

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

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 Anlagen 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 Investitionskosten und 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 Rohofen-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 Adsorbenschüttung gravimetrisch ermittelt wurden und welche die Grundlage für die Auslegung der mobilen Versuchsanlage bildeten, lagen durchweg unterhalb der in der Literatur angegebenen - 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 Durchbruchkurven 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 von ca. 100 °C und Volumenströmen von ca. 200 NI/h (Raumgeschwindigkeit $R \sim 4000 \text{ h}^{-1}$) 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.



Abb. 1: Mobile Adsorptions-Versuchsanlage, installiert an der Biogasanlage der NatürlichEnergie EMH GmbH (Platten, Rheinland-Pfalz).

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 (\cong 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 auf die hygroskopische Eigenschaft des verwendeten Adsorbens zurückgeführt, welches in dem durch die Winterpause verzögerten Zeitraum bis zur Installation an der Biomethan-Aufbereitungsanlage 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 beschädigen. Eine wichtige Erkenntnis hieraus ist, dass bei zukünftigen Inbetriebnahmen von CO₂-Feinreinigungsanlagen auf der Basis des verwendeten Ionenauschers, 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 sehr hoch. Bei zu realisierenden großtechnischen Anlagen wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens insbesondere von verfahrenstechnischen Optimierungen zur Reduzierung der Energiekosten, wie beispielsweise der Realisierung einer Wärmeintegration, abhängen.

Förderhinweis:

Das IGF-Vorhaben 21482N der Forschungsvereinigung „Umwelttechnik“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom BMWK auf Grund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert.

Forschungsnetzwerk
Mittelstand



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz