

Biogasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten

– ein neuartiges Verfahren zur CO₂-Abscheidung



Quelle: lagreek/istock.com

Das Ziel des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Projekts BGA-IL war es, die Biogasaufbereitung sowohl **energetisch als auch ökonomisch** zu optimieren. Dazu wurden in dem Projekt anwendungsoptimierte ionische Waschflüssigkeiten entwickelt und erprobt sowie die **Betriebsweise des neuartigen Aufbereitungsverfahrens** angepasst, das ca. 50 Prozent weniger Energie als der Stand der Technik benötigt. Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen im Labor konnte die **Machbarkeit des Verfahrens** an einer bestehenden Biogasaufbereitungsanlage unter realistischen Bedingungen nachgewiesen werden.

von: Felix Ortloff, Dr. Frank Graf (beide: DVGW-Forschungsstelle am Enger-Bunte-Institut (EBI)) & Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb (Karlsruher Institut für Technologie (KIT))

Die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz stellt eine in Deutschland etablierte Technologie dar. Nachdem die erste Einspeiseanlage im Jahr 2006 in Betrieb gegangen ist, speisen mittlerweile ca. 210 Biogasanlagen insgesamt 900 Mio. m³/a aufbereitetes Biogas in das Erdgasnetz ein [1]. Zur Abtrennung von CO₂ aus dem Rohbiogas werden derzeit überwiegend physikalische und chemische Gaswäschen eingesetzt. Neben diesen Wäschen wurden bereits früh Druckwechseladsorptionen be-

trieben; Membranverfahren sind inzwischen ebenfalls am Markt etabliert [2]. Die Erzeugungskosten von Biomethan aus nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo) sind im Wesentlichen von den Substratpreisen getrieben. Die Biogasaufbereitung macht ca. ein Fünftel der Biomethan-Gestehungskosten aus [3]. Obwohl nicht der Hauptkostentreiber, lassen sich durch Verbesserungen an den Biomethan-Aufbereitungstechnologien die Kosten der Biomethaneinspeisung reduzieren.

Der im Projekt BGA-IL verfolgte Ansatz sah vor, den Energiebedarf und die Kosten der Biogasaufbereitung durch den Einsatz von sogenannten ionischen Flüssigkeiten zu senken. Ionische Flüssigkeiten (engl.: „ionic liquids“, Abkürzung: IL) sind Salze, deren Schmelztemperatur bei Normbedingungen unterhalb von 100 °C liegt. Viele sind bereits bei Raumtemperatur oder darunter flüssig. Ionische Flüssigkeiten bestehen in der Regel aus organischen Kationen (+) und organischen oder an-

organischen Anionen (-). Beide beeinflussen die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Substanz. Ionische Flüssigkeiten ohne spezielle Funktionalisierung (z. B. mit Amin-Gruppen) werden als RTIL („room temperature ionic liquids“) bezeichnet und können zur physikalischen Absorption von CO₂ eingesetzt werden. Ionische Flüssigkeiten, welche mit funktionellen Gruppen zur Chemisorption von CO₂ ausgestattet sind, werden in der Literatur wiederum als TSIL („task specific ionic liquids“) bezeichnet.

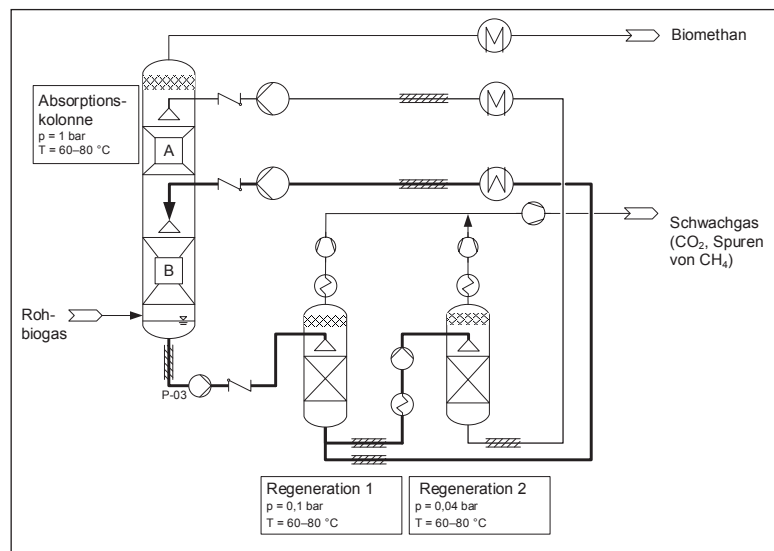
Das Vorhaben startete mit der Entwicklung und Charakterisierung geeigneter Waschflüssigkeitssysteme nach einer Vielzahl von Charakterisierungsmethoden. Daran schlossen sich mehrere experimentelle Erprobungsschritte mit einer bestehenden Anlagentechnik im Labor und im Feldeinsatz an. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde das Verfahren modelliert und technisch bzw. ökonomisch im Vergleich zum Stand der Technik bewertet.

Ergebnisse

Ionische Flüssigkeiten (IL) weisen im Vergleich zu konventionellen Waschflüssigkeiten einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf. Ihr Einsatz bietet daher einen zusätzlichen Freiheitsgrad in Bezug auf die Betriebsführung des Aufbereitungsverfahrens. In Kombination mit einer Regeneration der Waschflüssigkeit unter reduziertem Druck lässt sich ein quasi-isothermer Betrieb von Absorptions- und Desorptionskolonne(n) realisieren. Der besondere Vorteil dieses Ansatzes: Da die in der Absorption freiwerdende Wärme in der Flüssigkeit zwischengespeichert und in der Regeneration wiederverwendet werden kann, entfällt die energieintensive Bereitstellung von Wärme aus externen Quellen für die Regeneration der Waschflüssigkeit. Um diesen Vorteil nutzen zu können, wurde im Projekt das in **Abbildung 1** dargestellte Anlagenkonzept entwickelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch im Bereich der Biogasaufbereitung mit seinen seit Jahren erprobten Technologien noch Optimierungspotenziale stecken. So lassen sich mit dem entwickelten Ansatz Energieeinsparungen in Höhe von > 50 Prozent im Vergleich zu konventionellen Gasaufbereitungskonzepten realisieren.

Im Projekt wurde ein IL-System (Mischung aus TSIL und RTIL) identifiziert, welches den Anforderungen an einen Einsatz im verfolgten



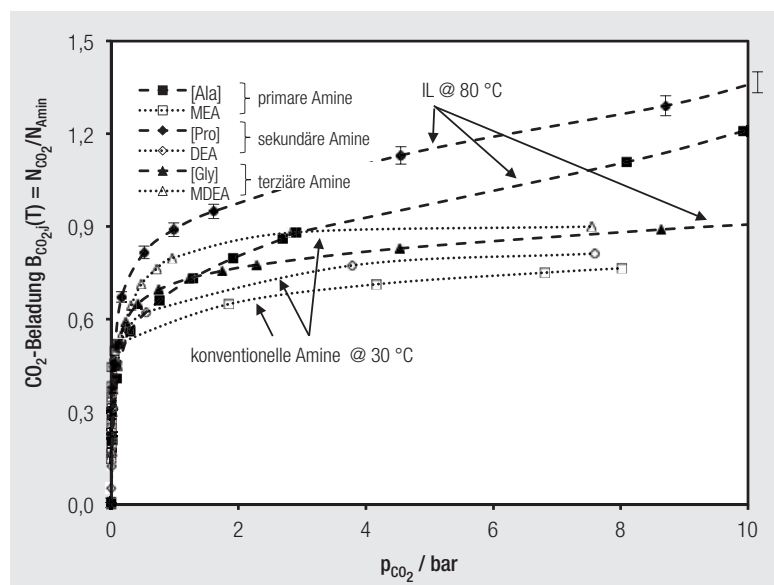
Quelle: DVGW

Verfahrenskonzept genügt. **Abbildung 2** zeigt exemplarisch Ergebnisse zur CO₂-Beladung von verschiedenen chemisch aktiven IL- bzw. konventionellen Amin-Mischungen, die belegen, dass die chemische Aufnahmekapazität $B_{CO_2,i}$ der untersuchten Substanzen auf vergleichbarem Niveau zu konventionellen Aminlösungen liegt. Neben vielfältigen Ergebnissen im Bereich der stofflichen Charakterisierung des IL-Systems wurden auch verschiedene IL-Synthesewege evaluiert und vorbereitende Versuche für eine IL-Synthese in größerem Maßstab durchgeführt. Parallel wurden Versuche zur Materialverträglichkeit des IL-Systems in Bezug auf häufig eingesetzte Dichtungsmaterialien durchgeführt, bei denen sich PTFE im Zusammenhang mit IL als geeignetstes Dichtungsmaterial herausstellte.

In Anlehnung an typische CO₂-Anteile im Rohbiogas (20–50 Volumenprozent (Vol.-%)) wur-

Abb. 1: Fließschema und Betriebsbedingungen der IL-basierten Chemisorption

Abb. 2: Vergleich unterschiedlicher CO₂-Löslichkeiten von konventionellen Aminen (30 °C; 30 Ma.-% in Wasser: MEA, DEA, MDEA) und korrespondierender IL (80 °C; 10 Ma.-% in [BDiMIM] [BTA]: [BDiMIM][Ala], [BDiMIM][Pro], [BDiMIM][Gly]+PZ im Verhältnis 2:1)



Quelle: DVGW



Quelle: DVGW

Abb. 3: Realgaskampagne mit dem entwickelten Aufbereitungsverfahren an der Biogaseinspeiseanlage der Powerfarm Bioenergie GmbH in Tübingen

den im Vorhaben experimentelle Untersuchungen mit einer am Engler-Bunte-Institut (EBI) verfügbaren Mini-Plant-Apparatur durchgeführt. Der Versuchsaufbau erlaubt Versuche zur Abscheidung von CO_2 bei kontinuierlichem Betrieb unter Variation von betrieblich relevanten Parametern, wie z. B. Temperaturen oder Drücken. Die Ergebnisse aus dem Laborbetrieb erbrachten den Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit des Konzepts. Für verschiedene CO_2 -Gehalte im Eintritt konnte die Spezifikation zur Einspeisung des Gases nach den DVGW-Arbeitsblättern G 260 bzw. G 262 eingestellt werden, indem der CO_2 -Gehalt im Produktgas auf Werte unterhalb von 5 Vol.-% abgesenkt werden konnte. Neben den Versuchen im Labor wurde mit der im Projekt verwendeten Anlage eine Realgaskampagne an einer Biogaseinspeiseanlage von Powerfarm Bioenergie GmbH in Tübingen (Baden-Württemberg) durchgeführt (Abb. 3). In dieser Kampagne wurde Rohbiogas aus den Fermentern vor Ort verwendet. Im Rahmen der Kampagne konnten die positiven Ergebnisse der Laborkampagne bestätigt werden und außerdem traten keine Zersetzungserscheinungen am IL-System auf.

Nachdem die experimentellen Ziele erreicht waren, folgte eine techno-ökonomische Bewertung des Verfahrenskonzepts. Dazu wurde auf Basis der im Projekt durchgeführten techni-

schen Modellierung ein Scale-up des Verfahrens auf die erforderliche Anlagengröße für den Einsatz im Bereich der Biogasaufbereitung durchgeführt. Der ökonomische Vergleich der unterschiedlichen Verfahren zeigte, dass die Gesamtkosten im Falle der IL-Wäsche von den Kapitalkosten dominiert werden. Dies ist überwiegend den höheren Investitionen für die Anlagentechnik (größere Kolonnen) und für die Befüllung mit der erforderlichen IL-Menge geschuldet. In Bezug auf die Optimierung der Kosten muss entsprechend sowohl auf der Seite der Anlagentechnik als auch auf IL-Seite eingespart werden. Auf der Grundlage der im Vergleich zur konventionellen chemischen Absorption moderaten Betriebstemperaturen (60–80 °C statt wie bisher bis zu 160 °C) ist dies, z.B. durch den Einsatz von Kunststoffen anstelle von Edelstählen, durchaus denkbar und sollte im Weiteren detaillierter analysiert werden.

Vor allem durch eine Herstellung in größerem Maßstab sind auch auf Seiten der ionischen Flüssigkeiten weitere Kosteneinsparpotenziale erschließbar. Bei einer Synthese im Maßstab für die Befüllung einer Anlage sind die im Projekt eingesetzten ionischen Waschflüssigkeiten für ca. 90 Euro/kg darstellbar. Bei Herstellung in größerem Maßstab (d. h. für die Befüllung mehrerer Anlagen) sind aufgrund von Skalierungseffekten geringere Kosten realistisch.

Bei den betrachteten IL-Varianten wurde entsprechend eine Sensitivität in Bezug auf die IL-Preise im Bereich von 10–100 Euro/kg ausgewertet. Hierbei zeigt sich, dass IL-Preise von < 50 Euro/kg notwendig sind, um im Vergleich zu konventionellen Aufbereitungsverfahren konkurrenzfähig zu sein. Einzelne in Betracht kommende ionische Flüssigkeiten sind bereits heute für Kosten von < 30 Euro/kg produzierbar, sodass bei einer Weiterentwicklung der IL-Systeme von Kostenreduktionen ausgegangen werden kann.

Zusammenfassung und Ausblick

Das im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelte Biogasaufbereitungsverfahren weist im Vergleich zum Stand der Technik eine um bis zu 50 Prozent höhere energetische Effizienz auf und hat das Potenzial, die Kosten der Biogasaufbereitung mittelfristig zu reduzieren. Neben der Reduktion der IL-Kosten besteht die größte Herausforderung beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten in absorptiven Gasaufbereitungsprozessen in der erhöhten Viskosität der Ver-

bindungen, die sich negativ auf die Stoffaustauschleistung auswirken. Dies führt in der Regel zu großen Kolonnen und großem Flüssigkeitsinventar, was sich wirtschaftlich nur schwierig darstellen lässt. Durch die Optimierung des Flüssigkeitssystems, mehr jedoch durch die Betriebsweise des Aufbereitungskonzepts, konnten diese Limitierungen teilweise überwunden werden. Mit der weiteren Optimierung des Stoffaustauschs und durch die Verwendung z. B. von alternativen Fertigungsmaterialien beim Bau der Anlagen können zukünftig eventuell weitere Verbesserungen erzielt werden.

Im Rahmen des Projektes ist es gelungen, weitere Detailfragen zur Wirtschaftlichkeit und zum Technologietransfer in Folgevorhaben zu adressieren: In Zusammenarbeit mit einem Anlagenbauer wird derzeit die detailliertere Auslegung einer möglichen Umsetzung des Verfahrens für die CO₂-Abscheidung sowohl aus Biogas als auch aus Rauchgas projektiert. Auf Basis der gewonnenen Daten können wirtschaftliche Optimierungspotenziale identifiziert und quantifiziert werden. Darüber hinaus wird in einem auf europäischer Ebene finanzierten Folgevorhaben eine Demonstrationsanlage geplant und gebaut, mit welcher CO₂ für die nachfolgende Synthese aus dem Abgas eines Zementwerkes abgeschieden werden soll. In einem weiteren Folgevorhaben wird u. a. die Möglichkeit der CO₂-Abscheidung aus Luft mit einer abgewan-

delten Variante des in diesem Vorhaben entwickelten Verfahrens evaluiert.

Danksagung

Weiterführende Informationen können dem Abschlussbericht des Vorhabens entnommen werden, der unter dem Förderkennzeichen 03KB104 über die Technische Informationsbibliothek (TIB) in Hannover verfügbar ist. Das Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) gefördert. Die Förderung erfolgte im Rahmen des BMWi-Förderprogrammes „Energetische Biomassenutzung“ (www.energetische-biomassenutzung.de). Die Förderung erfolgte im Rahmen des BMWi-Förderprogrammes „Energetische Biomassenutzung“ (www.energetische-biomassenutzung.de) und über eine Co-Finanzierung durch den DVGW. Verbundpartner waren die Firmen IoLiTec GmbH, Powerfarm Bioenergie GmbH sowie die DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI).

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literatur

- [1] Graf F., Linke, G., Gröschl, F.: Jahresübersicht I Gas, in: BWK Das Energie-Fachmagazin, Ausgabe Mai 2018.

[2] Bundesnetzagentur (Hrsg.): Biogas-Monitoringbericht, online unter www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Sachgebiete/Energie/Unternehmen_Institutionen/ErneuerbareEnergien/Biogas/Biogas_Monitoring/Biogas_Monitoringbericht_2014.pdf?__blob=publicationFile&v=1, abgerufen am 3. Januar 2019.

[3] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Hrsg.): Leitfaden Biogas, online unter www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Leitfaden_Biogas_web_V01.pdf, abgerufen am 3. Januar 2019.

Die Autoren

Felix Ortloff ist Leiter der Gruppe „Verfahrenstechnik“ an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Dr. Frank Graf leitet den Bereich „Gastechologie“ an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb ist Leiter des Teilinstituts Chemische Energieträger - Brennstofftechnologie (EBI ceb) des Engler-Bunte-Instituts am KIT.

Kontakt:

Felix Ortloff
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
Engler-Bunte-Ring 1
76131 Karlsruhe
Tel.: 0721 608-41274
E-Mail: ortloff@dvwg-ebi.de
Internet: www.dvgw-ebi.de



Die **SHT, Sanitär- und Heizungstechnik Ausgabe 1-2019**, enthält Beiträge zu den Themen Sanitär-, Heizungs- sowie Lüftungstechnik und stellte Referenzobjekte sowie neue Produkte und Normen aus diesen Bereichen vor. Lesen Sie darüber hinaus u.a. mehr zu den Themen:

- **Sanitär**
Bodengleiche Dusche: Extrem ungünstige Einbausituation
- **Reportage**
Klempnertechnik: Hinterlüftung für das „Edelweiß“
- **Regenerative Energie**
Wärmepumpen: Kaum Schall und kein Rauch

Weitere Nachrichten, Termine und Informationen unter www.sht-online.de.
Kostenloses Probeheft unter vertrieb@krammerag.de