



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

## DISSERTATION

# Über die Aufbereitung biogener Gase mittels Adsorption

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Hermann Hofbauer

am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften  
E166

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
bei der Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. (FH) Tamara Mayer  
Matrikelnummer: 0626905  
Mariannengasse 8/5  
A-1090 Wien

Wien, im Juni 2012

.....  
Tamara Mayer

„Wir sind abhängig von [Erd-]Gas. Wie unser Herz von Arterien versorgt wird, so hängt unser modernes Leben an den Strömen der Energie. Wir wollen uns befreien, wir meinen zwischen den Arterien wählen zu können, wir müssen uns aber entscheiden. Unsere Wahl wird eine Entscheidung für ein Menschenleben sein. Wenn wir eines Morgens wieder frieren, werden wir verstehen, dass wir falsch entschieden haben. Gas hat einen Preis. Wir haben die Wahl zwischen Verhängnissen.“

*Zitat aus dem Film *Gas Monopoly* von Martin Leidenfrost*

## Danksagung

Ich möchte mich bei all jenen bedanken, die am Entstehen dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.Prof. Dr. Hermann Hofbauer, der mir die Durchführung meines Doktoratsstudiums und die Anfertigung meiner Dissertation überhaupt erst ermöglicht hat. Ich möchte ihm besonders für sein Vertrauen in meine Tätigkeit, die konstruktiven Diskussionen und seine Anleitung bei der Erstellung dieser Arbeit danken.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. Michael Url und Herrn Dr. Reinhard Rauch für die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen sowie die fachliche Unterstützung bedanken.

Bei Frau Barbara Rehling möchte ich mich für die Unterstützung und die aufbauenden Worte sowohl während der Zeit unseres Aufbaustudiums als auch während des restlichen Studiums sehr herzlich bedanken.

Ich möchte auch all meinen Kollegen, besonders Hannes Kitzler, Harald Zeman, Nicolas Diaz, Christoph Varga, Ute Wolfesberger-Schwabl, Silvester Fail und Stefan Kern für die freundschaftliche Atmosphäre und eine tolle Teamarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Kurt und Renate sowie meiner gesamten Familie für die Ermöglichung meiner Ausbildung und ihre fortwährende Unterstützung sowie ihren Glauben an mich.

Abschließend richtet sich mein Dank an meinen Partner Ruppert für seine unermüdliche Unterstützung und Motivation, sein Verständnis, seine positive Lebenseinstellung sowie seinen Beistand während der Zeit des Studiums und der Erstellung dieser Arbeit.

## Kurzfassung

Die Europäische Union hat sich im Rahmen ihrer Klima- und Energiepolitik dazu verpflichtet, die Emission an Treibhausgasen zu reduzieren, den Anteil erneuerbarer Energien zu erhöhen und die Energieeffizienz zu verbessern. Eine der Maßnahmen zur Erreichung eines höheren Anteils erneuerbarer Energien stellt der vermehrte Einsatz von biogenen Gasen dar.

In dieser Arbeit sollen die Eignung und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens der Adsorption für die Aufbereitung biogener Gase aufgezeigt werden. Als Vertreter der biogenen Gase werden hierbei Biogas und Synthesegas aus der Biomassevergasung herangezogen.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung eines Temperaturwechseladsorptionsverfahrens zur Methananreicherung von Biogas. Für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid von Methan wurde in diesem Fall ein schwach basischer Anionenaustauscher verwendet. Es zeigte sich, dass während der Verfahrensstufe der Adsorption Kohlenstoffdioxid vollständig adsorbiert wird und hochreines Methan gewonnen werden kann. In Hinsicht auf die Verfahrensstufe der Desorption, einem kritischen Faktor bei der Realisierung eines kontinuierlichen Betriebes, erwies sich eine Kombination aus direkter und indirekter Aufheizung des Adsorbens als effizienteste Variante.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Anwendung eines Druckwechseladsorptionsverfahrens im Rahmen einer mehrstufigen Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus dem Synthesegas einer Biomassevergasungsanlage erläutert. Im Rahmen dieser Prozesskette wurde das Druckwechseladsorptionsverfahren als Reinigungsstufe zur Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aus einem bereits wasserstoffangereicherten Gas eingesetzt. Der Reinheitsgrad des Gases war, aufgrund der Verwendung des gewonnenen Wasserstoffes als Brennstoff einer PEM-Brennstoffzelle, mit einem Maximalwert von 10 ppm-v Kohlenstoffmonoxid gegeben. Es zeigte sich, dass die Anforderungen an die Reinheit mit einem Höchstwert von 5 ppm-v Kohlenstoffmonoxid im gereinigten Wasserstoff erfüllt werden können.

## Abstract

The European Union has committed itself within its framework of climate and energy policy to reduce greenhouse gas emissions, to increase the share of renewable energies and to improve energy efficiency. In order to achieve an increase in the share of renewable energies, one way is the usage of biogenous gases.

This thesis discusses the suitability and performance of adsorption processes for the treatment and upgrading of biogenous gases, which are in this case biogas and synthesis gas derived from biomass gasification.

The first part of the thesis deals with the application of a temperature swing adsorption process for the enrichment of methane in biogas. For the separation of carbon dioxide from methane a weak basic anion exchanger was used. The results revealed that during the stage of adsorption, carbon dioxide is absorbed completely and highly pure methane can be produced. Regarding the stage of desorption, which is a crucial factor in realizing a continuous operation, a combination of direct and indirect heating of the adsorbent was found to be the most efficient way.

In the second part of the thesis the application of a pressure swing adsorption process within a multistage process chain for the production of hydrogen from synthesis gas from biomass gasification is described. Among this process chain, the pressure swing adsorption process was used as a cleaning stage for the separation of carbon monoxide and carbon dioxide from a gas already enriched with hydrogen. A value of 10 ppm-v carbon monoxide in purified hydrogen was given as maximum due to application of the hydrogen as fuel gas for a PEM fuel cell. Results revealed that the requirements can be fully met with a maximum of 5 ppm-v carbon monoxide in the purified hydrogen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Rechtliche Rahmenbedingungen . . . . .	1
1.2	Gasförmige Energieträger . . . . .	2
1.3	Ziel der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grundlegendes über Gasqualitäten</b>	<b>6</b>
2.1	Anforderung an die Gasqualität für die Einspeisung in das Erdgasnetz in Österreich . . . . .	6
2.1.1	Exkurs in die Geschichte der österreichischen Gasversorgung . . . . .	6
2.1.2	Erdgas - Richtlinie ÖVGW G31 . . . . .	7
2.1.3	Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz . . . . .	8
2.2	Anforderung an die Gasqualität für die Einspeisung in das Erdgasnetz im europäischen Vergleich . . . . .	9
2.3	Diskussion der Gasqualitäten . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Adsorption</b>	<b>13</b>
3.1	Charakterisierung von Adsorbentien und Schüttungen . . . . .	15
3.1.1	Partikelgröße und deren Verteilung . . . . .	15
3.1.2	Dichte . . . . .	15
3.1.3	Porosität . . . . .	16
3.1.4	Innere Oberfläche . . . . .	16
3.1.5	Porenradienverteilung . . . . .	17
3.1.6	Polarität . . . . .	17
3.2	Technische Adsorbentien . . . . .	17
3.3	Trenneffekte . . . . .	22
3.4	Gleichgewicht der Adsorption, Adsorptionsisotherme und Adsorptionsenthalpie . . . . .	23
3.4.1	Gleichung nach Freundlich . . . . .	24
3.4.2	Gleichung nach Langmuir . . . . .	24
3.4.3	Gleichung nach Brunauer, Emmet und Teller . . . . .	24
3.4.4	Dual-Site-Langmuir-Isotherme . . . . .	25
3.4.5	Klassifikation der Adsorptionsisothermen . . . . .	25
3.4.6	Adsorptionsenthalpie . . . . .	26
3.5	Kinetik der Adsorption . . . . .	27
3.6	Dynamik der Adsorption und Beladungsverlauf . . . . .	27
3.7	Desorption und Regenerierungsverfahren . . . . .	29
3.7.1	Temperaturwechselverfahren . . . . .	29
3.7.2	Druckwechselverfahren . . . . .	31
3.7.3	Konzentrationswechselverfahren . . . . .	33

<b>4</b>	<b>Biogas und Verfahren zu dessen Aufbereitung</b>	<b>35</b>
4.1	Biogas . . . . .	35
4.1.1	Definition Biogas . . . . .	35
4.1.2	Biogasetstehung . . . . .	36
4.1.3	Einflussgrößen auf den mikrobiellen Abbauprozess . . . . .	38
4.1.4	Substrate und Gasausbeute . . . . .	40
4.1.5	Produkte des anaeroben Abbauprozesses . . . . .	41
4.2	Biogasaufbereitung zu Biomethan - Überblick über die derzeit verfügbaren Biogasaufbereitungsverfahren . . . . .	42
4.2.1	Biogasreinigung . . . . .	44
4.2.2	Methananreicherung . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption</b>	<b>83</b>
5.1	Auswahl des Adsorbens für die Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption . . . . .	83
5.2	Eigenschaften des Adsorbens DIAION WA21J . . . . .	84
5.3	Thermogravimetrische Messungen zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes . . . . .	84
5.3.1	Beschreibung der Messmethode Thermogravimetrie . . . . .	85
5.3.2	Ergebnisse aus vorhergehenden thermogravimetrischen Messungen . . . . .	86
5.3.3	Beschreibung der weiterführenden thermogravimetrischen Messungen . . . . .	88
5.4	Versuche zur Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption an einer Versuchsanlage . . . . .	102
5.4.1	Versuchsanlage . . . . .	102
5.4.2	Messtechnik, Regelungstechnik und Messprogramm . . . . .	106
5.4.3	Versuchsdurchführung . . . . .	107
5.4.4	Darstellung, Interpretation und Auswertung der Versuchsergebnisse . . . . .	113
5.5	Konzeptionierung der Pilotanlage zur Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Wasserstoff aus Biomasse - CO/CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Synthesegas mittels Druckwechseladsorption</b>	<b>125</b>
6.1	Strategie der Polygeneration . . . . .	125
6.2	Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff . . . . .	126
6.3	Gewinnung von Wasserstoff - Überblick über Wasserstoffgewinnungsverfahren im Allgemeinen und Dampfreformieren von Erdgas im Besonderen . . . . .	129
6.3.1	Wasserstoffgewinnung durch Erdgas-Dampfreformieren . . . . .	130
6.3.2	Gasreinigung durch Druckwechseladsorption . . . . .	133
6.4	Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid mittels Druckwechseladsorption . . . . .	134
6.4.1	Versuche zur Gasreinigung mittels Druckwechseladsorption an einer Laboranlage . . . . .	134
6.4.2	Konzeptionierung der Pilotanlage zur Gasreinigung mittels Druckwechseladsorption und erste Testläufe . . . . .	150
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>164</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	164
7.2	Ausblick . . . . .	165

<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>167</b>
A.1	TSA-Pilotanlage . . . . .	167
A.1.1	Fließbild . . . . .	167
A.1.2	Weitere Zeichnungen . . . . .	169
A.2	PSA-Pilotanlage . . . . .	172
A.2.1	Auflistung der Module der SPS X20 von Bernecker+Rainer . . . . .	172
A.2.2	Auflistung der Anlagenteile der Pilotanlage . . . . .	173
A.2.3	Konstruktionszeichnungen . . . . .	174
A.3	Verzeichnisse . . . . .	177
A.3.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	177
A.3.2	Einheitenverzeichnis . . . . .	177
A.3.3	Formelzeichen- und Symbolverzeichnis . . . . .	177
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>179</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ausdehnung des europäischen Erdgasnetzes . . . . .	5
3.1	Begriffe in der Adsorptionstechnik . . . . .	13
3.2	Modellhafte Darstellung des Adsorptionsvorganges . . . . .	14
3.3	Porenradienverteilung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien . . . . .	18
3.4	Schematische Darstellungen von einem Kubooktaeder, einem Käfig eines Zeoliths vom Typ A, X und Y . . . . .	20
3.5	Klassifizierung der Adsorptionsisothermen gemäß IUPAC . . . . .	25
3.6	Ermittlung der Adsorptionsenthalpie aus Adsorptionsisothermen . . . . .	26
3.7	Schematische Darstellung der Stoffübergangszone und der Durchbruchskurve eines durchströmten Festbettadsorbens . . . . .	28
3.8	Schematische Darstellung des Temperaturwechsel-, Druckwechsel- und Konzentrationswechselverfahrens . . . . .	30
4.1	Phasen des anaeroben Abbauprozesses . . . . .	36
4.2	Vergleich der Kohlenstoffbilanz bei aerobem und anaerobem Abbau . . . . .	38
4.3	Aufbereitungsstufen in Abhängigkeit der Gasnutzung . . . . .	43
4.4	Verfahrensschritte der Biogasaufbereitung . . . . .	44
4.5	Schema der biologischen Entschwefelung im Fermenter . . . . .	46
4.6	Schema der biologischen Entschwefelung in der Tropfkörperkolonne . . . . .	47
4.7	Schema der biologischen Entschwefelung in einem Biowäscher . . . . .	48
4.8	Schema des Lösungsgleichgewichtes und der chemischen Entschwefelung mittels Sulfidfällung . . . . .	50
4.9	Modell der Oxidation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle . . . . .	56
4.10	Beladungskapazität ausgewählter Adsorbentien für Wasser . . . . .	61
4.11	Schema des Durchflusssystemes und Zirkulationssystemes bei der Druckwasserwäsche . . . . .	68
4.12	Fließbild des Verfahrens der Druckwasserwäsche zur Methananreicherung . . . . .	69
4.13	Fließbild des Verfahrens der Selexolwäsche zur Methananreicherung . . . . .	71
4.14	Fließbild des Verfahrens der drucklosen Diethanolamin-Wäsche zur Methananreicherung . . . . .	74
4.15	Funktionsweise einer kontinuierlich betriebenen Druckwechseladsorptionsanlage . . . . .	76
4.16	Fließbild des Verfahrens der Druckwechseladsorption zur Methananreicherung . . . . .	76
4.17	Prinzip der Trennung von Gemischen mit Hilfe von Membranen . . . . .	77
4.18	Qualitative Darstellung der Permeabilitäten ausgewählter Gase in Lösungsdiffusions-Membranen . . . . .	78
4.19	Schema des angelegten Druckverhältnisses bei dem Verfahren der Gaspermeation . . . . .	78

4.20	Qualitative Darstellung der Permeabilitäten von Biogaskomponenten durch eine Polyimid-Membran . . . . .	79
4.21	Fließbild des Verfahrens der Gaspermatation zur Methananreicherung . . . . .	80
4.22	Phasendiagramm für das System Methan-Kohlenstoffdioxid . . . . .	81
5.1	Chemische Struktur des Ionenaustauschers DIAION WA21J . . . . .	84
5.2	Schematischer Aufbau des thermogravimetrischen Analysators . . . . .	85
5.3	Adsorptionsisothermen für Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	87
5.4	Adsorptionsisotherme für Methan bei 25°C . . . . .	88
5.5	Isosterische Adsorptionenthalpie für Kohlenstoffdioxid aus den thermogravimetrisch bestimmten Isothermen . . . . .	89
5.6	Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei der Beaufschlagung mit einem Gasgemisch . . . . .	91
5.7	Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Trocknungsart . . . . .	92
5.8	Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung der Verdrängungsadsorption . . . . .	92
5.9	Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Regenerierungsart . . . . .	93
5.10	Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung alternativer Adsorbentien . . . . .	94
5.11	Massen- und Temperaturverlauf für das Gasgemisch Methan-Kohlenstoffdioxid bei 50 °C . . . . .	95
5.12	Gleichgewichtsbeladungen des Gasgemisches Methan-Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	95
5.13	Gleichgewichtsbeladungen des Gasgemisches Methan-Kohlenstoffdioxid bei 50 °C in Abhängigkeit der Adsorbentrocknungsart . . . . .	96
5.14	Massen- und Temperaturverlauf für die aufeinanderfolgende Aufgabe von Kohlenstoffdioxid und Methan bei 50 °C . . . . .	97
5.15	Änderung der Gleichgewichtsbeladung bei aufeinanderfolgender Aufgabe der Gase Kohlenstoffdioxid und Methan . . . . .	98
5.16	Änderung der Gleichgewichtsbeladung bei aufeinanderfolgender Aufgabe der Gase Methan und Kohlenstoffdioxid . . . . .	99
5.17	Massen- und Temperaturverlauf für die Regenerierung durch Temperaturerhöhung . . . . .	99
5.18	Gleichgewichtsbeladungen des Gasgemisches Kohlenstoffdioxid-Stickstoff in Abhängigkeit der Regenerierungsart . . . . .	100
5.19	Massen- und Temperaturverlauf für die Adsorbentien Amberlite IRA 96 und Lewatit VP OC 1065 bei 30 °C . . . . .	101
5.20	Adsorptionsisothermen für Kohlenstoffdioxid für die Adsorbentien Amberlite IRA 96 und Lewatit VP OC 1065 bei 30 °C sowie DIAION WA21J . . . . .	102
5.21	Verfahrensfießbild der Versuchsanlage . . . . .	103
5.22	Photo der Versuchsanlage . . . . .	104
5.23	Detailzeichnung des Adsorbenters . . . . .	105
5.24	3D-Darstellung und schematische Darstellung des im Adsorber integrierten Rohrbündelwärmetauschers . . . . .	106

---

5.25	Oberfläche der Visualisierung der Versuchsanlage . . . . .	108
5.26	Schematische Darstellung der quantitativ möglichen Desorptionsmengen bei den getesteten Desorptionsvarianten . . . . .	110
5.27	Erwärmung des Adsorbensbettes in Abhängigkeit der Desorptionszeit bei der Desorption durch Spülen mit heißem Gas . . . . .	113
5.28	Temperatur- und Druckverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser . . . . .	114
5.29	Versuchsverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser . . . . .	115
5.30	Versuchsverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas . . . . .	117
5.31	Versuchsverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas . . . . .	119
5.32	Vergleich der Beladungen der einzelnen Zyklen bei unterschiedlichen Desorptionsvarianten . . . . .	121
6.1	Strategie der Polygeneration im Bereich der Biomassevergasung . . . . .	126
6.2	Umsetzung der Strategie der Polygeneration anhand des Prozesses der Wasserstoffgewinnung . . . . .	126
6.3	Schematische Darstellung des Biomassekraftwerkes Oberwart . . . . .	127
6.4	Schematische Darstellung der Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas . . . . .	128
6.5	Fließbild der Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas . . . . .	128
6.6	Photo der Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas . . . . .	130
6.7	Möglichkeiten der Wasserstoffgewinnung . . . . .	131
6.8	Fließbild des Verfahrens der Dampfreformierung von Erdgas . . . . .	132
6.9	Detailzeichnung des Adsorbers . . . . .	135
6.10	Verfahrensfließbild der Laboranlage . . . . .	136
6.11	Verlauf von Temperatur und Druck für einen Versuch mit Aktivkohle Norit . . . . .	141
6.12	Verlauf der Konzentrationen für einen Versuch mit Aktivkohle Norit . . . . .	141
6.13	Beladungskapazitäten der getesteten Aktivkohlen . . . . .	143
6.14	Adsorptionszeit der getesteten Aktivkohlen . . . . .	143
6.15	Relative Desorptionsmenge und Desorptionszeit der getesteten Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid . . . . .	145
6.16	Relative Desorptionsmenge und Desorptionszeit der getesteten Aktivkohlen für Kohlenstoffmonoxid . . . . .	145
6.17	Verlauf von Temperatur und Druck für einen Versuch mit Zeolith Roth . . . . .	146
6.18	Verlauf der Konzentrationen für einen Versuch mit Zeolith Roth . . . . .	147
6.19	Beladungskapazitäten der getesteten Zeolithe . . . . .	148
6.20	Adsorptionszeit der getesteten Zeolithe . . . . .	149
6.21	Relative Desorptionsmenge und Desorptionszeit der getesteten Zeolithe für Kohlenstoffmonoxid . . . . .	149
6.22	Verfahrensfließbild der Pilotanlage . . . . .	151
6.23	Photo der Pilotanlage . . . . .	152
6.24	Detailzeichnung der Adsorber . . . . .	153
6.25	Oberfläche der SPS-Visualisierung der Pilotanlage . . . . .	155
6.26	Verlauf von Temperatur und Druck für Testlauf 1 . . . . .	157

6.27	Verlauf der Konzentrationen für Testlauf 1 . . . . .	158
6.28	Verlauf von Temperatur und Druck für Testlauf 2 . . . . .	159
6.29	Verlauf der Konzentrationen für Testlauf 2 . . . . .	160
6.30	Schematische Darstellung der parallelen Abfolge der Verfahrensstufen eines Zyklus für vier Adsorber . . . . .	163
A.1	Fließbild der Pilotanlage - Teil 1 . . . . .	167
A.2	Fließbild der Pilotanlage - Teil 2 . . . . .	168
A.3	Schematische Darstellung der Adsorber der Pilotanlage . . . . .	169
A.4	Aufstellung der Pilotanlage im Container - Teil 1 . . . . .	170
A.5	Aufstellung der Pilotanlage im Container - Teil 2 . . . . .	171
A.6	Konstruktionszeichnung der Adsorber der Pilotanlage . . . . .	174
A.7	Konstruktionszeichnung der Anordnung der Adsorber in der Pilotanlage . .	175
A.8	Schematische Darstellung der Anordnung der Ventile in der Pilotanlage . .	176

## Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich der Werte für Biogas in den Nationalen Aktionsplänen . . . . .	2
2.1	Zusammensetzung des in den Wiener Gaswerken produzierten Stadtgases .	7
2.2	Anforderungen an brenntechnische Kenndaten nach ÖVGW G31 . . . . .	8
2.3	Anforderungen an Gasbegleitstoffe nach ÖVGW G31 . . . . .	9
2.4	Zusätzliche Anforderungen an Biogas nach ÖVGW G33 . . . . .	9
2.5	Anforderungen an die Gasqualität für die Einspeisung in das Erdgasnetz im europäischen Vergleich . . . . .	10
3.1	Einteilung der Porenklassen . . . . .	17
4.1	Einteilung der Bakterienstämme nach der Temperatur . . . . .	39
4.2	Biogasertrag und Methangehalt unterschiedlicher Stoffgruppen . . . . .	41
4.3	Zusammensetzung von Biogas . . . . .	42
4.4	Brenntechnische Kenndaten von Biogas . . . . .	42
4.5	Löslichkeiten der Hauptkomponenten von Biogas in Wasser . . . . .	67
4.6	Vergleich der Löslichkeiten der Hauptkomponenten von Biogas in physi- sorptiven Waschflüssigkeiten . . . . .	71
5.1	Physikalische Eigenschaften des Ionenaustauschers DIAION WA21J . . . . .	84
5.2	Gleichgewichtsbeladungen für Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Tem- peraturen . . . . .	86
5.3	Gleichgewichtsbeladungen für Methan bei 25 °C . . . . .	87
5.4	Isothermenparameter für Kohlenstoffdioxid für die Dual-Site-Langmuir-- Gleichung . . . . .	88
5.5	Isothermenparameter für Methan für die Dual-Site-Langmuir-Gleichung . .	88
5.6	Abmessungen des Adsorbers . . . . .	105
5.7	Positionierung der Messstellen . . . . .	106
5.8	Technische Daten des Online-Gasanalytators INCA BIO 04 . . . . .	107
5.9	Versuchsparameter . . . . .	111
5.10	Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 4 Nl/min . . .	116
5.11	Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 2 Nl/min . . .	116
5.12	Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 4 Nl/min . . .	118
5.13	Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 2 Nl/min . . .	118
5.14	Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 4 Nl/min . . .	120
5.15	Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 2 Nl/min . . .	120
6.1	Zusammensetzung des Synthesegases (trocken) vom Biomassekraftwerk Ober- wart . . . . .	127
6.2	Gaszusammensetzungen nach den einzelnen Prozessstufen . . . . .	129
6.3	Positionierung der Messstellen . . . . .	136

6.4	Technische Daten der Online-Gasanalytoren Rosemount NGA 2000 . . . .	137
6.5	Getestete Adsorbentien . . . . .	138
6.6	Versuchsparameter Gaszusammensetzung . . . . .	139
6.7	Versuchsparameter . . . . .	140
6.8	Adsorber- und Adsorbentiendaten der Pilotanlage . . . . .	154
6.9	Gaszusammensetzungen des Permeates der Membrantrennanlage . . . . .	156
6.10	Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Pilotanlage . . . . .	160

# 1 Motivation und Einführung

## 1.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

In der Mitteilung der Europäischen Kommission *Fahrplan für erneuerbare Energien - Erneuerbare Energien im 21. Jahrhundert: Größere Nachhaltigkeit in der Zukunft* [1] wurde ein verbindliches Ziel von 20% für den Anteil erneuerbarer Energieträger am Bruttoinlandsverbrauch der Europäischen Union bis 2020 als *machbar und wünschenswert* erachtet. In Hinblick auf Biokraftstoffe wurde ein Anteil von 10% am Gesamtverbrauch von Benzin und Diesel im Verkehrssektor vorgeschlagen.

In der 2008 veröffentlichten Klimastrategie *20 20 by 2020 - Europe's climate change opportunity* [2] wurden zwei Kernpunkte festgelegt. Zum einen wurde das Ziel eines 20%igen Anteils an erneuerbarer Energie, welches im Jahr 2020 erreicht werden sollte, nochmals aufgegriffen und bekräftigt. Zum anderen sollte eine Reduktion der Treibhausgase um mindestens 20% gegenüber 1990 im Jahr 2020 erzielt werden. Dieser Prozentsatz würde auf 30% im Falle anderweitig beschlossener internationaler Abkommen angehoben werden [3]. Besonderes Augenmerk wurde auch auf das Thema der Energieeffizienz gelegt. Hier sollte durch Steigerung der Energieeffizienz eine Energieeinsparung von 20% realisiert werden.

Mit der *Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG* [4] erhielten die genannten Ziele in den Bereichen Reduktion der Treibhausgasemission, Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien sowie Energieeinsparung durch Energieeffizienz einen rechtlich bindenden Rahmen. In Artikel 3 wird ein Anteil von mindestens 20% an Energie aus erneuerbaren Quellen am Bruttoendenergieverbrauch der Europäischen Union bis zum Jahr 2020 festgeschrieben. Dieser Anteil wird auf alle Mitgliedstaaten unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen Ausgangslagen, spezifischen Gegebenheiten und unterschiedlichen Bedingungen aufgeteilt. Für Österreich resultiert hieraus eine Mindestanforderung von 34% an erneuerbarer Energie. Des Weiteren wird ein Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen bei allen Verkehrsträgern von mindestens 10% des Endenergieverbrauches im Verkehrssektor im Jahr 2020 vorgeschrieben. Darüberhinaus werden alle Mitgliedstaaten zur Unterstützung von Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz und zur Förderung von Energieeinsparung angehalten. Um die Überprüfung und Evaluierung der Maßnahmen der Mitgliedstaaten zu ermöglichen, werden in Artikel 4 alle Mitgliedstaaten dazu verpflichtet, Nationale Aktionspläne (NAP) vorzulegen. Diese

Pläne sollen, unter anderem, die Gesamtziele für die Anteile von im Verkehrssektor, Elektrizitätssektor und Wärme- bzw. Kältesektor verbrauchter erneuerbarer Energie im Jahr 2020 sowie die zur Zielerreichung geplanten Maßnahmenpakete beinhalten.

Österreich hat, gemäß der Richtlinie, einen solchen Plan an die Europäische Union übergeben. Dieser *Nationale Aktionsplan 2010 für erneuerbare Energien für Österreich* [5] wurde vom Österreichischen Institut für Wirtschaftsforschung in Zusammenarbeit mit Partnern aus Wirtschaft und Forschung im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend ausgearbeitet.

Dieser NAP wurde von den Verbänden für erneuerbare Energien in Österreich als zu wenig ambitioniert und nicht weitreichend genug eingestuft, da die tatsächlichen Potentiale an erneuerbarer Energie nicht auch nur annähernd ausgeschöpft würden. Laut dem, von den österreichischen Verbänden für erneuerbare Energien erstellten, Plan wäre es möglich und realisierbar, bis zum Jahr 2020 50 % des Energiebedarfs aus erneuerbaren Energiequellen zu decken [6]. Dies ist insofern entscheidend, da die Europäische Kommission befugt ist, die Nationalen Aktionspläne zu beurteilen und eventuell mit weiteren Empfehlungen an die Mitgliedstaaten zu retournieren.

In Tabelle 1.1 ist zum Vergleich der in den beiden Nationalen Aktionsplänen ausgewiesene Gesamtbeitrag für den biogenen, gasförmigen Energieträger Biogas im Jahr 2020 sowie das Aufkommen an Biogas im Jahr 2010 angeführt.

Tabelle 1.1: Aufkommen vom Energieträger Biogas im Jahr 2010 sowie Vergleich der Werte für Biogas in den Nationalen Aktionsplänen, nach [5, 6]

Sektor	NAP WIFO und Partner [PJ]		NAP Verbände für erneuerbare Energien [PJ]
	2010	2020	2020
Elektrizität	2,0	2,1	7,0
Wärme und Kälte	0,6	0,7	4,0
Verkehr	0,0	0,0	5,0

In Bezug auf den Verkehrssektor ist ergänzend zu erwähnen, dass auch ein anderer gasförmiger Energieträger aus erneuerbaren Quellen, nämlich Wasserstoff, als Biotreibstoff zum Erreichen des Gesamtzieles herangezogen werden kann. In dem vom Österreichischen Institut für Wirtschaftsforschung und Partnern ausgearbeiteten NAP wird der Beitrag von Wasserstoff jedoch bis einschließlich zum Jahr 2020 mit dem Wert null beziffert.

## 1.2 Gasförmige Energieträger

Gasförmige Energieträger im Allgemeinen und darunter Methan in Form von Erdgas bzw. dessen biogene Substitute im Besonderen weisen gegenüber anderen fossilen Brennstoffen einige Vorteile auf.

Ein großer Vorteil gasförmiger Energieträger besteht in der Einfachheit ihres Transportes. Im Falle von Methan existiert bereits ein durch die Nutzbarmachung von Erdgas historisch gewachsenes und mittlerweile großzügig ausgebautes Leitungsnetz, in welchem Methan am Ort seiner Gewinnung, nach Unterziehung einer Reinigung, eingespeist und bis zu den Verbrauchern geleitet und verteilt werden kann. Bei längeren Transportwegen ist es möglich, Methan in Form von Liquefied Natural Gas (LNG) per Schiff über weite Strecken zu transportieren. In Abbildung 1.1 ist das europäische Erdgasnetz in seiner derzeitigen Ausdehnung und den in Bau befindlichen bzw. geplanten Erweiterungen dargestellt. Zudem sind in der Abbildung jene Häfen ersichtlich, in denen LNG verarbeitet werden kann.

Ein weiterer Vorteil von Methan liegt in der sauberen und schadgasarmen Verbrennung, bei der nur geringe Mengen an Schadgasen wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Schwefeloxide, Stickoxide und Partikel freigesetzt werden. Methan besitzt ein deutlich niedrigeres C/H-Verhältnis als andere Brennstoffe (Kohlenwasserstoffe), sodass dementsprechend bei dessen Verbrennung die geringste Menge an Kohlenstoffdioxid entsteht.

Methan wird, nicht zuletzt aufgrund weiterer positiver Eigenschaften wie gute Dosierbarkeit, leichte Nutzbarkeit und einfache Handhabung, für ein breites Spektrum an Anwendungen herangezogen. Zu den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten zählen der Einsatz im Haushalt zu Koch-, Heiz- und Warmwasserbereitungszwecken sowie in Industrie und Gewerbe für die Bereitstellung von Produktions- und Raumwärme, für die Warmwasserbereitung aber auch zum Kühlen und Klimatisieren. Methan dient im Rahmen der Energieerzeugung als Brennstoff zur Strom- und Wärmeproduktion und kann ebenso im Sektor der Mobilität in Form von Compressed Natural Gas (CNG) als Treibstoff verwendet werden. Darüberhinaus stellt Methan im Bereich der chemischen Industrie einen wichtigen Rohstoff dar.

### 1.3 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit soll die Bedeutung des Verfahrens der Adsorption, unter Bedachtnahme der rechtlich erforderlichen Steigerung des Aufkommens gasförmiger, biogener Energieträger, als eine wichtige Stufe im Rahmen der Aufbereitung biogener Gase auf eine definierte Qualität unterstrichen und das Potential dieses Verfahrens in Hinblick auf Trennleistung, erzielbare Reinheiten und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten herausgearbeitet werden.

Als Vertreter der biogenen Gase wurden sowohl das durch biochemische Konversion gewonnene Biogas als auch das durch thermochemische Konversion produzierte Synthesegas ausgewählt, da die Herstellung dieser Gase dem Stand der Technik entspricht und im großtechnischen Maßstab und damit kommerziell verfügbar ist [8, 9].

Das Verfahren der Adsorption wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl in seiner Ausprägung als Temperaturwechsel- als auch als Druckwechseladsorption in Hinsicht auf seine Leistungsfähigkeit betrachtet. Im ersten Teil wird ein Verfahren zur Methananreicherung von auf biochemischem Wege gewonnenem Biogas vorgestellt, das durch Temperaturwechseladsorption realisiert werden soll. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Gewinnung von Wasserstoff aus dem auf thermochemischem Wege produziertem Synthesegas. Die Gewinnung von Wasserstoff erfolgt in einer mehrstufigen Prozesskette, wobei eine Stufe dieser Prozesskette eine Druckwechseladsorption darstellt.



Abbildung 1.1: Ausdehnung des europäischen Erdgasnetzes, [7]

## 2 Grundlegendes über Gasqualitäten

In diesem Kapitel werden die Anforderungen an die Gasqualität, die bei der Einspeisung von Gasen in das Erdgasnetz zu erfüllen sind, sowohl für Österreich als auch im europäischen Vergleich, erläutert. Im Anschluss werden diese Anforderungen an die Gasqualität in Bezug auf ihre Sinnhaftigkeit und ihre Auswirkungen, auch vor dem Hintergrund des steigenden Anteils biogener Gase, hinterfragt und kritisch diskutiert.

### 2.1 Anforderung an die Gasqualität für die Einspeisung in das Erdgasnetz in Österreich

#### 2.1.1 Exkurs in die Geschichte der österreichischen Gasversorgung

Die Anfänge der Gasversorgung in Österreich gehen auf die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück, als in Wien die ersten Gaserzeugungsanlagen durch Johann Josef Prechtel (1818), Georg Pfendler (1828) und Theodor Friedrich Hené (1840) errichtet wurden. Das Gas aus diesen Anlagen wurde aus Steinkohle respektive aus Öl erzeugt und zu Beleuchtungszwecken eingesetzt.

Das erste städtische Gaswerk auf Wiener Boden wurde in den Jahren 1896 bis 1899 in Simmering errichtet und am 31.10.1899 feierlich in Betrieb genommen. Im Jahr 1911 folgte die Inbetriebnahme des zweiten Gaswerkes in der Leopoldau, um den stetig steigenden Bedarf an Gas decken zu können. Das Anwendungsgebiet von Gas umfasste länger nicht mehr nur die Beleuchtung, Gas hielt auch im Bereich der Haushaltsgeräte, der Bereitung von Warmwasser und der Heizung Einzug (in den Bereichen Beleuchtung und Haushaltsgeräte wurde es später allerdings von Elektrizität verdrängt).

In den Gaswerken erfolgte die Produktion von Stadtgas, einer Mischung von Gasen, die durch Erhitzen von vorwiegend Steinkohle oder anderen Kohlen, seltener von Holz, unter Luftabschluss erzeugt wurde. Eine durchschnittliche Zusammensetzung des Stadtgases, welches in den Gaswerken produziert wurde, ist in Tabelle 2.1 wiedergegeben. Später (ab 1904) wurde dem Stadtgas auch Wassergas, ein Gas hergestellt durch die Vergasung von Kohlenstoff, in der Regel Koks, mit Wasserdampf und bestehend aus Kohlenstoffmonoxid sowie Wasserstoff, beigemischt, um eine Erhöhung des Brennwertes des Stadtgases zu erreichen.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung des in den Wiener Gaswerken produzierten Stadtgases, [10]

Komponente	Konzentration
Wasserstoff	51 vol-%
Methan	21 vol-%
Stickstoff	15 vol-%
Kohlenstoffmonoxid	9 vol-%
Kohlenstoffdioxid	minimal
höhere Kohlenwasserstoffe	minimal
Sauerstoff	minimal

Am 18.1.1943 erfolgte im Gaswerk Leopoldau zum ersten Mal die Beimengung von, im österreichischen Zistersdorf geförderten, Erdgas zum Stadtgas. Der Anteil der Beimengung von Erdgas war zunächst nur gering, erhöhte sich im Laufe der Zeit aber zunehmend. Gleichzeitig bedeutete dies auch den Rückgang und schlussendlich die Einstellung der Produktion von Stadtgas. Letztlich wurde das Stadtgas durch das vergleichsweise billige und saubere Erdgas verdrängt. Die Umstellung von Stadtgas auf Erdgas begann im Jahr 1969, wurde 1978 vollendet und beinhaltete den Austausch der Gasgeräte in den Haushalten und der Industrie. Langfristige Lieferverträge, die traditionell mit Russland (Unterzeichnung des ersten langfristigen Liefervertrages am 1.6.1968) aber auch mit Norwegen oder Deutschland abgeschlossen wurden, sicherten die Versorgung mit Erdgas, die alleine mit den eher geringen österreichischen Vorkommen nicht gedeckt hätte werden können. [10, 11, 12]

Auch in der heutigen Zeit noch werden rund vier Fünftel des Bedarfes an Erdgas mit Importen gedeckt, nur rund ein Fünftel stammt aus der Inlandsförderung. In Hinsicht auf die Hauptlieferländer ergab sich ebenfalls keine Änderung, Russland stellt nach wie vor das wichtigste Lieferland dar, gefolgt von Norwegen [7].

### 2.1.2 Erdgas - Richtlinie ÖVGW G31

Aus dieser historischen Entwicklung der Gasversorgung heraus entstanden Richtlinien, welche die Qualität von Gasen, die in das Erdgasnetz eingespeist werden dürfen, reglementieren. Im konkreten Fall ist dies die Richtlinie *ÖVGW G31 Erdgas in Österreich – Gasbeschaffenheit* [13]. Durch die zunehmende Verdrängung des Stadtgases durch das Erdgas und die letztendlich komplette Umstellung und nunmehr alleinige Versorgung durch Erdgas wurde diese Richtlinie an die Qualität des (größtenteils importierten) Erdgases angepasst. Die Erstfassung der Richtlinie ÖVGW G31 trat 1977 in Kraft und wurde geschaffen, um einen sicheren Transport innerhalb des Gasnetzes zu gewährleisten, die Funktion des Verteilernetzes sicherzustellen und eine nachhaltige Schädigung des Leitungssystems zu vermeiden. Seither wurden nur noch Adaptierungen der Richtlinie vorgenommen, um

die Werte in der Richtlinie an die im Laufe der Zeit qualitativ höherwertig werdende Zusammensetzung des importierten Erdgases anzupassen.

### 2.1.3 Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz

Die gesetzlichen Rahmenbedingungen in Österreich hinsichtlich der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz verlangen, dass Biogas den Qualitätsanforderungen der ÖVGW-Richtlinien G31 Erdgas in Österreich - Gasbeschaffenheit und *G33 regenerative Gase - Biogas* [14] entsprechen muss. Die Richtlinie G31, ursprünglich für Erdgas geschaffen, wurde somit später um die Richtlinie G33 für Biogas erweitert.

In den folgenden Tabellen werden zunächst die Anforderungen an einzuspeisende Gase nach der ÖVGW-Richtlinie G31 dargestellt und danach um die zusätzlichen Anforderungen für die Einspeisung von Biogas gemäß ÖVGW-Richtlinie G33 ergänzt. Tabelle 2.2 enthält die geforderten brenntechnischen Kennwerte, während Tabelle 2.3 einen Überblick über die höchstzulässigen Werte der Gasbegleitstoffe gibt. Tabelle 2.4 enthält die zusätzlichen Anforderungen, die an Biogas bei dessen Einspeisung ins Erdgasnetz gestellt werden.

Tabelle 2.2: Anforderungen an brenntechnische Kenndaten nach ÖVGW G31, [13]

Bezeichnung	Einheit	Wert
Oberer Wobbe-Index <sup>1)</sup>	kWh/m <sup>3</sup>	13,3 - 15,7
	MJ/m <sup>3</sup>	47,7 - 56,5
Brennwert	kWh/m <sup>3</sup>	10,7 - 12,8
	MJ/m <sup>3</sup>	38,5 - 46,0
relative Dichte		0,55 - 0,65

<sup>1)</sup> Oberer Wobbe-Index entspricht dem Quotienten aus Brennwert und der Quadratwurzel der relativen Dichte, Relative Dichte entspricht dem Verhältnis der Dichte eines trockenen Gases zur Dichte der trockenen Luft unter gleichen Zustandsbedingungen

Sollte der in Tabelle 2.4 genannte Methangehalt eingehalten werden, so können die Mindestwerte der brenntechnischen Kenndaten der ÖVGW-Richtlinie G31 erreicht werden. Bei Abwesenheit von Wasserstoff oder anderen brennbaren Gasen muss zur Sicherstellung des Brennwertes von 10,7 kWh/m<sup>3</sup> der Methananteil mindestens 97 % betragen [14].

Bezüglich der Messhäufigkeit der Komponenten Methan, Schwefelwasserstoff und dem Wassertaupunkt sieht die Richtlinie G33 eine kontinuierliche Messung vor, wobei anerkannte, genormte Messmethoden in der Richtlinie angeführt sind.

Von großer Bedeutung ist, dass sich die oben genannten Anforderungen an die Gasqualität ausschließlich auf den Einspeisepunkt des Gases in das Netz beziehen. Das bedeutet,

Tabelle 2.3: Anforderungen an Gasbegleitstoffe nach ÖVGW G31, [13]

Bezeichnung	Einheit	Wert
Kohlenwasserstoffe Kondensationspunkt	°C	max. 0 beim Betriebsdruck
Wasser Kondensationspunkt (Taupunkt)	°C	max. -8 bei 40 bar
Sauerstoff	mol-%	≤ 0,5
Kohlenstoffdioxid	mol-%	≤ 2,0
Stickstoff	mol-%	≤ 5
Wasserstoff	mol-%	≤ 4
Gesamtschwefel	mg S/m <sup>3</sup>	in Störfällen kurzzeitig ≤ 150 im Jahresmittel ≤ 30 auf Dauer ≤ 10
Mercaptanschwefel	mg S/m <sup>3</sup>	≤ 6
Schwefelwasserstoff	mg/m <sup>3</sup>	≤ 5
Kohlenstoffoxidsulfid	mg/m <sup>3</sup>	≤ 5
Halogenverbindungen	mg/m <sup>3</sup>	0
Ammoniak		technisch frei
Fest- und Flüssigbestandteile		technisch frei
Andere Bestandteile, welche die Betriebssicherheit und den Bestand des Netzes gefährden, dürfen nicht enthalten sein.		

Tabelle 2.4: Zusätzliche Anforderungen an Biogas nach ÖVGW G33, [14]

Komponenten	Einheit	Wert
Methan	mol-%	≥ 96 <sup>1)</sup>
Gesamtsilizium (Siloxane, Silane)	mg/m <sup>3</sup>	≤ 10

<sup>1)</sup> Andere Methananteile sind ebenso zulässig, wenn alle anderen Grenzwerte der Tabelle 1 gemäß ÖVGW-Richtlinie G31 eingehalten werden und der Brennwert von mind. 10,7 kWh/m<sup>3</sup> erreicht wird.

dass das gereinigte und aufbereitete Biogas bereits am Einspeisepunkt den beiden erwähnten Richtlinien zu genügen hat. Für die Odorierung des Gases ist die ÖVGW-Richtlinie *G79 Gasodorierung* anzuwenden.

## 2.2 Anforderung an die Gasqualität für die Einspeisung in das Erdgasnetz im europäischen Vergleich

Tabelle 2.5 fasst die Qualitätsanforderungen zusammen, die Gase, beispielsweise Biogas, in unterschiedlichen europäischen Ländern aufweisen müssen, um in das Erdgasnetz eingespeist werden zu dürfen.

Die Tabelle zeigt drei wesentliche Aspekte auf. Zum einen existieren in manchen Ländern zwei voneinander unabhängige Gasnetze für L-Gas und H-Gas. H-Gas ist ein hochkalorisches Gas mit einem relativ hohen Methananteil, als L-Gas wird ein eher niederkalorisches Gas bezeichnet, dessen Methangehalt entsprechend geringer ist. Die beiden Gase

Tabelle 2.5: Anforderungen an die Gasqualität für die Einspeisung in das Erdgasnetz im europäischen Vergleich, [15, 16, 13]

Bezeichnung	Einheit	Wert				
		Österreich	Frankreich		Deutschland	
			L	H	L	H
Oberer Wobbeindex	MJ/Nm <sup>3</sup>	47,7-56,5	42,48-46,8	48,24-56,52	37,8-46,8	46,1-56,5
Methan	vol-%				87-98,5	> 97,5
Kohlenstoffdioxid	vol-%	≤ 2 <sup>1)</sup>		< 2		< 6
Wasserstoff	vol-%	≤ 4 <sup>1)</sup>		< 6		≤ 5
Schwefel	mg/Nm <sup>3</sup>	≤ 30 <sup>3)</sup>		< 75 <sup>3)</sup>		< 30
			Schweiz	Schweden	Niederlande	
		lim.	unlim.			
Oberer Wobbeindex	MJ/Nm <sup>3</sup>				43,46-44,41	
Methan	vol-%	> 50	> 96	95-99	> 80	
Kohlenstoffdioxid	vol-%		< 6	< 5 <sup>2)</sup>		
Wasserstoff	vol-%		< 5		< 12	
Schwefel	mg/Nm <sup>3</sup>		< 30	< 23	< 45	

<sup>1)</sup> in mol-%, <sup>2)</sup> CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, <sup>3)</sup> im Jahresmittel

unterscheiden sich, begründet durch ihre spezifische Zusammensetzung, in Heizwert und Wobbe-Index.

Der zweite Aspekt betrifft den Umstand, ob Gas für die Einspeisung als Austauschgas oder als Zusatzgas vorgesehen ist und ob folglich die Einspeisemenge Limitierungen unterworfen ist oder nicht. In der Schweiz beispielsweise, oder auch in Deutschland, darf Austauschgas, das strengeren Qualitätsanforderungen unterworfen ist, uneingeschränkt in das Erdgasnetz eingespeist werden. Bei Zusatzgas hingegen, an das in Hinsicht auf die Gasqualität geringere Anforderungen gestellt werden, ist die Einspeisung mengenmäßig begrenzt.

Zum Dritten erweisen sich die Anforderungen an die Qualität von Gas für die Einspeisung in ein H-Gasnetz bzw. das Erdgasnetz für die in Tabelle 2.5 genannten Länder im Wesentlichen als sehr ähnlich. Die einzige Ausnahme bilden die Niederlande, deren Qualitätsanforderungen deutlich von denen der anderen Länder abweichen. Die Erklärung dafür ist in den großen Erdgasvorkommen der Niederlande - in Groningen liegt das größte Erdgasfeld Europas - zu finden. Das in Groningen geförderte Erdgas ist, durch den charakteristisch geringen Gehalt an Methan und hohen Gehalt an Stickstoff, qualitativ nicht sehr hochwertig. Die Anforderungen an die Gasqualität, die bei der Einspeisung in das Erdgasnetz zu erfüllen sind, wurden dennoch an die Qualität dieses Erdgases angepasst.

## 2.3 Diskussion der Gasqualitäten

Die Erdgasqualität als Referenz für die Einspeisung aller anderen Gase heranzuziehen, ungeachtet deren charakteristischer Zusammensetzung, kann wohl nicht der Weisheit letzter Schluss sein. Die Zulässigkeit und Machbarkeit weniger strenger Qualitäten ist durch das Beispiel Niederlande bereits bewiesen.

Dass in der heutigen Zeit Erdgas die Referenz für alle anderen einzuspeisenden Gase darstellt und biogene Gase gezwungen sind damit in Konkurrenz zu treten, ist wohl als Zufall in der Historie zu betrachten. Historisch gesehen war das erste Referenzgas das Stadtgas, und hätten die Erdgasfunde nicht stattgefunden, so wäre wohl vermutlich die Forschung und Entwicklung im Bereich der Kohle- und Holzvergasung weiter vorangetrieben worden und diese Gase würden heutzutage als Referenz dienen. Zudem wird Erdgas nicht die letzte Referenz in der Geschichte sein, da mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen ist, dass erneuerbare Energieträger, darunter eben auch Biomasse, noch existieren werden wenn der fossile Energieträger Erdgas schon längst der Vergangenheit angehört. Spätestens dann wird es erneut zu einer Umstellung der Gasversorgung und zu einer Änderung des Referenzgases kommen müssen, doch das ist noch Zukunftsmusik.

Die derzeitige Situation, in der biogene Gase gezwungen sind mit Erdgas zu konkurrieren, ist als absurd zu bezeichnen und auf lange Sicht unhaltbar. Die beiden Gase weisen charakteristisch grundverschiedene Zusammensetzungen auf. Durch die geltenden gesetzlichen Rahmenbedingungen, die vorsehen, dass biogene Gase einer aufwendigen Aufbereitung unterzogen werden müssen, um danach die Qualität von Erdgas aufzuweisen, werden diese wirtschaftlich benachteiligt. Jeder Prozentpunkt, um den die Anforderungen an die Gasqualität für die Einspeisung biogener Gase gesenkt wird, würde unweigerlich der Stellung der biogenen Gase zu Gute kommen und zu einer Verbesserung ihrer Wirtschaftlichkeit (und auch ihrer Konkurrenzfähigkeit) führen. Diese Überlegung wäre auch vor dem Hintergrund der bereits vereinbarten Ziele zur Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien am Gesamtenergieaufkommen begrüßenswert und als eine logische und konsequente Maßnahme zur Erreichung dieses Zieles anzusehen.

Mit den eben angesprochenen Vereinbarungen und den Überlegungen, die hinter diesen Vereinbarungen stehen, einhergehend, wirft der exzessive Einsatz von Erdgas die Frage nach dessen Gefährlichkeit und Konsequenzen auf. Bei der Nutzung der Atomkraft zur Energieversorgung wurde, unter Bedachtnahme auf die Gefahr, die mit der Nutzung dieses Energieträgers verbunden ist (wie am verheerenden Beispiel von Japan kürzlich zu sehen war), in einigen Ländern der Ausstieg aus der Atomkraft beschlossen. Ähnliche Überlegungen sind auch bei der Nutzung von Erdgas bzw. von fossilen Energieträgern im Allgemeinen angebracht, angesichts der vieldiskutierten Folgen, die aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern resultieren. Diese Folgen werden zwar erst auf lange Sicht wirksam, dennoch steht das Bestehen dieser Folgen außer Frage und die Konsequenzen, die sie

mit sich bringen, sind nicht abschätzbar.

Um wieder zur Gegenwart zurückzukommen sollte an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, dass bereits Maßnahmen und Vereinbarungen zur Vorbeugung dieser Folgen aus der Nutzung fossiler Energieträger getroffen wurden. Es wäre allerdings begrüßenswert, wenn die Umsetzung dieser Maßnahmen und Vereinbarungen mit deutlich mehr Ernsthaftigkeit angegangen und verfolgt würde (die Schwere der Folgen würde dies gebieten).

In einem ersten Schritt wäre ein Rückgang bei der Verwendung von Erdgas wünschenswert. Dieser Rückgang kann dadurch erzielt werden, indem der Einsatz von Erdgas gezielt und wohlüberlegt auf energieintensive Industriezweige, für die es derzeit keine adäquaten Alternativen in der Energieversorgung gibt, beschränkt wird. Für die restlichen Bereiche, die derzeit mit Erdgas abgedeckt werden, wie beispielsweise Raumwärme oder Warmwasserbereitung, wären dann erneuerbare Energien heranzuziehen. Diese Überlegungen wären auch mit den erwähnten Vereinbarungen zur Reduktion des Ausstoßes an Kohlenstoffdioxid und der Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien konsistent. In weiterer Folge würde die limitierte Nutzung von Erdgas, die vermutlich lokal beschränkt sein würde, nämlich bewirken, dass Erdgas die Stellung als Referenzgas für die Einspeisung in das Erdgasnetz verliert und das Gasnetz zudem für die Verteilung biogener Gase (die vorher lediglich einer teilweisen Aufbereitung, bestehend aus der Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid sowie der Trocknung und Entschwefelung um Korrosion im Netz zu verhindern, unterzogen wurden) frei macht, auf die das Netz dann ausgerichtet werden könnte.

Dass biogene Gase auch ohne vollständige Aufbereitung auf Erdgasqualität zu Zwecken der Stromerzeugung, Raumwärme und Warmwasserbereitung herangezogen werden können (im dezentralen Bereich über die Nutzung in einem BHKW), ist anhand von diversen Beispielen von lokalen Mikrogasnetzen bereits erwiesen [17]. Auch im Verkehrssektor sind gasbetriebene Fahrzeuge längst keine Neuheit mehr. Derzeit wird als Treibstoff für diese Fahrzeuge zwar noch Erdgas oder Gas, das auf Erdgasqualität aufbereitet wurde, verwendet. Neuere Forschungen, deren Untersuchungsgegenstand die Verwendung von nur teilaufbereitetem Biogas (80 % Methangehalt) in einem kommerziell verfügbaren, bivalent betreibbaren Ottomotor darstellt, bestätigen die problemlose Verwendbarkeit dieses Treibstoffes [18].

### 3 Adsorption

Adsorption bezeichnet die Anlagerung und Bindung von Komponenten aus fluiden, also gasförmigen und flüssigen, Phasen an der Oberfläche eines porösen, grenzflächenaktiven Feststoffes [19, 20, 21]. Der umgekehrte Vorgang, die Freisetzung und Abgabe der gebundenen Komponenten an die fluide Phase, wird Desorption genannt [19, 21].

Die zu adsorbierende Komponente wird im noch in der fluiden Phase befindlichen und frei beweglichen Zustand Adsorptiv, im gebundenen, adsorbierten Zustand Adsorpt genannt. Der adsorbierende Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet. Die Gesamtheit von Adsorpt und Adsorbens ergibt das Adsorbat. In der folgenden Abbildung 3.1 werden die Bezeichnungen nochmals graphisch veranschaulicht.

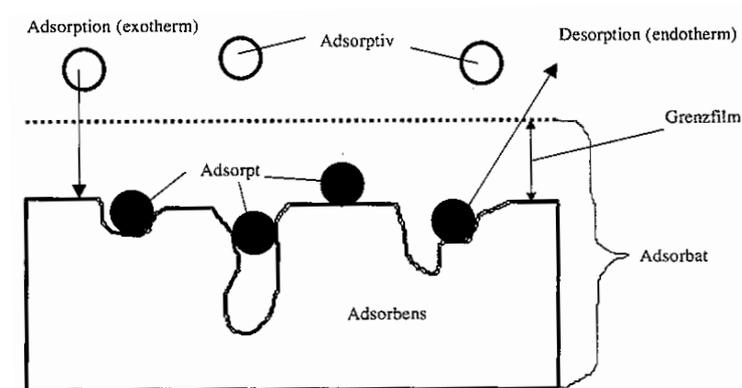


Abbildung 3.1: Begriffe in der Adsorptionstechnik, [22]

Der Vorgang der Adsorption lässt sich modellhaft durch eine Abfolge von fünf Einzelschritten beschreiben (vgl. Abbildung 3.2) [23]:

1. Stofftransport durch die Grenzschicht um das umströmte Adsorbenskorn (konvektiver Stoffübergang)
2. Stofftransport in den Poren des Kornes (Gasdiffusion, Knudsen-Bewegung, aktivierte Diffusion, Diffusion in der sorbierten Phase)
3. Adsorption, d.h. Bindung des Adsorptivs an den Adsorptionszentren verbunden mit einer Freisetzung der Adsorptionswärme und einer hieraus resultierenden Temperaturerhöhung

4. Wärmetransport an die Oberfläche des Kornes (Wärmeleitung)
5. Wärmetransport durch die Grenzschicht an das Gas (Wärmeübergang)

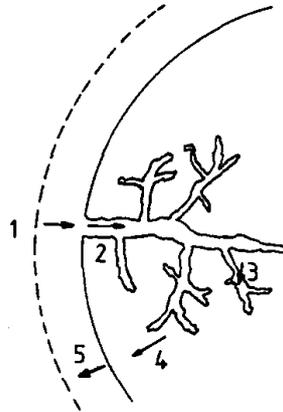


Abbildung 3.2: Modellhafte Darstellung des Adsorptionsvorganges, [23]

Bei der Adsorption handelt es sich um einen exothermen Vorgang, da die Beweglichkeit der Moleküle bei der Adsorption eingeschränkt und somit die kinetische Energie der Moleküle vermindert wird. Konsequenterweise ist die Desorption endotherm, für die Freisetzung und Abgabe der adsorbierten Moleküle ist die Zufuhr von Energie notwendig. [20, 21]

Für die Adsorption, die eine Bindung von Molekülen bedeutet, bedarf es gewisser Kräfte, die von der Oberfläche des Adsorbens ausgehen und die Bindung der Moleküle bewirken [19]. Abhängig von der Art und Intensität dieser Bindungskräfte wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden.

Das Charakteristikum der Physisorption ist die Bindung der Moleküle aus der fluiden Phase an die Adsorbensoberfläche durch van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte. Diese schwachen intermolekularen Kräfte sind in ihrer Wirkung nicht sehr spezifisch (auf bestimmte Moleküle ausgerichtet), jedoch sind sie aufgrund ihrer geringen Reichweite lokal beschränkt. Die auftretenden Kräfte ermöglichen sowohl Einschicht- als auch Mehrschichtadsorption, wiewohl die Bindungskräfte mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Die Adsorptionseenthalpie, ein Maß für die Stärke der Bindung, liegt bei der Physisorption oberhalb der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs und wird mit  $< 40 \text{ kJ/mol}$  Adsorpt [20] beziffert. Bei der Physisorption erfolgt, im Unterschied zur Chemisorption, kein Elektronenübergang und auch die Molekülstruktur wird durch die ausgeübten Kräfte nicht verändert. Somit ist diese Form der Adsorption reversibel und die Regenerierung des Adsorbens möglich. [24, 22, 20]

Erfolgt die Bindung der Adsorptivmoleküle an die Adsorbensoberfläche durch Valenzkräfte, so liegt eine Chemisorption vor [20]. Diese Form der Adsorption geht mit einer

chemischen Bindung, hervorgerufen durch einen Elektronenübergang und einer damit verbundenen Änderung der Elektronenverteilung im adsorbierten Molekül und dem adsorbierenden Feststoff, einher. Die Größenordnung der Adsorptionseenthalpie bei der Chemisorption ist vergleichbar mit jener der Reaktionsenthalpie und beträgt etwa das Doppelte bis Dreifache der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs ( $> 80 \text{ kJ/mol Adsorpt}$ ) [22, 20]. Aufgrund des erforderlichen Elektronenübergangs ist bei der Chemisorption lediglich eine Einschichtadsorption möglich, die Adsorption stellt hierbei bedingt durch den Elektronenübergang allerdings einen irreversiblen Vorgang dar. [24]

## 3.1 Charakterisierung von Adsorbentien und Schüttungen

Die Beschreibung und Charakterisierung von Adsorbentien und Schüttungen kann durch eine Vielzahl an Parametern und Kenngrößen erfolgen, wovon die wesentlichsten nachfolgend vorgestellt und erläutert werden.

### 3.1.1 Partikelgröße und deren Verteilung

Bei der Verwendung von Partikeln oder Körnern weisen diese zumeist unregelmäßige Größen und Formen auf. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung liefert genauere Kenntnis über den Bereich, innerhalb dessen sich die Größe der Partikel bewegt. Um einheitliche Maße zur Beschreibung der unregelmäßigen Partikel zu erhalten, werden charakteristische Größen wie ein Äquivalentdurchmesser oder die effektive Korngröße herangezogen. Die effektive Korngröße, beispielsweise, bezeichnet bei Siebverfahren jene theoretische Siebgröße (Maschenweite), die 10 % der Partikel, bezogen auf die Partikelgesamtmasse, passieren können [25]. Das bedeutet, dass 10 % der Partikel bzw. Körner, bezogen auf ihre Gesamtmasse, die gleiche oder eine kleinere Größe aufweisen als die effektive Korngröße angibt.

Die Partikelgröße hat Einfluss auf sowohl den Stoffaustausch zwischen fluider und fester Phase als auch auf den Druckverlust, der bei der Strömung durch eine Schüttung entsteht. Dabei gilt, dass bei abnehmender Partikelgröße der Stoffaustausch durch die kürzer werdenden Diffusionswege begünstigt wird. Umgekehrt verhält es sich mit dem Druckverlust, denn dieser nimmt bei abnehmender Partikelgröße stetig zu [22].

### 3.1.2 Dichte

Zur Beschreibung von Partikeln und Schüttungen existieren unterschiedliche Dichteangaben. Die wahre Dichte und die scheinbare Dichte zählen zu den partikelspezifischen Dichten, während die Schüttdichte und die Rütteldichte den schüttungsspezifischen Dichten zugeordnet werden [22, 20].

Die wahre Dichte oder auch Feststoffdichte ist als Quotient aus Masse und Feststoffvolumen des Adsorbenskorns definiert, wobei das Porenvolumen des Adsorbens nicht mit-

eingerechnet wird. Bei der scheinbaren Dichte, auch Partikeldichte genannt, wird das Porenvolumen berücksichtigt. Damit ergibt sich die scheinbare Dichte aus dem Quotienten aus Masse und Gesamtvolumen des Adsorbenskorns, bestehend aus Feststoffvolumen und Porenvolumen. Die Schütt- und die Rütteldichte sind definiert als Quotient aus Masse und Volumen der Adsorbenschüttung, das sich aus der Summe des Feststoffvolumens mit dem Porenvolumen und dem Lückenvolumen zwischen den Adsorbenskörnern ergibt. Zur Ermittlung der Schüttdichte einer Adsorbenschüttung werden Adsorbenskörner in ein Gefäß eingeschüttet und die Schüttdichte berechnet. Wird die Adsorbenschüttung einer Rüttelung unterzogen, so ergibt sich eine insgesamt dichtere Schüttung (Rütteldichte).

$$\rho_{wahr} = \frac{m_s}{V_s} \quad (3.1)$$

$$\rho_{schein} = \frac{m_s}{V_s + V_{pore}} \quad (3.2)$$

$$\rho_{schütt,rüttel} = \frac{m_s}{V_s + V_{pore} + V_{lücke}} \quad (3.3)$$

### 3.1.3 Porosität

Auch bei der Porosität wird zwischen partikel- und schüttungsspezifischen Porositäten unterschieden [23, 22].

Die innere Porosität oder auch Kornporosität stellt den Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Adsorbenskorns dar.

$$\epsilon_{korn} = \frac{V_{pore}}{V_s + V_{pore}} = 1 - \frac{\rho_{schein}}{\rho_{wahr}} \quad (3.4)$$

Die äußere Porosität, auch Lückengrad des Festbettes oder Schüttungsporosität genannt, ist als Anteil des Lückenvolumens bzw. Zwischenkornvolumens der Schüttung definiert.

$$\epsilon_{schüttung} = \frac{V_{lücke}}{V_s + V_{pore} + V_{lücke}} = 1 - \frac{\rho_{schütt}}{\rho_{schein}} \quad (3.5)$$

### 3.1.4 Innere Oberfläche

Die äußere, sichtbare Oberfläche eines Adsorbenskorns stellt nur einen Bruchteil der Oberfläche im Inneren des Korns dar. Die riesigen Ausmaße der inneren Oberfläche kommen durch ein weit verzweigtes Porensystem zustande und sind insofern wichtig und notwendig, als hier der Vorgang der Adsorption stattfindet. Für die Adsorptionsleistung kommen allerdings auch noch andere Parameter zum Tragen. Zur Bestimmung der inneren Oberfläche stehen diverse Methoden zur Verfügung. Zur genaueren Erläuterung dieser Methoden sei an dieser Stelle auf Bathen und Breitbach [22] verwiesen. Die innere Oberfläche wird in der Einheit  $m^2/g$  angegeben.

### 3.1.5 Porenradienverteilung

Die Porenradienverteilung repräsentiert einen weiteren Parameter, der entscheidenden Einfluss auf Adsorptionsverhalten und Adsorptionsleistung hat. Gemäß International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) erfolgt die Einteilung der Poren nach ihren Durchmessern in die drei verschiedenen Klassen Makroporen, Mesoporen und Mikroporen (vgl. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Einteilung der Porenklassen nach IUPAC, [26]

Porenklasse	Porendurchmesser
Makroporen	$> 50$ nm
Mesoporen	2 - 50 nm
Mikroporen	$\leq 2$ nm

Im Rahmen des Vorganges der Adsorption dienen sowohl die Makro- als auch die Mesoporen zum Transport des Adsorptivs im Adsorbens Korn, die Mikroporen hingegen stellen Adsorptionskapazität dar, da in den Mikroporen die Anlagerung des Adsorptivs stattfindet [27].

### 3.1.6 Polarität

Die Polarität der Oberfläche von Adsorbentien ist maßgeblich für deren Adsorptionsverhalten verantwortlich. Besitzt ein Adsorbens polare Oberflächeneigenschaften, so adsorbiert es bevorzugt polare Substanzen kann daher im Allgemeinen als hydrophil charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu bewirken unpolare Oberflächeneigenschaften eines Adsorbens hydrophobes und organophiles Adsorptionsverhalten.

## 3.2 Technische Adsorbentien

Adsorbentien, die für den Einsatz in Adsorptionsprozessen in Frage kommen, können in drei Gruppen eingeteilt werden – in kohlenstoffhaltige, oxidische und polymere Adsorbentien [22]. Zu den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zählen Aktivkohle, Aktivkoks und Kohlenstoffmolekularsiebe. Silicagel, Aktivtonerde und zeolithische Molekularsiebe (Zeolithe) werden den oxidischen Adsorbentien zugeordnet. Zu den polymeren Adsorbentien können im weiteren Sinne auch Ionenaustauscher zugerechnet werden, da sie ebenfalls aus Polymeren aufgebaut sind.

Jeder dieser drei Gruppen werden unterschiedliche Eigenschaften zugeordnet. Kohlenstoffhaltige Adsorbentien verhalten sich hydrophob und adsorbieren bevorzugt unpolare, mit Wasser nicht mischbare organische Stoffe [28]. Oxidische Adsorbentien hingegen sind anorganisch, besitzen polare Oberflächeneigenschaften und verhalten sich hydrophil [27].

Bei polymeren Adsorbentien lässt sich im Rahmen des Herstellungsprozesses die Polarität gezielt einstellen [22].

- Aktivkohle

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aktivkohle stellen kohlenstoffhaltige Materialien wie Torf-, Holz-, Braun- und Steinkohle sowie Nussschalen oder Lignite dar [19]. Um aus diesen Ausgangsmaterialien Aktivkohle zu erhalten, werden sie einer gezielten, definierten Behandlung unterzogen, im Rahmen derer das Porensystem erzeugt und dadurch die Aktivität hergestellt wird. Bei diesen Behandlungen handelt es sich entweder um das Verfahren der Gasaktivierung oder das Verfahren der chemischen Aktivierung. Im Rahmen des Verfahrens der Gasaktivierung durchläuft das Ausgangsmaterial zunächst eine Pyrolyse und danach erfolgt eine Teilvergasung bei 800 bis 1000 °C unter Wasserdampf- oder Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre [19]. Im Rahmen des Verfahrens der chemischen Aktivierung wird das Ausgangsmaterial zunächst mit einer dehydratisierend wirkenden Chemikalie wie beispielsweise Phosphorsäure gemischt, danach wird es unter Luftabschluss auf 300 bis 600 °C erhitzt. Die dehydratisierend wirkende Atmosphäre bewirkt eine Entfernung von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, gleichzeitig finden die Aktivierung und Karbonisierung der Materialien statt. Die letzten Schritte der chemischen Aktivierung bilden das Kühlen mit verdünnter Phosphorsäure, das Auswaschen und Abtrennen [22].

Die Ausdehnung der inneren Oberfläche von Aktivkohlen liegt typischerweise in der Größenordnung von 800 bis 1200 m<sup>2</sup>/g [8]. Aktivkohlen weisen in der Regel eine trimodale Porenradienverteilung auf, mit je einem Maximum im Makro-, Meso- und Mikroporenbereich (vgl. Abbildung 3.3) [24].

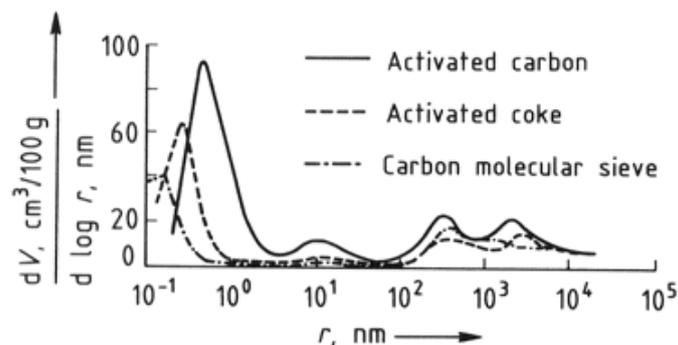


Abbildung 3.3: Porenradienverteilung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien, [29]

Um eine bevorzugte Adsorption bestimmter, gewünschter Gase zu erreichen, gibt es die Möglichkeit der Imprägnierung bzw. Dotierung von Aktivkohlen. Die Imprägnierung erfolgt nach der Herstellung der Aktivkohle am fertigen Produkt. Dabei werden an der inneren Oberfläche der Aktivkohle Salze, häufig Kaliumiodid oder Kaliumcarbonat, ab-

geschieden. Bei der Dotierung wird bereits den Ausgangsmaterialien der Aktivkohle das Dotierungsmittel in Form von hochdisperssem Pulver zugemischt und danach der gesamte Herstellungsprozess durchlaufen. Bei der Imprägnierung wird, im Unterschied zur Dotierung, als Folge der Art der Herstellung die innere Oberfläche der Aktivkohle durch die Beschichtung reduziert. Bei der Dotierung hingegen bleibt die innere Oberfläche, darunter besonders die Mikroporen, in ihrer Ausdehnung vollständig erhalten. Mit der Imprägnierung bzw. Dotierung der Aktivkohlen wird eine chemische Bindung bestimmter Gase an die Aktivkohle erreicht. [8]

Aktivkohlen besitzen im Wesentlichen unpolare Oberflächeneigenschaften und weisen organophiles und hydrophobes Verhalten auf [24]. Da die Anwesenheit von Wasser die Adsorptionskapazität von Aktivkohlen für andere Gase nur unwesentlich verringert, sind sie besonders für den Einsatz zur Reinigung feuchter Gase prädestiniert.

- Kohlenstoffmolekularsiebe

Kohlenstoffmolekularsiebe werden meist aus Anthrazit, einer Steinkohlenart, hergestellt [27]. Im Unterschied zur Aktivkohle besitzen Kohlenstoffmolekularsiebe ein definiertes Mikroporensystem mit einer engen, bimodalen Porenradienverteilung (vgl. Abbildung 3.3), die Porendurchmesser liegen im Bereich von 0,4 bis 0,9 nm [24].

Der Herstellungsprozess gleicht dem der Gasaktivierung bei Aktivkohlen, jedoch erfolgt vor der thermischen Behandlung eine Voroxidation des Ausgangsmaterials. Danach wird das Material einer Pyrolyse und einer Teilvergasung unterzogen, wobei während der Teilvergasung eine Feststoffstruktur mit definierten Mikroporen entsteht [19]. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung eines definierten Mikroporensystems stellt die Anlagerung von Kohlenstoff, der aus dem Cracken von Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Methan oder Benzol resultiert, dar. Die Anlagerung des Kohlenstoffs erfolgt bevorzugt an den Öffnungen der Mikroporen, wodurch die Entstehung eines gleichmäßigen Mikroporensystems erreicht wird [22].

Das Verhalten von Kohlenstoffmolekularsieben bezüglich Wasserdampf gleicht dem der Aktivkohlen. Auch Kohlenstoffmolekularsiebe sind hydrophob und daher für den Einsatz zur Behandlung feuchter Gase gut geeignet [19].

- Zeolithe

Zeolithe sind natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte, kristalline, hydratisierte Aluminosilicate. Sie weisen eine definierte Gitterstruktur auf, die charakteristischerweise austauschbare Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthält [22]. Die Abgabe des Kristallwassers ist möglich und bewirkt keine Änderung der Kristallstruktur. Anstelle des Wassers

kann die Aufnahme anderer Verbindungen in das Gitter erfolgen [8].

Zeolithe sind aus  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Tetraedern und  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ -Tetraedern aufgebaut, die die primären Bausteine der Gitterstruktur bilden. Durch unterschiedliche Verknüpfung und Verbindung der Tetraeder werden sekundäre Bausteine geformt. Dabei werden, um die negative Ladung der  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder auszugleichen, Calcium-, Natrium- oder Kaliumionen eingebaut. Die Kombination von sekundären Bausteinen ergibt Kubooktaeder oder Käfige, welche die tertiären Bausteine darstellen. Aus mehreren Kubooktaedern oder Käfigen werden schlussendlich Molekularsiebe unterschiedlichen Typs geformt, die gleichmäßig große Hohlräume aufweisen und durch Fenster miteinander verbunden sind [19, 22]. Insgesamt ist es möglich 38 verschiedene Typen an Zeolithen herzustellen, die gängigsten Typen sind aber die Typen A, X und Y [24]. Schematische Darstellungen eines Kubooktaeders sowie der Zeolithtypen A, X und Y sind in Abbildung 3.4 ersichtlich.

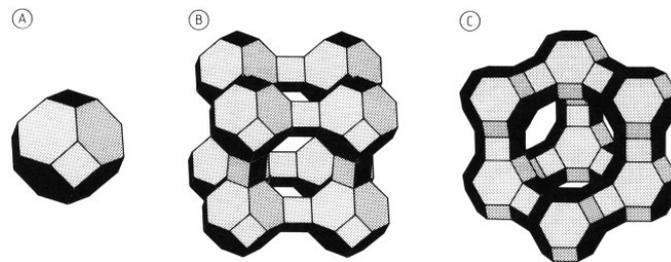


Abbildung 3.4: Schematische Darstellungen von einem Kubooktaeder (a), einem Käfig eines Zeoliths vom Typ A (b) und vom Typ X und Y (c), [30]

Ein Austausch der eingebauten Metallionen erlaubt eine Modifizierung der Molekularsiebe. Je nach Anforderung ist es möglich, die Fenster bzw. Zugangsporen entweder zu verengen oder auszuweiten und so den Zeolithen für die jeweilige Anwendung maßzuschneidern. Bei einem Zeolith des Typs A erhalten die Zugangsporen durch den Einbau von Natrium-Ionen eine Ausdehnung von 0,42 nm. Werden die Natrium-Ionen durch Kalium-Ionen oder Calcium-Ionen ausgetauscht, so bewirkt dies eine Verengung der Zugangsporen auf 0,3 nm respektive eine Erweiterung der Zugangsporen auf 0,5 nm. [19]

Die Adsorptionseigenschaften von Zeolithen sind, je nach Anforderung, gezielt beeinflussbar, da sie vom Verhältnis Si/Al abhängig sind. Bei Zeolithen mit hohem Aluminiumanteil besitzt das Gitter polare Eigenschaften und der Zeolith weist hydrophiles Verhalten auf und adsorbiert bevorzugt polare Moleküle wie beispielsweise Wasser. Bei steigendem Siliziumanteil werden die polaren Kräfte schwächer und der Zeolith verhält sich zunehmend hydrophob. Der Wechsel von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten tritt ab einem Si/Al-Verhältnis von 8 bis 10 auf (das Si/Al-Verhältnis kann nie geringer als 1 sein). [24]

- Polymere Adsorbentien

Polymere Adsorbentien werden synthetisch aus Polymeren hergestellt, sind porös (durchschnittliche Porengröße von 1 bis 400 nm) und weisen eine große innere Oberfläche mit einer Ausdehnung von bis zu 1400 m<sup>2</sup>/g auf [22].

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von polymeren Adsorbentien stellen überwiegend Styrol, Acrylsäureester oder Phenyl-Formaldehyd-Harze dar. Die Herstellung der Adsorbentien erfolgt durch Suspensionspolymerisation eines Monomers (Styrol oder Acrylsäureester) unter Einsatz von Vernetzungsmitteln. Als Vernetzungsmittel kommt zumeist Divinylbenzol zur Anwendung. [22, 27]

Die Eigenschaften der polymeren Adsorbentien wie Porenstruktur, innere Oberfläche und Polarität sind durch Variation verschiedenster Parameter beim Herstellungsprozess (Art und Konzentration der Monomere und Inertstoffe, Vernetzeranteil, Reaktionsbedingungen, Nachvernetzung) gezielt einstellbar [22].

Gemäß der Definition weisen polymere Adsorbentien im engeren Sinne, im Unterschied zu Ionenaustauschern, keine funktionellen Gruppen auf, weshalb ihr Adsorptionsvorgang als reine Physisorption beschrieben werden kann [22].

- Ionenaustauscher [25]

Ionenaustauscher sind Materialien, meist Salze, Säuren oder Basen in fester Form, mit denen gelöste Ionen (Kationen oder Anionen) gegen andere Ionen äquivalenter Menge und Ladung ersetzt werden können. Dabei findet die Bindung der auszutauschenden und somit neu zu bindenden Ionen gleichzeitig mit der Freisetzung und Abgabe der gebundenen Ionen statt.

Organische Ionenaustauscher sind im Wesentlichen aus einer Polymermatrix und funktionellen Gruppen, die mit den Ionen wechselwirken, aufgebaut. Als Ausgangsmaterial für die Polymermatrix dienen vorwiegend Styrol oder ein Acrylat. Durch die Polymerisierung mit Divinylbenzol werden aus diesen Ausgangsmaterialien Polystyrol- respektive Polyacrylatmatrizen hergestellt. Neben diesen beiden gebräuchlichsten Matrizen werden auch noch Polymermatrizen bestehend aus Phenol-Formaldehyd oder Polyalkylamin verwendet.

Entsprechend der elektrischen Ladung, die die an den Austauschvorgängen beteiligten Ionen aufweisen, erfolgt die Einteilung der Ionenaustauscher in Kationenaustauscher und Anionenaustauscher. Diese können ihrerseits nochmals unterteilt werden. So wird bei den Kationenaustauschern in stark saure Kationenaustauscher mit Sulfongruppen und schwach

saure Kationenaustauscher mit Carboxylgruppen unterschieden. Analog dazu werden die Anionenaustauscher in stark basische Anionenaustauscher mit Ammoniumgruppen und schwach basische Anionenaustauscher mit, meist tertiären, Amingruppen eingeteilt.

Im Hinblick auf die Verteilung der Porengrößen liegen die Porendurchmesser bei makroporösen Ionenaustauschern (Porosität künstlich hergestellt) im Bereich von 100 nm, während sie bei gelartigen Ionenaustauschern (natürliche Porosität) signifikant kleiner sind und mit rund 1 nm angegeben werden.

### 3.3 Trenneffekte

Die Trennung von Gasgemischen kann bei der Adsorption durch drei Effekte erreicht werden, den sterischen Effekt, den kinetischen Effekt und den Gleichgewichtseffekt [31].

- Sterischer Effekt

Der sterische Effekt kann als Siebeffekt beschrieben werden, denn er basiert darauf, dass nur jene Moleküle in die Mikroporen diffundieren können, deren Durchmesser kleiner als der Mikroporendurchmesser ist. Die Voraussetzungen für die Trennung von Gasgemischen durch den sterischen Effekt sind somit einerseits unterschiedliche Moleküldurchmesser der zu trennenden Komponenten und andererseits ein Adsorbens, dessen Mikroporendurchmesser zwischen den Moleküldurchmessern der zu trennenden Komponenten liegt. Aus diesen Voraussetzungen wird deutlich, dass die Trennung durch den sterischen Effekt hohe Ansprüche an die Adsorbentien stellt, denn um die Voraussetzungen zu erfüllen muss das Adsorbens über eine gleichmäßige und sehr enge Größenverteilung seiner Mikroporen verfügen. Diese Ansprüche werden lediglich von Zeolithen und teilweise auch von Kohlenstoffmolekularsieben erfüllt, wobei letztere im Vergleich zu Zeolithen eine relativ breite Porenradialverteilung aufweisen und daher Zeolithe für die Trennung durch den sterischen Effekt besser geeignet sind.

- Kinetischer Effekt

Der kinetische Effekt beruht auf unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Moleküle. So erfolgt die Diffusion von Komponenten in die Mikroporen des Adsorbens umso schneller, je beweglicher die Moleküle sind und je größer ihre Diffusionsgeschwindigkeit ist. Aufgrund der schnelleren Diffusion werden diese Moleküle zuerst adsorbiert und das Adsorbens mit dieser schneller diffundierenden Komponente beladen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Form und Größe der Moleküle [19], beispielsweise herrscht eine indirekte Proportionalität zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Molekülquerschnitt [22]. Für die Trennung durch den kinetischen Effekt weisen ebenfalls Zeolithe und Kohlenstoffmolekularsiebe die beste Eignung auf [24].

Der sogenannte sterisch-kinetische Effekt kommt zum Tragen, wenn die Durchmesser der Mikroporen und der zu adsorbierenden Moleküle annähernd dieselbe Größe aufweisen. In diesem Fall kann die Komponente, deren Moleküldurchmesser dem Mikroporendurchmesser gleicht, um ein Vielfaches langsamer in die Mikroporen diffundieren und dort adsorbieren als eine Komponente, die über einen geringfügig kleineren Moleküldurchmesser verfügt.

- Gleichgewichtseffekt

Bei dem Gleichgewichtseffekt wird die Trennung eines Gasgemisches dadurch erreicht, dass eine Komponente wesentlich stärker adsorbiert wird als eine andere Komponente. Die Adsorptionsisothermen der einzelnen Komponenten geben Aufschluss darüber, welche Komponente wie stark und in welchem Ausmaß adsorbiert. Das Ausmaß der Adsorption wird maßgeblich von der Wechselwirkung der Komponenten mit dem Adsorbens bestimmt, welche wiederum teilweise vom Dampfdruckverhalten abhängig ist (schwerflüchtige Komponenten mit niedrigem Dampfdruck werden bevorzugt adsorbiert im Gegensatz zu leichtflüchtigen Komponenten mit höherem Dampfdruck [19]). Die Trennung durch den Gleichgewichtseffekt ist dann günstig, wenn die Adsorptionsisothermen der zu trennenden Komponenten deutlich auseinanderliegen.

### 3.4 Gleichgewicht der Adsorption, Adsorptionsisotherme und Adsorptionsenthalpie

Adsorptionsgleichgewichte lassen sich graphisch in Form von Adsorptionsisobaren, Adsorptionsisothermen oder Adsorptionsisosteren darstellen, wobei die Adsorptionsisotherme die gebräuchlichste Form ist. Adsorptionsisothermen veranschaulichen die Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung einer Komponente von der Konzentration dieser Komponente in der fluiden Phase oder dem Partialdruck dieser Komponente bei einer definierten, konstanten Temperatur.

Die Berechnung der (Gleichgewichts-)Beladung einer Komponente an einem Adsorbens aus experimentell ermittelten bzw. gemessenen Werten erfolgt durch Division der Masse des auf dem Adsorbens angelagerten Adsorptivs durch die Masse des unbeladenen Adsorbens [27].

$$X_i = \frac{m_i}{m_{\text{Adsorbens}}} \quad (3.6)$$

Für die mathematische Beschreibung der Einkomponenten-Adsorptionsisotherme stehen mehrere Isothermengleichungen zur Verfügung. Nachfolgend werden die Isothermengleichungen nach Freundlich, Langmuir sowie Brunauer, Emmet und Teller diskutiert.

### 3.4.1 Gleichung nach Freundlich

Die Isothermengleichung nach Freundlich [32] stellt einen empirischen Ansatz dar.

$$q = \beta * c^{\frac{1}{p}} \quad (3.7)$$

Die Koeffizienten  $\beta$  und  $p$  sind temperaturabhängige Konstanten. Es wird eine logarithmische Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie von der Beladung bei dieser Gleichung angenommen [22].

### 3.4.2 Gleichung nach Langmuir

Die Isothermengleichung nach Langmuir [33] wurde aus thermodynamischen Überlegungen hergeleitet und setzt folgende Annahmen voraus: eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche, eine homogene Adsorbensoberfläche (gleichwertige Adsorptionszentren die die Adsorbensoberfläche gleichmäßig bedecken) und eine konstante Adsorptionsenthalpie [19].

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b * p}{1 + b * p} \quad (3.8)$$

In dieser Gleichung stellen  $q$  die reale Beladung durch die adsorbierten Moleküle einer Komponente,  $q_m$  die theoretisch erreichbare, maximal mögliche, monomolekulare Beladung,  $b$  die Gleichgewichtskonstante und  $p$  den Partialdruck der Komponente in der fluiden Phase dar.

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann die van't Hoff'sche Reaktionsisobare herangezogen werden.

$$b = b_0 * e^{\frac{-\Delta H_0}{RT}} \quad (3.9)$$

### 3.4.3 Gleichung nach Brunauer, Emmet und Teller

Die Isothermengleichung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) [34] stellt eine Erweiterung der Isothermengleichung nach Langmuir dar und ermöglicht die Beschreibung von multimolekularer Bedeckung. Dabei wird vorausgesetzt, dass in der ersten Schicht (monomolekulare Bedeckung) die gesamte Adsorptionsenthalpie, die sich aus Verdampfungs- und Bindungsenthalpie zusammensetzt, freigesetzt wird. Für alle weiteren Schichten ergeht die Annahme, dass lediglich eine Kondensation erfolgt und somit nur die Verdampfungsenthalpie freigesetzt wird [22].

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b * \frac{p}{p_{sat}}}{\left(1 - \frac{p}{p_{sat}}\right) * \left(1 - \frac{p}{p_{sat}} + \frac{b * p}{p_{sat}}\right)} \quad (3.10)$$

Hierbei bezeichnet  $p_{\text{satt}}$  den Sättigungsdampfdruck des flüssigen Adsorpts bei der zugehörigen Temperatur.

Bei monomolekularer Bedeckung geht die BET-Gleichung in Langmuir-Gleichung über. Gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten wird bei niedrigen Drücken  $p/p_{\text{satt}}$  im Bereich zwischen 0,05 und 0,35 erzielt [24].

### 3.4.4 Dual-Site-Langmuir-Isotherme

Die Dual-Site-Langmuir-Isotherme beruht auf der Langmuir-Isotherme. Im Unterschied zur Langmuir-Isotherme, die von gleichwertigen Adsorptionszentren ausgeht, geht die Dual-Site-Langmuir-Isotherme von zwei unterschiedlichen Arten von Adsorptionszentren aus, wodurch die Berücksichtigung von Faktoren wie beispielsweise Inhomogenitäten der Adsorbensoberfläche oder multimolekulare Adsorption erfolgt [35, 36].

$$q = q_{m,1} * \frac{b_1 * p}{1 + b_1 * p} + q_{m,2} * \frac{b_2 * p}{1 + b_2 * p} \quad (3.11)$$

### 3.4.5 Klassifikation der Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen können gemäß IUPAC-Klassifizierung sechs Isothermenformen zugeordnet werden (siehe Abbildung 3.5).

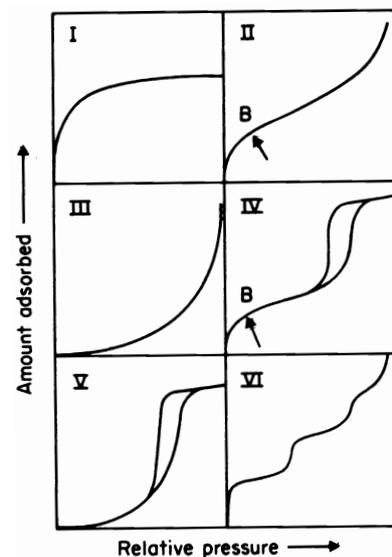


Abbildung 3.5: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen gemäß IUPAC, [37]

Der Isothermentyp I wird durch das Erreichen eines maximalen Beladungswertes charakterisiert und kann durch die Langmuir-Gleichung beschrieben werden. Dieser Typ wird zumeist bei mikroporösen Feststoffen gemessen. Isothermentyp II beschreibt eine mehrschichtige Adsorption. Hierbei zeigt Punkt B an, dass die monomolekulare Bedeckung vollständig ist und die multimolekulare Bedeckung beginnt. Dieser Typ entspricht dem Verlauf

der BET-Isotherme und wird häufig für nicht-poröse oder makroporöse Adsorbentien ermittelt. Isothermen, die dem Typ III entsprechen, kommen nicht sehr häufig vor, für eine Beschreibung dieses Isothermentyps kann die Freundlich-Gleichung herangezogen werden. Gleich wie Isothermentyp II kann auch Isothermentyp IV durch die BET-Gleichung beschrieben werden. Dieser Typ wird bei vielen industriell verwendeten Feststoffen gefunden. Das Charakteristikum dieses Typs stellt die Hystereseschleife dar, die durch eine Kapillarkondensation zustande kommt. Isothermentyp V weist ebenfalls eine Hystereseschleife auf, ist allerdings sehr selten. Der stufenartige Verlauf des Isothermentyps VI beschreibt die schrittweise multimolekulare Adsorption an einem gleichmäßigen, nicht-porösen Adsorbens, wobei jede Stufe eine adsorbierte Schicht darstellt.

### 3.4.6 Adsorptionseenthalpie

Die Adsorptionseenthalpie stellt neben den Isothermen einen weiteren wesentlichen Parameter für die Beschreibung und das bessere Verständnis von Adsorptionsprozessen dar. Die Ermittlung der sogenannten isosterischen Adsorptionseenthalpie  $h_{\text{Ads}}$  kann aus den Adsorptionsisothermen heraus erfolgen (vgl. Abbildung 3.6). Dazu wird die Adsorptionsisotherme durch Auftragen des logarithmierten relativen Dampfdruckes  $\Phi$  (dem Verhältnis von Dampfdruck zu Sättigungsdampfdruck) über den Kehrwert der absoluten Temperatur in eine Isostere umgeformt. Das Resultat sind Geraden mit konstanter Beladung, aus deren Geradensteigung der Wert  $-h_{\text{Ads}}$  entnommen werden kann. Die Darstellung der auf diese Weise bestimmten Werte der Adsorptionseenthalpie in Abhängigkeit der Beladung veranschaulicht den charakteristischen Verlauf dieser Kurve mit maximalen Enthalpiewerten im Bereich der monomolekularen Bedeckung und den stetig abnehmenden Enthalpiewerten mit zunehmender Beladung.

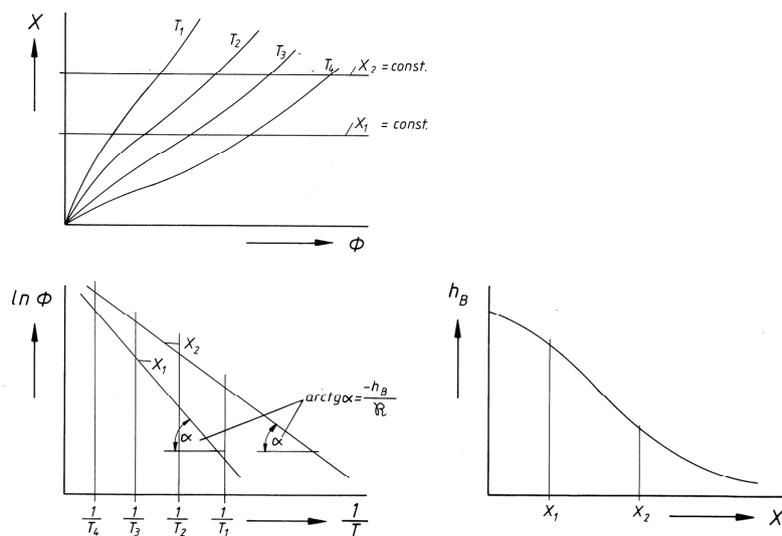


Abbildung 3.6: Ermittlung der Adsorptionseenthalpie aus Adsorptionsisothermen, [19]

Mathematisch wird die isosterische Adsorptionsenthalpie wie folgt definiert [19].

$$\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)}|_{q=const} = -\frac{h_{Ads}}{R} \quad (3.12)$$

### 3.5 Kinetik der Adsorption

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels dargestellt, besteht die Adsorption aus mehreren Einzelschritten, die zusammen den Adsorptionsvorgang ergeben. Diese Einzelschritte sind größtenteils Transportvorgänge, die sowohl in Form eines Stofftransportes in die Poren des Adsorbens hinein als auch in die umgekehrte Richtung in Form eines Wärmetransportes aus den Adsorbensporen heraus stattfinden. Am Stofftransport sind die Mechanismen des Stoffüberganges der Adsorptivmoleküle durch die Grenzschicht des Adsorbens einerseits und diverse Diffusionsprozesse (freie Gasdiffusion, Knudsen-Diffusion, Hagen-Poiseuille-Strömung, Oberflächendiffusion, Mikroporendiffusion) zum weiteren Transport der Adsorptivmoleküle in die Poren des Adsorbens andererseits beteiligt. Einen weiteren Einzelschritt im Rahmen des gesamten Adsorptionsvorganges stellt die Adsorption, also die Anlagerung des Adsorptivmoleküls an die Adsorbensoberfläche, dar. Die Kinetik des Adsorptionsvorganges ist von der Geschwindigkeit der einzelnen Schritte abhängig und wird somit entweder durch die Adsorption selbst, den Stoffübergang oder die Porendiffusion bestimmt [21].

Für die mathematische Darstellung der Adsorptionskinetik stehen zwei Modelle zur Verfügung. Beim heterogenen Modell wird der Transportprozess als Kombination der genannten Mechanismen und Vorgänge betrachtet, wobei die Beschreibung der Mechanismen und Vorgänge einzeln (durch die für jeden Mechanismus/Vorgang vorhandenen Gleichungen) erfolgt. Beim homogenen Modell hingegen wird der Transportprozess als ein globaler Prozess verstanden, der durch den sogenannten Linear-Driving-Force-Ansatz beschrieben werden kann. Hierbei werden der Stofftransport (Stoffübergang und Diffusionsprozesse) und die Adsorption mit einer Gleichung abgedeckt. Für die praktische Anwendung ist das homogene Modell zu bevorzugen, da in der Regel weder Kinetik noch die daran beteiligten, dominierenden Mechanismen für das vorliegende Stoffsystem bekannt sind. [22]

### 3.6 Dynamik der Adsorption und Beladungsverlauf

Die Kombination aus Gleichgewicht und Kinetik der Adsorption ergibt die Dynamik des Adsorptionsprozesses. Die Durchbruchkurve stellt die sichtbare Form der Dynamik dar und veranschaulicht den zeitlichen Verlauf der Adsorptive am Austritt des Adsorbens.

Die Form der Durchbruchkurve wird nicht nur durch Adsorptionsgleichgewicht und

Adsorptionskinetik bestimmt. Neben diesen beiden Faktoren spielt auch die Strömung der fluiden Phase durch die Adsorbensschüttung (meist wird ein Festbett verwendet) eine entscheidende Rolle. Im Idealfall bewegt sich die Konzentrationsfront ohne Störung durch die Schüttung, sodass bei Eintritt der Sättigung des Adsorbens ein sprunghafter Anstieg der Adsorptivkonzentration am Austritt des Adsorbers von null auf die Eingangskonzentration erfolgt. Real bildet sich, bedingt durch die Strömung durch die Schüttung und die Transportvorgänge in den Adsorbensporen eine Stoffübergangszone, auch Massentransferzone genannt, aus (siehe Abbildung 3.7).

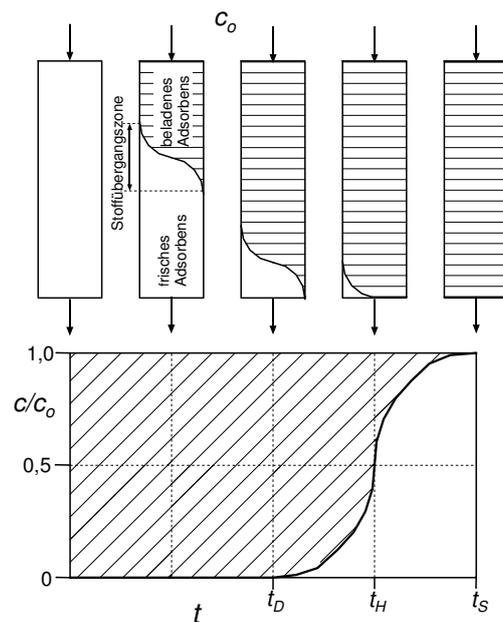


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Stoffübergangszone und der Durchbruchskurve eines durchströmten Festbettadsorbers, [21]

Der Adsorptionsvorgang findet nur in dieser Stoffübergangszone statt, weshalb innerhalb dieser Zone die Adsorptivkonzentration von der Eingangskonzentration auf null absinkt und umgekehrt dazu die Beladung des Adsorbens von null auf den Gleichgewichtswert ansteigt. Die Stoffübergangszone durchwandert das Adsorbensbett in Strömungsrichtung. Auf dem Weg durch das Bett ändert sie aber ihre Form und damit verändert sich auch die Form der Durchbruchskurve. Wesentlichen Einfluss auf die Formänderung der Stoffübergangszone (schmäler oder breiter) und somit der Durchbruchskurve (steiler oder flacher) haben Faktoren wie die Isothermenform (Isothermensteigung), Kinetik (Transportwiderstände), Dispersion und Prozessführung [22]. Um das Adsorbensbett gut ausnützen zu können, sollte die Stoffübergangszone schmal ausgeprägt sein und die Durchbruchskurve einen steilen Verlauf aufweisen [27].

## 3.7 Desorption und Regenerierungsverfahren

Desorption bezeichnet die Lösung eines Adsorpts aus seiner Bindung an ein Adsorbens sowie dessen Freisetzung und Abgabe an die fluide Phase. So erfolgt simultan mit der Desorption durch die Lösung, Freisetzung und Abgabe der vormals gebundenen Komponenten die Regenerierung von beladenen, gesättigten Adsorbentien.

Der Vorgang der Desorption basiert auf dem Prinzip von Le Châtelier-Braun [22]. Durch Ausüben eines Zwanges bzw. einer Störung durch Änderung der äußeren Bedingungen auf ein im Gleichgewicht befindliches System, reagiert das System dem Zwang ausweichend auf eine Weise, die die Wirkung dieser Störung möglichst gering hält [38]. Auf den konkreten Fall der Desorption angewendet bedeutet dies, dass durch Ausüben eines äußeren Zwanges das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Beladung des Adsorbens und Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase in eine gewünschte Richtung verschoben werden kann. Unter Bedachtnahme darauf, dass die Adsorption bevorzugt bei niedrigen Temperaturen, hohen (System-)Drücken und hohen Partialdrücken des Adsorptivs in der fluiden Phase abläuft, stehen für die Desorption drei prinzipielle Möglichkeiten zur Verfügung, nämlich Erhöhung der Temperatur, Verringerung des Druckes oder Änderung der Zusammensetzung (Adsorptivkonzentration) der fluiden Phase. Entsprechend diesen prinzipiellen Möglichkeiten existieren drei Varianten von Desorptionsverfahren:

- Temperaturwechsel-Desorption durch Erhöhung der Temperatur (Temperaturwechseladsorption, engl. Temperature Swing Adsorption, kurz TSA)
- Druckwechsel-Desorption durch Verringerung des (System-)Druckes (Druckwechseladsorption, engl. Pressure Swing Adsorption, kurz PSA)
- Konzentrationswechsel-Desorption durch Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase (Verringerung des Adsorptivpartialdruckes in der fluiden Phase) (Konzentrationswechseladsorption, engl. Composition Swing Adsorption, kurz CSA)

In Abbildung 3.8 werden die Prinzipien der genannten Desorptionsverfahren graphisch dargestellt.

### 3.7.1 Temperaturwechselverfahren

Die Desorption mittels Temperaturwechselverfahren beruht, wie auch aus Abbildung 3.8 ersichtlich, auf einer Erhöhung der Temperatur des Adsorbensbettes und damit einhergehend einer Verringerung der Beladung. Die Temperaturerhöhung verursacht bildlich gesprochen einen Sprung auf eine andere Isotherme, deren Beladungsgleichgewicht bei niedrigeren Werten liegt. Die Menge der desorbierten Komponenten entspricht der Differenz

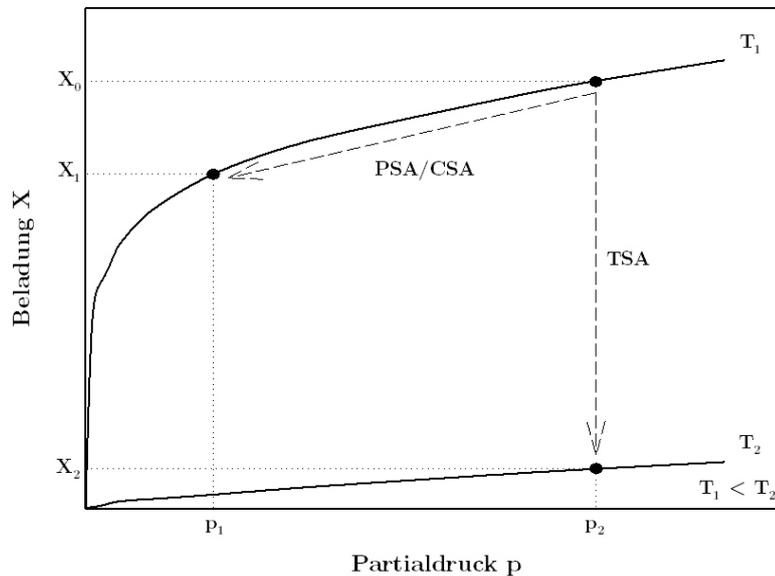


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Temperaturwechsel-, Druckwechsel- und Konzentrationswechselverfahrens

der Beladungen zwischen niedriger Adsorptions- und hoher Regenerierungstemperatur.

Die Erwärmung der Adsorbensbettes und auch die Aufbringung der Energie für die endotherme Desorption (Adsorptionsenthalpie) bedürfen thermischer Energie, deren Zufuhr auf unterschiedliche Weise realisiert werden kann. Abhängig von der Art der Wärmeübertragung auf das Adsorbensbett wird zwischen direkter und indirekter Erwärmung unterschieden. Das Spülen des Adsorbensbettes mit Heißgas stellt die häufigste Form der direkten Erwärmung dar [24]. Als Spülmedien kommen dabei zumeist Wasserdampf, Luft, Stickstoff oder selten auch Helium zum Einsatz [22]. Nachteilig an dieser Form der Regenerierung gestaltet sich die meist geringe spezifische Wärmekapazität der Spülgase, was die Aufwendung großer Mengen an Spülgas zur Deckung des Energiebedarfes der Desorption notwendig macht. Zudem fallen die desorbierten Komponenten in verdünnter Form an. Die indirekte Erwärmung erfolgt durch Wärmeaustauscher, die entweder als Wandheizflächen außen um das Adsorbensbett oder als Heizelemente im Inneren der Adsorbensschüttung ausgeführt sind. Den Nachteil dieser Form der Regenerierung stellen die Wärmeleitungseigenschaften der Adsorbentien dar. Die Wärmeübertragung im Adsorbensbett erfolgt über die Wärmeleitung, die allerdings aufgrund der schlechten Wärmeleitungseigenschaften der meisten Adsorbentien (diese entsprechen denen von Dämmstoffen) erschwert wird [22]. Mit dem Einbau von Heizelementen wird dieses Problem umgangen, jedoch kann es hiermit zu anderen Problemen wie beispielsweise lokaler Überhitzung kommen. Als weitere Möglich-

keiten der Zufuhr thermischer Energie werden die Erwärmung des Adsorbensbettes durch elektrischen Strom oder Mikrowellen genannt [39].

Das Erwärmen des Adsorbens führt zu einer Verschiebung des Beladungsgleichgewichtes hin zu niedrigeren Werten. Die desorbierten Komponenten werden zunächst durch die thermische Expansion, die durch Desorption der gebundenen Komponenten hervorgerufen wird, aus dem Adsorber ausgetragen [40]. Bei Geringer werden des Desorbatstromes kann optional eine Ausspülung der desorbierten Komponenten durchgeführt werden. Nach Beendigung der Desorption befindet sich das Adsorbensbett noch auf höherem Temperaturniveau, für die Adsorption ist allerdings eine Abkühlung auf Adsorptionstemperatur erforderlich [19]. Die Abkühlung kann beispielsweise mittels Durchströmen der Wärmeaustauscher mit kaltem Wasser erfolgen [41]. Die für die Regenerierung des Adsorbensbettes notwendigen Vorgänge des Erwärmens und Abkühlens lassen darauf schließen, dass ein einzelner Zyklus, Adsorption und Regenerierung umfassend, einige Zeit in Anspruch nimmt und das Temperaturwechselverfahren aus diesem Grund für schnelle Zyklen ungeeignet ist.

Das Temperaturwechselverfahren findet bevorzugt Anwendung bei Komponenten, bei denen eine starke Bindung zum Adsorbens vorliegt und bei Systemen, bei denen mehrere Komponenten mit unterschiedlicher Bindungsstärke adsorbiert wurden [24]. Weiters erweist sich der Einsatz des Temperaturwechselverfahrens als vorteilhaft, wenn Wärme kostengünstig zur Verfügung steht.

Generelle Vorteile des Temperaturwechselverfahrens sind die hohe erzielbare Konzentration des Desorbates und die Möglichkeit der Desorption stark gebundener Komponenten. Nachteile dieses Regenerierungsverfahrens liegen im großen Energiebedarf, der starken Beanspruchung der Adsorbentien durch die thermischen Schwankungen und im hohen Zeitbedarf für Erwärmung und Abkühlung.

### **3.7.2 Druckwechselverfahren**

Die Grundlage der Desorption mittels Druckwechselverfahren stellt, wie auch in Abbildung 3.8 veranschaulicht, eine Absenkung des (System-)Druckes dar, womit proportional auch eine Verringerung des Adsorptivpartialdruckes stattfindet. Dies bewirkt eine Reduktion der Aufnahmefähigkeit des Adsorbens für das Adsorptiv (Adsorpt) durch eine Verschiebung des Beladungsgleichgewichtes hin zu niedrigeren Werten. Idealerweise erfolgt die Druckabsenkung isotherm, sodass die Beladung gemäß einer Adsorptionsisotherme reduziert wird. Die der Beladungsdifferenz zwischen dem höheren Druckniveau bei der Adsorption und dem verringerten Druckniveau bei der Desorption entsprechende Adsorptmenge wird abgegeben.

Die Verdichtung des Feedgases auf Adsorptionsdruck einerseits und die Desorption andererseits erfordern die Zufuhr von Energie. Diese wird in Form von mechanischer Energie für die Kompressoren bzw. Entspannung des Gases eingebracht. Da mechanische Energie im Allgemeinen wertvoller und auch teurer als Wärme ist, wurden komplexe Prozessführungen, die zur Minimierung des Energieverbrauches und zur Optimierung des Prozesses beitragen, entwickelt. Charakteristisch für diese Prozessführungen sind komplizierte Verschaltungen der einzelnen Adsorber untereinander, wodurch ein optimaler Druckausgleich erreicht werden soll.

Die elementaren Verfahrensschritte des Druckwechselverfahrens werden nachfolgend kurz erläutert [42]. Anwendungsspezifisch unterscheiden sich die Anzahl der Adsorber (für einen quasi-kontinuierlichen Betrieb bedarf es mehrerer Betten, in der industriellen Praxis werden bis zu sechzehn Betten parallel verwendet [43]) sowie die Reihenfolge und Ausführung der einzelnen Verfahrensschritte.

- **Adsorption:** In einem, unter Druck stehenden, Adsorber erfolgt die Adsorption der abzutrennenden Komponenten des Feedgases bei einem definierten, höheren Druckniveau (Adsorptionsdruck). Die nicht adsorbierten Komponenten, die noch unter Druck stehend aus dem Adsorber strömen, werden auf diese Weise als Reingas gewonnen.
- **Druckausgleich:** Bei diesem Verfahrensschritt erfolgt die Kopplung des unter Druck stehenden Adsorbers nach der Adsorption mit einem anderen Adsorber, der sich entweder im Unterdruck oder bei atmosphärischem Druck befindet. Durch die Kopplung stellt sich in beiden Adsorbern der gleiche Druck ein. Mit diesem Verfahrensschritt wird sowohl eine Einsparung an Energie für die Kompression als auch an Spülgas erreicht. Das Gas, das nach der Adsorption noch im Kopf des Adsorbers vorhanden ist, weist eine hohe Reinheit auf und dient deshalb auch zum Spülen des gekoppelten Adsorbers.
- **Desorption bei verringertem Druck:** Der Adsorberdruck wird weiter abgesenkt, bis das festgelegte Druckniveau der Desorption erreicht ist, das entweder bei Atmosphärendruck oder im Vakuum liegen kann. Durch die Druckabsenkung wird ein Großteil der adsorbierten Komponenten vom Adsorbens desorbiert.
- **Spülen:** Durch den Spülvorgang werden die desorbierten Komponenten, die sich noch im Lückenvolumen des Adsorbensbettes befinden, abgeführt. Als Spülgas wird meist ein kleiner Volumenstrom des gewonnenen Reingases (bei niedrigerem Druck) herangezogen [24].
- **Druckaufbau:** Bei diesem Verfahrensschritt wird der Adsorber entweder mit Feed-

oder Reingas auf den festgelegten Adsorptionsdruck aufgedrückt. Der regenerierte Adsorber ist somit wieder für eine weitere Adsorption bereit.

Diese fünf Verfahrensschritte des Druckwechselverfahrens, die zusammen einen Zyklus bilden, laufen im Vergleich zum Temperaturwechselverfahren sehr schnell ab. Typische Zykluszeiten des Druckwechselverfahrens liegen im Bereich von etwa 30 Sekunden bis wenigen Minuten [22].

Das Druckwechselverfahren wird bevorzugt bei nur schwach gebundenen Komponenten, welche geringe Wärmetönungen aufweisen, eingesetzt [19]. Als Vorteile des Druckwechselverfahrens sind kurze Desorptionszeiten, ein Einsatz auch bei hohen Adsorptivkonzentrationen sowie die Möglichkeit der selektiven Desorption einzelner Komponenten bei unterschiedlichen Krümmungen der Adsorptionsisotherme zu nennen [20, 19]. Als nachteilig stellen sich hingegen der Bedarf an teurer elektrischer Energie als Antriebskraft für Kompressoren und limitierende Einsatz bei nur schwach gebundenen Adsorptiven dar [20].

### 3.7.3 Konzentrationswechselverfahren

Das Konzentrationswechselverfahren basiert auf einer Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase. Die Desorption der gebundenen Komponenten kann dabei durch zwei unterschiedliche Mechanismen hervorgerufen werden.

Bei der Regenerierung durch Spülen mit einem adsorptivfreien und nicht adsorbierenden Spülgas wird das Adsorbensbett von Spülgas durchströmt, das die gleiche Temperatur und den gleichen Druck wie das Feedgas aufweist. Dies bewirkt zunächst ein Absenken der Temperatur des Adsorbensbettes, wodurch sich ein neues Gleichgewicht einstellt und das abgeführte Gas eine bestimmte Konzentration annimmt. Durch eine stetige Spülung des Adsorbensbettes wird dieses wieder erwärmt und eine weitere Desorption ermöglicht. Durch eine Erhöhung der Temperatur des Spülgases wird die Regenerierungszeit positiv beeinflusst. Dieses Verfahren der Regenerierung findet selten Anwendung, da sie mit einigen Nachteilen verbunden ist. So gestaltet sich der Regenerierungsprozess langsam, eine geringe Restbeladung ist nur durch große Spülgasmengen und langer Regenerierungszeit erreichbar und die desorbierten Komponenten fallen aufgrund der großen Spülgasmengen in verdünnter Form an. Generell sollte dieses Regenerierungsverfahren nur bei schwach gebundenen Komponenten eingesetzt werden. [19, 24]

Die Regenerierung durch Verdrängung stellt die zweite Form des Konzentrationswechselverfahrens dar. Hier erfolgt die Desorption mittels einer weiteren Komponente, die die adsorbierten Komponenten verdrängt und ihre Stelle im Adsorbens einnimmt. In weiterer Folge besteht allerdings die Notwendigkeit, diese Verdrängungskomponente wieder auszu-

treiben, was optional durch das Adsorptiv im Feedgas selbst oder eine weitere Spülung erfolgen kann. Bei der Wahl der Verdrängungskomponente ist zu beachten, dass ihre Bindung einerseits stärker sein muss als die der bereits adsorbierten Komponente, die sie verdrängen soll. Andererseits besteht das Erfordernis, dass sie sich selbst leicht desorbieren lässt. Zudem sollte eine einfache Trennung dieser Verdrängungskomponente von sowohl dem Desorbatstrom als auch dem Reingasstrom möglich sein. [19, 24]

Ein Beispiel einer solchen Verdrängungskomponente stellt Wasserdampf dar. Bei Durchströmen des gesättigten Adsorbensbettes mit Wasserdampf finden parallel die Desorption der adsorbierten Komponente durch Verdrängung und eine Temperaturerhöhung des Bettes begründet durch die Kondensation des Wasserdampfes statt. Die Desorption des Wasserdampfes wiederum erfolgt durch eine Trocknung des Adsorbensbettes [41].

## 4 Biogas und Verfahren zu dessen Aufbereitung

In diesem Kapitel wird zunächst eine Einführung in die Thematik Biogas sowie ein Überblick über die derzeit verfügbaren und zum Einsatz kommenden Verfahren zur Biogasaufbereitung gegeben. Wie bereits im Kapitel 1.3 dargestellt, soll in dieser Arbeit ein neues Verfahren präsentiert werden, das derzeit noch nicht verfügbar ist, aber zu dessen Entwicklung wissenschaftliche Beiträge geliefert wurden. Dieses neue Verfahren basiert auf dem Prinzip der Temperaturwechseladsorption und wird anschließend im Kapitel 5 vorgestellt.

### 4.1 Biogas

#### 4.1.1 Definition Biogas

In der Literatur finden sich für den Begriff *Biogas* eine Vielzahl von Definitionen. Die Bedeutung dieses Begriffes für diese Arbeit wird durch die unten angeführten Definitionen am besten erfasst. In der ÖVGW-Richtlinie G33 [14] erfolgt zunächst eine allgemeine Definition für Biogas.

„Biogas ist ein aus Biomasse und/oder biologisch abbaubaren Teilen von Abfällen mittels Pyrolyse oder Gärung hergestelltes Gas. Mögliche Herkunftsquellen sind tierische Exkremate aus der Landwirtschaft [...], landwirtschaftliche Stoffe [...], biogene Rückstände aus Industrie und Gewerbe [...], kommunale Abfälle [...].“

Anschließend wird auf *Gase aus fermentativen Prozessen* näher eingegangen.

„Die Erzeugung von Biogas erfolgt in Fermentern (Reaktoren), durch Vergärung unter Ausschluss von Sauerstoff. Hauptkomponenten sind Methan und Kohlenstoffdioxid, abhängig von Ausgangsmaterial und Prozessverhältnissen können Nebenkomponten wie Sauerstoff, Stickstoff und Verunreinigungen durch bakterielle Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanzen (Schwefelwasserstoff) und artfremde Gase oder Dämpfe (FCKW) enthalten sein. [...].“

Nach Kaltschmitt et al. [44] wird der Begriff folgendermaßen definiert.

„Unter Sauerstoffabschluss entsteht aus organischer Masse in wässrigem Milieu durch die anaerobe Fermentation ein wasserdampfgesättigtes Mischgas, das so genannte Biogas. Es ist aufgrund seines Methangasgehaltes brennbar und damit energetisch nutzbar.“

#### 4.1.2 Biogasentstehung

Die Entstehung von Biogas beruht auf einem in der Natur weit verbreiteten Prozess, bei dem Mikroorganismen in sauerstofffreiem Milieu organisches Material abbauen und dadurch Gas freisetzen. In der Biogastechnik läuft dieser Prozess unter kontrollierten Bedingungen ab und dient zur Erzeugung eines energetisch verwertbaren Gases mit hohem Methananteil. Der anaerobe Abbau organischen Materials, auch Vergärung oder Fermentation genannt, ist ein vierstufiger Prozess, an dem jeweils unterschiedliche Gruppen von Bakterien beteiligt sind (siehe Abbildung 4.1). Am Anfang der anaeroben Nahrungskette stehen Kohlenhydrate, Proteine und Fette, welche von den Bakterien fortlaufend in kleinere Einheiten zerlegt werden. Kohlenstoffdioxid und Methan, die Hauptkomponenten von Biogas, stellen das Ende des mikrobiellen Abbaus dar. Die unterschiedlichen Bakteriengruppen stehen dabei in enger Wechselwirkung, da das Stoffwechselprodukt (Verdaunungsprodukt) der vorhergehenden Bakteriengruppe als Nahrung für die nächste Bakteriengruppe dient.

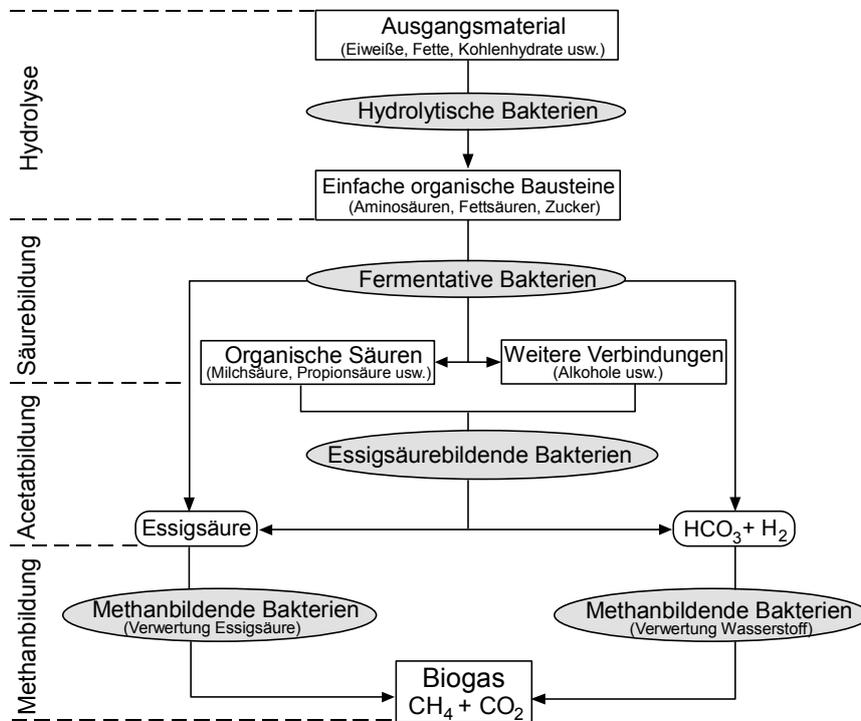


Abbildung 4.1: Phasen des anaeroben Abbauprozesses, [45]

- Hydrolyse (Verflüssigung)

Substrate bestehen aus hochmolekularen organischen Verbindungen wie Kohlenhydraten, Fetten, Proteinen oder Zellulose. Im ersten Schritt des Abbauprozesses findet die Spaltung dieser komplexen Verbindungen in einfachere niedermolekulare Verbindungen wie Einfachzucker, Aminosäuren und Fettsäuren statt. Diese Spaltung in kleinere, wasserlösliche Moleküle wird durch hydrolytische Bakterien mittels sogenannter Exoenzyme bewerkstelligt [46].

- Acidogene Phase (Säurebildung, Versäuerung)

Die Abbauprodukte der Hydrolyse werden in der acidogenen Phase von fermentativen Bakterien aufgenommen und hauptsächlich zu organischen Säuren (kurzkettige Carbonsäuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Propionsäure), Alkoholen, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid vergoren.

Die prozentuale Zusammensetzung der Gärungsprodukte wird dabei durch den Wasserstoffpartialdruck beeinflusst. Ein niedriger Wasserstoffpartialdruck begünstigt die Bildung reduzierter Verbindungen wie Essigsäure [47].

- Acetogene Phase (Acetatbildung)

Anschließend erfolgt die Produktion der Ausgangsprodukte der Methanbildung. Die an dieser Phase beteiligten essigsäurebildenden Bakterien vollziehen die Umwandlung der in der vorherigen Phase gebildeten Carbonsäuren und des Alkohols in Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid.

Dabei nimmt der Wasserstoffpartialdruck abermals eine entscheidende Rolle ein, da die Umsetzung von beispielsweise Propion- oder Buttersäure nur bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck möglich ist [45].

- Methanogene Phase (Methanbildung)

Im letzten Schritt findet die eigentliche Bildung von Methan statt. Dieser Vorgang kann auf zwei unterschiedlichen Routen erfolgen, nämlich einerseits durch acetotrophe Methanbakterien aus Essigsäure (siehe Gleichung 4.1) und andererseits durch hydrogenotrophe Methanbakterien aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (siehe Gleichung 4.2).



Hierbei werden rund 30 % des Methans über die Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenstoffdioxid gebildet [48].

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt innerhalb des anaeroben Abbauprozesses ist bei festen Substraten in der Regel die Hydrolyse. Besteht das Substrat jedoch aus leicht abbaubaren, gelösten Stoffen, so wirkt die Methanbildung über Essigsäure limitierend. [45, 47]

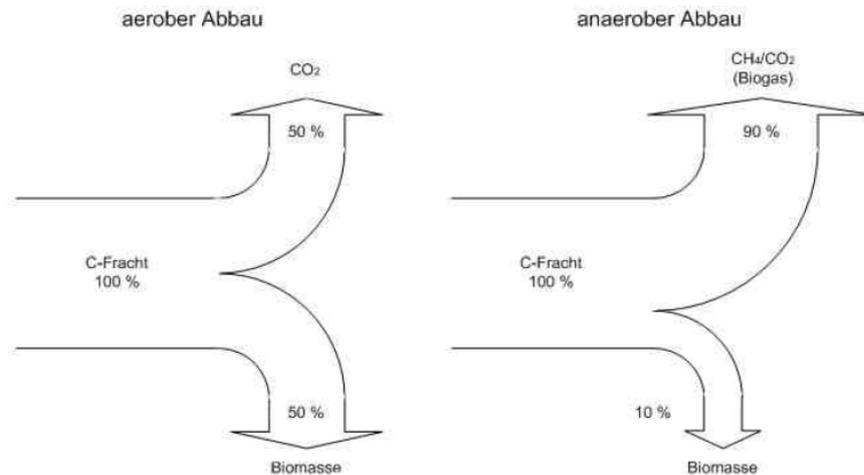


Abbildung 4.2: Vergleich der Kohlenstoffbilanz bei aerobem und anaerobem Abbau, [47]

Die Energiebilanz bzw. Kohlenstoffbilanz des anaeroben Abbaus stellt sich, vor allem in Hinblick auf die energetische Nutzung des durch die Vergärung produzierten Gases, im Vergleich zum aeroben Abbau als sehr vorteilhaft dar (vgl. Abbildung 4.2). Beim aeroben Abbau von Kohlenstoff wird der Kohlenstoff zu annähernd gleichen Teilen zu Biomasse verwertet und zu Gas (Kohlenstoffdioxid) umgesetzt. Diese Bilanz stellt sich beim anaeroben Abbau deutlich differenzierter dar. Hier beträgt der Energiegewinn der Bakterien in Form von neugebildeter Biomasse nur etwa ein Zwanzigstel, absolut gesehen rund 3 bis 10 %, von dem ihrer aeroben Artgenossen. Der größte Teil der Energie, der von den anaeroben Bakterien vergorenen Substrate, verbleibt im Biogas. [47]

### 4.1.3 Einflussgrößen auf den mikrobiellen Abbauprozess

Die Stoffwechselforgänge und damit einhergehend der Abbau organischen Materials wird von einer Vielzahl von äußeren Faktoren beeinflusst, die sich entweder positiv oder negativ auf den Prozess auswirken. Nachfolgend werden die wesentlichsten Faktoren näher diskutiert.

- Temperatur

Hinsichtlich der Temperatur unterscheidet man drei Temperaturniveaus, bei denen die entsprechenden Bakterienstämme optimale Lebensbedingungen vorfinden. In Tabelle 4.1 sind die Temperaturoptima der jeweiligen Stämme dargestellt.

Tabelle 4.1: Einteilung der Bakterienstämme nach der Temperatur

Bakterienstamm	Temperaturoptimum
psychrophile Bakterien	25 °C
mesophile Bakterien	35 °C - 43 °C
thermophile Bakterien	57 °C

Generell führen höhere Temperaturen zu schnelleren Abbauzeiten und zu höherer Gasproduktion. Auf den Methangehalt im Biogas wirkt sich ein höheres Temperaturniveau allerdings negativ aus. Bei steigender Temperatur geht Kohlenstoffdioxid vermehrt von seiner im Substrat gelösten Form in die Gasphase über, wodurch der relative Anteil von Methan im Biogas sinkt [46].

Bei der Wahl der Betriebstemperatur muss beachtet werden, dass das Substrat auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden muss, da beim anaeroben Abbau kaum Abwärme entsteht. Des Weiteren muss der Wassergehalt des Substrates berücksichtigt werden. Die Mehrzahl der Biogasanlagen wird im mesophilen oder thermophilen Temperaturbereich gefahren, wobei beide Betriebsweisen spezielle Vorteile aufweisen (siehe [45]).

- pH-Wert

Der optimale pH-Bereich für die Methanbildung liegt laut Theissing [49] in einem engen Fenster rund um den neutralen Bereich zwischen 6,5 und 7,5. Laufen die Abbauphasen Hydrolyse/Versäuerung und Methanbildung räumlich getrennt voneinander ab, so stellt sich im Bereich der Hydrolyse und Versäuerung ein pH-Wert im sauren Bereich von 5 bis 6,5 ein [45]. Findet der anaerobe Abbau in einem Fermenter statt, so sind primär die Milieuanforderungen der Methanbildner zu erfüllen.

- Nährstoffangebot

Die Bakterien benötigen für den Abbau organischen Materials eine gewisse Zusammensetzung des Substrates. Eder und Schulz [46] geben das Verhältnis der Nährstoffe Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor mit C:N:P = 75:5:1 bis 125:5:1 an. Außerdem sollte das Substrat neben Elementen wie Natrium, Kalium und Calcium auch geringe Konzentrationen von Schwermetallen sowie Spurenelemente (z.B. Eisen, Zink, Kupfer, Molybdän, Mangan, Kobalt, Nickel, Selen) aufweisen.

- Gehalt an Hemmstoffen

Der anaerobe Abbauprozess kann durch eine ganze Reihe von Stoffen gehemmt und im schlimmsten Fall sogar zum Erliegen gebracht werden. Die Hemmstoffe werden entweder durch das Substrat direkt eingebracht oder sie entstehen aus dem Abbauprozess selbst.

Für die Hemmwirkung dieser Stoffe sind einerseits deren Konzentration und deren vorliegende Bindungsform als auch die Bedingungen im Fermenter (Temperatur, pH-Wert) ausschlaggebend. In der Literatur finden sich ausführliche Darstellungen über Hemmstoffe, die Abhängigkeit ihrer Hemmwirkung und ihre Einflüsse auf Parameter wie die Methanbildung oder die Gasausbeute ([47, 46, 45]).

#### **4.1.4 Substrate und Gasausbeute**

Die wesentlichen Substrate für die Vergärung in Biogasanlagen werden gemäß Bayerischem Landesamt für Umwelt [50] in vier Kategorien unterteilt. Dabei handelt es sich um

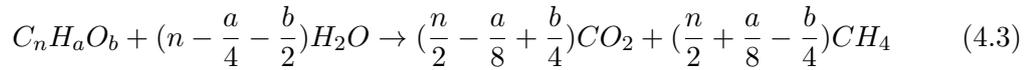
- landwirtschaftliche Stoffe
- Stoffe nach der Nebenprodukte-Vo (EG) Nr. 1774/2002
- organische Reststoffe aus der Industrie
- kommunale und gewerbliche Reststoffe

Zu den landwirtschaftlichen Stoffen zählen Flüssigmist (Gülle), Festmist, Reststoffe aus der Pflanzenproduktion (z.B. Kartoffeln, Rübenblätter) sowie nachwachsende Rohstoffe (z.B. Getreideganzpflanzen, Maissilage, Rüben). Unter die Kategorie Stoffe nach der Nebenprodukte-Vo fallen hauptsächlich Reststoffe aus der Schlachtung. Organische Reststoffe aus der Industrie beinhalten sowohl Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie wie beispielsweise Melasse, Schlempen oder Obsttrester, als auch Reststoffe aus anderen Industrien wie Glycerin aus der Umesterung von Rapsmethylester. Die kommunalen und gewerblichen Reststoffe umfassen Abfälle aus der Biotonne, der Gastronomie (Backfabriken, Gaststätten oder Großküchen) und auch Grüngut.

Als Grundsubstrat kommen in Biogasanlagen meist Gülle bzw. Mist zum Einsatz. Um die Gasausbeute zu steigern, werden zusätzlich zum Grundsubstrat noch sogenannte Ko-substrate mitvergoren. Es ist aber auch möglich, nachwachsende Rohstoffe als alleiniges Substrat zu verwenden, allerdings muss hierbei der Wassergehalt beachtet und gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser eingestellt werden. Im Normalfall wird mit einem Mix aus drei bis vier verschiedenen Substraten gearbeitet. [49]

Die Substratzusammensetzung stellt einen wesentlichen Faktor für den Biogasertrag und die Qualität des Biogases dar. Biogasertrag und -qualität sind maßgeblich vom Gehalt des Substrates an Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten abhängig.

Theoretisch können der Biogasertrag und die Anteile der Hauptkomponenten Methan und Kohlenstoffdioxid des Biogases mittels der Gleichung von Buswell und Mueller (siehe Gleichung 4.3) [51] ermittelt werden.



Theissing [49] beschreibt eine andere Methode zur Berechnung des Biogasertrages und Methangehaltes, welche auf den Ähnlichkeiten der Vorgänge im Rindermagen und in der Biogasanlage basiert. Für die Berechnung werden einerseits die Gehalte eines Substrates an Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten herangezogen und andererseits die Verdaulichkeit dieser Stoffgruppen. Für jede der Stoffgruppen existieren charakteristische Werte für den Biogasertrag sowie für die spezifischen Methangehalte, wie sie in Tabelle 4.2 angeführt sind. Aus diesen Werten und unter Berücksichtigung des Verdauungsquotienten, der angibt, welcher Anteil der Stoffgruppen verdaulich ist und der empirisch ermittelt wird, können die Biogasausbeute und der Methangehalt dieses Gases ermittelt werden.

Tabelle 4.2: Biogasertrag und Methangehalt unterschiedlicher Stoffgruppen, nach [49, 50]

Stoffgruppe	Biogasertrag l/kg oTS	Methangehalt vol-%
Kohlenhydrate	790 - 800	50
Proteine	700	70 - 71
Fette	1200 - 1250	67 - 68

Wie aus der Tabelle entnommen werden kann, können durch Vergärung fett- und proteinreicher Substrate die höchsten Methanerträge erzielt werden. Im Allgemeinen sind der Biogas- und somit auch der Methanertrag nicht stabil, sondern sie sind Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen beruhen einerseits auf der nie gleichbleibenden Zusammensetzung des Substrates. Andererseits sind Biogas- und Methanertrag auch von gewissen betrieblichen Größen wie Gärtemperatur, Verweilzeit im Fermenter oder Gehalt an organischer Trockensubstanz abhängig. Einen weiteren Einflussparameter auf den Methanertrag stellt das Substrat selbst dar, denn der Methangehalt ändert sich beispielsweise bei nachwachsenden Rohstoffen je nach Reifestadium des Substrates.

#### **4.1.5 Produkte des anaeroben Abbauprozesses**

Das erwünschte Produkt des kontrollierten anaeroben Abbaus stellt Biogas dar. Biogas besteht aus den Hauptkomponenten Methan und Kohlenstoffdioxid und enthält noch diverse andere Spurengase wie Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und Ammoniak. In Tabelle 4.3 sind Durchschnittswerte für die Anteile der diversen Komponenten von Biogas dargestellt. Abhängig vom den eingesetzten Substraten weist das Biogas auch noch weitere Begleitstoffe wie höhere Kohlenwasserstoffe oder Siliziumorganika auf.

Die brenntechnischen Kenndaten, die sich aus der angeführten Biogaszusammensetzung ergeben, sind Tabelle 4.4 zu entnehmen.

Als weiteres Produkt des anaeroben Abbaus fällt das vergorene Material, der soge-

Tabelle 4.3: Zusammensetzung von Biogas, [45]

Komponente	Konzentration
Methan	45 - 75 vol-%
Kohlenstoffdioxid	25 - 55 vol-%
Wasser	2 (bei 20°C) - 7 vol-% (bei 40°C)
Schwefelwasserstoff	20 - 20000 ppm
Stickstoff	< 5 vol-%
Sauerstoff	< 3 vol-%
Wasserstoff	< 1 vol-%

Tabelle 4.4: Brenntechnische Kenndaten von Biogas, [14]

Eigenschaft	Wert
relative Gasfeuchte	100 %
Brennwert	6 - 9,3 kWh/m <sup>3</sup>
Wobbe-Index	6 - 11,1 kWh/m <sup>3</sup>
relative Dichte	0,7 - 1,2

nannte Gärrückstand, an. Der Gärrückstand wird aufgrund seiner guten Düngewirkung hauptsächlich auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht und somit dem Kreislauf wieder zugeführt. Die Ausbringung des Gärrestes kann entweder direkt ohne weitere Behandlung erfolgen oder der Gärrest wird vor der Ausbringung einer Aufbereitung unterzogen. [52, 53]

## 4.2 Biogasaufbereitung zu Biomethan - Überblick über die derzeit verfügbaren Biogasaufbereitungsverfahren

Ein Vergleich der Gasqualitäten, die sowohl für die Einspeisung von Gas in das Erdgasnetz und für die Nutzung als Kraftstoff zu erfüllen sind (vgl. Kapitel 2) und der Qualität des Rohbiogases, welches direkt aus dem Fermenter kommt, zeigt eine signifikante Abweichung. Diese Abweichung betrifft vor allem den großen Anteil an Kohlenstoffdioxid im Rohbiogas, welcher auch die brenntechnischen Daten wie Heizwert und Wobbe-Index beeinflusst, aber auch die erhöhten Gehalte an Schwefelwasserstoff und Wasserdampf sowie gegebenenfalls Stickstoff- und Chlorverbindungen.

Um die Anforderungen zur Einspeisung oder zur Nutzung als Kraftstoff hinsichtlich der Qualität zu erfüllen, ist eine Aufbereitung des Biogases erforderlich.

Für die Biogasaufbereitung stehen eine Vielzahl bewährter und erprobter, aber auch neuer und noch in Entwicklung befindlicher Verfahren und Technologien zur Verfügung, die je nach technischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen miteinander verknüpft werden können. Meist kommt eine Kombination aus physikalischen, chemischen und biologischen Verfahrensstufen zur Anwendung [54]. Das Ausmaß der erforderlichen Biogasaufbereitung

ist im Wesentlichen von der späteren Nutzung des Gases abhängig. Abbildung 4.3 gibt einen Überblick über die Stufen der Biogasaufbereitung in Abhängigkeit der jeweiligen Nutzungsrouten.

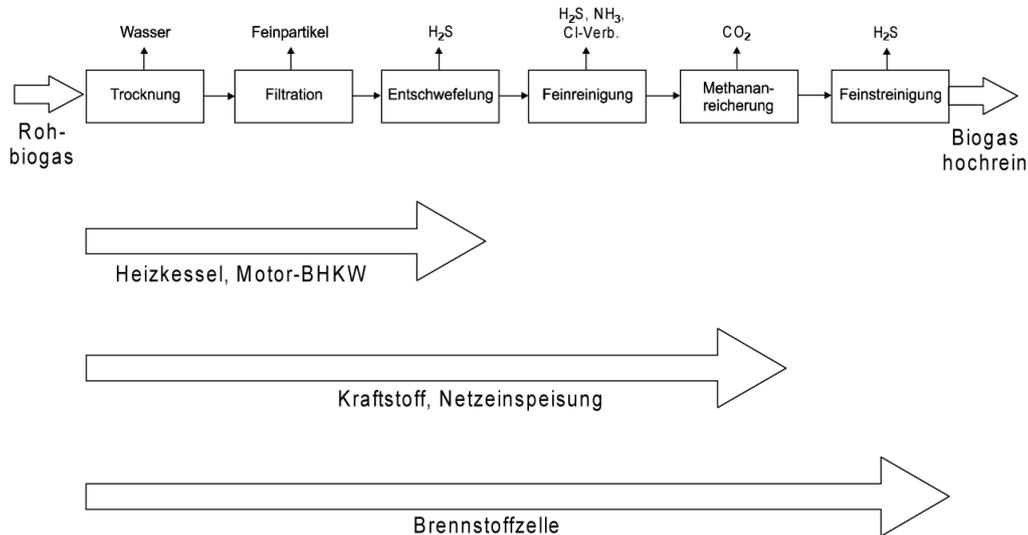


Abbildung 4.3: Aufbereitungsstufen in Abhängigkeit der Gasnutzung, [54]

Wie aus der Abbildung ersichtlich, gestaltet sich die Aufbereitung für die Nutzung des Biogases in einem Heizkessel oder in einem Motor-Blockheizkraftwerk relativ einfach, während die Nutzungsrouten über die Brennstoffzelle hochreines Biogas verlangt und folgedessen die Aufbereitung dementsprechend aufwendig ausfällt.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Erläuterung der Biogasaufbereitung für die Nutzung als Kraftstoff bzw. für die Einspeisung in das Erdgasnetz.

Gemäß Hornbachner et al. [55] wird die Änderung der chemischen Zusammensetzung des Biogases mit dem Ziel, bestimmte Qualitätsanforderungen zu erfüllen, als Aufbereitung definiert. Im Falle der Nutzung des Biogases als Kraftstoff bzw. der Netzeinspeisung umfasst die Aufbereitung sowohl die Reinigung als auch die Methan-anreicherung von Biogas.

Im Rahmen der Reinigung werden aus dem Biogas Gasbegleitstoffe wie Wasserdampf und Schwefelwasserstoff entfernt. Diese Komponenten würden in weiterer Folge zu Beschädigungen des Gasnetzes und/oder zu Schäden bei den Geräten der Verbraucher führen und müssen deshalb abgeschieden werden. Bei der Methan-anreicherung handelt es sich um die Steigerung des Gehaltes an Methan im Biogas, bewerkstelligt durch die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid. Durch die Methan-anreicherung werden die brenntechnischen Kennwerte erhöht und somit an die Qualitätsanforderungen angepasst, da der Anteil des inerten und damit brennwertmindernden Kohlenstoffdioxids gesenkt wird.

Ist das Biogas für eine Nutzung als Erdgassubstitut oder als Kraftstoff vorgesehen, so

würde die Aufbereitung in der Regel folgende Verfahrensschritte umfassen (siehe Abbildungen 4.3 und 4.4): Zunächst werden feste und flüssige Bestandteile wie mitgerissene Feststoffpartikel und Wassertröpfchen entfernt und eine Kondensatabscheidung durchgeführt. Anschließend wird das Biogas einer Trocknung sowie Entschwefelung unterzogen, bevor im letzten Schritt der Aufbereitung die Methananreicherung erfolgt. Danach wird das Biogas auf den erforderlichen Druck verdichtet und im Falle einer Netzeinspeisung odoriert. [56]



Abbildung 4.4: Verfahrensschritte der Biogasaufbereitung, [55]

Für die Stufen der Biogasaufbereitung stehen mehrere Verfahren zur Reinigung und Methananreicherung zur Verfügung. Die Auswahl des geeigneten Verfahrens für den jeweiligen Anwendungsfall hinsichtlich der Verfahrenstechnologie und der Wirtschaftlichkeit ist primär von drei Faktoren abhängig [55]:

- chemische Zusammensetzung des Rohbiogases
- Menge des Rohbiogases, welche direkte Auswirkung auf die Anlagengröße hat
- chemische Zusammensetzung des gewünschten Produktbiogases

#### 4.2.1 Biogasreinigung

Unter dem Begriff der Biogasreinigung wird die Abtrennung der unerwünschten Gasbeigleitetstoffe Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und der Spurengase wie Ammoniak oder Siloxane aus dem Biogas zusammengefasst.

Die Reinigung des Biogases ist vorzusehen, um der Korrosion in den Anlagenteilen vorzubeugen, die andernfalls durch das Zusammenspiel der Komponenten Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff in feuchter Umgebung stattfinden könnte.

Nachfolgend werden die zur Verfügung stehenden Verfahren der Entschwefelung, Trocknung und der Verfahren zur Abtrennung von Spurengasen erläutert.

#### Entschwefelung

Schwefelwasserstoff entsteht während des Vergärungsprozesses aus schwefelhaltigen Aminosäuren und anorganischen Schwefelverbindungen infolge der Aktivitäten Schwefel reduzierender Bakterien [57]. Typische Konzentrationen von Schwefelwasserstoff im Biogas,

welches von der Vergärung landwirtschaftlicher Reststoffe, Bioabfälle und Speiseabfälle stammt, liegen im Bereich von 200 bis 5000 ppm (0,02 bis 0,5 vol-%) [46], bei der Vergärung von Schlempe hingegen beträgt der Gehalt von Schwefelwasserstoff bis zu 30000 ppm (3 vol-%) [58].

Die Verfahren der Schwefelwasserstoffentfernung aus dem Biogas können nach dem Verfahrensprinzip oder nach dem Anwendungsfall unterteilt werden [59].

- nach Verfahrensprinzip: absorptiv, biologisch, chemisch bzw. adsorptiv, sorptionskatalytisch
- nach Anwendungsfall: Grobentschwefelung, Feinentschwefelung

### Biologische Entschwefelungsverfahren

Die biologischen Verfahren der Entschwefelung basieren auf den Schwefelwasserstoff verzehrenden Bakterienarten Thiobacillus und Sulfolobus [60, 58].

Der grundsätzliche Ablauf des Verfahrens gestaltet sich so, dass in einem ersten Schritt (Entschwefelung) der Schwefelwasserstoff in Wasser absorbiert. Danach erfolgt die biologische Oxidation des nunmehr im Wasser gelösten Schwefelwasserstoffs mit Hilfe der Schwefelbakterien (Regenerierung). Die für diesen Prozess benötigten Schwefelbakterien sind bereits in der Vergärungsmasse enthalten. Um die Oxidation zu ermöglichen muss allerdings Luftsauerstoff in den Fermenter zudosiert werden. Das Produkt der biologischen Oxidation ist zunächst elementarer Schwefel, der in einem nächsten Schritt weiter zu Sulfat reagiert (siehe Gleichungen 4.4 und 4.5).



Auch die direkte Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Sulfat ist möglich, wie Gleichung 4.6 zeigt.



Neben dem Schwefelwasserstoff, welcher den Schwefelbakterien als Energiequelle dient, benötigen sie auch Kohlenstoff, Nährsalze wie Ammonium, Phosphat, Chlorid, Sulfat sowie die Spurenelemente Zink, Calcium, Mangan, Eisen, Molybdän, Kupfer, Kobalt und Nickel [61, 55]. Diese Stoffe liegen üblicherweise in der Vergärungsmasse in hinreichendem Maße vor [55].

Hinsichtlich der Reinigungsleistung ergibt sich aus der Praxis ein Kennwert von  $20 \text{ m}^3/\text{d}$  Biogas, welches mit einer Bakterien-Siedlungsfläche von  $1 \text{ m}^2$  bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  gereinigt werden kann [58, 46]. Untersuchungen zeigen, dass sich der spezifische Abbau mit zunehmender Temperatur bis  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  noch steigern lässt [61].

Die biologischen Verfahren der Entschwefelung können entweder direkt im Fermenter integriert (fermenterintern) oder dem Fermenter nachgeschaltet (extern) als Tropfkörperkolonne mit interner Regenerierung durch Lufteinblasen oder als Biowäscher mit externer Regenerierung ausgeführt werden [8].

Die *fermenterinterne Entschwefelung* ist technisch gesehen ein sehr einfaches Verfahren, da lediglich eine Zudosierung von Luft in den Gasraum des Fermenters realisiert werden muss (vgl. Abbildung 4.5). Die Menge des Lufteintrages wird in der Literatur unterschiedlich angegeben und schwankt je nach Literaturquelle zwischen 8 bis 12 vol-% des Biogasvolumenstroms [59] und 2 bis 6 vol-% [62].

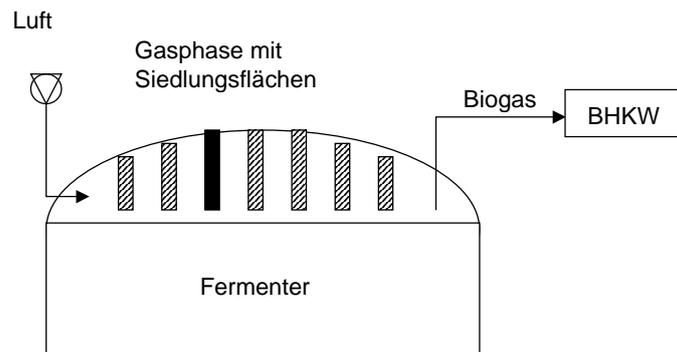


Abbildung 4.5: Schema der biologischen Entschwefelung im Fermenter, [58]

Der technischen Einfachheit als positives Merkmal dieses Verfahrens steht eine ungenaue Steuerung des Luftgebläses als Negativum gegenüber, die zu einem erheblichen Eintrag an Luft und damit an Sauerstoff und Stickstoff im Biogas führt. Zudem lässt die nur sehr grobe Dosierung der Luftzufuhr, vor allem bei sich ändernden Schwefelwasserstoffgehalten im Biogas, bloß eine partielle und unzuverlässige Entschwefelung zu. Bei guter Auslegung der Anlage und optimalen Bedingungen sind allerdings auch Abbauraten von Schwefelwasserstoff von bis zu 95 % möglich [63, 55].

Der Abbaugrad an Schwefelwasserstoff ist in hohem Maße durch die im Fermenter verfügbare Kontaktfläche (für die Immobilisierung der Bakterien [58]) bestimmt [64]. Um eine Steigerung des Abbaugrades der biologischen Entschwefelung zu erreichen, kann dieser Prozess in speziell hierfür ausgelegte, externe Reaktoren ausgelagert werden (aus wirtschaftlichen Überlegungen in der Regel erst oberhalb von 200 kWel [59]).

Im Gegensatz zu der eben beschriebenen fermenterinternen biologischen Entschwefelung stehen (fermenter-)externe biologische Entschwefelungsverfahren. Die räumliche Trennung von Biogasproduktion und Entschwefelung stellt das Charakteristikum dieser externen Verfahren dar. Tropfkörperkolonne und Biowäscher werden den externen biologischen Entschwefelungsverfahren zugeordnet.

In der *Tropfkörperkolonne* werden die Prozessschritte der Absorption von Schwefelwasserstoff und der Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit räumlich vereint in einem Behälter ausgeführt (siehe Abbildung 4.6).

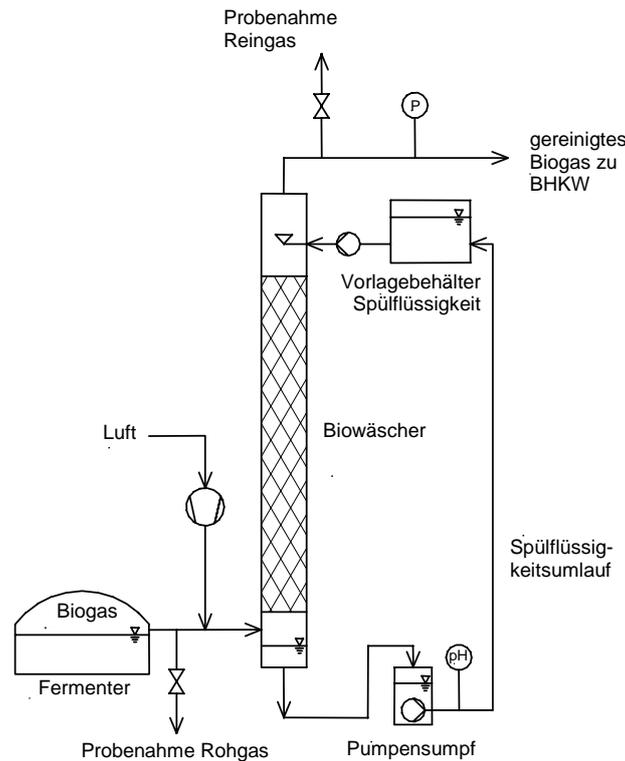


Abbildung 4.6: Schema der biologischen Entschwefelung in der Tropfkörperkolonne (Größenverhältnisse nicht maßstabsgetreu), [61]

Dem aus dem Fermenter kommenden Biogas wird, bevor es in die Tropfkörperkolonne strömt, Luft in der Menge von etwa 2 bis 6 vol-% [59, 57] zudosiert. Nach Ankunft des Biogases in der Kolonne durchströmt das Gas die Kolonne von unten nach oben. Im Gegenstrom dazu wird von oben Waschflüssigkeit aufgegeben, in welcher Schwefelbakterien suspendiert sind. Durch den Kontakt der Gas- und der Flüssigphase erfolgen die Absorption des Schwefelwasserstoffes in der Waschflüssigkeit (also die Entschwefelung) und anschließend die Regenerierung der beladenen Flüssigkeit durch Oxidation zu elementarem Schwefel und Sulfat mittels der in der Flüssigkeit befindlichen Bakterien. Das auf diese Weise entschwefelte Biogas verlässt die Kolonne am Kopf, während sich am Boden der

Kolonne die Waschflüssigkeit sammelt. Diese wird mittels Pumpen im Kreislauf geführt.

Die Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit geschieht also kontinuierlich durch den zugegebenen Luftsauerstoff und die dadurch ermöglichte Oxidation. Die Oxidationsprodukte reichern sich in der Waschflüssigkeit an. Aufgrund der im Laufe der Zeit stetig zunehmenden Beladung muss ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus dem System ausgeschleust und durch frische Waschflüssigkeit ersetzt werden.

Die Tropfkörperkolonne selbst ist als Füllkörperkolonne ausgeführt. Diese Bauform begünstigt den Kontakt und den Austausch der Gas- und Flüssigphase durch die Schaffung sehr großer Oberflächen einerseits und der Ermöglichung langer Kontaktzeiten andererseits. Dadurch lassen sich auch sehr schwer lösliche Schadstoffe abbauen, was in einer Entschwefelungsrate von bis zu 95 % resultiert [55]. Andere Quellen berichten von einer zuverlässigen Konzentration von Schwefelwasserstoff im entschwefelten Biogas von unter 50 ppm-v [59].

Um den Abbau von Schwefelwasserstoff zu begünstigen und somit die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu steigern, sollte die Waschlösung eine Temperatur zwischen 28 und 32 °C aufweisen, da diese Bedingungen das Optimum für die Schwefelbakterien darstellen. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Steuerbarkeit der Luftzudosierung, womit sich der Eintrag von Luft auf einen Gehalt von 1,5 bis 2 vol-% limitieren lässt [59].

Der *Biowäscher* besteht aus zwei Kolonnen, nämlich einem Gegenstromabsorber, in dem die Absorption von Schwefelwasserstoff in die Waschflüssigkeit stattfindet, und einem Bioreaktor, in dem die Regenerierung der beladenen Flüssigkeit erfolgt (vgl. Abbildung 4.7). Die Prozessschritte der Absorption von Schwefelwasserstoff und der Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit werden somit räumlich getrennt durchgeführt.

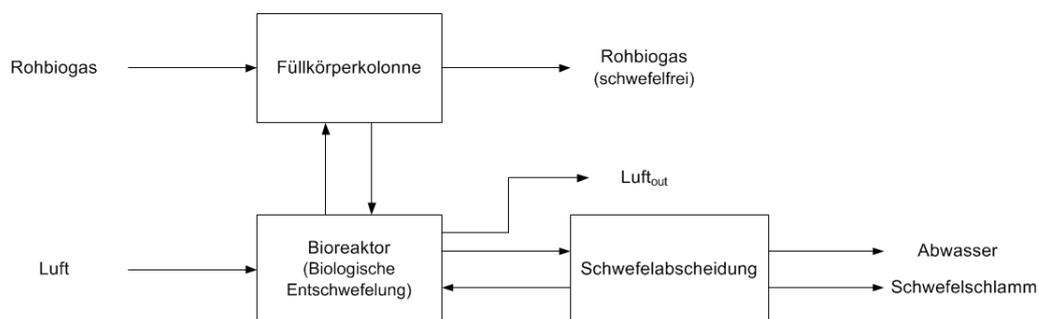


Abbildung 4.7: Schema der biologischen Entschwefelung in einem Biowäscher, nach [59]

Das aus dem Fermenter kommende Biogas durchströmt im ersten Schritt, der Entschwefelung, den Gegenstromabsorber, welcher als Füllkörperkolonne ausgeführt ist, von unten nach oben. Im Gegenstrom dazu wird am oberen Teil der Kolonne eine Waschflüssigkeit

aufgegeben, in welcher Schwefelwasserstoff aus dem Biogas absorbiert wird. Das somit entschwefelte Biogas verlässt die Kolonne.

Die mit Schwefelwasserstoff beladene Waschflüssigkeit sammelt sich am Boden des Gegenstromabsorbers und fließt von dort in weiterer Folge in den Bioreaktor, wo die Regenerierung vollzogen wird. Die Regenerierung wird durch Schwefelbakterien und unter Zudosierung von Luftsauerstoff in den Bioreaktor bewerkstelligt. Die für den Abbau des Schwefelwasserstoffs benötigten Bakterien sind bereits in der Waschflüssigkeit suspendiert. Die Anwesenheit von Sauerstoff ermöglicht den Schwefelbakterien die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in elementaren Schwefel, wobei teilweise eine Weiteroxidation zu Sulfat erfolgt. Die Oxidationsprodukte akkumulieren in der Waschflüssigkeit und werden mit ihr aus dem Bioreaktor in einen Schwefelabscheider ausgekreist. Die auf diese Weise regenerierte Waschflüssigkeit kann somit wieder dem Gegenstromabsorber als Absorptionsmedium zugeführt werden.

Als Waschflüssigkeit kommt entweder verdünnte 20 %ige Natronlauge [64] oder auch reines Wasser zum Einsatz. Der Vorteil von verdünnter Natronlauge als Absorptionsmedium gegenüber reinem Wasser liegt in der höheren Basizität (pH-Wert zwischen 8 und 9), was zu einer größeren Löslichkeit von Schwefelwasserstoff führt und in einer höheren Beladung der Waschflüssigkeit und somit auch in höheren Abscheideraten resultiert.

Auf Grund der Anreicherung der Oxidationsprodukte in der Waschflüssigkeit wird ein Teil davon aus dem System ausgeschleust. Um diese Mengen zu kompensieren, muss ständig frische Waschflüssigkeit eingebracht werden. Zudem muss, um für die Bakterien optimale Lebens- und Wachstumsbedingungen zu schaffen, permanent Nährlösung, in der Regel Gärrestflüssigkeit, in den Bioreaktor zudosiert werden.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der internen biologischen Entschwefelung und der Tropfkörperkolonne besteht in der räumlichen Trennung der Entschwefelung von der Sauerstoff benötigenden Regenerierung. Dadurch erfolgt bei diesem Verfahren kein Lufteintrag in das Biogas. Als nachteilig wird der größere apparative Aufwand gewertet, der die Einsatzbarkeit dieses Verfahrens auf hohe Gasdurchsätze respektive Biogase mit hohen Schwefelwasserstoffgehalten beschränkt [8].

Hinsichtlich der zu erreichenden Endreinheiten von Schwefel im Biogas wird in der Literatur ein Wert von 50 ppm-v und weniger, abhängig vom Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas, angegeben [8].

Generell sind biologische Verfahren nur für die Grobentschwefelung von Biogas geeignet. Im Hinblick auf die die Nutzung des Biogases als Erdgassubstitut kann lediglich die

Variante des Biowäschers zur Entschwefelung eingesetzt werden [8]. Dieses Verfahren ist prädestiniert für die Grobentschwefelung von mittleren bis großen Biogasvolumenströmen bzw. für die Entschwefelung von Biogasen mit sehr hohen Schwefelfrachten bis über  $30000 \text{ mg/m}^3$  [59].

Die interne biologische Entschwefelung und die Variante des Tropfkörpers sind aufgrund des direkten Lufteintrages in das Biogas in Hinblick auf die vorgesehene Nutzung nicht geeignet. Der Lufteintrag in das Biogas würde in weiterer Folge eine Entfernung von Sauerstoff und Stickstoff im Rahmen der weiteren Aufbereitung erforderlich machen. [59]

### Chemische Entschwefelungsverfahren

Die chemischen Verfahren der Entschwefelung können, vergleichbar mit den biologischen Verfahren, entweder direkt im Fermenter integriert durch Zugabe von schwefelbindenden Reagenzien oder dem Fermenter nachgeschaltet als, mit chemisorptiven Sorbentien gefüllter, Festbettadsorber ausgeführt werden [59].

Das Verfahren der *Sulfidfällung* basiert darauf, dass der im Fermenter vorhandene Schwefelwasserstoff sich im Lösungsgleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase befindet. Bei, für die anaerobe Vergärung charakteristischen, pH-Werten im Fermenter im Bereich von 7 bis 8 liegen 40 % des Schwefelwasserstoffs in gelöster, nicht dissoziierter Form vor. Bedingt durch die Zudosierung von Eisenverbindungen und der damit hervorgerufenen Fällungsreaktion des Schwefelwasserstoffs an den Metallverbindungen erfolgt eine Reduktion des Anteil an gelöstem Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase und somit auch eine deutliche Verminderung des Phasenübergangs in die Gasphase. [8]

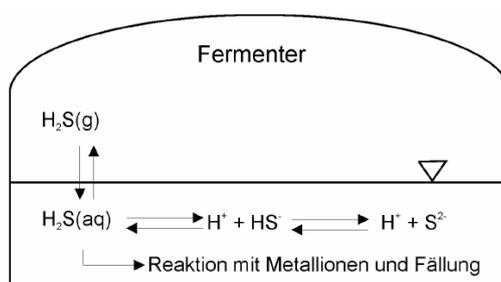
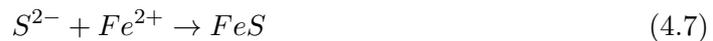


Abbildung 4.8: Schema des Lösungs- und Gleichgewichtes und der chemischen Entschwefelung mittels Sulfidfällung, [8]

Bei der Sulfidfällung, einem Vertreter der fermenterinternen Entschwefelungsvariante, erfolgt zunächst die Zugabe von Fe<sup>2+</sup>-Ionen direkt in den Fermenter. Auch die Zugabe vor dem eigentlichen Vergärungsprozess zu den Substraten ist möglich. Die Zugabe der Fe<sup>2+</sup>-Ionen bewirkt die Bindung der S<sup>2-</sup>-Ionen an die Fe<sup>2+</sup>-Ionen gemäß Gleichung 4.7 und dadurch in weiterer Folge die Bildung von Eisen(II)-sulfid.



Das unlösliche Fällungsprodukt reichert sich als Salz in der Vergärungsmasse an. Dieser Umstand führt im Laufe der Zeit zu einer Aufsatzung des anfallenden Gärrestes [63].

$Fe^{2+}$ -Ionen können entweder in Form von Eisensalz oder Salzlösung eingebracht werden. Als geeignete Salze für diesen Anwendungszweck haben sich Eisenchlorid und Eisen(II)-sulfat erwiesen [8].

Die technisch einfache Durchführbarkeit ist als Vorteil bei diesem Verfahren zu werten, zumal lediglich ein Vorlagetank für das Salz und eine Dosiereinrichtung benötigt werden. Ein Nachteil besteht in der geringen Lastwechseldynamik im Falle schwankender Schwefelgehalte in den Substraten [59].

Mit diesem Verfahren kann eine Entschwefelung von 2000 ppm-v Schwefelwasserstoff im Rohbiogas auf 20 ppm-v Schwefelwasserstoff im entschwefelten Biogas erbracht werden [65]. Um diesen Entschwefelungsgrad zu erreichen ist die Zugabe von 120 bis 160 g/Nm<sup>3</sup> Rohbiogas notwendig. Urban et al. [8] geben für landwirtschaftliche Biogasanlagen einen groben Richtwert von 33 g Fe/m<sup>3</sup> Substrat für die Rohbiogasentschwefelung an, während in Martens [66] ein Wert von etwa 0,0421 Eisensalzlösung/m<sup>3</sup> Rohbiogas zu finden ist. Das Swedish Gas Center [67] berichtet von einer, mit diesem Verfahren erreichbaren, typischen Endreinheit von 100 bis 150 ppm Schwefelwasserstoff im entschwefelten Biogas. Der letztendlich erzielbare Entschwefelungsgrad korreliert naturgemäß mit der zugegebenen Menge an Eisensalz sowie dem Gehalt an Schwefelwasserstoff im Rohbiogas.

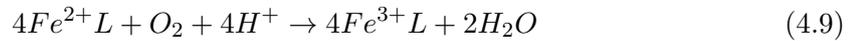
Das *Entschwefelungsverfahren mittels Eisenchelate* beruht auf dem Prinzip einer Eisen-Redox-Reaktion, mit deren Hilfe Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel umgeformt wird.

Bei diesem Verfahren findet die Entschwefelung dem Fermenter nachgeschaltet statt. Dazu wird das aus dem Fermenter kommende Rohbiogas durch einen Behälter geleitet, welcher mit einer wässrigen Lösung aus  $Fe^{3+}$ -Ionen aufgefüllt ist. Beim Durchströmen des Gases durch den Behälter wird eine Reaktion des im Rohbiogas enthaltenen Schwefelwasserstoffs mit den  $Fe^{3+}$ -Ionen hervorgerufen. Die Reaktion bewirkt eine Reduktion der  $Fe^{3+}$ -Ionen zu  $Fe^{2+}$ -Ionen unter gleichzeitiger Bildung von elementarem Schwefel (siehe Gleichung 4.8).



Der elementare Schwefel reichert sich in der Lösung an und wird, ab einem Gehalt von 10 bis 15 gew-%, mechanisch durch Filtrieren oder Dekantieren abgetrennt.

Die Regenerierung der reduzierten  $Fe^{2+}$ -Ionen erfolgt durch Aufoxidation zu  $Fe^{3+}$ -Ionen unter Zugabe von Sauerstoff und Wasser gemäß Gleichung 4.9.



Die Ausführung der Regenerierung kann dabei auf zwei Arten realisiert werden. Die eine Ausführung besteht darin, dass die Entschwefelung und die Reinigung in einem Behälter, also räumlich vereint, stattfinden. Dazu wird dem Behälter, den auch das Rohbiogas zum Zweck der Entschwefelung durchströmt, Luft zugegeben, welche für die Regenerierung benötigt wird. Die andere Möglichkeit beruht auf einer räumlichen Trennung der Entschwefelung und der Regenerierung. Dazu bedarf es zweier Behälter, so dass in einem Behälter die Entschwefelung durchgeführt wird und die beladene Lösung anschließend einem zweiten Behälter zugeführt wird. Im zweiten Behälter erfolgt ebenso ein Luftertrag, damit die Regenerierung ermöglicht wird, allerdings mit dem Vorteil, dass eine Verunreinigung des Biogases mit Luft vermieden wird. [57]

Hohe Sauerstoffgehalte begünstigen die Entstehung von Thiosulfaten. Diese Substanzen weisen zwar Vorteile wie die Stabilisierung der Chelatisierung sowie die Reduktion des Chemikalienverbrauchs auf, auf der anderen Seite vermögen sie den pH-Wert negativ zu verändern. Erweist sich die Zugabe von Luft als zu hoch, werden die gebildeten Salze mit Lauge neutralisiert, was eine direkte Auswirkung auf die Betriebskosten zur Folge hat.

Abhängig von den Faktoren pH-Wert im Absorber und Kohlenstoffdioxidpartialdruck im Rohbiogas stellen sich Kohlensäure- und folglich Karbonatbildung ein. In einigen Fällen erfordert dies die Zugabe von Kalilauge in den Absorber. [59]

Dieses Verfahren ist dazu ausgelegt, um Schwefelmengen von 200 kg bis 20 t pro Tag zu bewältigen. Dabei können bei Volumenströmen von rund um  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  Gase, die Schwefelwasserstoffgehalte von etwa 0,1 bis 3 % aufweisen, entschwefelt werden [59]. Was die Entschwefelungsleistung anbelangt, so ist die Erzielung von Entschwefelungsgraden von etwa 99,9 % möglich [57].

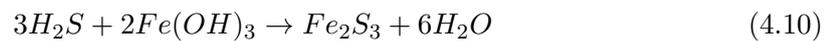
In der Praxis ist das Entschwefelungsverfahren mittels Eisenchelate als LO-CAT – Prozess bekannt. Für eine nähere Beschreibung der Anlagenauslegung und der Betriebsweisen sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur [59, 65] verwiesen.

Das *Entschwefelungsverfahren mit eisenhaltigen Reinigungsmassen* wird, im Rahmen der chemischen Verfahren, den adsorptiven Verfahren zugeordnet. Als Sorbentien kom-

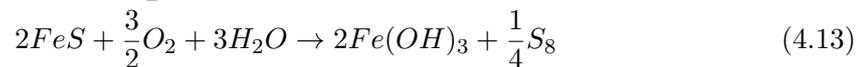
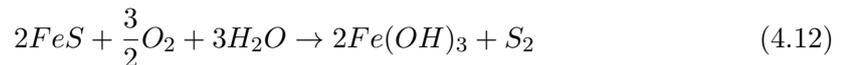
men Eisen(III)-hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), auch bekannt unter den Bezeichnungen Raseneisenerz bzw. Luxmasse, oder Eisen(III)-oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zum Einsatz.

Der Ablauf des Verfahrens bei Verwendung dieser beiden Sorbentien gestaltet sich sehr ähnlich, Unterschiede gibt es lediglich hinsichtlich der Betriebsbedingungen.

Das Entschwefelungsverfahren mit eisenhaltigen Reinigungsmassen basiert auf der Chemisorption von Schwefelwasserstoff durch die Reinigungsmasse und der damit einhergehenden Abtrennung vom Biogasstrom. Dazu wird das aus dem Fermenter kommende Rohbiogas durch einen Behälter geleitet, welcher mit der jeweiligen Reinigungsmasse gefüllt ist. Dabei erfolgt im ersten Schritt des Verfahrens, der Beladung, die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit der Eisenverbindung zu unlöslichem Eisen(III)-sulfid und Wasser gemäß den Gleichungen 4.10 und 4.11 (Gleichung 4.10 für Eisen(III)-hydroxid und Gleichung 4.11 für Eisen(III)-oxid).



Simultan zur Beladung passiert eine teilweise Regenerierung, indem das während der Beladung gebildete Eisen(III)-sulfid wieder aufoxidiert wird. Im Falle von Eisen(III)-hydroxid wird diese Teilregenerierung durch Zugabe von Sauerstoff und Wasser ermöglicht. Eisen(III)-hydroxid sowie elementarer Schwefel stellen die Produkte dieser Teilregenerierung dar (siehe Gleichungen 4.12 und 4.13).



Analog dazu erfolgt im Falle von Eisen(III)-oxid die Teilregenerierung des gebildeten Eisen(III)-sulfids mit Hilfe von Sauerstoff zu Eisen(III)-oxid und elementarem Schwefel (siehe Gleichung 4.14).



Der zweite Teil der Regenerierung umfasst in beiden Fällen die Adsorption des entstandenen Schwefels an die Oberfläche der Reinigungsmasse. Im Laufe der Zeit wird die reaktive Oberfläche für die Umsetzung des Schwefelwasserstoffs und die Anlagerung des Schwefels in so erheblichem Maße verringert, dass ein Austausch der Reinigungsmasse notwendig wird.

Die Regenerierung der Reinigungsmasse ist ein sehr exothermer Prozess, der unter Umständen zur Selbstentzündung führen kann. Aus diesem Grund ist eine Überwachung der Temperatur während der Regenerierung sehr empfehlenswert.

Analog zur Entschwefelung mittels Eisenchelat kann die Regenerierung auch hier entweder räumlich vereint in einem Behälter oder in zwei separaten Behältern ausgeführt werden.

Im Hinblick auf die Betriebsbedingungen arbeitet das Verfahren mit Eisen(III)-hydroxid bei Umgebungstemperaturen und wird in Turmentschwefelern durchgeführt.

Was die Entschwefelungsleistung anbelangt, so wird in der Literatur bei Eingangskonzentrationen von weniger als 1000 ppm bzw. 5000 ppm Schwefelwasserstoff im Rohbiogas bei optimaler Prozessauslegung- und steuerung von Konzentrationen im entschwefelten Biogas von unter 1 ppm bzw. 100 ppm berichtet [59].

Das Verfahren bei Einsatz von Eisen(III)-oxid benötigt Mindesttemperaturen von 12 °C, wobei das Temperaturoptimum bei diesem Verfahren in einem Bereich von 25 bis 50 °C liegt. Die Bindung von Schwefelwasserstoff an Eisen(III)-oxid wird durch Vorhandensein eines Wasserfilms auf der Sorbensoberfläche beschleunigt [65].

Eisen-(III)-oxid ist in Form von Stahlwollen, imprägnierten Holzhackschnitzeln (Beladung von 20 g Schwefelwasserstoff/100 g Holzhackschnitzel) und Pellets aus rotem Schlick (Beladung von 50 g Schwefelwasserstoff/100 g Pellets bei einer Rohgaskonzentration von 1000 bis 4000 ppm), einem Abfallprodukt aus der Aluminiumproduktion, erhältlich (Werte der Beladungen aus [62]). Vorteilhaft bei der Verwendung von imprägnierten Holzhackschnitzeln ist die Möglichkeit der simultanen Entfernung von Mercaptanen, da diese prinzipiell auch mit imprägnierten Holzhackschnitzeln abtrennbar sind [65, 68]. Als nachteilig erweist sich die Verminderung ihrer Beladungskapazität von ungefähr ein Drittel pro Regenerierung. Somit ist ein Einsatz der Holzhackschnitzel in etwa drei Betriebszyklen möglich, bevor ein Austausch nötig wird [63].

Im praktischen Betrieb können Beladungskapazitäten von 85 % der theoretischen Beladungskapazität erreicht werden. Dies entspricht 0,56 kg Schwefelwasserstoff/kg Eisen(III)-oxid. Eine Steigerung der Beladungskapazität auf bis zu 2,5 kg Schwefelwasserstoff/kg Eisen(III)-oxid ist durch eine Situ-Zudosierung von einigen Zehntel-% Sauerstoff möglich. [68]

Im Allgemeinen lässt sich mit Entschwefelungsverfahren mit eisenhaltigen Reinigungsmassen ein Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas von 50 bis 2500 ppm Schwefelwasserstoff auf 0 bis 10 ppm im entschwefelten Biogas reduzieren [67]. Anderen Literaturquellen zufolge sind bei Einsatz dieses Verfahrens Konzentrationen von Schwefelwasserstoff im entschwefelten Biogas von weniger als 10 ppm [61] bzw. weniger als 1 ppm [55] erzielbar.

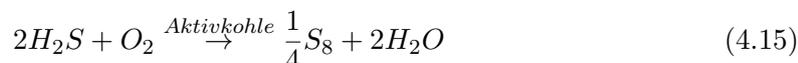
## Sorptionskatalytische Entschwefelungsverfahren

Bei dem Prozess der chemischen Adsorption, auch Chemisorption genannt, ereignen sich am Adsorbens zwei Vorgänge parallel. Zum einen findet die Adsorption der zu entfernenen Komponente an die Oberfläche des Adsorbens statt. Zeitgleich erfolgt eine chemische Reaktion dieser Komponente mit dem Adsorbens, so dass die Komponente nicht mehr nur durch physikalische Kräfte an das Adsorbens gebunden ist, sondern eine chemische Bindung vorliegt.

Das Charakteristikum sorptionskatalytischer Verfahren liegt nun darin, dass diese chemische Reaktion der zu entfernenen Komponente mit dem Adsorbens durch bestimmte Stoffe katalysiert und dadurch eine Beschleunigung der Reaktion erzielt wird. Der Vorteil der Sorptionskatalyse gegenüber der „einfachen“ Adsorption besteht in der verbesserten, erhöhten Beladungskapazität. Des Weiteren ermöglicht die Anwesenheit von Katalysatoren das Ablaufen dieser Reaktion unter relativ milden Bedingungen [63]. Die stärkeren Bindungsenthalpien aufgrund der chemischen Bindung erweisen sich jedoch in Hinsicht auf die Regenerierung als sehr nachteilig.

Schon die ersten Versuche mit, durch Jod aktivierter, Aktivkohle zeigten, dass durch Zusatz von Jod die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel begünstigt wird [69]. Heute arbeiten die sorptionskatalytischen Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff entweder mit Zinkoxid oder mit Aktivkohlen, die mit speziellen, katalytisch wirkenden Stoffen imprägniert bzw. dotiert sind. Zu diesen Stoffen zählen üblicherweise Kaliumjodid, Kaliumcarbonat und Kaliumpermanganat.

Sorptionskatalytische Entschwefelungsverfahren mit imprägnierten Aktivkohlen basieren auf einer, in Gegenwart von Sauerstoff, durch die Aktivkohle katalytisch unterstützten Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel, gemäß Gleichung 4.15 [70].



Der genaue Reaktionsablauf gliedert sich laut Hedden et al. [69] in folgende Einzelschritte (vgl. Abbildung 4.9):

Zunächst erfolgt im Inneren der Aktivkohle, in den Poren, die Bildung eines Wasserfilms, welcher die feste Phase überzieht. In diesem Wasserfilm lösen sich Schwefelwasserstoff und Sauerstoff, wobei Letzterer im Überschuss vorhanden ist und im Zuge der Anlagerung an die Oberfläche der Aktivkohle aktiviert (d.h. in reaktionsfähige Radikale gespalten) wird. Der im Wasserfilm gelöste Schwefelwasserstoff seinerseits dissoziiert, mit der Gasphase im Gleichgewicht befindlich, entsprechend seiner Dissoziationskonstanten in  $H^+$ -Ionen sowie  $SH^-$ -Ionen. Die entstandenen  $SH^-$ -Ionen diffundieren durch den Wasserfilm zur Aktivkoh-

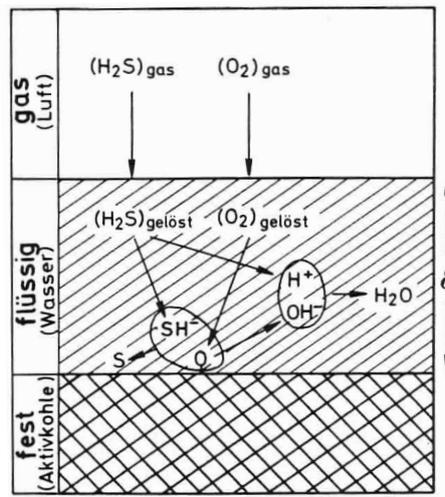
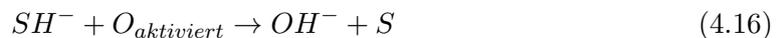


Abbildung 4.9: Modell der Oxidation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle, [69]

lenoberfläche, wo sie auf den zuvor aktivierten Sauerstoff treffen. Als Konsequenz dieses Vorgangs findet eine Austauschreaktion an der Oberfläche der Aktivkohle statt, bei der die  $\text{SH}^-$ -Ionen mit dem aktivierten Sauerstoff zu  $\text{OH}^-$ -Ionen und elementarem Schwefel reagieren (siehe Gleichung 4.16). In weiterer Folge rekombinieren die  $\text{OH}^-$ -Ionen mit den  $\text{H}^+$ -Ionen wieder zu Wasser.



Den eigentlich katalytischen Schritt während des gesamten Reaktionsablaufes stellt die Aktivierung des Sauerstoffs durch die Aktivkohle dar. Im letzten Schritt wird der gebildete Schwefel an der inneren Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert, während das ebenfalls gebildete Wasser von der Katalysatoroberfläche desorbiert wird [70].

Aus der detaillierten Beleuchtung des Reaktionsablaufes ist ersichtlich, dass ein gewisses Maß an Feuchtigkeit im Inneren der Aktivkohlen für die katalytische Wirkung notwendig ist. Diese Feuchtigkeit wird allmählich dem Gasstrom, der Wasserdampf enthält, entzogen und im Korninneren aufgebaut [69].

Generell werden die erwähnten sorptionskatalytischen Entschwefelungsverfahren dem Fermenter nachgeschaltet ausgeführt. Dazu wird das aus dem Fermenter kommende Rohbiogas durch einen Behälter geleitet, welcher mit dem entsprechenden Adsorbens (Aktivkohle, Zinkoxid) aufgefüllt ist. Durch das Durchströmen des Gases durch den Behälter wird eine Chemisorption des im Rohbiogas enthaltenen Schwefelwasserstoffs an das Adsorbens hervorgerufen und somit Schwefelwasserstoff aus dem Rohbiogas entfernt.

Das *Entschwefelungsverfahren mit Kaliumjodid imprägnierter Aktivkohle* erfordert das

Vorhandensein von Sauerstoff und Wasser. In Anwesenheit von Wasser erfolgt die Bildung eines Wasserfilms auf der Oberfläche der Aktivkohle, in welchem sich Schwefelwasserstoff und Sauerstoff lösen. Dabei reagieren die beiden Komponenten zu elementarem Schwefel und Wasser (siehe Gleichung 4.15) bei Temperaturen von 50 bis 70 °C und Drücken von 7 bis 8 bar [62].

Das Reaktionsprodukt Schwefel wird an der inneren Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert und somit aus dem Biogas entfernt, während das andere Produkt Wasser von der Oberfläche der Aktivkohle desorbiert wird. Die Regenerierung der beladenen Aktivkohle ist grundsätzlich mit Heißdampf respektive Heißgas, welche Temperaturen von über 450 °C aufweisen, möglich, allerdings verbleibt eine gewisse Restbeladung auf der Aktivkohle. Im Laufe der Zeit vermindert sich dadurch die Aufnahmekapazität der Aktivkohle für Schwefel, sodass ab einem bestimmten Zeitpunkt ein Austausch der Aktivkohle notwendig wird. Um andernfalls eine Restbeladung der Aktivkohle im Rahmen der Regenerierung zu vermeiden, müsste Heißdampf bzw. Heißgas (beispielsweise Stickstoff) mit Temperaturen von über 800 bis 850 °C verwendet werden.

Das katalytisch wirkende Kaliumjodid, welches einen Gewichtsanteil an der Aktivkohle von 1 bis 5 gew-% hat, dient der Reaktionsbeschleunigung und reduziert die Entstehung von Schwefelsäure.

Hinsichtlich der Beladungskapazitäten und der zu erzielenden Endreinheit an Schwefelwasserstoff im entschwefelten Biogas werden in der Literatur Werte von 150 gew-% Schwefel [59] respektive kleiner 1 mg Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup> angegeben [63].

Als vorteilhaft bei diesem Verfahren sind die hohe Beladungskapazität, die niedrige Betriebstemperatur und die hohe Reinheit im entschwefelten Biogas zu werten. Diesen Vorteilen steht der Bedarf an Wasser und vor allem an Sauerstoff als schwerwiegender Nachteil gegenüber, der dieses Verfahren für die Entschwefelung luftfreier Biogase ungeeignet macht. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu umgehen und dieses Verfahren doch für die Entschwefelung luftfreier Biogase nutzen zu können, besteht in der Verwendung von zwei parallel geschalteten Adsorbern, die wechselseitig beladen und regeneriert werden können.

Das *Entschwefelungsverfahren mit Zinkoxid* verlangt Temperaturen im Bereich von 200 bis 400 °C. Bei diesen Bedingungen erfolgt die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Zinkoxid zu Zinksulfid (unlöslich) und Wasser (siehe Gleichung 4.17).



Zusätzlich zu Schwefelwasserstoff kann ebenso die Abtrennung von Mercaptanen und Carbonylsulfid mit Hilfe von Zinkoxid erreicht werden. Die Voraussetzung für die Abtren-

nung von Mercaptanen und Carbonylsulfid ist eine vorhergehende Hydrolyse, welche durch Beimengung von Kupferoxid oder Aluminiumoxid zum Zinkoxid erreicht werden kann. Zudem sind Temperaturen von 200 bis 400 °C sowie die Gegenwart von Wasser notwendig [65].

Für die Entschwefelung wird in der Literatur ein Wert von 2,4 g Zinkoxid angegeben, der erforderlich ist, um 1 g Schwefel zu entfernen [61].

Eine Regenerierung des beladenen Zinkoxids wird nicht vorgenommen, es wird stattdessen deponiert und durch frisches Adsorbens ersetzt.

Bei Verwendung von Zinkoxid lassen sich Beladungskapazitäten von 17 bis 40 gew-% Schwefel pro kg Zinkoxid erzielen, wobei mit abnehmender Temperatur auch die Beladungskapazität sinkt [59]. Das Verfahren zeichnet sich durch einen sehr hohen Entschwefelungsgrad und einer daraus resultierenden sehr geringen Konzentration von Schwefelwasserstoff im entschwefelten Biogas von unter 1 ppm bis hin zu wenigen ppb aus [59, 65].

Als Nachteil ist die hohe erforderliche Betriebstemperatur anzusehen, welche den Einsatz dieses Verfahrens auf die Feinentschwefelung von Gasen, kombiniert mit anderen Verfahrensstufen, die ebenfalls auf hohem Temperaturniveau arbeiten, beschränkt.

### **Absorptive Entschwefelungsverfahren**

Schwefelwasserstoff kann prinzipiell durch Wäschen mit physikalisch oder chemisch wirkenden Waschflüssigkeiten abgetrennt werden, jedoch erweist sich der Einsatz von Wäschen für die selektive Schwefelwasserstoffentfernung als nicht wirtschaftlich. Aus diesem Grund wird die Schwefelwasserstoffentfernung im Rahmen der Methananreicherung vollzogen, wo eine kombinierte Abtrennung von Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und möglicherweise auch noch anderen Gasbegleitstoffen erfolgt. Deswegen findet sich eine nähere Beschreibung der absorptiven Verfahren im Kapitel Methananreicherung (siehe Kapitel 4.2.2).

### **Bewertung der Entschwefelungsverfahren**

Hinsichtlich der Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität eignet sich unter den biologischen Verfahren zur Entschwefelung nur der Biowäscher mit externer Regenerierung der Waschflüssigkeit. Hierbei dient das Biowäscherverfahren nur zur Grobentschwefelung von Biogas. Bedingt durch den erforderlichen Lufteintrag in das Biogas bei der internen Entschwefelung im Fermenter und der Tropfkörperkolonne ist der Einsatz dieser Verfahren für den gegebenen Zweck auszuschließen. (Die Sauerstoff- und Stickstoffabscheidung aus dem Biogas gestalten sich technisch zu aufwendig und in Folge wirtschaftlich zu teuer.)

Im Rahmen der chemischen Verfahren zur Entschwefelung wird die Sulfidfällung im Fermenter zur Aufbereitung des Biogases auf Erdgasqualität als geeignet erachtet. Auch dieses Verfahren ist nur zur Grobentschwefelung von Biogas gedacht, eine nachfolgende Feinentschwefelung ist unumgänglich. Die Entschwefelungsverfahren mit eisenhaltigen Reinigungsmassen hingegen sind in ihrer Anwendung stark rückläufig. Die Gründe dafür sind im hohen Chemikalienverbrauch und den daraus resultierenden hohen Entsorgungskosten sowie im nicht ganz unproblematischen Verhalten bei der Regenerierung zu finden.

Die sorptionskatalytischen Verfahren mit Verwendung von imprägnierten bzw. dotierten Aktivkohlen oder Zinkoxid kommen in der Regel in der Feinentschwefelung von Biogas zum Einsatz. Zinkoxid im Speziellen wird vorrangig dann zur Feinentschwefelung verwendet, wenn sehr hohe Reinheitsanforderungen an das entschwefelte Biogas gestellt werden. Genauere Bewertungen der unterschiedlichen Entschwefelungsverfahren von Biogas in Hinblick auf die Kriterien Betriebs- und Investitionskosten, Lufteintrag und Entschwefelungsvermögen sowie weitere Details sind in den Literaturquellen [59, 65, 55] zu finden.

### **Trocknung**

Rohbiogas, welches direkt aus der anaeroben Vergärung in einem Fermenter stammt, ist stets mit Wasserdampf gesättigt. Der absolute Wassergehalt des Biogases hängt dabei primär von der Temperatur ab, bei welcher der Vergärungsprozess stattgefunden hat [54]. Für den Gehalt an Wasser im Biogas wird in der Literatur von Werten von 5 % bei einer Temperatur von 35 °C berichtet [67].

Das direkt vom Fermenter kommende Rohbiogas enthält zudem Feststoffpartikel, die zu allererst zusammen mit Flüssigkeitströpfchen mit Hilfe von Filtern, Kiestöpfen (Grobfilter), Patronenfilter (Feinfilter) oder Zyklonabscheider abgetrennt werden [56].

### **Vortrocknung**

Die einfachste Methode der Vortrocknung besteht aus der Kühlung des warmen, aus dem Fermenter kommenden Biogases in erdverlegten, kühleren Rohrleitungen. Dabei erfolgt die Kondensation von zumindest einem Teil des Wasserdampfes aus dem Biogas aufgrund der im Erdreich herrschenden kühleren Bedingungen. Das Kondensat kann an der tiefsten Stelle der Rohrleitung abgeschieden werden. Der mit dieser Methode erreichbare Taupunkt liegt, abhängig von der vorherrschenden Witterung, im Bereich von 10 bis 15 °C [57].

Eine andere Variante der Vortrocknung des Biogases stellt die Verdichtung dar. Im Zuge der Verdichtung des mit Wasserdampf gesättigten Biogases fällt ein, aus Wasser und kondensierten Kohlenwasserstoffen bestehendes, Kondensat an, das mittels Tropfenabscheider abgetrennt werden kann.

## **Adsorptionstrocknung**

Bei der Adsorptionstrocknung stehen als hygroskopisch wirkende Adsorbentien Kieselgel, Molekularsiebe (Zeolithe), Aluminiumoxid sowie Magnesiumoxid zur Verfügung.

Die Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens stellt eine Vorreinigung des Biogases dar. Mit dieser Vorreinigung wird eine Abtrennung von Verunreinigungen wie beispielsweise Öl vor dem Eintreten des Biogases in den Adsorber erreicht. Würden die Verunreinigungen in den Adsorber gelangen, so würde dies zu einer Bindung dieser Stoffe an das Adsorbens und als Konsequenz zu einer reduzierten Aufnahmefähigkeit für Wasser führen.

Im Anschluss an die Vorreinigung wird das Biogas durch einen Behälter geleitet, welcher mit dem jeweiligen Adsorbens gefüllt und als Festbettadsorber ausgeführt ist. Dabei erfolgt die Adsorption des Wassers an das Adsorbens. Im Falle der Verwendung von Kieselgel geschieht die Bindung entweder durch den Gleichgewichtseffekt oder durch Kapillarkondensation bei weitporigen Kieselgelen. Im Falle der Verwendung von Zeoliten erfolgt die Bindung durch den kinetischen oder sterischen Effekt. Das Verfahren der Adsorptionstrocknung wird in der Regel bei Umgebungstemperaturen und Drücken zwischen 6 und 10 bar durchgeführt.

Die Regenerierung des mit Wasser beladenen Adsorbens kann auf zwei unterschiedliche Arten realisiert werden, nämlich warm-regenerierend und kalt-regenerierend.

Das warm-regenerierende Verfahren basiert auf der Desorption durch Temperaturerhöhung. Im Rahmen dieser Regenerierungsart wird der mit Wasser beladene Adsorber entweder direkt beheizt und mit einem Spülgas beaufschlagt oder im Gegenstrom von einem Heißgas (Temperatur etwa 120 bis 150 °C) durchströmt. Als Heißgas kommt hauptsächlich ein Teilstrom des Feedgases oder des getrockneten Gases zur Anwendung, das im Kreislauf geführt wird. Die hohen Temperaturen des Gases bewirken eine Desorption des Wassers, das anschließend mit dem Heißgas ausgetragen wird. In Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt des Regenerierungsgases und Dauer des Spülzyklus ergibt sich ein gewisser Restwassergehalt des regenerierten, getrockneten Adsorbens, aus dem wiederum der erzielbare Taupunkt und der Trocknungsgrad des getrockneten Biogases resultieren. Der Einsatz dieses Verfahrens der Regenerierung beschränkt sich aufgrund des erhöhten Energieaufwandes vorrangig auf größere Durchsätze.

Bei dem kalt-regenerierenden Verfahren (Heatless-Dryer-Prinzip) erfolgt die Desorption mittels Druckabsenkung bzw. Evakuierung und Aufgabe von Spülgas. Als Spülgas wird ein entspannter Teilstrom (10 bis 25 %, meist aber 15 %) des zuvor getrockneten Gases verwendet. Das beladene Regenerierungsgas wird in der Regel nicht mehr dem Kreislauf zurückgeführt sondern verworfen. Dieses Verfahren wird bei kleinen Durchflussmengen

angewendet, da es nur dann wirtschaftlich ist. Das kalt-regenerierende Verfahren weist gegenüber dem warm-regenerierenden Verfahren mehrere Vorteile auf [59].

- technisch einfaches Verfahren
- Erzielung niedriger Taupunkte
- weniger Energie noch Wärmeisolation erforderlich
- längere Lebensdauer des Adsorbens erreichbar, da es keiner thermischen Beanspruchung unterliegt

Um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, ist das Vorhandensein von mindestens zwei Adsorbentien erforderlich, die wechselseitig beladen und regeneriert werden.

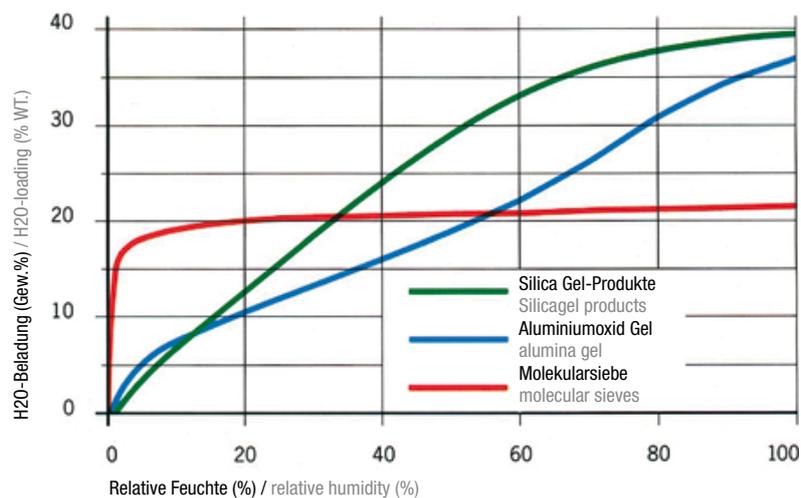


Abbildung 4.10: Beladungskapazität ausgewählter Adsorbentien für Wasser, [71]

Zeolithe besitzen eine hohe Beladungskapazität für Wasser bei Gasen mit geringer relativer Feuchte (vgl. Abbildung 4.10). Sie ermöglichen eine niedrige Taupunkttemperatur von bis zu  $-90^{\circ}\text{C}$ , erfordern jedoch bei der Regenerierung höhere Temperaturen und folglich mehr Energie im Vergleich zu Kieselgel. Kieselgel hingegen wird vorzugsweise für die Trocknung sehr feuchter Gase eingesetzt, da sie in diesem Anwendungsfall hohe Beladungskapazitäten aufweisen. Mit diesem Adsorbens können Taupunkte unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Aluminiumoxide wiederum kommen hauptsächlich zur Trocknung heißer Prozessgase zum Einsatz [65].

Mit dem Verfahren der Adsorptionstrocknung sind in Abhängigkeit des verwendeten Adsorbens Taupunkttemperaturen von mindestens  $-60^{\circ}\text{C}$  erzielbar [19]. Dieses Verfahren kommt hauptsächlich für Volumenströme im Bereich von 100 bis  $100000\text{ m}^3/\text{h}$  zum Einsatz [59].

Generelle Vorteile der Adsorptionstrocknung gegenüber Kondensationstrocknung und Absorptionstrocknung sind in [59] aufgelistet und liegen in

- der hohen Aufnahmekapazität von bis zu fast 40 gew-% für Wasser (spezielle Adsorbentien nehmen auch höhere Kohlenwasserstoffe und Öldämpfe auf)
- dem Erreichen sehr tiefer Taupunkte
- der Wiederverwendbarkeit der Adsorbentien durch die Möglichkeit einer Regenerierung
- der verminderten Korrosionsgefahr in den Apparaten, da keine zusätzlichen Flüssigkeiten für den Prozess benötigt werden
- den geringen Betriebskosten.

### **Kondensationstrocknung**

Das Verfahren der Kondensationstrocknung, welches auch als Kältetrocknung bezeichnet wird, basiert auf dem Prinzip, dass bei Unterschreiten des Taupunktes von Gasen Kondensat ausfällt. Im Falle von Biogas erfolgt bei Abkühlung des Biogases auf Temperaturen unterhalb des Taupunktes die Bildung von Kondensat. Dabei gilt, dass sich umso mehr Kondensat abtrennen lässt, je weiter die Temperatur herabgesetzt wird.

Im ersten Schritt des Verfahrens wird Biogas in einen Wärmeaustauscher (Kältemaschine) geleitet, in dem eine Abkühlung auf 3 bis 5 °C stattfindet. Bei diesen Temperaturen kondensieren sowohl Wasserdampf als auch höhere Kohlenwasserstoffe. Das Kondensat wird abgeschieden und anschließend erfolgt die Wiedererwärmung des Biogases auf Temperaturen im Bereich von 25 °C.

Durch Einsatz des Verfahrens der Kondensationstrocknung können Taupunkte von 0,5 °C [72] bis 1 °C [59] erreicht werden. Weiters lässt sich der Gehalt an Wasserdampf durch Anwendung dieses Verfahrens von etwa 3,1 vol-% bei 30 °C und Umgebungsdruck auf weniger als 0,15 vol-% vermindern [67]. Mit Hilfe einer Gasverdichtung vor der Abkühlung wird eine weitere Herabsetzung der Taupunkttemperatur ermöglicht.

Dieses Verfahren unterliegt keiner Einschränkung im Bezug auf die Höhe der Volumenströme [59].

### **Absorptionstrocknung**

Bei der Absorptionstrocknung stehen als hygroskopisch wirkende Absorbentien Glykol, Triethylenglykol sowie hygroskopische Salze zur Verfügung. Glykol und Triethylenglykol

sind physikalische Waschflüssigkeiten und besitzen die Fähigkeit, nicht nur Wasserdampf sondern auch höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Rohgas zu absorbieren.

Im Falle der Verwendung von Glykol respektive Triethylenglykol als Absorbens wird Biogas im ersten Schritt des Verfahrens durch eine Kolonne geleitet. Typischerweise durchströmt das Biogas die Kolonne von unten nach oben. Im Gegenstrom dazu wird die Waschflüssigkeit von oben zugegeben. Dabei erfolgt die Absorption des Wasserdampfes und der höheren Kohlenwasserstoffe, aber auch von Komponenten wie Schwefelwasserstoff und im ganz geringen Ausmaß auch Kohlenstoffdioxid [63], an das Absorbens. Das Verfahren der Absorptionstrocknung mittels Triethylenglykol wird in der Regel bei Umgebungstemperaturen und Drücken zwischen 20 und 40 bar durchgeführt.

Die Regenerierung des gesättigten Glykols bzw. Triethylenglykols wird thermisch in einer zweiten Kolonne, der Desorptionskolonne, durchgeführt. Hierbei wird die Waschflüssigkeit auf 200 °C erhitzt. Folglich verdampfen die absorbierten Komponenten wie Wasser und andere Begleitstoffe. Das so gereinigte Absorbens wird wieder in den Kreislauf eingespeist und in die Kolonne rückgeführt.

Die Trocknung mit Hilfe hygroskopischer Salze wird üblicherweise in einer mit Salzgranulat befüllten Kolonne vollzogen, die von unten von dem zu trocknenden Biogas durchströmt wird. Dabei erfolgt die Bindung des Wasserdampfes an das Salz. Mit zunehmender Beladung mit Wasser löst sich das Salz auf, wird flüssig und sammelt sich am Boden des Absorbers. Gesättigtes, aufgelöstes Salz wird aus diesem Grund aus der Kolonne abgelassen und durch neues Granulat ersetzt.

Mit dem Verfahren der Absorptionstrocknung mittels Glykol bzw. Triethylenglykol werden Taupunkte von -5 bis zu -15 °C bei Umgebungsdruck ermöglicht [72]. Durch die Absorptionstrocknung mit hygroskopischem Salz kann eine Herabsetzung des Taupunktes bei einem, bei Umgebungstemperatur gesättigten, Gas um 10 bis 15 °C, abhängig vom verwendeten Salz, erreicht werden [57].

Als nachteilig bei diesem Verfahren erweisen sich der hohe apparative Aufwand und die daraus resultierenden hohen Kosten. Deshalb kommt dieses Verfahren hauptsächlich erst für größere Volumenströme zum Einsatz. In der Literatur finden sich allerdings widersprüchliche Angaben über die Höhe der Volumenströme, denn die Werte für die ökonomisch vertretbaren Gasvolumenströme reichen von über 500 m<sup>3</sup>/h [59] bis hin zu einigen 10000 m<sup>3</sup>/h [65].

### **Bewertung der Trocknungsverfahren**

In Hinsicht auf die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität sind unter den Verfah-

ren zur Trocknung von Biogas die Adsorptionstrocknung und die Kondensationstrocknung die Verfahren der Wahl. Die Absorptionstrocknung scheidet aufgrund der erst bei höheren Durchsätzen gegebenen Wirtschaftlichkeit aus. Bei der Kondensationstrocknung ist zu beachten, dass nur durch alleinige Anwendung dieses Verfahren die Kriterien für die Einspeisung ins Erdgasnetz nicht erfüllt sind.

Welches Verfahren bzw. welche Kombination von Verfahren schlussendlich für den gegebenen Fall zum Einsatz kommt, hängt im Wesentlichen von dem gewählten Methananreicherungsverfahren und dem Biogasvolumenstrom ab.

### **Biogasfeinreinigung**

Organische Siliziumverbindungen, so genannte Siloxane, sind chemisch gesehen Sauerstoffverbindungen des Siliziums mit der allgemeinen Summenformel  $\text{H}_3\text{Si}[\text{O}-\text{SiH}_2]_n-\text{O}-\text{SiH}_3$ . Siloxane treten bei der Kofermentation von Lebensmittelresten oder industriellen Abfällen auf und sind, wenn überhaupt im Biogas zu finden, nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Auch höhere und halogenierte Kohlenwasserstoffe (meist chlor- und fluorhaltige Komponenten) sind in Biogas, das aus der Fermentation landwirtschaftlicher Substrate gewonnen wurde, nur in sehr geringen Mengen enthalten.

Für die Abtrennung von Siloxanen und höheren Kohlenwasserstoffen kommen vorrangig adsorptive Verfahren mit Aktivkohle zum Einsatz. Dabei ist zu beachten, dass die Aktivkohle nur eine begrenzte Beladungskapazität für Siloxane aufweist. In der Literatur wird dafür ein theoretischer Wert von 15 gew-% bei Abwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen angegeben. Sind zusätzlich zu den zu entfernenden Siloxanen auch noch höhere Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf im Biogas vorhanden, so findet eine konkurrierende Adsorption an der Aktivkohle statt. Dies hat zur Folge, dass bereits adsorbierte Siloxane von den höheren Kohlenwasserstoffen respektive vom Wasserdampf von ihren Adsorptionsplätzen verdrängt werden. Aus diesem Grund ist hinsichtlich der Beladungskapazität von Aktivkohle für Siloxane in der Praxis von einem Wert von 10 gew-% auszugehen. Ferner ist das zu reinigende Biogas vor Eintritt in die Adsorptionskolonne zu trocknen. Hierbei ist eine relative Feuchte von maximal 30 bis 40 % empfehlenswert, da bei höheren Feuchtegehalten mit dem Auftreten von Kapillarkondensation zu rechnen ist. In diesem Fall wäre aufgrund der vollgesogenen Aktivkohle keine weitere Gasreinigung mehr möglich. Eine Regenerierung der beladenen Aktivkohle ist prinzipiell thermisch oder durch Druckabsenkung bzw. Evakuierung möglich. Im praktischen Betrieb ist die Aktivkohle nur für den einmaligen Gebrauch vorgesehen und wird dann ausgetauscht und entsorgt. [65]

Weitere mögliche Verfahren für die Abtrennung von Siloxanen aus Biogas sind einerseits kryogene Verfahren, bei denen die organischen Siliziumverbindungen bei Abkühlung des Biogases auf bestimmte Temperaturen kondensieren und somit aus dem Biogas ab-

geschieden werden [16]. Andererseits ist die Anwendung absorptiver Verfahren, bei denen die Siloxane in physisorptiven Waschflüssigkeiten gebunden werden, möglich [72].

Die Abtrennung von Ammoniak aus einem Gasstrom wird im industriellen Maßstab mittels einer Wäsche mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure durchgeführt. Für die Biogastechnik ist dieses Verfahren auf Grund des hohen apparativen Aufwandes wirtschaftlich nicht tragbar. Stattdessen erfolgt die Abtrennung von Ammoniak entweder durch Adsorption an mit Phosphorsäure imprägnierter Aktivkohle. Eine andere Möglichkeit der Ammoniakabtrennung besteht im Rahmen der Methananreicherungsprozesse. [67]

Bei der Gülleverwertung und insbesondere bei Einsatz von Abfällen aus der Fischverarbeitung oder der Lebensmittelindustrie kann - in Abhängigkeit von der Stabilität des Faulprozess - Ammoniak in relevanter Menge auftreten. An sich wird Ammoniak nur bei hohen pH-Werten aus dem im flüssigen Gärgut enthaltenen Ammonium freigesetzt und lässt sich damit auch durch entsprechende Fahrweise der Biogasanlage begrenzen. [56]

#### **4.2.2 Methananreicherung**

Unter dem Begriff der Methananreicherung wird die Abtrennung der inerten Komponente Kohlenstoffdioxid aus dem Biogas verstanden. Infolge der Entfernung des Kohlenstoffdioxids findet eine relative Steigerung des Anteils an Methan, also eine Anreicherung an Methan, im Biogas statt. Nachfolgend werden die zur Verfügung stehenden Verfahren der Methananreicherung beschrieben. Dabei werden sowohl das zugrundeliegende Verfahrensprinzip als auch die heute bestehenden und zur Anwendung kommenden Gesamtverfahren näher diskutiert.

#### **Absorptive Verfahren**

Der Begriff Absorption bezeichnet die Aufnahme von Gasen in einer (Wasch-)Flüssigkeit, welche auch Lösungsmittel genannt wird [73, 74].

Im Bereich der Gasproduktion und -aufbereitung werden absorptive Verfahren hauptsächlich zur Abtrennung von sauren Gasbestandteilen wie beispielsweise Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid herangezogen [74].

Im Rahmen der absorptiven Verfahren werden Gas und Waschflüssigkeit in Kontakt gebracht, wodurch ein Übertritt von Komponenten von der Gas- in die Flüssigphase erfolgen kann. Grundsätzlich kann jede Gaskomponente in jeglicher Waschflüssigkeit gelöst werden, allerdings unterscheiden sich hierbei die Bindungskräfte der Komponenten in der jeweiligen Flüssigkeit.

Die Absorption kann entweder von physikalischer Natur (physikalische Absorption) oder von chemischer Natur (chemische Absorption) sein. Die Einteilung in die vorliegende Absorptionsart wird anhand der Bindungskräfte getroffen. Bei der physikalischen Absorption

wird die Gaskomponente lediglich durch van der Waal'sche Kräfte an die Waschflüssigkeit gebunden. Bei der chemischen Absorption hingegen sind die Bindungskräfte höher, da hier eine Reaktion der Gaskomponente mit der Waschflüssigkeit erfolgt.

Die Bindungskraft wiederum hat direkten Einfluss auf die Löslichkeit einer Gaskomponente in der Waschflüssigkeit. Mit zunehmender Bindungskraft einer Waschflüssigkeit für eine Gaskomponente erhöht sich die Löslichkeit der jeweiligen Komponente in der Flüssigkeit und daraus resultierend die Menge dieser Komponente, die aus dem Gas abgetrennt werden kann (bei gleichen Partialdrücken aller Gaskomponenten) [59].

Auf die Absorption kann durch vorherrschende Bedingungen Einfluss genommen werden. Generell begünstigen niedrige Temperaturen respektive hohe Drücke die Absorption.

Die chemische Absorption ermöglicht, infolge der höheren Bindungskräfte und der einhergehenden besseren Löslichkeit, eine größere Beladung der Waschflüssigkeit im Vergleich zu der physikalischen Absorption. Außerdem erlaubt die chemische Absorption eine ungleich größere Selektivität in Hinsicht auf die gezielte Abtrennung spezifischer Komponenten.

Um bei wechselnden Beladungen des Biogases günstige Absorptionsverhältnisse einzustellen, werden zum Teil auch chemische und physikalische Absorption kombiniert eingesetzt.

Der große Nachteil der chemischen Absorption ergibt sich in Hinblick auf die Regenerierung. Die Kehrseite der höheren Bindungskräfte stellt der höhere thermische Aufwand, der für die Regenerierung erforderlich ist, dar. Falls eine Regenerierung eines beladenen chemischen Waschmittels überhaupt möglich ist, dann kann diese nur durch Auskochen realisiert werden. Demgegenüber erfolgt die Regenerierung eines beladenen physikalischen Waschmittels üblicherweise mittels Druckabsenkung und Strippen mit einem Inertgas [75]. Fallweise erfolgt der Strippvorgang auch in Kombination mit einer leichten Erwärmung.

Für absorptive Verfahren steht eine Vielzahl an verschiedenen physikalischen und chemischen Waschflüssigkeiten zur Verfügung. Dementsprechend vielfältig ist die Auswahl an möglichen Waschverfahren zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid und gegebenenfalls auch noch weiteren Gaskomponenten wie Schwefelwasserstoff aus Gasströmen. An dieser Stelle sei auf die Literaturquellen [59, 65, 8, 76] verwiesen, in denen sämtliche Absorptionsverfahren aufgelistet sind.

Im Bereich der Biogasaufbereitung konnten sich zum Zweck der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid im Rahmen der Methananreicherung bei den physikalischen Waschflüssigkeiten vor allem Wasser und organische Lösungsmittel bestehend aus Polyglykolethern durchsetzen [77].

Bei den chemischen Waschflüssigkeiten kommen hauptsächlich Alkanolaminlösungen zum Einsatz [63]. Unter den Alkanolaminen finden vor allem primäre (MEA), sekundäre (DEA) und tertiäre (MDEA) Amine Anwendung (Struktur in [77] veranschaulicht) [78].

Diese Amine besitzen unterschiedliche Eigenschaften in Hinsicht auf die Selektivität gegenüber Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff, auf die Beladungskapazität für diese beiden Gase sowie auf Korrosions- und Umweltverhalten [8].

Tendenziell lässt sich das Verhalten von den primären Aminen hin zu den höheren Aminen durch eine sinkende Beladungskapazität aber auch einen geringeren energetischen Aufwand für die thermische Regenerierung charakterisieren.

Alkanolamine im Allgemeinen neigen dazu sich mit der Zeit zu zersetzen, wobei die Zersetzungsneigung durch hohe Temperaturen, wie sie eben besonders bei der thermischen Regenerierung auftreten, begünstigt wird. Zudem weisen sie eine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff auf, da eine Umwandlung von Aminen zu organischen Säuren wie Essigsäure, Ammoniak und Amiden in Gegenwart von Sauerstoff möglich ist. [77]

Nachfolgend werden nun die Absorptionsverfahren beschrieben, die auf den genannten Waschflüssigkeiten basieren. Das Grundprinzip, auf dem all diese Verfahren beruhen, stellt die unterschiedliche Löslichkeit von den im Biogas enthaltenen Komponenten, in diesem Fall primär von Kohlenstoffdioxid und Methan, in den jeweiligen Waschflüssigkeiten dar.

Das *Verfahren der Druckwasserwäsche* basiert auf der ungleich besseren Löslichkeit von sowohl sauren Gaskomponenten wie Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff als auch basischen Gaskomponenten wie Ammoniak in Wasser in Vergleich zu hydrophoben Gaskomponenten wie Kohlenwasserstoffen (vergleiche Tabelle 4.5) [79].

Die Löslichkeit der Komponenten im Wasser und auch die Beladungskapazität können durch das Vorherrschen niedriger Temperaturen oder hoher Drücke gesteigert werden.

So ermöglicht eine Abkühlung des Waschwassers von 25 auf 7 °C in etwa eine Verdoppelung der Beladungskapazität [8]. Auch eine Erhöhung des Druckes bewirkt eine Steigerung der möglichen Beladungskapazität.

Tabelle 4.5: Löslichkeiten der Hauptkomponenten von Biogas in Wasser, [80]

Biogaskomponente	Löslichkeit bei 1 bar Partialdruck des gelösten Gases [mmol/(kg bar)]	
	0°C	25°C
Kohlenstoffdioxid	75	34
Methan	2,45	1,32
Schwefelwasserstoff	205	102

Im ersten Schritt des eigentlichen Absorptionsverfahrens mit Wasser gelangt das verdichtete Biogas in eine Absorptionskolonne, die zum Zweck der Vergrößerung der Kontaktfläche von Waschwasser und Biogas als Füllkörperkolonne ausgeführt ist. Das Biogas tritt am Boden der Kolonne ein und durchströmt sie von unten nach oben. Im Gegenstrom

zum Biogas wird Washwasser aufgegeben. Sobald es zum Kontakt der Gas- mit der Flüssigphase kommt, findet die Absorption des Kohlenstoffdioxids und Schwefelwasserstoffs in das Washwasser statt. Zusätzlich wird auch Ammoniak absorbiert sowie noch eventuell im Biogas vorhandene Stäube und Mikroorganismen vom Washwasser aufgenommen. Zudem erfolgt die Absorption von Methan in Wasser, allerdings nur in sehr geringem Ausmaß. Das nun methanangereicherte und mit Wasserdampf gesättigte Biogas verlässt die Absorptionskolonne am oberen Ende, während sich am Boden der Kolonne das beladene Washwasser sammelt.

Mit dem beladenen Washwasser kann nun auf zwei unterschiedliche Arten verfahren werden.

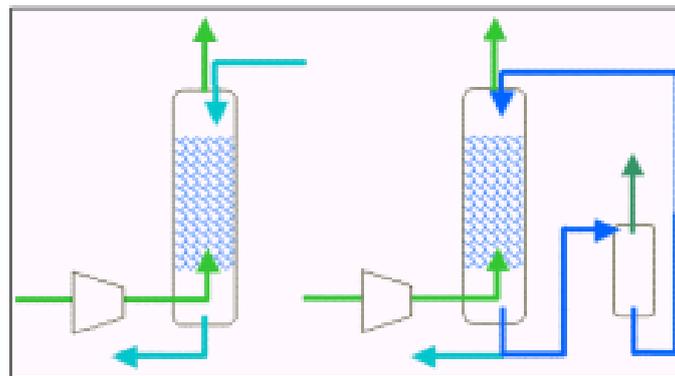


Abbildung 4.11: Schema des Durchflusssystems (links) und Zirkulationssystems (rechts) bei der Druckwasserwäsche, [79]

Findet das Durchflusssystem Anwendung, so wird keine Regenerierung des Washwassers vorgenommen (vgl. Abbildung 4.11). Bei diesem System wird das Washwasser nur für einen einmaligen Gebrauch in der Absorptionskolonne verwendet und danach aus dem System ausgeschleust. Mit dieser Variante können die größten Reinheiten erzielt werden. Das Durchflusssystem ist nur dort sinnvoll einsetzbar, wo Wasser billig zur Verfügung steht und ist somit prädestiniert für den Einsatz in Kläranlagen. Das beladene Washwasser wird nach dem Gebrauch direkt in die Kläranlage geleitet. Dieses Verfahren wird heute, auch aufgrund der hohen Wasserverbräuche, nicht mehr eingesetzt [81].

Steht hingegen nur Trinkwasser zur Verfügung, so wird das Zirkulationssystem bevorzugt. Bei diesem System erfolgt eine zweistufige Regenerierung des beladenen Washwassers (siehe Abbildung 4.12). Zunächst wird das Washwasser vom Boden der Absorptionskolonne einer zweiten Kolonne, der sogenannten Flash-Kolonne, zugeführt. In dieser Kolonne wird das unter Druck stehende Washwasser auf einen mittleren Druck entspannt, wobei Gas entweicht, das zu großen Teilen aus Methan besteht. Üblicherweise wird dieses Gas zum Zweck der Ausbeutesteigerung wieder vor die Absorptionskolonne zurückgeführt und dem Biogas zugemischt. Im nächsten Schritt der Regenerierung wird das Washwasser weiter in die sogenannte Desorptionskolonne geleitet. In dieser Kolonne, die gleich wie die

Absorptionskolonne ausgeführt ist, wird das Waschwasser von oben aufgegeben während im Gegenstrom dazu bei atmosphärischen Bedingungen Inertgas eingeblasen wird. Dieser Strippvorgang bewirkt das Übertreten der im Waschwasser gelösten Komponenten (Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff, Methan, Ammoniak) in die Gasphase. Das Inertgas, das nun überwiegend mit Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff beladen ist, verlässt die Kolonne am oberen Ende, wird anschließend aufgrund der Methanfracht einer thermischen Nachbehandlung unterzogen und schlussendlich in die Atmosphäre abgelassen [57]. Das nun regenerierte Waschwasser, das sich am Boden der Desorptionskolonne sammelt, wird wieder dem Kreislauf zugeführt und zur Absorptionskolonne geleitet.

Bei der Kreislaufführung von Waschwasser wird ständig ein kleiner Teil durch Frischwasser ausgetauscht, da es in der Desorptionskolonne aufgrund der hohen Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser nicht gelingt, den gesamten Schwefelwasserstoff aus dem Waschwasser abzutrennen. Im Falle des Einsatzes von Luft als Inertgas für den Strippvorgang ist es außerdem möglich, dass ein Teil des Schwefelwasserstoffs durch den Lufteintrag zu elementarem Schwefel oxidiert, der sich in weiterer Folge im System anreichert und in Folge Verstopfungen verursachen kann [67].

Ein Beispiel eines Gesamtverfahrens der Druckwasserwäsche, welches die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität ermöglicht, ist in Abbildung 4.12 darstellt.

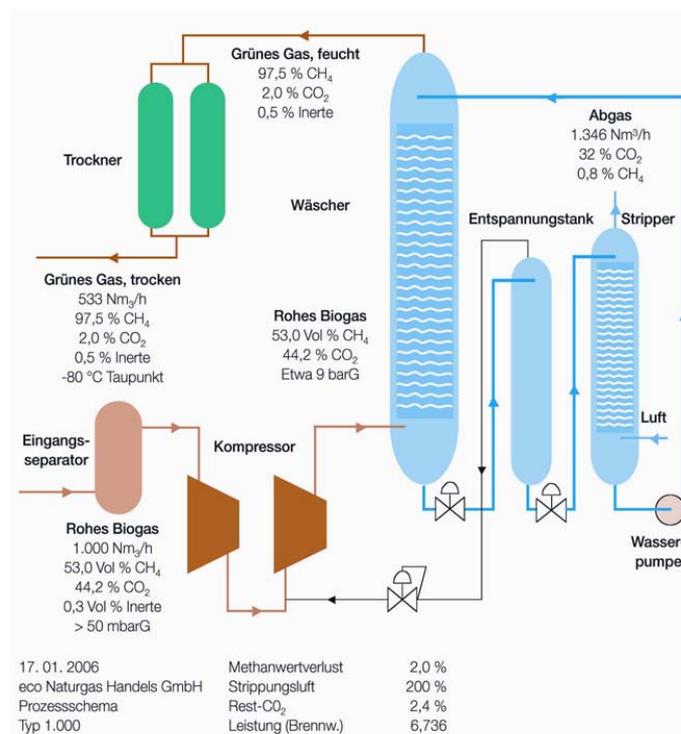


Abbildung 4.12: Fließbild des Verfahrens der Druckwasserwäsche zur Methananreicherung, [80]

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass Biogas vor Eintritt in die Absorptionskolonne noch einige Verfahrensstufen durchläuft. Zunächst wird das Biogas einer Vorreinigung zur Abscheidung von Wassertröpfchen und Schwebstoffen sowie einer Verdichtung unterzogen. Die Verdichtung ist meist mehrstufig und mit Zwischenkühlung ausgeführt. Danach wird das Biogas, das nun bei einem Druck zwischen etwa 6 bis 10 bar vorliegt, der Absorptionskolonne zugeführt. Das Waschwasser in der Kolonne weist je nach Verfahrensauslegung 5 bis 25 °C auf. Im Anschluss an die Absorption muss das wasserdampfgesättigte Biogas noch getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt meist mittels einer Adsorption an Molekularsieben. Schließlich verlässt das gereinigte, getrocknete und methanangereicherte Biogas das System.

Mit dem Verfahren der Druckwasserwäsche kann ein Methananteil im angereicherten Biogas von über 98 % erreicht werden [64]. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff kann zuverlässig auf die in den Einspeisekriterien geforderten 5 mg/m<sup>3</sup> reduziert werden, wenn der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas den Wert von 5000 ppm nicht übersteigt. Falls der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas deutlich über diesem Wert liegt, so muss entweder eine Grobentschwefelung vor Eintritt des Biogases in die Druckwasserwäsche oder aber eine Feinreinigung im Anschluss an die Absorption vorgesehen werden. Der Methanschlupf, der im Rahmen dieses Verfahrens entsteht, ist mit einem Wert von unter 1 % zu beziffern [81, 82, 64].

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Flexibilität. So kann der Biogasdurchsatz über die Drehzahlregelung an den Kompressoren innerhalb eines gewissen Bereiches eingestellt werden. Außerdem ist es möglich, Druck- und Temperaturniveau dem Kohlenstoffdioxidgehalt im Biogas anzupassen. Weitere Vorteile sind der kontinuierliche, vollautomatische Betrieb sowie die leichte Wartung der Anlage und die in der Praxis erprobte Zuverlässigkeit. Zudem ist es mit Hilfe dieses Verfahrens möglich, ein zu 100 % feuchtes Gas aufzubereiten und nachfolgend zu trocknen und auch die simultane Absorption von Komponenten wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak erweist sich als vorteilhaft. Einen weiteren Vorteil liefert die Waschflüssigkeit, denn Wasser ist meist leicht verfügbar, ungefährlich und weist günstige Umwelt- und Korrosionseigenschaften auf.

Als nachteilig ist bei diesem Verfahren der hohe Energiebedarf für die Umwälzung der doch erheblichen Mengen an Waschwasser zu werten. [59]

Diese großen Mengen an Waschflüssigkeit ergeben sich bei der Verwendung von Wasser aufgrund der geringen Beladungskapazitäten von Wasser für Kohlenstoffdioxid. Andere, ebenfalls physikalisch wirkende, Waschflüssigkeiten weisen deutlich höhere Beladungskapazitäten für Kohlenstoffdioxid auf (vgl. Tabelle 4.6). Beispiele für diese Waschflüssigkeiten sind Selexol und Genosorb.

Tabelle 4.6: Vergleich der Löslichkeiten der Hauptkomponenten von Biogas in physisorptiven Waschflüssigkeiten, [8]

Biogaskomponente	Waschmittel	
	Wasser	Genosorb 1753
Kohlenstoffdioxid	1700 mg/l bei 20°C	3,19 l/l
Methan	25 mg/l bei 17°C	0,206 l/l
Schwefelwasserstoff	6720 mg/l bei 20°C	21,63 l/l

Das *Verfahren der Selexolwäsche* stellt, wie die Druckwasserwäsche auch, ein physikalisches Absorptionsverfahren dar. Selexol, der Markenname von Polyethylenglykoldimethylether [8], ist weder giftig noch korrosiv und zählt mit zu den am besten geeigneten, um Kohlenstoffdioxid und parallel dazu auch Schwefelwasserstoff aus einem Gas abzutrennen.

Auch dieses Verfahren macht sich die bessere Löslichkeit von Gaskomponenten wie Kohlenstoffdioxid und Schwefelverbindungen im Vergleich zu Methan zunutze. Zudem vermag Selexol neben Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid sowohl organische Schwefelverbindungen und Wasser zu absorbieren [83] als auch Ammoniak [59].

Das eigentliche Absorptionsverfahren mit Selexol gleicht dem der Druckwasserwäsche (siehe Abbildung 4.13), Unterschiede gibt es lediglich hinsichtlich der Betriebsbedingungen. So arbeitet die Selexolwäsche bei Temperaturen von 40 °C respektive im Bereich um 0 °C bei gekühlten Prozessen und Drücken von 20 bis 30 bar.

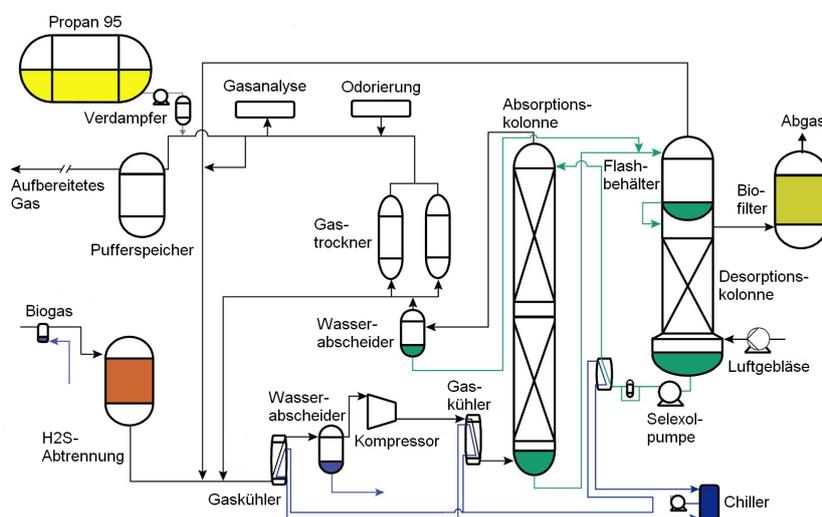


Abbildung 4.13: Fließbild des Verfahrens der Selexolwäsche zur Methananreicherung, nach [67]

Die Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit gestaltet sich, abhängig davon welche Komponenten aus dem Gas absorbiert wurden, unterschiedlich. Im Falle einer ausschließlichen Absorption von Kohlenstoffdioxid (möglich, wenn Biogas vor Absorption einer Ent-

schwefelung und Trocknung unterzogen wurde), und in geringem Maße Methan, erfolgt die Regenerierung, gleich wie bei der Druckwasserwäsche mit Zirkulationssystem, zweistufig. Zunächst wird die Waschflüssigkeit in einem Flash-Behälter auf mittleren Druck entspannt und das dabei freigesetzte, methanreiche Gas wird vor die Absorptionskolonne zurückgeführt. Danach erfolgt in der Desorptionskolonne das Strippen des Selexols mit Luft bei entweder atmosphärischem Druck oder geringem Unterdruck. Das Kohlenstoffdioxid-Luft-Gemisch wird in die Umgebung abgelassen. Das nun regenerierte Selexol wird wieder dem Kreislauf zugeführt und zur Absorptionskolonne geleitet.

Erfolgt neben der Absorption von Kohlenstoffdioxid auch jene von Schwefelverbindungen und Wasser in Selexol, so ist eine thermische Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit mittels Auskochen mit Hilfe von Dampf unumgänglich, um eine ausreichende Reinheit der regenerierten Waschflüssigkeit wiederherzustellen. Der Energiebedarf, der für die thermische Regenerierung aufzuwenden ist, ist in diesem Fall als sehr hoch zu beziffern. Der beladene Dampf, der aus der Desorptionskolonne abgeführt wird, muss zwecks Rückkondensation des Waschmittels sowie Auffangen der Schwefelverbindungen einer Nachbehandlung unterzogen werden.

Mit dem Verfahren der Selexolwäsche kann ein Methananteil im angereicherten Biogas von über 96 % erreicht werden [45].

Die Vorteile des Verfahrens der Selexolwäsche im Vergleich zur Druckwasserwäsche liegen in der signifikant höheren Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff. Im Falle einer ausschließlichen Absorption von Kohlenstoffdioxid ist daher in weiterer Folge weniger Waschflüssigkeit erforderlich, um dieselbe Menge an Kohlenstoffdioxid aus dem Biogas zu entfernen, wodurch auch der energetische Aufwand für die Umwälzung der Waschflüssigkeit um ein Vielfaches sinkt. Somit stellt die Selexolwäsche die energetisch günstigere Alternative zur Druckwasserwäsche dar [59]. Die simultane Absorption von Schwefelverbindungen und Wasser erweist sich einerseits als Vorteil, da dadurch am Ende des Verfahrens das Biogas zugleich methanangereichert, entschwefelt und getrocknet vorliegt. In Hinsicht auf die ungleich aufwendigere Regenerierung stellt dies andererseits einen Nachteil dar. Einen weiteren Vorteil liefert die Waschflüssigkeit, denn Selexol hat einen geringen Dampfdruck, sodass der Verlust an Waschflüssigkeit als zu vernachlässigend betrachtet werden kann [77, 83].

Das *Verfahren der Genosorbwäsche* ist, wie die Druckwasserwäsche und die Selexolwäsche auch, ein physikalisches Absorptionsverfahren. Genosorb, der Markenname für Tetraethylglykoldimethylether [8], weist günstige Korrosionseigenschaften auf und ermöglicht neben der Absorption von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff auch die Absorption von Wasser [8].

Das eigentliche Absorptionsverfahren mit Genosorb funktioniert ebenfalls ähnlich wie die Druckwasserwäsche, Unterschiede bestehen lediglich hinsichtlich der Betriebsbedingungen. So arbeitet die Genosorbwäsche bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 40 °C und Drücken von 7 bar [8]. Die Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit erfolgt zweistufig.

Zunächst wird die Waschflüssigkeit auf 50 °C erwärmt [8] und anschließend in einem Flash-Behälter entspannt, wobei das dabei freigesetzte, methanreiche Gas vor die Absorptionskolonne zurückgeleitet wird. Anschließend wird in der Desorptionskolonne die Waschflüssigkeit mit Luft bei atmosphärischem Druck gestrippt. Das Abgas wird, nach einer thermischen Nachbehandlung, in die Umgebung abgelassen. Das nun regenerierte Genosorb wird wieder dem Kreislauf zugeführt und zur Absorptionskolonne geleitet.

Mit dem Verfahren der Genosorbwäsche ist es möglich, den Methananteil im angereicher-ten Biogas auf 98 % zu erhöhen [84]. Der Methanschlupf, der im Rahmen dieses Verfahrens entsteht, wird mit weniger als 1 % beziffert [85].

Das *Verfahren der drucklosen Diethanolamin-Wäsche* stellt einen Vertreter der chemischen Absorptionsverfahren dar.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass chemische Waschmittel sehr selektiv wirken und somit Kohlenstoffdioxid und in geringerem Maße auch Schwefelwasserstoff selektiv aus dem Gasstrom abgetrennt werden.

Im ersten Schritt des eigentlichen Absorptionsverfahrens mit der Diethanolamin-Lösung gelangt das Biogas, das einen geringen Überdruck im Bereich von einigen Millibar aufweist, in eine Absorptionskolonne. Das Biogas tritt am Boden der Kolonne ein und durchströmt sie von unten nach oben. Im Gegenstrom zum Biogas wird die Waschflüssigkeit aufgegeben. Sobald es zum Kontakt der Gas- mit der Flüssigphase kommt, findet die Absorption des Kohlenstoffdioxids in die Waschflüssigkeit statt. Das nun methanangereicherte und mit Wasserdampf gesättigte Biogas verlässt die Absorptionskolonne am oberen Ende, während sich am Boden der Kolonne die beladene Waschflüssigkeit sammelt.

Die Regenerierung der beladenen Waschflüssigkeit erfolgt thermisch durch Erhitzen. Dazu wird die beladene Waschflüssigkeit auf etwa 160 °C aufgeheizt [8] und einer weiteren Kolonne zugeführt, wo die Abscheidung des desorbierten, freigesetzten Kohlenstoffdioxids von der Diethanollösung stattfindet. Die nun regenerierte Waschflüssigkeit wird gekühlt und kann wieder zur Absorptionskolonne rückgeführt werden.

Abbildung 4.14 zeigt ein Beispiel eines Gesamtverfahrens der drucklosen Aminwäsche, welches die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität ermöglicht.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass das Biogas vor Eintritt in die Absorptionskolonne einer Entschwefelung und Ammoniakabscheidung unterzogen wird. Diese Reinigung ist



Das *Verfahren der Druckwechseladsorption* basiert auf der ungleich besseren Adsorption von Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Methan auf sämtlichen Adsorbentien wie Aktivkohle, Kohlenstoffmolekularsieve oder auch Zeolithe. Neben Kohlenstoffdioxid werden auch höhere Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, Wasser, Silizium-, Fluor- und Chlorverbindungen, Geruchsstoffe sowie teilweise Stickstoff und Sauerstoff an das Adsorbens gebunden.

Im ersten Schritt des eigentlichen Adsorptionsverfahrens gelangt das verdichtete Biogas in eine mit Adsorbentien gefüllte Kolonne, die es von unten nach oben durchströmt. Sobald es zum Kontakt der Gasphase mit der Festphase kommt, findet die Adsorption des Kohlenstoffdioxids an das Adsorbens statt. Das nun methanangereicherte Biogas verlässt die Adsorptionskolonne am oberen Ende. Das beladene Adsorbens wird einer mehrstufigen Regenerierung unterzogen. Zunächst wird die Kolonne auf einen mittleren Druck entspannt, wobei Gas entweicht, das zu großen Teilen aus Methan besteht. Im nächsten Schritt der Regenerierung wird das Adsorbens weiter bis auf Umgebungsdruck entspannt und fallweise auch mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert. Das dabei freigesetzte Gas, das hauptsächlich Kohlenstoffdioxid enthält, wird anschließend einer Abgasnachbehandlung zugeführt und danach in die Atmosphäre abgelassen. Nachdem die Regenerierung beendet ist, erfolgt in der Kolonne der Druckaufbau auf Adsorptionsdruck. Damit kann der Adsorber wieder für die nächste Adsorption eingesetzt werden.

Um das Verfahren kontinuierlich zu gestalten, kommen mehrere Adsorber, in der Regel vier, sechs oder neun [88] zum Einsatz, welche die Schritte der Adsorption, Desorption und des Druckaufbaus parallel durchlaufen (siehe Abbildung 4.15). Dabei wird zur Ausbeutesteigerung das Gas, das während der Regenerierungsstufen bei unterschiedlichen Drücken gewonnen wurde, zum Druckaufbau in den anderen Adsorbern herangezogen.

Ein Beispiel eines Gesamtverfahrens der Druckwechseladsorption, welches die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität ermöglicht, ist in Abbildung 4.16 darstellt.

Die Abbildung zeigt, dass Biogas vor Eintritt in den Adsorber einige Verfahrensstufen durchläuft. Nach der Verdichtung des Biogases auf etwa 4 bis 10 bar wird es einer Entschwefelung unterzogen. Im Anschluss an die Entschwefelung erfolgt die Trocknung des Biogases, bevor es der Druckwechseladsorption zugeführt wird. Die Kolonne ist in der Regel mit Kohlenstoffmolekularsieben gefüllt, die üblicherweise als Adsorbens für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid zur Anwendung kommen. Die Entschwefelung und Trocknung des Biogases vor der eigentlichen Adsorption ist notwendig, da Kohlenstoffmolekularsieve Schwefelwasserstoff und auch Wasser adsorbieren und somit die Beladungskapazität für Kohlenstoffdioxid reduziert wird [64]. Zudem adsorbiert Schwefelwasserstoff irreversibel an Kohlenstoffmolekularsieben und muss deshalb schon vorher abgetrennt werden [67, 88]. Bei

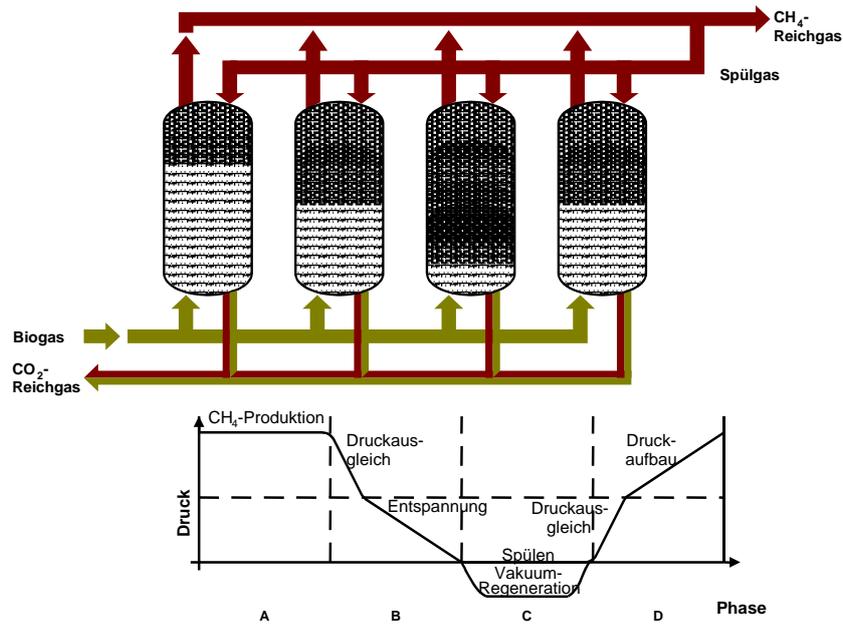


Abbildung 4.15: Funktionsweise einer kontinuierlich betriebenen Druckwechseladsorptionsanlage, [89]

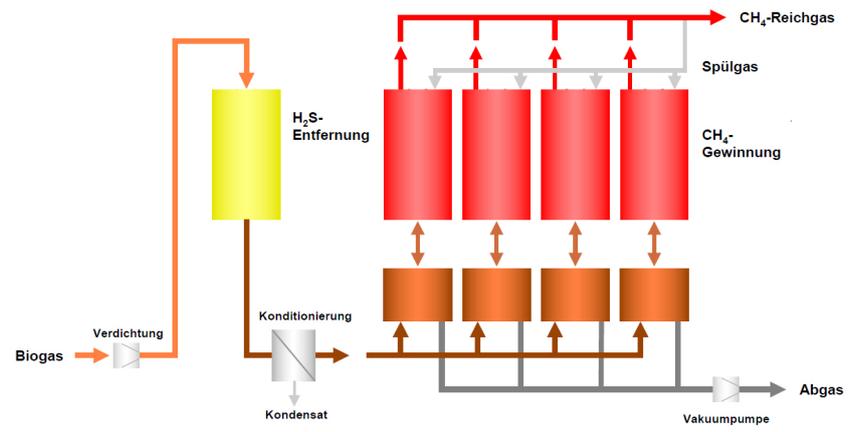


Abbildung 4.16: Fließbild des Verfahrens der Druckwechseladsorption zur Methananreicherung, [89]

dem dargestellten Gesamtverfahren der Druckwechseladsorption durchströmt das Biogas vor Eintritt in die Adsorber sogenannte Vorfilter. Diese dienen zur Abscheidung höherer Kohlenwasserstoffe und möglicher anderer Verunreinigungen. Mit dieser Maßnahme wird eine Erhöhung der Standzeiten der Kohlenstoffmolekularsiebe erzielt [59, 8, 89].

Mit dem Verfahren der Druckwasserwäsche kann ein Methananteil im angereicherten Biogas von über 97 % erreicht werden [90]. Der Methanschlupf, der im Rahmen dieses Verfahrens entsteht, ist mit etwa 3 % als hoch zu bewerten [64].

## Membrantrennverfahren

Eine Membran kann im weitesten Sinne als ein Filter gesehen werden, der eine Trennung eines Gemisches dadurch ermöglicht, dass mindestens eine Komponente des zu trennenden Gemisches die Membran nahezu ungehindert passieren kann während die anderen Komponenten unterschiedlich stark zurückgehalten werden (vgl. Abbildung 4.17) [91].

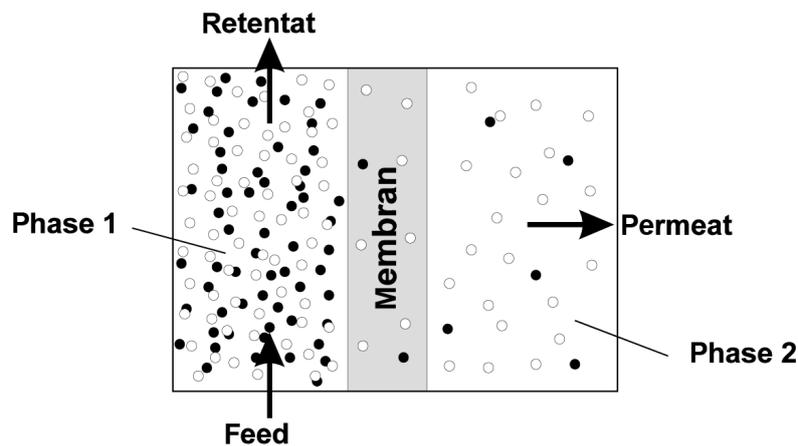


Abbildung 4.17: Prinzip der Trennung von Gemischen mit Hilfe von Membranen, [92]

Im Allgemeinen werden Membrane entsprechend dem Prinzip des Stofftransportes durch die Membran in die zwei Kategorien Porenmembran (Transport durch Poren) und Lösungs-Diffusions-Membran (Transport durch Diffusion, wozu die Komponente aber zuerst in der Membranphase gelöst sein muss, also Absorption in die Membranphase, Diffusion und Desorption), auch als „dichte“ Membran bezeichnet, eingeteilt.

Die Triebkraft für den Stofftransport durch die Membran stellt bei Porenmembranen eine Druckdifferenz zu beiden Seiten der Membran dar, während es sich bei Lösungs-Diffusions-Membranen um eine Differenz des elektrochemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran handelt. Die Realisierung der Potentialdifferenz erfolgt bei den einzelnen Membrantrennverfahren allerdings auf unterschiedliche Weise. Die wesentlichsten Parameter für die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit einer Membran für einen bestimmten Anwendungsfall sind einerseits die Permeabilität, das Produkt aus Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten, und andererseits die Selektivität, also das Verhältnis der Permeabilitäten von Gasen zueinander.

Im Rahmen der Membrantrennverfahren kommt für die Trennung von Gasgemischen das Verfahren der Gaspermeation zur Anwendung. Die Auftrennung von Gasgemischen bzw. die Abtrennung von Gasen aus einem Gemisch mit Hilfe des Verfahrens der Gaspermeation basiert auf den unterschiedlichen Permeabilitäten der einzelnen Gase durch die Membran, die ihrerseits aus verschiedenen Werkstoffen aufgebaut sein kann. So weisen die bei der Gaspermeation bevorzugt eingesetzten, polymeren Membranwerkstoffe wie Zelluloseace-

tat, Polysulfon, Polycarbonat oder aromatische Polyimide sehr hohe Permeabilitäten für Kohlenstoffdioxid, Wasser, Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf. Die Permeabilität für Methan erweist sich im Vergleich dazu hingegen als geringer, wodurch ein Trenneffekt erzielt wird [63, 92]. In Abbildung 4.18 sind die Permeabilitäten von, für Biogas wesentlicher, Gase in Lösungs-Diffusions-Membranen qualitativ dargestellt.

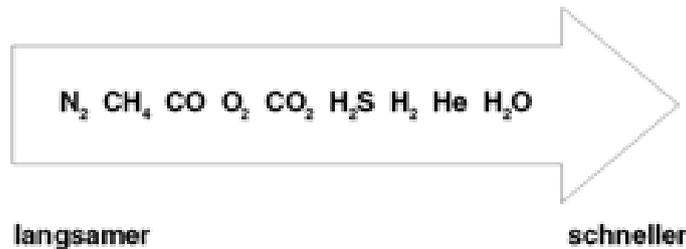


Abbildung 4.18: Qualitative Darstellung der Permeabilitäten ausgewählter Gase in Lösungs-Diffusions-Membranen, nach [91]

Genauere Daten in Bezug auf Permeabilitäten und Selektivitäten von ausgewählten Polymeren für die Gase Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan sind in der Literatur, unter anderem in [93] und [94], zu finden.

Die Trennleistung wird aber nicht nur durch die verwendeten Membranwerkstoffe bestimmt, sondern kann auch durch andere Faktoren beeinflusst werden [59]. Einen dieser Faktoren stellt das angelegte Druckverhältnis dar. Für die Trennung von Gasgemischen mittels Gaspermeation ist eine Differenz der Partialdrücke Voraussetzung. Dieses Druckgefälle kann sowohl durch Überdruck auf der Feedseite als auch durch Unterdruck auf der Permeatseite realisiert werden, wobei in der Regel die erstgenannte Variante zum Einsatz kommt (vgl. Abbildung 4.19) [56]. Großen Einfluss hat auch die Konfiguration der Membranmodule, die entweder einstufig oder mehrstufig angeordnet sowie mit oder ohne Rückführung ausgeführt sein kann.

Bei der Modulkonstruktion handelt es sich um einen weiteren Faktor, mit dem sich die

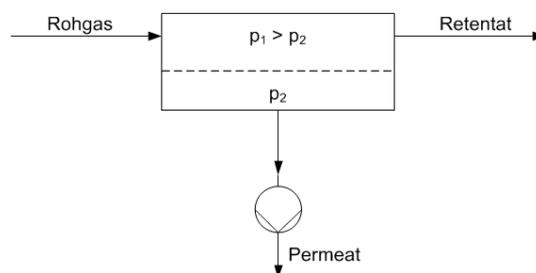


Abbildung 4.19: Schema des angelegten Druckverhältnisses bei dem Verfahren der Gaspermeation

Trennleistung beeinflussen lässt. Bei der Gaspermeation finden hauptsächlich Hohlfaser-, Kapillar- und Wickelmodule Anwendung, die aufgrund ihrer großen, erzielbaren Packungsdichten vorzugsweise herangezogen werden [91].

Im Bereich der Biogasaufbereitung wurde, zum Zweck der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid im Rahmen der Methananreicherung, unter den Membrantrennverfahren erst ein einziges Verfahren in Österreich realisiert. Dieses Membrantrennverfahren wurde von der Technischen Universität Wien, Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation mitentwickelt und wird nachfolgend näher erläutert.

Das *Verfahren der Gaspermeation* basiert auf der selektiven Durchlässigkeit der verwendeten Membran für Kohlenstoffdioxid und auch Wasserdampf, während Methan, im Gegensatz, zurückgehalten wird.

Bei diesem Verfahren kommen dichte Polyimid-Membrane zum Einsatz, die unterschiedliche Löslichkeiten und Diffusivitäten für die im Biogas enthaltenen Gaskomponenten aufweisen [95]. Dies bewirkt in weiterer Folge, dass die einzelnen Gaskomponenten verschieden schnell durch die Membran permeieren, wodurch eine Auftrennung der Gase bewerkstelligt wird. Die Triebkraft für den Transport durch die Membran stellt die Partialdruckdifferenz der einzelnen Gasbestandteile zwischen beiden Seiten der Membran dar.

Wie aus Abbildung 4.20 hervorgeht, erfolgt die Permeation von Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und auch Sauerstoff bevorzugt, sodass diese Gase sich auf der Permeatseite der Membran sammeln. Methan und Stickstoff hingegen weisen lediglich eine geringe Tendenz für die Permeation durch die Membran auf und verbleiben auf der Retentatseite.

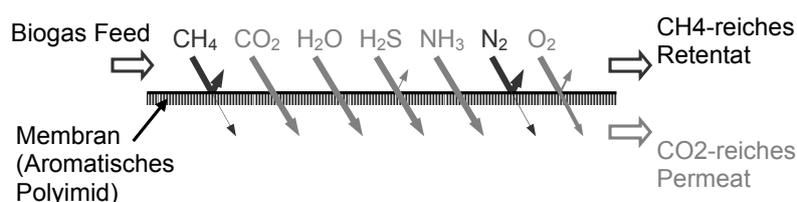


Abbildung 4.20: Qualitative Darstellung der Permeabilitäten von Biogaskomponenten durch eine Polyimid-Membran, [96]

Im eigentlichen Schritt der Trennung des Biogases mit Hilfe einer Membran gelangt das verdichtete Biogas in die Gaspermeationsanlage. Die Gaspermeationsanlage ist zweitstufig mit einem Recycle ausgeführt, um eine Minimierung der Methanverluste zu erreichen [96, 97]. Nachdem das Biogas die erste Membrantrennstufe durchströmt hat, wird der erzeugte Retentatstrom der zweiten Membrantrennstufe zugeführt. Der erzeugte Permeatstrom, der überwiegend aus Kohlenstoffdioxid besteht, wird zur weiteren Verwertung zum

Gasmotor der Biogasanlage geleitet (Offgas). Nach der zweiten Membrantrennstufe liegen ebenso ein Retentat- und ein Permeatstrom vor. Der Permeatstrom, der einen höheren Gehalt an Methan aufweist, wird zum Zweck der Ausbeutesteigerung wieder zurückgeführt und dem Biogas zugemischt. Der Retentatstrom, der das nun methanangereicherte Biogas enthält, verlässt die Gaspermeationsanlage und wird im Anschluss der weiteren Konditionierung für die Einspeisung in das Erdgasnetz zugeführt.

Das Gesamtverfahren der Gaspermeation, welches die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität ermöglicht, ist in Abbildung 4.21 darstellt.

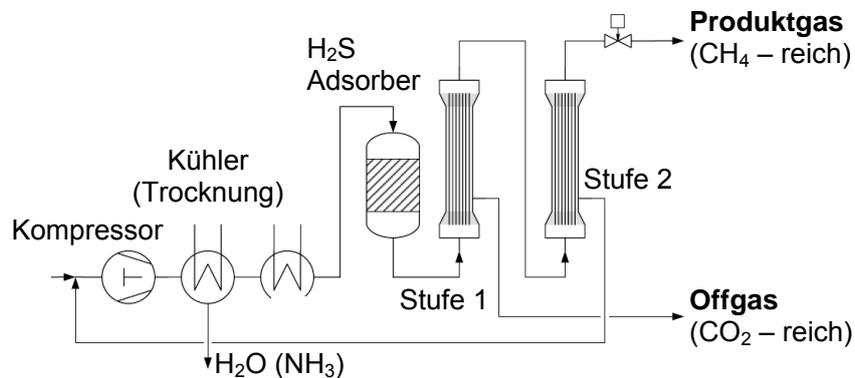


Abbildung 4.21: Fließbild des Verfahrens der Gaspermeation zur Methananreicherung, [96]

Die Abbildung zeigt, dass Biogas vor Eintritt in die Gaspermeationsanlage einige Verfahrensstufen durchläuft. Nach der zweistufigen Verdichtung des Biogases mit Zwischenkühlung auf einen Druck im Bereich von 10 bar wird das Biogas einer Kältetrocknung (Gastemperatur unter  $+7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) unterzogen, bei der neben Wasser auch Ammoniak abgeschieden wird. Im Anschluss daran wird das Biogas wieder erwärmt und einer Entschwefelung zugeführt. Im Rahmen der darauffolgenden Gaspermeation erfolgt die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid und auch Wasserdampf. Danach liegt das Biogas getrocknet und methanangereichert vor und kann der weiteren Konditionierung unterzogen werden.

Mit dem Verfahren der Gaspermeation kann ein Methananteil im angereicherten Biogas von 98 vol-% und mehr erreicht werden [96]. Dieses Verfahren wurde für die Erreichung der Kriterien der ÖVGW-Richtlinien G31 und G33 optimiert und weist in dieser Konfiguration einen Methanschlupf im Bereich von 4 % bis 5 % auf [98].

Die weiteren Forschungsaktivitäten im Bereich der Membrantrennverfahren zur Aufbereitung von Biogas gehen in mehrere Richtungen und umfassen beispielsweise eine simultane Abtrennung von Schwefelkomponenten und Kohlenstoffdioxid [99] oder eine Kombination von Membranprozess und kryogenem Prozess [100].

## Weitere Verfahren

Neben den bisher diskutierten, realisierten und zumeist auch kommerziell verfügbaren Verfahren der Methananreicherung von Biogas gibt es auch weitere Verfahren, mit deren Hilfe die Methananreicherung durchgeführt werden kann. Diese Verfahren befinden sich meist im Entwicklungsstadium und werden hier, um der Vollständigkeit Genüge zu tun, nur kurz erwähnt. Für detaillierte Informationen sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.

Zu diesen Verfahren zählen die *kryogenen Verfahren*, die zwar aus der Erdgasaufbereitung hinlänglich bekannt sind, sich aber im Bereich der Biogasaufbereitung noch nicht durchsetzen konnten. Kryogene Verfahren beruhen darauf, dass Kohlenstoffdioxid und Methan unterschiedliche Siedetemperaturen aufweisen und bei Unterschreiten dieser Siedetemperaturen in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, wodurch eine Trennung der beiden Gase ermöglicht wird (vgl. Abbildung 4.22). Genauere Informationen zu kryogenen Verfahren sind unter anderen in den Literaturquellen [59, 63, 65, 67, 56, 55, 57, 16, 88, 101, 102] zu finden.

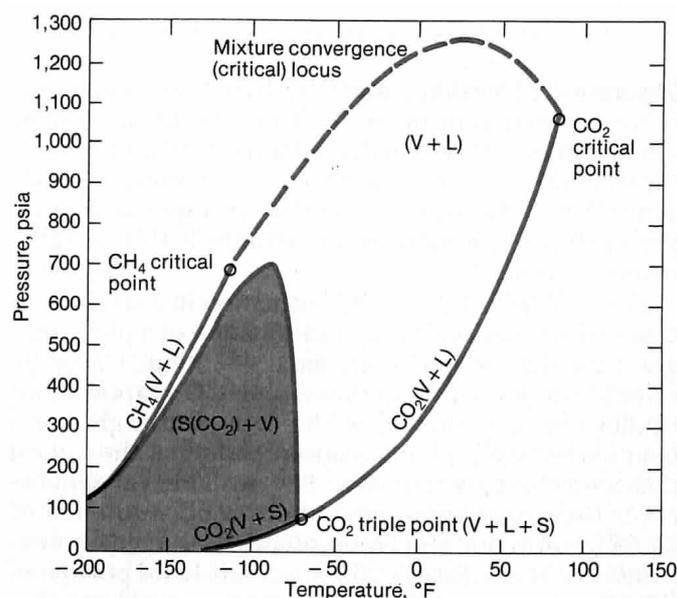


Abbildung 4.22: Phasendiagramm für das System Methan-Kohlenstoffdioxid, [102]

Ein anderes Verfahren der Methananreicherung stellt die sogenannte *In-situ Methananreicherung* im Fermenter dar. Im Rahmen dieses Verfahrens wird Schlamm (die flüssige Phase im Fermenter) aus dem Fermenter einer externen Kolonne zugeführt und dort mit Luft gestrippt. Dieser Vorgang bewirkt die Freisetzung des im Schlamm gelösten Kohlenstoffdioxids. Der Schlamm wird im Anschluss wieder in den Fermenter zurückgeleitet und kann dort wieder Kohlenstoffdioxid aufnehmen. Dadurch wird ein größerer Anteil an Kohlenstoffdioxid im Schlamm gebunden und gleichzeitig der relative Methangehalt im

Gas erhöht [16]. Bisher konnten mit diesem Verfahren allerdings nur Methangehalte von 87 % im angereicherten Biogas erzielt werden [88].

Weitere Verfahren zur Methananreicherung von Biogas, die in der Literatur zu finden sind, beruhen auf *biologischen Vorgängen*. Diese Verfahren beruhen beispielsweise auf der Wirkung von Enzymen [88] oder von bestimmten Bakteriengattungen [72] oder auch Algen [63].

## **5 Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption**

In diesem Kapitel wird ein neues Verfahren zur Methananreicherung von Biogas, basierend auf dem Prinzip der Temperaturwechseladsorption, vorgestellt. Dabei werden sowohl die für die Auslegung dieses Verfahrens notwendigen thermogravimetrischen Messungen beschrieben als auch die Untersuchungen des Verfahrens an einer Versuchsanlage und die daraus resultierenden Erkenntnisse erläutert und diskutiert.

### **5.1 Auswahl des Adsorbens für die Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption**

Aus absorptiven Methananreicherungsverfahren ist bekannt und erwiesen, dass wässrige Aminlösungen für die Absorption von Kohlenstoffdioxid geeignet sind und die Desorption des absorbierten Kohlenstoffdioxids thermisch möglich ist. In dieser Arbeit sollen jedoch Amine in fester Form in einem trockenen Temperaturwechseladsorptionsverfahren zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus einem Methan-Kohlenstoffdioxid-Gemisch verwendet werden.

Die Möglichkeit der Verwendung von trockenen aminofunktionellen Anionenaustauschern für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und auch Schwefelwasserstoff wurde bereits von diversen Autoren (unter anderem [103, 104, 105]) beschrieben. Für diese Arbeit wurde das Adsorbens DIAION WA21J der Firma Resindion, einer Tochtergesellschaft der Mitsubishi Chemical Corporation, für die Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption ausgewählt.

Da es sich bei dem Verfahren der Temperaturwechseladsorption um ein Methananreicherungsverfahren handelt, wird in den, in diesem Kapitel nachfolgend beschriebenen, Messungen und Untersuchungen lediglich das Gasgemisch Methan-Kohlenstoffdioxid betrachtet.

## 5.2 Eigenschaften des Adsorbens DIAION WA21J

Das Adsorbens DIAION WA21J ist ein schwach basischer Anionenaustauscher, der als funktionelle Gruppe ein tertiäres Amin aufweist. Die Matrix des Ionenaustauschers ist strukturell gesehen ein quervernetztes Copolymer, bestehend aus Polystyrol und Divinylbenzol. Als funktionelle Gruppe dient ein tertiäres Amin, Diethylentriamin. Die chemische Struktur des Ionenaustauschers ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

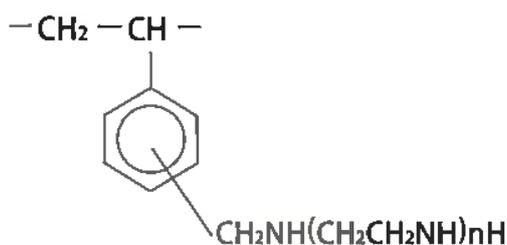


Abbildung 5.1: Chemische Struktur des Ionenaustauschers DIAION WA21J, [106]

Die physikalischen Eigenschaften des verwendeten Adsorbens sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Größe der Adsorbenskörner liegt, laut Produkt- und Sicherheitsdatenblatt, in einem Bereich von 0,3 bis 1,18 mm, wobei die effektive Korngröße 0,4 mm beträgt. Die wahre Dichte und die Schüttungsporosität bewegen sich im Bereich von rund 0,4 kg/l respektive 0,37. Die Zündtemperatur des Adsorbens wird mit 500 °C angegeben. Dennoch wird für den Betrieb eine maximale Temperatur von 100 °C empfohlen.

Tabelle 5.1: Physikalische Eigenschaften des Ionenaustauschers DIAION WA21J, [107, 108]

Physikalische Größe	Einheit	Wert
wahre Dichte	kg/l	1,03 - 1,05
Partikelgrößenbereich	mm	0,3 - 1,18
effektive Korngröße	mm	0,4
Gleichförmigkeitskoeffizient	-	1,6
Zündtemperatur	°C	500
maximale Betriebstemperatur	°C	100
Schüttungsporosität	-	0,36 - 0,38

## 5.3 Thermogravimetrische Messungen zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes

Für die Auslegung von Adsorptionsprozessen sind Daten zur Gleichgewichtsbeladung der aus einem Gasstrom abzutrennenden Komponente und zur Adsorptionskinetik bei Be-

triebsbedingungen unbedingt notwendig [109].

Aus diesem Grund wurden umfangreiche Messungen zu Adsorptionsgleichgewichten und Beladungsverhalten des eingesetzten Adsorbens für die Biogaskomponenten durchgeführt, die nachfolgend dargestellt werden.

### 5.3.1 Beschreibung der Messmethode Thermogravimetrie

Die Messung von Adsorptionsgleichgewichten und Beladungskapazitäten erfolgt vorwiegend mit den drei Methoden Volumetrie, Strömungsmethode und Gravimetrie [110]. In dieser Arbeit wurde die Methode der Thermogravimetrischen Analyse gewählt.

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine Methode, bei der die Masse einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen wird. Als Messgerät für die thermogravimetrischen Messungen kam eine Thermowaage des Typs TG-121 der Firma Cahn zum Einsatz, wie sie in Abbildung 5.2 dargestellt ist.

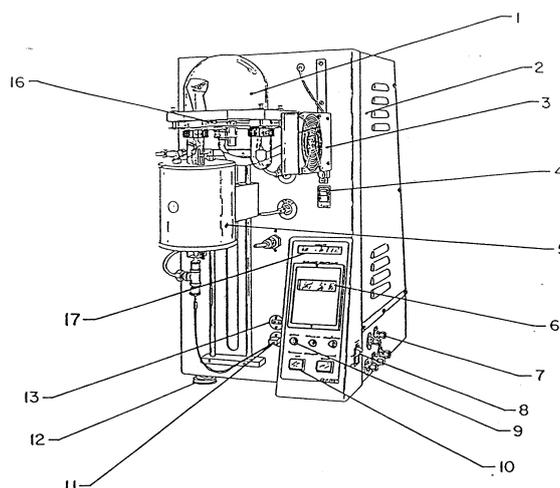


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des thermogravimetrischen Analysators mit Mikrowaage (1), Gestell (2), Kühlventilator (3), Kühlventilatorschalter (4), Ofen (5), Temperaturanzeige (6), Gaskanäle (7), Ofenschalter (8), Zustandsleuchten (9), Hubsteuerung (10), Thermoelementbuchse (11), Nivellierfüßchen (12), Thermoelementbuchse (13), Vakuumkanal (16) und Waagenanzeige (17)

Im Rahmen einer Messung wird eine Probe eines Stoffes in ein kleines Schälchen, das aus inertem Material besteht, gefüllt. Das Schälchen ist von einem Ofen umgeben, der eine Erhitzung der Probe auf bis zu 1100 °C ermöglicht. Eine Abkühlung kann mittels eines Kühlluftstroms durch den Ofenmantel bewirkt werden. Außerdem ist es möglich, den Probenraum mit verschiedenen Gasen zu spülen.

Das Probeschälchen ist an eine Waage gekoppelt, welche die Änderung der Probenmasse während der Versuchsdauer, also während Aufheiz-, Abkühl- und Spülvorgängen, registriert.

### 5.3.2 Ergebnisse aus vorhergehenden thermogravimetrischen Messungen

In einer vorhergehenden Arbeit [111], erstellt von H. Feichtner, wurden bereits thermogravimetrische Messungen zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens des Adsorbens DIAION WA21J durchgeführt. Da die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit grundlegend für diese Arbeit sind, werden die wichtigsten Ergebnisse an dieser Stelle nochmals dargebracht.

Die thermogravimetrischen Messungen in der vorhergehenden Arbeit wurden zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichts des Adsorbens DIAION WA21J für die Gase Kohlenstoffdioxid und Methan gemacht. Auf Basis der Gleichgewichtsdaten erfolgte die Darstellung der Adsorptionsisothermen sowie die Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung, der Isothermenparameter für die Dual-Site-Langmuir-Gleichung und der isosterischen Adsorptionseenthalpie.

In Tabelle 5.2 und Abbildung 5.3 sind die Gleichgewichtsbeladungen für unterschiedliche Partialdrücke von Kohlenstoffdioxid bei Temperaturen im Bereich von 25 bis 80 °C aufgelistet respektive graphisch als Adsorptionsisothermen dargestellt.

Tabelle 5.2: Gleichgewichtsbeladungen für Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen

Gleichgewichtsbeladung		Temperatur $\theta$ [°C]					
$X_{\text{CO}_2}$ [gew-%]		25	40	50	60	70	80
Stoffmengenanteil $y_{\text{CO}_2}$ [mol-%]	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	3,72	2,20	0,67	0,22	0,11	0,04
	2,5	4,55	2,93	1,47	0,53	0,15	0,07
	5	5,23	3,57	2,10	0,88	0,30	0,15
	10	5,93	4,24	2,67	1,26	0,44	0,20
	20	6,69	5,01	3,35	1,87	0,74	0,29
	35	7,35	5,67	4,00	2,45	1,11	0,44
	55	7,92	6,28	4,58	2,96	1,50	0,61
	75	8,44	6,70	5,10	3,39	1,86	0,77
	100	8,96	7,11	5,44	3,74	2,19	0,94

Tabelle 5.3 und Abbildung 5.4 zeigen die Gleichgewichtsbeladungen bzw. Adsorptionsisotherme für Methan bei unterschiedlichen Partialdrücken. Die Messungen für Methan wurden nur bei 25 °C durchgeführt, da theoriegemäß bei niedrigem Temperaturniveau (das dem Temperaturniveau der Adsorption im späteren Verfahren entspricht) die höchsten Beladungswerte erzielt werden.

Die Gleichgewichtsdaten für Kohlenstoffdioxid und Methan wurden durch eine Regression an die Dual-Site-Langmuir-Gleichung angepasst. Die aus der Anpassung der Messdaten

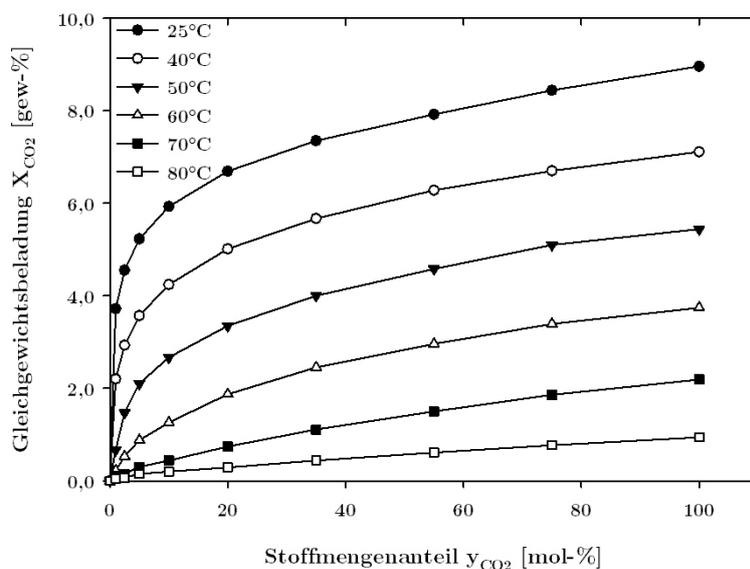


Abbildung 5.3: Adsorptionsisothermen für Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen

Tabelle 5.3: Gleichgewichtsbeladungen für Methan bei 25 °C

Stoffmengenanteil $y_{\text{CH}_4}$ [mol-%]	Gleichgewichtsbeladung $X_{\text{CH}_4}$ [gew-%]
0	0,00
5	0,15
15	0,23
35	0,27
60	0,32
100	0,39

an die Isothermengleichung resultierenden Parameter sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 aufgelistet.

Für Kohlenstoffdioxid erfolgte darüberhinaus auch die Ermittlung der isosterischen Adsorptionseenthalpie aus den Gleichgewichtsdaten. Die Werte für die Adsorptionseenthalpie wurden sowohl aus den thermogravimetrisch gemessenen Daten als auch aus den angepassten Isothermenparametern berechnet. In Abbildung 5.5 ist die isosterische Adsorptionseenthalpie für Kohlenstoffdioxid, bestimmt aus den thermogravimetrischen Messdaten, dargestellt.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die isosterische Adsorptionseenthalpie in zwei lineare Bereiche unterteilt werden kann:

$$0 < X_{\text{CO}_2} < 0,02: \Delta H_{\text{iso,CO}_2} = -137,9 \text{ kJ/mol}$$

$$0,02 \leq X_{\text{CO}_2} \leq 0,08: \Delta H_{\text{iso,CO}_2} = (-166,7 + 1441,5 \cdot X_{\text{CO}_2}) \text{ kJ/mol}$$

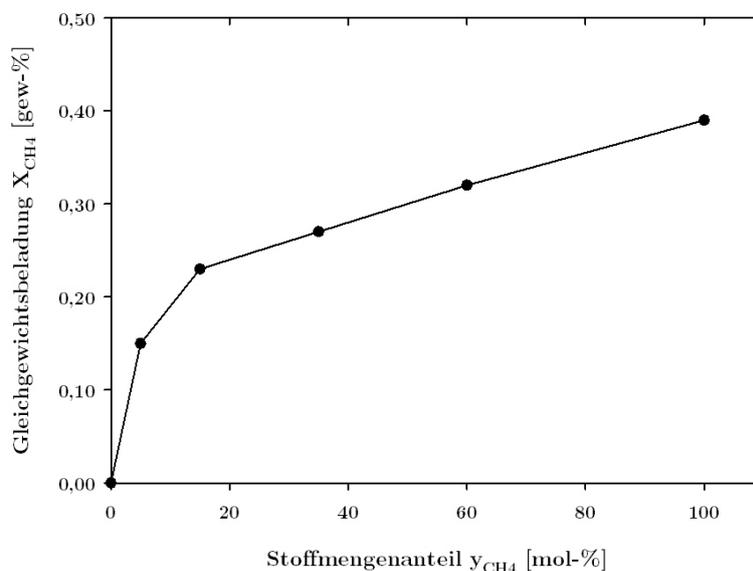


Abbildung 5.4: Adsorptionsisotherme für Methan bei 25°C

Tabelle 5.4: Isothermenparameter für Kohlenstoffdioxid für die Dual-Site-Langmuir-Gleichung

Temperatur $\theta$ [°C]	Dual-Site-Langmuir-Parameter			
	$q_{m1,\text{CO}_2}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$b_{1,\text{CO}_2}$ [1/Pa]	$q_{m2,\text{CO}_2}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$b_{2,\text{CO}_2}$ [1/Pa]
25	1211,1	2,30e-03	1341,2	1,94e-05
40	1211,1	4,92e-04	1341,2	5,27e-06
50	1211,1	9,75e-05	1341,2	1,30e-06
60	1211,1	2,75e-05	1341,2	0
70	1211,1	7,62e-06	1341,2	0
80	1211,1	2,37e-06	1341,2	0

Tabelle 5.5: Isothermenparameter für Methan für die Dual-Site-Langmuir-Gleichung

Temperatur $\theta$ [°C]	Dual-Site-Langmuir-Parameter			
	$q_{m1,\text{CH}_4}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$b_{1,\text{CH}_4}$ [1/Pa]	$q_{m2,\text{CH}_4}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$b_{2,\text{CH}_4}$ [1/Pa]
25	186,0	1,60e-04	179,0	5,70e-06

### 5.3.3 Beschreibung der weiterführenden thermogravimetrischen Messungen

Ausgehend von den Ergebnissen der vorhergehenden Arbeit von Feichtner [111] erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Durchführung weitergehender thermogravimetrischer Messungen. Die Messungen sollten folgende Aspekte näher behandeln und Fragestellungen beantworten:

- Adsorptionsverhalten bei der Beladung des Adsorbens DIAION WA21J mit einem Gasgemisch von Methan und Kohlenstoffdioxid

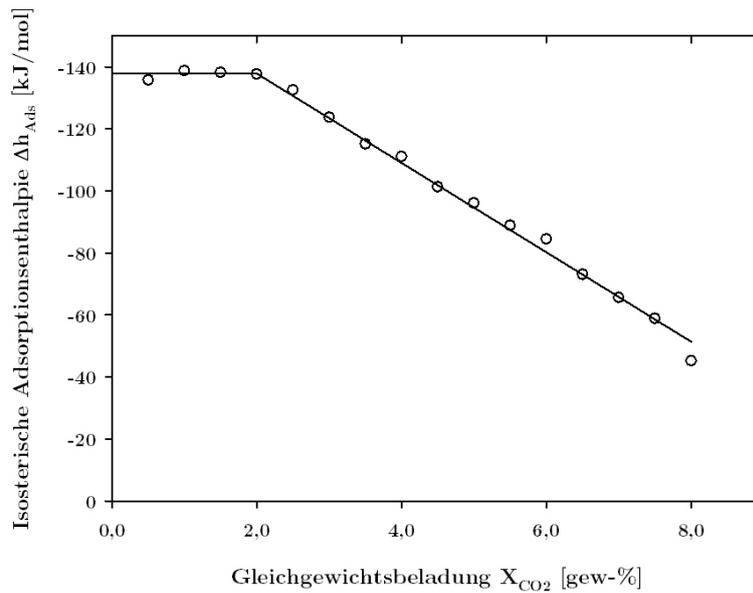


Abbildung 5.5: Isosterische Adsorptionseenthalpie für Kohlenstoffdioxid aus den thermogravimetrisch bestimmten Isothermen

- Auswirkung der Art der Adsorbentrocknung auf die Beladungskapazität des Adsorbens DIAION WA21J
- die Frage der Verdrängungsadsorption (wird Kohlenstoffdioxid von Methan verdrängt)
- Auswirkung der Art der Regenerierung auf die Beladungskapazität des Adsorbens DIAION WA21J
- Screening alternativer Adsorbentien

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, die Adsorption der Gaskomponenten an das Adsorbens DIAION WA21J sowie mögliche Einflüsse und Auswirkungen besser zu verstehen und genauer vorhersagen zu können. Anhand dieser Ergebnisse ist es möglich, Informationen beispielsweise über Methanverluste oder die Notwendigkeit einer Rückführung des Gases im Rahmen der Desorption abzuleiten, welche wiederum wichtige Kriterien für die Konzeption des Verfahrens darstellen.

Zusätzlich zu den Messungen mit dem Adsorbens DIAION WA21J wurden diverse andere Adsorbentien hinsichtlich ihrer Beladungskapazität für Kohlenstoffdioxid getestet. Das Ziel dieses Screenings war das Auffinden eines Adsorbens, das eine höhere Gleichgewichtsbeladung für Kohlenstoffdioxid aufweist, verglichen mit jener von DIAION WA21J.

## **Versuchsdurchführung und Messprogramm**

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit der in Abbildung 5.2 dargestellten Thermowaage des Typs TG-121 der Firma Cahn durchgeführt. Die Eignung von Stickstoff als Inertgas zur Regenerierung und zur Partialdruckeinstellung wurde bereits in der vorhergehenden Arbeit [111] untersucht.

Die einzelnen Messungen gliederten sich in folgende Phasen:

- Aufheizphase auf Regenerierungstemperatur
- Haltephase
- Abkühlphase
- Adsorptionsphase

Nach dem Einwägen der Probe erfolgte zunächst die Aufheizphase auf Regenerierungstemperatur (95 °C/60 °C) unter Stickstoffatmosphäre, um das Adsorbens durch die Regenerierung (Konditionierung) in einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu bringen. Die Probe verblieb sowohl während der gesamten Haltephase und als auch während der Abkühlphase unter Stickstoffatmosphäre. Nach dem Ablauf der Haltedauer bei Regenerierungstemperatur wurde die Probe abgekühlt und nach Erreichen der Adsorptionstemperatur (wahlweise 30 °C/50 °C/70 °C/80 °C) wurde ein Wechsel von der Stickstoffatmosphäre auf die Messgase (Kohlenstoffdioxid und/oder Methan) vollzogen. Durch eine Variation der Volumenströme war es möglich, unterschiedliche Partialdrücke für Methan und Kohlenstoffdioxid einzustellen; für die Einstellung der Stoffmengenanteile wurde Stickstoff verwendet. Nach Erreichen der Massenkonstanz des Adsorbens unter der Messgasatmosphäre konnte die Gleichgewichtsbeladung gemessen werden.

- Messprogramm zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei der Beaufschlagung mit dem Gasgemisch Methan und Kohlenstoffdioxid sowie zur Untersuchung der Auswirkung der Trocknungsart

Im Rahmen der Messungen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens wurde das Adsorbens mit einem Gasgemisch von Methan und Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen (30 °C/50 °C/70 °C/80 °C) beaufschlagt.

Im Rahmen der Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Trocknungsart wurden Beladungsversuche an dem Adsorbens durchgeführt, das zuvor auf unterschiedliche Weise getrocknet wurde. Die Trocknung erfolgte dabei einerseits unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre und andererseits unter inerter Stickstoffatmosphäre. Als Messgas wurde wiederum ein Gemisch der Gase Methan und Kohlenstoffdioxid verwendet. Die Adsorptionstemperatur wurde mit 50 °C festgelegt.

Bei beiden Messreihen wurde die Zusammensetzung des Gasgemisches in Anlehnung an eine natürliche Biogaszusammensetzung mit 65 vol-% Methan und 35 vol-% Kohlenstoffdioxid gewählt. In den Abbildungen 5.6 und 5.7 sind die angewendeten Messprogramme für die beiden Messreihen dargestellt. Die Messprogramme unterscheiden sich lediglich in der Dauer der Haltephase, die bei der Messung zur Untersuchung der Auswirkung der Trocknungsart 60 min, und damit doppelt so lange, andauert verglichen mit der Messung zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei der Beladung mit dem Gasgemisch.

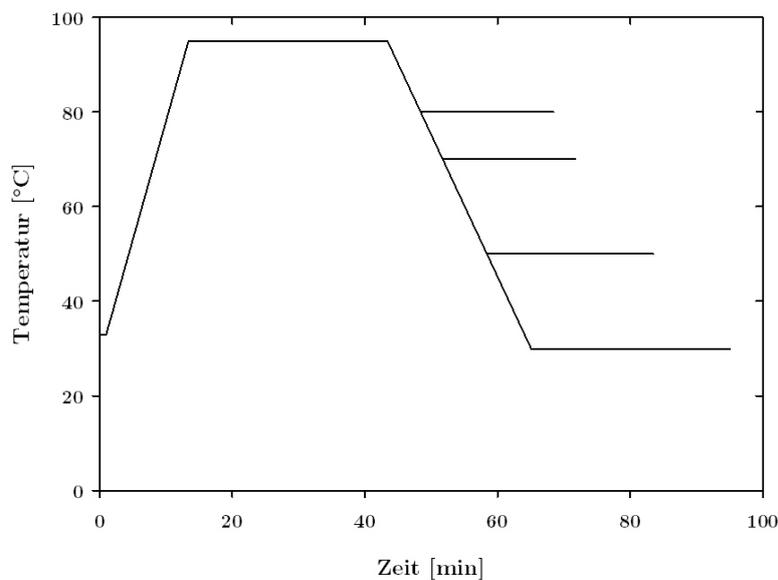


Abbildung 5.6: Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei der Beaufschlagung mit einem Gasgemisch

- Messprogramm zur Untersuchung der Verdrängungsadsorption

Im Unterschied zu den vorherigen Messungen wurden bei diesen Messungen die Gase Methan und Kohlenstoffdioxid nicht gemischt eingeleitet sondern nacheinander eingesetzt. Während der Adsorptionsphase erfolgte zuerst die Aufgabe von einem Gas (Anteil von 100 vol-%) für eine bestimmte Zeitdauer und nach deren Ablauf wurde das andere Gas, ebenfalls mit einem Anteil von 100 vol-%, für dieselbe Zeitdauer aufgegeben. Die Messungen wurden ebenso bei Temperaturen von 30 °C, 50 °C, 70 °C und 80 °C durchgeführt (vgl. Abbildung 5.8).

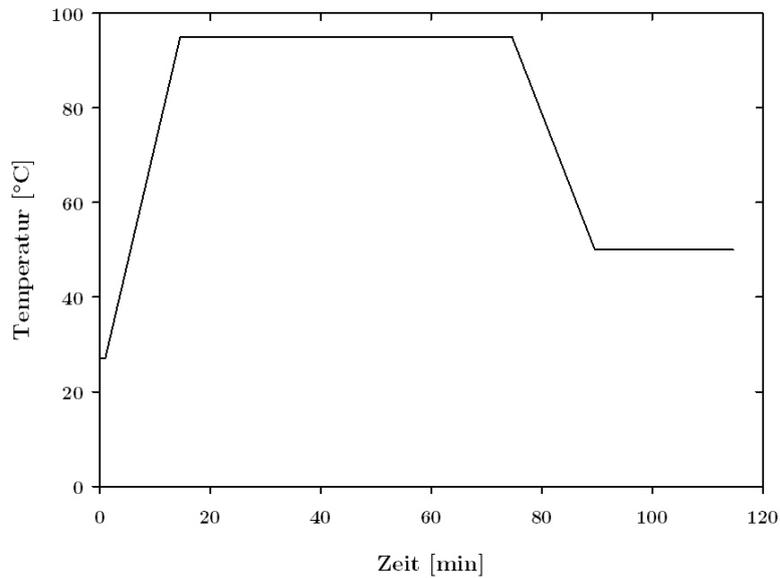


Abbildung 5.7: Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Trocknungsart

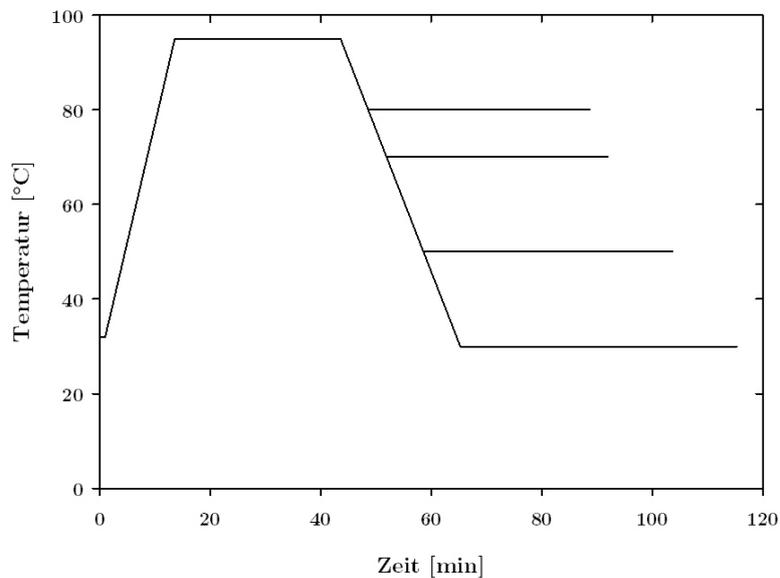


Abbildung 5.8: Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung der Verdrängungsadsorption

- Messprogramm zur Untersuchung der Auswirkung der Regenerierungsart

Im Rahmen der Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Regenerierungsart wurden Beladungsversuche an dem Adsorbens durchgeführt, das auf unterschiedliche Wei-

se regeneriert wurde. Die Regenerierung erfolgte dabei einmal lediglich durch Erhöhung der Temperatur auf 60 °C unter Messgasatmosphäre nach der Adsorptionsphase (siehe Abbildung 5.9 a). Ein anderes Mal wurde das Adsorbens im Anschluss an die Adsorptionsphase unter Stickstoffatmosphäre bei 95 °C regeneriert und auf 60 °C abgekühlt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde wieder Messgas aufgegeben und die Beladung gemessen (vgl. Abbildung 5.9 b). Die Zusammensetzung des Messgasgemisches wurde mit 35 vol-% Kohlenstoffdioxid und 65 vol-% Stickstoff gewählt. Die Messung der Gleichgewichtsbeladungen erfolgte bei Temperaturen von 30 °C und 60 °C.

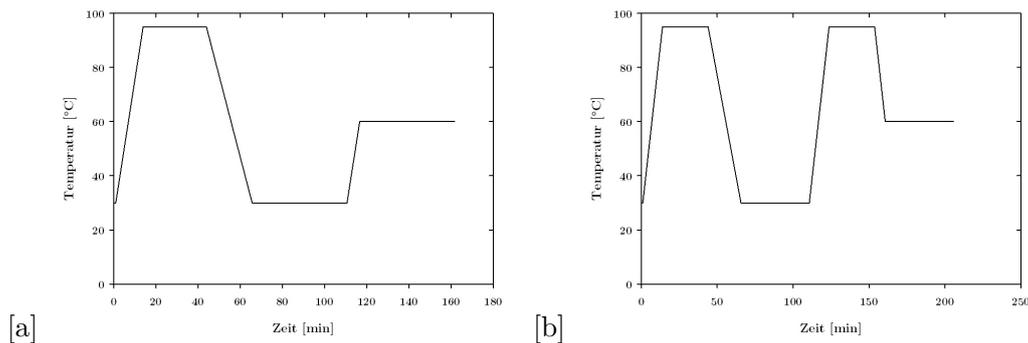


Abbildung 5.9: Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Regenerierungsart

- Messprogramm zur Untersuchung alternativer Adsorbentien

Im Rahmen der Messungen zur Untersuchung alternativer Adsorbentien bezüglich ihrer Gleichgewichtsbeladung für Kohlenstoffdioxid wurden die Adsorbentien mit Kohlenstoffdioxid bzw. einem Kohlenstoffdioxid-Stickstoff-Gemisch (zur Einstellung unterschiedlicher Kohlenstoffdioxid-Partialdrücke) bei der (Adsorptions-)Temperatur von 30 °C beaufschlagt. Als Regenerierungstemperatur wurde die Temperatur von 55 °C gewählt, da die maximale Betriebstemperatur von einigen der getesteten Adsorbentien 60 °C beträgt. Das Messprogramm für diese Messungen ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

### Darstellung der Messergebnisse, Auswertung und Interpretation

Das Ergebnis thermogravimetrischer Analysen sind Massen- und Temperaturverläufe des eingesetzten Adsorbens in Abhängigkeit der Messdauer. Die aufgenommenen Massenverläufe stellen die Grundlage für die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens für das aufgegebenes Gas bzw. Gasgemisch bei einer bestimmten Temperatur dar. Aufgrund des geringen Messdruckes (Umgebungsdruck) wurde keine Korrektur der Auftriebskräfte vorgenommen.

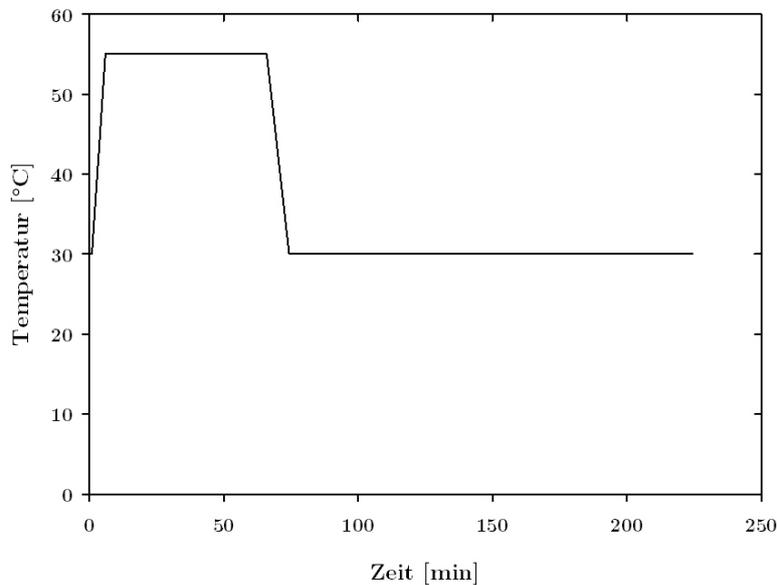


Abbildung 5.10: Messprogramm für die Messungen zur Untersuchung alternativer Adsorbentien

- Ergebnisse und Auswertung der Messungen zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei der Beaufschlagung mit dem Gasgemisch Methan und Kohlenstoffdioxid

In Abbildung 5.11 ist beispielhaft der Massen- und Temperaturverlauf für das Gasgemisch Methan-Kohlenstoffdioxid bei einer Temperatur von 50 °C dargestellt. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Masse des Adsorbens während der Haltephase und der Abkühlphase unter Stickstoffatmosphäre einen konstanten Wert aufweist. Bei dem Wechsel auf Messgasatmosphäre (bei Erreichen der Adsorptionstemperatur von 50 °C) erfolgt zunächst eine sprunghafte Zunahme der Adsorbensmasse, aufgrund der Adsorption der Gase. Nach einiger Zeit ist keine Änderung der Masse mehr zu verzeichnen und somit ist Massenkonstanz (Gleichgewichtsbeladung) erreicht.

Die aus den Verläufen ermittelten Beladungswerte bei unterschiedlichen Temperaturen sind Abbildung 5.12 zu entnehmen. Zum Vergleich sind in dieser Abbildung die Werte der Gleichgewichtsbeladung von Kohlenstoffdioxid (Stoffmengenanteil von 35 mol-%) für die entsprechenden Temperaturen ersichtlich.

Im Vergleich zu den Werten der Gleichgewichtsbeladung nur mit Kohlenstoffdioxid sind die Werte für das Gasgemisch bei niedrigen Temperaturen tendenziell niedriger, während sich dieser Trend bei höheren Temperaturen umkehrt. Der Grund dafür könnte in der Konkurrenz der Adsorption der beiden Gase liegen. Bei niedrigen Temperaturen findet die Adsorption in viel stärkerem Ausmaß statt und eine Konkurrenz zweier Gase könnte eine insgesamt geringere Gleichgewichtsbeladung bewirken als wenn nur ein Gas an der Adsorp-

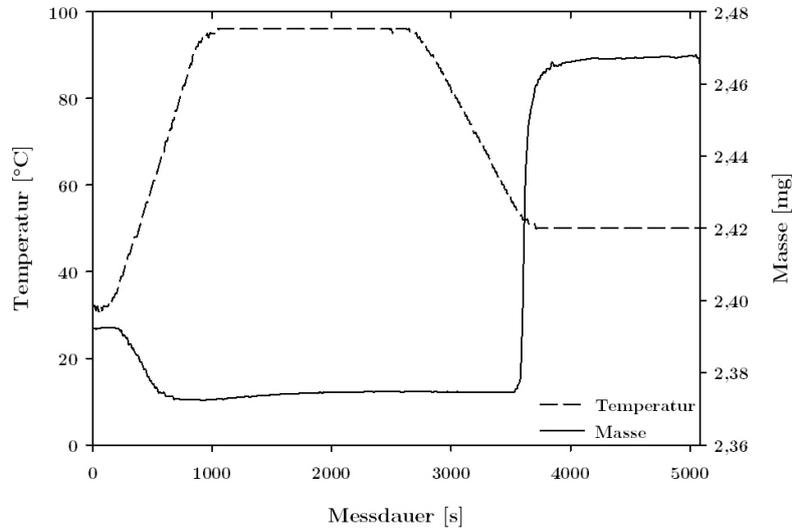


Abbildung 5.11: Massen- und Temperaturverlauf für das Gasmisch Methan-Kohlenstoffdioxid bei einer Adsorptionstemperatur von 50 °C

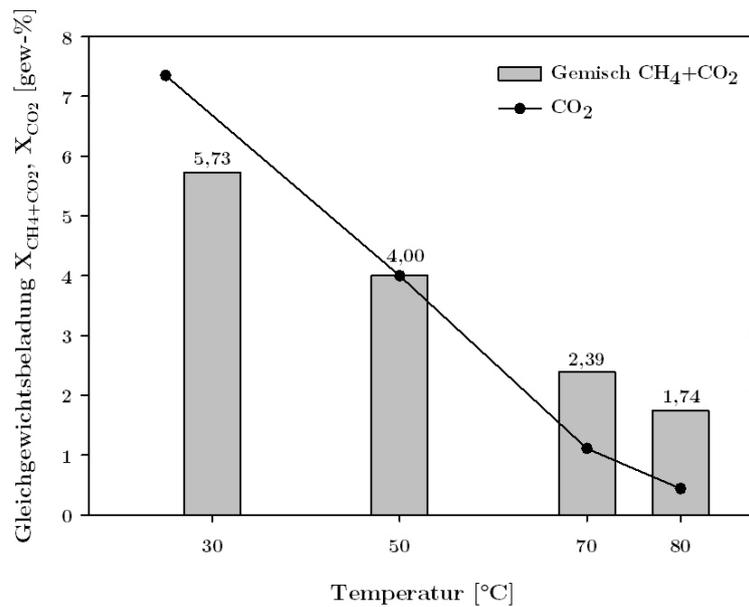


Abbildung 5.12: Gleichgewichtsbeladungen des Gasmisch Methan-Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen

tion beteiligt wäre. Bei höheren Temperaturen werden die Adsorptionskräfte geringer, die Konkurrenz der beiden Gase vernachlässigbar und es findet die Beladung von Kohlenstoffdioxid und Methan statt, und zwar in höherem Ausmaß als wenn nur Kohlenstoffdioxid vorhanden wäre.

- Ergebnisse und Auswertung der Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Trocknungsart

Abbildung 5.13 zeigt einen Vergleich der Gleichgewichtsbeladungen des Methan-Kohlenstoffdioxid-Gemisches bei einer Adsorptionstemperatur von 50 °C an dem Adsorbens DIAION WA21J, das auf zwei unterschiedliche Arten getrocknet wurde. Die Trocknung erfolgte einerseits unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 90 °C und andererseits unter inerter Atmosphäre mit Stickstoff bei 95 °C.

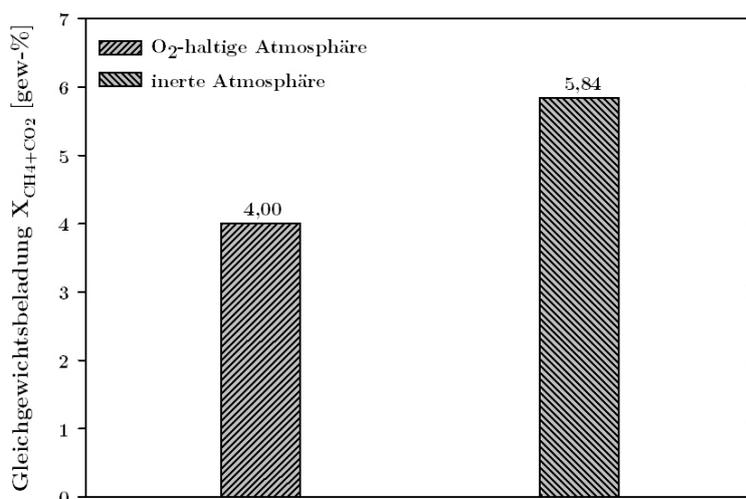


Abbildung 5.13: Gleichgewichtsbeladungen des Gasmisches Methan-Kohlenstoffdioxid bei einer Adsorptionstemperatur von 50 °C in Abhängigkeit der Adsorbentrocknungsart

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Trocknung des Adsorbens unter inerter Atmosphäre höhere Beladungswerte erzielt werden konnten als bei der Trocknung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Dieses Ergebnis könnte damit zu erklären sein, dass bei Temperaturen ab 70 bis 80 °C die funktionellen Amingruppen in Verbindung mit Sauerstoff teilweise oxidieren und somit unwirksam werden [8]. Somit kann mit dem, in einer inerten Atmosphäre getrockneten, Adsorbens eine höhere Beladung erzielt werden.

- Ergebnisse und Auswertung der Messungen zur Untersuchung der Verdrängungsadsorption

Die Messungen zur Untersuchung der Verdrängungsadsorption sollten die Frage klären, ob es zu dem Effekt der Verdrängung bereits adsorbierter Gase durch andere Gase kommt bzw. ob sich die Gase Methan und Kohlenstoffdioxid an denselben aktiven Zentren anlagern und somit eine Verdrängung bewirken.

*Adsorption von Kohlenstoffdioxid gefolgt von Methan*

Bei diesen Messungen wurde das Adsorbens zunächst mit reinem Kohlenstoffdioxid beladen und nach Ablauf einer definierten Adsorptionszeit, in der das Erreichen der Massenkonzanz des Adsorbens und damit auch der Gleichgewichtsbeladung von Kohlenstoffdioxid sichergestellt werden konnte, wurde das Messgas auf Methan umgestellt. Bei beiden Gasen war die Dauer der Beaufschlagung (Adsorptionszeit) mit dem jeweiligen Messgas gleich lange bemessen. Aus den Massenverläufen wurden sowohl die Gleichgewichtsbeladungen nach Ende der Kohlenstoffdioxidadsorption als auch jene nach Ende der Methanadsorption berechnet.

In Abbildung 5.14 ist beispielhaft der Massen- und Temperaturverlauf für die aufeinanderfolgende Aufgabe von Kohlenstoffdioxid und Methan bei einer Temperatur von 50 °C dargestellt. Aus Abbildung 5.15 ist die Änderung der Gleichgewichtsbeladung resultierend aus dem Wechsel der Messgase zu entnehmen.

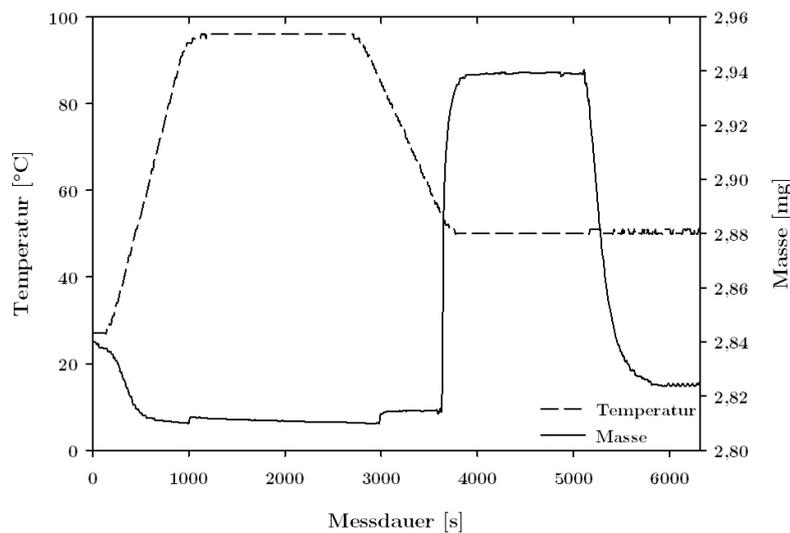


Abbildung 5.14: Massen- und Temperaturverlauf für die aufeinanderfolgende Aufgabe von Kohlenstoffdioxid und Methan bei einer Adsorptionstemperatur von 50 °C

Die Abbildungen veranschaulichen deutlich die Wirkung der Methanaufgabe auf die zuvor adsorbierten Kohlenstoffdioxidmoleküle. Die Methanatmosphäre und die damit einhergehende Partialdruckänderung des Kohlenstoffdioxids bewirken die Desorption der zuvor adsorbierten Kohlenstoffdioxidmoleküle. Diese Erkenntnis ist für die Verfahrensauslegung insofern wichtig, als ein Spülschritt mit Methan als Desorptionmöglichkeit von Kohlenstoffdioxid in Betracht gezogen werden kann.

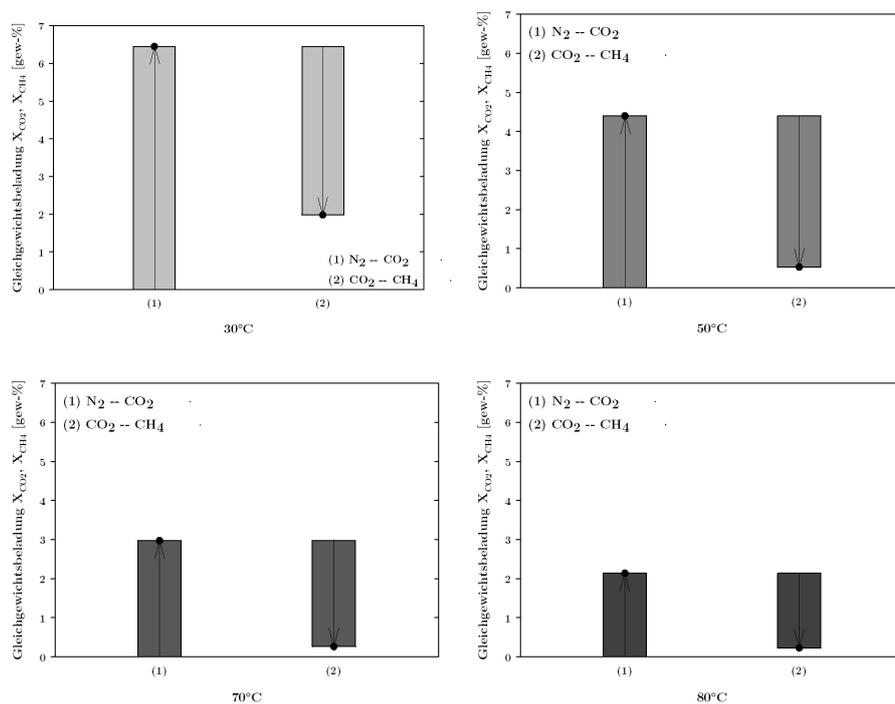


Abbildung 5.15: Änderung der Gleichgewichtsbeladung bei aufeinanderfolgender Aufgabe der Gase Kohlenstoffdioxid und Methan

#### Adsorption von Methan gefolgt von Kohlenstoffdioxid

Bei diesen Messungen wurde, im umgekehrter Weise, das Adsorbens zunächst mit reinem Methan beladen und nach Ablauf einer definierten Adsorptionszeit, in der das Erreichen der Massenkonstanz bzw. der Gleichgewichtsbeladung gewährleistet werden konnte, wurde das Messgas getauscht und Kohlenstoffdioxid kam zum Einsatz. Die Dauer der Adsorptionszeit mit Kohlenstoffdioxid war gleich lange wie jene mit Methan. Aus den Massenverläufen wurden sowohl die Gleichgewichtsbeladungen nach Ende der Methanadsorption als auch jene nach Ende der Kohlenstoffdioxidadsorption berechnet.

In Abbildung 5.16 ist die Änderung der Gleichgewichtsbeladung hervorgerufen durch den Wechsel der Messgase dargestellt. Die Messungen wurden lediglich bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt, da diese Reihenfolge der Messgasaufgabe nur für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens interessant ist.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die nachfolgende Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf die bereits adsorbierten Methanmoleküle keinen Einfluss hat. Die Beladung steigt, nachdem die Aufgabe von Kohlenstoffdioxid erfolgt ist, weiter an.

Die Werte der Gleichgewichtsbeladungen dieser Messungen stimmen größenordnungsmäßig mit jenen der Beladung mit dem Gasgemisch Methan-Kohlenstoffdioxid überein. Die Gleichgewichtsbeladung dieser Messungen sind geringfügig höher, da die Gase nach-

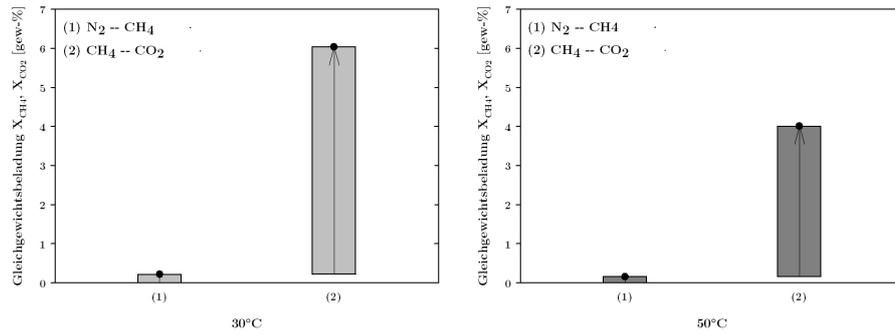


Abbildung 5.16: Änderung der Gleichgewichtsbeladung bei aufeinanderfolgender Aufgabe der Gase Methan und Kohlenstoffdioxid

einander und mit einem Anteil von 100 vol-% verwendet wurden. Somit konnten sich die einzelnen Gasmoleküle besser anlagern.

- Ergebnisse und Auswertung der Messungen zur Untersuchung der Auswirkung der Regenerierungsart

In Abbildung 5.17 ist beispielhaft der Massen- und Temperaturverlauf für das Gasgemisch Kohlenstoffdioxid-Stickstoff für die Regenerierung durch alleinige Erhöhung der Temperatur dargestellt. Die aus den Massenverläufen ermittelten Gleichgewichtsbeladungen bei 30 °C sowie 60 °C für beide Arten der Regenerierung sind in Abbildung 5.18 veranschaulicht.

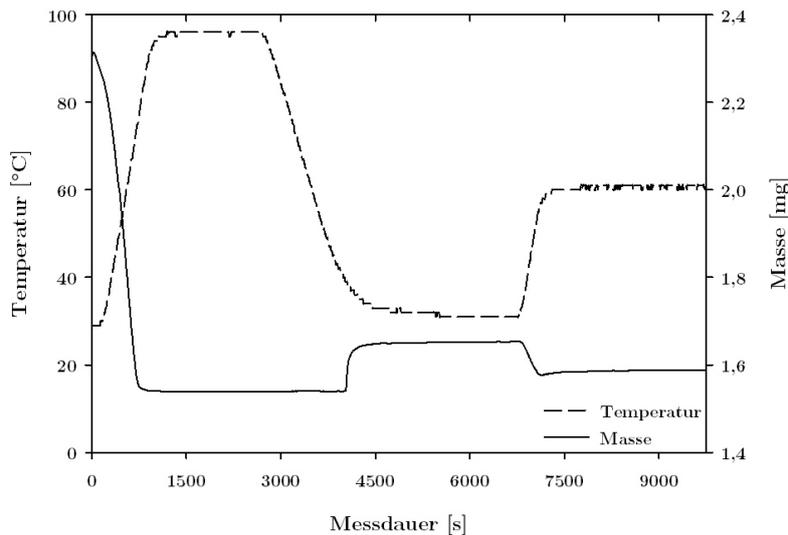


Abbildung 5.17: Massen- und Temperaturverlauf für die Regenerierung durch Temperaturerhöhung

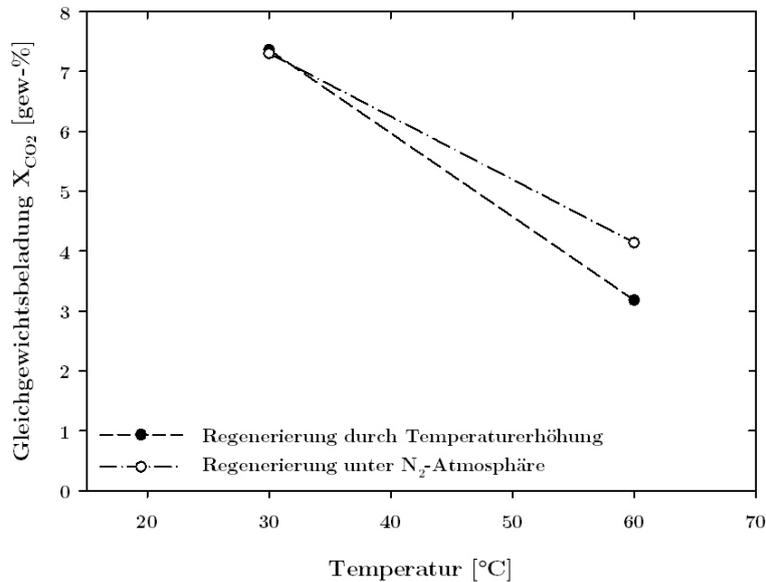


Abbildung 5.18: Gleichgewichtsbeladungen des Gasgemisches Kohlenstoffdioxid-Stickstoff in Abhängigkeit der Regenerierungsart

Aus der Abbildung geht hervor, dass durch die Regenerierung unter Stickstoffatmosphäre nachfolgend (bei 60 °C) eine höhere Gleichgewichtsbeladung erzielt werden kann als durch die alleinige Erhöhung der Temperatur. Die durch die Regenerierung unter Stickstoffatmosphäre erreichte Änderung des Partialdrucks von Kohlenstoffdioxid bewirkt eine deutlich bessere Desorption der adsorbierten Kohlenstoffdioxidmoleküle, wodurch es dem regenerierten Adsorbens folglich möglich ist, im Anschluss an die Desorption mehr Moleküle zu adsorbieren.

Die Werte der Gleichgewichtsbeladungen dieser Messungen bei der Adsorptionstemperatur von 30 °C stimmen sehr gut mit jenen aus der vorherigen Arbeit bei der Adsorptionstemperatur von 25 °C (vgl. Abbildung 5.3 sowie Tabelle 5.2) überein.

- Ergebnisse und Auswertung der Messungen zur Untersuchung alternativer Adsorbentien

Das Ziel dieser Messungen bestand darin, Adsorbentien, welche eine höhere Gleichgewichtsbeladung für Kohlenstoffdioxid aufweisen, zu finden. Eine höhere Gleichgewichtsbeladung hat direkte Auswirkung auf die Adsorptionsdauer und daraus resultierend auf die Verfahrensauslegung.

Im Rahmen dieser Versuche wurden folgende Adsorbentien untersucht:

- Amberlite IRA 67 (Firma: Rohm und Haas)
- Amberlite IRA 92 (Firma: Rohm und Haas)
- Amberlite IRA 96 (Firma: Rohm und Haas)
- Amberlyst A 21 (Firma: Rohm und Haas)
- DOWEX Marathon WBA (Firma: DOW – Sigma-Aldrich)
- Lewatit VP OC 1065 (Firma: Lanxess)

Aus den Massenverläufen geht hervor, dass lediglich ein Adsorbens von den untersuchten Alternativen für die Anwendung im Temperaturwechselverfahren geeignet ist, nämlich Lewatit VP OC 1065. Das Adsorbens mit der zweithöchsten Gleichgewichtsbeladung stellt Amberlite IRA 96 dar. Abbildung 5.19 zeigt die Massen- und Temperaturverläufe der Adsorbentien Amberlite IRA 96 respektive Lewatit VP OC 1065.

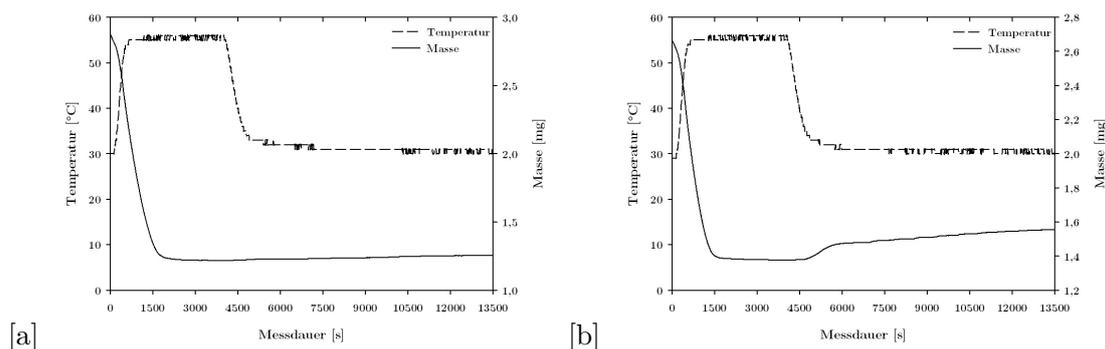


Abbildung 5.19: Massen- und Temperaturverlauf für das Adsorbens Amberlite IRA 96 [a] und das Adsorbens Lewatit VP OC 1065 [b] bei einer Adsorptionstemperatur von 30 °C

Basierend auf den Gleichgewichtsbeladungen, die aus den Massenverläufen entnommen werden, können Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid generiert werden (siehe Abbildung 5.20). Zum Vergleich ist die Adsorptionsisotherme des Adsorbens DIAION WA21J ebenfalls in der Abbildung dargestellt.

Aus der Abbildung ist die signifikant höhere Gleichgewichtsbeladung für Lewatit VP OC 1065 im Vergleich zu Amberlite IRA 96 deutlich zu entnehmen. Lewatit VP OC 1065 stellt somit das viel versprechendste Adsorbens dar. Die Gleichgewichtsbeladungen aller anderen untersuchten Adsorbentien bewegen sich im Bereich von 1 gew-%.

Im Hinblick auf Gleichgewichtsbeladungen bei anderen Temperaturen oder Regenerierbarkeit des Adsorbens wurden an dieser Stelle keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

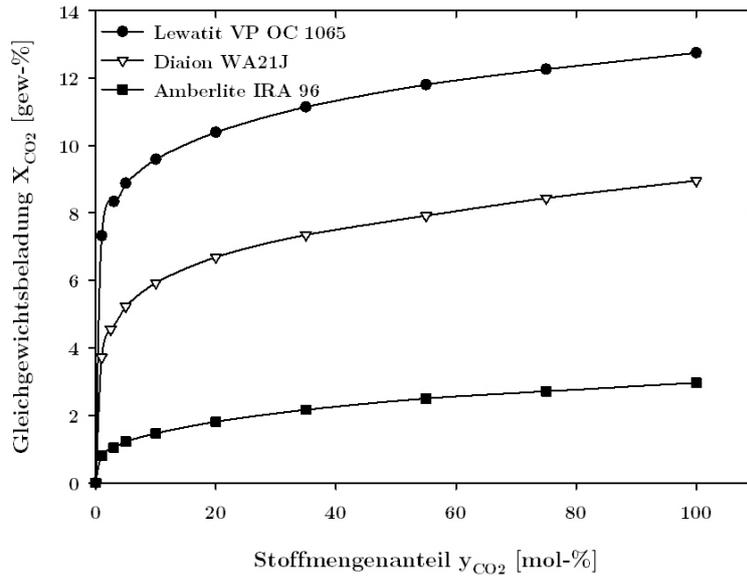


Abbildung 5.20: Adsorptionsisothermen für Kohlenstoffdioxid für die Adsorbentien Amberlite IRA 96 und Lewatit VP OC 1065 bei 30 °C sowie DIAION WA21J bei 25 °C

## 5.4 Versuche zur Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption an einer Versuchsanlage

Im Rahmen der Konzeptionierung der Adsorptionsanlage ist für die Realisierung eines kontinuierlichen Verfahrens neben der Adsorptionsstufe auch die Planung der Desorptionstufe unerlässlich. In der vorhergehenden Arbeit [111] wurde bereits die Stufe der Adsorption eingehend untersucht. Um nähere Informationen und genauere Daten über die Verfahrensstufe der Desorption zu erhalten, wurde in dieser Arbeit der Fokus der Untersuchungen auf die Desorptionsstufe gelegt.

### 5.4.1 Versuchsanlage

Die Versuche zur Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption wurden an einer Versuchsanlage durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Versuchsanlage, die ebenfalls schon im Rahmen der vorhergehenden Arbeit aufgebaut wurde, für die Gegebenheiten des kontinuierlichen Temperaturwechseladsorptionsverfahrens adaptiert und einige Umbauarbeiten vorgenommen. In Abbildung 5.21 ist das Verfahrensfliessbild der adaptierten Versuchsanlage inklusive aller Komponenten und Regelungskreise dargestellt.

Für die Durchführung der Versuche an der Versuchsanlage wird zunächst synthetisches Biogas mittels Methan und Kohlenstoffdioxid aus Gasflaschen zusammengemischt. Die

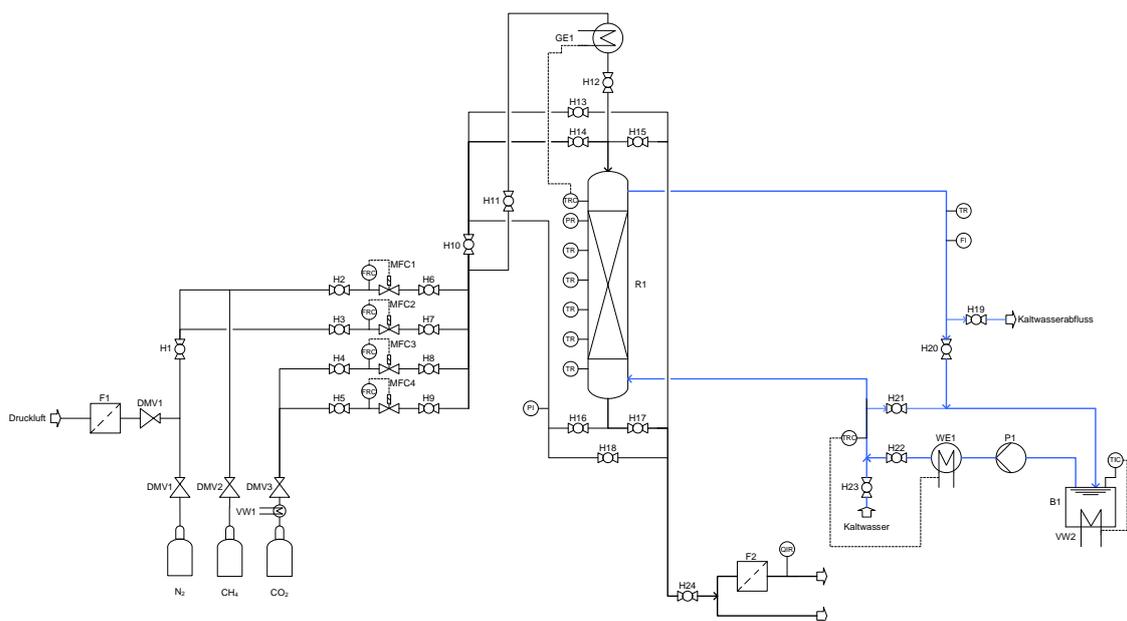


Abbildung 5.21: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage mit Vorwärmer (VW1, VW2), Druckminderventile (DMV1-3), Hähne (H1-24), Massendurchflussregler (MFC1-4), Gaserhitzer (GE1), Adsorber (R1), Behälter (B1), Pumpe (P1), Wassererhitzer (WE1) und Filter (F1, F2)

Einstellung der gewünschten Gaszusammensetzung erfolgt mit Hilfe der Massendurchflussregler (MFC1-4) über eine Bypassleitung. Erst zu dem Zeitpunkt, wenn das Gasgemisch die gewünschte Zusammensetzung aufweist, wird es über den Adsorber (R1) geleitet. Für den etwaigen Bedarf von Heißgas wurde ein Gaserhitzer (GE1) angebracht. Nach Durchströmen des Adsorbers verläuft der weitere Gasweg über einen Filter (F2) weiter zum Messgerät, wo die Analyse der Gaszusammensetzung durchgeführt wird.

Parallel zum Gasweg wurde ein Wasserkreislauf zu dem Zweck der Umsetzung der Temperaturwechsel installiert. Das Wasser wird entweder für die Bereitstellung von Warmwasser zunächst in einem Behälter (B1) vorgewärmt (mittels VW2) und anschließend mittels Durchlauferhitzer (WE1) auf die gewünschte Temperatur gebracht oder im Falle des Bedarfes von Kaltwasser direkt von der Leitung bezogen. Im Inneren des Adsorbers wurde ein Rohrbündelwärmetauscher angebracht, durch welchen das Wasser im Gegenstrom zum Gas fließt. Ebenso wurde an der Außenseite des Adsorbers eine Mantelheizung bzw. -kühlung errichtet, durch welches das Wasser ebenfalls im Gegenstrom zum Gas fließt. Nach Durchströmen des Wassers durch den Rohrbündelwärmetauscher bzw. durch die Mantelheizung bzw. -kühlung wird es zurück in den Behälter geleitet, wo es wieder erwärmt wird. Alternativ kann das Wasser auch in den Abfluss geleitet werden.

Ein Photo der Versuchsanlage ist in Abbildung 5.22 ersichtlich.



Abbildung 5.22: Photo der Versuchsanlage

Der Adsorber selbst ist aus Quarzglas gefertigt und besitzt schräg angebrachte Rohransätze, welche für die Fixierung der Temperatur- und des Drucksensors dienen. Die Abmessungen des Adsorbers sind Tabelle 5.6 zu entnehmen.

Im Inneren des Adsorbers befinden sich der Rohrbündelwärmetauscher und ein Metallsieb. Der Rohrbündelwärmetauscher dient der Wasserdurchleitung durch den Adsorber. Das Metallsieb, auf welchem das Adsorbensbett aufliegt, wurde zwischen Adsorberhauptteil und -endstutzen eingespannt. Das Adsorbensbett wird als Festbett verwendet. An der Außenseite des Adsorbers wurde eine Mantelheizung bzw. -kühlung installiert. Die Gaszu- und abfuhr wird durch Metallflansche, an denen Verschraubungen zur Verbindung mit den Gasleitungen angebracht waren, realisiert. Die Wasserzu- und ableitung wird ebenso durch

Tabelle 5.6: Abmessungen des Adsorbers

Höhe	1000 mm
Außendurchmesser	46 mm
Innendurchmesser	41,4 mm
Volumen	1,35 l

Verbindung des Rohrbündelwärmetauschers sowie der Mantelheizung bzw. -kühlung mit den Kalt- bzw. Heißwasserleitungen bewerkstelligt.

Eine detaillierte Darstellung des Adsorbers sowie die Positionierung der Temperatur- sowie der Druckmessstellen sind in Abbildung 5.23 respektive Tabelle 5.7 ersichtlich, Abbildung 5.24 zeigt das Schema des im Adsorber integrierten Rohrbündelwärmetauschers. Für weitere Zusammenstellungszeichnungen und Konstruktionspläne des Adsorbers sei an dieser Stelle auf [111] verwiesen.

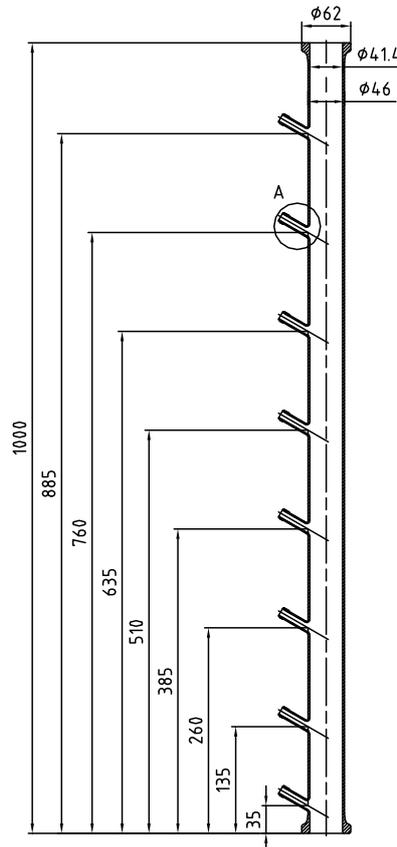


Abbildung 5.23: Detailzeichnung des Adsorbers (Maße in mm), [111]

Tabelle 5.7: Positionierung der Messstellen, bezogen auf die Unterkante des Adsorbensbettes

Höhe	Messstelle
885 mm	Wasseraustritt vom integrierten Wärmetauscher
760 mm	Temperaturmessstelle T1
635 mm	Druckmessstelle
510 mm	Temperaturmessstelle T2
385 mm	Temperaturmessstelle T3
260 mm	Temperaturmessstelle T4
135 mm	Temperaturmessstelle T5
35 mm	Wassereintritt in den integrierten Wärmetauscher
Temperaturmessstelle T6 befindet sich unterhalb des Adsorbensbettes	



Abbildung 5.24: 3D-Darstellung [a] und schematische Darstellung [b] des im Adsorber integrierten Rohrbündelwärmetauschers

## 5.4.2 Messtechnik, Regelungstechnik und Messprogramm

### Messtechnik und Instrumentierung

Die Instrumentierung der Versuchsanlage umfasst aufgrund des Betriebs im Temperaturwechselmodus vorwiegend Temperaturmessungen. Wie Abbildung 5.23 zu entnehmen ist, wurden insgesamt sechs Temperaturmessstellen vorgesehen. Zusätzlich dazu wurde zur Messung des Druckes im Adsorber eine Druckmessung installiert. Zur Messung der Temperatur wurden Pt100-Widerstandsthermometer verwendet und für die Messung des Druckes kam ein piezoresistiver Drucksensor zum Einsatz.

Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgte mit Hilfe eines Online-Messgerätes vom

Typ INCA BIO 04 der Firma Union Instruments GmbH. Mit diesem Gerät ist die Messung der Gaskomponenten Methan, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff möglich. Tabelle 5.8 enthält nähere Informationen zu Messprinzip und Messbereich für die jeweilige Gaskomponente.

Tabelle 5.8: Technische Daten des Online-Gasanalytators INCA BIO 04

Komponente	Messprinzip	Messbereich
Methan	NDIR	0 - 100 %
Kohlenstoffdioxid	NDIR	0 - 100 %
Sauerstoff	elektrochemischer Sensor	0 - 25 %

### Regelungstechnik

Für die Beschreibung der Regelung der Temperatur im Adsorber sei auf die vorhergehende Arbeit [111] verwiesen, in der die Temperaturregelung in Bezug auf Hardware und Software bereits ausführlich erläutert wurde.

### Messprogramm und Messdatenerfassung

Die Messdatenerfassung und auch die Regelung der Temperatur wurden bereits in der vorhergehenden Arbeit mit der Software LabView der Firma National Instruments realisiert, ebenso die Übertragung der Messdaten an einen Computer und deren Visualisierung mittels LabView. Dieses Messprogramm wurde an die im Rahmen dieser Arbeit bestehenden Erfordernisse angepasst.

Wie Abbildung 5.25 zu entnehmen, sind auf der Visualisierungsoberfläche des adaptierten Messprogramms die Messwerte der Temperaturen und des Druckes im Adsorber, die Temperaturmesswerte des Wassers, die Messwerte der Gasanalyse und die Istwerte der Volumenströme der einzelnen Gase dargestellt. Ferner können von dieser Oberfläche aus die Volumenströme der Gase (durch die Massendurchflussregler) eingestellt und auch die Regelung der Heizung für Gas und Wasser aktiviert bzw. deaktiviert werden. Sämtliche Messwerte werden im Halbsekundentakt aufgenommen und gespeichert.

#### 5.4.3 Versuchsdurchführung

Wie bereits im Kapitel 3 diskutiert, kann die Desorption im Allgemeinen auf drei Arten erfolgen – durch Temperaturerhöhung (Temperaturwechselverfahren), durch Druckabsenkung (Druckwechselverfahren) oder durch Änderung der Konzentration (Konzentrationswechselverfahren).

Sowohl die Erhöhung der Temperatur als auch die Absenkung des Druckes im Adsorber bewirken die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes. Bei höheren Temperaturen

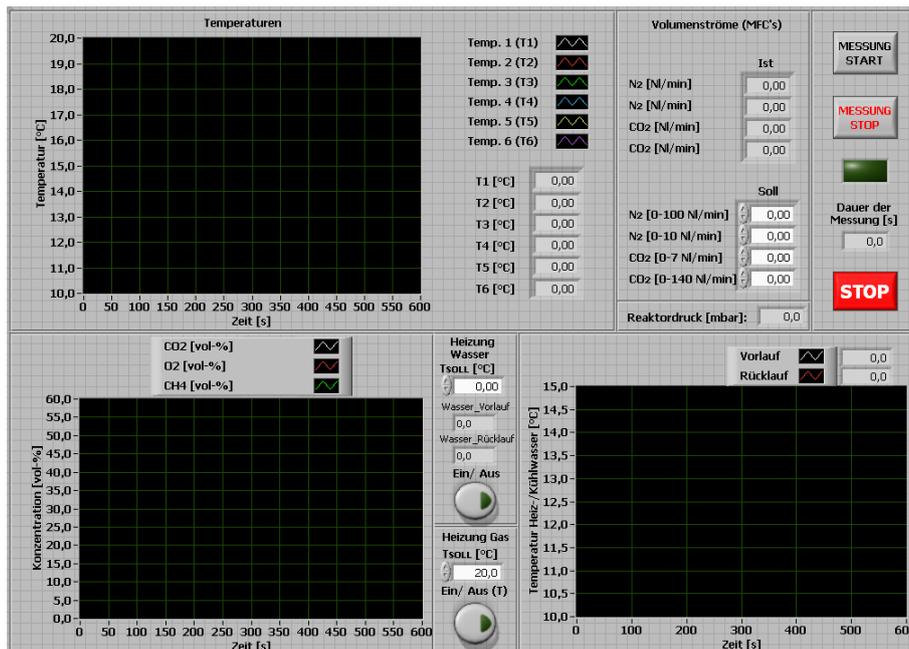


Abbildung 5.25: Oberfläche der Visualisierung der Versuchsanlage

sinkt die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens und die bereits adsorbierten Gaskomponenten werden freigesetzt. Denselben Effekt hat die Verringerung des Druckes, denn auch die Druckabsenkung im Adsorber hat eine Desorption zur Folge. Bei dem Konzentrationswechselverfahren wird durch Änderung des Partialdrucks des Adsorptivs in der Gasphase (Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase) ein neuer Gleichgewichtszustand hervorgerufen und daraus resultierend die Desorption des Adsorpts erreicht.

Im Rahmen der Versuche an der Versuchsanlage wurden folgende Varianten der Desorption getestet:

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser
- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas
- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas
- Desorption durch Spülen mit heißem Gas

Dabei bedeutet indirektes Aufheizen, dass der Aufheizvorgang mittels heißem Wasser, das durch den Rohrbündelwärmetauscher und die Mantelheizung strömt, bewerkstelligt wird. Das Wasser kommt dabei mit dem Adsorbens nicht direkt in Berührung. Im Gegensatz dazu stellt das Spülen mit einem heißen Gas eine direkte Form des Aufheizens dar,

da das Gas durch das Adsorbensbett geleitet wird und somit direkt mit dem Adsorbens in Berührung kommt.

In Abbildung 5.26 ist eine schematische Darstellung der einzelnen Desorptionsvarianten ersichtlich. Anhand der Adsorptionsisothermen und dem Partialdruck von Kohlenstoffdioxid wird gezeigt, wie die einzelnen Varianten der Desorption wirken und welche maximal mögliche Menge an Kohlenstoffdioxid mit der jeweiligen Variante desorbiert werden kann.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass durch die Variante mit indirektem Aufheizen mit heißem Wasser auch theoretisch keine vollständige Desorption erreicht werden kann. Bei dieser Variante verbleibt stets eine Restbeladung auf dem Adsorbens, die der Gleichgewichtsbeladung bei der jeweiligen Regenerierungstemperatur, die in diesem Fall rund 70 °C beträgt, entspricht (der Stoffmengenanteil (Partialdruck) an Kohlenstoffdioxid ist bei dieser Variante immer 100 mol-%, da der Adsorber (Lückenvolumen) mit dem desorbierten Kohlenstoffdioxid gefüllt ist).

Die Variante mit indirektem Aufheizen mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas sowie die Variante mit Spülen mit heißem Gas ermöglichen eine vollständige Desorption. Die Kombination der Effekte des Aufheizens des Adsorbens und der Verschiebung des Kohlenstoffdioxid-Stoffmengenanteils gegen null, hervorgerufen durch die Aufgabe von Spülgas (Stickstoff), bewirken, dass die gesamte Menge an adsorbiertem Kohlenstoffdioxid desorbiert werden kann.

Die Variante mit indirektem Aufheizen mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas stellt eine Mischung der drei zuvor erläuterten Desorptionsvarianten dar und ermöglicht ebenso eine vollständige Desorption. Im ersten Schritt dieser Variante wird das Adsorbens mit heißem Wasser aufgeheizt, wodurch eine definierte Menge an Kohlenstoffdioxid, welche der Differenz der Gleichgewichtsbeladungen zwischen Adsorptions- und Regenerierungstemperatur entspricht, desorbiert. Der Stoffmengenanteil von Kohlenstoffdioxid des, im Adsorber befindlichen, Gases beträgt während dieses ersten Schrittes 100 mol-%. Die im zweiten Schritt folgende Aufgabe von Spülgas (Stickstoff) bewirkt die Verschiebung des Stoffmengenanteils von Kohlenstoffdioxid von 100 auf 0 mol-%. Dadurch kann die, nach dem ersten Schritt noch verbliebene, Restbeladung an Kohlenstoffdioxid auf dem Adsorbens ebenfalls desorbiert werden.

Alle nachfolgend beschriebenen Versuche gliedern sich in die drei Versuchsabschnitte Adsorption, Desorption und Abkühlen. Die Adsorption erfolgte, sobald der Gasstrom, bestehend aus dem Gasgemisch Methan-Kohlenstoffdioxid, über das Adsorbens geleitet und Kohlenstoffdioxid und zum Teil auch Methan adsorbiert wurden. Nachdem Kohlenstoffdioxid durchbrach, d.h. am Adsorberaustritt wieder messbar war, wurde auf den Desorptionsvorgang umgestellt. Die Desorption wurde, wie bereits oben erläutert, auf unterschiedliche Weise durchgeführt und wird später in detaillierter Form dargestellt. Nach der

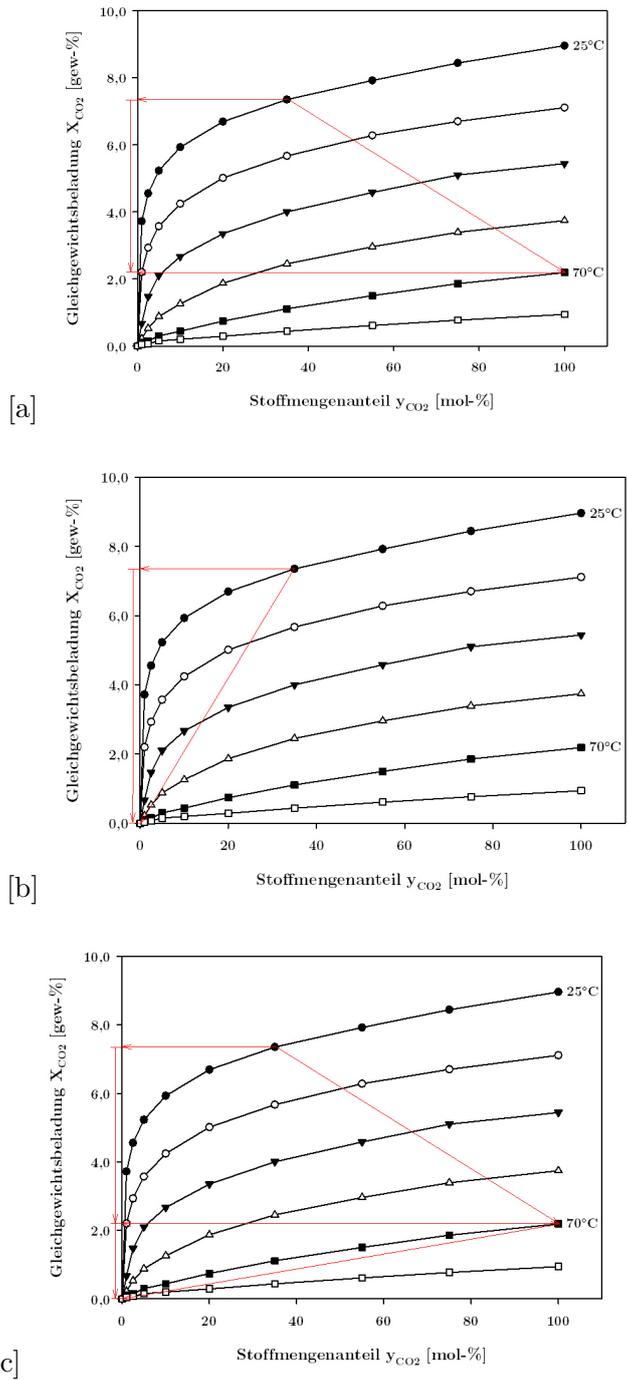


Abbildung 5.26: Schematische Darstellung der quantitativ möglichen Desorptionsmengen bei den getesteten Desorptionsvarianten mit Desorption durch indirektes Aufheizen mit Wasser [a], Desorption durch indirektes Aufheizen mit Wasser und gleichzeitigem Spülen mit Gas bzw. Desorption durch Spülen mit Gas [b] und Desorption durch indirektes Aufheizen mit Wasser und nachfolgendem Spülen mit Gas [c]

Desorption wurde das Adsorbens abgekühlt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden mehrere (drei oder fünf) Zyklen hintereinander ausgeführt, um die Auswirkung der verschiedenen Desorptionsvarianten auf die Beladungskapazität in den jeweils nachfolgenden Zyklen genauer feststellen zu können. Zusätzlich wurden alle Versuche sowohl mit 2 Nl/min Gas als auch 4 Nl/min Gas gemacht, da die Variation des Gasvolumenstromes direkte Auswirkungen auf die Adsorptionsdauer hat.

Am Beginn eines Versuches wurde im ersten Schritt die Gaszusammensetzung über die Bypassleitung eingestellt und, nachdem die gewünschte Zusammensetzung erreicht war, wurde die Umleitung des Gasstromes von der Bypassleitung auf den, mit dem Adsorbens DIAION WA21J gefüllten, Adsorber vorgenommen. Des Weiteren erfolgte die Zufuhr von etwa 10 °C kaltem Wasser über den Rohrbündelwärmetauscher und die Mantelkühlung, um auf diese Weise die durch die Adsorption entstehende Wärme wieder abzuführen und damit die Adsorptionszeit zu verlängern. Die Adsorption begann, sobald der Gasstrom über das Adsorbens geleitet wurde und sowohl Kohlenstoffdioxid als auch geringe Mengen an Methan adsorbierten. Nachdem das Adsorbens voll beladen und Kohlenstoffdioxid durchgebrochen war, wurde im nächsten Schritt auf die Desorption umgestellt. Nach der Desorption fand als letzter Schritt die Abkühlung auf Adsorptionstemperatur (Umgebungstemperatur) indirekt durch Zufuhr von etwa 10 °C kaltem Wasser durch den Wärmetauscher statt. Die Parameter der einzelnen Versuchsabschnitte sind in Tabelle 5.9 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5.9: Versuchsparameter

Adsorption		
Adsorbens	-	DIAION WA21J
Adsorbensmenge	g	400
Ausgangskonzentration Methan	vol-%	65
Ausgangskonzentration Kohlenstoffdioxid	vol-%	35
Gasvolumenstrom	Nl/min	4,3 und 2,2
Wassertemperatur	°C	durchschnittlich 10
Desorption		
Wassertemperatur	°C	75
Spülgas	-	Stickstoff
Spülgastemperatur	°C	75
Spülgasvolumenstrom	Nl/min	25
Leerrohrgeschwindigkeit Spülgas	m/s	0,31 <sup>1)</sup>
Abkühlen		
Wassertemperatur	°C	10

<sup>1)</sup> Geschwindigkeitsbereich für Heißgasdesorption sollte im Bereich zwischen 0,3 bis 1 m/s liegen [22]

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser

Im Zuge der Desorption wurde zunächst Heißwasser mit einer (Vorlauf-)Temperatur von 75 °C indirekt so lange zugeführt, bis Kohlenstoffdioxid im desorbierten Gas nicht mehr detektiert werden konnte.

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas

Die Desorption erfolgte sowohl durch die indirekte Zufuhr von Heißwasser mit einer (Vorlauf-)Temperatur von 75 °C als auch durch jene von Stickstoff mit einer Temperatur von 75 °C.

Die Desorption wurde bei dem Versuch mit einem Gasstrom von 4 Nl/min so lange durchgeführt, bis die mittlere Adsorbenstemperatur bei den ersten vier Zyklen etwa 60 °C betrug. Bei Zyklus 5 wurde die Stickstoffzufuhr unterbrochen, als die Temperatur 56 °C erreichte. Das Adsorbens wurde dann nur durch das heiße Wasser aufgeheizt, und zwar so lange, bis die mittlere Adsorbenstemperatur etwa 68 °C betrug. Bei Erreichen dieser Temperatur erfolgte wieder die Zufuhr von 75 °C heißem Stickstoff. Das Erwärmen des Adsorbens auf dieses hohe Temperaturniveau wurde zu dem Zweck ausgeführt, um feststellen zu können, ob bei diesen Temperaturen noch weiteres Kohlenstoffdioxid desorbiert wird.

Bei dem Versuch mit einem Gasstrom von 2 Nl/min erfolgte die Desorption bei den Zyklen 1 bis 4 bis zu dem Zeitpunkt, an dem die mittlere Adsorbenstemperatur etwa 66 °C betrug. Bei Zyklus 5 wurde so lange desorbiert, bis die mittlere Adsorbenstemperatur etwa 70 °C erreichte.

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas

Im Zuge der Desorption wurde Heißwasser mit einer (Vorlauf-)Temperatur von 75 °C zugeführt. Es wurde so lange desorbiert, bis die Kohlenstoffdioxidkonzentration das erste Mal den Wert null annahm. Danach erfolgte die Zufuhr von Stickstoff, der ebenfalls eine Temperatur von 75 °C aufwies. Der Spülschritt diente dazu, festzustellen, ob und wie viel Kohlenstoffdioxid noch desorbiert werden konnte.

Bei beiden Versuchen wurde in Zyklus 3, nach dem Spülschritt mit heißem Stickstoff (75 °C), das Adsorbens lediglich durch heißes Wasser (75 °C Vorlauftemperatur) auf etwa 70 °C erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur erfolgte wieder die Zufuhr von 75 °C heißem Stickstoff. Das Erwärmen des Adsorbens auf dieses hohe Temperaturniveau wurde zu dem Zweck ausgeführt, um feststellen zu können, ob bei diesen Temperaturen noch weiteres Kohlenstoffdioxid desorbiert wird.

- Desorption durch Spülen mit heißem Gas

Die Desorption wurde durch Spülen mit 75 °C heißem Stickstoff durchgeführt. Da die Dauer der Desorption bei Anwendung dieser Variante außerhalb eines, für die wirtschaftliche Darstellbarkeit eines zukünftig durchführbaren Gesamtverfahrens, zeitlich vernünftigen Rahmens lag (Abbildung 5.27 zeigt, dass die Temperatur des Adsorbensbettes in einer Höhe von 135 mm über dem Bettende nach einer Desorptionszeit von 110 min lediglich 50 °C beträgt), wurde der Versuch nach mehreren Stunden abgebrochen.

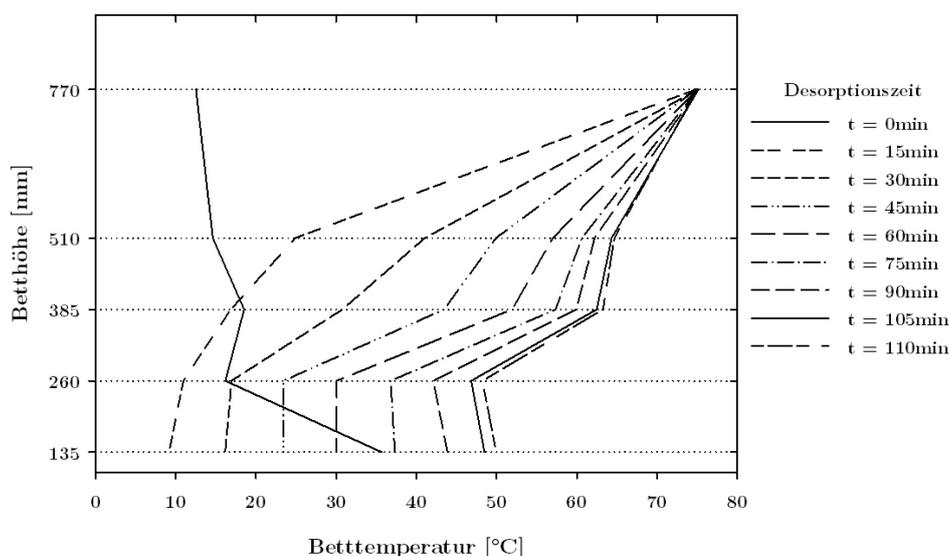


Abbildung 5.27: Erwärmung des Adsorbensbettes in Abhängigkeit der Desorptionszeit bei der Desorption durch Spülen mit heißem Gas

#### 5.4.4 Darstellung, Interpretation und Auswertung der Versuchsergebnisse

Das Ergebnis der Versuche an der Versuchsanlage sind zeitliche Temperatur- und Druckverläufe (in Abbildung 5.28 veranschaulicht) sowie zeitliche Verläufe der Konzentration. Diese aufgenommenen Verläufe zusammen mit anderen Versuchsdaten bilden die Grundlage für die Auswertung der Versuche.

Bei der nachfolgenden, detaillierten Darstellung der einzelnen Werte für Beladung bzw. desorbierte Menge ist zu beachten, dass diese Werte eher als Abschätzung dienen und nicht als fixe Werte verstanden werden dürfen.

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser

In Abbildung 5.29 ist beispielhaft der Verlauf der Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid, der Temperatur in der Mitte des Adsorbens und der Volumenströme wäh-

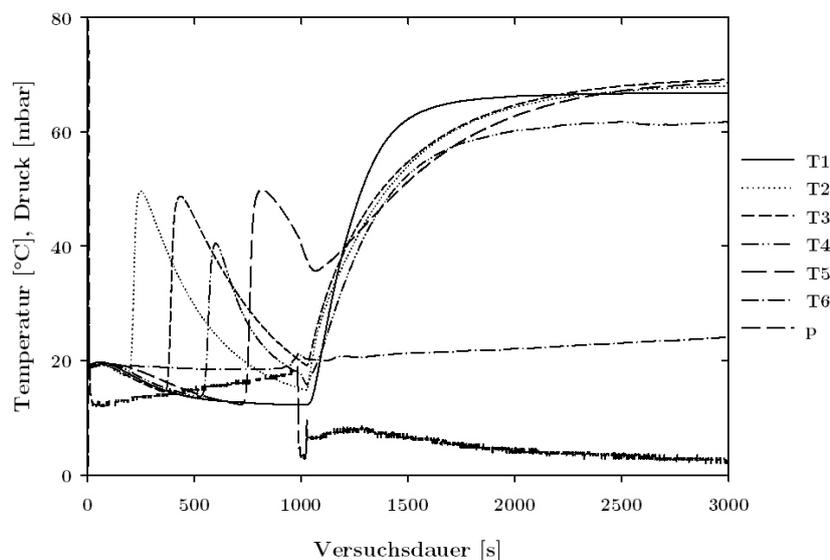


Abbildung 5.28: Temperatur- und Druckverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser für den Versuch mit 2 Nl/min Gas, Zyklus 1

rend der Adsorptionsstufe (Feedvolumenstrom) und der Desorptionsstufe (durchschnittlicher Volumenstrom der desorbierten Gase) für den 1. Zyklus des Versuches mit 2 Nl/min Gas dargestellt.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass während der Adsorptionsstufe Kohlenstoffdioxid vollständig adsorbiert wird und die Methankonzentration rund 100 vol-% beträgt. Am Beginn der Desorptionsstufe wird zunächst Methan detektiert. Dieses Methan stammt vorwiegend aus dem Lückenvolumen des Adsorbensbettes und dem Raum unter dem Adsorbensbett (dies ist der Konstruktion des Adsorbers geschuldet). Die Maximum der Kohlenstoffdioxid-desorption tritt unmittelbar nach der Methandesorption auf, doch nach dieser Spitze nimmt der Volumenstrom des desorbierten Kohlenstoffdioxids rasch ab und verbleibt während der restlichen Versuchsdauer auf niedrigem Niveau. Der schnelle Anstieg der Temperatur während der Adsorptionsstufe zeigt deutlich das Eintreffen der Adsorptionsfront an. Durch die Adsorption, einem exothermen Prozess, wird Wärme frei und resultierend daraus ergibt sich ein Temperaturanstieg in diesem Fall von rund 30 °C. Im Hinblick auf die Erwärmung des Adsorbensbettes während der Desorptionsstufe ist der Abbildung zu entnehmen, dass es etwa 2000 s dauert, bis das Adsorbens eine Temperatur von 70 °C aufweist.

In den Tabellen 5.10 und 5.11 sind die, aus den Versuchsdaten berechneten, Werte der Gasbilanz für die Versuche mit 4 Nl/min Gas respektive 2 Nl/min Gas angeführt.

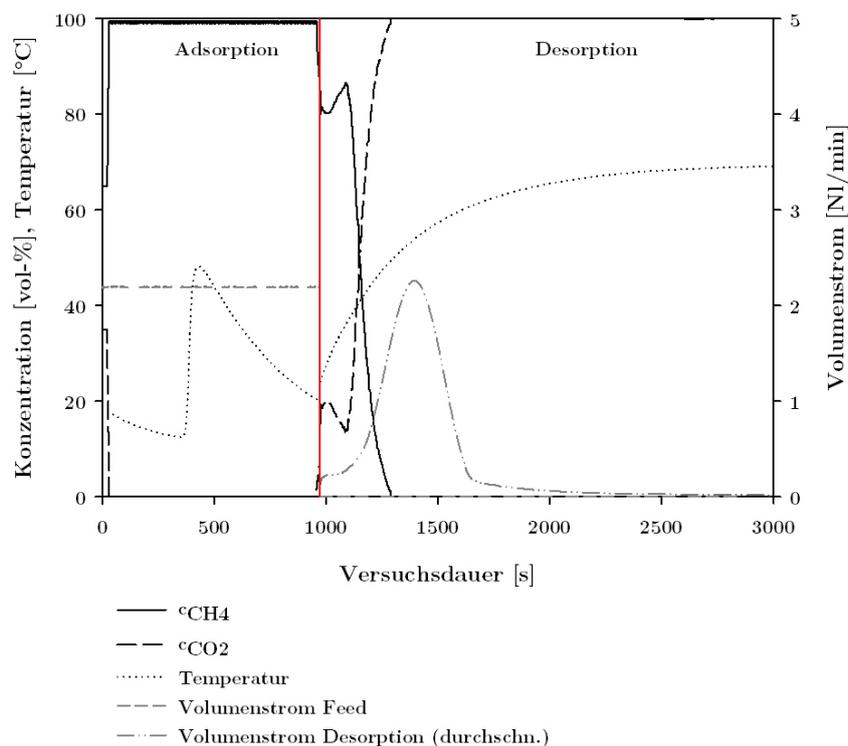


Abbildung 5.29: Versuchsverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser für den Versuch mit 2 NI/min Gas, Zyklus 1

Der Prozentsatz der desorbierten Menge an Kohlenstoffdioxid bezieht sich hierbei immer auf die im ersten Zyklus adsorbierte Kohlenstoffdioxidmenge.

Die Adsorptionswerte für Zyklus 3 stimmen mit den anderen Zyklen nicht überein, da der Versuch zu früh abgebrochen wurde.

Die Desorption durch Aufheizen des Adsorbens lediglich mit heißem Wasser stellt sich als ungünstige Variante dar, weil die Beladungskapazität nach dem ersten Zyklus drastisch abnimmt und sich dann auf konstant niedrigem Niveau bewegt.

Bei beiden Versuchen, also sowohl bei 4 NI/min Gas als auch mit 2 NI/min Gas, zeigt sich hinsichtlich der Beladungen ein gleiches Bild. Während im ersten Zyklus noch eine hohe Beladung von etwa 6 gew-% bzw. 6,6 gew-% zu verzeichnen ist, sinken die Beladungswerte in den weiteren Zyklen rapide und kommen bei ungefähr 1,4 gew-% bzw. 1,7 gew-% zu liegen. Die Tendenz dieser Werte stimmt auch mit der Theorie überein, denn wie bereits erläutert, kann durch diese Variante der Desorption keine vollständige Desorption erzielt werden (vgl. Abbildung 5.26). Bei dem Vergleich der Adsorptionszeiten der Versuche mit 2 und 4 NI/min Gas sind Unterschiede feststellbar. Diese ergeben sich aufgrund des Gasvolumenstroms, der sich direkt auf die Dauer der Adsorption auswirkt – ein größerer

Tabelle 5.10: Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 4 Nl/min

Adsorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	Zyklus 5
Adsorptionszeit	s	467	139	70	149	149
Beladung mit CO <sub>2</sub>	gew-%	6,01	1,38	0,45	1,50	1,45
	l	12,14	2,91	0,96	3,15	3,04
	g	24,00	5,76	1,90	6,23	6,02
	mol	0,55	0,13	0,04	0,14	0,14
Desorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	
Desorptionszeit	s	3128	3063	3552	3555	
desorbierte Menge an CO <sub>2</sub>	l	2,91	2,50	3,15	3,04	
	%	24,00	20,59	29,72	28,72	

Tabelle 5.11: Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 2 Nl/min

Adsorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	Zyklus 5
Adsorptionszeit	s	978	294	307	312	268
Beladung mit CO <sub>2</sub>	gew-%	6,57	1,67	1,71	1,72	1,53
	l	13,28	3,53	3,63	3,65	3,24
	g	26,26	6,98	7,17	7,22	6,40
	mol	0,60	0,16	0,16	0,16	0,15
Desorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	
Desorptionszeit	s	3035	3552	3718	3693	
desorbierte Menge an CO <sub>2</sub>	l	3,53	3,63	3,65	3,24	
	%	26,57	27,31	27,49	24,39	

Gasvolumenstrom bewirkt eine kürzere Adsorptionsdauer. Obwohl sich die Desorptionszeit bei beiden Versuchen bei allen Zyklen im Rahmen von einer Stunde bewegt, gelingt es nicht, einen Großteil des adsorbierten Kohlenstoffdioxides wieder zu desorbieren, denn innerhalb der Desorptionszeit wird lediglich etwa ein Viertel des Adsorpts wieder desorbiert während drei Viertel auf dem Adsorbens verbleiben.

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas

In Abbildung 5.30 ist beispielhaft der Versuchsverlauf mit den Parametern Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid, Temperatur in der Mitte des Adsorbens und die Volumenströme während der Adsorptionsstufe (Feedvolumenstrom) und der Desorptionsstufe (durchschnittlicher Volumenstrom der desorbierten Gase) für den 1. Zyklus des Versuches mit 2 Nl/min Gas veranschaulicht.

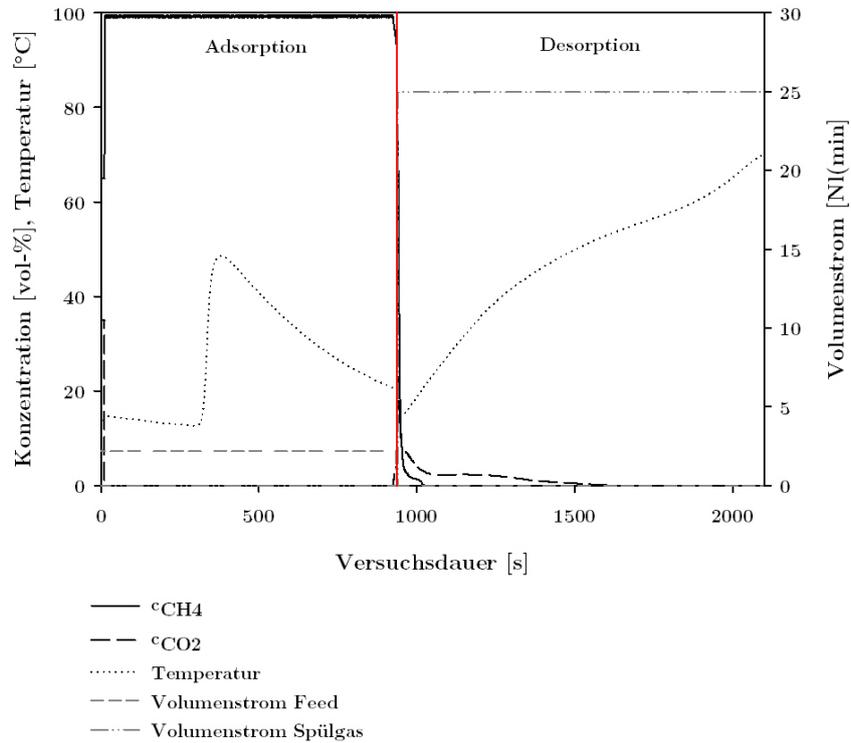


Abbildung 5.30: Versuchsverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas für den Versuch mit 2 Nl/min Gas, Zyklus 1

Auch in dieser Abbildung zeigt sich während der Adsorptionsstufe ein ähnliches Bild wie bei der vorherigen Abbildung. Kohlenstoffdioxid wird adsorbiert, während Methan mit einem Anteil von rund 100 vol-% gewonnen wird. Die Desorption von Methan und Kohlenstoffdioxid findet ungefähr gleichzeitig statt. Die Konzentrationen der beiden Gase erscheinen auf dem ersten Blick nicht sehr hoch, doch ist zu beachten, dass während der Desorptionsstufe ein Volumenstrom an 25 Nl/min an Spülgas aufgegeben wurde. Die Temperatur des Adsorbens steigt bei dieser Variante schneller an und erreicht nach rund 1000 s die Temperatur von 70 °C. Der Grund dafür liegt einerseits in den kombinierten Effekten der direkten und indirekten Erwärmung und andererseits im hohen Spülgasvolumenstrom. Die Temperaturkurve weist einen Wendepunkt auf, welcher die vollständige Desorption an Kohlenstoffdioxid andeutet. Ab diesem Zeitpunkt kann die zugeführte Wärme ausschließlich für die Erwärmung des Adsorbens verwendet werden, da kein Energieaufwand für die Desorption, einen endothermen Prozess, mehr notwendig ist.

In den Tabellen 5.12 und 5.13 sind die ermittelten Werte der Gasbilanz für die Versuche mit 4 Nl/min Gas respektive 2 Nl/min Gas aufgelistet.

Tabelle 5.12: Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 4 Nl/min

Adsorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	Zyklus 5
Adsorptionszeit	s	492	474	417	427	421
Beladung mit CO <sub>2</sub>	gew-%	6,37	6,07	5,28	5,49	5,42
	l	12,88	12,31	10,78	11,19	11,06
	g	25,46	24,33	21,31	22,11	21,86
	mol	0,58	0,55	0,48	0,50	0,50
Desorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	
Desorptionszeit	s	1314	689	722	731	
desorbierte Menge an CO <sub>2</sub>	l	12,31	10,78	11,19	11,06	
	%	95,54	83,69	86,85	85,87	

Tabelle 5.13: Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 2 Nl/min

Adsorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	Zyklus 5
Adsorptionszeit	s	1008	1002	994	997	988
Beladung mit CO <sub>2</sub>	gew-%	6,81	6,73	6,70	6,79	6,66
	l	13,76	13,61	13,56	13,73	13,46
	g	27,19	26,91	26,80	27,15	16,61
	mol	0,62	0,61	0,61	0,62	0,60
Desorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	
Desorptionszeit	s	1165	1151	1185	1156	
desorbierte Menge an CO <sub>2</sub>	l	13,61	13,56	13,73	13,46	
	%	98,95	98,53	99,83	97,86	

Die Desorption durch Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas stellt eine bessere Variante verglichen mit dem Aufheizen nur durch heißes Wasser dar.

Die Beladungen nehmen, sowohl beim Versuch mit 4 Nl/min Gas als auch bei jenem mit 2 Nl/min Gas, in den einzelnen Zyklen geringfügig ab, bleiben insgesamt gesehen jedoch auf hohem Niveau. Im Hinblick auf die Abnahme der Beladungskapazitäten während der aufeinander folgenden Zyklen ist bei dem Versuch mit 4 Nl/min Gas eine maximale Reduktion von rund 1,1 gew-% feststellbar, während dieser Wert bei dem Versuch mit 2 Nl/min Gas mit ungefähr 0,2 gew-% beziffert und somit die Beladungskapazität in den fünf Zyklen als konstant angesehen werden kann.

- Desorption durch indirektes Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas

Abbildung 5.31 zeigt beispielhaft den Verlauf der Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid, der Temperatur in der Mitte des Adsorbers und der Volumenströme während der Adsorptionsstufe (Feedvolumenstrom) und der Desorptionsstufe (durchschnittlicher Volumenstrom der desorbierten Gase) für den 1. Zyklus des Versuches mit 2 NI/min Gas.

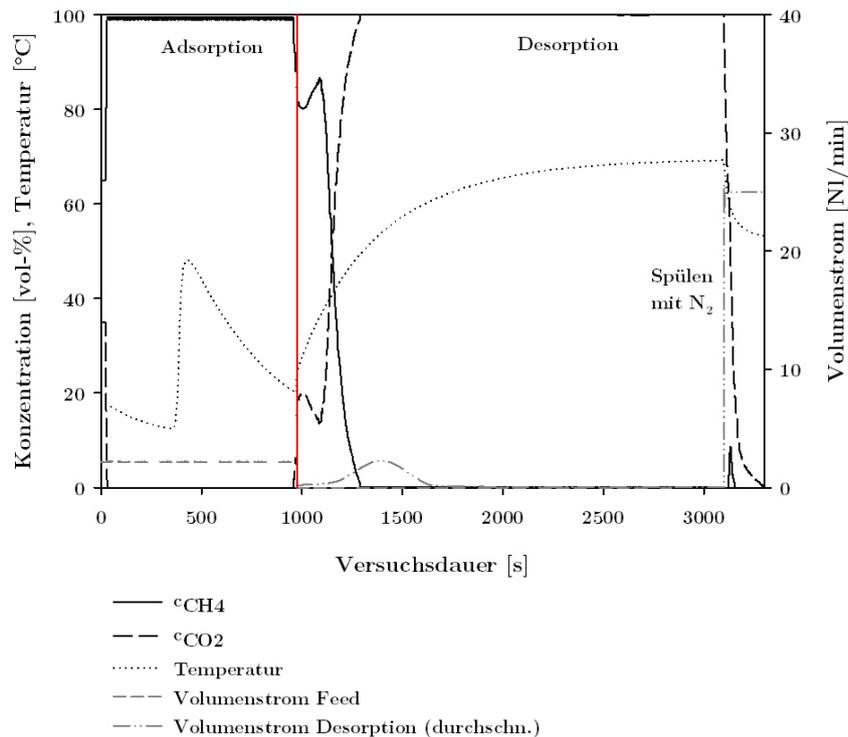


Abbildung 5.31: Versuchsverlauf für die Desorption durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas für den Versuch mit 2 NI/min Gas, Zyklus 1

Diese Abbildung weist sehr viel Ähnlichkeit mit Abbildung 5.29 auf, da der Versuchsablauf bis auf Unterschiede am Ende der Desorptionsstufe der gleiche ist. Auch hier wird während der Adsorptionsstufe Kohlenstoffdioxid vollständig adsorbiert und Methan liegt mit einer Konzentration von rund 100 vol-% vor. Am Beginn der Desorptionsstufe, die zunächst nur durch indirektes Aufheizen mit heißem Wasser durchgeführt wird, desorbiert Methan als erste Komponente, gefolgt von Kohlenstoffdioxid. Nach etwas mehr als 2000 s Desorption durch indirektes Aufheizen werden weder Methan noch Kohlenstoffdioxid detektiert. In weiterer Folge wird deshalb etwa 200 s vor Ende der Versuchsdauer Spülgas aufgegeben. Dieser Spülgasstrom bewirkt, wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist,

eine weitere Desorption von größtenteils Kohlenstoffdioxid und kleinen Mengen an Methan.

Die Tabellen 5.14 und 5.15 enthalten die aus den Versuchsdaten berechneten Werte der Gasbilanz für die Versuche mit 4 Nl/min Gas respektive 2 Nl/min Gas.

Tabelle 5.14: Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 4 Nl/min

Adsorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3
Adsorptionszeit	s	453	375	364
Beladung mit CO <sub>2</sub>	gew-%	5,94	4,73	4,65
	l	12,00	9,67	9,52
	g	23,72	19,12	18,82
	mol	0,54	0,43	0,43
Desorption		Zyklus 1	Zyklus 2	
Desorptionszeit	s	2794	3373	
desorbierte Menge an CO <sub>2</sub>	l	9,67	9,52	
	%	80,63	79,35	

Tabelle 5.15: Gasbilanz für den Versuch mit einem Gasvolumenstrom von 2 Nl/min

Adsorption		Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3
Adsorptionszeit	s	976	779	775
Beladung mit CO <sub>2</sub>	gew-%	6,51	5,14	5,12
	l	13,16	10,52	10,49
	g	26,02	20,80	20,73
	mol	0,59	0,47	0,47
Desorption		Zyklus 1	Zyklus 2	
Desorptionszeit	s	3402	3304	
desorbierte Menge an CO <sub>2</sub>	l	10,52	10,49	
	%	79,94	79,68	

Die Desorption durch Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas stellt ebenfalls eine vorteilhaftere Variante verglichen mit dem Aufheizen nur durch heißes Wasser dar.

Hinsichtlich der Beladung zeigt sich, sowohl beim Versuch mit 4 Nl/min Gas als auch bei jenem mit 2 Nl/min Gas, ein gleiches Bild. Die größte Abnahme der Beladung findet zwischen dem ersten und dem zweiten Zyklus statt, während der zweite und der dritte Zyklus gleich bleibende Beladungen aufweisen. Insgesamt betrachtet liegen die Beladungskapazitäten auf hohem Niveau.

- Zusammenfassung der Ergebnisse der unterschiedlichen Desorptionsvarianten

Anhand des Vergleichs der Beladungsverläufe der einzelnen Zyklen bei unterschiedlichen Desorptionsvarianten (vgl. Abbildung 5.32) ist deutlich ersichtlich, dass die Desorption durch Aufheizen des Adsorbens nur mit heißem Wasser die schlechteste Variante darstellt. Die Beladungskapazität ist lediglich im ersten Zyklus auf einem hohen Niveau, nimmt jedoch vom ersten auf den zweiten Zyklus beträchtlich ab und verbleibt während der restlichen Zyklen auf konstant niedrigem Niveau.

Die beiden anderen Varianten der Desorption, Desorption durch Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas sowie Desorption durch Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und nachfolgendem Spülen mit heißem Gas, liefern im Hinblick auf die Beladungskapazität deutlich bessere Resultate. Die Beladungskapazität sinkt im Verlauf der einzelnen Zyklen nur in geringem Ausmaß, liegt insgesamt gesehen jedoch auf hohem Niveau. Die Desorptionsvariante durch Aufheizen des Adsorbens mit heißem Wasser und gleichzeitigem Spülen mit heißem Gas weist dennoch Vorteile in Bezug auf den Verlauf der Beladungskapazität und auch in Hinsicht auf die Desorptionsdauer auf.

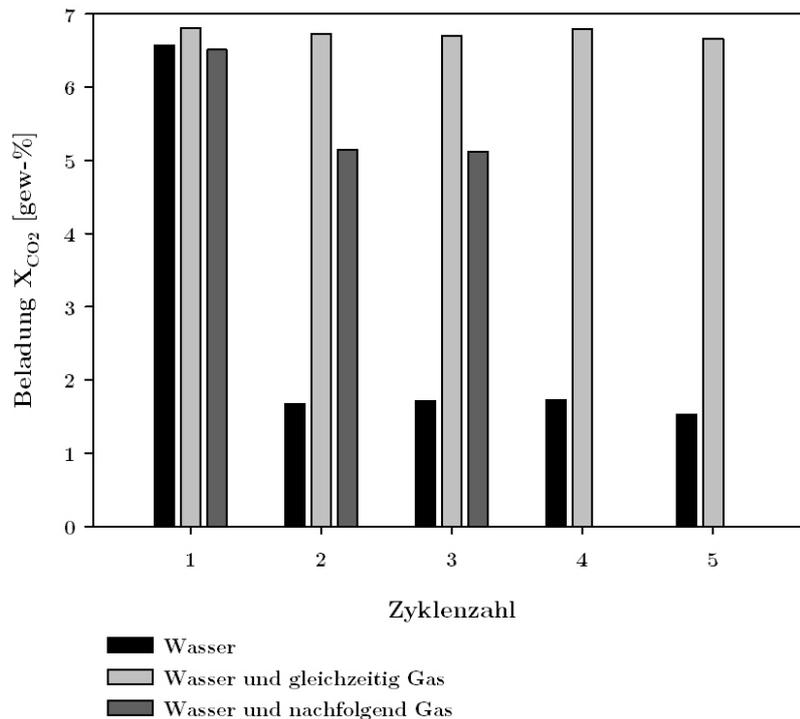


Abbildung 5.32: Vergleich der Beladungen der einzelnen Zyklen bei unterschiedlichen Desorptionsvarianten für die Versuche mit 2 Nl/min Gas

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Prozessstufe der Desorption ohne den

Einsatz von einem Spülgas nicht optimal verwirklicht werden kann. Dazu sei nochmals angemerkt, dass die Desorption nur durch das Spülen mit einem Gas auch in der Versuchsanlage untersucht und dabei festgestellt wurde, dass sie die schlechteste Variante darstellt. Die optimale Variante der Desorption kann also nur eine Kombination von Aufheizen mit heißem Wasser (indirektem Aufheizen) und Aufheizen durch das Spülen mit einem geeignetem Spülgas (direktem Aufheizen) sein.

## **5.5 Konzeptionierung der Pilotanlage zur Methananreicherung mittels Temperaturwechseladsorption**

Der nächste Schritt im Rahmen der Konzeptionierung einer Anlage ist, in Hinsicht auf die Reihenfolge des Maßstabes von Anlagen, nach dem Aufbau einer Versuchsanlage der Aufbau einer, maßstabsmäßig nächst größeren, Pilotanlage.

Die Pilotanlage wurde für einen Durchsatz von  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Biogas ausgelegt. Die Bauform der Adsorber sollte so einfach wie möglich gestaltet sein, weshalb ein Rohrbündelwärmetauscher als Adsorber ausgewählt wurde. Um den festgelegten Durchsatz gewährleisten zu können, wurde der Adsorber mit einer Anzahl von rund 550 Rohren geplant. Das Innere der Rohre sollte mit Adsorbens befüllt werden, während im Mantelraum das Kühl- bzw. Heizmedium durchfließen sollte. Insgesamt wurden für die gesamte Anlage drei Adsorber vorgesehen, wobei sich ein Adsorber in der Phase der Adsorption befinden sollte während die beiden anderen Adsorber die Phasen Desorption und Abkühlung durchlaufen sollten.

Im Anhang sind ein detailliertes Fließbild sowie weitere Planungsunterlagen der Pilotanlage enthalten.

Wie diesem Fließbild zu entnehmen ist, wird das Biogas zunächst einer Trocknung und einer Gasanalyse unterzogen, bevor es weiter in den für die Adsorption zur Verfügung stehenden Adsorber strömt. Im Adsorber findet in den mit Adsorbens gefüllten Rohren die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und in geringen Mengen auch von Methan unter Freisetzung von Wärme, aufgrund des exothermen Charakters der Adsorption, statt. Um die Adsorption mittels Abfuhr der Adsorptionswärme zu begünstigen, wird der Adsorber mit Kaltwasser durchströmt. Das gewonnene Methan wird nach Austritt aus dem Adsorber nochmals einer Gasanalyse unterzogen und danach weiter in eine Hauptleitung bzw. in einen Gasspeicher geleitet. Um das Durchbrechen der Komponente Kohlenstoffdioxid im Adsorber zu vermeiden, wird der Gasstrom kurz vor dem Durchbruchzeitpunkt auf einen anderen Adsorber, der nun bereit für die Adsorption ist, umgeleitet. Im beladenen Adsorber hingegen erfolgt die Desorption des adsorbierten Kohlenstoffdioxids bzw. geringer Mengen an Methan. Die desorbierten Gase werden ebenfalls einer Gasanalyse unterzo-

gen, bevor sie durch einen Biofilter geleitet und in die Atmosphäre abgelassen werden. Im Anschluss an die Desorption ist eine Kühlung des Adsorbers auf Adsorptionstemperatur vorgesehen, der bei Erreichen dieser Temperatur somit wieder für die Adsorption zur Verfügung steht.

Eine erste Abschätzung des Bedarfs an erforderlichen Wärme- und Kältemengen auf Basis der Versuche ergab größenordnungsmäßig einen Wert (bezogen auf den Rohgasdurchsatz von  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) von  $0,89 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$  für den Wärmebedarf respektive  $0,93 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$  für den Kältebedarf. Die Kältemenge müsste hierbei zu etwa gleichen Teilen für das Abkühlen von Adsorber und Adsorbens während der Phase der Abkühlung sowie für Abfuhr der Adsorptionseenthalpie während der Adsorptionsphase aufgewendet werden. Für die Aufteilung der Wärmemenge während der Phase der Desorption ergibt sich, dass das Aufheizen von Adsorber sowie Adsorbens den überwiegenden Teil der Wärmemenge erfordern würde. Die Wärmemenge für die Desorption (Enthalpie), hingegen, würde in jedem Fall (unabhängig von der Desorbatmenge) den geringeren Anteil am Gesamtwärmebedarf ausmachen.

Bei dieser Abschätzung der erforderlichen Energiemengen wurde lediglich die Temperaturwechseladsorption selbst berücksichtigt, andere Verfahrensstufen wie beispielsweise eine Trocknung wurden nicht miteingerechnet.

Optimierungspotentiale bei der Verfahrensstufe der Temperaturwechseladsorption sind, in Bezug auf die Reduktion der erforderlichen Energiemengen, bei der Anlagenkonfiguration bzw. dem Heiz- und Kühlkonzept vorhanden.

Eine Möglichkeit der Optimierung ist die Umgestaltung der Anlagenkonfiguration. Das dargestellte Konzept der Temperaturwechseladsorptionsstufe der Pilotanlage beinhaltet einen quasikontinuierlichen Prozess, bei dem die Phasen der Adsorption, Desorption und Abkühlung in nur einem Adsorber nacheinander ablaufen und die Kontinuität des Verfahrens durch Umleiten des Gasstromes auf einen anderen Adsorber gewährleistet wird. Die Temperaturwechseladsorptionsstufe könnte aber auch als kontinuierlicher Prozess realisiert werden, indem die Phasen Adsorption, Desorption und Abkühlung in voneinander getrennten Reaktoren ablaufen. Auf diese Weise könnten für jede Phase optimale Bedingungen sowie die Möglichkeit, gezielt auf deren Erfordernisse einzugehen, geschaffen werden.

Unter den derzeitigen Rahmenbedingungen (Anlagenkonfiguration, Heiz- und Kühlkonzept) wurde die Pilotanlage noch nicht realisiert.

Das Temperaturwechseladsorptionsverfahren besitzt gegenüber den anderen, bereits erläuterten, Verfahren der Methananreicherung dennoch einige Vorteile.

Zu diesen Vorteilen zählt die Eigenschaft des Temperaturwechseladsorptionsverfahrens

als druckloses Verfahren. Bei druckgetriebenen Verfahren wie der Druckwasserwäsche, den physikalischen Absorptionsverfahren mit organischen Waschflüssigkeiten, der Druckwechseladsorption sowie der Gaspermeation besteht die Notwendigkeit der Verdichtung des Feedgases (Biogas) auf einen definierten Arbeitsdruck. Die Temperaturwechseladsorption, ebenso wie die Aminwäsche, stellen drucklose Verfahren dar. Bei diesen Verfahren erfolgt die Verdichtung erst nach der eigentlichen Methananreicherung, wodurch die Verdichtung des (zuvor bereits abgetrennten) Kohlenstoffdioxids eingespart werden kann.

Allgemeine Vorteile bei der Verwendung von Aminen im Rahmen der Methananreicherung (Aminwäsche, Temperaturwechseladsorption) liegen zum einen in den sehr geringen Methanverlusten während des Verfahrens aufgrund der hohen Selektivität von Aminen für Kohlenstoffdioxid und zum anderen in der hohen Reinheit (hoher Methananteil) im gewonnenen Gas.

Entscheidende Vorteile für die Temperaturwechseladsorption gegenüber der Aminwäsche ergeben sich in Hinsicht auf den Energiebedarf bei der Regenerierung. Während die Regenerierung der Amin-Waschflüssigkeit bei hohen Temperaturen mit Prozesswärme (Vorlauftemperatur im Bereich von 120 bis 160 °C [8]) erfolgt und somit einen hohen Energiebedarf erfordert, ist für die Regenerierung des (Amin-)Adsorbens beim Temperaturwechseladsorptionsverfahren lediglich Niedertemperaturwärme notwendig.

## **6 Wasserstoff aus Biomasse - CO/CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Synthesegas mittels Druckwechseladsorption**

In diesem Kapitel wird eine Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas einer Biomassevergasung vorgestellt. Eine Stufe dieser mehrstufigen Prozesskette stellt eine Druckwechseladsorption dar, auf deren Beschreibung in diesem Kapitel das Hauptaugenmerk gelegt wird. Dabei werden nicht nur die Druckwechseladsorptionsanlage selbst und die ersten Testläufe beschrieben, sondern auch die für die Auslegung der Anlage notwendigen Versuche in einer Laboranlage. Zusätzlich zu dem dargestellten Prozess der Wasserstoffgewinnung und dabei insbesondere dem Druckwechselverfahren und den dazugehörigen Versuchen wird das Konzept der Polygeneration speziell im Hinblick auf dessen Umsetzung im Bereich der Biomassevergasung und Synthesegaserzeugung diskutiert sowie eine kurze Darstellung des konventionellen Verfahrens der Wasserstoffgewinnung aus fossilem Erdgas gegeben.

### **6.1 Strategie der Polygeneration**

Als Polygeneration wird im Bereich der Biomassevergasung und Synthesegaserzeugung eine Strategie bezeichnet, bei der die Erzeugung von Syntheseprodukten den gleichen Stellenwert hat wie die (konventionelle) Erzeugung von Strom und Wärme [112]. Erfolgt also bei einem Biomassevergasungskraftwerk die Anwendung der Strategie der Polygeneration, so besitzt dieses Kraftwerk zumindest drei Produktströme, nämlich Strom, Wärme und mindestens ein Syntheseprodukt. Abbildung 6.1 veranschaulicht die Strategie der Polygeneration bei deren Anwendung im Bereich der Biomassevergasung.

Charakteristisch für diese Anwendung ist die Verwendung eines Teilstroms des Synthesegases und/oder des Abgases aus der Synthese für die Produktion von Wärme und Strom [112]. Dabei ist bei der Verwendung eines Teilstromes des Synthesegases in den meisten Fällen lediglich eine Gasreinigung zur Abscheidung von Partikeln und Teeren vorgesehen, da in diesem Fall die Reinheitsanforderungen an das Synthesegas nicht sehr streng sind. Für die Produktion von Syntheseprodukten gestaltet sich die Gasaufbereitung ungleich aufwendiger. Hier besteht zumeist die Notwendigkeit einer exzessiven Gasreinigung zur Gewinnung eines sehr sauberen Gases für die Synthese und optional einer Konditionie-

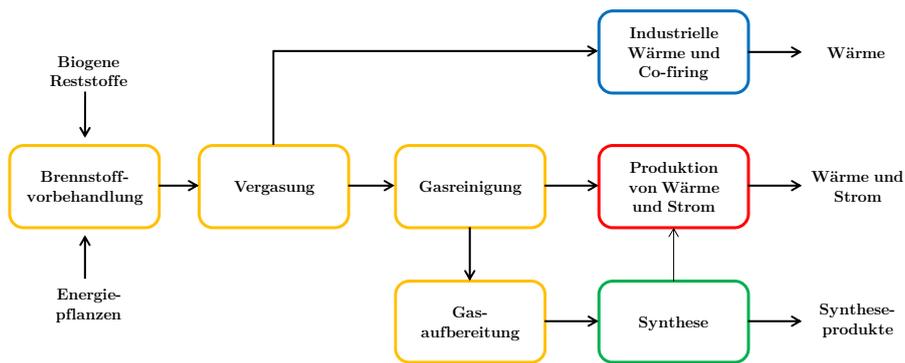


Abbildung 6.1: Strategie der Polygeneration im Bereich der Biomassevergasung, nach [113]

zung dieses Gases [113]. Das Abgas, das bei der Synthese anfällt, kann im Sinne einer optimalen Ausnützung aller Ressourcen und Stoffströme ebenfalls zur Produktion von Strom und Wärme herangezogen werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus dem Synthesegas einer Biomassevergasung trägt dem Konzept der Polygeneration Rechnung. Bei dieser Prozesskette für die Gewinnung von Wasserstoff (siehe Abbildung 6.2) wird ein Teilstrom des Synthesegases, nach der Abscheidung von Partikeln und Teeren, entnommen und einer weitergehenden Gasaufbereitung unterzogen. Hochreiner Wasserstoff stellt das Produkt dieser Aufbereitung dar. Das Abgas aus der Gasaufbereitung wird rückgeführt und für die Produktion von Strom und Wärme verwendet.

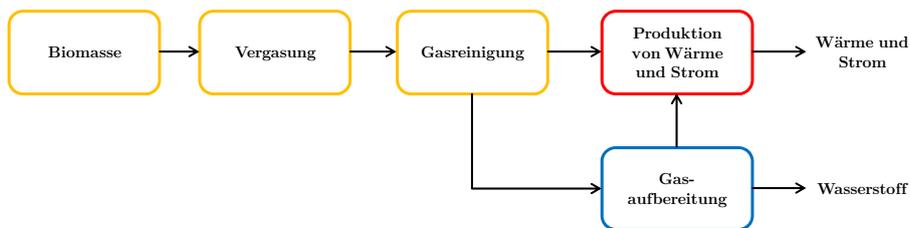


Abbildung 6.2: Umsetzung der Strategie der Polygeneration anhand des Prozesses der Wasserstoffgewinnung

## 6.2 Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff

Die Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff wurde am Standort des Biomassekraftwerkes Oberwart realisiert. Eine schematische Darstellung des Biomassekraftwerkes Oberwart ist in Abbildung 6.3 ersichtlich, für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des Biomassekraftwerkes Oberwart sei an dieser Stelle auf Kotik [114]

und Bosch [115] verwiesen. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Synthesegases, das vom Biomassekraftwerk Oberwart produziert wird und aus welchem Wasserstoff gewonnen werden soll, ist in Tabelle 6.1 angegeben.

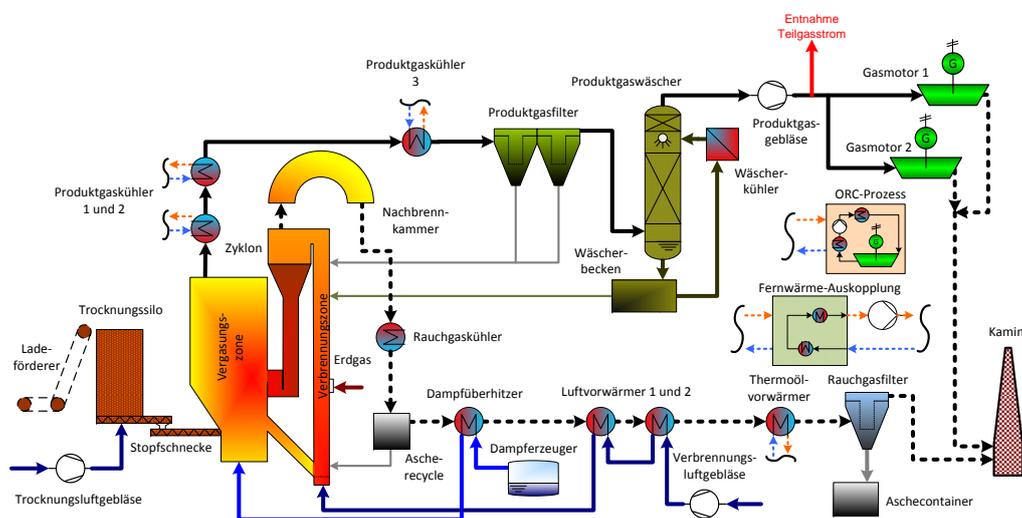


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des Biomassekraftwerkes Oberwart

Tabelle 6.1: Zusammensetzung des Synthesegases (trocken) vom Biomassekraftwerk Oberwart

Komponente	Konzentration
Wasserstoff	31,3 vol-%
Kohlenstoffmonoxid	21,6 vol-%
Kohlenstoffdioxid	23,2 vol-%
Methan	9,5 vol-%
höhere Kohlenwasserstoffe	2,4 vol-%
Stickstoff	10,9 vol-%
Sauerstoff	1,1 vol-%

Der gewonnene Wasserstoff muss strengen Reinheits- und hohen Qualitätsanforderungen genügen, da er als Brennstoff für eine PEM-Brennstoffzelle (Polymerelektrolytmembran, engl. Polymer Electrolyte Membrane oder Protone Exchange Membrane, kurz PEM) eingesetzt wird. Die Reinheitsanforderungen betreffen hauptsächlich die Gaskomponente Kohlenstoffmonoxid, da diese die Brennstoffzelle schädigt. Um eine Schädigung der Brennstoffzelle zu vermeiden, sollte laut Herstellerempfehlung der Gehalt am Kohlenstoffmonoxid im Brennstoff, also im Wasserstoff, maximal 10 ppm-v oder weniger betragen. Auch die Gaskomponente Kohlenstoffdioxid sollte gänzlich aus dem Brennstoff (Wasserstoff) abtrennt werden. Kohlenstoffdioxid würde zwar zu keiner Schädigung der Brennstoffzelle führen, wohl aber zu Einbußen in Hinsicht auf die Leistung der Brennstoffzelle.

Um aus dem Synthesegas des Biomassekraftwerkes Wasserstoff in der geforderten hohen Qualität und Reinheit zu gewinnen, muss das Gas in einem mehrstufigen Prozess aufbereitet werden. In Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 sind das Schema respektive das Fließbild der für diesen Zweck aufgebauten mehrstufigen Prozesskette dargestellt.



Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas

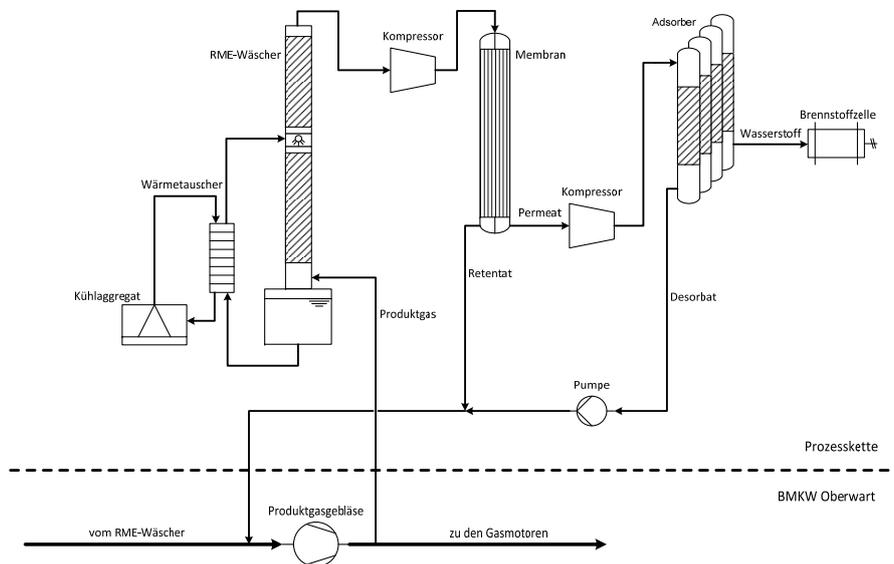


Abbildung 6.5: Fließbild (vereinfacht) der Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas

Bei dieser Prozesskette wird zunächst ein Teilstrom des von Partikeln und Teeren vorgereinigten Synthesegases entnommen (Entnahmestelle Teilgasstrom in Abbildung 6.3 ersichtlich). In der ersten Prozessstufe wird das Gas einer weitergehenden Gasreinigung unterzogen. Dazu wird es durch einen RME-Wäscher (Rapsmethylester, kurz RME) geleitet, der bei einem Temperaturniveau von rund 5 °C betrieben wird. Bedingt durch die niedrige Temperatur des Waschmittels erfolgen eine Abkühlung des Gases und eine weitere Abscheidung von Teeren, Wasser und Spurenkomponenten wie Ammoniak.

In der zweiten Prozessstufe wird das gereinigte Gas einer Membrantrennanlage zugeführt, in welcher mittels dem Verfahren der Gaspermeation eine Anreicherung von Wasserstoff erzielt wird. In der Membrantrennanlage erfolgt eine Aufteilung des Gases in zwei Ströme. Im Permeat finden sich vorwiegend die schnell durch die Membran permeierenden

Komponenten wie Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und in geringem Maße auch Kohlenstoffmonoxid wieder. Im Retentat hingegen verbleiben diejenigen Komponenten, die langsamer permeieren und dadurch zu einem gewissen Anteil zurückgehalten werden. Der Retentatstrom wird zum Kraftwerk rückgeführt und zur Produktion von Strom und Wärme verwendet. Der wasserstoffangereicherte Permeatstrom, der nun zum überwiegenden Teil aus Wasserstoff besteht aber auch Kohlenstoffdioxid und in geringeren Mengen Kohlenstoffmonoxid aufweist, wird zur nächsten Prozessstufe geleitet.

Die dritte Prozessstufe stellt das Verfahren der Druckwechseladsorption dar, mit Hilfe dessen der Anteil an Kohlenstoffmonoxid im wasserstoffangereicherten Gas (um die hohen Reinheitsanforderungen zu erfüllen) auf den erforderlichen Gehalt reduziert wird. Zu diesem Zweck wird das wasserstoffangereicherte Gas einer Druckwechseladsorptionsanlage zugeführt, wo die Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid erfolgt. Simultan wird das Gas auch von Kohlenstoffdioxid befreit.

In Tabelle 6.2 sind die Volumenströme sowie die Gaszusammensetzungen nach jeder Prozessstufe aufgelistet.

Tabelle 6.2: Gaszusammensetzungen nach den einzelnen Prozessstufen, nach [116]

Komponente	nach RME-Wäscher	nach Membran	nach PSA
Wasserstoff	36,0 vol-%	73,0 vol-%	98,5 vol-%
Kohlenstoffmonoxid	20,0 vol-%	1,4 vol-%	< 1,75 ppm-v
Kohlenstoffdioxid	22,0 vol-%	22,0 vol-%	n.d.
Methan	9,0 vol-%	0,4 vol-%	n.d.
höhere Kohlenwasserstoffe	2,6 vol-%	n.d.	n.d.
Stickstoff	10,4 vol-%	3,0 vol-%	< 1,25 vol-%
Sauerstoff	0,7 vol-%	0,2 vol-%	< 0,43 vol-%
Volumenstrom	5,38 Nm <sup>3</sup> /h	0,59 Nm <sup>3</sup> /h	n.g.

n.d. . . . nicht detektiert  
n.g. . . . nicht gemessen

Am Ende dieser dreistufigen Prozesskette liegt der gewonnene Wasserstoff in der geforderten hohen Qualität und Reinheit vor und kann als Brennstoff für die PEM-Brennstoffzelle eingesetzt werden.

Abbildung 6.6 zeigt ein Photo der aufgebauten Prozesskette.

### **6.3 Gewinnung von Wasserstoff - Überblick über Wasserstoffgewinnungsverfahren im Allgemeinen und Dampfreformieren von Erdgas im Besonderen**

Für die Gewinnung oder Produktion von Wasserstoff stehen grundsätzlich die Ausgangsstoffe Wasser und Kohlenwasserstoffe zur Verfügung, aus denen in Rahmen einer Vielzahl



Abbildung 6.6: Photo der Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas

unterschiedlicher Produktionsrouten durch verschiedene thermochemische, chemische oder elektrische Prozesse und Verfahren Wasserstoff gewonnen wird.

Abbildung 6.7 gibt einen Überblick über die generell verfügbaren Möglichkeiten der Wasserstoffgewinnung.

Eine techno-ökonomische Bewertung der Verfahren der Erdgas-Dampfreformierung, der Kohle- und Biomassevergasung sowie Wasserelektrolyse zur Wasserstoffgewinnung ist in [119] zu finden. Für die technische Bewertung von Wasserstoffgewinnungsverfahren, die auf erneuerbarer Energie bzw. erneuerbaren Rohstoffen basieren, sei auf [120] verwiesen.

### **6.3.1 Wasserstoffgewinnung durch Erdgas-Dampfreformieren**

Die Gewinnung von Wasserstoff im industriellen Maßstab basiert derzeit hauptsächlich auf fossilen Ausgangsstoffen, wobei die Dampfreformierung von Erdgas das am meisten eingesetzte Verfahren darstellt [119, 120, 121] und deshalb hier genauer ausgeführt wird.

Die Dampfreformierung von Erdgas erfolgt in einem mehrstufigen Prozess bei einem Druck im Bereich von 15 bis 30 bar (typisches Druckniveau 20 bar) [122]. In Abbildung 6.8 ist das Fließbild des Verfahrens der Dampfreformierung von Erdgas zur Gewinnung von Wasserstoff dargestellt.

In der ersten Stufe des Verfahrens werden eine Vorwärmung sowie eine Entschwefel-

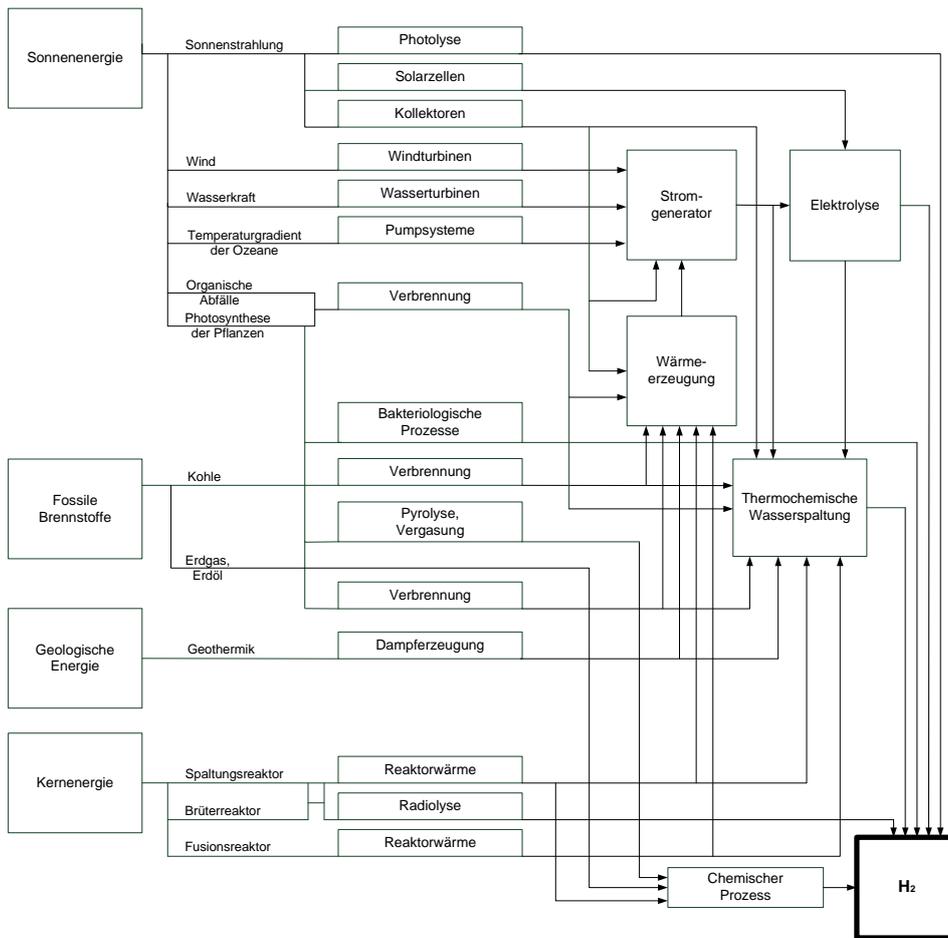


Abbildung 6.7: Möglichkeiten der Wasserstoffgewinnung, nach [117, 118]

lung des Gases vorgenommen. Erdgas enthält typischerweise geringe Mengen an Schwefelkomponenten, hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff, die als erste abgetrennt werden, um die in den nachfolgenden Prozessschritten zum Einsatz kommenden, schwefelempfindlichen Katalysatoren nicht zu schädigen. In der Regel erfolgt die Abtrennung des Schwefelwasserstoffs durch eine chemische Adsorption an Zinkoxid. Sollte Erdgas auch organische Schwefelkomponenten enthalten, so werden diese mittels Hydrodesulfurisation (katalytische Hydrierung) in Schwefelwasserstoff umgewandelt und ebenfalls am Zinkoxid abgeschieden. Am Ende der ersten Stufe wird das nun feintschwefelte Erdgas (Schwefelgehalt unter 1 ppm [118]) auf eine Temperatur von etwa 350 bis 400 °C vorgewärmt.

Die zweite Stufe des Verfahrens bilden die Dampfzumischung, die eigentliche Dampfreformierung sowie die Abkühlung und Dampfgewinnung. Um das Erdgas auf die, für die Dampfreformierung erforderlichen Bedingungen zu konditionieren, wird zunächst, für die Einstellung des gewünschten H/C-Verhältnisses von 2,5 mol H<sub>2</sub>/mol C, das vorgewärmte Erdgas mit Wasserdampf vermischt. Im Anschluss erfolgt eine weitere Erwärmung des Gasgemisches auf eine Reformer-Eintrittstemperatur von etwa 520 °C. Nach Erreichen

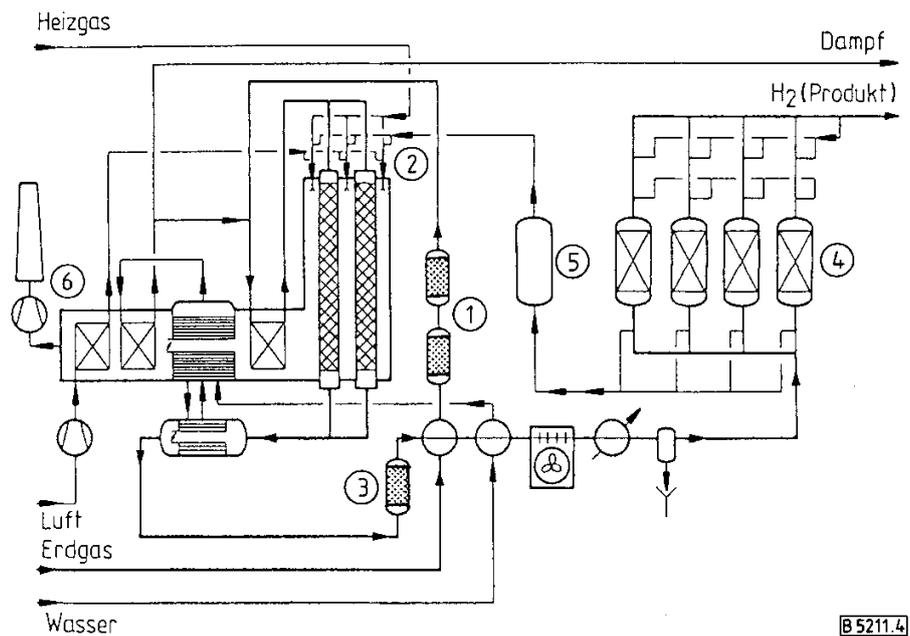


Abbildung 6.8: Fließbild des Verfahrens der Dampfreformierung von Erdgas mit Entschwefelung (1), Reformierung (2), CO-Konvertierung (3), Druckwechseladsorption (4), Puffer (5) und Rauchgas (6), [123]

dieser Temperatur wird das Gasgemisch in den beheizten Reformier geleitet, in dem die katalytische Umsetzung des Erdgases mit dem Wasserdampf zu einem wasserstoff- und kohlenstoffmonoxidreichen Gas stattfindet. Das Gas verlässt den Reformier mit einer Austrittstemperatur von rund 800 °C und wird danach rasch um etwa 500 °C abgekühlt (dieser Prozessschritt wird zur Dampfgewinnung verwendet).

In der dritten Stufe wird das Gas, das nun bei einem Temperaturniveau von rund 300 °C vorliegt, einer Hochtemperatur-Shift-Reaktion unterzogen. In dem Shift-Reaktor wird der Anteil an Kohlenstoffmonoxid im Gas mit dem verbliebenden Wasserdampf katalytisch zu Wasserstoff umgesetzt. Abhängig vom Gehalt an Kohlenstoffmonoxid im Gas weist das Gas nach der Shift-Reaktion eine Austrittstemperatur von 400 bis 450 °C auf.

In der vierten und letzten Stufe erfolgen nochmals eine Abkühlung und eine Reinigung des Gases. Das Gas besteht nach der Hochtemperatur-Shift-Reaktion zum Großteil aus Wasserstoff, enthält aber aufgrund der unvollständigen Umsetzung bzw. Konversion der beiden Reaktionen noch Methan und Kohlenstoffmonoxid sowie Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und auch Wasserdampf. Um diese Verunreinigungen abzutrennen und somit Wasserstoff von hoher Reinheit zu gewinnen, muss das Gas gereinigt werden. Für die Gasreinigung zur Gewinnung von hochreinem Wasserstoff stehen viele Gasreinigungsverfahren zur Verfügung (detaillierter wird auf diese Thematik in [124] eingegangen). Bei dem Verfahren der Dampfreformierung allerdings wird eine von zwei charakteristischen Reinigungsrouten angewendet. Bei dem sogenannten klassischen Verfahren wird das Gas

nach der Hochtemperatur-Shift-Reaktion zunächst auf etwa 200 °C abgekühlt und einer Niedertemperatur-Shift-Reaktion unterzogen. Hinterher erfolgt die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid durch ein Waschverfahren (MEA oder heiße Pottasche). Abschließend werden die noch verbleibenden Spurenverunreinigungen im Wasserstoff durch eine katalytische Methanierung entfernt. Die zweite Route stellt ein Druckwechseladsorptionsverfahren dar. Dabei wird das Gas bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt, wodurch der im Gas enthaltene Wasserdampf kondensiert und abgetrennt werden kann. Das trockene Gas wird anschließend einer Druckwechseladsorptionsanlage (3 bis 12 parallele Adsorber) zugeführt, wo die Adsorption von Methan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und in geringen Mengen auch von Stickstoff stattfindet. Das Gas, das während der Regenerierung anfällt, dient zusammen mit einem Teilstrom des Erdgases zur Heizung des Reformers. Die Reinigungsrouten über das Druckwechseladsorptionsverfahren hat das klassische Verfahren im Laufe der Zeit zunehmend verdrängt und stellt nun das Standardverfahren dar. [122, 118, 124, 123]

### **6.3.2 Gasreinigung durch Druckwechseladsorption**

Wie soeben beschrieben, stellt der letzte Schritt der Gewinnung von hochreinem Wasserstoff ein Druckwechseladsorptionsverfahren dar, in dem die Abtrennung von Verunreinigungen wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan und Stickstoff vom Wasserstoff erfolgt. Charakteristisch werden für diese Anwendung Druckwechseladsorptionsanlagen eingesetzt, bei denen mehrere (bis zu 16) Adsorber parallel arbeiten, um so einen quasikontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen und die Ausbeute an Wasserstoff zu erhöhen.

Die einzelnen Adsorber der Druckwechseladsorptionsanlage sind in der Regel mit sogenannten Mischbetten gefüllt, d.h. sie enthalten mehrere unterschiedliche Adsorbentien, die schichtweise übereinander im Adsorber angeordnet sind. Jedes Adsorbens bzw. jede Adsorbenschicht dient dabei der Abtrennung spezifischer Komponenten vom Gasgemisch gemäß deren Affinität zum jeweiligen Adsorbens [31]. Zumeist umfasst das Mischbett drei Adsorbenschichten. Die erste Schicht dient dabei der Trocknung des Gasgemisches. Sie besteht aus Silicagel oder Aluminiumoxid, an denen Wasserdampf (und kondensierbare Gaskomponenten) abgeschieden wird. In der zweiten Schicht, einer Schicht aus Aktivkohle, erfolgt die Adsorption von hauptsächlich Kohlenstoffdioxid aber in geringerem Ausmaß auch von Methan und Kohlenstoffmonoxid. Die dritte Schicht aus Zeolithen dient der selektiven Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Methan. Auch Stickstoff wird, wenn auch nur in geringem Ausmaß, in der Zeolithschicht gebunden. [125], [126]

Die besondere Herausforderung von Mischbetten besteht darin, dass die einzelnen Gasbestandteile, während der Adsorption den Adsorptionsschritt durchläuft, nur in der jeweiligen, für sie gedachten Adsorbenschicht verbleibt und nicht die nächste Adsorbenschicht

durchbricht. Für die Anwendung der Wasserstoffreinigung bedeutet dies konkret, dass zum einen Kohlenstoffmonoxid, Methan und auch Stickstoff nicht durch das gesamte Bett durchbrechen sollten und zum anderen der Durchbruch von Kohlenstoffdioxid von der Aktivkohleschicht in die Zeolithschicht verhindert werden sollte. Beim Durchbruch von ersteren Komponenten durch das gesamte Bett würden sich diese im Wasserstoff wiederfinden. Der Durchbruch von Kohlenstoffdioxid in die Zeolithschicht hätte Probleme bei der Desorption durch Druckwechsel zur Folge, da Kohlenstoffdioxid an Zeolith im viel stärkeren Ausmaß adsorbiert wird als dies an Aktivkohle der Fall ist (einen Maßstab dafür stellt die Adsorptionsenthalpie dar, vgl. [127])[128].

## **6.4 Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid mittels Druckwechseladsorption**

In dieser Arbeit wird ausschließlich auf die Prozessstufe der Druckwechseladsorption von der vorgestellten Prozesskette zur Gewinnung von Wasserstoff (siehe Kap. 6.2) näher betrachtet. Die Prozessstufe der Druckwechseladsorption stellt eine Reinigungsstufe dar, in welcher Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid vom wasserstoffangereicherten Gas abgetrennt werden. Für die Konzeptionierung einer kontinuierlich betreibbaren Druckwechseladsorptionsanlage zur Gasreinigung wurden zunächst Versuche an einer Laboranlage durchgeführt und aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgten die Auslegung und der Aufbau einer kleinen Pilotanlage sowie die ersten Testläufe.

### **6.4.1 Versuche zur Gasreinigung mittels Druckwechseladsorption an einer Laboranlage**

Die Versuche an der Laboranlage dienten in erster Linie dem Screening verschiedener Adsorbentien für die Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, sowohl in Hinsicht auf deren Adsorptions- als auch Desorptionsverhalten für die genannten Komponenten. Als Adsorbens für Kohlenstoffdioxid und teilweise auch Kohlenstoffmonoxid wurden unterschiedliche Aktivkohlen getestet, für die selektive Adsorption von Kohlenstoffmonoxid erfolgte die Untersuchung verschiedener Zeolithe. Die als am geeignetsten ermittelten Adsorbentien sollen in der kleinen Pilotanlage eingesetzt werden.

#### **Laboranlage**

Das Screening der Adsorbentien wurde an der im Kapitel 5.4.1 beschriebenen TSA-Versuchsanlage durchgeführt, die zu diesem Zweck für die Gegebenheiten eines Druckwechselverfahrens angepasst und umgebaut wurde.

So wurde der Quarzglasadsorber gegen einen Adsorber aus Stahl getauscht, der ebenso Halterungen für die Temperatursensoren und den Drucksensor besitzt. Die Abmessungen

des Adsorbers sind Abbildung 6.9 zu entnehmen, die eine detaillierte Darstellung des Adsorbers mitsamt der Positionierung der Messstellen zeigt. Die genaue Positionierung der Temperatur- und Druckmessstellen ist in Tabelle 6.3 aufgelistet. Für weitere Zusammenstellungszeichnungen und Konstruktionspläne sei auf [111] verwiesen.

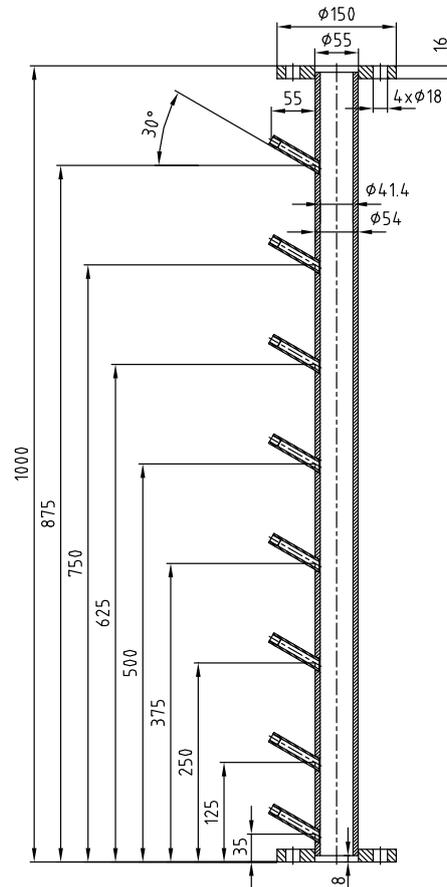


Abbildung 6.9: Detailzeichnung des Adsorbers (Maße in mm),[111]

Ferner wurden sämtliche nicht genutzte Schlauchleitungen und das Wasserzuleitungssystem und -ableitungssystem entfernt sowie eine Vakuumpumpe und ein Druckhalteventil für die Realisierung des Druckwechselbetriebes angebracht. Sowohl die Gaszufuhr und -abfuhr als auch die Lagerung der Adsorbentien auf dem Metallsieb wurden gleich wie bei der TSA-Versuchsanlage gehandhabt.

In Abbildung 6.10 ist das Verfahrensfießbild der umgebauten Laboranlage mitsamt allen Komponenten dargestellt. Für die Durchführung der Versuche an der Laboranlage wird das Gasgemisch, bestehend aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, mit Hilfe von Massendurchflussreglern (MFC1-4) in der gewünschten Zusammensetzung gemischt und zum Adsorber (R1) geleitet. Der Druck im Adsorber wird mittels eines elektronisch gesteuerten Druckregelventils (V1) konstant gehalten. Das für die Desorption

Tabelle 6.3: Positionierung der Messstellen, bezogen auf die Unterkante des Adsorbensbettes

Höhe	Messstelle
885 mm	-
760 mm	Druckmessstelle
635 mm	Temperaturmessstelle T1
510 mm	Temperaturmessstelle T2
385 mm	Temperaturmessstelle T3
260 mm	Temperaturmessstelle T4
135 mm	Temperaturmessstelle T5
35 mm	Temperaturmessstelle T6

erforderliche Vakuum kann durch eine Vakuumpumpe (VP1) erzeugt werden. Der weitere Gasweg nach dem Ventil bzw. der Vakuumpumpe verläuft zum Messgerät, wo die Zusammensetzung des Gases analysiert wird.

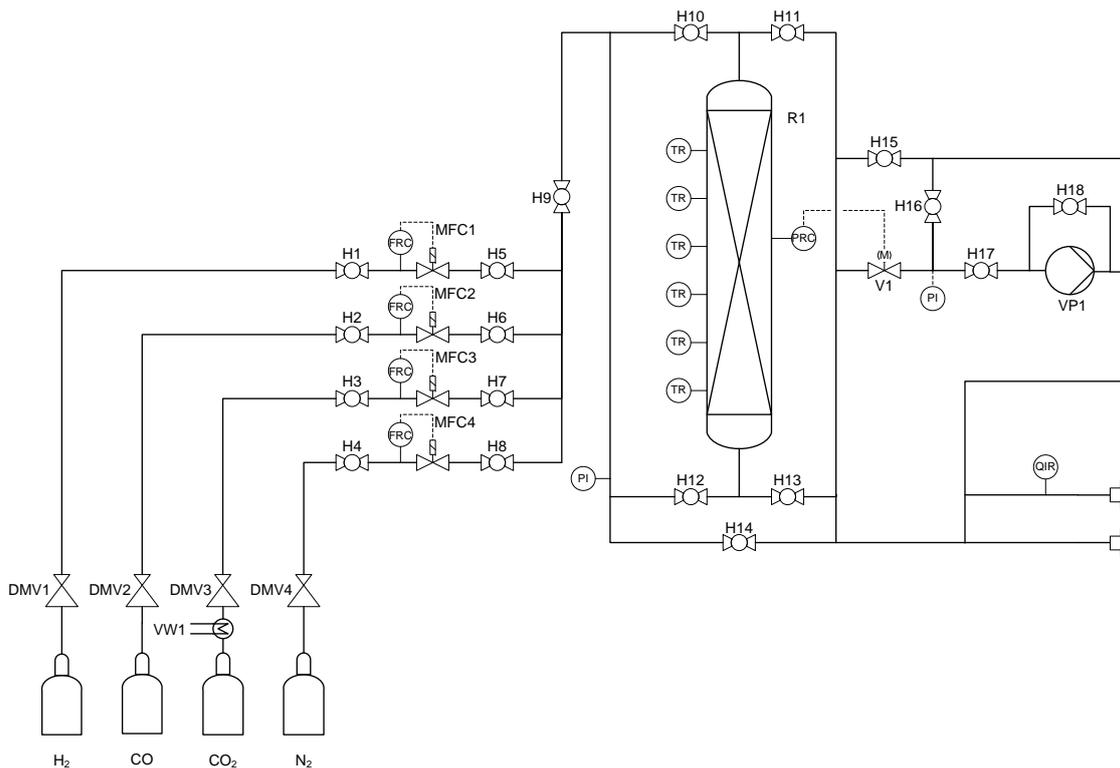


Abbildung 6.10: Verfahrensfließbild der Laboranlage mit Vorwärmer (VW1), Druckminderventile (DMV1-4), Hähne (H1-18), Massendurchflussregler (MFC1-4), Adsorber (R1), Druckregelventil (V1) und Vakuumpumpe (VP1)

## Messtechnik und Messprogramm

### Messtechnik und Instrumentierung

In Hinsicht auf die Messtechnik und Instrumentierung der Laboranlage kamen dieselben Sensoren für die Druck- und Temperaturmessungen wie bei der TSA-Versuchsanlage zum Einsatz.

Unterschiede gab es hingegen bei der Analyse der Gaszusammensetzung, denn in diesem Fall erfolgte die Verwendung zweier anderer Messgeräte. Bei dem Screening der Aktivkohlen wurde für die Online-Analyse der Gaszusammensetzung das Messgerät Rosemount NGA 2000 herangezogen, das die Messung der Gaskomponenten Wasserstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff im einem weiten Prozent-Bereich ermöglicht. Bei dem Screening der Zeolithe wurde für die Online-Analyse der Gaszusammensetzung ebenfalls ein Rosemount-Messgerät vom Typ NGA 2000 verwendet, dieses allerdings erlaubt die Messung der Gaskomponente Kohlenstoffmonoxid im ppm-Bereich. Nähere Informationen zu Messprinzip und Messbereich beider Messgeräte für die jeweilige Gaskomponente sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

Tabelle 6.4: Technische Daten der Online-Gasanalytoren Rosemount NGA 2000

Komponente	Messprinzip	Messbereich
Rosemount NGA 2000		
Kohlenstoffmonoxid	NDIR	0 - 100 %
Kohlenstoffdioxid	NDIR	0 - 100 %
Methan	NDIR	0 - 100 %
Wasserstoff	Wärmeleitfähigkeitssensor	0 - 100 %
Sauerstoff	paramagnetischer Sensor	0 - 25 %
Rosemount NGA 2000		
Kohlenstoffmonoxid	NDIR	0 - 5000 ppm

### Messprogramm und Messdatenerfassung

Die Messdatenerfassung (mit Hilfe der Software LabView, Firma National Instruments realisiert) wurde weitgehend von den TSA-Versuchen übernommen und lediglich an die Erfordernisse des Betriebes im Druckwechselmodus angepasst. Auch die Visualisierungsoberfläche wurde entsprechend adaptiert.

Zu den Messdaten, die über die Software LabView direkt erfasst, im Sekundentakt aufgenommen und gespeichert werden, zählen die Temperaturen und Drücke im Adsorber, die Ist-Werte der Volumenströme der Gase sowie die Ventilstellung des Druckregelventils. Zudem werden die Messwerte der Gasanalytoren für die Kohlenstoffmonoxidmes-

sung im ppm-Bereich in die Software LabView übertragen und gespeichert. Die Übertragung, Aufzeichnung und sekundliche Speicherung der Messwerte des Fünf-Komponenten-Gasanalytators hingegen erfolgt in einer eigenen, dem Messgerät angefügten Messdatenerfassungssoftware.

### **Versuchsdurchführung**

Wie bereits erwähnt, dienen die Versuche an der Laboranlage der Untersuchung verschiedener Adsorbentien für die Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Das am besten geeignete Adsorbens sollte auf diese Weise ermittelt werden, um danach in der Pilotanlage zum Einsatz zu kommen.

Den Erläuterungen in Kapitel 6.3.2 folgend wurde in diesen Versuchen ein zweischichtiges Mischbett bestehend aus einer Schicht aus Aktivkohle und einer darüber lagernden Schicht aus Zeolithen simuliert, das später in der kleinen Pilotanlage umgesetzt werden sollte. An der Aktivkohle sollte vorwiegend die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und an den Zeolithen die selektive Adsorption von Kohlenstoffmonoxid stattfinden. Da das Gas aufgrund der Gestaltung der Prozesskette zur Wasserstoffgewinnung (vgl. Kapitel 6.2) in trockener Form in die Druckwechseladsorptionsanlage gelangt, wurde auf eine Adsorbenschicht zur Gastrocknung verzichtet.

Tabelle 6.5 zeigt eine Auflistung aller im Rahmen dieser Versuchsserien getesteten Adsorbentien.

Tabelle 6.5: Getestete Adsorbentien

Firma	Adsorbens	Adsorbentyp
CarboTech	CMS H2 55/2	Aktivkohle
Chemviron Carbon	AP1-60	Aktivkohle
Norit	RB2	Aktivkohle
CarboTech	Köstrolith 5AK	Zeolith
Roth	Molekularsieb 5A	Zeolith
UOP	5A HP 8x12	Zeolith

Bei der Durchführung der Versuche wurde ein zweischichtiges Mischbett simuliert, allerdings wurde der Adsorber pro Versuch nur mit je einem Adsorbens, entweder einer Aktivkohle oder einem Zeolith, befüllt. Abhängig davon, ob es sich bei dem getesteten Adsorbens um eine Aktivkohle oder einen Zeolith handelte, war die Zusammensetzung des Gases mit dem das getestete Adsorbens beaufschlagt wurde, unterschiedlich. Für die Untersuchung der Aktivkohlen entsprach die Gaszusammensetzung jener des Permeates der Membran. Da die Aktivkohle die untere Schicht im Mischbett im Adsorber darstellt, gelangt gemäß der Prozesskette zur Wasserstoffgewinnung das Permeat der Membran di-

rekt in die Druckwechseladsorptionsanlage und trifft dort auf die erste, untere Adsorbenschicht, die Aktivkohle darstellt. Die Gaszusammensetzung für die Untersuchung der Zeolithe wurde während der Versuche mit den Aktivkohlen ermittelt. Die Zusammensetzung des Gases mit dem die Zeolithe beaufschlagt wurden entspricht jener des Gases, das von der Aktivkohleschicht kommt und während der Aktivkohlenversuche am Austritt aus dem Adsorbensbett gemessen wurde. Charakteristisch für diese Gaszusammensetzung ist ein höherer Gehalt an Kohlenstoffmonoxid als er im Permeat der Membran zu finden ist. Der Grund dafür ist in dem Adsorptionsverhalten der Aktivkohle zu finden. In der Aktivkohle werden zunächst sowohl Kohlenstoffdioxid als auch Kohlenstoffmonoxid adsorbiert, ersteres jedoch mit größerer Bindungsstärke. Im Laufe der Adsorptionszeit wird das adsorbierte Kohlenstoffmonoxid zunehmend von Kohlenstoffdioxid verdrängt. Dieser Effekt ist beobachtbar und wird dadurch veranschaulicht, dass Kohlenstoffmonoxid nach dessen Verdrängung durch Kohlenstoffdioxid aus der Aktivkohleschicht durchbricht, während Kohlenstoffdioxid noch länger adsorbiert wird. Der Durchbruch von Kohlenstoffmonoxid führt in Folge dazu, dass zusätzlich zu der Kohlenstoffmonoxidfracht, die ohnehin im Permeat der Membran enthalten ist, eine Kohlenstoffmonoxidfracht aus der Verdrängung des Kohlenstoffmonoxid durch Kohlenstoffdioxid von der Aktivkohle- in die Zeolithschicht strömt. Aus diesem Grund ist der Gehalt an Kohlenstoffmonoxid im Gas, mit dem die Zeolithe getestet wurden, im Vergleich zu dem Gas mit welchem die Aktivkohlen beaufschlagt wurden, erhöht. Beide Gaszusammensetzungen für die Untersuchung der Adsorbentien sind Tabelle 6.6 zu entnehmen.

Tabelle 6.6: Versuchsparameter Gaszusammensetzung

Aktivkohle		
Ausgangskonzentration Wasserstoff	vol-%	75,0
Ausgangskonzentration Kohlenstoffmonoxid	vol-%	2,0
Ausgangskonzentration Kohlenstoffdioxid	vol-%	23,0
Gasvolumenstrom	Nm <sup>3</sup> /h	1,0
Zeolith		
Ausgangskonzentration Wasserstoff	vol-%	96,5
Ausgangskonzentration Kohlenstoffmonoxid	vol-%	3,5
Gasvolumenstrom	Nm <sup>3</sup> /h	0,8

Am Beginn eines Versuches wurde Gas mittels Massendurchflussreglern in der gewünschten Zusammensetzung zusammengemischt und zum Adsorber geleitet. Im Adsorber wurde mit dem Gas einerseits der gewünschte Adsorptionsdruck aufgebaut und andererseits die Komponente/n entsprechend dem vorliegendem Adsorbens adsorbiert. Der Druck im Adsorber konnte mit Hilfe des Druckregelventils (das händisch gesteuert wurde) konstant auf dem gewünschten Druckniveau gehalten werden. Nach Sättigung des Adsorbens und Durchbruch der Komponente/n wurde im nächsten Schritt auf die Desorption umgestellt. Für die Desorption wurde zunächst der Druck im Adsorber durch schrittweises Öffnen des

Druckregelventils und Ablassen des Gases im Adsorber auf Umgebungsdruck reduziert. Nach Erreichen des Umgebungsdruckes wurde die Vakuumpumpe in Betrieb genommen und so ein Vakuum im Adsorber erzeugt. Zusätzlich erfolgte zur Unterstützung der Desorption das Spülen des Adsorbensbettes mit einem kleinen Volumenstrom an Wasserstoff. Sämtliche Parameter, bei denen die Durchführung der Versuche erfolgte, sind in Tabelle 6.7 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6.7: Versuchsparameter

Adsorption		
Adsorptionsdruck	bar g	3 und 4 und 5,5
Adsorbensmenge Aktivkohle	g	608 und 680
Adsorbensmenge Zeolith	g	752
Gasvolumenstrom	Nm <sup>3</sup> /h	1,0 und 0,8
Desorption		
Desorptionsdruck	mbar a	200 bis 300
Spülgas	-	Wasserstoff
Spülgasvolumenstrom	Nl/min	3,0

### **Darstellung, Interpretation und Auswertung der Versuchsergebnisse**

- Versuche mit Aktivkohlen

Abbildung 6.11 zeigt beispielhaft den Temperatur- und Druckverlauf während der Stufe der Adsorption für einen Versuch mit Aktivkohle der Firma Norit.

Der in der Abbildung ersichtliche Anstieg der Temperatur deutet auf das Eintreffen der Adsorptionsfront (Stoffübergangszone) im Bereich der jeweiligen Messstelle hin. Der exotherme Vorgang der Adsorption bewirkt die Freisetzung von Wärme und verursacht folglich einen Temperaturanstieg von über 30 °C. In Hinblick auf den Druckverlauf ist der Abbildung zu entnehmen, dass der Versuch bei einem Adsorptionsdruck von 5,5 bar g durchgeführt wurde und dass dieser Druck während des gesamten Versuchs konstant gehalten werden konnte. Der leichte Anstieg des Druckes am Ende der Adsorptionszeit weist auf den Durchbruch von Kohlenstoffdioxid durch das Adsorbensbett hin. Ab dem Zeitpunkt, an dem keine weitere Adsorption von Kohlenstoffdioxid mehr erfolgt, strömt nun dieses Kohlenstoffdioxid (das einen Anteil von 23 % am Gasvolumenstrom hat), zusammen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, aus dem Adsorber. Die dadurch hervorgerufene Erhöhung des Gasvolumenstromes am Adsorberaustritt resultiert in einem Anstieg des Druckes, der in der Abbildung deutlich erkennbar ist.

In Abbildung 6.12 ist der Verlauf der Konzentrationen der Komponenten des Gasgemisches Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid während der Stufe der Adsorption für denselben Versuch mit Aktivkohle der Firma Norit dargestellt.

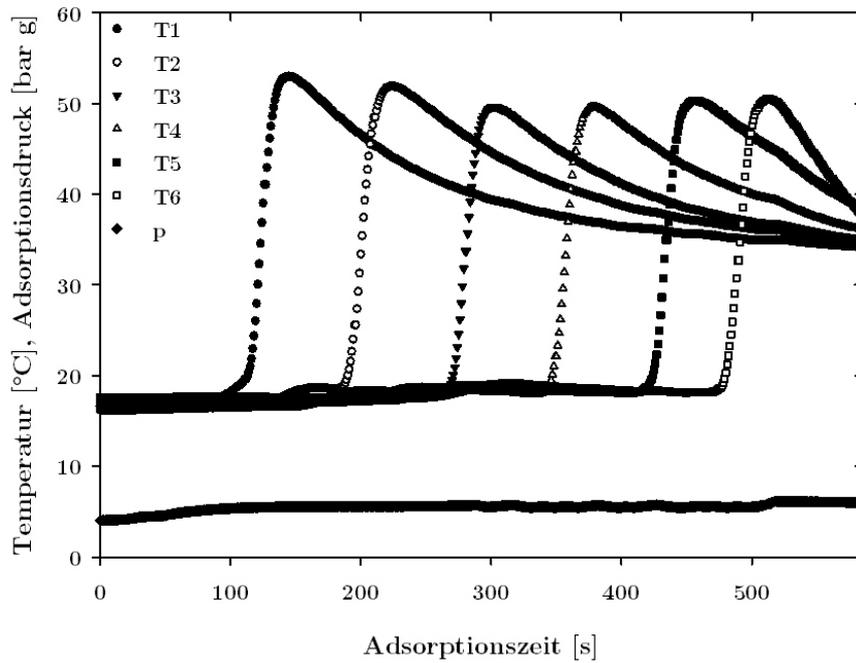


Abbildung 6.11: Verlauf von Temperatur und Druck für einen Versuch mit Aktivkohle Norit

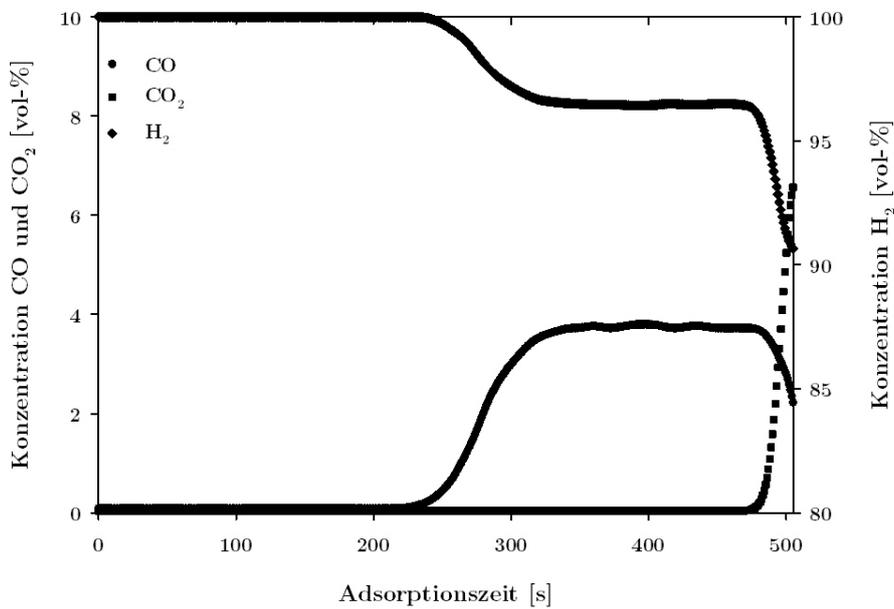


Abbildung 6.12: Verlauf der Konzentrationen für einen Versuch mit Aktivkohle Norit

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass am Beginn der Adsorption sowohl Kohlenstoffmonoxid als auch Kohlenstoffdioxid vollständig adsorbiert werden und die Konzentration von Wasserstoff rund 100 vol-% beträgt. Nach etwa 230 s erfolgt der Durchbruch von Kohlenstoffmonoxid, das durch das an Aktivkohle stärker adsorbierte Kohlenstoffdioxid verdrängt wird, durch das Adsorbensbett. Da nun ebenfalls Kohlenstoffmonoxid am Austritt aus dem Adsorber im Gas zu detektieren ist, verringert sich der Anteil an Wasserstoff dementsprechend. Nach insgesamt rund 480 s Adsorptionszeit findet auch der Durchbruch von Kohlenstoffdioxid durch das Adsorbensbett statt.

Die Versuche mit den anderen getesteten Aktivkohlen zeigen ähnliche Verläufe. Die Verläufe von Temperatur, Druck aber auch die spezifischen Verläufe der Konzentrationen für die Komponenten Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid weisen eine gute Übereinstimmung mit den Darstellungen, die in der Literatur zu finden sind (vgl. beispielsweise [129]), auf.

Die aufgenommenen Verläufe von Temperatur, Druck und Konzentration zusammen mit den anderen Versuchsdaten bilden die Grundlage für die Berechnung der Beladung, der Adsorptionsdauer sowie der Desorptionsmenge und -zeit.

Abbildung 6.13 zeigt die Beladung der getesteten Aktivkohlen für die Komponenten Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes.

Aus der Abbildung geht der signifikante Unterschied zwischen den Beladungskapazitäten der Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid klar hervor. Während sich die Beladungswerte für Kohlenstoffdioxid im Bereich von 6 gew-% bei einem Adsorptionsdruck von 3,1 bar g bis 9,7 gew-% bei einem Adsorptionsdruck von 5,6 bar g bewegen, sind die Beladungswerte für Kohlenstoffmonoxid um eine Größenordnung niedriger. Diese schwanken im Bereich von etwa 0,08 gew-% (Adsorptionsdruck von 3,1 bar g) bis 0,25 gew-% (Adsorptionsdruck von 5,6 bar g). Unter den getesteten Aktivkohlen weisen die Aktivkohlen Norit und CarboTech die höchsten Beladungskapazitäten für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid auf.

In Abbildung 6.14 ist die Adsorptionszeit der getesteten Aktivkohlen für die Komponenten Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes ersichtlich.

Die unterschiedlichen Beladungskapazitäten der Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid spiegeln sich auch in den Adsorptionszeiten für diese beiden Komponenten wider. Die Adsorptionszeit für Kohlenstoffdioxid liegt im Bereich zwischen 8 min/kg bei einem Adsorptionsdruck von 3,1 bar g und 12,9 min/kg bei einem Adsorptionsdruck von 5,6 bar g und damit, wie bereits aus den Beladungswerten zu schließen ist, deutlich über

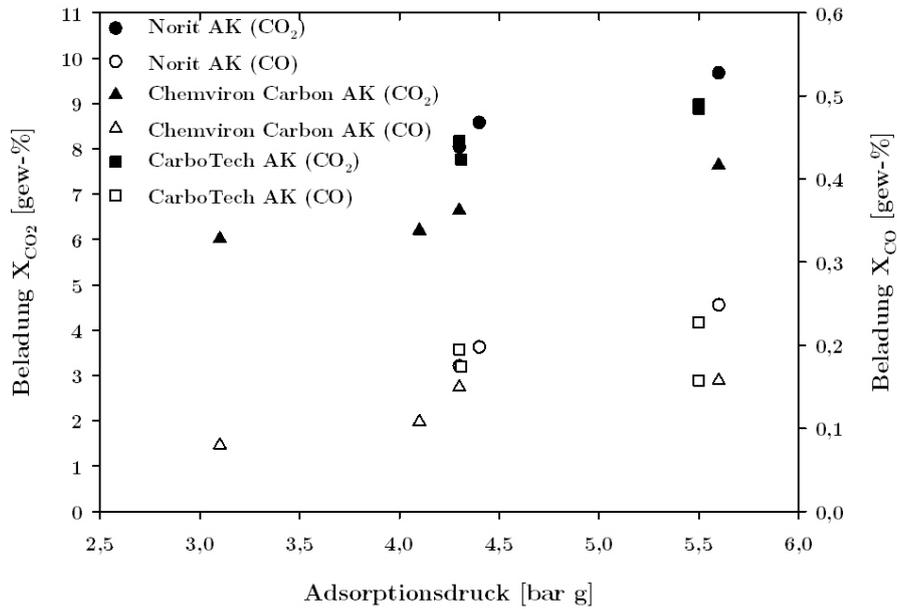


Abbildung 6.13: Beladungskapazitäten der getesteten Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes

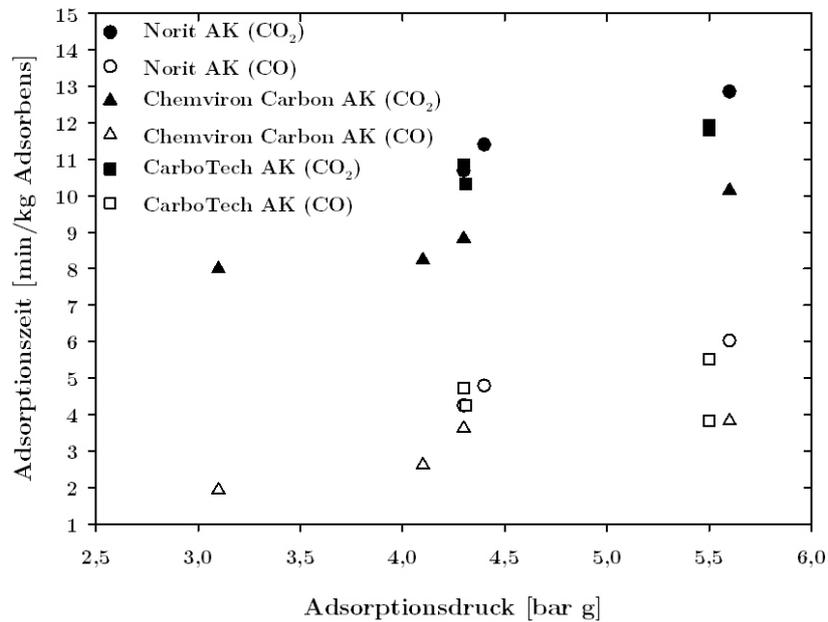


Abbildung 6.14: Adsorptionszeit der getesteten Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes

jenen von Kohlenstoffmonoxid, welche sich im Bereich von 2 min/kg bei einem Adsorptionsdruck von 3,1 bar g und 6 min/kg bei einem Adsorptionsdruck von 5,6 bar g bewegen. Gleich wie bei den Beladungskapazitäten stellen auch in Hinsicht auf die Adsorptionszeit die Aktivkohlen Norit und CarboTech die vielversprechendsten Adsorbentien dar.

In den Abbildungen 6.15 und 6.16 sind sowohl die relative Menge des Desorbates (Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffmonoxid) als auch die Desorptionszeit veranschaulicht. Die grau hinterlegten Balken in den beiden Abbildungen stellen den relativen Anteil der desorbierten Menge an Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid an der adsorbierten Menge der jeweiligen Komponente bei einem Adsorptionsdruck von 5,5 bar g dar. Zusätzlich veranschaulichen die Punkte jene Zeit, in der 90 % der insgesamt desorbierten Menge der jeweiligen Komponente desorbiert sind.

Abbildung 6.15 zeigt das Verhältnis der desorbierten Menge an Kohlenstoffdioxid zur adsorbierten Menge derselben Komponente. Aus der Abbildung geht hervor, dass rund 66 bis 72 % der adsorbierten Menge an Kohlenstoffdioxid wieder desorbieren. Die Desorption erfolgt in einer gesamten Desorptionsdauer von rund 30 min, allerdings sind 90 % der insgesamt desorbierten Menge bereits nach 8,5 bis 12 min desorbiert. In Hinsicht auf die drei getesteten Aktivkohlen liegt die Aktivkohle Chemviron Carbon mit einem Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Menge von 66 % an Kohlenstoffdioxid zwar an letzter Stelle, benötigt allerdings für die Desorption die kürzeste Zeit (8,5 min). Die Aktivkohle Norit weist ein höheres Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Menge auf (69 %), aber auch die dafür erforderliche Desorptionszeit ist entsprechend länger (10 min). Gleiches gilt für die Aktivkohle CarboTech (72 %, 12 min).

In Abbildung 6.16 ist der relative Anteil der desorbierten Menge an Kohlenstoffmonoxid an der adsorbierten Menge derselben Komponente dargestellt. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass im Vergleich zu dem relativen Anteil an desorbiertem Kohlenstoffdioxid der relative Anteil an desorbiertem Kohlenstoffmonoxid tendenziell niedriger ist. So beträgt dieser Anteil für die Aktivkohle Norit etwa 32 %, während bei der Aktivkohle CarboTech rund 41 % und bei der Aktivkohle Chemviron Carbon 43 % der adsorbierten Menge an Kohlenstoffmonoxid wieder desorbieren. Die Zeit, in der 90 % dieser desorbierten Menge desorbieren befindet sich im Bereich von 8,8 bis 9,4 min. In Hinsicht auf die drei getesteten Aktivkohlen stellt die Aktivkohle Chemviron Carbon mit einem Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Menge von 43 % an Kohlenstoffmonoxid und einer Desorptionszeit von 8,8 min die beste der Aktivkohlen dar.

- Versuche mit Zeolithen

In Abbildung 6.17 ist beispielhaft der Temperatur- und Druckverlauf während der Stufe der Adsorption für einen Versuch mit Zeolith der Firma Roth veranschaulicht.

Auch bei diesem Versuch weist der in der Abbildung ersichtliche Anstieg der Temperatur

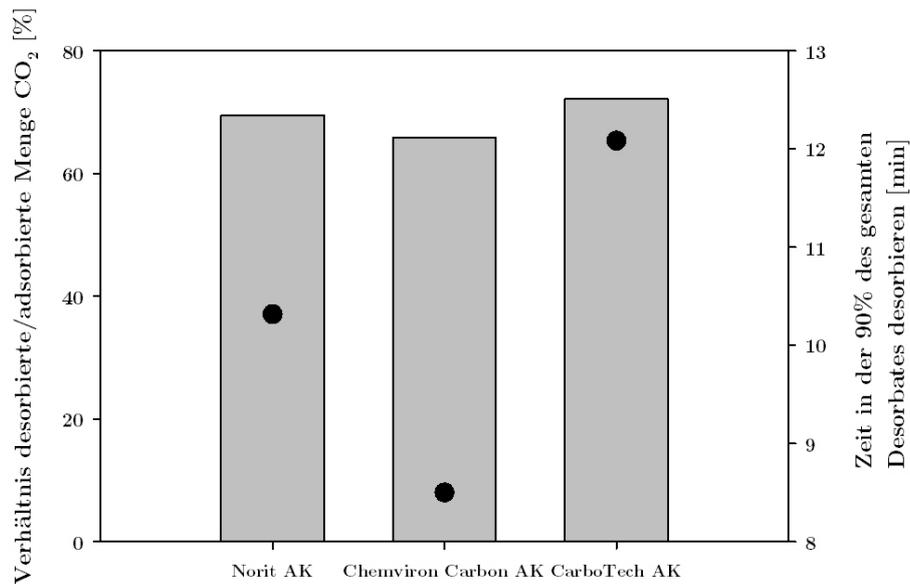


Abbildung 6.15: Relative Desorptionsmenge und Desorptionszeit der getesteten Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid

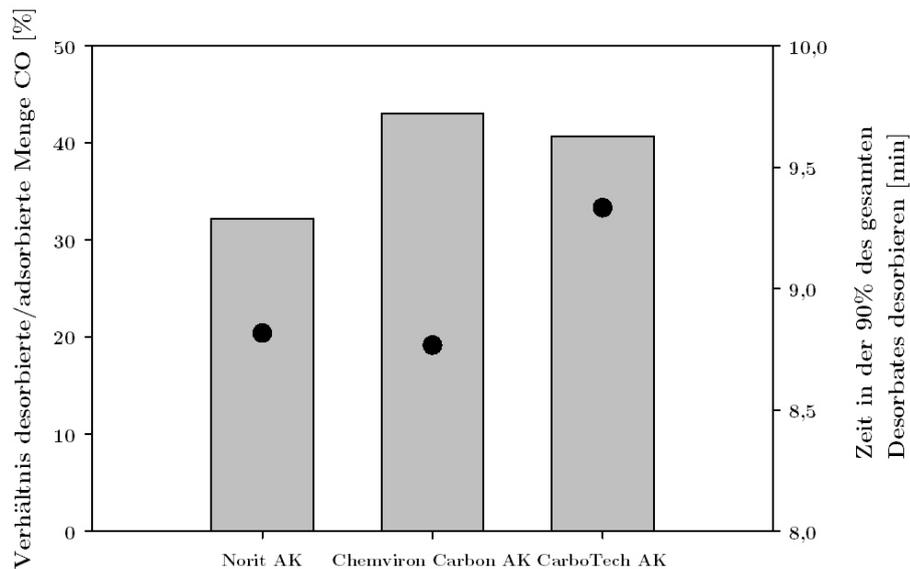


Abbildung 6.16: Relative Desorptionsmenge und Desorptionszeit der getesteten Aktivkohlen für Kohlenstoffmonoxid

auf das Eintreffen der Adsorptionsfront hin, allerdings fällt die Temperaturerhöhung mit rund 10 °C deutlich geringer aus als bei den Versuchen mit Aktivkohle. Der Adsorptionsdruck bei diesem Versuch betrug konstante 5,2 bar g. Hier ist ebenso ein leichter Anstieg des Druckes am Ende der Adsorptionszeit zu erkennen, der auf den Durchbruch von Koh-

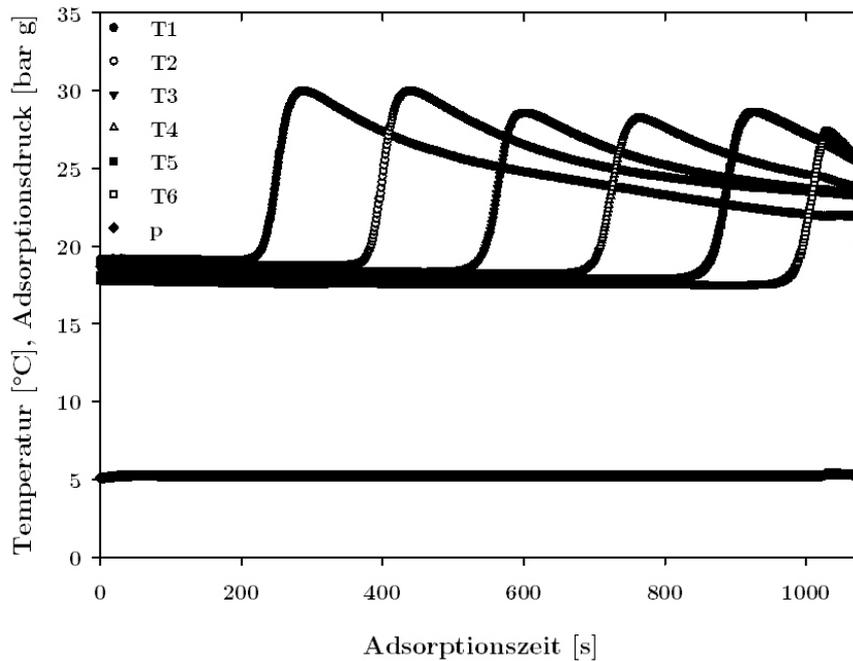


Abbildung 6.17: Verlauf von Temperatur und Druck für einen Versuch mit Zeolith Roth

lenstoffmonoxid durch das Adsorbensbett hindeutet. Der Druckanstieg wird, wie bereits erwähnt, durch die Erhöhung des Gasvolumenstromes am Adsorberaustritt, aufgrund der nicht mehr stattfindenden Adsorption von Kohlenstoffmonoxid, hervorgerufen.

Abbildung 6.18 zeigt den Verlauf der Konzentrationen der Komponenten Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid während der Adsorptionsstufe für denselben Versuch mit Zeolith der Firma Roth.

Aus der Abbildung geht klar hervor, dass Kohlenstoffmonoxid während der Adsorptionszeit fast vollständig adsorbiert wird. Die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid am Austritt aus dem Adsorber steigt auf maximal 2 ppm-v. Dementsprechend beträgt die Wasserstoffkonzentration rund 100 vol-%. Der leichte Anstieg der Konzentration von Kohlenstoffmonoxid auf 2 ppm-v während der Adsorptionszeit kann einerseits durch den Messfehler und andererseits durch eine mögliche Anhäufung von Kohlenstoffmonoxid in der Messleitung erklärt werden. Die Verringerung der Konzentration von Kohlenstoffmonoxid gegen Ende der Adsorptionszeit zeigt aber, dass Kohlenstoffmonoxid noch weiter adsorbiert wird. Der Durchbruch von Kohlenstoffmonoxid durch das Adsorbensbett erfolgt nach rund 1000 s Adsorptionszeit.

Die Versuche mit den anderen getesteten Zeolithen zeigen ähnliche Verläufe.

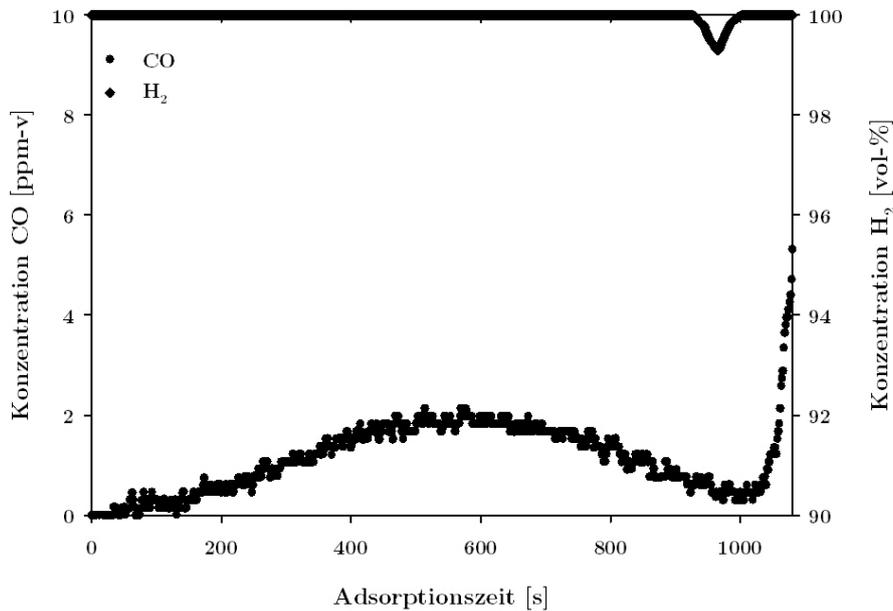


Abbildung 6.18: Verlauf der Konzentrationen für einen Versuch mit Zeolith Roth

Die aus den Versuchsdaten berechneten Werte der Beladung, Adsorptionsdauer, Desorptionsmenge und Desorptionszeit sind den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen.

In Abbildung 6.19 ist die Beladung der getesteten Zeolithe für die Komponente Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes dargestellt.

Die Beladungswerte für Kohlenstoffmonoxid bewegen sich im Bereich von 0,8 gew-% bei einem Adsorptionsdruck von 3,1 bar g bis durchschnittlich 1,16 gew-% bei einem Adsorptionsdruck von 5,2 bar g. Die geringe Temperaturerhöhung von etwa 10 °C während des Adsorptionsversuches (vgl. Abbildung 6.17) konnte bereits als Indiz für eine niedrige Beladungskapazität gewertet werden und stimmt mit dieser in ihrer Tendenz überein.

In Abbildung 6.20 ist die Adsorptionszeit der getesteten Zeolithe für die Komponente Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes ersichtlich.

Obwohl die Beladungskapazität mit durchschnittlich 1,16 gew-% bei einem Adsorptionsdruck von 5,2 bar g gering erscheint, hat dies keinen Einfluss auf die Adsorptionszeit. Die Adsorptionszeit bewegt sich im Bereich von rund 20 min/kg und kann damit, vor allem im Vergleich mit der Adsorptionszeit der Aktivkohlen für Kohlenstoffdioxid, als relativ lange eingestuft werden.

Sowohl in Hinsicht auf die Beladungskapazität als auch auf die Adsorptionszeit ergeben sich keine Vorteile für einen der drei Zeolithe.

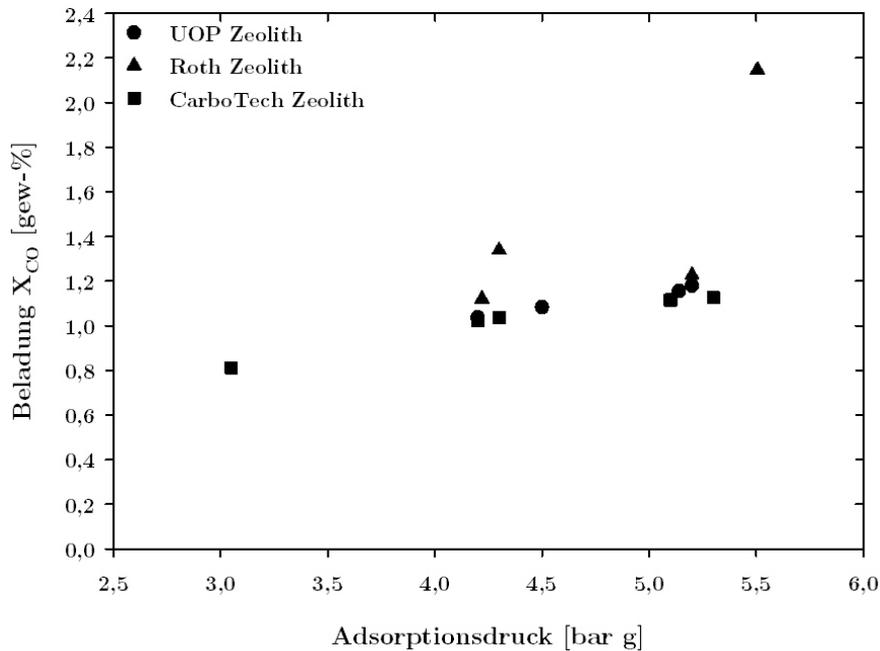


Abbildung 6.19: Beladungskapazitäten der getesteten Zeolithe für Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes

Abbildung 6.21 veranschaulicht das Verhältnis der desorbierten Menge an Kohlenstoffmonoxid zur adsorbierten Menge dieser Komponente für das jeweilige Adsorbens bei einem Adsorptionsdruck von 5,2 bar g.

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass das Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Menge Kohlenstoffmonoxid bei allen Zeolithen in der Größenordnung von 80 % liegt (UOP: 75 %, Roth: 80 %, CarboTech: 81 %). Bei einer gesamten Desorptionsdauer von 25 bis 35 min, schwanken die Zeiten der 90 %igen Desorption im Bereich von 7 bis 9,4 min. In der Abbildung sind diese unterschiedlichen Zeiten erkennbar. Der Zeolith CarboTech stellt mit dem besten Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Menge von rund 81 % und der kürzesten dafür erforderlichen Zeit (7 min) den vielversprechendsten der Zeolithe dar.

- Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Unter den getesteten Aktivkohlen sind mit der Aktivkohle Norit die höchsten Beladungskapazitäten für Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid und folglich auch die längsten Adsorptionszeiten zu erzielen. Zusätzlich weist diese Aktivkohle, die hauptsächlich zur Adsorption von Kohlenstoffdioxid eingesetzt wird, in Bezug auf die Desorption von Kohlenstoffdioxid den besten Kompromiss aus Desorptionsmenge und Desorptionszeit auf.

Unter den getesteten Zeolithen ist kein klarer Favorit in Hinsicht auf Beladungskapazi-

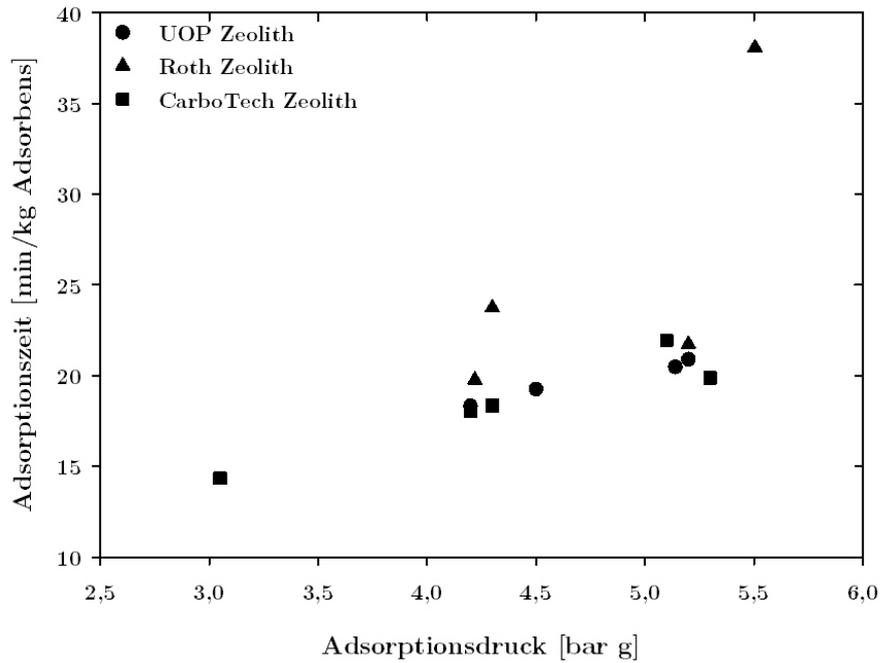


Abbildung 6.20: Adsorptionszeit der getesteten Zeolithe für Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes

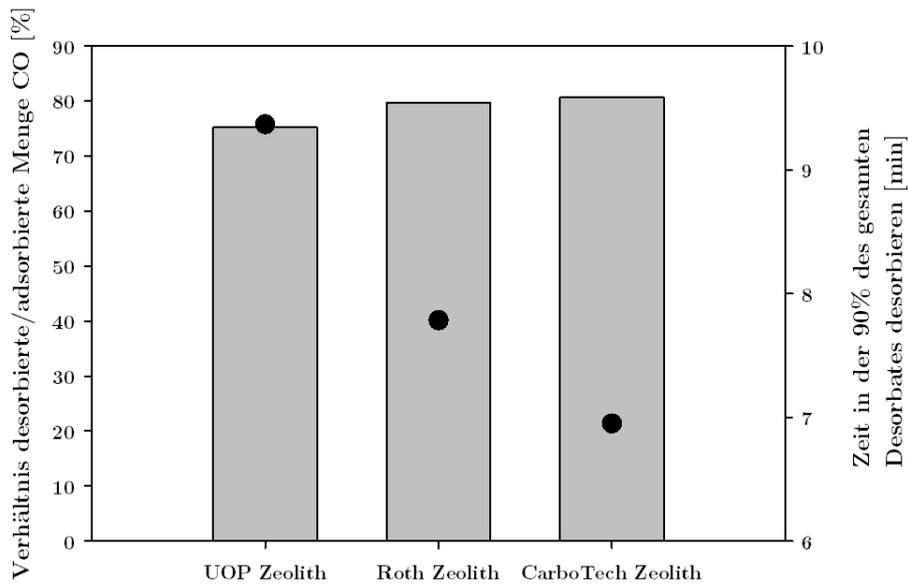


Abbildung 6.21: Relative Desorptionsmenge und Desorptionszeit der getesteten Zeolithe für Kohlenstoffmonoxid

tät und Adsorptionszeit auszumachen, alle Zeolithe liegen in derselben Größenordnung. In Hinsicht auf Desorptionsmenge und Desorptionszeit hingegen stellt der Zeolith CarboTech den besten der Zeolithe dar.

Mit dem Einsatz der getesteten Adsorbentien kann der Grenzwert von 10 ppm-v Kohlenstoffmonoxid, den die Brennstoffzelle verlangt, sicher eingehalten werden.

#### **6.4.2 Konzeptionierung der Pilotanlage zur Gasreinigung mittels Druckwechseladsorption und erste Testläufe**

Auf Basis der Ergebnisse des Adsorbentien screenings an der PSA-Laboranlage erfolgte die Konzeptionierung einer kleinen, kontinuierlich betreibbaren Druckwechseladsorptions-Pilotanlage für die Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid von wasserstoffangereichertem Gas.

##### **Design und Aufbau der Pilotanlage**

Ausgangspunkt für die Auslegung der kontinuierlich betreibbaren Pilotanlage war das Kriterium einer Zyklusdauer (gesamte Adsorptionsdauer beim einmaligen, seriellen Durchfahren aller Adsorber) von 60 min bei einem (Permeat-)Volumenstrom von 1 Nm<sup>3</sup>/h und einem festgelegten Adsorptionsdruck von 5,5 bar g. Für die Realisierung dieser Zyklusdauer wurde ein Anlagendesign mit vier sich im PSA-Zyklus befindlichen (Haupt-)Adsorbern, die jeweils eine Adsorptionszeit von 15 min aufweisen sollen, gewählt. Zusätzlich wurde ein fünfter Adsorber vorgesehen, der als Polizeifilter zum Schutz der Brennstoffzelle vor eventuell aus einem der vier Adsorber austretenden, zu hohen Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid dienen soll.

In Abbildung 6.22 ist ein detailliertes Verfahrensfießbild der Pilotanlage inklusive aller Temperatur- und Druckmessstellen (T01-T47 respektive P01-41) dargestellt.

Das wasserstoffangereicherte Permeat strömt von der Membrantrennanlage in die Druckwechseladsorptionsanlage und muss, da es drucklos vorliegt, im ersten Schritt mittels eines Kompressors (C1) auf den definierten Adsorptionsdruck verdichtet werden. Der Kompressor selbst wird durch den Frequenzumrichter (FU) gesteuert. Das verdichtete Gas gelangt nun durch ein Proportionalventil (PV11-41) in einen der (Haupt-)Adsorber (T10-40). Nach Durchströmen des Adsorbers verläuft der weitere Weg des Gases durch eines der Magnetventile (SV12-42) zunächst in den fünften Adsorber (T50) und anschließend weiter entweder zur Gasanalyse oder direkt zur Brennstoffzelle.

Der adsorptionsseitige Druck im System wird über ein Überströmventil (V51), welches auf den definierten Adsorptionsdruck eingestellt ist, reguliert und konstant gehalten.

Zur Desorption wird in einem ersten Schritt das noch im Adsorber befindliche Gas

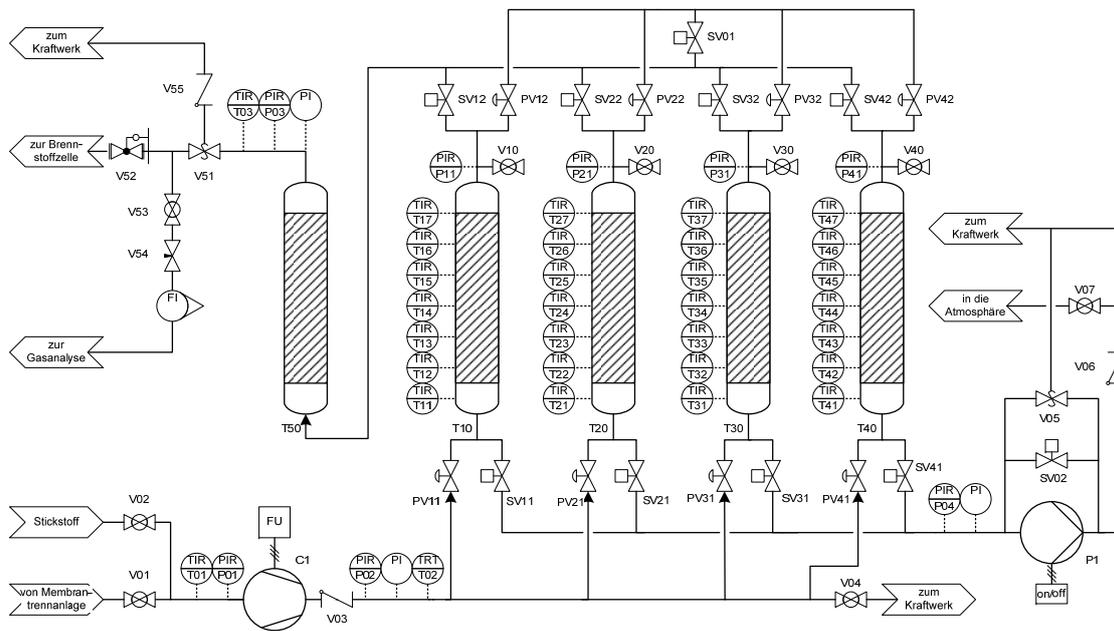


Abbildung 6.22: Verfahrensfießbild der Pilotanlage mit Ventilen (V01-55), Frequenzumrichter (FU), Kompressor (C1), Proportionalventile (PV11-42), Magnetventile (SV01-42), Vakuumpumpe (P1) und Adsorber (T10-50)

durch die Magnetventile (SV11-41) und danach weiter durch ein Überstromventil (V05) abgelassen. Danach erfolgt die zur Desorption erforderliche Druckabsenkung mittels einer Vakuumpumpe (P1).

Das Magnetventil SV01 sowie die Proportionalventile PV12-42 dienen zum Spülen des jeweiligen (Haupt-)Adsorbers im Rahmen der Regenerierung. Die einzelnen Verfahrensstufen werden in einem nachfolgenden Abschnitt nochmals detaillierter erläutert.

Abbildung 6.23 zeigt ein Photo der Pilotanlage.

Die vier identischen Hauptadsorber sind aus Stahl gefertigt und besitzen Rohransätze, die als Halterung für die Temperatursensoren dienen. Die Abmessungen der Adsorber sind Abbildung 6.24 zu entnehmen, in welcher eine genaue Darstellung der Adsorber sowie der Positionierung der Temperaturmessstellen ersichtlich sind. Der fünfte Adsorber ist ebenso aus Stahl gefertigt und weist dieselben Abmessungen auf wie die vier Hauptadsorber. Da dieser Adsorber jedoch lediglich als Polzeifilter dienen soll, wurden für diesen Adsorber keine Temperaturmessstellen, und folglich auch keine Rohransätze, vorgesehen.

Im Inneren der vier Hauptadsorber befindet sich das Adsorbensbett, welches aus einem zweischichtigem Mischbett besteht. Die erste Schicht, mit welcher der untere Teil der Adsorber gefüllt ist, stellt Aktivkohle dar. Darüber, im oberen Teil der Adsorber, lagert eine Schicht aus Zeolithen. Der fünfte Adsorber ist mit einem Adsorbensbett, das



Abbildung 6.23: Photo der Pilotanlage

ausschließlich aus Zeolithen besteht, gefüllt. Das gesamte Adsorbensbett wird durch ein Metallsieb getragen, das zwischen den unteren Flanschen der Adsorber eingespannt ist. Auf dem Adsorbensbett ist eine Schicht aus Glaswolle aufgebracht, die verhindern soll, dass Adsorbentien mit dem Gasstrom mitgerissen werden.

Auf Basis der Versuchsergebnisse der getesteten Adsorbentien wurden für den Einsatz in der Pilotanlage die Aktivkohle Norit und der Zeolith CarboTech ausgewählt.

Eine Auflistung genauerer Daten zum Adsorber und den verwendeten Adsorbentien zeigt Tabelle 6.8.

Nähere Informationen zu den einzelnen Anlagenteilen der PSA-Pilotanlage sind im Anhang zu finden.

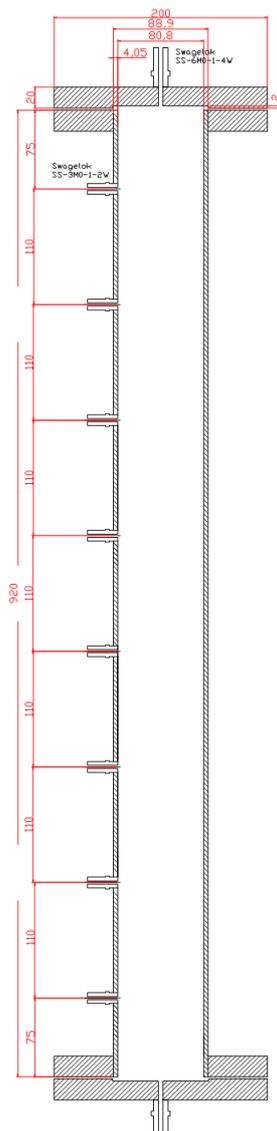


Abbildung 6.24: Detailzeichnung der Adsorber (Maße in mm), [116]

## Messtechnik, Regelungstechnik und Messprogramm

### Messtechnik und Instrumentierung

Die Instrumentierung der PSA-Pilotanlage umfasst hauptsächlich Temperatur- und Druckmessungen. Zur Messung der Temperatur wurden Thermoelemente vom Typ K verwendet und für die Messung des Druckes kam ein piezoresistiver Drucksensor zum Einsatz.

Zusätzlich wurde zur besseren Überprüfbarkeit des Volumenstroms des Gases, welches zur Analyse der Gaszusammensetzung in ein Messgerät geleitet wird, ein Rotameter eingebaut.

Tabelle 6.8: Adsorber- und Adsorbentiendaten der Pilotanlage

Adsorber		
Material	-	Edelstahl V4A (1.4401)
Höhe	mm	920
Außendurchmesser	mm	88,9
Innendurchmesser	mm	80,8
Volumen	l	4,72
Aktivkohle		
Firma	-	Norit
Menge	kg	1,83
Zeolith		
Firma	-	CarboTech
Menge	kg	0,85

Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgte, wie auch schon bei den Adsorbentienversuchen an der PSA-Laboranlage, mit Hilfe der beiden Online-Messgeräte von Rosemount, Typ NGA 2000 (siehe Tabelle 6.4). Die Übertragung, Aufzeichnung und sekundliche Speicherung der Messwerte des Fünf-Komponenten-Gasanalysators erfolgen in einer eigenen, dem Messgerät angefügten Messdatenerfassungssoftware. Die Messwerte des Gasanalysators für die Kohlenstoffmonoxidmessung im ppm-Bereich werden hingegen in die SPS eingelesen und dann in die Software LabView übertragen und gespeichert.

### Speicherprogrammierbare Steuerung, Messprogramm und Messdatenerfassung

Für die Ermöglichung und Gewährleistung eines zuverlässigen und kontinuierlichen Betriebes der Pilotanlage wird eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Firma Bernecker+Rainer vom Typ X20 System verwendet.

Die SPS übernimmt in der Pilotanlage vorwiegend die Steuerung wichtiger Anlagenteile wie die des Frequenzumrichters und damit des Kompressors, der Proportional- und Magnetventile sowie jene der Vakuumpumpe. Darüber hinaus werden sämtliche Messdaten, beispielsweise Thermospannungen oder analoge Messsignale, in die SPS eingelesen und umgerechnet. Diese Messdaten werden im Anschluss an einen Computer übertragen und dort visualisiert. Die Visualisierung wurde mit Hilfe der Software LabView umgesetzt, mit der auch die Aufzeichnung und Speicherung der Messdaten im Sekundentakt erfolgt.

Auf der Visualisierungsoberfläche (siehe Abbildung 6.25) sind, wie in der Abbildung ersichtlich, sämtliche Messwerte der Temperaturen und Drücke sowie die Zustände der Proportional- und Magnetventile, des Kompressors und der Vakuumpumpe dargestellt. Des Weiteren können von dieser Oberfläche aus Kompressor, Vakuumpumpe und die genannten Ventile über die SPS angesteuert werden. Zusätzlich sind die Aktivierung der

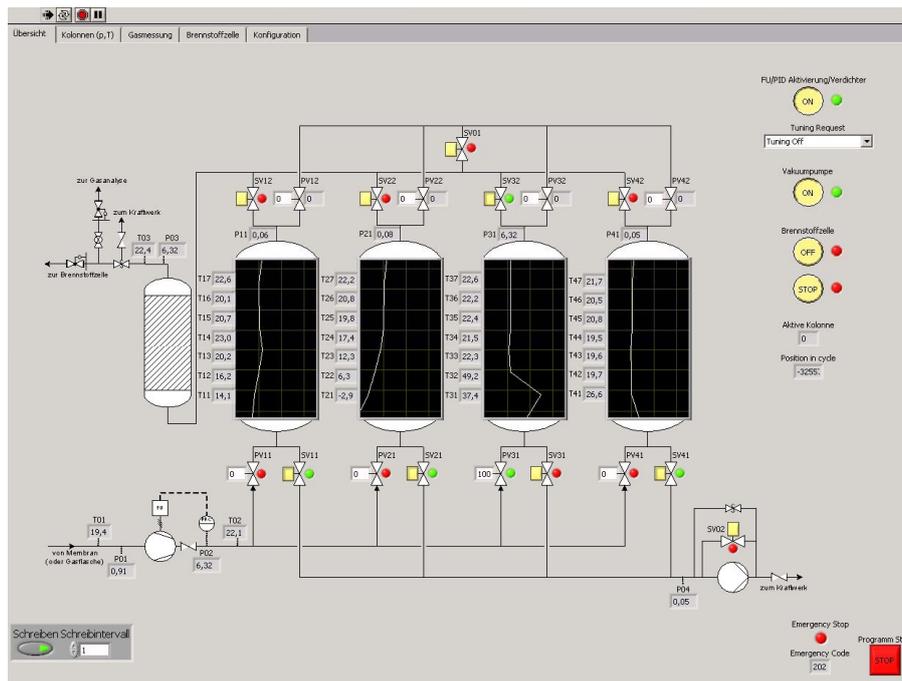


Abbildung 6.25: Oberfläche der SPS-Visualisierung der Pilotanlage

Messdatenspeicherung und die Einstellung des Speicherintervalls von dieser Oberfläche aus möglich. Schließlich ermöglicht die SPS auch die Überwachung von Grenzwerten, die für die Temperaturen und Drücke in der Pilotanlage festgelegt wurden.

### Testläufe

Die ersten Testläufe der gesamten, mehrstufigen Prozesskette bestehend aus RME-Wäscher, Membrantrennanlage und Druckwechseladsorptionsanlage (vgl. Kapitel 6.2) mit Synthesegas aus dem Biomassekraftwerk dienen zur Analyse der Qualität und Reinheit des mit dieser Prozesskette gewinnbaren Wasserstoffs.

Für diese ersten Testläufe mit Synthesegas wurde die PSA-Pilotanlage manuell betrieben, Frequenzumrichter, Ventile und Vakuumpumpe wurden also händisch über die SPS angesteuert. Die Stufe der Desorption wurde noch nicht eingebunden, die Adsorber durchliefen lediglich die Stufe der Adsorption. Der fünfte Adsorber wurde über einen Bypass umgangen, um so die Gasqualität direkt nach den Hauptadsorbern feststellen zu können. Für die Versuche wurden die vier Hauptadsorber nacheinander mit dem Permeat der Membrantrennanlage beaufschlagt und, bevor der Durchbruch der Komponenten erfolgte, wurde auf den nächsten Adsorber umgeschaltet.

In Tabelle 6.9 ist die Gaszusammensetzung des Permeates, welches direkt von der Mem-

brantrennanlage in die Druckwechseladsorptionsanlage strömt, für die Testläufe ersichtlich. In der Druckwechseladsorptionsanlage sollen die Abtrennung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid von diesem wasserstoffangereichertem Permeat erfolgen, um somit Wasserstoff in höchster Reinheit zu gewinnen.

Tabelle 6.9: Gaszusammensetzungen des Permeates der Membrantrennanlage, [116]

	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$\dot{V}$
	vol-%	vol-%	vol-%	vol-%	vol-%	vol-%	Nm <sup>3</sup> /h
Testlauf 1	73,0	1,4	22,0	0,4	0,2	3,0	0,59
Testlauf 2	72,0	1,4	23,0	0,4	0,2	3,0	0,59

Vor den Testläufen wurden die Desorption der Adsorbentien sowie die Inertisierung der PSA-Pilotanlage mit Stickstoff vorgenommen. Während der Testläufe wurden die Adsorber nacheinander mit dem Permeat der Membrantrennanlage beaufschlagt. Dazu wurde am Beginn der Testläufe im ersten Schritt das Permeat mittels des Kompressors verdichtet und danach durch das Proportionalventil am Eintritt des ersten Adsorbers in den Adsorber geleitet. Im Adsorber wurde durch das Einströmen des Permeates und das Geschlossen halten aller anderen Ventile Druck aufgebaut. Erst als im Adsorber der definierte Adsorptionsdruck von 5,5 bar g erreicht war, wurde im nächsten Schritt das Magnetventil am Austritt des Adsorbers geöffnet und das Gas strömte zur Gasanalyse. Vor dem Durchbruch der Permeatkomponenten Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wurden sowohl das Proportionalventil und danach auch das Magnetventil des ersten Adsorbers geschlossen und das Proportionalventil am Eintritt des zweiten Adsorbers vollständig geöffnet. Nach dem Druckaufbau im Adsorber durch das einströmende Permeat auf den definierten Adsorptionsdruck wurde wiederum das Magnetventil am Austritt des zweiten Adsorbers geöffnet, das Gas zur Gasanalyse geleitet und vor Eintritt des Durchbruchs wurden die Ventile dieses Adsorbers geschlossen. Die Durchführung desselben Prozedere erfolgte auch bei den Adsorbern drei und vier.

Abbildung 6.26 zeigt den Temperatur- und Druckverlauf der Pilotanlage für den ersten Testlauf.

Der in der Abbildung ersichtliche Anstieg der Temperatur kennzeichnet das Fortschreiten der Adsorptionsfront in den Adsorbern. In der Abbildung sind jeweils nur die ersten vier Temperaturmessungen für jeden der vier Adsorber veranschaulicht, welche sich in Bezug auf ihre Positionierung in der Aktivkohleschicht der Adsorber befinden. Die Erhöhung der Temperatur in der Aktivkohleschicht beträgt, wie aus der Abbildung hervorgeht, rund 30 °C und stimmt damit sehr genau mit der Temperaturerhöhung, die im Rahmen der Adsorbentienversuche gemessen wurden, überein. Der Temperaturanstieg in der Zeolithschicht erweist sich mit, im Bereich von rund 5 °C liegend, als deutlich geringer als derjenige in der Aktivkohleschicht. Auch im Vergleich mit gemessenen Werten im Rahmen

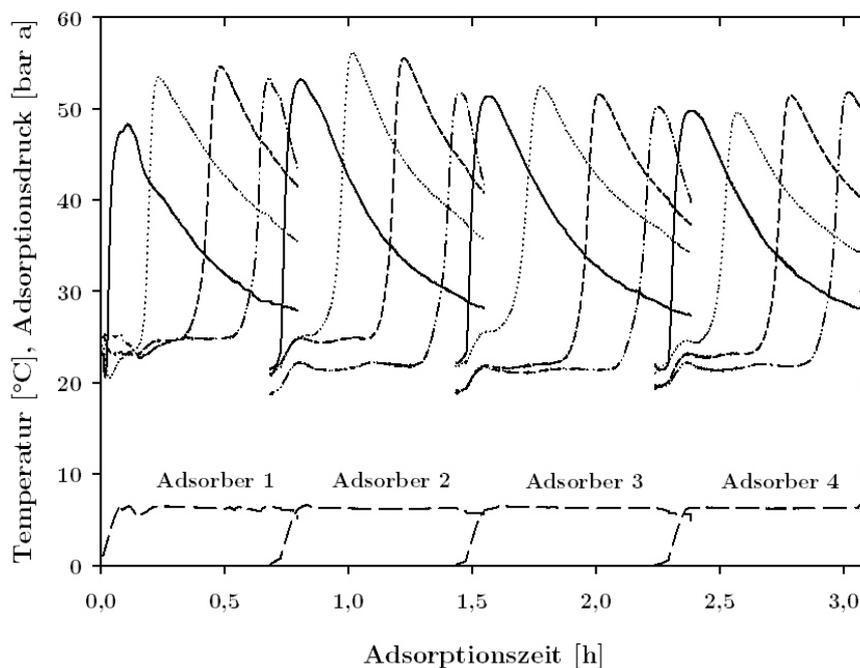


Abbildung 6.26: Verlauf von Temperatur und Druck für Testlauf 1

der Adsorbentienversuche (rund 10 °C) ist eine Differenz zu bemerken.

Aus der Abbildung ist auch der jeweilige Adsorptionsdruck in den Adsorbern, der durchschnittlich 5,3 bar g betrug, zu entnehmen.

In Abbildung 6.27 ist der Verlauf der Konzentrationen der Komponenten Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan und Sauerstoff (in vol-%) und Kohlenstoffmonoxid (in ppm-v) dargestellt.

Am Beginn des Testlaufes wird, aufgrund der Inertisierung der Pilotanlage vor dem Testlauf, Stickstoff, der sich noch in der Pilotanlage befunden hat, sukzessive durch das Gas (Wasserstoff) aus dem System geschoben. Aus diesem Grund beträgt die Konzentration von Wasserstoff anfangs null und steigt, mit dem Ausschleichen des Stickstoffes, stetig auf den Wert an, der der Reinheit des Wasserstoffes am Austritt aus dem Adsorber entspricht. Der zyklische Konzentrationsanstieg von Sauerstoff kann mit der Versuchsdurchführung begründet werden. Da bis zum Erreichen des Adsorptionsdruckes (Druckaufbau durch das Permeat) im Adsorber das Ventil am Austritt aus dem Adsorber geschlossen gehalten wurde und somit kein Gas aus dem Adsorber gelangt, wird vom Messgerät wegen des zu geringen Volumenstroms in der Messleitung Luft angesaugt (das Messgerät benötigt einen definierten Volumenstrom an Messgas). Nach Öffnen des Ventils am Austritt aus dem Adsorber strömt wieder genügend Gas zum Messgerät, sodass keine Luft angesaugt werden muss und folglich die Sauerstoffkonzentration auf den *normalen* Wert zurückgeht.

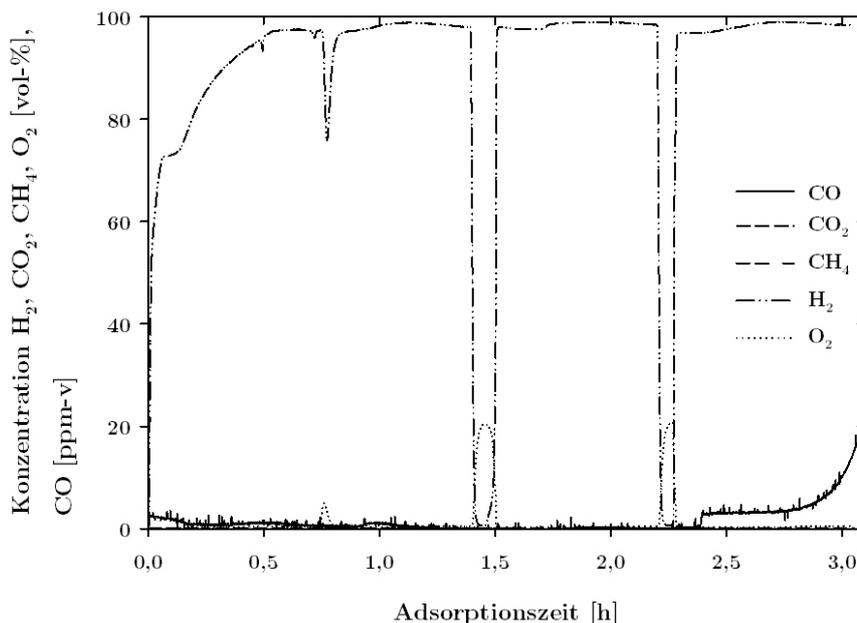


Abbildung 6.27: Verlauf der Konzentrationen für Testlauf 1

Aus der Abbildung geht klar hervor, dass die Konzentration an Wasserstoff und damit dessen Reinheit einen sehr hohen Wert aufweist, allerdings den Wert von 100 vol-% nicht erreicht. Der Grund dafür liegt an den doch erheblichen Mengen an Stickstoff im Synthesegas bzw. im Permeat, der lediglich in geringem Ausmaß vom Zeolith adsorbiert wird und daher im Rahmen der Druckwechseladsorption nicht vollständig abgetrennt werden kann. In Bezug auf die Komponenten Kohlenstoffdioxid und Methan kann eine gänzliche Abtrennung erzielt werden. Die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid beträgt während des Testlaufes maximal 3 ppm-v, im Durchschnitt weniger als 1 ppm-v. Am Ende des Testlaufes ist der Durchbruch von Kohlenstoffmonoxid klar ersichtlich. Der Durchbruch sollte im Allgemeinen vermieden werden, ist in diesem Fall vermutlich durch eine ungenügende Desorption vor dem Testlauf zu erklären.

In Abbildung 6.28 ist der Temperatur- und Druckverlauf der Pilotanlage für den zweiten Testlauf veranschaulicht.

Testlauf 2 weist ähnliche Verläufe der Temperatur und des Druckes wie der erste Testlauf auf. Auch hier sind die ersten vier Temperaturmessungen in der Aktivkohleschicht dargestellt. Der Anstieg der Temperatur in dieser Schicht ist mit etwa 30 °C gleich wie beim ersten Testlauf. Auch der Temperaturanstieg in der Zeolithschicht, der mit rund 5 °C zu verzeichnen ist, ist damit ebenfalls mit dem ersten Testlauf vergleichbar. Der Adsorptionsdruck bei diesem Testlauf betrug durchschnittlich 5,1 bis 5,2 bar g und war damit etwas geringer als beim ersten Testlauf.

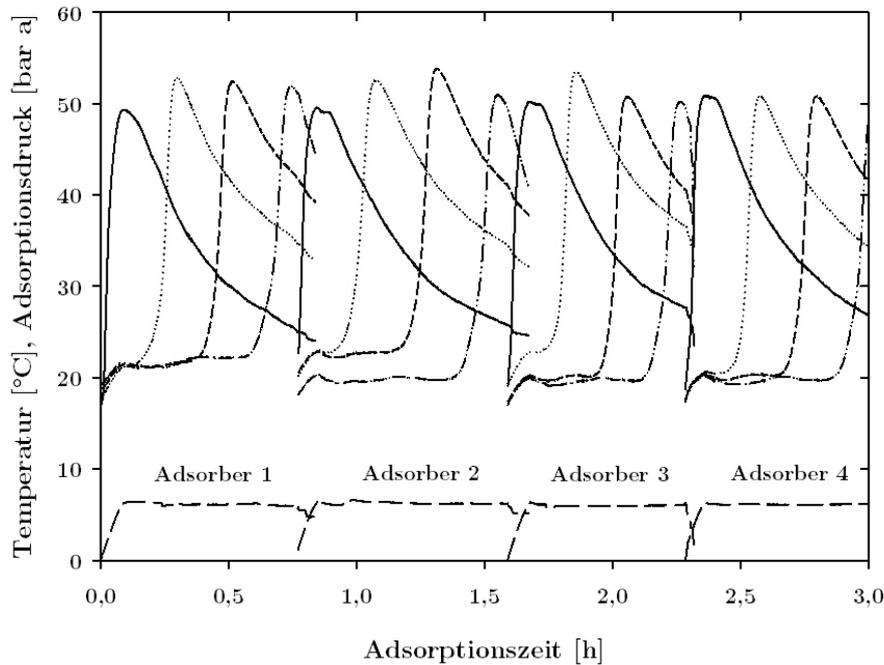


Abbildung 6.28: Verlauf von Temperatur und Druck für Testlauf 2

Abbildung 6.29 zeigt den Verlauf der Konzentrationen der Komponenten Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan und Sauerstoff (in vol-%) und Kohlenstoffmonoxid (in ppm-v).

Am Beginn des Testlaufes erfolgt wiederum die Verdrängung des Stickstoffes, der aus der Inertisierung der Pilotanlage vor dem Testlauf stammt. In weiterer Folge kann Wasserstoff mit sehr hoher Reinheit von annähernd 100 vol-% gewonnen werden. Die Komponenten Kohlenstoffdioxid und Methan werden vollständig abgetrennt. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid am Beginn des Testlaufes ein Maximum von 47 ppm-v aufweist. Dieser Peak rührt von Kohlenstoffmonoxid, das sich zu Beginn des Testlaufes noch in der Messleitung des Messgerätes befunden hat, her. Im Laufe der Adsorptionszeit erfolgt allerdings eine stetige Verringerung dieser Konzentration auf weniger als durchschnittlich 1 ppm-v und damit auf den Wert, der der *wahren* Konzentration von Kohlenstoffmonoxid am Austritt aus dem Adsorber entspricht.

Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der beiden Testläufe ist Tabelle 6.10 zu entnehmen.

Die Versuchsergebnisse bestätigen, dass die für die Brennstoffzelle erforderliche Qualität und Reinheit des Wasserstoffs durch die Druckwechseladsorption erreicht werden kann. Durch Hinzuschalten von Adsorber 5 kann die Reinheit des Wasserstoffes sogar noch gesteigert werden, denn in diesem Adsorber sollten auch die letzten verbleibenden ppm an Kohlenstoffmonoxid abgetrennt werden.

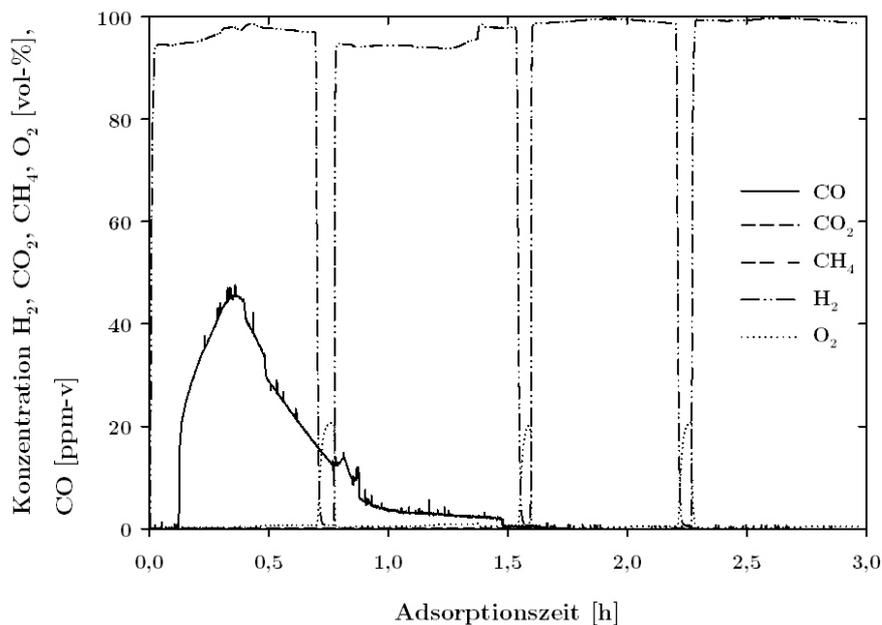


Abbildung 6.29: Verlauf der Konzentrationen für Testlauf 2

Tabelle 6.10: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Pilotanlage

	H <sub>2</sub> vol-%	CO ppm-v	O <sub>2</sub> vol-%	Adsorptionszeit min	Adsorptionsdruck bar g
Testlauf 1					
Adsorber 1	97	< 2	0,4	43,7	5,3
Adsorber 2	98	< 1	0,4	45,0	5,2
Adsorber 3	98	< 1	0,3	49,1	5,3
Adsorber 4	98	5	0,4	46,4	5,3
Testlauf 2					
Adsorber 1	97	25	0,4	46,3	5,2
Adsorber 2	95	< 4	0,6	49,0	5,3
Adsorber 3	99	< 1	0,3	41,7	5,0
Adsorber 4	99	< 1	0,3	46,2	5,1

Die Abtrennung von hochreinem Wasserstoff aus dem Synthesegas einer Biomassevergassungsanlage konnte mit der vorgestellten Prozesskette erfolgreich gezeigt werden.

### Automatisierung

Um einen kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlage zu ermöglichen, muss eine Automatisierung der Anlage vorgenommen werden. Die Automatisierung erfolgt durch eine entsprechende Programmierung der SPS und beinhaltet die automatische Ansteuerung aller Anlagenteile (Ventile, Frequenzumrichter, Vakuumpumpe). Die automatische Ansteuerung

gewährleistet, dass zu jedem Zeitpunkt im PSA-Zyklus die Anlagenteile einen vordefinierten Wert erreichen bzw. bereits aufweisen.

In einem kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlage wird der PSA-Zyklus fortlaufend wiederholt. Ein PSA-Zyklus besteht dabei aus mehreren einzelnen Verfahrensstufen. In dieser Arbeit wird nun ein PSA-Zyklus vorgeschlagen, der in dieser Form in der Automatisierung in der Pilotanlage realisiert werden könnte.

Ein PSA-Zyklus besteht dabei aus den Verfahrensstufen

- Adsorption
- Kopplung
- Desorption
- Spülen
- Druckaufbau.

#### **Verfahrensstufe der Adsorption**

Bei der Adsorption gelangt das zu reinigende Gas (Feedgas), das vorher durch den Kompressor auf einen definierten Druck verdichtet wurde, durch das vollständig geöffnete Proportionalventil (PVx1) am Boden des Adsorbers in den Adsorber. Im Adsorber herrscht bereits ein ebenfalls definierter Adsorptionsdruck. Bei Durchströmen des Gases (von unten nach oben) findet die Adsorption von Komponenten aus dem Gas statt und reines Gas (Reingas) kann gewonnen werden. Das Reingas gelangt durch das Magnetventil (SVx2) am Kopf aus dem Adsorber in die Reingasleitung und von dort weiter über den fünften Adsorber zur Brennstoffzelle. Vor dem Durchbruch der Komponenten (das Kriterium für diesen Zeitpunkt stellt die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges in der Aktivkohleschicht dar) werden das Proportionalventil am Boden und das Magnetventil am Kopf des Adsorbers geschlossen und ein regenerierter Adsorber mit Feedgas beaufschlagt.

#### **Verfahrensstufe der Kopplung**

Im noch unter Druck stehenden, verunreinigten Adsorber befindet sich im Lückenvolumen, hauptsächlich aber im Kopfteil über dem Adsorbensbett, noch reines Gas. Dieses Gas kann zum Zweck der Optimierung, beispielsweise zur Produktion von Spülgas, gewonnen werden. Dazu wird das Proportionalventil am Kopf des Adsorbers (PVx2) zu einem kleinen Teil geöffnet und das Gas kann in die Kopplungsleitung (und in einen eventuell noch vorzusehenden druckfesten Zwischenspeicher) abgelassen werden. Bei diesem Vorgang ist

besonders darauf zu achten, das Proportionalventil nicht zu weit zu öffnen, um einen Druckabfall im Adsorber und eine so ausgelöste Desorption und folglich Verunreinigung des Reingases zu vermeiden. Am Ende dieser Verfahrensstufe wird das Proportionalventil wieder geschlossen.

### **Verfahrensstufe der Desorption**

Zur Desorption des noch immer unter Druck stehenden Adsorbers wird das Magnetventil am Boden des Adsorbers (SVx1) geöffnet. Dadurch erfolgt ein schlagartiges Entweichen des Gases aus dem Adsorber einhergehend mit einem Abfall des Druckes, der Desorption der adsorbierten Komponenten und einen Abfall der Temperatur. Zudem wird die Vakuumpumpe in Betrieb genommen. Das desorbierte Gas gelangt in die Abgasleitung und zunächst über das Überströmventil (V05) zurück zum Kraftwerk. Das Überströmventil wurde zum Schutz der Vakuumpumpe vor Überdruck angebracht und ist auf den maximalen Druckwert eingestellt, mit dem die Vakuumpumpe beaufschlagt werden darf. Im Falle einer Überschreitung dieses Druckwertes, der sich im Bereich von wenigen hundert mbar befindet, wird das Desorbat über das Überströmventil abgelassen. Nach der Druckspitze, hervorgerufen durch das schlagartig desorbierte Gas, erfolgt die weitere Desorption der Adsorbentien durch das Erzeugen eines Vakuums mit Hilfe der Vakuumpumpe.

Die Desorption, die im Gegenstrom durchgeführt wird, verhindert, dass einerseits Kohlenstoffdioxid in die Zeolithschicht gelangt und andererseits, dass der relativ reine Zeolith im Kopf des Adsorbers durch die desorbierenden Gase verunreinigt wird.

### **Verfahrensstufe des Spülens**

Im Anschluss an die Desorption muss das Gas, das sich noch im Lückenvolumen des Adsorbers befindet und aus den desorbierten Komponenten zusammensetzt, aus dem Adsorber geschoben werden. Dies passiert durch Spülen des Adsorbers im Gegenstrom. Der Spülvorgang wird in diesem Fall in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird das Gas, das im Rahmen der Kopplung gewonnen wurde, durch das vollständig geöffnete Proportionalventil am Kopf des Adsorbers (PVx2) in den Adsorber geleitet. Im zweiten Schritt wird ein Teilstrom des Reingases für das Spülen des Adsorbers herangezogen. Dafür wird das Magnetventil SV01 geöffnet und die Öffnung des Proportionalventils am Kopf des Adsorbers auf einen Bruchteil der vollständigen Öffnung verringert (diese Maßnahme dient dazu, dass nicht der gesamte Reingasvolumenstrom durch das Magnet- und anschließend durch das Proportionalventil geleitet, sondern durch die verringerte Öffnung des Proportionalventils gedrosselt wird). Auf diese Weise wird der Adsorber von einem Teilstrom des Reingases durchströmt und das Desorbat weiter aus dem Adsorber geschoben.

Am Ende des Spülschrittes werden alle Ventile (SV01, PVx2, SVx1) des Adsorbers geschlossen und die Vakuumpumpe abgeschaltet.

### **Verfahrensstufe des Druckaufbaus**

Nach dem Spülvorgang befindet sich der Adsorber noch im Vakuum. Um für eine weitere Adsorption vorbereitet zu sein, muss der Adsorber auf den festgelegten Adsorptionsdruck aufgedrückt werden. Der Druckaufbau erfolgt mit einem Teilstrom des Feedgases, welches durch das, zu einem kleinen Teil geöffnete Proportionalventil (PVx1) in den Adsorber gelangt. Der Druckaufbau wird solange fortgesetzt, bis der Adsorber Adsorptionsdruck aufweist.

Mit Erreichen des Adsorptionsdruckes ist der Adsorber vollständig regeneriert und steht für eine weitere Adsorption zur Verfügung. Somit kann der PSA-Zyklus erneut beginnen. Abbildung 6.30 veranschaulicht die parallele Abfolge der Verfahrensstufen eines PSA-Zyklus für die vier Adsorber.

Adsorption		K	Desorption			Spülen	Druckaufbau
Spülen	Druckaufbau		Adsorption		K	Desorption	
Desorption		Spülen	Druckaufbau		Adsorption		K
K	Desorption			Spülen	Druckaufbau		Adsorption

Abbildung 6.30: Schematische Darstellung der parallelen Abfolge der Verfahrensstufen eines Zyklus für vier Adsorber (K ... Kopplung)

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Die Europäische Union hat sich im Rahmen ihrer Klima- und Energiepolitik dazu verpflichtet, die Emission an Treibhausgasen zu reduzieren, den Anteil erneuerbarer Energien zu erhöhen und die Energieeffizienz zu verbessern. Eine der Maßnahmen zur Erreichung eines höheren Anteils erneuerbarer Energien stellt der vermehrte Einsatz von biogenen Gasen dar.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Eignung des Verfahrens der Adsorption für die Aufbereitung biogener Gase aufzuzeigen und auch dessen Potential in Hinblick auf Trennleistung, erzielbare Reinheiten und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten herauszuarbeiten. Dazu wurde das Verfahren der Adsorption im Rahmen dieser Arbeit für die Aufbereitung zweier unterschiedlicher biogener Gase eingesetzt.

Im ersten Teil erfolgte die Anwendung des Verfahrens der Temperaturwechseladsorption zum Zweck der Methananreicherung von Biogas. Im Unterschied zu der bereits anerkannten Aminwäsche sollte hier ein trockenes Adsorptionsverfahren für die Methananreicherung zum Einsatz kommen. Dafür wurden zunächst thermogravimetrische Messungen zur Beurteilung des Adsorptionsverhaltens ausgewählter Adsorbentien vorgenommen. Im Anschluss wurden Versuche an einer Versuchsanlage durchgeführt, deren Ergebnisse als Ausgangspunkt für die Auslegung und Realisierung einer Pilotanlage dienen sollten.

Die Versuche wurden mit dem Adsorbens DIAION WA21J, einem schwach basischen Anionenaustauscher, durchgeführt. Im Zuge der Versuche an der Versuchsanlage wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung verschiedener Varianten der Desorption gelegt, da diese Verfahrensstufe bzw. genauer das Aufheizen der Adsorbentien, einen kritischen Faktor für die Realisierung eines kontinuierlichen Adsorptionsverfahrens darstellt.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass während der Adsorptionsstufe Kohlenstoffdioxid vollständig adsorbiert wird und somit eine hervorragende Qualität des aufbereiteten Biogases erzielt werden kann. Die Versuchsergebnisse der Untersuchung verschiedener Varianten der Desorption führen zu dem Schluss, dass eine Kombination von indirektem Aufheizen (Aufheizen mit heißem Wasser) und direktem Aufheizen (Aufheizen durch das Spülen mit einem geeigneten Spülgas) die optimale Variante der Desorption darstellt.

In Hinblick auf die energetische Bewertung geht aus den Versuchen hervor, dass speziell für die Verfahrensstufen Desorption und Abkühlen große Energiemengen notwendig sind. Für die Pilotanlage ergab eine Abschätzung des Bedarfs der erforderlichen Wärme- bzw. Kältemengen auf Basis der Versuche größenordnungsmäßig einen Wert (bezogen auf den Rohgasdurchsatz) von  $0,75 \text{ kWh/Nm}^3$  für den Wärmebedarf respektive  $1,19 \text{ kWh/Nm}^3$  für den Kältebedarf. Bei diesen Werten ist allerdings zu beachten, dass noch keine Optimierung des Heiz- und Kühlkonzeptes bzw. der Anlagenkonfiguration vorgenommen wurde.

Im zweiten Teil wurde das Verfahren der Druckwechseladsorption im Rahmen einer mehrstufigen Prozesskette angewendet. Ziel dieser mehrstufigen Prozesskette war die Gewinnung von hochreinem Wasserstoff (maximal 10 ppm-v CO) aus dem Synthesegas einer Biomassevergasungsanlage, der als Brennstoff für eine PEM-Brennstoffzelle dienen sollte. Innerhalb der mehrstufigen Prozesskette stellte die Druckwechseladsorption eine Reinigungsstufe dar, in welcher Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid von bereits wasserstoffangereicherten Gas abgetrennt werden sollten.

Ausgehend von diesen Anforderungen wurde in einem ersten Schritt ein Screening verschiedener Adsorbentien an einer Laboranlage durchgeführt. Dabei wurden als Adsorbens für Kohlenstoffdioxid unterschiedliche Aktivkohlen getestet, für die selektive Adsorption von Kohlenstoffmonoxid erfolgte die Untersuchung verschiedener Zeolithe. Auf Basis der Ergebnisse dieser Adsorbentienversuche wurden die geeignetsten Adsorbentien ausgewählt und in einem zweiten Schritt eine kleine, kontinuierlich betreibbare Pilotanlage konzipiert und aufgebaut.

Die Pilotanlage umfasst vier Hauptadsorber und einen zusätzlichen fünften Adsorber, der als Polzeifilter dient. Die vier Hauptadsorber sind mit einem Mischbett bestehend aus einer Schicht Aktivkohle und einer Schicht Zeolith gefüllt.

Die ersten Testläufe der gesamten Prozesskette mit Synthesegas zeigen, dass die für die Brennstoffzelle erforderliche Qualität und Reinheit des Wasserstoffs durch die Druckwechseladsorption erreicht werden kann und die Abtrennung von hochreinem Wasserstoff aus dem Synthesegas mit dieser Prozesskette möglich ist.

## 7.2 Ausblick

Die erfolgreiche Darstellung der Eignung und Tauglichkeit der mehrstufigen Prozesskette zur Gewinnung von hochreinem Wasserstoff stellt einen ersten, wichtigen Schritt dar. Nun müssen weitere Schritte unternommen werden, die zu einer Verbesserung und Optimierung der Prozesskette führen.

Das Synthesegas der Biomassevergasung enthält noch ein weiteres wertvolles Gas, nämlich Methan. Methan hat zwar lediglich einen Anteil, bezogen auf die volumetrische Zusam-

mensetzung, von rund 10 % im Synthesegas. Es trägt aber rund 30 % zum Energieinhalt des Synthesegases, und damit etwa gleich viel wie Wasserstoff, bei. Die Gewinnung von Methan würde eine konsequente und logische Fortführung des Konzeptes der Polygeneration bedeuten.

Tatsächlich existiert am Standort Güssing bereits eine Demonstrationsanlage für die Gewinnung von Methan aus dem Synthesegas und dessen Aufbereitung auf Erdgasqualität, sogenanntes BioSNG [130]. Die Errichtung einer solchen Anlage im industriellen Maßstab findet derzeit im Rahmen des Projektes GoBiGas [131] in Göteborg statt.

Wiewohl die genannten Anlagen zur Gewinnung von Methan aus dem Synthesegas und dessen Aufbereitung auf Erdgasqualität bereits realisiert bzw. im Bau begriffen sind, sollte nicht übersehen werden, dass sich die Gewinnung von Methan in der geforderten Qualität im Rahmen des in den Anlagen angewendeten Prozesses sehr aufwendig gestaltet (nicht zuletzt deshalb, weil es auf Erdgasqualität aufbereitet werden muss).

Ein derzeit an der Technischen Universität Wien laufendes Projekt [132] verfolgt daher einen anderen Ansatz zur Gewinnung von Methan aus Synthesegas. Im Rahmen dieses Projektes soll die umfangreiche Prozesskette, wie sie in den genannten Anlagen zur Anwendung kommt, vereinfacht werden. Die Vereinfachung sollte erreicht werden, indem in einem ersten Prozessschritt die katalytische Erhöhung des Methananteils erfolgt, ohne dass eine vorherige Entschwefelung des Synthesegases notwendig ist. Die ersten Ergebnisse werden zeigen, welcher Anteil an Methan im Synthesegas durch diesen Schritt erzielt werden kann. Fest steht allerdings, dass auch dieses Gas, sollte es zur Einspeisung in ein Gasnetz oder als Treibstoff verwendet werden, ebenfalls einer Aufbereitung auf Erdgasqualität unterzogen werden muss. In der Folge wird es vermutlich genau diese erforderliche Aufbereitung (auch wenn sie in diesem Fall downstream vorgenommen werden kann) sein, die die Prozesskette wieder umfangreich werden lässt.

Abschließend soll hier nochmals deutlich zum Ausdruck gebracht werden, dass es lohnenswert ist, das Konzept der Polygeneration weiter zu verfolgen, um das Maximum an den eingesetzten Ressourcen herauszuholen und so den vielzitierten Gedanken der Nachhaltigkeit und des schonenden Umgangs mit den Ressourcen weiterzutragen. Auch wenn in der heutigen Zeit biogene Gase aufgrund der rechtlichen Rahmenbedingungen gegenüber dem fossilen Erdgas (noch) benachteiligt sind, so ist es unerlässlich, die Forschungen auf diesem Gebiet voranzutreiben.

# A Anhang

## A.1 TSA-Pilotanlage

### A.1.1 Fließbild

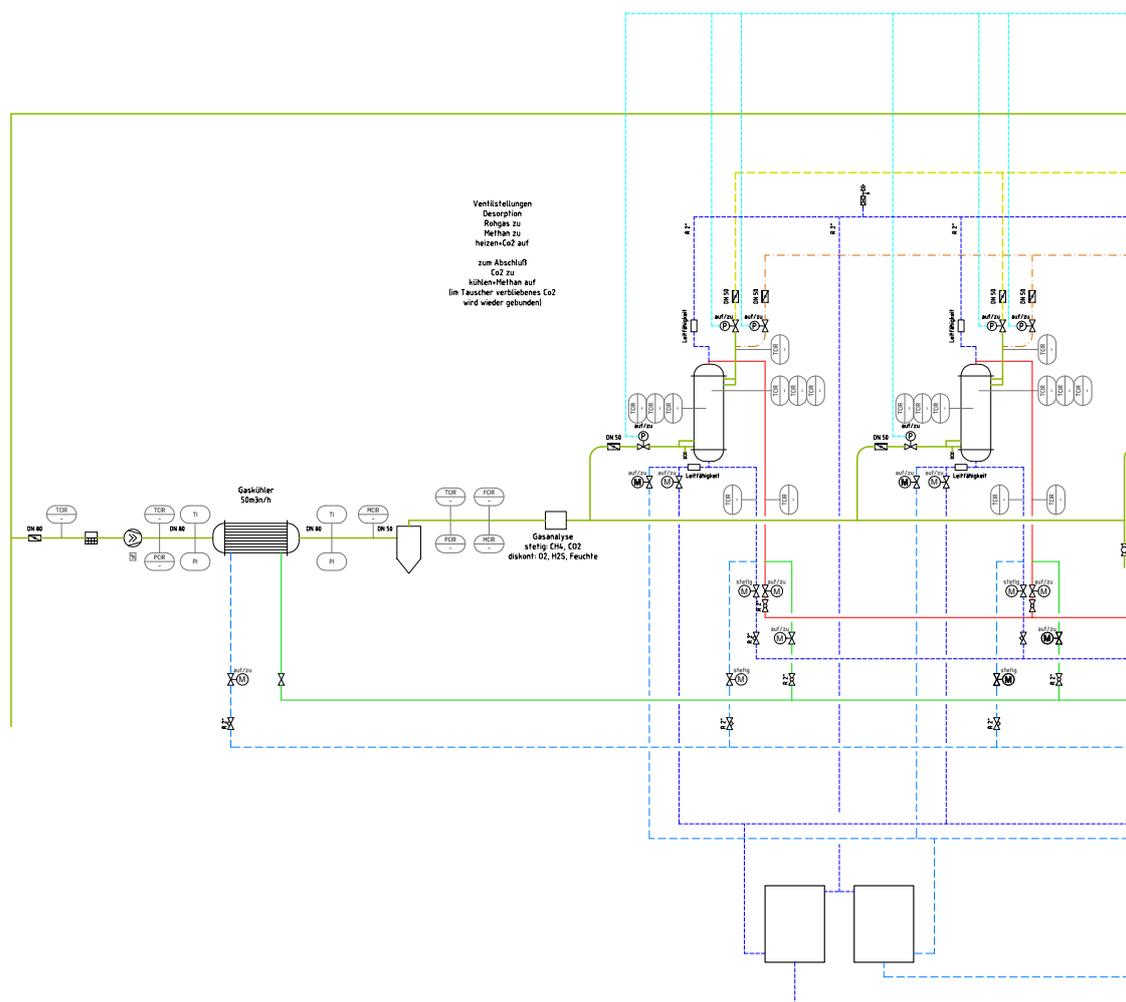


Abbildung A.1: Fließbild der Pilotanlage - Teil 1

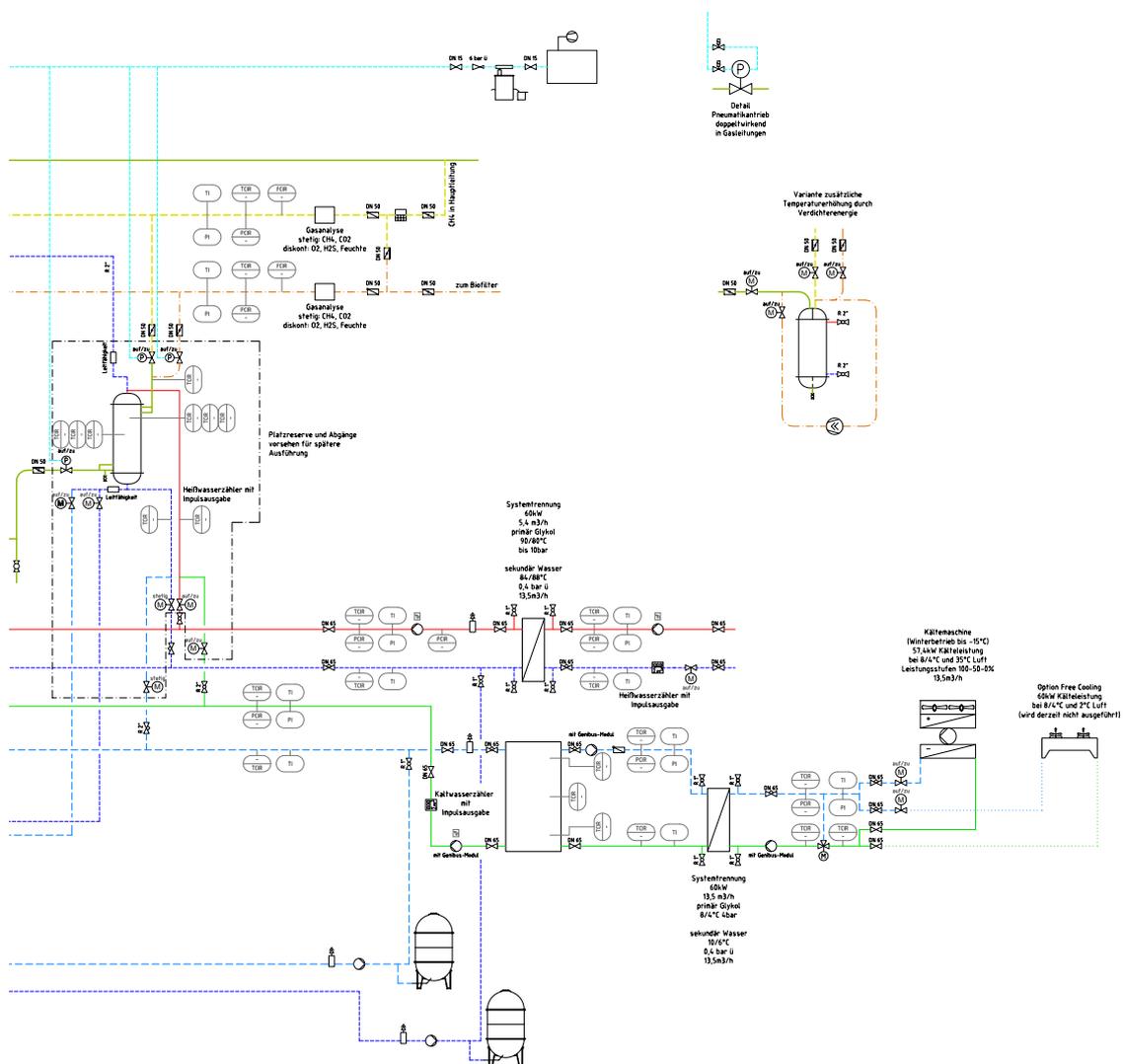


Abbildung A.2: Fließbild der Pilotanlage - Teil 2

## A.1.2 Weitere Zeichnungen

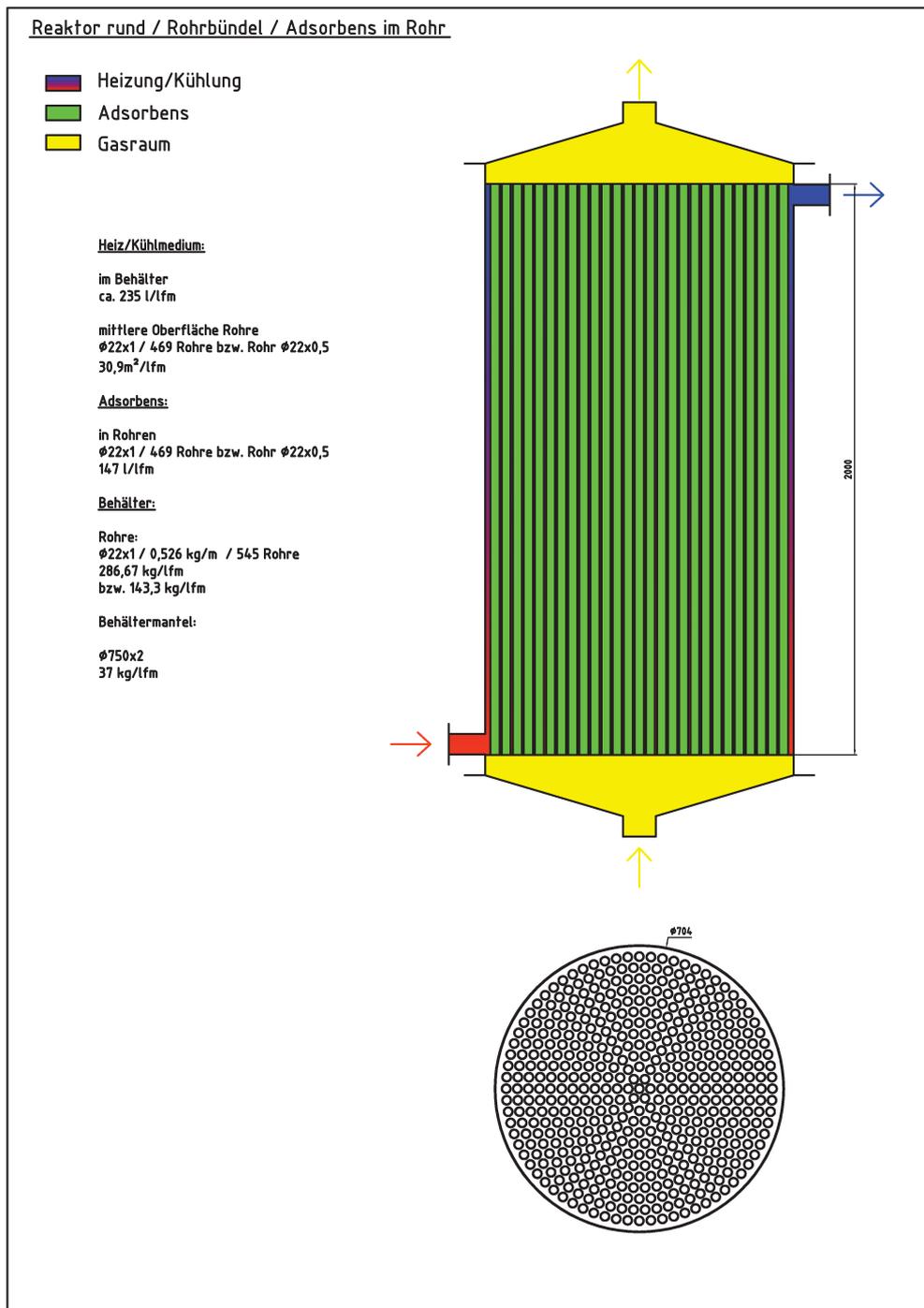


Abbildung A.3: Schematische Darstellung der Adsorber der Pilotanlage

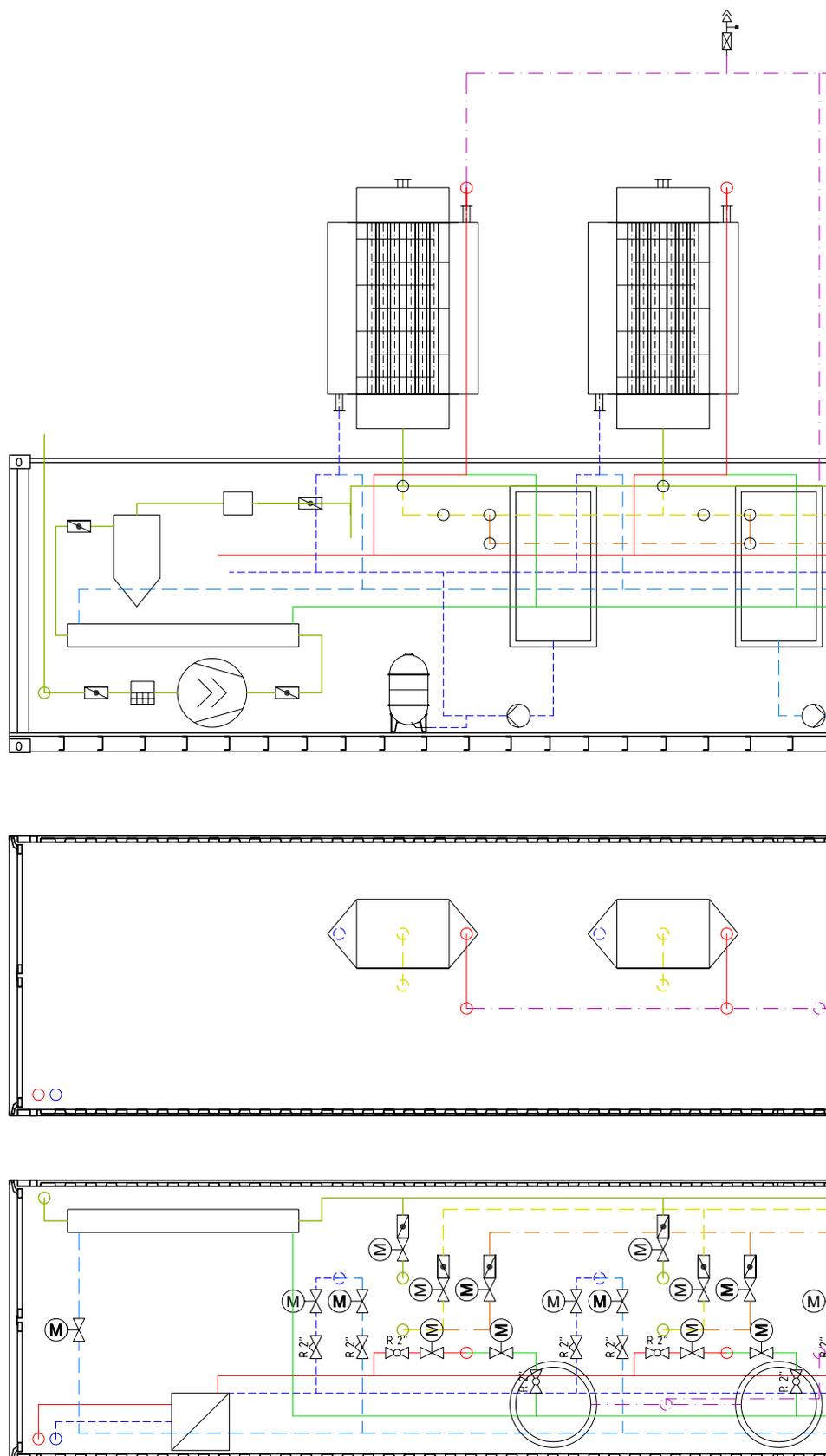


Abbildung A.4: Aufstellung der Pilotanlage im Container - Teil 1

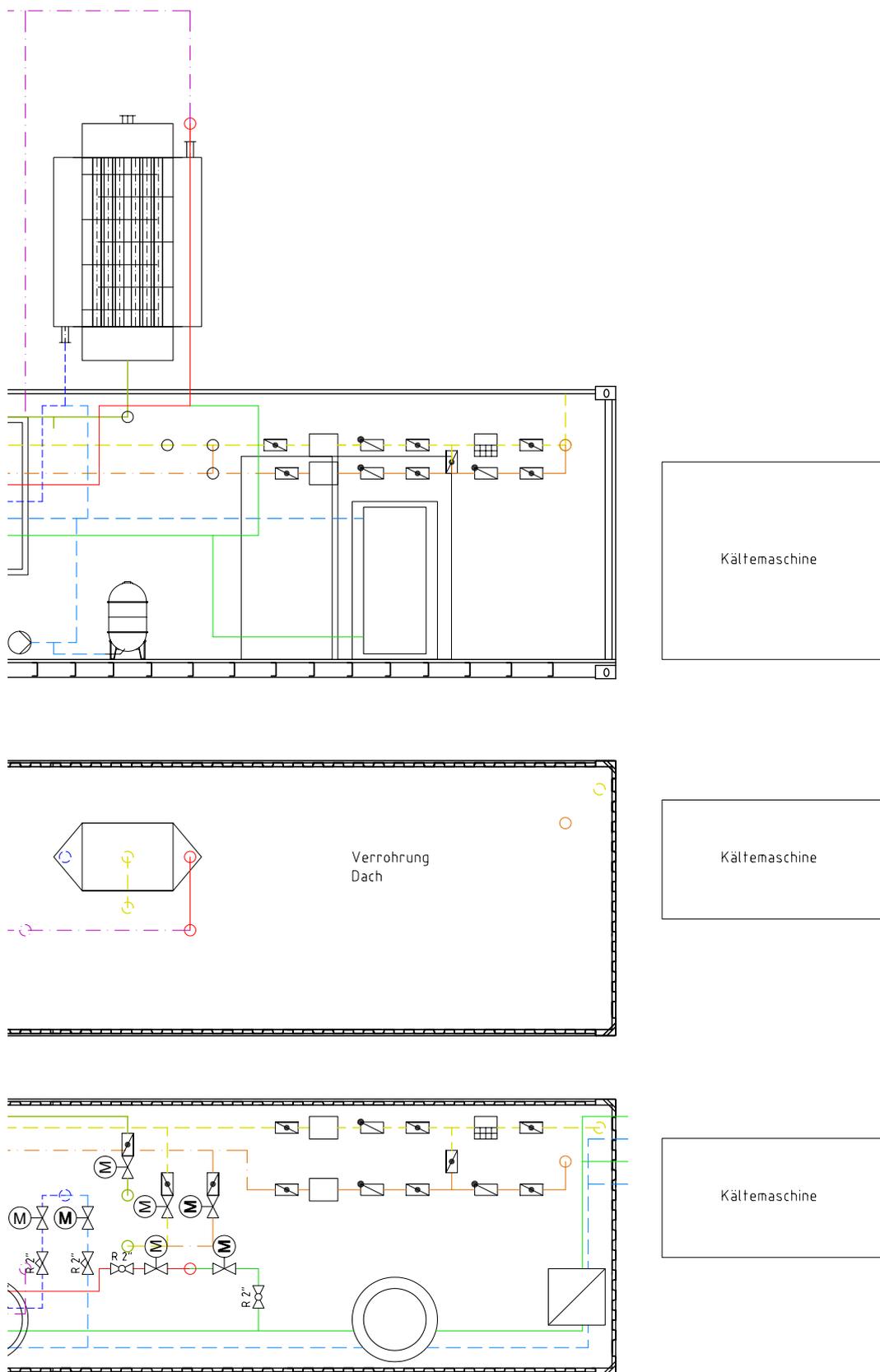


Abbildung A.5: Aufstellung der Pilotanlage im Container - Teil 2

## A.2 PSA-Pilotanlage

### A.2.1 Auflistung der Module der SPS X20 von Bernecker+Rainer

Modul	Anzahl	Details
X20CP1484-1	1	Zentraleinheit
X20AI4636	3	Analoges Eingangsmodul; 4 Eingänge; $\pm 10V$ / 0-20mA; 16 Bit
X20AO4622	3	Analoges Ausgangsmodul; 4 Ausgänge; $\pm 10V$ / 0-20mA; 12 Bit
X20DI4372	1	Digitales Eingangsmodul; 4 Eingänge; 24VDC; Source
X20DO9322	1	Digitales Ausgangsmodul; 12 Ausgänge; 24VDC; 0,5A; Source
X20DO4649	1	Digitales Ausgangsmodul; 4 Relais; 250VAC; 5A
X20AT6402	6	Temperatur Eingangsmodul; 6 Eingänge Thermoelement
OPS1050.1	2	Netzteil

## A.2.2 Auflistung der Anlagenteile der Pilotanlage

Bezeichnung	Anlagenteil	Hersteller, Typ	Details
FU	Frequenzumrichter	Siemens, Art.-Nr. 6SL32110AB175UA1	0,75kW; 240VAC; 1-phasig
C1	Kompressor	KNF, Typ N 186.1.2AP.9E	Membrankompressor, Motordaten: 230/400V; 50Hz Kopf: Alu; Ventile: Edelstahl; Membran: EPDM
P1	Vakuumpumpe	Pfeiffer, Typ UNO 2,5	Drehschieberpumpe
PV	Proportionalventil	Bürkert, Typ 2824	Techn. Daten: 220-240V; 50/60Hz; 0,15/0,18kW 2/2; NC; Edelstahl/FKM; 24 VDC; G1/8"
SV02, SVx1	Magnetventil	End, Nr. MEAG2D332243415/NO	Ansteuerung: Bürkert, Typ 8605 2/2; NO; Edelstahl/FKM; direktgesteuert; 24 VDC; 0-12bar; G1/4"
SV01, SVx2	Magnetventil	End, Nr. MEAG2D332243415	2/2; NC; Edelstahl/FKM; direktgesteuert; 24 VDC; 0-15bar; G1/4"
T	Temperatursensor	Thermoelement, Typ K	Mantelthermoelement, NiCr-Ni; DM: 3mm; Messbereich: -200/+1100°C
P	Drucksensor	Tecsis, Typ P3249S075001	mit innenliegender Membran; piezoresistiv; Messbereich: 0-10bar a; Ausgang: 4-20mA
V01, V02, V04, V07, V10, V20, V30, V40, V53	Kugelhahn	End, 2-Wege Minikugelhahn	Messing/PTFE-NBR; 1/4"; PN15
V03, V06, V55	Rückschlagventil	End, Rückschlagventil	Edelstahl/FKM; 1/4"; PN16
V05	Überströmventil	Stasto, Serie 618T	öl- und gasdichter Oberteil; Rotguss/PTFE; Druckbereich: 0,2-0,8bar; G1/2"; DN 13mm
V51	Übersrömventil	End, Nr. UV330124	NC; Edelstahl/FKM; Druckbereich: 0,4-6bar; G3/4"
V52	Druckreduzierventil	Air Liquide	
V54	Nadelventil		im Rotameter enthalten

### A.2.3 Konstruktionszeichnungen

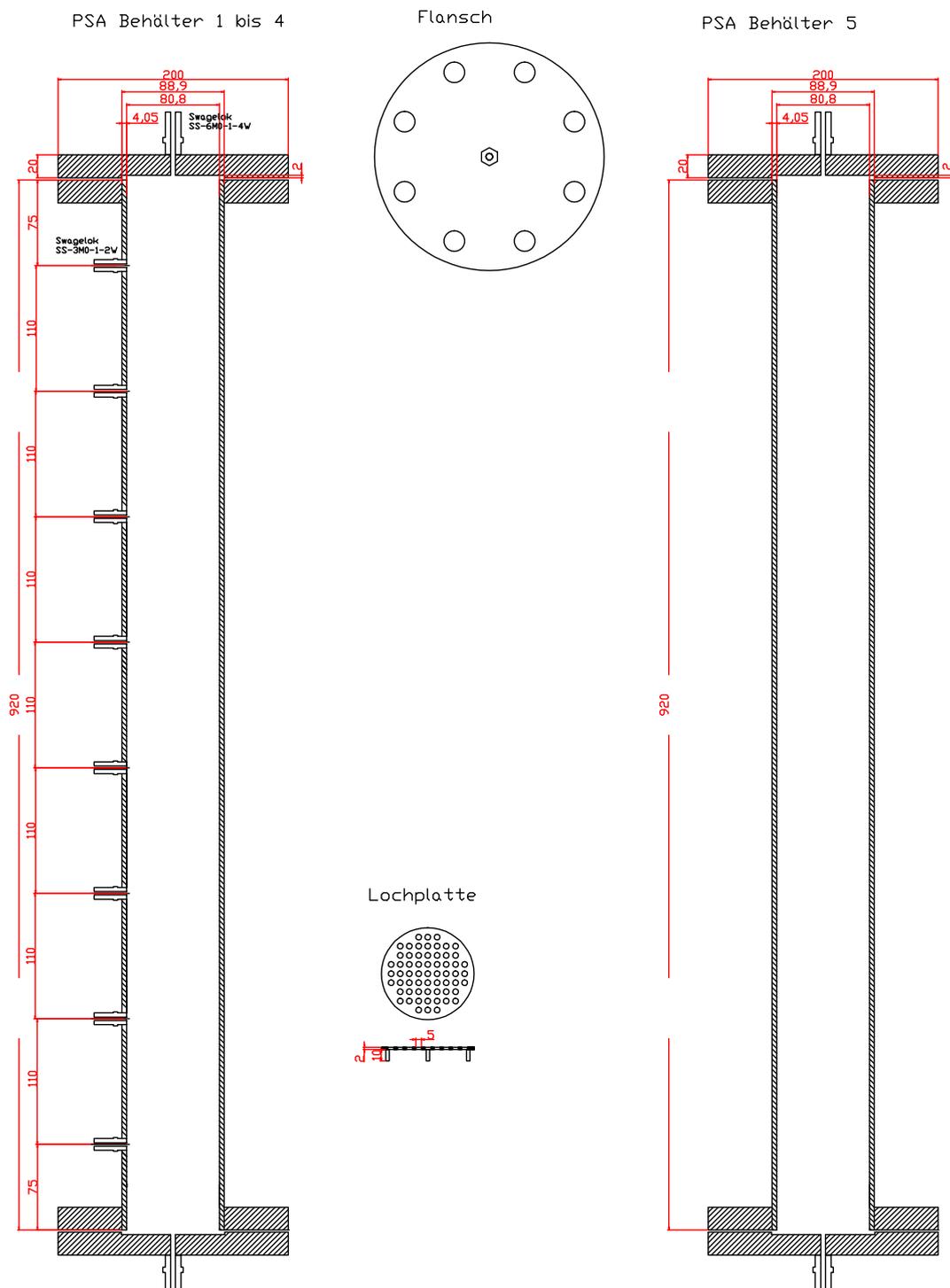


Abbildung A.6: Konstruktionszeichnung der Adsorber der Pilotanlage

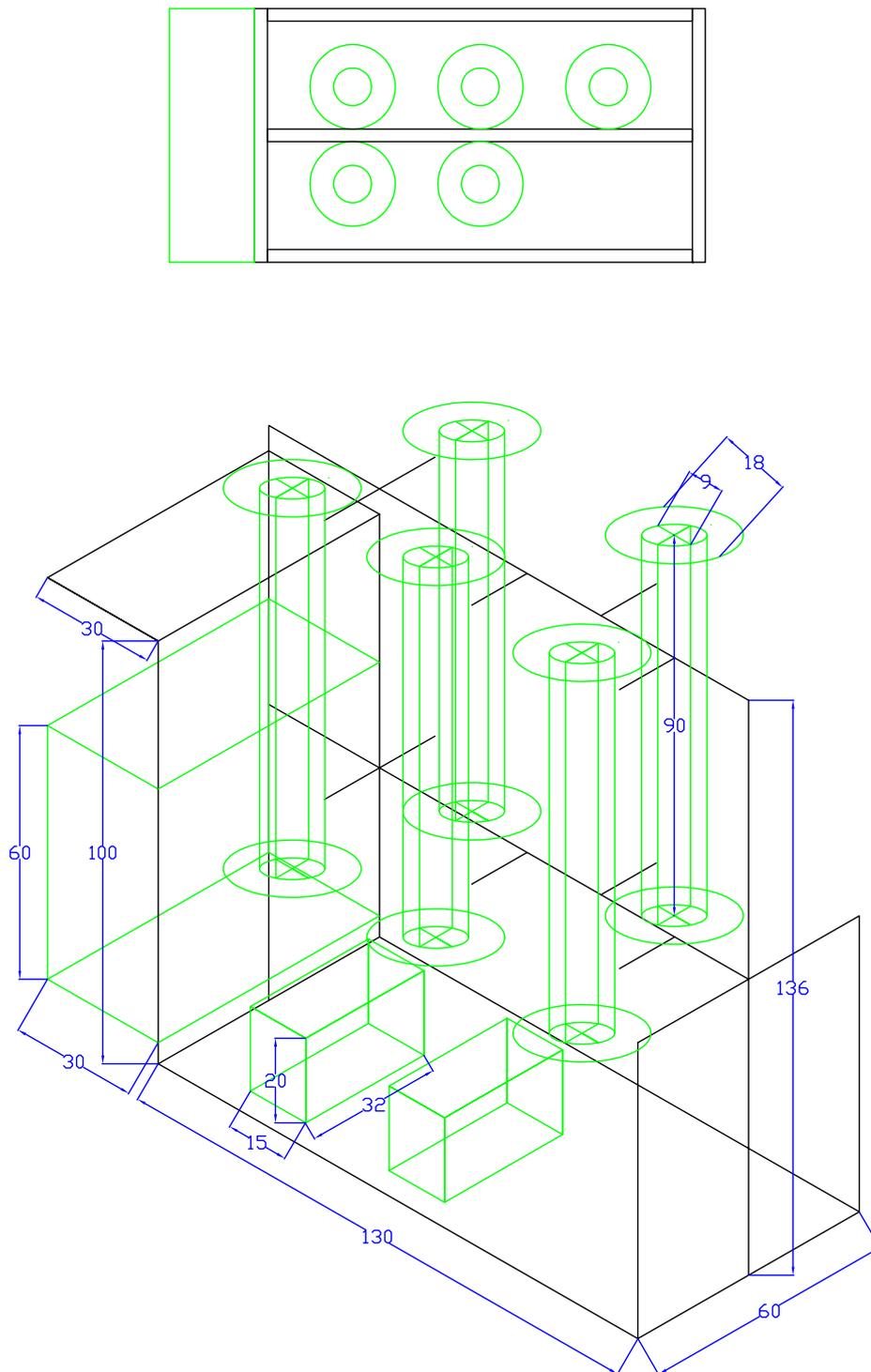


Abbildung A.7: Konstruktionszeichnung der Anordnung der Adsorber in der Pilotanlage

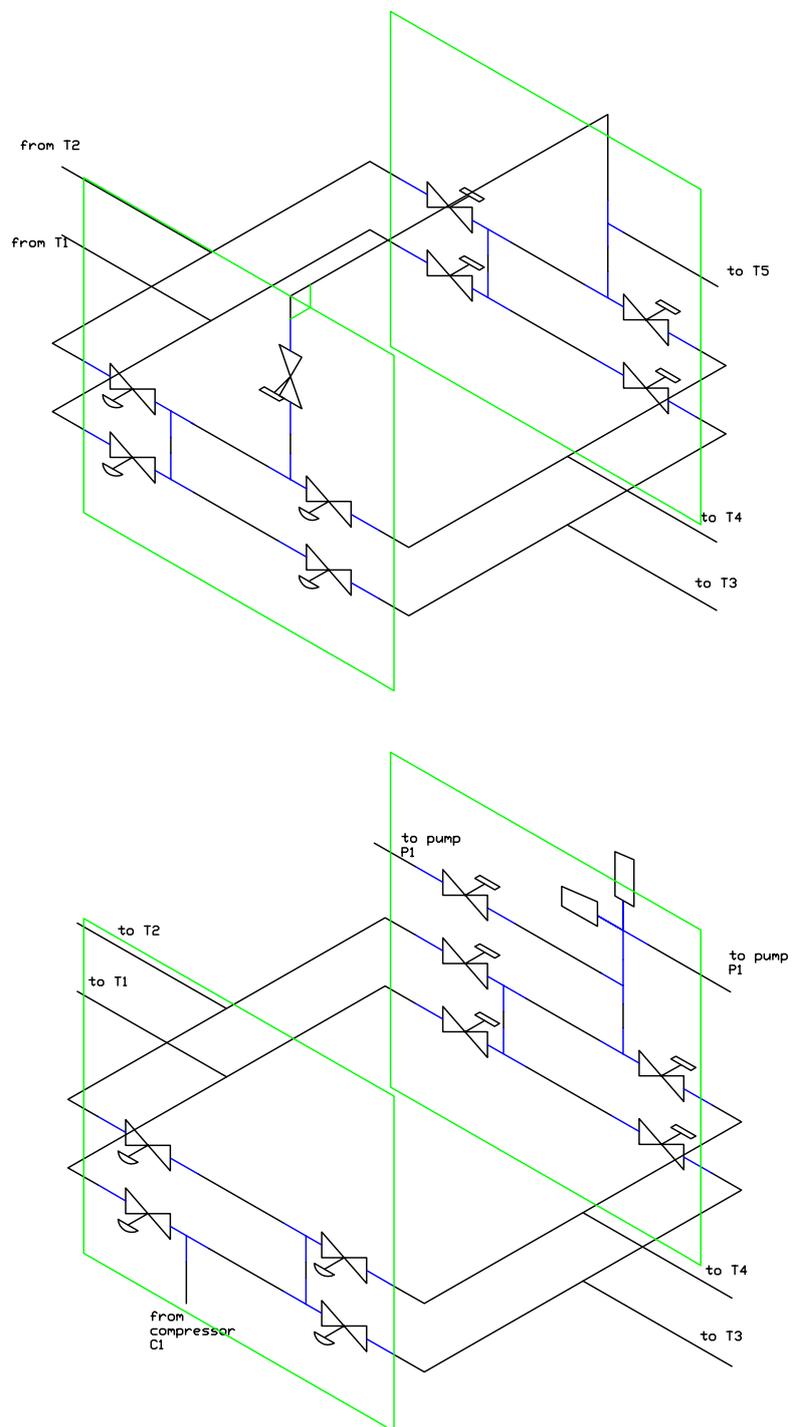


Abbildung A.8: Schematische Darstellung der Anordnung der Ventile in der Pilotanlage

## A.3 Verzeichnisse

### A.3.1 Abkürzungsverzeichnis

BHKW	...	Blockheizkraftwerk
CNG	...	Compressed Natural Gas
CSA	...	Konzentrationswechseladsorption
DEA	...	Diethanolamin
LNG	...	Liquefied Natural Gas
MDEA	...	Methyldiethanolamin
MEA	...	Monoethanolamin
N	...	bezogen auf Normalbedingungen (T=273,15 K und p=1,01325 bar)
NAP	...	Nationaler Aktionsplan
NDIR	...	Nichtdispersive Infrarot Absorption
oTS	...	organische Trockensubstanz
ÖVGW	...	Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach
PSA	...	Druckwechseladsorption
PEM	...	Protone Exchange Membrane
RME	...	Rapsmethylester
SNG	...	Synthetic Natural Gas
SPS	...	Speicherprogrammierbare Steuerung
TGA	...	Thermogravimetrische Analyse
TSA	...	Temperaturwechseladsorption

### A.3.2 Einheitenverzeichnis

g	...	Gramm
gew-%	...	Gewichtsanteile
l	...	Liter
mol-%	...	Molanteile
ppb-v	...	Parts per Billion (Volumsteile pro Milliarde)
ppm-v	...	Parts per Million (Volumsteile pro Million)
s	...	Sekunde
vol-%	...	Volumsanteile

### A.3.3 Formelzeichen- und Symbolverzeichnis

#### Lateinische Formelzeichen und Symbole

b	...	Gleichgewichtskonstante der Langmuir-Gleichung [1/Pa] und BET-Gleichung [-]
b <sub>0</sub>	...	Präexponentieller Faktor der van 't Hoff'schen Reaktionsisobare [1/Pa]

c	...	Konzentration [mol/m <sup>3</sup> ]
h	...	differentielle Enthalpie [J/mol]
$\Delta h$	...	integrale Enthalpie [J /mol]
$\Delta H_0$	...	Enthalpiedifferenz zwischen adsorbierter und fluider (gasförmiger) Phase [J /mol]
m	...	Masse [kg]
p	...	Druck bzw. Partialdruck [Pa]; Exponent der Freundlich-Gleichung [-]
P	...	Dampfdruck [bar]
q	...	Beladung [mol/m <sup>3</sup> ]
R	...	allgemeine Gaskonstante [J/mol K]
t	...	Zeit [s]
T	...	Temperatur [K]
V	...	Volumen [m <sup>3</sup> ]
X	...	Massenbeladung bezogen auf Adsorbensmasse [kg/kg]
y	...	Stoffmengenanteil [mol/mol]

### Griechische Formelzeichen und Symbole

$\beta$	...	Konstante der Freundlich-Gleichung [-]
$\epsilon$	...	Porosität [-]
$\Phi$	...	relativer Dampfdruck [-]
$\theta$	...	Temperatur [°C]
$\rho$	...	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]

### Indizes

Ads	...	Adsorptions...
i	...	Laufvariable
korn	...	Korn...
lücke	...	Lücken...
m	...	monomolekular
pore	...	Poren...
rüttel	...	Rüttel...
s	...	solid, porenfreier Feststoff
sat	...	Sättigungs...
schein	...	scheinbar
schütt	...	Schütt...
schüttungs	...	Schüttungs...
wahr	...	wahr

## Literaturverzeichnis

- [1] KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: *Fahrplan für erneuerbare Energien. Erneuerbare Energien im 21. Jahrhundert: Größere Nachhaltigkeit in der Zukunft*, 2007.
- [2] KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: *20 20 by 2020: Europe´s climate change opportunity*, 2008.
- [3] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Energie 2020. Eine Strategie für wettbewerbsfähige, nachhaltige und sichere Energie*, 2010.
- [4] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: *Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG*, 2009.
- [5] *Nationaler Aktionsplan 2010 für erneuerbare Energien für Österreich*. Technischer Bericht, Österreichisches Institut für Wirtschaftsforschung in Zusammenarbeit mit Karl-Franzens-Universität Graz (Wegener Zentrum für Klima und Globalen Wandel), Technische Universität Graz (Institut für Prozess- und Partikeltechnik), KWI Consultants GmbH, Johannes Kepler Universität Linz (Institut für Polymerwerkstoffe) und Technische Universität Wien (Institut für Elektrische Anlagen und Energiewirtschaft – Energy Economics Group), 2010.
- [6] *Nationaler Aktionsplan für erneuerbare Energie*. Technischer Bericht, Österreichischer Biomasse-Verband (Hrsg.), 2010.
- [7] *Eurogas Statistical Report*. Eurogas, 2011.
- [8] URBAN, W., K. GIROD und H. LOHMANN: *Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008*. Technischer Bericht , Ergänzte und aktualisierte Fassung vom 03.03.2009, Version 4.16, Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT), Oberhausen, 2009.
- [9] OFFICE OF FOSSIL ENERGY, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: *Practical experience gained during the first twenty years of operation of the Great Plains Gasification*

- Plant and Implications for the future.* Technischer Bericht, U.S. Department of Energy, April 2006.
- [10] WIENER GASOMETER: <http://www.wiener-gasometer.at/> (*Wiener Gasometer - Geschichte und Technik*). Letzter Zugriff am 10.1.2011.
- [11] WIEN ENERGIE: <http://www.wienenergie.at/eportal/ep/channelView.do/channelId/-25828/pageTypeId/11894> (*Wien Energie Gasnetz - Geschichte*). Letzter Zugriff am 10.1.2012.
- [12] FORUM OÖ GESCHICHTE: <http://www.oogeschichte.at/Geschichte-der-Gaswirtschaft.426.0.html> (*forum oö geschichte - Geschichte der Gaswirtschaft*). Letzter Zugriff am 10.1.2012.
- [13] ÖSTERREICHISCHE VEREINIGUNG FÜR DAS GAS- UND WASSERFACH: *Richtlinie G31- Erdgas in Österreich - Gasbeschaffenheit*, Mai 2001.
- [14] ÖSTERREICHISCHE VEREINIGUNG FÜR DAS GAS- UND WASSERFACH: *Richtlinie G33. Regenerative Gase - Biogas*, Juni 2006.
- [15] PETERSSON, A. und A. WELLINGER: *Biogas upgrading technologies – developments and innovations*. Technischer Bericht, IEA Bioenergy - Task 37, 2009.
- [16] PERSSON, M., O. JÖNSSON und A. WELLINGER: *Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection*. Technischer Bericht, IEA Bioenergy - Task 37, 2006.
- [17] BÄRNTHALER, J., H. BERGMANN, D. HORNBACHNER, G. KONRAD, V. KRYVORUCHKO, L. TARGYIK-KUMER, C. PINTER und C. WARTHA: *Gasversorgung mittels lokaler Biogas-Mikronetze*. Endbericht, BMVIT, 2008.
- [18] PFLAUM, H. und B. GERINGER: *Biogas im Ottomotor - Einsatz und Potential von Biogas in einem modernen Ottomotor*. Abschlussbericht, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau, Technische Universität Wien, 2009.
- [19] KAST, W.: *Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.
- [20] SATTLER, K.: *Thermische Trennverfahren - Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [21] RINCON PRATT, S.: *Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle*. Doktorarbeit, Universität Kassel, 2005.
- [22] BATHEN, D. und M. BREITBACH: *Adsorptionstechnik*. Springer, 2001.

- [23] KAST, W. und W. OTTEN: *Der Durchbruch in Adsorptions-Festbetten: Methoden der Berechnung und Einfluß der Verfahrensparameter*. Chemie Ingenieur Technik, 59:1–12, 1987.
- [24] RUTHVEN, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [25] DE DARDEL, F. und T. V. ARDEN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Ion Exchangers. Wiley-VCH Verlag, 7. Auflage, 2010.
- [26] EVERETT, D. H.: *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I*. Pure and Applied Chemistry, 31(4):577–638, 1972.
- [27] MERSMANN, A., G.-G. BÖRGER und S. SCHOLL: *Abtrennung und Rückgewinnung von gasförmigen Stoffen durch Adsorption*. Chemie Ingenieur Technik, 63:892–903, 1991.
- [28] MERSMANN, A.: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*. Springer, 1980.
- [29] BART, H.-J. und U. VON GEMMINGEN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Adsorption. Wiley-VCH Verlag, 7. Auflage, 2010.
- [30] ECKEHART, R. und P. KLEINSCHMIT: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Zeolites. Wiley-VCH Verlag, 7. Auflage, 2010.
- [31] MERSMANN, A., U. MÜNSTERMANN und J. SCHADL: *Trennen von Gasgemischen durch Adsorption*. Chemie Ingenieur Technik, 55(6):446–458, 1983.
- [32] FREUNDLICH, H.: *Über die Adsorption in Lösungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57:385–470, 1906.
- [33] LANGMUIR, I.: *The asorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society, 40:1361–1403, 1918.
- [34] BRUNAUER, S., P. H. EMMET und E. TELLER: *Adsorption of gases in mulimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 60:309–319, 1938.
- [35] GRAHAM, D.: *The characterization of physical adsorption systems. I. The equilibrium function and standard free energy of adsorption*. The Journal of Physical Chemistry, 57:665–669, 1953.
- [36] MYERS, A. L.: *Activity coefficients of mixtures adsorbed on heterogeneous surfaces*. AIChE Journal, 29:691–693, 1983.

- [37] SING, K. W. S., D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL und T. SIEMIENIEWSKA: *Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure and Applied Chemistry, 57:603–619, 1985.
- [38] THIEME RÖMPP ONLINE: <http://www.roempp.com/prod/> (*Prinzip des kleinsten Zwanges*). Letzter Zugriff am 16.11.2011.
- [39] BOGER, T., A. SALDEN und G. EIGENBERGER: *A combined vacuum and temperature swing adsorption process for the recovery of amine from foundry air*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 36(3):231–241, 1997.
- [40] MEREL, J., M. CLAUSSE und F. MEUNIER: *Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite*. Environ. Prog., 25(4):327–333, 2006.
- [41] BONJOUR, J., J.-B. CHALFEN und F. MEUNIER: *Temperature Swing Adsorption Process with Indirect Cooling and Heating*. Ind. Eng. Chem. Res., 41(23):5802–5811, 2002.
- [42] RUTHVEN, D. M., S. FAROOQ und K. S. KNAEBEL: *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, Inc., 1994.
- [43] WALTER, M.: *Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich*. Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [44] KALTSCHMITT, M., E. KUHN und H. DÖHLER: *Biogas - Potentiale und Kosten. Möglichkeiten und Grenzen einer Biogaserzeugung aus Reststoffen der landwirtschaftlichen Tierhaltung in der Bundesrepublik Deutschland*. Arbeitspapier 178, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt, 1992.
- [45] KALTSCHMITT, M., H. HARTMANN und H. HOFBAUER: *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, 2. Auflage, 2009.
- [46] EDER, B. und H. SCHULZ (Herausgeber): *Biogas-Praxis - Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit*. Ökobuch-Verlag, 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, 2006.
- [47] WEILAND, P.: *VDI-Berichte 1620. Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven*, Kapitel Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate, Seiten 19–32. VDI Verlag GmbH, 2001.
- [48] WATTER, H.: *Biogas*. In: *Nachhaltige Energiesysteme*, Seiten 184–202. Vieweg+Teubner, 2009.

- [49] THEISSING, M.: *Biogas - Einspeisung und Systemintegration in bestehende Gasnetze*. Technischer Bericht, BMVIT, 2006.
- [50] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (HRSG.): *Biogashandbuch Bayern - Materialienband (Stand Juli 2007)*. Technischer Bericht, 2004.
- [51] BUSWELL, A. M. und H. F. MUELLER: *Mechanism of Methane Fermentation*. In: *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(3):550–552, March 1952.
- [52] BRÜSS, U.: *VDI-Berichte 2057. Biogas 2009*, Kapitel Gärrestaufbereitung - Technologien, Märkte und Wirtschaftlichkeit, Seiten 125–136. VDI Verlag GmbH, 2009.
- [53] DÖHLER, H.: *VDI-Berichte 1983. Biogas 2007*, Kapitel Behandlung und Verwertung von Gärrückständen, Seiten 71–85. VDI Verlag GmbH, 2007.
- [54] WEILAND, P.: *Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik*. In: *Gülzower Fachgespräche - Band 21: Aufbereitung von Biogas*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v., 2003.
- [55] HORNBACHNER, D., G. HUTTER und D. MOOR: *Biogas-Netzeinspeisung - Rechtliche, wirtschaftliche und technische Voraussetzungen in Österreich*. Technischer Bericht, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (Hrsg.), Wien, 2005.
- [56] SCHULZ, W., M. HILLE und W. TENTSCHER: *Untersuchung zur Aufbereitung von Biogas zur Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten*. Technischer Bericht , Aktualisierte Fassung 2004, Bremer Energieinstitut (Auftraggeber), Bremen, 2004.
- [57] SOLARENERGIEFÖRDERVEREIN BAYERN E. V. (HRSG.): *Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz – ein Praxisvergleich*. Technischer Bericht, BASE TECHNOLOGIES GmbH in Zusammenarbeit mit Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, München, 2008.
- [58] PRECHTL, S., R. SCHNEIDER, T. ANZER und M. FAULSTICH: *Mikrobiologische Entschwefelung von Biogas*. In: *Gülzower Fachgespräche - Band 21: Aufbereitung von Biogas*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v., 2003.
- [59] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (HRSG.): *Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz*. Technischer Bericht , 2. Auflage, Institut für Energetik und Umwelt gGmbH in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Stefan Klinski und DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig, 2006.
- [60] JENSEN, A. B. und C. WEBB: *Treatment of H<sub>2</sub>S-containing gases: A review of microbiological alternatives*. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(1):2–10, 1995.

- [61] SCHNEIDER, R., P. QUICKER, T. ANZER, S. PRECHTL, M. FAULSTICH, ATZ-EVUS und ENTWICKLUNGSZENTRUM FÜR VERFAHRENSTECHNIK: *Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas*. In: *Biogasanlagen - Anforderungen zur Luftreinhaltung*. Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, 2002.
- [62] WELLINGER, A. und A. LINDBERG: *Biogas upgrading and utilisation*. Technischer Bericht, IEA Bioenergy - Task 24, 2000.
- [63] WUKOVITS, W. und M. HARASEK: *Effiziente Möglichkeiten zur Aufbereitung von Biogas - speziell in Hinblick auf die Erzielung hoher Methangehalte*. Technischer Bericht, Technische Universität Wien, Wien, 2001.
- [64] MÜLLER-LANGER, F., S. RÖNSCH, M. WEITHÄUSER, K. OEHMICHEN, F. SCHOLWIN, S. HÖRA, M. SCHEFTELOWITZ und M. SEIFFERT: *Ökonomische und ökologische Bewertung von Erdgassubstituten aus nachwachsenden Rohstoffen*. Technischer Bericht, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Auftraggeber), Gülzow, 2009.
- [65] FRAUNHOFER INSTITUT FÜR UMWELT-, SICHERHEITS- UND ENERGIETECHNIK (UMSICHT) (HRSG.): *Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse, Band 3: Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland*. Technischer Bericht, Oberhausen, 2005.
- [66] MARTENS, J.: *Technische Aspekte der Biogasverwertung*. Dechema-Monographien, 130:249–274, 1994.
- [67] SWEDISH GAS CENTER (SGC) (HRSG.): *Adding Gas from Biomass to the Gas Grid*. Technischer Bericht, Swedish Gas Center in Zusammenarbeit mit Gastec NV und Danish Gas Technology Centre a/s, 2001.
- [68] ABATZOGLOU, N. und S. BOIVIN: *A review of biogas purification processes*. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 3(1):42–71, 2009.
- [69] HEDDEN, K., L. HUBER und RAO B. R.: *VDI-Berichte 253. Technische Sorptionsverfahren zur Reinhaltung der Luft*, Kapitel Adsorptive Reinigung von schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen, Seiten 37–42. VDI Verlag GmbH, 1976.
- [70] HENNING, K.-D., J. KLEIN und K. KNOBLAUCH: *Schwefelwasserstoff-Entfernung aus Biogas mit einem Aktivkohle-Verfahren*. *gwf-gas/erdgas*, 126:19–24, 1985.
- [71] SILICA VERFAHRENSTECHNIK GMBH: *Trocknung durch Adsorption*. Prospekt.
- [72] RYCKEBOSCH, E., M. DROUILLON und H. VERVAEREN: *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. *Biomass and Bioenergy*, 35:1633–1645, 2011.

- [73] THIEME RÖMPP ONLINE: <http://www.roempp.com/prod/> (*Absorption*). Letzter Zugriff am 4.10.2011.
- [74] SCHLAUER, J.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Absorption, 1. Fundamentals. Wiley-VCH Verlag, 7. Auflage, 2010.
- [75] HOCHGESAND, G.: *Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen*. Chemie Ingenieur Technik, 40(9-10):432–440, 1968.
- [76] HILLER, H., R. REIMERT, F. MARSCHNER, H.-J. RENNER, W. BOLL, E. SUPP, M. BREJC, W. LIEBNER, G. SCHAUB, G. HOCHGESAND, C. HIGMAN, P. KALTEIER, W.-D. MÜLLER, M. KRIEBEL, H. SCHLICHTING, H. TANZ, H.-M. STÖNNER, H. KLEIN, W. HILSEBEIN, V. GRONEMANN, U. ZWIEFELHOFER, J. ALBRECHT, C. J. COWPER und H. E. DRIESEN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Gas Production. Wiley-VCH Verlag, 7. Auflage, 2010.
- [77] JANSEN, G. und Y. B. VAN DER DRIFT: *Aufbereitung von Deponiegas zur Erdgasqualität - Ein Vergleich verschiedener Wäschen zur Entfernung von Kohlendioxid aus Deponiegas*. gwf-gas/erdgas, 135:645–650, 1994.
- [78] KORENS, N., D. R. SIMBECK und D. J. WILHELM: *Process screening analysis of alternative gas treating and sulfur removal for gasification*. Technischer Bericht, SFA Pacific, Inc., 2002.
- [79] TENTSCHER, W. und M. JANSSON: *Gasaufbereitung mittels nasser Gaswäsche in Schweden*. In: *Gülzower Fachgespräche - Band 21: Aufbereitung von Biogas*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v., 2003.
- [80] TENTSCHER, W.: *Anforderungen und Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung in Erdgasnetze*. DVGW energie|wasser-praxis, 11:32–37, 2006.
- [81] RICHTER, U.: *Biogasaufbereitung mit der Druckwasserwäsche*. In: *6. Hanauer Dialog: Biogasaufbereitung zu Biomethan*. Institut für Solare Energieversorgungstechnik - Verein an der Universität Kassel e.V., 2008.
- [82] RICHTER, U.: *Biogasaufbereitung mittels Druckwasserwäsche von Malmberg*. In: *1. VDI-Kongress: Biogas - Aufbereitung und Einspeisung*, Frankfurt, Deutschland, 2010. VDI Wissensforum GmbH.
- [83] SWENY, J. W. und J. P. VALENTINE: *Physical solvent stars in gas treatment/purification*. Chemical Engineering, 77(19):54–56, 1970.
- [84] KAHN, R. und S. REHER: *Biogasaufbereitung durch organisch physikalische Wäsche mit dem HAASE BiogasVerstärker*. In: *6. Hanauer Dialog: Biogasaufbereitung zu*

- Biomethan*. Institut für Solare Energieversorgungstechnik - Verein an der Universität Kassel e.V., 2008.
- [85] POLZER, J.: *Vorteile der physikalischen Biogasaufbereitung mittels organischer Waschlösung*. In: *1. VDI-Kongress: Biogas - Aufbereitung und Einspeisung*, Frankfurt, Deutschland, 2010. VDI Wissensforum GmbH.
- [86] MT-ENERGIE GMBH & CO. KG: *MT-Biomethan. Nach dem BCM-Verfahren der DGE*. Prospekt.
- [87] THIEME RÖMPP ONLINE: <http://www.roempp.com/prod/> (*Adsorption*). Letzter Zugriff am 5.10.2011.
- [88] PETERSSON, A. und A. WELLINGER: *Biogas upgrading technologies - developments and innovations*. Technischer Bericht, IEA Bioenergy - Task 37, 2009.
- [89] SCHULTE-SCHULZE BERNDT, A.: *Gasauaufbereitung mittels Druckwechseladsorption*. In: *Gülzower Fachgespräche - Band 21: Aufbereitung von Biogas*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v., 2003.
- [90] MUSSELMAN, D.: *Higher performance using rapid kinetic PSA technology*. In: *1. VDI-Kongress: Biogas - Aufbereitung und Einspeisung*, Frankfurt, Deutschland, 2010. VDI Wissensforum GmbH.
- [91] RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [92] HARASEK, M.: *Biogasaufbereitung für die Einspeisung ins öffentliche Netz am Beispiel der Biogasanlage Bruck a. d. Leitha*. In: *6. Hanauer Dialog: Biogasaufbereitung zu Biomethan*, 2008.
- [93] HARASIMOWICZ, M., P. ORLUK, G. ZAKRZEWSKA-TRZNADEL und A. G. CHMIELEWSKI: *Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment*. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3):698–702, 2007.
- [94] HARASEK, M.: *Are membrane based separation processes for the production of biomethane and bio-hydrogen energy-efficient?* In: *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition*, Valencia, Spain, 2008.
- [95] MILTNER, M., A. MAKARUK und M. HARASEK: *Application of gas permeation for biogas upgrade - operational experiences of feeding biomethane into the Austrian gas grid*. In: *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition*, Valencia, Spain, 2008.

- [96] MAKARUK, A., M. HARASEK und M. MILTNER: *Biogasaufbereitung und Netzeinspeisung*. In: *Beiträge zu Abfallwirtschaft. 6. Fachtagung - Anaerobe biologische Abfallbehandlung. Neue Tendenzen in der Biogastechnologie.*, Dresden, Deutschland, 2008.
- [97] MAKARUK, A., M. MILTNER und M. HARASEK: *Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute*. Separation and Purification Technology, 74(1):83–92, July 2010.
- [98] MAKARUK, A.: *Persönliche Auskunft von Dr. A. Makaruk am 28. September 2011*, 2011.
- [99] MAKARUK, A., M. MILTNER und M. HARASEK: *Biogas desulphurization and biogas upgrading using a hybrid membrane system*. In: *ADSW & EC - International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste and Energy Crops*, 2011.
- [100] MARTYNOWICZ, E.: *VDI-Berichte 2121. Biogas 2011*, Kapitel Biogas upgrading with a combined membrane/cryogenic process, Seiten 225–234. VDI Verlag GmbH, 2011.
- [101] BOBACK, B.: *Gasaufbereitung mittels Tieftemperaturrektifikation*. In: *Gülzower Fachgespräche - Band 21: Aufbereitung von Biogas*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v., 2003.
- [102] HOLMES, A. S., J. M. RYAN, B. C. PRICE und R. E. STYRING: *Process improves acid gas separation*. Hydrocarbon Processing, 61(5):131–136, 1982.
- [103] CHEN, T.-W. und N. G. PINTO: *Stability and Equilibrium Properties of Macroreticular Resins for Flue Gas Desulfurization*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 29:440–447, 1990.
- [104] DIAF, A., R. M. ENICK und E. J. BECKMAN: *Molecular Redesign of Expanded Polystyrene to Allow Use of Carbon Dioxide as a Foaming Agent. I. Reversible Binding of CO<sub>2</sub>*. Journal of Applied Polymer Science, 50(5):835–844, 1993.
- [105] YOSHIDA, H., S. OEHLenschlaeger, Y. MINAMI und M. TERASHIMA: *Adsorption of CO<sub>2</sub> on basic anion exchange resins*. In: *Proceedings of the 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, Brisbane, Australia*, Seiten 688–692, 2000.
- [106] MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION: *Diaion - Product Line Brochure*. Prospekt, 2011.
- [107] RESINDION S.R.L., MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION: *Produktdatenblatt DIAION WA21J*, 2008.

- [108] RESINDION S.R.L., MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION: *Material Safety Data Sheet DIAION WA21J*, 2004.
- [109] BURKERT, J., M. BUSCH, K. HEDDEN und RAO B. R.: *Die Messung von Gleichgewichtsbelastungen als Grundlage für die Auslegung von adsorptiven Gasreinigungsanlagen*. *gwf-gas/erdgas*, 125(4):202–208, 1984.
- [110] DREISBACH, F., R. SEIF A. H. und H. W. LÖSCH: *Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte*. *Chemie Ingenieur Technik*, 74(10):1353–1366, 2002.
- [111] FEICHTNER, H.: *Experimente und numerische Berechnungen zur Entwicklung eines Festbettverfahrens zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Biogas durch Adsorption an einem polymeren Adsorbens*. Doktorarbeit, Technische Universität Wien, 2007.
- [112] FÜRNSINN, S.: *Outwitting the dilemma of scale: Cost and energy efficient scale-down of the Fischer-Tropsch fuel production from biomass*. Doktorarbeit, Technische Universität Wien, 2007.
- [113] HOFBAUER, H.: *Gas production for polygeneration plants*. In: *Proceedings of International Conference on Polygeneration Strategies 09*, 2009.
- [114] KOTIK, J.: *Über den Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung fester Biomasse am Beispiel des Biomassekraftwerks Oberwart*. Doktorarbeit, Technische Universität Wien, 2010.
- [115] BOSCH, K.: *Biomasse-KWK auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung mit integriertem ORC Prozess – bisherige Betriebserfahrungen*. In: *Mitteleuropäische Biomassekonferenz 2011*, 2011.
- [116] DIAZ, N., H. HOFBAUER und R. RAUCH: *Separation of Valuable Gases from Producer Gas - Hydrogen*. Interner Projektbericht, Bioenergy 2020+ GmbH, 2011.
- [117] GETOFF, N.: *Wasserstoff als Energieträger. Herstellung, Lagerung, Transport*. Springer-Verlag, 1977.
- [118] HÄUSSINGER, P., R. LOHMÜLLER und A. M. WATSON: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Hydrogen. Wiley-VCH Verlag, 7. Auflage, 2010.
- [119] MÜLLER-LANGER, F., E. TZIMAS, M. KALTSCHMITT und S. PETEVES: *Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16):3797–3810, 2007.
- [120] MILTNER, A., W. WUKOVITS, T. PRÖLL und A. FRIEDL: *Renewable hydrogen production: a technical evaluation based on process simulation*. *Journal of Cleaner Production*, 18, Supplement 1:551–562, 2010.

- 
- [121] LÉON, A. (Herausgeber): *Hydrogen Technology. Mobile and Portable Applications*. Springer, 2008.
- [122] LOHMÜLLER, R.: *Wasserstoff-Produktion aus Kohlenwasserstoffen. Fortschritte und Entwicklungstendenzen bei Synthese und Reinigung*. Chemie Ingenieur Technik, 56(3):203–213, 1984.
- [123] RIQUARTS, H.-P. und P. LEITGEB: *Gastrennung mit Druckwechsel-Adsorptionsanlagen*. Chemie Ingenieur Technik, 57(10):843–849, 1985.
- [124] WERNER, D.: *Gasreinigungsverfahren für große Wasserstoff-Mengen*. Chemie Ingenieur Technik, 53(2):73–81, 1981.
- [125] RIBEIRO, A. M., C. A. GRANDE, F. V. S. LOPES, J. M. LOUREIRO und A. E. RODRIGUES: *A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification*. Chemical Engineering Science, 63(21):5258–5273, 2008.
- [126] YANG, S. I., D.-Y. CHOI, S.-C. JANG, S.-H. KIM und D.-K. CHOI: *Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas*. Adsorption, 14(4-5):583–590, 2008.
- [127] PARK, J.-H., J.-N. KIM, S.-H. CHO, J.-D. KIM und R. T. YANG: *Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption*. Chemical Engineering Science, 53(23):3951–3963, 1998.
- [128] CHLENDI, M. und D. TONDEUR: *Dynamic behaviour of layered columns in pressure swing adsorption*. Gas Separation & Purification, 9(4):231–242, December 1995.
- [129] MAJLAN, E. H., W. R. WAN DAUD, S. E. IYUKE, A. B. MOHAMAD, A. A. H. KADHUM, A. W. MOHAMMAD, M. S. TAKRIFF und N. BAHAMAN: *Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 34(6):2771–2777, 2009.
- [130] REHLING, B., H. HOFBAUER, R. RAUCH und C. AICHERNIG: *BioSNG - process simulation and comparison with first results from a 1-MW demonstration plant*. Biomass Conversion and Biorefinery, 1(2):111–119, 2011.
- [131] GÖTEBORG ENERGI: <http://www.goteborgenergi.se/> (Gothenburg Biomass Gasification Projekt GoBiGas). Letzter Zugriff am 12.1.2012.
- [132] HOFBAUER, H.: *Simple SNG - a New Concept*. In: *International Seminar on Gasification 2011 - Gas Quality, CHP and New Concepts, Malmö, Sweden, 2011*.

# Lebenslauf



## Persönliche Daten

Geburtsdatum: 05.08.1984  
Geburtsort: Eisenstadt  
Nationalität: Österreich

## Ausbildung

2006 - 2012      **Doktoratsstudium.** Technische Universität Wien  
Studienrichtung: Verfahrenstechnik

2002 – 2006      **Diplomstudium.** Fachhochschulstudiengänge Burgenland  
Studienrichtung: Energie- und Umweltmanagement  
*Diplomarbeit:*  
Entwicklung eine Methodik zur Beurteilung der Klimarelevanz unternehmerischer Tätigkeiten

1994 – 2002      **AHS.** BG, BRG und BORG Eisenstadt

## Berufliche Erfahrung

05/2010 – 03/2012      **Bioenergy 2020+ GmbH**  
Junior Researcher

05/2008 – 04/2010      **Technische Universität Wien**  
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften  
Projektassistentin

01/2006 – 07/2006      **Forschung & Technologietransfer Pinkafeld GmbH**  
Projektassistentin

09/2005 – 12/2005      **ARC Seibersdorf research GmbH**  
Geschäftsbereich: Biogenetics - Natural Resources / Wasser  
Praktikantin