronisation der Taktzeiten daher für den Desorptionsvorgang ein separater Takt vorzusehen, um die Aufheizphase auszudehnen.

Im weiteren Versuchsverlauf wechselte die Versuchsanlage in den Ad-/Desorptionszyklus ab Takt 1, d. h., Behälter 1 schaltete nach Beaufschlagung mit Biomethan bis zu einem Fülldruck von 3 bar(ü) in den Adsorptions- und Behälter 3 in den Desorptionsmodus. Bei der Adsorption lag - trotz der Drosselung des Biomethan-Volumenstroms auf ca. 7,5 Nm³/h - die anfängliche CO₂-Konzentration mit etwa 600 ppm vergleichsweise hoch, der Durchbruch erfolgte bereits nach 44 Minuten. Diese sich gegenüber den Vorversuchen deutlich verschlechternden Werte wurden auf die zunehmende Anreicherung von CO₂ bei ungenügender Regenerierung durch unzureichend hohe Desorptionstemperaturen zurückgeführt.

Zur Vorbereitung eines weiteren Adsorptionsversuchs am Folgetag wurde die Desorption von der Adsorbensschüttung in Behälter 3 über 280 Minuten (ca. 4,5 h) durchgeführt. Dabei wurden nach ca. zwei Stunden die in Tabelle 11 aufgeführten durchschnittlichen Temperaturen erzielt, die über ca. 2,5 Stunden aufrecht gehalten wurden. Das Heizgebläse wurde dabei bei voller Leistung betrieben, die Mantelheizungen des Behälters 3 waren auf Solltemperaturen von 200 °C eingestellt.

Tabelle 11: Temperaturprofil in Behälter 3 während der Regenerierung nach ca. zwei Stunden.

Gastemp. Eingang Behälter 3	85 °C
Adsorbensschüttung oben	76 °C
Adsorbensschüttung mittig	72 °C
Adsorbensschüttung unten	71 °C
Gastemp. Ausgang Behälter 3	68 °C

Während des Desorptionsvorgangs stellten sich im Spülkreislauf CO₂-Konzentrationen von über 70 Vol.-% ein, die sukzessive verdünnt und aus dem Spülkreislauf ausgetrieben wurden.

Im Anschluss an die Desorption von Behälter 3 folgte eine einstündige Kühlphase, in der die Adsorbensschüttung durch Kreislaufführung des Gases über den installierten Wellschlauch gekühlt wurde. Dabei wurde das in Tabelle 12 aufgeführte Temperaturprofil erzielt, welches bei Dauerbetrieb der Anlage den erneuten Einsatz von Behälter 3 im Adsorptionsmodus erlauben würde.

Tabelle 12: Temperaturprofil in Behälter 3 nach einstündigem Kühlbetrieb

Gastemp. Eingang Behälter 3	33,4 °C
Adsorbensschüttung oben	42,3 °C
Adsorbensschüttung mittig	37,1 °C

Adsorbensschüttung unten	37,4 °C
Gastemp. Ausgang Behälter 3	36,9 °C

26.05.2023

Am 26.05.2023 begann die Versuchsdurchführung mit dem auf eine Dauer von 10 Minuten eingestellten Takt 1, in dem ein langsames Einströmen des Produktgases aus der Biomethanaufbereitung und eine Füllung von Behälter 3 bis auf einen Adsorptionsdruck von 4 bar (a) erfolgte. Nach kurzer Zeit stellte sich ein CO₂-Gehalt zwischen 560 und 700 ppm über die erste halbe Stunde des Adsorptionsbetriebs ein. In der darauffolgenden halben Stunde bewegte sich die Konzentration im Bereich 900 ppm bis 2200 ppm. Anhand des Temperaturprofils über der Schüttung, das in Abbildung 30 dargestellt ist, wird ersichtlich, dass nach einer Betriebszeit von einer Stunde die aktive Massentransferzone bereits am oberen Ende des Behälters 3 angekommen und dementsprechend der Durchbruch begonnen hatte. Nach ca. 75 Minuten erreichten die CO₂-Konzentrationen ca. 8000 ppm. Die Temperaturabnahme der Messtelle am Bettende zeigt dabei, dass die Sättigung des Adsorbensbettes erfolgt ist und die Reaktion zum Erliegen gekommen ist.



Abbildung 30: Screenshot des Bedienermenüs der Versuchsanlage vom 26.05.2023, 10:58 Uhr (Zyklenstart: 10:00 Uhr)

Aufgrund der sich sukzessive verschlechternden Versuchsergebnisse, die auf die CO₂-Anreicherung auf der Adsorbensschüttung zurückzuführen waren, wurde zum Ende des Versuchstags der Entschluss getroffen, die Versuchsdurchführung an der

Biogasanlage zu beenden und die Auswertung der Verfahrensvalidierung auf die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse zu stützen.

5.2.3 Zusammenfassung und Fazit der Versuchsdurchführung

Während des mehrwöchigen Betriebs der Adsorptionsanlage an der Biogasanlage der NatürlichEnergie EMH GmbH in Platten (Rheinland-Pfalz) konnten umfangreiche Erfahrungen bzgl. der erreichbaren Arbeitsbeladungen, der Trennschärfe, den Takt- und Durchbruchzeiten sowie dem Feuchtigkeitseinfluss des Sorptionsmittels gesammelt werden.

Obwohl sich in den Praxisversuchen an der Biogasanlage die Leistungsdaten, die sich aus dem CO₂-Reinigungsgrad und der Zeitdauer bis zum CO₂-Durchbruch ergeben, über die kumulierte Betriebszeit der Versuchsanlage hinweg zunehmend verschlechterten, konnten insbesondere in den anfänglichen Praxisversuchen hohe Trennschärfen und verhältnismäßig lange Taktzeiten bis zum beginnenden Durchbruch realisiert werden. In dem umfangreichen Untersuchungsprogramm vor Ort konnte die prinzipielle Eignung der Versuchsanlage unter Praxisbedingungen nachgewiesen werden.

Die durchschnittlich im Biomethan enthaltene CO₂-Menge von ca. 20.000 ppm ($\triangleq 2$ Vol.-%) wurde durch die Adsorption auf einen CO₂-Restgehalt von ca. 160 bis 400 ppm reduziert. Die Zeitdauer bis zum CO₂-Durchbruch betrug anfänglich über drei Stunden, sank allerdings aufgrund der im Verlauf der Versuchskampagne abnehmenden Arbeitskapazität des Adsorptionsmittels auf ca. eine halbe Stunde zum Ende der Versuchsreihe.

Ursächlich für die im Verlauf der Praxisversuche auftretende Abnahme der Arbeitskapazität des Adsorptionsmittels war die unzureichende Temperaturerhöhung bei dem thermischen Desorptions-Verfahren. Wie die Technikums-Versuche in Kapitel 3.2.1 gezeigt haben, ist zur thermischen Regenerierung des Adsorbens innerhalb technisch realisierbarer Zeiträume eine Temperatur von mindestens 100 °C erforderlich. Wie aus Abbildung 12 ersichtlich ist, führten niedrigere Temperaturen nicht zu einer vollständigen Desorption.

Trotz der Vornahme verschiedener Anlagenmodifikationen vor Ort, wie dem Einbau eines leistungsstärkeren Seitenkanalverdichters und der vollständigen Isolierung der mit Wärme beaufschlagten Anlagenteile, ließen sich die durchschnittlichen Desorptionstemperaturen nicht wesentlich über 80°C hinaus steigern.

Erschwert wird der Desorptions-Schritt durch die wegen der thermischen Beständigkeit des Adsorptionsmittels Lewatit® VP OC 1065 begrenzte Einsatztemperatur von ca. 100 °C und der für einen Feststoff hohen Wärmekapazität $(c_p \sim 1.5 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$. Bei der im Technikum verwendeten Adsorptionskolonne war es aufgrund des für die Wärmeeinbringung günstigeren Verhältnisses von Höhe zu Durchmesser (H/D) von ca. 7 - in Kombination mit der durch den im Rohrofen vorherrschenden Strahlungswärme - möglich, die erforderliche Energie mit geringem Temperaturgradienten in die Schüttung einzubringen. Bei den Adsorptionskolonnen der aus Kostengründen wiederverwendeten Versuchsanlage mit einem H/D=3 ist eine Wärmeeinbringung über den Reaktormantel in radialer Richtung trotz hoher Heizleistung der installierten Rohrpatronen (4 kW pro Reaktor) aufgrund der Begrenzung der maximalen Betriebstemperatur des eingesetzten Adsorbens ungleich schwieriger. Bei der Auslegung der Versuchsanlage wurde dies durch die zusätzliche Installation eines Heizregisters berücksichtigt, welches - in Kombination mit dem verwendeten Gebläse - das als Spülgas verwendete Biomethan im Kreislauf erwärmt und über die Schüttung führt. Da die Versuchsanlage zur Entfernung von Rest-CO2 aus trockenem Biomethan eingesetzt werden sollte, wurde bei der Planung eine wesentliche Wasser-Beladung des Adsorbens nicht angenommen und blieb damit unberücksichtigt. Bei Umbau- und Wartungsarbeiten vor Ort in Platten wurden beim Öffnen von Rohrleitungen allerdings nicht unerhebliche Mengen an Wasser vorgefunden. Es wird vermutet, dass das ursprünglich trocken in die Adsorptionskolonnen eingefüllte Adsorbens aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaft in dem durch die Winterpause verzögerten Zeitraum bis zur Installation an der Biomethan-Aufbereitungsanlage Wasser aus der Umgebung aufgenommen hat. Aufgrund der zusätzlichen Energie zur Verdampfung des Wassers - mit seiner im Vergleich zum Adsorbens hohen Wärmekapazität ($c_p = 4,19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) - war es nicht möglich, die zur vollständigen Desorption erforderliche Wärmemenge auf das Adsorbens zu übertragen, ohne das Risiko einzugehen, das Material durch zu hohe Temperaturen zu schädigen. Hieraus lässt sich ableiten, dass bei zukünftigen Inbetriebnahmen von CO2-Feinreinigungsanlagen auf der Basis des verwendeten Ionentauschers eine zusätzliche Trocknungsphase vorzusehen ist, bevor die Anlage an das Gasnetz angeschlossen wird.

Schwierigkeiten, die anfänglich in dem der Desorption nachfolgenden Kühlphase auftraten, konnten durch die Vornahme von Modifikationen beseitigt werden. Durch die Installation eines Edelstahl-Wellrohrschlauchs als passives Kühlelement konnte der Kühlzyklus auf akzeptable Taktzeiten verkürzt werden.

5.2.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Zur Validierung des Verfahrens soll neben den Versuchen zur Untersuchung des Ad- und Desorptionsverhaltens der Versuchsanlage auch eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erfolgen.

Der Netto-Energiebedarf der Versuchsanlage ergibt sich aus dem Gesamtenergiebedarf, der mit Hilfe eines mechanischen Drehstromzählers (Vierleiterzähler 3 x 220 V, 50 Hz) ermittelt wurde, abzüglich des Energiebedarfs der verwendeten Analysegeräte. Die Leistungsaufnahme des Messequipments (drei Analysegeräte und zwei Gasaufbereitungssysteme) wurde mittels Leistungsmesser vom Typ "PowerMonitor Pro" in Zwischenstecker-Bauweise bestimmt. Die Leistungsaufnahme des Messequipments betrug konstant 0,45 kWh. Der Energiebedarf der Anlage schwankte nur gering in Abhängigkeit der jeweils eingestellten Taktzyklen. Bei den zuletzt durchgeführten Versuchen mit voller Leistung des Heizregisters und des Seitenkanalgebläses sowie der auf 200 °C eingestellten Solltemperatur der Mantelheizung des zu desorbierenden Behälters betrug die durchschnittliche Leistungsaufnahme 3,8 kWh.

In den Praxisversuchen wurden Biomethan-Volumenströme von 7,5 Nm³/h bis 22 Nm³/h übernommen, deren CO₂-Konzentrationen von durchschnittlich 20.000 ppm auf ca. 160 bis 400 ppm gereinigt wurden. Da in den Technikumsversuchen am Rohrofen-Teststand bei Raumgeschwindigkeiten von

 $R = {V_{Gas}}/{V_{Ads}} = {100 l/h^{-1}}/{0.88 l} \sim 1100 h^{-1}$ CO₂-Konzentrationen <50 ppm im Zeitraum bis zum Durchbruch von bis zu 50 Minuten erreicht wurden, ist davon auszugehen, dass nach Modifikation der Versuchsanlage (Vortrocknung des Adsorbens vor Inbetriebnahme, Verwendung "schlanker" Adsorptionsbehälter mit H/D~7)

bei einer Raumgeschwindigkeit von $R = \frac{V_{Gas}}{V_{Ads}} = \frac{22m^3h^{-1}}{0.05m^3} = 440 h^{-1}$

diese Werte ebenfalls erreichbar sind. Bei anschließender Verflüssigung des gereinigten Biomethans durch Abkühlung auf -162°C und der damit einhergehenden Volumenreduktion Faktor 600, könnten um mit der Versuchsanlage somit 37 NILBG/h erzeugt werden. Bei einer Dichte von ca. 0,4 kg/Ncm³ für verflüssigtes Methan entspricht dies einer Masse von ca. 15 kg pro Stunde.

Tabelle 13 zeigt beispielhaft die Preisbestandteile für die Gestehung von Industriestrom und die durch diese jeweils anfallenden Kosten zur Aufbereitung der Biomethanmenge, die zur Herstellung von einem Kilogramm LBG erforderlich wäre.

Tabelle 13:Energiekostenbestandteile für die Industrie 2023 (bei jährlicher Abnahme > 160.000 kWh)[32] und resultierende durchschnittliche Strompreise zur Erzeugung von 1 kg LBG mit derVersuchsanlage

Kostenträger	Einzelpreis	Gesamtpreis
Erzeugung, Beschaffung, Vertrieb	5,72 ct/kWh	1,28 ct / kg _{LBG}
Netzentgelt, Messstellenbetrieb	5,77 ct/kWh	1,29 ct / kg _{LBG}
Umlagen, Abgaben, Steuern	12,15 ct/kWh	2,71 ct / kg _{LBG}
Einzelpreis / Gesamtkosten	23,64 ct/kWh	5,28 ct / kg ∟вG

Eine unmittelbare Einordnung der errechneten Energiekosten zur CO₂-Feinreinigung der Biomethanmenge, die zur Herstellung von einem Kilogramm LBG benötigt werden, führt zu dem Ergebnis, dass die Kosten dieses Aufbereitungsschritts mit 5,28 ct/kgLBG im Verhältnis zum aktuellen LNG-Preis von 1,519 €/kgLNG [33] einen nicht unerheblichen Anteil darstellen. Hierbei sind allerdings mehrere Faktoren zu beachten.

Anhand der Aufstellung der Energiekostenbestandteile zur Aufbereitung der Biomethanmenge, die zur Herstellung von einem Kilogramm LBG benötigt werden, geht hervor, dass der mit Abstand größte Kostenfaktor auf Umlagen, Abgaben, Steuern zurückzuführen ist. Bei der Integration des Adsorptionsverfahrens innerhalb von Biogasanlagen mit kombinierter Strom- und LBG-Erzeugung, würde dieser Kostenanteil entfallen, da er als Eigenstromverbrauch Bestandteil des Produktionsverfahrens wäre. In diesem Fall würde auch das Netzentgelt fortfallen, so dass die Energiekosten nur noch ca. 1,28 ct/kgLBG betragen würden.

Weiterhin ist zu beachten, dass die bisherige Abschätzung auf den Energieverbräuchen beruht, die an der Versuchsanlage zur CO₂-Abtrennung von ca. 22 Nm³/h Biomethan real gemessen wurden. Elektrische Energie wurde dabei im Wesentlichen für die elektrische Beheizung im Desorptionsprozess und den Betrieb eines Seitenkanalgebläses aufgewendet. Diese Kosten können bei Großanlagen deutlich reduziert werden. Für ausgeführte Biogasanlagen mit integrierter Biomethanaufbereitung, wie beispielsweise die Anlage in Platten, die 1.400 Nm³/h Rohbiogas bzw. 700 Nm³/h Biomethan produziert, würden die auf die erzeugte LBG-Menge bezogenen Energiekosten aufgrund der Verwendung großer, leistungsfähiger Aggregate erheblich zurückgehen. Mit der genannten Biomethanmenge könnten in einer nachgeschalteten Verflüssigungsanlage etwa 1200 NILBG/h bzw. ca. 470 kgLBG/h erzeugt werden.

Darüber hinaus besteht bei Biogasanlagen mit kombinierter Strom- und LBG-Erzeugung die Möglichkeit, die bei der Verstromung des Biogases entstehende Abwärme zur Erwärmung des Adsorptionsmittels im Desorptionsschritt zu nutzen, wodurch der externe Energiebedarf erheblich gesenkt werden könnte. Dieser Wärmeintegration käme die Beschränkung der Desorptionstemperatur auf maximal 100°C entgegen, da auf diesem Temperaturniveau sowohl eine Wärmeauskopplung des Abgases (bei ca. 120°C) als auch des Kühlwassers (bei ca. 90°C) des BHKW möglich ist.

Neben den Energiekosten beinhalten die Betriebskosten von Adsorptionsanlagen im Wesentlichen noch die Kosten für den alterungsbedingten Ersatz des Adsorptionsmittels. Bei den an der Biogasanlage durchgeführten Versuchen wurde zur Abtrennung von CO₂ aus durchschnittlich 22 Nm³/h Biomethan eine Adsorbensmenge von 150 Litern eingesetzt. Eine Hochrechnung auf die Standzeit des bei den Technikums- und Praxisversuchen eingesetzten Adsorptionsmittels Lewatit VP OC 1065 anhand der Versuchsergebnisse ist nicht möglich, da im Versuchszeitraum keine merklichen Veränderungen der Adsorptionseigenschaften aufgetreten sind. Das bei den Versuchen eingesetzte Adsorptionsmittel wurde über ein Handelsunternehmen für chemische Spezialprodukte bezogen. Der Kaufpreis für das Adsorbens betrug 27,95 €/Liter, bei Abnahme von 175 Litern. Wird die Haltbarkeit des Adsorptionsmittels mit drei Jahren abgeschätzt, ergäben sich für eine Biomethanaufbereitungsanlage mit der Kapazität der Anlage in Platten (700 Nm³/h Biomethan) Kosten in Höhe von 12 ct/kg LBG. Bei Annahme der Notwendigkeit des Austauschs erst nach 5 Jahren beliefen sich die Kosten auf 7 ct/kg LBG. Die genannten Kosten lassen sich allerdings nicht direkt auf die Verhältnisse einer großtechnischen Anwendung übertragen. Bei der Abnahme des Adsorbens in einer Größenordnung von ca. 5.000 Litern beim Großhändler ist davon auszugehen, dass der Bezugspreis erheblich günstiger als die oben veranschlagten Kosten, die als Kostenbestandteil beispielsweise auch einen Anbruchpalettenzuschlag enthalten, sein würde.

Tabelle 14 zeigt eine auf den oben erläuterten Annahmen basierende Abschätzung der Betriebskostenanteile für das diskutierte CO₂-Feinreinigungs-Adsorptionsverfahren mit dem Adsorptionsmittel Lewatit VP OC 1065. Zur Kalkulation der Betriebskostenanteile für das vorgeschaltete Druckwechseladsorptionsverfahren zur Aufreinigung des Rohbiogases auf Biomethanqualität (mit ca. 2 Vol.% Rest-CO₂) wurden Angaben des Herstellers der Biomethanaufbereitungsanlage in Platten herangezogen. [34] Zum Vergleich sind die Kosten einer MEA-basierten Wäsche gegenübergestellt.

Die Anlagengröße beider Verfahren wurde in Analogie an die Biogasanlage in Platten für 1.400 Nm³/h Gasdurchsatz ausgelegt. Die Energie- und Betriebsmittelkosten wurden jeweils auf die Kosten zur Aufbereitung von 1 kg Biomethan bezogen. Die Kosten für das Adsorptionsmittel Lewatit VP OC 1065 wurde mit 50 % des Bezugspreises im Spezialchemikalienhandel abgeschätzt, was beim Bezug von etwa 5.000 Litern im Großhandel oder direkt beim Hersteller ein realistischer Wert ist.

Die Abschätzung der Investitionskosten erfolgte bei der MEA-Wäsche aufgrund von Erfahrungswerten auf der Grundlage der von IUTA in Eigenregie erbauten und in seinem Technikum betriebenen Anlage und beinhaltet die typischen Kosten für die technischen Komponenten wie Absorber, Desorber, Wärmetauscher, Pumpen, Verdichter, Rohleitungsbau, Steuerung und Regelung etc. Im Rahmen eines bis 2016 durchgeführten IGF-Vorhabens (IGF-Nr. 17796 N) wurden die Investitions-kosten für eine Aminwäsche-Anlage zur Behandlung von 1.000 Nm³/h Gasdurchsatz auf ca. 1.140 T€ veranschlagt. Unter Berücksichtigung einer jährlichen Preissteigerung von durchschnittlich 2% sowie 5% für 2022 und 10% für das Jahr 2023, wären die heutigen Investitionskosten mit ca. 1.500 T€ zu veranschlagen.

Für eine erste Abschätzung der Investitionskosten für eine Anlage in der Größenordnung der Biogasanlage in Platten bietet es sich an, das Kapazitätsverfahren heranzuziehen, das den Scale-Up Faktor einer bestehenden Anlage, zu der neu zu errichtenden Anlage berücksichtigt und welches insbesondere bei Kostenabschätzungen in frühen Planungsphasen Verwendung findet. Das Verfahren kann sowohl für Anlagenkomponenten als auch für ganze Anlagen genutzt werden. Die mathematische Beziehung zeigt Gleichung (2).

$$\mathbf{C}_2 = \mathbf{C}_1 \cdot \left(\frac{\mathbf{Q}_2}{\mathbf{Q}_1}\right)^{\mathbf{X}} \tag{2}$$

(mit C_2 = neue Kosten der Kapazität Q_2 , C_1 = alte Kosten der Kapazität Q_1 und X = Degressionskoeffizient) [35, 36]

Die beschriebene Methode nach dem Kapazitätsverfahren wird oft als 0,6 oder 0,7 Regel bezeichnet, da der arithmetische Mittelwert der Exponenten bei 0,6 für Equipment und 0,7 für ganze Anlagen liegt [36]. Für die Kostenabschätzung beim Up-Scaling der Aminwäsche-Anlage wird ein Degressionskoeffizient von X=0,7 angesetzt. Unter Berücksichtigung aller Anlagenkomponenten ergäbe sich damit aus (2) eine Investitionssumme von ca. 1.900 T€.

Da Aminwäsche-Anlagen eine CO₂-Entfernung von ca. 99,8 % bis 99,9 % in der Standardkonfiguration erreichen, müsste die Anlage zum Erreichen von CO₂-Konzentrationen unterhalb von 50 ppm zweistufig aufgebaut sein. Unter Berücksichtigung bereits vorhandener Aggregate und einer kleineren zweiten Stufe wird der zusätzliche Aufwand zur Feinreinigung mit einem Faktor von 0,4 der Investitionskosten abgeschätzt, sodass die gesamte Investitionssumme mit 2.660 € kalkuliert wird.

Für das PSA-Adsorptionsverfahren wurden in erster Näherung die veranschlagten Investitionskosten in gleicher Höhe wie eine normal ausgeführte Aminwäsche angenommen. Diese Abschätzung wird durch die Studie "Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz" der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) untermauert, die für eine Anlagengröße von 1.400 Nm³/h gleich hohe Investitionskosten für eine einfache Aminwäsche und eine Druckwechsel-Adsorptionsanlage ausweist [37] Unberücksichtigt bleiben bei diesem Vergleich notwendige Emissionsminderungsmaßnahmen (Emission Luft, Emission Boden), die für aminbasierte Wäschen notwendig sind, bei den Adsorptionsverfahren hingegen entfallen.

Für die Hochskalierung der direkten Kosten für den Bau der Feinreinigungsanlage wurde ebenfalls Gleichung 2 herangezogen, wobei bei der Bewertung der Investitionskosten der Kapazität Q1 neben den Kosten für den Umbau der Versuchsanlage anteilsmäßig auch die Kosten für die Altanlage einzubeziehen sind, Unter zusätzlicher Berücksichtigung dieser Anlagenkomponenten ergeben sich die Investitionskosten der Versuchsanlage zu ca. 60 T€. Für die Kostenabschätzung beim Hochskalieren der Versuchsanlage auf eine Anlage zur Behandlung von ca. 1.400 Nm³/h Rohbiogas (700 Nm³/h Biomethan) wird an dieser Stelle - unter Berücksichtigung eines Sicherheitszuschlags - ein Degressionskoeffizient von X=0,8 angesetzt. Unter Berücksichtigung aller Anlagenkomponenten ergäbe sich damit aus Tabelle 14 eine Investitionssumme von ca. 680 T€. Die Kombination aus Druckwechsel-Adsorptionsanlage und nachgeschalteter Feinreinigung auf der Basis aminfunktionalisierter Adsorbentien würde demnach eine Investition von ca. 2.580 T€ erfordern.

Es wird angenommen, dass sowohl die PSA mit nachgeschalteter Feinreinigung als auch die Aminwäsche-Anlage komplett automatisiert sind und notwendige Aufgaben wie Kontrollgänge etc. durch das Bedienpersonal der Biogasanlage abgedeckt werden können. Daher werden Personalkosten während des Betriebs vernachlässigt.

Der Kostenvergleich in Tabelle 14 enthält die Investitionskosten und Betriebsausgaben für die Aufbereitung des Rohbiogases bis zu einer Methanqualität, die von den meisten Herstellern von Methanverflüssigungsanlagen in Bezug auf CO₂ gefordert wird (<50 ppm). Außerhalb der betrachteten Systemgrenzen sind zusätzlich die Gestehungskosten für das Rohbiogas zu berücksichtigen, welches der größte Kostenfaktor bei der LBG-Erzeugung ist, sowie die Kosten für die Verflüssigung des aufbereiteten Biomethans. Da diese Kosten unabhängig vom Aufbereitungsverfahren sind, bleiben sie hier unberücksichtigt.

	CO ₂ -Adsorption		MEA-Wäs	che /h Biogas
	1.400 Mill /	n Dioyas	1.400 Nill /	n biogas
Kosten Strom / kg _{LBG} (PSA + Feinreinigung bzw. Gebläse)	3,90	ct	0,22	ct
Kosten Wärme / kg∟ _{BG}	-	ct	2,01	ct
Kosten Kühlung / kg _{LBG} (Wasserkühlung bis 40°C / 25°C)	-	ct	1,64	ct
Summe Energiekosten	3,90	ct	3,86	ct
Kosten Adsorbens/Waschmittel / kg _{LBG} (5- bzw. jährl. Ersatz)	0,35	ct	0,13	ct
Kosten Waschmittelergänzung / kg _{LBG}	-	ct	0,73	ct
Entsorgungskosten Adsorbens, Waschmittel / kg _{LBG}	0,01	ct	0,03	ct
Summe Betriebsmittel	0,36	ct	0,90	ct
Geschätzte Investitionskosten	2.580 T	€	2.660 T	€
Abschreibung: 10 Jahre linear	258.000	€	266.000	€
Instandhaltung/Wartung (5 % von Invest/a)	12.900	€	13.300	€
Sonstige Betriebskosten (2 % von Invest/a)	5.160	€	5.320	€
Summe Investitionskosten pro kgLBG bei 8000 h/a	7,39	ct	7,62	ct
Gesamtkosten pro kg∟ _{BG} (8000 h/a)	11,66	ct	12,39	ct

Tabelle 14: Betriebskostenvergleich zwischen CO2-Adsorption mittels PSA mit nachgeschalteterFeinreinigung und MEA-basierter Absorption (Anlagengröße 1.400 Nm³/h)

Nach dem in Tabelle 14 durchgeführten, rein formalen Vergleich ist das Druckwechseladsorptionsverfahren mit nachgeschalteter Feinreinigung mittels aminfunktionalisierter Adsorbentien mit einem Kostenanteil von ca. 11,7 ct pro kg LBG geringfügig günstiger als das absorptionsbasierte Verfahren, das mit ca. 12,4 ct pro kg LBG abgeschätzt wurde. Dieses Ergebnis setzt allerdings voraus, dass es sich um eine Biogasanlage mit kombinierter Strom- und LBG-Erzeugung handelt, und die elektrische Energie, die zur Bereitstellung der Wärme benötigt wird, als Eigenstromverbrauch Bestandteil des Produktionsverfahrens wäre. Würde der Strom extern bezogen, so dass zusätzlich Steuern, Abgaben und Netzentgelte entrichtet werden müssten, beliefen sich die Stromkosten auf 7,9 ct pro kg LBG und die gesamten Aufbereitungskosten auf 15,7 ct pro kg LBG, womit das aminbasierte Verfahren günstiger wäre.

Das Potenzial zur Kostensenkung ist beim Adsorptionsverfahren aber sehr hoch, da eine Bereitstellung der zur Desorption benötigten Wärmeenergie durch elektrische Beheizung bei großtechnisch ausgeführten Anlagen eher die Ausnahme darstellt. Im besten Fall würde die zur Desorption benötigte Wärmeenergie, wie oben beschrieben, durch Wärmeauskopplung beispielsweise aus dem BHKW einer Biogasanlage mit kombinierter Strom- und LBG-Erzeugung bereitgestellt. In diesem Fall würden die Gesamtkosten des Aufbereitungsverfahrens auf 10,4 ct pro kg LBG sinken. Bei zu realisierenden großtechnischen Anlagen wird die Wirtschaftlichkeit von Adsorptionsverfahren daher insbesondere von verfahrenstechnischen Optimierungen zur Reduzierung der Energiekosten und von einer Kostensenkung bei der Herstellung des eingesetzten Adsorptionsmittels abhängen.

6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für kmU sowie industrielle Anwendungsmöglichkeiten

Der Nutzen der Entwicklung eines einfachen, leistungsfähigen Systems zur Feinabtrennung von CO₂ aus Methan als Vorstufe eines energieeffizienten Verfahrens zur Erzeugung von LBG ergibt sich aus der Weiterentwicklung und Einführung wirtschaftlicher Verfahren zur Erzeugung von flüssigem Biogas. In Deutschland gab es im Jahr 2022 ca. 9500 Biogasanlagen, aber nur ca. 230 Biomethananlagen mit Einspeisung ins Erdgasnetz [38]. Gerade vor dem Hintergrund von auslaufenden EEG-Förderungen nach zwanzigjähriger Laufzeit ab 2020 bietet die Biogasverflüssigung eine Möglichkeit, den wirtschaftlichen Betrieb der Biogasanlagen zu sichern. Mit der nationalen Umsetzung von RED II (Renewable Energy Directive) und der dadurch gegebenen Möglichkeit der Anrechnung einer Treibhausgasminderungsquote durch die Kraftstoffproduktion, ergibt sich ein erhebliches Potenzial zur Steigerung der Anlagenwirtschaftlichkeit für die meist mittelständisch organisierten Betreiber von Biogasanlagen.

Neben den Betreibern von Biogasanlagen profitieren insbesondere die Sektoren Energieanlagenund allgemeiner Maschinenbau sowie Planungsund Ingenieurbüros vom entwickelten Feinreinigungsverfahren. Durch die Ergebnisse dieses Forschungsprojekts werden die Anbieter beliebiger konventioneller Verfahrenstechnologien zur Biogasaufbereitung in die Lage versetzt, durch Nachrüstung bzw. Erweiterung ihrer Anlagen um ein an Druckstufe und Volumenstrom angepasstes Modul zur Feinreinigung von CO₂ aus Methan, den von den Kältemaschinenherstellern geforderten CO2-Grenzwert zu unterschreiten. Die Vermeidung von Trockeneisformation ermöglicht auch bei den bei Kleinanlagen eingesetzten Kältetechnologien eine effiziente Verflüssigung von Biomethan zu LBG. Durch die Schaffung einer alternativen Form der Energiespeicherung biogen erzeugter Brenngase auch ohne Zugang zum Erdgasnetz wird zudem das Marktvolumen für entsprechende Aufbereitungsanlagen erheblich ausgeweitet.

Der innovative Beitrag des IGF-Forschungsprojektes 21482N liegt in dem neuen Ansatz zur Feinreinigung von CO₂-Restgehalten nach der Rohbiogasaufbereitung mittels eines auf aminfunktionalisierten Adsorbentien basierenden Adsorptionsmittels. In sich ergänzenden Technikums- und Praxisversuchen an einer Biogasanlage konnte die technische Realisierbarkeit dieses im Bereich der CO₂-Abtrennung neuen Verfahrens nachgewiesen werden.
7 Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse zu den vorgegebenen Zielen

AP	Teilziel gemäß Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
1	An dem im IUTA vorhandenen Rohrofen- Teststand sollten für das Spektrum der bei den gängigen Biogasaufbereitungsverfah- ren typischen CO ₂ -Konzentrationen die Ad- sorptionsisothermen gravimetrisch ermittelt werden.	Durch die Untersuchungen zur Adsorption von CO ₂ in einem CH ₄ -Trägerstrom sollen die Grundlagen für die Auslegung der Versuchs- anlage und die erforderlichen Umrüstungs- arbeiten geschaffen werden.	Durch Experimente mit Prüfgasen mit 0 (zur Ermittlung der Selektivität) - 0,2 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 – 3 - 4 Vol% CO ₂ in Methan wurde die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens Lewatit VP OC 1065 bei variierenden Temperaturen und Drücken ermittelt. Diese Daten bildeten die Grundlage für die Auslegung der Versuchsanlage.
	Durch Erfassung der CO ₂ -Konzentration mit Infrarot Gasanalysatoren auf der Reingasseite sollten die Durchbruchs- kurven bei variierenden CO ₂ -Konzen- trationen, Druckstufen und Temperaturen aufgenommen werden.	Anhand der Zeitspanne bis zum CO ₂ - Durchbruch lassen sich Aussagen zur Adsorptionskinetik unter den eingestellten Bedingungen treffen. Die ermittelte Zeitspanne bis zum Durchbuch ist ebenfalls eine Grundlage für die Auslegung der Versuchsanlage und die Taktung der Ad- /Desorptions- und Kühlzyklen.	Es wurden Durchbruchskurven für alle relevanten Gas- mischungen und Betriebsbedingungen aufgenommen. In Abhängigkeit sowohl der Betriebsparameter als auch der Adsorbens-Charge variierten die Zeitspannen bis zum Durchbruch stark (100 – 3000 Sek.). Die Durchbruchzeit steigt mit zunehmendem Betriebsdruck und abnehmender Adsorptionstemperatur. Die Ergebnisse führten zur Beibe- haltung aller drei Adsorptionsbehälter und zur Program- mierung der Steuerung mit flexiblen Schaltzeiten.

Weitere Untersuchungen zur Desorptions-	Der ermittelte De	sorptionsverlauf I	bei	Zur Bestimmung des Einflusses der Betriebsparameter
kinetik sollten erfolgen durch ausgangs-	variierenden Desorption	nsparametern sollte l	bei	Gastemperatur und Anströmgeschwindigkeit auf das De-
seitige CO_2 -Erfassung mittels FTIR in	der Auslegung der mo	bilen Versuchsanla	age	sorptionsverhalten wurden Versuche unter Verwendung
Versuchen, bei denen beladenes Adsor-	zur Synchronisierung o	des Ad- und Deso	orp-	von Methan sowie des Inertgases Stickstoff (N ₂) unter
bens mit auf Temperaturen zwischen 80	tionsprozesses sowie	e zur Bestimmu	ung	Variation der Sorbens- und Gastemperatur (80-100°C)
und 130 $^\circ\text{C}$ temperierten synth. Prozess-	erforderlicher Kühlphase	en beitragen.		sowie des Gas-Volumenstroms (100-200 NI/h) durch-
sowie auch Abgasen durchströmt wird.				geführt. Entgegen ersten Planungen wurden Desorptions-
				versuche bei höheren Temperaturen nicht durchführt, da
				in neuerer Literatur Hinweise auf Degradation bei
				Sorbens-Temperaturen > 100 °C zu finden sind [31]. Die
				Zeitdauer zur Regeneration des Adsorbens nimmt mit
	Z			zunehmender Temperatur und Anströmgeschwindigkeit
				stark zu.
An Biogas-Standorten mit kombinierter mo-	Dia Tasts mit haißam	Abass sollton mithi	ilfo	Aufarund der Umstellung der Robeizung des IUTA auf
torischer Nutzung und Biogasaufbereitung				Adigitudi dei Offisieliding dei Deneizung des TOTA adi
	eines im IUTA-Tecr	nnikum vornanden	ien	Gas-Brennwertkessel, stand das BHKW nicht mehr zur
kann ggf. konditioniertes BHKW-Abgas ein-	BHKW-Moduls (Kuntsc	har und Schlüter, T	Гур	Verfügung. Alternativ wurde das Abgas aus dem Brenn-
gesetzt werden, um die Regenerierung des	GTK 50, el. Leistung 50	kW) erfolgen.		wertkessel der IUTA-Heizanlage verwendet. Es ergaben
Adsorbens kostengünstig und energieef-				sich bei der Regenerierung des Sorptionsmittels mit
fizient mit der im Abgas enthaltenen Enthal-				realem Abgas (8,65 Vol% CO2) im Vergleich zu
pie durchzuführen. Diese Möglichkeit sollte				synthetisch erzeugten Gasen mit 0, 2, 5 Vol% CO_2

	im Rahmen der Technikums-Versuche er-		geringere Desorptionsgrade von ca. 50 % der ursprüng-
	probt werden.		lichen Beladung nach 60 Minuten. Trotz des vergleichs-
			weise geringen Desorptionsgrades stellt die Regene-
			rierung mit Abgasen an Standorten mit kombinierter Bio-
			gas-Aufbereitung und motorischer Nutzung - aufgrund der
			ohnehin gegebenen Verfügbarkeit - eine interessante
			Option dar.
-	Insgesamt sollten etwas mehr als 100	Es wurde erwartet, dass die am Reaktor des	Im Versuchszeitraum wurden weit über 100 Versuchs-
	Versuchseinstellungen am Rohrofen-Test-	Teststands zu- bzw. abzuführenden Wärme-	einstellungen durchgeführt, die zu einer umfangreichen
	stand durchgeführt werden, die zu einer für	mengen sich auf die erforderlichen Wärme-	Datenbasis führten, die auch für die Auslegung der
	die Auslegung der mobilen Versuchsanlage	stromdichten und die notwendige thermische	mobilen Versuchsanlage genutzt wurde. Die Übertrag-
	ausreichenden Datenbasis führen sollten.	Leistung zur Beheizung der Reaktoren der	barkeit der Ergebnisse beim Hochskalieren von der
		mobilen Versuchsanlage übertragen lassen.	Reaktorgröße des Teststands auf die Reaktorgröße der
			mobilen Versuchsanlage erwies sich aufgrund
			unterschiedlicher L/D-Verhältnisse, begrenzter ther-
			mischer Adsorbensstabilität und der Gefahr der Hotspot-
			Bildung im realen Versuchsbetrieb als schwierig.
2	Konstruktion und Umbau der mobilen	Adsorberhöhe 1 m	Adsorberhöhe 1 m (Schüttungshöhe 0,9 m)
	Versuchsanlage	Durchmesser: 0,25 m	Durchmesser 0,25 m,

		2 wechselnd betriebene Adsorberbehälter Weiternutzung von elektrischer Beheizung, Seitenkanalverdichtern, der Instrumentierung, der Messtechnik etc.	3 wechselnd betriebene Adsorberbehälter Weiternutzung vorhandener Heizung aber Nachrüstung eines elektrischen Heizregisters, Austausch Gebläse gegen gasdichtes Modell, neue Instrumentierung.
	Inbetriebnahme und Erprobung vor Einsatz an realer Biogasanlage	Inbetriebnahme und Erprobung der Adsorp- tionsanlage im Technikum des IUTA mit einer synth. Gasmischung aus 2 Vol% CO ₂ in Stickstoff.	Aufgrund von Beschränkungen der Nutzung des Technikums des IUTA aufgrund von Corona-Auflagen Inbetriebnahme der Adsorptionsanlage in der Fertigungshalle von ETW Energietechnik GmbH.
3	Das dritte Arbeitspaket beinhaltet die ex- perimentellen Untersuchungen mit der Ver- suchsanlage an einer Biogasaufberei- tungsanlage unter Praxisbedingungen.	Nachweis der technischen Realisierbarkeit des im Bereich der CO ₂ -Abtrennung neuen Verfahrens. Betrieb der Versuchsanlage über längeren Versuchszeitraum unter Variation relevanter Bertriebsparameter. Nachweis der Unterschreitung des von den Herstellern von Biomethan-Verflüssigungsan- lagen geforderten Grenzwerts von <50 ppm CO ₂ .	Während des Betriebs der Adsorptionsanlage an der Biogasanlage der NatürlichEnergie EMH GmbH in Platten (Rheinland-Pfalz) im Zeitraum April bis Ende Mai 2023 wurden umfangreiche Erfahrungen bzgl. der erreichbaren Arbeitsbeladungen, der Trennschärfe, den Takt- und Durchbruchzeiten gesammelt. Die durchschnittlich im Biomethan enthaltene CO ₂ -Menge von ca. 20.000 ppm wurde durch die Adsorption auf einen CO ₂ -Restgehalt von ca. 160 bis 400 ppm reduziert. Die Zeitdauer bis zum CO ₂ - Durchbruch betrug anfänglich über drei Stunden, sank allerdings aufgrund der im Verlauf der Versuchskampagne

		abnehmenden Arbeitskapazität des Adsorptionsmittels auf
		ca. eine halbe Stunde zum Ende der Versuchsreihe. Die
		schleichende (reversible) Abnahme der Arbeitskapazität
		während der Versuchskampagne wird zurückgeführt auf
		die hygroskopische Eigenschaft des verwendeten
		Adsorbens, welches im Zeitraum bis zur Installation an der
		Biomethan-Aufbereitungsanlage unerwartet Wasser aus
		der Umgebung aufgenommen hatte. Aufgrund der
		zusätzlich benötigten Energie zur Verdampfung des
		Wassers war es nicht möglich, die zur vollständigen
		Desorption erforderliche Wärmemenge auf das Adsorbens
		zu übertragen, ohne das Risiko einzugehen, das Material
		durch zu hohe Temperaturen zu schädigen. In der
		Kombination der sich ergänzenden Technikums- und
		Praxisversuche, konnte die technische Realisierbarkeit
		des neuen Verfahrens dennoch nachgewiesen werden.
Bei einer abschließenden Wirt-	Formaler Vergleich zwischen einer MEA-	Der formale Vergleich zwischen einer MEA-basierten
schaftlichkeitsbetrachtung sollte das neu	basierten Aminwäsche als technisch	Aminwäsche und einer PSA mit nachgeschalteter
entwickelte Verfahren mit zurzeit gängigen	ausgereiftestem Bestandteil eines Konzeptes	Feinreinigung auf der Basis aminfunktionalisierter
	zur CO ₂ -Abtrennung und einer	Adsorbentien (Maßstab: 1400 Nm3/h Biogas, analog der

Methoden zur CO2-Entfernung verglichen	Druckwechseladsorption (PSA)	mit	Anlage in Platten) führte zu einem Kostenvorteil des letzt-
werden.	nachgeschalteter Feinreinigung auf	der Basis	genannten Verfahrens. Dieses Ergebnis setzt voraus,
	aminfunktionalisierter Adsorbentie	n unter	dass es sich um eine Biogasanlage mit kombinierter
	Berücksichtigung von CapEX und Op	EX.	Strom- und LBG-Erzeugung handelt, und die elektrische
			Energie, die bei der Desorption zur Bereitstellung der
			Wärme benötigt wird, in Form der Eigenstromnutzung Be-
			standteil des Produktionsverfahrens wäre. Das Potenzial
			zur Kostensenkung ist beim Adsorptionsverfahren sehr
			hoch. Bei zu realisierenden großtechnischen Anlagen wird
			deren Wirtschaftlichkeit von verfahrenstechnischen Opti-
			mierungen zur Reduzierung der Energiekosten, wie
			beispielsweise der Realisierung einer Wärmeintegration
			abhängen.

8 Verwendung der Zuwendung

Nachfolgend ist die Verwendung der Zuwendung im Einzelnen aufgeführt:

Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A1)

Es wurde wissenschaftliches Personal im Umfang von 19,699 PM eingesetzt. Der Mehraufwand in Höhe von 0,5 PM gegenüber der Planung wurde durch unvorhersehbare technische Schwierigkeiten beim Probebetrieb an der Biogasanlage in Platten erforderlich.

Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Der Umbau der Versuchsanlage wurde im Jahr 2022 durchgeführt. Die für den Umbau vorgesehene Zuwendung in Höhe von 42.000 € für den Bau der Feinreinigungsanlage zur CO₂-Entfernung aus Biomethan wurde Ende 2022 abgerufen, die Zahlung erfolgte allerdings erst Anfang 2023.

Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Es wurden keine Leistungen Dritter beantragt.

9 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen. Sie entsprachen weitgehend der im bewilligten Projektantrag dargelegten Planung.

Ein geringer Mehraufwand in Höhe von 0,5 PM wissenschaftliches Personal wurde durch unvorhersehbare technische Schwierigkeiten beim Probebetrieb an der Biogasanlage in Platten erforderlich. Dies wurde rechtzeitig angezeigt.

Für das Projekt wurde eine ausgabenneutrale Verlängerung um 6 Monate beantragt. Das Projektende hat sich damit vom 31.12.2022 auf den 30.06.2023 verschoben.

Die ausgabenneutrale Verlängerung wurde aufgrund von durch die Corona-Pandemie und instabilen Lieferketten verursachten Lieferverzögerungen von Einzelkomponenten der Versuchsanlage notwendig. So war bereits frühzeitig abzusehen, dass der Versuchsbetrieb der Biogasanlage sich zeitlich in die Wintermonate verschieben würde. Da die Versuchsanlage im Außenbereich der Biogasanlage positioniert, montiert und betrieben werden musste und ein Betrieb bei Außentemperaturen unter 0 °C nicht möglich ist, wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projekts beantragt und bewilligt. Im April 2023 wurde die Versuchsanlage zur Biogasanlage in Platten in der Eifel transportiert und im Bypass angeschlossen. Im Anschluss erfolgte die Versuchsdurchführung bis Ende Mai 2023.

10 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Der Transfer der Forschungsergebnisse erfolgte zunächst über den intensiven Informationsaustausch im projektbegleitenden Ausschuss, dem Vertreter von Unternehmen aus dem Energieanlagenbau, der Energieversorgung, dem allgemeinen Maschinenbau, Planungs- und Ingenieurbüros der Bereiche Biogaserzeugung und aufbereitung sowie Gremien industrieller Bundesverbände der Biogas- bzw. Biomethanbranche angehörten. Der projektbegleitende Ausschuss hat während der Projektlaufzeit wie geplant drei Mal, nämlich am 25.03.2021, 30.03.2023 und am 27.06.2023 getagt. Bei allen Gremiensitzungen wurden der aktuelle Stand des Forschungsvorhabens, die bisherigen Ergebnisse, die Zielsetzung und der zukünftige Zeitplan vermittelt und diskutiert.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes wurden zudem auf den institutseigenen Homepages sowie dem jährlich erscheinenden Tätigkeitsbericht (Ausgaben 2021 und 2022 bereits veröffentlicht, Ausgabe 2023 mit Endergebnissen erscheint Anfang 2024) der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Daneben wurden die Ergebnisse in den bei IUTA regelmäßig im Hause durchgeführten Kolloquien (zuletzt am 16.11.2021) präsentiert. Der Abschlussbericht wird auf der Homepage des IUTA / IGF einzusehen sein. Auf der Grundlage des Abschlussberichts ist zudem eine Veröffentlichung in den Fachzeitschriften "CIT - Chemie Ingenieur Technik" und / oder Biogas Journal geplant.

Die Forschungsstelle IUTA ist durch seine F&E-Arbeiten auf den Gebieten der Verfahrens-, Energie- und Umwelttechnik ausgewiesen und durch die erste Technikumslösung zu CC bekannt geworden. Sie arbeitet in Gremien des VGB, des VDI-KRdL sowie in NRW-Landesinitiativen mit. Die Ergebnisse werden im Rahmen dieser Gremienarbeit regelmäßig der Fachöffentlichkeit präsentiert. Darüber hinaus finden die Ergebnisse des untersuchten Verfahrens zur CO₂-Feinreinigung mittels aminfunktionalisierter Adsorbentien auch Eingang in verwandte Vorhaben und Untersuchungsprogramme unter Beteiligung von IUTA. Zu nennen sind hier insbesondere die Mitwirkung in Arbeitskreisen wie dem Forschungsnetzwerk Energie des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) und des Richtlinienausschusses VDI 4635 Power-to-Gas; CO2-Bereitstellung. Darüber hinaus bilden die Ergebnisse eine wichtige Grundlage für ähnlich gelagerte Vorhaben zur Weiterentwicklung trockener CO₂-Abscheidungsverfahren, wie dem Projekt "Optimierung des Prozessschritts der Desorption bei trockenen CO₂ Abtrennverfahren mit aminfunktionalisierten Adsorbentien" (IGF Nr. 22826 N, seit 01.04.2023) und dem Projekt "CO2Wab – Entwicklung und Erprobung eines effizienten CO₂-Abscheidungsverfahrens auf der Basis aminfunktionalisierter wabenstrukturierter Adsorbentien" (7. Energieforschungsprogramm, seit 01.08.2023).

Neben dem Wissenstransfer im Rahmen der genannten Netzwerke finden die Projektergebnisse auch Eingang in die aktuelle akademische Lehre mittels Erweiterungen der Vertiefungsfachangebote in den Fachgebieten Verfahrenstechnik, Umwelttechnik sowie Energietechnik der Universität Duisburg-Essen (z. B. Dr.-Ing. S. Haep: "air pollution control", Prof. Dr.-Ing. Bathen: "Energie- und Verfahrenstechnik" etc.). Der geplante Ergebnistransfer in die Wirtschaft wird in der nachfolgenden Tabelle nochmals zusammengefasst:

	Gremium	Intervall	Zielpersonen	Maßnahme	Datum/Zeitraum
	Projektbegleitender Ausschuss	3 Sitzungen	Techniker / Anwender der KMU	Statusbericht	1. PA: 25.03.21 2. PA: 30.03.23
eit	AK Netzwerk Biomasse NRW	jährlich			3. PA: 27.06.23
der Laufz	AK Forschungsnetzw. Energie	jährlich			Regelmaßige Ergebnispräsen- tation in AK
rend	IUTA-Kolloquium	jährlich	Mitglieder, KMU,	Infobroschüre,	16.11.2021
wähi	Internet-Auftritt des IUTA	jährlich	Wissenschaft, andere interessierte	Internetbeitrag	Laufend
	Tätigkeitsbericht des IUTA	jährlich	Personen		2021 2022 2023 (Anf. 2024)
labens	Abschlussbericht (Druckform, freier Download)	mit Abschluss des Vorhabens	Mitglieder, KMU, andere interessierte Personen	Verteilung	Januar 2024
es Vorh	universitäre Lehre	mit Abschluss des Vorhabens	Studenten	Lehrtätigkeit	nach Abschluss
hluss d	Kurzinformationen	drei Monate nach Abschluss	interessiertes Fachpublikum	Infobroschüre, Internetbeitrag	nach Abschluss
nach Abso	Fachzeitschriften - Biogas Journal - Chemie Ingenieur Technik	9 Monate nach Ende des Bewilligungszeitr aums	interessiertes Fachpublikum	Beitragsveröf- fentlichung	nach Abschluss

Tabelle 15: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (während / nach der Laufzeit):

11 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Aufgrund der oben genannten vielfältigen Transfermaßnahmen in die Wirtschaft werden die Anforderungen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und insbesondere zu kleinen und mittleren Unternehmen erfüllt.

Anhang: Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungs- und Indexverzeichnis

Abkürzung/Indizes	Bezeichnung
AI	Analog In
AO	Analog Out
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AP	Arbeitspaket
BET	Brunauer Emmet Teller (Analyseverfahren)
BHKW	Blockheizkraftwerk
Bio-LNG	Bio-Liquefied Natural Gas
bzgl.	bezüglich
CaPex	Capital Expenditures
CH ₄	Methan
DO	Digital Out
el.	elektrisch
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
CC	Carbon Capture
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
ct	Cent
DAC	Direct Air Capture
DEA	Diethanolamin
DGA	Diglycol-Amin
d. h.	das heißt
EOR	Enhanced Oil Recovery
etc.	et cetera
F&E	Forschung und Entwicklung
Fa.	Firma
FP	Field Point
FSRU	Floating Storage and Regasification Unit

ggf.	gegebenenfalls
H ₂	Wasserstoff
I/O	In/Out
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
integr.	integriert
IUTA	Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LBG	Liquefied Bio Gas
LNG	Liquefied Natural Gas
MEA	Monoethanolamin
MDEA	N-Methyldiethanolamin
MFC	Mass Flow Controller
MOF	Metal Organic Framework
N_2	Stickstoff
NDIR	Nicht-Dispersive Infrarot-Spektroskopie
Nr.	Nummer
NRW	Nordrhein-Westfalen
O2	Sauerstoff
OpEx	Operational Expenditures
PSA	Pressure Swing Adsorption (Druckwechseladsorption)
RED II	Renewable Energy Directive II
RTO	Regenerative Oxidative Regeneration
SHP	Stahlbauhohlprofil
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
synth.	synthetisch
T€	Tausend Euro
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TSA	Temperature Swing Adsorption
v.l.n.r.	von links nach rechts
VAF	Vereinigte Arabische Emirate

VDI-KRdL	Verein Deutscher Ingenieure - Kommission Reinhaltung der Luft
VGB	Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V.
Vol%	Volumenprozent
z.B.	zum Beispiel

Symbol	Bezeichnung; physik. Größe	SI-Einheit	übliche Einheit(en)
С	Konzentration	mol·m ⁻³	mol·l ⁻¹ ; ppm
C_1	alte Kosten	€	€
C_2	neue Kosten	€	€
C p	Wärmekapazität	J·mol⁻¹·K⁻¹	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
<i>d;</i> D	Durchmesser	m	dm; cm; mm
Н; һ	Höhe	m	dm; cm; mm
Ι	Stromstärke	А	mA
m	Masse	kg	kg; mg; g; t
'n	Massenstrom	$kg \cdot s^{-1}$	kg/h; t/d; t/a
М	Molare Masse	kg⋅mol⁻¹	g·mol⁻¹
'n	Stoffmengenstrom	mol·s ⁻¹	mol·h⁻¹
п	Stoffmenge	mol	kmol
р	Druck	Pa	mbar; bar; atm
P(a)	Absolutdruck	Pa	mbar; bar; atm
P(ü)	Überdruck	Pa	mbar; bar; atm
Р	Leistung	W	kW
Дp	Druckverlust	Pa	mbar; bar
Q	Wärmeenergie	J; Ws	GJ
Q_l	urprüngliche Kapazität	k. A.	k. A.
Q_2	neue Kapazität	k. A.	k. A.
q	Beladung	mol/kg	mol/kg; mmol/g
R	Raumgeschwindigkeit	S^{-1}	h^{-1}
t	Zeit	S	min; h
T; (9)	Temperatur	Κ	(°C)
V	Volumen	m^3	1
\dot{V}	Volumenstrom	$\mathbf{m}^{3} \cdot \mathbf{s}^{-1}$	$m^{3}\cdot h^{-1}$; $Nm^{3}\cdot h^{-1}$; $Nl\cdot h^{-1}$
			$m^3n\cdot h^{-1}; ln\cdot h^{-1}$
X	Degressionskoeffizient	-	-
ρ	Dichte	kg⋅m ⁻³	kg·l⁻¹; g·cm⁻³

Symbolverzeichnis

Abbildungen

Abbildung 1:	Adsorbentien zur CO ₂ -Abtrennung [18] 14
Abbildung 2:	Struktur von Lewatit® VP OC 1065 [9] 16
Abbildung 3:	Prinzipskizze des Teststands 19
Abbildung 4:	Foto des Teststands 20
Abbildung 5:	Labview®-Anlagensteuerung 22
Abbildung 6:	Rechnerische und gravimetrische Ermittlung der CO ₂ -Beladung (exemplarischer Versuch am 03.02.2023 - 100 l/h Gas, 2 Vol.% CO ₂) 24
Abbildung 7:	Gegenüberstellung der Tóth-Isotherme nach Schellevis für 20°C, 1 bar(a) und den experimentell ermittelten CO ₂ -Gleichgewichts- beladungen bei Umgebungstemperatur und zwei Druckein- stellungen26
Abbildung 8:	CO ₂ -Beladungskapazitäten unterschiedlicher Herstellungschargen bei Systemdrücken von 1 bar(a) und 4 bar(a) 28
Abbildung 9:	CO ₂ -Gleichgewichtsbeladungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bei Umgebungstemperatur und zwei Druckeinstellungen29
Abbildung 10:	Durchbruchkurven für Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 (98% CH ₄ , 2% CO ₂) 30
Abbildung 11:	Desorptionsverläufe für Lewatit® VP OC 1065 31
Abbildung 12:	CO ₂ -Beladung des Sorptionsmittels in Prozent der Anfangsbeladung in Abhängigkeit der Desorptionsdauer bei Variation der Temperatur und des N ₂ -Volumenstroms32
Abbildung 13:	CO ₂ -Beladung des Sorptionsmittels in % bei der Desorption mit einem 2 Vol% CO ₂ enthaltenden N ₂ -Strom in Abhängigkeit der Desorptionsdauer bei Variation der Temperatur 34
Abbildung 14:	Desorptionsgrad in Prozent nach einstündiger Regenerierung mit einem Gasstrom mit einer Konzentration von 0, 2, 5 bzw. 8,65 Vol% CO ₂ 35
Abbildung 15:	R&I-Fließbild der Versuchsanlage zur CO ₂ -Feinreinigung 37
Abbildung 16:	Ventilablaufplan zur Steuerung der Versuchsanlage 39
Abbildung 17:	Mobile Versuchsanlage zur CO ₂ -Feinreinigung Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 18:	Standort Platten/Eifel – v.l.n.r.: Biogasanlage,Biomethanauf berei- tung, Biogas-Ausgleichsbehälter 45
Abbildung 19:	Schnittstellen zwischen Biogas- und Versuchsanlage 45
Abbildung 20:	Installationsort der Versuchsanlage 46
Abbildung 21:	Am Standort der Biogasanlage Platten installierte Versuchsanlage 47

Abbildung 22:	Nachrüstung	eines	Seitenkanalgebläs	ses mit	einer Leistung von	1 kW 48
Abbildung 23:	Screenshot 01.05.2023.	des 12:40	Bediener-Menüs Uhr	der	Versuchsanlage	vom 49
Abbildung 24:	Screenshot 11.05.2023.	des 18:45	Bediener-Menüs Uhr	der	Versuchsanlage	vom 50
Abbildung 25:	Versuchsanla	age na	ach Abschluss der	Isolatio	onsarbeiten	51
Abbildung 26:	Wellschlauch als Bypass zur passiven Kühlung					52
Abbildung 27:	Screenshot 24.05.2023.	des 11:50	Bediener-Menüs Uhr	der	Versuchsanlage	vom 54
Abbildung 28:	Screenshot 24.05.2023.	des 13:10	Bediener-Menüs Uhr	der	Versuchsanlage	vom 54
Abbildung 29:	Screenshot 25.05.2023.	des 11:30	Bediener-Menüs Uhr	der	Versuchsanlage	vom 57
Abbildung 30:	Screenshot 26.05.2023,	des 10:58	Bedienermenüs Uhr	der	Versuchsanlage	vom 59

Tabellen

Tabelle 1:	Beispiele verfügbarer Mikro- und Mini- LNG bzw. LBG- Verflüssigungsanlagen [11–13] 11
Tabelle 2:	Physikalische Eigenschaften von Lewatit® VP OC 1065 [28] 17
Tabelle 3:	Art und Funktion der zur Anlagenregelung eingesetzten Fieldpoint- Module 21
Tabelle 4:	Eingesetzte Gasanalysatoren 23
Tabelle 5:	Versuchsmatrix der Experimente zur Ermittlung der Gleichgewichts- beladungen25
Tabelle 6:	Übersicht der eingesetzten Apparate, Geräte und Armaturen 42
Tabelle 7:	Übersicht der eingesetzten Sensorik 43
Tabelle 8:	Gasanalysator vor Feingasreinigung (Rohgas) 47
Tabelle 9:	Maximaltemperaturen in Behälter 3 nach 170 Minuten Desorptions- dauer 56
Tabelle 10:	Temperaturen in Behälter 2 zum Zeitpunkt des Durchbruchs in Behälter 3 (nach ca. 80 Minuten) 57
Tabelle 11:	Temperaturprofil in Behälter 3 während der Regenerierung nach ca. zwei Stunden 58
Tabelle 12:	Temperaturprofil in Behälter 3 nach einstündigem Kühlbetrieb 58
Tabelle 13:	Energiekostenbestandteile für die Industrie 2023 (bei jährlicher Abnahme > 160.000 kWh) [32] und resultierende durchschnittliche Strompreise zur Erzeugung von 1 kg LBG mit der Versuchsanlage 63
Tabelle 14:	Betriebskostenvergleich zwischen CO ₂ -Adsorption mittels PSA mit nachgeschalteter Feinreinigung und MEA-basierter Absorption (Anlagengröße 1.400 Nm ³ /h)68
Tabelle 15:	Ergebnistransfer in die Wirtschaft (während / nach der Laufzeit): _ 80

LITERATUR

- [1] Feldpausch-Jägers, S.: "Potenzialstudie zu LNG in der Mobilität". 2016. [Online]. Verfügbar unter: https://www.dvgw.de/medien/dvgw/forschung/berichte/g201508 ms.pdf; Zugriff am: 12.11.2023.
- [2] Europäisches Parlament: "RICHTLINIE (EU) 2018/2001 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen". 2018. Verfügbar unter: https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001; Zugriff am: 08.11.2023.
- [3] Nachtmann, A.: "Mechanistische Untersuchung des Kristallbildungsprozesses von resublimierendem Kohlendioxid aus variablen Gasgemischen unter Atmosphärendruck an festen Oberflächen". Promotion, TU München, Weihenstephan, 2017.
- [4] Timmerhaus, K.D.; Flynn, T.M.: "Cryogenic Process Engineering". Boston, Springer, 1989.
- [5] Bauer, F.; Hulteberg, C.; Persson, T. et al.: "Biogas upgrading Review of commercial technologies". Verfügbar unter: http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/ files/SGC270.pdf; Zugriff am: 12.09.2022.
- [6] Shimekit, B.; Mukhtar, H.: "Natural Gas Purification Technologies Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions". In: Al-Megren, H.A. (Hrsg.): Advances in Natural Gas Technology. IntechOpen, 2012.
- [7] Haugen, E.L.: "Alternative CO₂ Removal Solutions for the LNG Process on an FPSO". Norwegian, Master Thesis, University of Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering, 2011.
- [8] Erich, E.; Agar, D.; Hoenig, V.: "Energieeffiziente trockene CO₂-Abtrennung aus Abgasen am Beispiel der Zementindustrie". Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 17796, 2016. Verfügbar unter: https://www.tib.eu/de/suchen?tx_tibsearch_ search%5Baction%5D=download&tx_tibsearch_search%5Bcontroller%5D=Downlo ad&tx_tibsearch_search%5Bdocid%5D=TIBKAT%3A867029234&cHash=518a76a 1aa2894dbcd187d3820eb29c6#; Zugriff am: 19.09.2021.
- [9] Sonnleitner, E.; Schöny, G.; Hofbauer, H.: "Assessment of zeolite 13X and Lewatit® VP OC 1065 for application in a continuous temperature swing adsorption process for biogas upgrading". Biomass Conversion and Biorefinery 8 (2018) Nr. 2, S. 379– 395.
- [10] Alesi, W.R.; Kitchin, J.R.: "Evaluation of a Primary Amine-Functionalized Ion-Exchange Resin for CO₂ Capture". Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (2012) Nr. 19, S. 6907–6915.

- [11] Asmus, L.: "StirLIN-2, technische Daten". Verfügbar unter: https://ertgmbh.de/wpcontent/uploads/2018/12/Mathanverfl%C3%BCssigung-LNG-LBG.pdf; Zugriff am: 13.09.2022.
- [12] Hreczuch, J.: "Vergleich von Kältemaschinen zur Tieftemperaturerzeugung". Bachelorarbeit, Hochschule Landshut, Maschinenbau, Landshut, 2014.
- [13] Wärtsilä Corporation: "LNG plants mini and small scale liquefaction technology".
 2016. Verfügbar unter: http://cdn.wartsila.com/docs/default-source/product-files/ogi/lng-solutions/brochure-o-ogi-lng-liquefaction.pdf; Zugriff am: 13.09.2022.
- [14] Sherrad, A.: "Cryo Pur raises EUR 6 million to finance bio-LNG development and rollout". Bioenergy International, 2017.
- [15] Großjohann, G.: "Erste Bio-LNG-Kompaktanlage Deutschlands produziert CO₂neutralen Kraftstoff für LKW". 2022. Verfügbar unter: https://energie.blog/erste-biolng-kompaktanlage-deutschlands-produziert-co2-neutralen-kraftstoff-fuer-lkw/; Zugriff am: 13.09.2022.
- [16] Page, B.; Turan, G.; Zapantis, A.: "Global-Status-of-CCS 2020". Global CCS Institute, 2020. Verfügbar unter: https://www.globalccsinstitute.com/wpcontent/uploads/2021/03/Global-Status-of-CCS-Report-English.pdf; Zugriff am: 13.10.2022.
- [17] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Hrsg.) "Basisdaten Bioenergie Deutschland 2020". 2020. Verfügbar unter: https://www.fnr.de/fileadmin/Projekte/ 2020/Mediathek/broschuere_basisdaten_bioenergie_2020_web.pdf; Zugriff am: 13.10.2022.
- [18] Veneman, R.: "Adsorptive systems for post-combustion CO₂ capture: design, experimental validation and evaluation of a supported amine based process". Ipskamp Drukkers BV, Enschede, 2015.
- [19] Wang, J.; Huang, L.; Yang, R. et al.: "Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends". Energy Environ. Sci. 7 (2014) Nr. 11, S. 3478–3518.
- [20] Tarka, J.; Ciferno, J.P.; Gray, M.L.: "CO₂ capture systems using amine enhanced solid sorbents". 5th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration; Alexandria, Virginia, USA, 8-11 Mai 2006.
- [21] D'Alessandro, D.M.; Smit, B.; Long, J.R.: "Abscheidung von Kohlendioxid: Perspektiven f
 ür neue Materialien". Angewandte Chemie 122 (2010) Nr. 35, S. 6194– 6219.
- [22] Sjostrom, S.; Krutka, H.: "Evaluation of Solid Sorbents as a Retrofit Technology for CO₂ Capture". Fuel 2010 (2016) Nr. 89, S. 1298–1306.

- [23] Drage, T.C.; Smith, K.M.; Arenillas, A. et al.: "Developing strategies for the regeneration of polyethylenimine based CO₂ adsorbents". Energy Procedia 1 (2009) Nr. 1, S. 875–880.
- [24] Knöfel, C.; Descarpentries, J.; Benzaouia, A. et al.: "Functionalised micro-/mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide. Microporous and Mesoporous Materials". 99 (2007) 1-2, S. 79–85.
- [25] Wang, J.; Huang, L.; Yang, R. et al.: "Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends". Energy Environ. Sci. 7 (2014) Nr. 11, S. 3478–3518.
- [26] Ochiai, B.; Yokota, K.; Fujii, A. et al.: "Reversible Trap–Release of CO₂ by Polymers Bearing DBU and DBN Moieties". Macromolecules 41 (2008) Nr. 4, S. 1229–1236.
- [27] Lackner, K.S.: "Capture of carbon dioxide from ambient air". The European Physical Journal Special Topics 176 (2009) Nr. 1, S. 93–106.
- [28] Lanxess AG: "Produktinformation Lewatit® VP OC 1065". Köln, 2012. Verfügbar unter: https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-VP-OC-1065-De-L.pdf. Zugriff am 06.10.2023.
- [29] Sutanto, S.; Dijkstra, J.W.; Pieterse, J. et al.: "CO₂ removal from biogas with supported amine sorbents: First technical evaluation based on experimental data". Separation and Purification Technology 184 (2017), S. 12–25.
- [30] Schellevis, H.M.; van Schagen, T.N.; Brilmanan, D. et al.: "Process Optimization of a Fixed bed reactor system for Direct Air Capture". 15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-15, Abu Dhabi, 15. – 18. März 2021.
- [31] Krishnamurthy, S.; Boon, J.; Grande, C. et al.: "Screening Supported Amine Sorbents in the Context of Post-combustion Carbon Capture by Vacuum Swing Adsorption". Chemie Ingenieur Technik 93 (2021) Nr. 6, S. 929–940.
- [32] Neitzel, D.: "Teurer Industriestrom: Kommt der Preisdeckel?". Technik + Einkauf, 2023. Verfügbar unter: https://www.technik-einkauf.de/energiebeschaffung/ strategien-zur-energiebeschaffung/teure-energie-in-der-industrie-kommt-der-preis deckel-474.html; Zugriff am: 21.12.2023.
- [33] Rolande Germany GmbH: "DER PREIS VON LNG". Verfügbar unter: https://rolandelng.de/lng-cng-preise/; Zugriff am:
- [34] Weiss, M.: "ETW-SmartCycle-Biomethan-Lieferprogramm-09-2023". Verfügbar unter: etw-energie.de/wp-content/uploads/2023/09/ETW-SmartCycle-Biomethan-Lieferprogramm-09-2023.pdf. Zugriff am: 15.12.2023.
- [35] Peters, M., Timmerhaus, K.: "Plant Design and Economics for Chemical Engineering". Springer Science+Business Media, New York, 1991.

- [36] Lenz, K.: "Musteranlage zur Schätzung der fixen Investition in frühen Projektphasen". Bachelorarbeit, FH Köln, Fakultät für Anlagen-, Energie- und Maschinensysteme, Köln, 2015.
- [37] Adler, P.; Billig, E.; Brosowski, A. et al.: "Leitfaden Biogasaufbereitung und -Einspeisung". Fachagentur nachwachsende Rohstoffe e.V., 2014. Verfügbar unter: https://edocs.tib.eu/files/e01fb16/868893196.pdf; Zugriff am 15.12.2023.
- [38] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) (Hrsg.): "Branchenbarometer Biomethan".
 2023. Verfügbar unter: https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/
 2023/ANALYSE_Branchenbarometer_Biomethan_2023.pdf; Zugriff am 20.12.2023.