

Öffentlicher Projektbericht zum Verbundvorhaben

Optimierung Adsorbermaterial und praxisnahe Erprobung eines mehr-
stufigen Verfahrens zur Entschwefelung von Biogas aus der

Reststoffvergärung

(SuRIOx-pt – Sulfur Removal with IronOxid - practice testing)

<p>Koordinator: GICON – Großmann Ingenieur Consult GmbH (GICON) Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden</p>	<p>M. Sc. Falko Niebling Tel.: 0355 494967 10 f.niebling@gicon.de</p>
<p>Kooperationspartner: Alantum Europe GmbH (AEU) Balanstr. 73 / Geb. 21A, 81541 München</p>	<p>Andreas Tillmann Tel.: 089 729 49 49 10 atillmann@alantum.com</p>
<p>LTC - Lufttechnik Crimmitschau GmbH (LTC) Gewerbering 24, 08451 Crimmitschau</p>	<p>Holger Ullmann Tel.: 03762 95 52 13 holger.ullmann@ltc-crimmitschau.com</p>
<p>Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Ange- wandte Materialforschung, Dresden (IFAM-DD) Winterbergstraße 28, 01277 Dresden</p>	<p>Dr. -Ing. Uwe Gaitzsch Tel.: 0351 2537 430 uwe.gaitzsch@ifam-dd.fraunhofer.de</p>
<p>Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Winterbergstraße 28, 01277 Dresden</p>	<p>Dipl.-Ing. Marc Lincke Tel.: 0351 2553-7766 marc.lincke@ikts.fraunhofer.de</p>

Projektlaufzeit: 01.01.2019 – 31.12.2022

Dresden, 23.10.2023

Die inhaltliche Verantwortung des Sachberichtes liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Koordiniert vom



**Energetische
Biomassenutzung**

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Abkürzungsverzeichnis	2
Formelzeichen	3
Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	8
I Aufgabenstellung und Projektziele	9
II Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	11
II.1 Biogas-Entschwefelung	11
II.2 Schaumtechnologie	13
II.3 Beschichtung zelluläre Formkörper	14
II.4 Ergebnisse Vorgängerprojekte "Bio-Erdgas" und "SuRIOx"	15
II.5 Projektpartner im Verbundvorhaben	16
II.5.1 GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH	16
II.5.2 Alantum Europe GmbH	16
II.5.3 LTC - Lufttechnik Crimmitschau GmbH	16
II.5.4 Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.	17
III Darstellung der Projektergebnisse	18
III.1 Trägerschäume und Beschichtung	19
III.1.1 Trägerschaum für Schüttung (Alantum, IFAM)	19
III.1.2 Beschichtungstechnologie für Schüttung (Alantum, IFAM, IKTS)	20
III.1.3 Up-Scaling Beschichtungsprozedur (AEU)	23
III.1.4 Untersuchungen zum Recycling verbrauchter Adsorbentmaterialien (AEU)	24
III.2 Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration	28
III.2.1 Laboruntersuchungen Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration (IKTS)	28
III.2.2 Technikumsuntersuchungen Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration (GICON, LTC, IKTS)	36
III.2.3 Prozess- und Steuerungsentwicklung Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration mit realem Biogas (GICON, IKTS)	45
III.2.4 Erstellung eines Sicherheitskonzeptes (GICON)	48
III.2.5 Vorbereitung praxisnahe Erprobung und Bewertung von Betriebs- und Leistungsparameter der Prozessstufen Biogasentschwefelung und In-Situ-Regeneration (GICON, LTC, IKTS)	49
III.2.6 Untersuchungen mit realem Biogas (IKTS)	54
III.3 Thermische Regeneration Adsorbenterschäume	56
III.3.1 Erarbeitung und Erprobung von Maßnahmen zur Vermeidung von Oxidbildungen auf der Adsorbentoberfläche (IKTS)	56
III.3.2 Untersuchungen zur thermischen Reaktivierung von Schüttgütern und Optimierung verfahrenstechnischer Einflussgrößen (IKTS)	61
III.4 Zusammenfassung	68
IV Literaturverzeichnis	69

Abkürzungsverzeichnis

AEU	Alantum Europe GmbH
Ads	Adsorber
AP	Arbeitspaket
D	Durchmesser
DVGW	Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfachs e.V.
e.A.	explosive Atmosphäre
EE	Erneuerbare Energieträger
FhG	Fraunhofer Gesellschaft e.V.
Gew.	Gewicht
H	Höhe
ID	Innendurchmesser
IFAM	Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IKTS	Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme
LMB	LEHMANN Maschinenbau GMBH
MFC	MassFlowControler
PBGA	Pilotbiogasanlage
PVD	physikalische Dampfphasenabscheidung (englisch physical vapour deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (englisch solid oxide fuel cell)
th	thermisch
TWh	Terrawattstunden
k.A.	Keine Angaben
TR	Trockenrückstand
TRE	Thermischen Regeneration
oTR	Organischer Trockenrückstand
PGV	Partikelgrößenverteilung
BET	massenbezogene spezifische Oberfläche
XRD	Strukturanalyse mit Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen

Al	Aluminium
Al ₂ S ₃	Aluminiumsulfid
CH ₄	Methan
Cr	Chrom
Cr ₂ S ₃	Chromsulfid
D	Durchmesser in mm
Fe	Eisen
Fe(OH) ₃	Eisen(III)-hydroxid
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid
FeCl ₂	Eisenchlorid
FeS	Eisen(II)-sulfid
H	Höhe in mm
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
I ₂	Jod
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
KI	Kaliumjodid
KMnO ₄	Kaliumpermanganat
KOH	Kaliumhydroxid
MnO	Mangan(II)-oxid
MnSO ₄	Mangansulfat
Mo	Molybdän
MoS ₂	Molybdän(IV)-sulfid
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
Nb	Niobium
NbS ₂	Niobium(II)-sulfid
Ni	Nickel
NiS	Nickel(II)-sulfid
O ₂	Sauerstoff
S	Schwefel
Ti	Titanium
TiS	Titan(IV)-sulfid
\dot{V}_{Gas}	Volumenstrom Gas in L/h
$V_{Adsorber}$	räumliches Volumen Adsorberbet in L
v_{Raum}	Raumgeschwindigkeit in 1/h
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid
τ	Verweilzeit in h

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verfahrensschritte Biogasentschwefelung und Adsorberregeneration (links) und Verfahrensschritt Ex-situ Reaktivierung Adsorber (rechts)	9
Abbildung 2:	Übersicht über marktverfügbare Entschwefelungsverfahren	11
Abbildung 3:	REM Aufnahme Nickelschaum	13
Abbildung 4:	Prozessschritte zur Herstellung des Nickel-Basis-Schaums (links) und Supersolidus-Sintern zur Herstellung legierter Metallschäume	14
Abbildung 5:	REM Aufnahmen Basis-Nickelschaum	14
Abbildung 6:	Stereomikroskopische Bilder eines CA-beschichteten Schaums (a) sc: 54 Gew.-%; N: 500 min ⁻¹ und (b) sc: 54 Gew.-%; N \ 300 min ⁻¹ (Boettge et al. 2013)	15
Abbildung 7:	SEM/EDX von Besäumschnitt (Quelle: AEU)	19
Abbildung 8:	Laserschneidanlage (Pilotstatus) (Quelle: Alantum)	20
Abbildung 9:	Mikropellets nach dem Laserschneiden (Quelle: Alantum)	20
Abbildung 10:	Pelletchargen vor (grau) und nach (braun) der Beschichtung mit Adsorbensmaterial mittels Dip-Spin-Coating (Quelle IKTS)	21
Abbildung 11:	Adsorbermaterial in den einzelnen Beschichtungsstufen	23
Abbildung 12:	Adsorbermaterial vor (links) und nach (rechts) der Kalzinierung	23
Abbildung 13:	Schema Recyclingroute „Wiederbeschichtung“	24
Abbildung 14:	gebrauchtes Adsorbermaterial vor der Abtragsbehandlung (Quelle Alantum)	24
Abbildung 15:	Bearbeitung im Ultraschallbad (Quelle Alantum)	25
Abbildung 16:	Trägermaterial nach der Ultraschallbadbehandlung (Quelle Alantum)	25
Abbildung 17:	Trägermaterial nach der Behandlung mit HNO ₃ und Ultraschallbad (Quelle Alantum)	25
Abbildung 18:	Zerstörungen des Trägermaterials durch Säurebehandlung (Quelle Alantum)	26
Abbildung 19:	Wiederbeschichtete Pellets vor (links) und nach (rechts) der Kalzinierung	26
Abbildung 20:	REM/EDX von wiederbeschichtetem Adsorbermaterial	27
Abbildung 21:	Konzept für das Recycling des Trägermaterials (Metallschaum) und Eingliederung in die Nutzungszyklen	27
Abbildung 22:	Nomenklatur Untersuchungen Biogasentschwefelung	28
Abbildung 23:	Durchbruchskurven (1 Zyklus) Adsorberpellets 3,5x3,5x2,5mm ³ (Quelle IKTS)	30
Abbildung 24:	Glasmodul Laboranlage, Farbumschlag während der Beladung sowie der Luftregeneration (Quelle IKTS)	31
Abbildung 25:	Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter der Luftregeneration auf den Temperaturverlauf	31
Abbildung 26:	Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter der Luftregeneration auf den H ₂ S-Verlauf	33
Abbildung 27:	Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter der Luftregeneration auf den Sauerstoffkonzentrationsverlauf	33
Abbildung 28:	Einfluss der Regenerationsprozesse mit verschiedenen Parametern auf die Durchbruchskurven des nachfolgenden Beladungszyklus	34
Abbildung 29:	Durchbruchskurven Adsorber U4828, U4916 und U4929	35

Abbildung 30:	Durchbruchskurven recycelter Adsorber U4930	36
Abbildung 31:	Einlegebauteil zur Querschnittsverringering bei Teststand im GICON®-Biogastechnikum	37
Abbildung 32:	Schema der angepassten Anlage für Versuchsbetrieb; Bubbler mit Wasser, Adsorber (Innenrohr) mit Pellets gefüllt	38
Abbildung 33:	Aufstellungsort der Adsorberanlage vor dem GICON® Biogastechnikum, Gasversorgung links	39
Abbildung 34:	Versuchsanlage, Bubbler (1) und Adsorber (2) und (links); Begasungsrohr Bubbler (rechts)	39
Abbildung 35:	Katalysatorschüttung schichtweise entleert, Gasanströmung von oben (Pfeil), Versuch UT03Z09T00	40
Abbildung 36:	Konzentrationsbereiche der H ₂ S-Reingaskonzentration, zeitlicher Anteil mit Bezug auf die Betriebsdauer 480 h (UT03)	42
Abbildung 37:	Aufzeichnung erwartungsgemäßer Verlauf in-situ-Luftregeneration bei UT01Z01T00 mit konstantem Luftvolumenstrom 14 l/h– 3 Pdhasen 1: Zehrung von 0:00 bis circa 0:45; 2: Stabilisierung von circa 1:00 bis 3:00; 3 Ausspülen ab 3:00 - Die vollständige Spülung ohne Reaktion, wäre nach weniger als 5 Minuten abgeschlossen. – Die H ₂ -Konzentration betrug bei der Regeneration 0 ppm.	43
Abbildung 38:	H ₂ -Peak und lineare Abnahme, H ₂ S-Peak minimal (Konzentration nach Beladung ~ 22 ppm, UT02Z02T01)	44
Abbildung 39:	Screenshot SPS-Steuerung (Errichter LTC Crimmitschau)	47
Abbildung 40:	Filtergewirke PES (Quelle BTV)	51
Abbildung 41:	Filtergewirke PES/CV (Quelle BTV)	51
Abbildung 42:	Gasregelstrecke der Biogasanlage BTV (Quelle BTV)	51
Abbildung 43:	Filteranlage für den Praxisbetrieb (Quelle LTC)	53
Abbildung 44:	Mobile Versuchsanlage des DBI (Quelle DBI)	54
Abbildung 45:	Einbindung auf der Kläranlage Radeberg (Quelle DBI)	54
Abbildung 46:	Durchbruchskurven Versuch FT02	55
Abbildung 47:	Entschwefelungsversuche an Pelletschüttungen unter Stickstoffdurchfluss mit Temperaturvariation (Quelle IKTS)	57
Abbildung 48:	Entschwefelungsversuche an Pelletschüttungen unter Luftdurchfluss mit Temperaturvariation (Quelle IKTS)	57
Abbildung 49:	Vergleich - Masseänderung (TG), Masseänderungsrate (DTG) bei der Schwefeldesorption unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur (Quelle IKTS)	58
Abbildung 50:	Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG) unter Luft-Atmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur, Ionenströme (MS-Signal) charakteristischer m/z (Quelle IKTS)	59
Abbildung 51:	Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG) unter Stickstoff-Atmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur, Ionenströme (MS-Signal) charakteristischer m/z (Quelle IKTS)	59
Abbildung 52:	Reaktorzeichnung (IKTS Modul 5) und Foto des eingebauten Reaktors im vorhandenen Labor-Rohrofen (Quelle IKTS)	61
Abbildung 53:	Beispielbilder aus Versuch R02 (Quelle IKTS)	62
Abbildung 54:	Versuchsaufbau mit Strömungsführung von oben nach unten (Quelle IKTS)	63

Abbildung 55:	Probenauswahl zur thermischen Reaktivierung der Pellets aus der Charge UT03Z10 (Quelle IKTS)	66
Abbildung 56:	Thermische Pelletreaktivierung der Charge UT03Z10 mit Versuchen an Proben aus drei unterschiedlichen Höhen der Reaktorschüttung (Quelle IKTS)	66
Abbildung 57:	Gegenüberstellung Vor- und Nachteile der etablierten Verfahren dem SuRIOx-Ansatz [Quelle: Fraunhofer IKTS]	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gegenüberstellung technischer Risiken und Maßnahmen / Entwicklungsziele SuRIOx-pt zur Überwindung	10
Tabelle 2:	Technische, ökologische und ökonomische Zielstellung	10
Tabelle 3:	Biogasentschwefelungsverfahren und Gegenüberstellung des zu entwickelnden Entschwefelungsverfahrens	12
Tabelle 4:	Schichtdicke für den Tauchbeschichtungsschritt $d_{Aip, si}$ sowie Rotationsbeschichtungsschritt d_{spinsi} (Boettge et al. 2013)	15
Tabelle 5:	Durchschnittlicher Abtrag mit den einzelnen Verfahren (Quelle Alantum)	25
Tabelle 6:	Gegenüberstellung der strömungsabhängigen Größen für IKTS Labormodule und dem großtechnischen Einsatz	29
Tabelle 7:	Rahmenparameter für Adsorbermodul im Technikumsbetrieb	39
Tabelle 8:	Überblick zur Beladungskapazität und Reinigungsleistung bei den Versuchen im Technikum	41
Tabelle 9:	Betriebsvorgabe Adsorber	41
Tabelle 10:	Überblick zu prozessbezogenen Auslegungs- und Betriebsparametern	45
Tabelle 11:	Bewertungsvorschlag Ex-Bereich Adsorber-Katalysator	50
Tabelle 12:	Konzentration und Expositionsdauer Schwefelwasserstoff (National Research Council (U.S.) 2000)	50
Tabelle 13:	Anlagen- und Versuchsparameter der mobilen Versuchsanlage DBI	54
Tabelle 14:	Massenspektroskopie: Gasfreisetzung während thermogravimetrischer Untersuchungen unter Luft- und Stickstoffatmosphäre (Quelle IKTS)	60
Tabelle 15:	Kerndaten der Versuche R01 bis R03 (Quelle IKTS)	63
Tabelle 16:	Zusammenfassung der Versuche R04 und R05	65
Tabelle 17:	Versuchsdaten der thermischen Pelletreaktivierung von Charge UT03Z10T00 aus drei unterschiedlichen Höhen der Reaktorschüttung (Quelle IKTS)	67

I Aufgabenstellung und Projektziele

Im Verbundprojekt SuRIOx-pt wurde auf den sehr positiven Entwicklungsergebnissen der abgeschlossenen Verbundvorhaben (FKZ-Nr. 03KB041: BioSNG-Entschwefelung und FKZ-Nr. 03KB098: SuRIOx) aufgebaut. In diesen konnten ausgehend von der Idee eines thermisch reaktivierbaren Adsorbermaterials für die Biogasentschwefelung, über die Materialentwicklung bis hin zur Erprobung des Adsorbermaterials bzw. der einzelnen Prozessstufen (vgl. Abbildung 1) sehr positive Ergebnisse erzielt werden. Im Projekt SuRIOx konnten die katalytische Effektivität sowie das Degradationsverhalten und die Beständigkeit nochmals signifikant verbessert werden. Die Machbarkeit der Entschwefelung ($< 5 \text{ mgH}_2\text{S}/\text{m}^3$) und In-Situ Regeneration konnte in mehreren Zyklen sowohl für neue als auch für mehrmals thermisch reaktivierte Adsorberräume nachgewiesen werden.

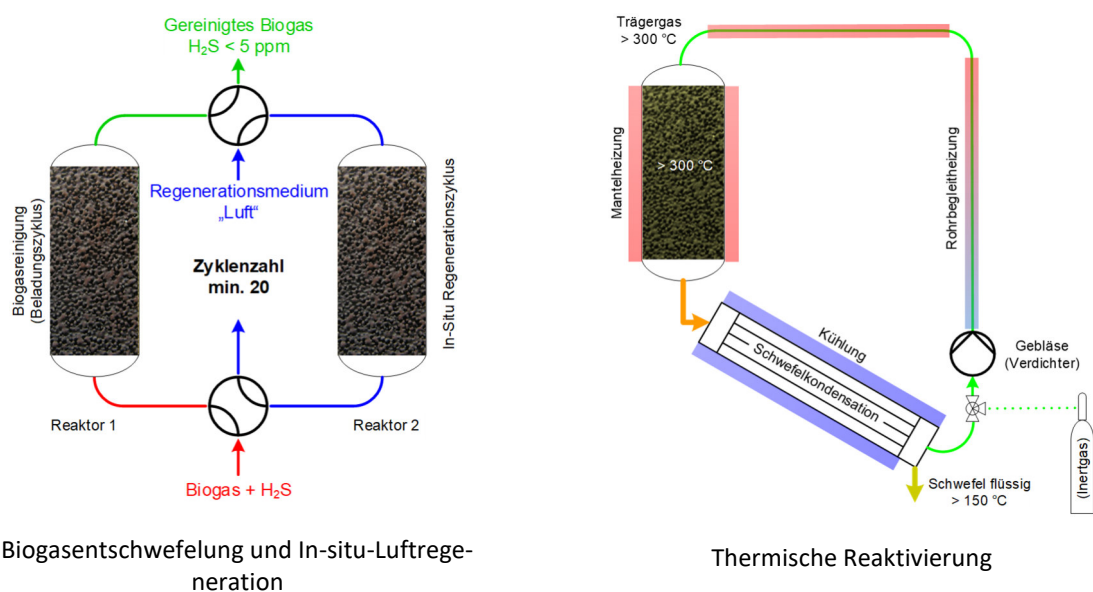


Abbildung 1: Verfahrensschritte Biogasentschwefelung und Adsorberregeneration (links) und Verfahrensschritt Ex-situ Reaktivierung Adsorber (rechts)

Im Rahmen dieser Projekte konnte ein Technology Readiness Level (TRL) von 3 bis 4 erreicht werden, allerdings wurde festgestellt, dass noch erhebliche technische als auch ökonomische Risiken vor einer Breitenanwendung zu überwinden sind. Im Verbundprojekt SuRIOx-pt sollen daher die Fertigungsprozesse sowie die einzelnen Prozessschritte weiterentwickelt, erprobt sowie technisch und wirtschaftlich validiert werden. In der folgenden Tabelle sind die aktuell bekannten technischen Risiken sowie möglich Maßnahmen / Entwicklungsziele aufgeführt.

Nach Abschluss des Verbundprojekts SuRIOx-pt möchten die Partner die Herstellungs- als auch die Anwendungstechnologie auf das TRL 5 - 6 Versuchsaufbau in Einsatzumgebung angehoben haben. Nur durch diesen Schritt können die technischen Hemmnisse und Risiken verringert werden. In der folgenden Tabelle sind die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele sowie die sich daraus ergebenden ökologischen und ökonomischen Ziele der Entwicklungsarbeit aufgeführt.

Tabelle 1: Gegenüberstellung technischer Risiken und Maßnahmen / Entwicklungsziele SuRIOx-pt zur Überwindung

Technische Risiken	Maßnahmen und Entwicklungsziele SuRIOx-pt
Temperaturanstieg bei der Luft-Regeneration von über 150 °C (Labormodul), in der praxisnahen Erprobung könnten Temperaturen von über 200 °C auftreten.	Bewertung der chemischen Reaktionen, Ableitung einer gezielten Prozesssteuerung und –überwachung
Oxidbildung bei Regeneration und Reaktivierung, wodurch die Aktivität des Sorptionsmittels beeinträchtigt wird	Prozesstechnische Anpassung Luft-Regeneration (z.B.: Steuerung der Luftzufuhr, Grenztemperatur) und thermische Reaktivierung (z.B.: Temperatur, Atmosphäre)
In Folge Oxidbildung wird die anvisierte Anzahl an thermische Reaktivierungen nicht erreicht.	Erarbeitung eines Recyclingkonzept für die Adsorbenschäume (Entfernung Beschichtung, Aufbringen neuer Adsorbenschicht)
Thermische Reaktivierung von großen Adsorbekörpern (Monolith) technisch nur schwer umsetzbar (Temperatur- und Strömungsverteilung im Monolith)	Chargenweise Behandlung einer Modulfüllung, Adsorbentmaterial muss einfach zu entnehmen sein (z.B.: Materialschüttungen)
Befüllung Adsorbermodul technisch sehr aufwendig (Einpressen Monolith aus Scheiben, hohe Fertigungsgenauigkeiten erforderlich)	Befüllung Adsorbermodul mit Schüttgut, Überführung Fertigungstechnologien auf Schüttgüter (Suspensionsrezeptur, Beschichtungs- und Kalzinierungstechnologie)

Tabelle 2: Technische, ökologische und ökonomische Zielstellung

wissenschaftlich-technische Arbeitsziele	ökologische Ziele	ökonomische Ziele
Feinentschwefelung (< 5 mg _{H₂S} /m ³) auch bei hohen und stark fluktuierende H ₂ S-Konzentrationen von bis zu 30.000 ppm ohne Grobentschwefelung	BGA kann Substrate mit stark schwankenden stofflichen Zusammensetzungen verarbeiten. Einsparung von zusätzlichen Entschwefelungsstufen, was den Energie- und Rohstoffverbrauch deutlich senkt.	Einsparung einer zusätzlichen Grobentschwefelung, was zur Reduzierung von Invest- und Betriebskosten führt.
Verlängerung der Betriebsstunden durch In-Situ Regeneration mit (Luft)Sauerstoff sowie thermische Ex-Situ Regeneration	Reduzierung des Materialverbrauchs durch längere Betriebszeiten des Adsorbers, z.B. im Vergleich zur Aktivkohle.	Reduzierung der Betriebskosten. Adsorbermanagementsystem
Rohgasaufbereitung ohne Kühlung, Trocknung oder Beheizung	Reduzierung Energieverbrauch und THG-Emissionen	Reduzierung Betriebs- und Investkosten
Verbesserung des Handlings beim Einbau und Adsorbermanagement (Scheiben/Blockdesign → Schüttung)	Verringerung Materialverbrauch (Reduzierung Schnittverluste)	Reduzierung Aufwand und Personalkosten bei Modulbefüllung und Adsorbermanagement
Bereitstellung von Schwefel als Grundchemikalie	Gewinnung eines Rohstoffs	Zusätzliche Wertschöpfung durch den Verkauf des Schwefels
Nachbeschichtung zur Erhöhung des Lebenszyklus des Trägerschaums	Reduzierung des Rohstoffverbrauchs und der THG-Emissionen bei der Herstellung.	Senkung der Materialkosten
100 % Rückführung des Adsorbentmaterials in den Wertstoffkreislauf (Recycling)	Rückführung von Materialien in den Wertstoffkreislauf. Metallrecyclingverfahren bereits etabliert.	Geringe bis keine Entsorgungskosten

II Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Zur besseren Einordnung des Projektansatzes wird in den folgenden Abschnitten kurz der Stand der Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn:

- für Entschwefelung von Biogas (Abschnitt II.1)
- für die Herstellung des Trägerschaums auf Basis von NiFeCrAl (Abschnitt II.2),
- für die Beschichtung zellulärer Formkörper (Abschnitt II.3)
- sowie die Ergebnisse aus den abgeschlossenen FuE-Vorhaben (Abschnitt II.4) dargestellt.

II.1 Biogas-Entschwefelung

Der Einsatz eines Entschwefelungsverfahrens bzw. deren Kombinationen richtet sich nach dem Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas sowie nach der Verwendung des Biogases. Die folgende Abbildung 2 gibt eine Übersicht über die am Markt verfügbaren Verfahren zur Entschwefelung von Biogas.

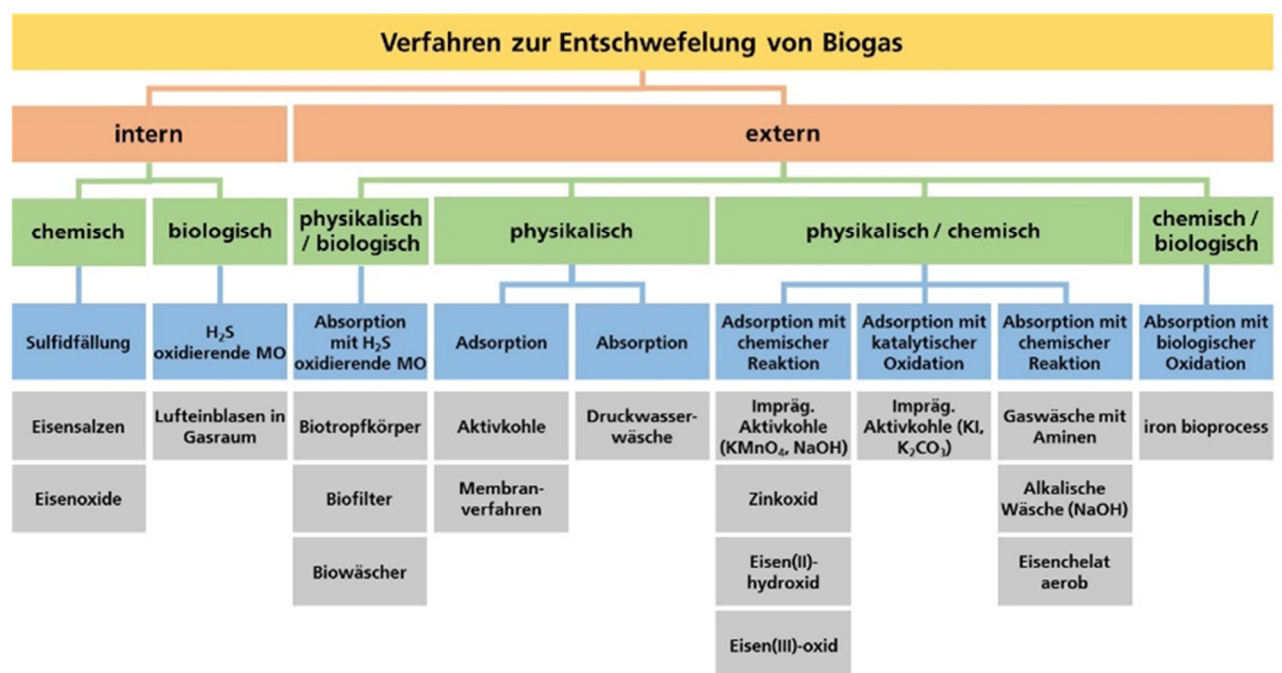


Abbildung 2: Übersicht über marktverfügbare Entschwefelungsverfahren

Bei Nutzung von biogenen Reststoffen werden besondere Anforderungen an die Biogasentschwefelung gestellt, da es zu starken Schwankungen sowie zu sehr hohen Konzentrationen (> 10.000 ppm) in Folge der Substrat-inhaltsstoffe (z.B.: Proteine, Fette, Enzyme) kommen kann. Bei der Aufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz darf die Konzentration an Schwefelwasserstoff im aufbereiteten Biogas maximal 5 mg/m³ betragen. In der Praxis werden hierfür meist chemische, biologische bzw. physikalisch/chemische Verfahren zur Schwefelbindung in der Flüssigphase bzw. zur Biogasentschwefelung eingesetzt. Die jeweilige Anordnung der Verfahrensschritte hängt von der gewählten Technologie und der vorhandenen Biogasqualität ab (Ramesohl et al. 2005a, Hofmann und Plättner 2006, Urban et al. 2008a).

Tabelle 3 gibt einen kurzen Überblick über die Möglichkeiten der Schwefelwasserstoffentfernung aus dem Rohbiogasstrom. Die biologischen bzw. chemischen Verfahren zur Bindung des Schwefels in der Flüssigphase bzw. zur Fällung im Fermenter werden an dieser Stelle nicht weiter betrachtet, da diese nur zur Grobentschwefelung eingesetzt werden können.

Tabelle 3: Biogasentschwefelungsverfahren und Gegenüberstellung des zu entwickelnden Entschwefelungsverfahrens

Verfahren	Tropfkörper, extern biologische Entschwefelung)	Biowäscher, extern (biologische Entschwefelung)	Aktivkohle – Kalium-carbonat oder Kaliumjodid	Aktivkohle – Kaliumpermanganat	Entschwefelung mit eisenhaltigen Reinigungsmassen	Eisenoxid und –hydroxid beschichteter Nickelschaum (SuRIOx)
Wirkprinzip	biologisch	biologisch	physikalisch / chemisch	physikalisch / chemisch	chemisch / (biologisch)	physikalisch / chemisch
Reinigungssubstanz	Wasser, Gülle (Absorber); Mikroorganismen	alkalisches Wasser (Absorber); Mikroorganismen	Aktivkohle imprägniert mit Kaliumcarbonat / -jodid	Aktivkohle imprägniert mit Kaliumpermanganat	Eisenoxid / Eisenhydroxid	Eisenoxid / Eisenhydroxid
Regeneration / Reaktivierung	--	--	nein, aber technisch machbar / nein, aber technisch machbar		ja, bis zu 4-mal / Nein	ja, bis zu 10-mal / Ja, bis zu 5-mal
Luft eintrag in den Gasstrom	ja	nein	ja	nein	ja / nein (externe Regenerierung)	nein
Reingaskonzentration H₂S	< 100 ppm erreichbar	< 100 ppm garantiert	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppmv (bis zu 0,2 ppmv)	<< 1 ppm
Betriebskosten	mittel (für NPK-Dünger, Prozesswasser, Strom, geringe Heizenergie)	mittel (für NPK-Dünger, Strom, Prozesswasser, geringe Heizenergie)	mittel-hoch (Kosten neue Aktivkohle, Energie, Wartung)	mittel-hoch (Kosten neue Aktivkohle, Energie, Wartung)	mittel-hoch (Rohstoff, Entsorgung, Energie)	gering-mittel (Zielstellung: Kostensenkung durch Reaktivierung (10x) und Schwefelverkauf, Recycling)
Eignung für Aufbereitung Erdgasnetz	nein, Luft eintrag	ja	bedingt, Luft eintrag	ja, Grobentschwefelung notwendig	ja (allerdings Luft eintrag)	ja (Zielstellung)
Anmerkungen	Ungenaue Prozesssteuerung, Störanfälliger biologischer Prozess, anfällig auf Schwankungen		Sicheres Verfahren zur Feinent Schwefelung (Polizei filter)		Sicheres Verfahren, genaue Steuerung, Brandgefahr	Sicheres Verfahren, genaue Steuerung

Die chemischen bzw. physikalisch/chemischen Verfahren können dagegen zur Feinent Schwefelung eingesetzt werden, da die Grenzwerte für H₂S von 5 mg/m³ erreicht und deutlich unterschritten werden. Als Sorbens werden in der Praxis als zweite Reinigungsstufe (Feinent Schwefelung) meist mit Kaliumjodid oder Kaliumcarbonat imprägnierte Aktivkohlen oder mit Eisen(III)-oxid bzw. Eisen(III)-hydroxid imprägnierte Holzhackschnitzel oder Pellets verwendet.

Ein großer Nachteil dieser Verfahren liegt in der unzureichenden Regenerierbarkeit der Sorbentien. So können zum Beispiel die thermisch regenerierten Aktivkohlen nicht mehr für die Feinentschwefelung eingesetzt werden. Bei den mit imprägnierten Holzhackschnitzel bzw. Pellets geht ca. 1/3 der Beladungskapazität verloren, so dass der Adsorber nach zweimaliger Regeneration ausgetauscht und entsorgt werden muss (Klinski 2006).

Aktuell gibt es keine Adsorbermaterialien oder Verfahren am Markt, welche eine thermische Reaktivierung des beladenen Adsorbermaterials unter Gewinnung von elementarem Schwefel ermöglicht. In den meisten Fällen muss das mit Schwefel beladene Adsorbermaterial als Abfall entsorgt werden. Auch eine Verwendung als Dünger bzw. als Bodenverbesserer, z.B. Aktivkohle ohne Imprägnierung, wird meist durch die aktuelle Gesetzgebung (z.B. Düngemittelverordnung) eingeschränkt. Somit verfügt der verfolgte Ansatz über mehrere Alleinstellungsmerkmale sowie ökonomische und ökologische Vorteile gegenüber den etablierten Verfahren zur Biogasentschwefelung.

II.2 Schaumtechnologie

Für die Herstellung von Metallschaum als Trägermaterial für katalytische Anwendungen gibt es verschiedene Prozessrouten. Die in diesem Projekt genutzte kommerzielle Prozessroute lässt sich in Herstellung eines Metallschaums und in die metallurgische Modifikation unterteilen.

Mit Hilfe einer physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD) wird auf einem Polyurethanschaum eine sub-mikrometer dicke Schicht Nickel aufgetragen. Der so beschichtete, elektrisch leitfähige Schaum wird in einem galvanischen Bad weiter mit Nickel beschichtet, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Anschließend wird in einer Wärmebehandlung das Polyurethan aus dem Schaum entfernt, so dass ein reiner Nickelschaum mit Hohlstegen und einer glatten Stegoberfläche entsteht (vgl. Abbildung 3).

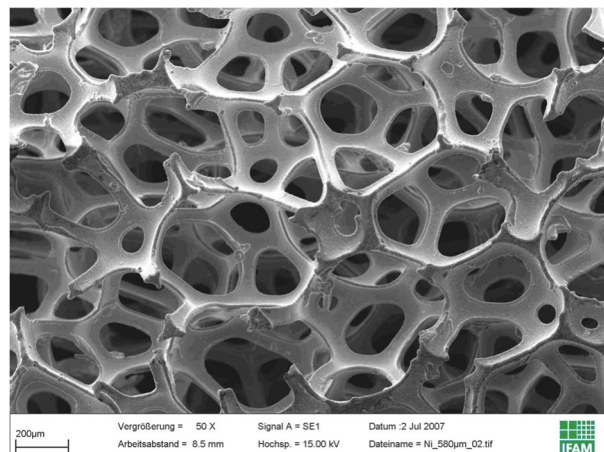


Abbildung 3: REM Aufnahme Nickelschaum

Die chemische Zusammensetzung und die Oberflächenrauheit des Schaumes wird durch eine folgende Metallpulverbeschichtung eingestellt. Im Rahmen einer Kooperation zwischen der Inco GmbH (jetzt Alantum Europe GmbH) und dem Fraunhofer IFAM Dresden wurde ein Verfahren entwickelt, welches diesen Nickelschaum (INCOFOAM[®]) in einen legierten Ni-Basis-Schaum (INCOFOAM[®]HighTemp) umwandelt.¹

¹ Patent DE 101 50 948 C1; Patente DE 103 16 929 B3; Patent DE 10 2004 014 076 B3; Patente DE 103 46 281 B4; Patent DE 10 2005 010 248 B4; Patent DE 10 2004 032 089 B3

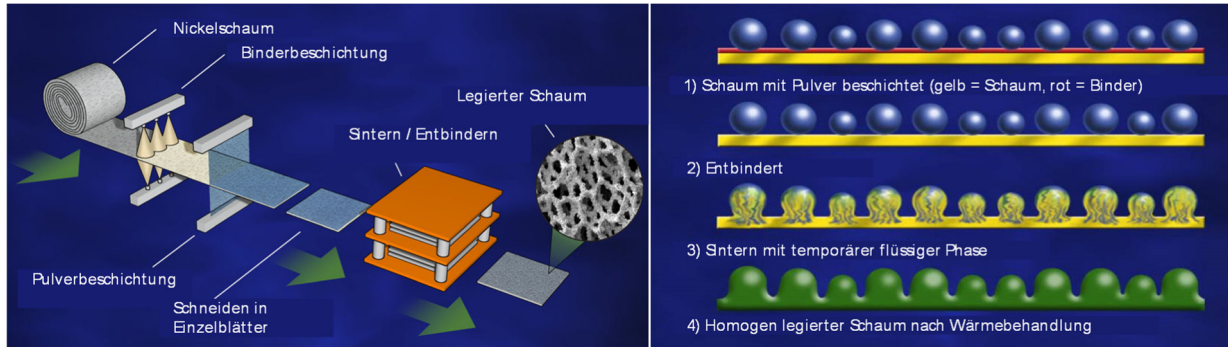


Abbildung 4: Prozessschritte zur Herstellung des Nickel-Basis-Schaums (links) und Supersolidus-Sintern zur Herstellung legierter Metallschäume

Die wesentlichen Schritte dieser pulvermetallurgischen Route sind (vgl. Abbildung 4):

- die Beschichtung des Ni-Schaums mit einem Binder über einen Sprühprozess und nachfolgend mit einem metallischen Pulver (Nickelbasis)
- die Wärmebehandlung erfolgt in zwei Schritten: Austreiben des Binders („Entbindern“) und anderer organischer Bestandteile sowie Sintern.

Der legierte Metallschaum mit seiner hohen Oberflächenrauheit (vgl. Abbildung 5) hat für Anwendungen in der Abgasnachbehandlung seine hervorragende Eignung als Trägermaterial für eine katalytisch aktive Schicht und als Filtermaterial bereits nachgewiesen (Walther et al. 2008).

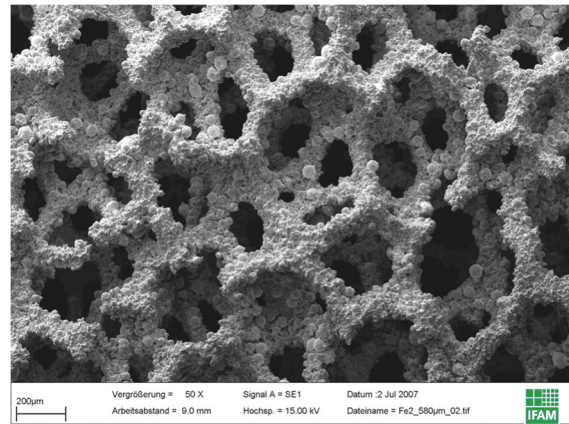


Abbildung 5: REM Aufnahmen Basis-Nickelschaum

II.3 Beschichtung zelluläre Formkörper

Im Bereich der Anwendung von offenporigen, zellulären Strukturen (metall- oder keramikbasiert) als Support für z.B. Katalysatoren und Adsorber gibt es zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen, allerdings wird in diesen meist nicht auf die Beschichtungstechnologie eingegangen.

Die meisten beschriebenen Beschichtungsverfahren für offenporige Schäume sind Slurry basierte Verfahren, wie die Tauchbeschichtung oder Sprühbeschichtung. Der überschüssige Slurry wird durch Vibrationen oder durch Ausblasen mit Druckluft entfernt. Sie weisen dabei eine sehr geringe Viskosität auf, damit sie in alle Hohlräume des Schaums vordringen und somit alle Oberflächen benetzen und mit aktivem Material überziehen. Diese Ansätze führen meist zu dünnen und unregelmäßigen Schichten. Nach der Trocknung und Wärmebehandlung müssen die Schäume daher meist mehrmals beschichtet werden, um die gewünschte Beladung zu erreichen. Dies führt meist zu hohen Herstellungskosten.

Für Schüttgüter aus offenporigen zellulären Materialien sind die oben beschriebenen Verfahren meist nicht anwendbar, da z.B. die Entfernung der überschüssigen Slurry durch Vibration oder Ausblasen mit Schüttgütern nicht umsetzbar sind. Die von Boettge et al. (2013) beschriebene

Beschichtungstechnologie aus Kombination von Tauch- und Rotationsbeschichtung ist für die Beschichtung von Schüttgütern aus offenporigen Material gut geeignet. Im ersten Schritt wird Slurry durch eine klassische Tauchbeschichtung aufgebracht. Im Zweiten Schritt erfolgt durch Zentrifugation die Entfernung überschüssigen Slurrys. Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeiten bzw. der Fliehkraft in Kombination mit der Viskosität ist eine gezielte Einstellung der Beladung bzw. der Schichtdicke möglich (vgl. Abbildung 6 sowie Tabelle 4). Die Herausforderung liegt in der gezielten Einstellung der Slurry-Eigenschaften, sie muss gut in die Zwischenräume eindringen und eine gute Haftung auf der Oberfläche gewährleisten. Zur Einstellung dieses Fließverhaltens werden spezielle Bindemittelsysteme und Additive eingesetzt, um diese geforderten Verarbeitungseigenschaften zu erfüllen.

sc (wt%)	N (min ⁻¹)	$d_{\text{dip,si}} = d_{\text{max}}$ (μm)	$d_{\text{spin,si}}$ (μm)
45.4	300	35	(63) → 35
	400		35
	500		23
50.0	300	63	(89) → 63
	400		50
	500		32
53.7	300	83	(138) → 83
	400		78
	500		50

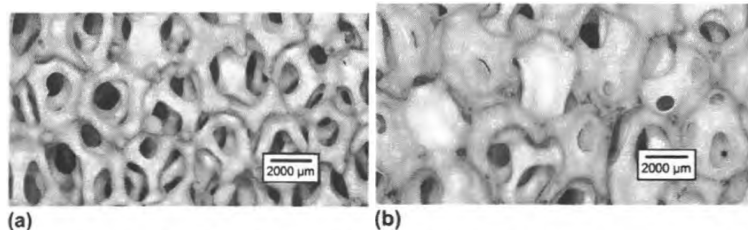


Tabelle 4: Schichtdicke für den Tauchbeschichtungsschritt $d_{\text{dip, si}}$ sowie Rotationsbeschichtungsschritt $d_{\text{spin, si}}$ (Boettge et al. 2013)

Abbildung 6: Stereomikroskopische Bilder eines CA-beschichteten Schaums (a) sc: 54 Gew.-%; N: 500 min⁻¹ und (b) sc: 54 Gew.-%; N \ 300 min⁻¹ (Boettge et al. 2013)

II.4 Ergebnisse Vorgängerprojekte "Bio-Erdgas" und "SuRIOx"

Im Rahmen der Fördermaßnahme „Energetische Biomassenutzung“ konnten in zwei Verbundprojekten ausgehend von der Idee eines thermisch reaktivierbaren Adsorbermaterials für die Biogasentschwefelung, über die Materialentwicklung bis hin zur Erprobung des Adsorbermaterials bzw. der einzelnen Prozessstufen sehr positive Ergebnisse erzielt werden.

Im Verbundprojekt „Entwicklung eines neuartigen energie- und rohstoffeffizienten Entschwefelungssystems für die Erzeugung von **Bio-Erdgas**“ (FZK 03KB041) lag der Schwerpunkt in der Materialentwicklung (Auswahl geeigneter Trägerschäume und Sorbensmaterial, Testung und Anpassung von Beschichtungstechnologien) sowie in der Erprobung der einzelnen Prozessstufen im Labormaßstab.

Aufbauend auf den Ergebnissen wurden im Rahmen des Folgeprojektes "Verfahrensentwicklung und Erprobung für In-Situ regenerierbare Adsorberschäume zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas und Gewinnung von Schwefel -**SuRIOx**" (FZK 03KB098) die verfahrenstechnischen Prozessparameter ermittelt und in den kleintechnischen Maßstab überführt. Hierfür wurden die Schwerpunkte im Bereich der Materialentwicklung sowie der Verfahrensentwicklung und Up-Scaling der Prozessstufe zur Biogasentschwefelung mit Luftregeneration gelegt. Im Projekt SuRIOx konnten die katalytische Effektivität sowie das Degradationsverhalten und die Beständigkeit nochmals signifikant verbessert werden. Die Machbarkeit der Entschwefelung (< 5 mg_{H₂S}/m³) und In-Situ Regeneration konnte in mehreren Zyklen sowohl für neue als auch für mehrmals thermisch reaktivierte Adsorberschäume nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Vorgängerprojekte sind ausführlich in den jeweiligen Abschlussberichten dargestellt.

II.5 Projektpartner im Verbundvorhaben

II.5.1 GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH

Die GICON, Großmann Ingenieur Consult GmbH, ist ein Engineering- und Consultingunternehmen mit Sitz in Dresden. GICON ist in den Geschäftsbereichen Anlagen- und Genehmigungsplanung, Energie und Umwelt, Ökosysteme, Boden- und Gewässermanagement, Technische Informatik und Technologie-Entwicklungen tätig. In Zusammenarbeit mit vielen nationalen und internationalen Forschungseinrichtungen werden umfassende Forschungsleistungen erbracht, um die erforderliche Innovation für die Kunden von GICON zu gewährleisten und den Stand der Technik mitzubestimmen.

II.5.2 Alantum Europe GmbH

Das Unternehmen Alantum Europe GmbH ist hauptsächlich in der Entwicklung und Herstellung von metallischen Schäumen für Anwendungen im Bereich der Katalyse und Abgasreinigung, sowie von Elektrodenmaterialien für Elektrolyseure, Brennstoffzellen und Batterien tätig. Im Zentrum der Entwicklungsarbeiten stehen dabei die Anpassung der Schaummorphologie und die Metallisierung von PU-Schaumsubstraten über Sputter- und elektrolytische Abscheidungsprozesse von Kupfer, Nickel, Eisen und Silber, sowie eine weiterführende pulvermetallurgische Beschichtung zur Herstellung von legierten Schäumen für den jeweiligen Anwendungsfall.

II.5.3 LTC - Lufttechnik Crimmitschau GmbH

Die LTC - Lufttechnik Crimmitschau GmbH (LTC) ist ein Anlagenbauunternehmen, welches im Bereich der Luftfiltration jahrzehntelange Erfahrungen hat. Die LTC ist heute u. a. im Bereich des Baus von Filteranlagen zur selektiven Abscheidung von feinen Partikeln (bspw. Lebensmittelindustrie sowie Pharmaindustrie), zur Filtration von groben Stäuben (z. B. Kohlestäube in der Kraftwerkstechnik) sowie im Bereich der Geruchsminimierung von Abluftstrecken aktiv. Dabei entwickelt LTC eigene Filtersysteme und erarbeitet ebenso in Lohnfertigung für namhafte Hersteller entsprechende Baugruppen. Das Unternehmen verfügt über die notwendigen Zulassungen zur Planung, zum Bau und zur Wartung von Anlagen für die Filtration.

II.5.4 Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

Fraunhofer IKTS

Das Forschungsportfolio des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) umfasst Themen der keramischen Werkstoffe und Verfahren, Maschinenbau und Fahrzeugtechnik, Elektronik und Mikrosysteme, Energie, Umwelt- und Verfahrenstechnik, Bio- und Medizintechnik, Zerstörungsfreie Prüfung und Überwachung sowie die Material- und Prozessanalyse. Die Realisierung des Projektes erfolgt durch die Abteilungen „Biomassentechnologie und Membranverfahrenstechnik“ und „Nichtoxidkeramik“. Im Projektteam arbeiten Verfahrenstechniker, Bioverfahrenstechniker, Umwelttechniker, Chemiker sowie Werkstoffwissenschaftler interdisziplinär zusammen, um die innovative Verfahrens- und Systementwicklungen bis zur Anwendungsreife zu führen.

Das Leistungsspektrum Abteilung "Kreislauftechnologien und Wasser" reicht von der Entwicklung, Optimierung und Planung über die Errichtung von Anlagen und deren Überführung in den dauerhaften Praxisbetrieb. Kernkompetenzen aus den Bereichen der Energietechnik, Fermentation, Ultraschallbehandlung, der biologisch katalysierten Prozesse, membrangestützter Trennprozesse in flüssigen und gasförmigen Medien werden genutzt, um eine hocheffiziente Nutzung natürlicher Rohstoffe zu ermöglichen.

Die Abteilung "Nichtoxidkeramik" befasst sich schwerpunktmäßig mit porösen und zellularen Keramiken für Anwendungen als Filter, Katalysator- und Trägermaterial in der Fahrzeugindustrie, der Bio-, Umwelt- und Verfahrenstechnik, sowie der Metallurgie. Stetig wird an der anwendungsorientierten Auswahl und Weiterentwicklung von porösen Materialien sowie an Katalysatormaterialien inkl. Beschichtungstechnologien zur Reinigung des zu filternden Abgases gearbeitet.

Fraunhofer IFAM-DD

Das Fraunhofer IFAM Dresden verfügt über verschiedene Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler hochporöser Strukturen. Weiterhin besteht eine umfangreiche pulvertechnologische Kompetenz, wie z.B. im Bereich der Suspensionstechnologie. Verschiedene Beschichtungsverfahren wie Nasspulversprühen, Dispens- und Folientechnologie stehen zur Verfügung. Das IFAM Dresden verfügt über umfangreiche Analysetechnologien, die im Rahmen des Projektes SuRIOx-pt zur Anwendung kommen sollen. Diese im Rahmen des Projektes geplanten Analysemethoden decken den Bereich der Pulvercharakterisierung, der Identifizierung chemischer Reaktionen (Phasenanalyse mittels XRD und REM) sowie mechanischer Eigenschaften ab.

III Darstellung der Projektergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aller für die Umsetzung des technologischen Ansatzes erforderlichen Arbeitsschritte detailliert dargestellt. Die Entwicklungsaufgaben konzentrierten sich auf zwei Kernbereiche, die eng miteinander im Zusammenhang stehen, die Materialentwicklung und die Verfahrensentwicklung. Zur Materialentwicklung gehören die Herstellungs- und Veredelungs- (siehe III.1.1 bis III.1.3) sowie Recyclingprozesse (siehe III.1.4). Zur Verfahrensentwicklung gehören alle technischen Prozesse, inkl. der Herstellung von Versuchsapparaturen, Testanlagen sowie der Festlegung und Beurteilung von technischen Abläufen. Im Bearbeitungszeitraum wurden beide Entwicklungswege (Material und Verfahren) intensiv verfolgt. Insbesondere die Materialanalyse stellt einen Arbeitsschritt dar, der beide Kernbereiche verknüpft. Die Qualität des Adsorbens (Rezeptur) beeinflusst die Verfahrenseffizienz (Schwefelabscheidung).

Die Laboruntersuchungen und Technikumsversuche bilden die technische Basis für alle weiteren Bewertungen, wobei die Betriebsbedingungen beim Verfahren (u.a. Temperatur, rel. Feuchte) Auswirkungen auf die Materialqualität haben. Insbesondere der Zusammenhang zwischen Art und Menge der Adsorberbeschichtung, dem Betriebsverhalten und ggfs. Degradationsverlusten waren Untersuchungsgegenstand. Diese Optimierungsaufgabe wurde auf wissenschaftlicher Ebene gelöst. Zusätzlich dazu wurden sicherheitstechnische und genehmigungsrechtliche Belange betrachtet und mit adäquaten verfahrenstechnischen Lösungsansätzen untersetzt. Die dabei berücksichtigten Wechselwirkungen sind z.T. komplex und betreffen sowohl den praxistauglichen Adsorbenseinsatz mit Schwefelrückgewinnung als auch den Herstellungs- bzw. Recyclingweg der Adsorbentien.

Die Projektbearbeitung erforderte koordinierte Vorgehensweise zwischen Materialherstellung und Verfahrenserprobung an mehreren Anlagen und Testständen nach folgendem Prinzip:

1. Herstellung und Optimierung des Trägermaterials
2. Materialentwicklung der Adsorbentien
3. Laboranalytische Prüfung und Leistungstest im Labor
4. Verfahrensentwicklung im Technikum
5. Verifikation mit realem Biogas

Wegen der o.g. Wechselwirkungen war die Vorgehensweise zwischen den Schritten 2. und 4. teilweise iterativ. Im Folgenden werden die Entwicklungsschritte hinsichtlich des Arbeitsziels einer möglichen Breitenanwendung priorisiert dargestellt.

III.1 Trägerschäume und Beschichtung

III.1.1 Trägerschaum für Schüttung (Alantum, IFAM)

Ausgehend von einer mehrlagigen, hexagonalen Struktur der Trägerschäume, wie sie zum Ende des zurückliegenden Förderprojekts SuRIOx untersucht wurden, wurden Überlegungen gestartet die spezifische Oberfläche des Substrats besser zu nutzen und auch die Schüttdichte im Reaktor zu erhöhen. Unter Berücksichtigung von Schneidkosten und -verlusten, bei gleichzeitiger hoher Schüttdichte, ergab sich als Optimum ein Rhomboeder.

Die von Alantum hergestellten Schaumplatten werden im Regelfall vor der Auslieferung besäumt. Dieser Besäumschnitt wurde hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und seiner physikalischen Eigenschaften untersucht, um die Eignung für den Einsatz als Trägermaterial festzustellen. Die Untersuchungen wurden an mehreren Proben mit SEM/EDX durchgeführt.

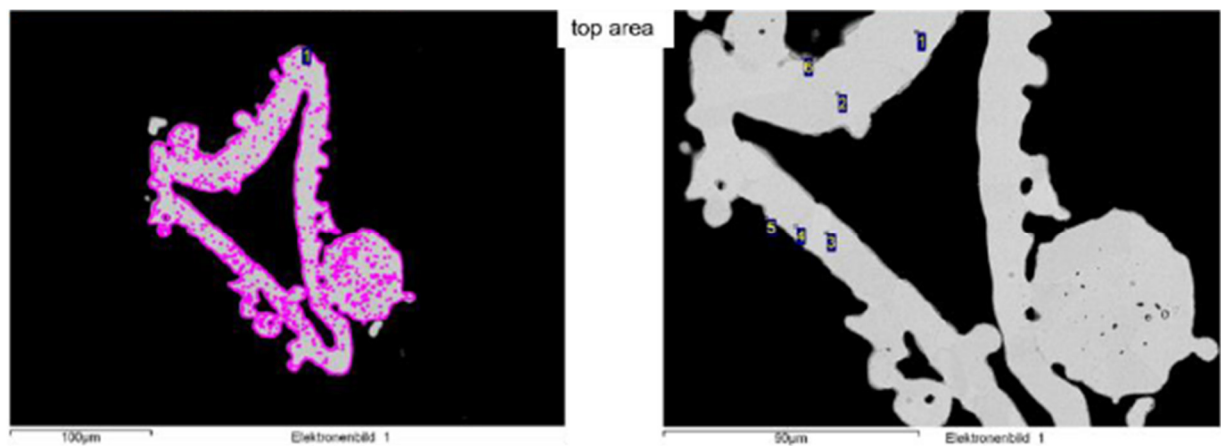


Abbildung 7: SEM/EDX von Besäumschnitt (Quelle: AEU)

Sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die physikalischen Eigenschaften befanden sich alle innerhalb der gegebenen Toleranzen, sodass die Schaumplatten zukünftig als Ganzes verarbeitet werden.

Weitere Schwerpunkte der Arbeiten von Alantum lagen in der Skalierbarkeit der Fertigungsprozesse, sowie der Erhöhung der Schüttdichte bei lockerer Schüttung.

Gemeinsam mit einem deutschen Anlagenbauer, erarbeitet Alantum ein Konzept für eine Sondermaschine zum Laserschneiden von Metallschaumpellets unterschiedlicher Geometrien in kommerziellem Maßstab. Zur Minimierung des technischen Risikos und für Vorversuche zur Auslegung der Sondermaschine wurde eine teilautomatisierte Pilotanlage, siehe Abbildung 8 aufgebaut. Kleinere Mengen für die Labor- und Technikumsversuche wurden mit dieser Anlage geschnitten.

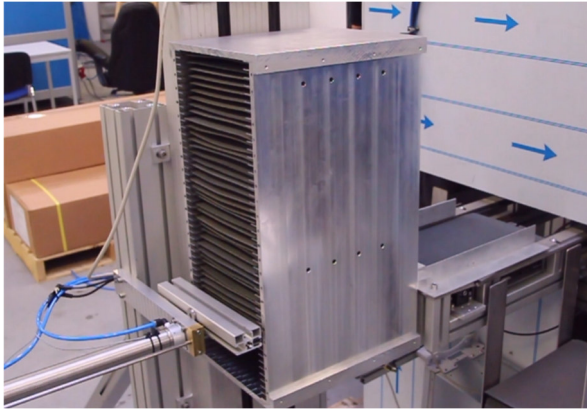


Abbildung 8: Laserschneidanlage (Pilotstatus) (Quelle: Alantum)

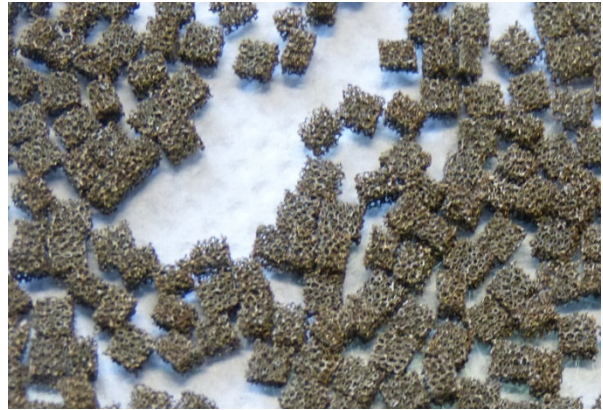


Abbildung 9: Mikropellets nach dem Laserschneiden (Quelle: Alantum)

Mit der Pilotanlage konnten unterschiedliche Laserquellen und Optiken zur Optimierung des Prozessoutputs und der Minimierung des Verlusts, sowie der Schneidqualität getestet werden. Weiterhin konnten auch Versuche mit unterschiedlichen Absaugungen erfolgreich durchgeführt werden.

Es kann vorkommen, dass nach dem Laserschneiden noch Mikropellets über einzelne Stege miteinander verbunden sind, siehe Abbildung 9. Der Schneidspalt ist zur Minimierung der Schneidverluste möglichst klein auszulegen. Dadurch kann es passieren, dass durchtrennte Stege durch aufgeschmolzenes Material wieder miteinander verschweißen.

Diese einfache Bindung ließ sich in einem nachgelagerten Gleitschleifprozess wieder aufbrechen und die Pellets wurden erfolgreich vereinzelt. Weiterhin wurden im Gleitschleifprozess der noch vorhandene Grat an den Pellets entfernt und die Kanten der Rhomben abgerundet. Dies führte zu einer deutlich verbesserten Fließfähigkeit der Mikropellets und einer bis zu 20% erhöhten Schüttdichte. Als Ergebnis konnte sowohl eine deutlich gleichmäßigere Schüttung im Reaktor als auch eine signifikante Erhöhung der für die chemischen Reaktionen notwendigen Oberfläche bei konstantem Reaktorvolumen festgestellt werden.

III.1.2 Beschichtungstechnologie für Schüttung (Alantum, IFAM, IKTS)

Für das neue Design erfolgte die Übertragung der Herstellungstechnologie (Beschichtung und Trocknung (IKTS), Kalzinierung (IFAM)) auf Schüttgüter). Die Trägerschäume (ca. 10 Liter Pellets) wurden durch Alantum bereitgestellt.

Ausgehend von der Beschichtungssuspension für das Sprühbeschichten von Metallschaum-Scheiben erfolgte eine Anpassung der Suspensionsrezeptur auf eine für Schüttungen verwendbare Verfahrenskombination aus Dip- und Spinbeschichtung. Für die Anpassung der Beschichtungstechnologie wurden alle erforderlichen Washcoat-Bestandteile, wie Binder und Adsorbens-Pulver entsprechend angepasst. Das Ziel von systematischen Beschichtungsversuchen am IKTS war sowohl der Erhalt von Pellets mit einer für den Entschwefelungsprozess günstigen, möglichst hohen Endbeladung an Adsorbensmaterial als auch die homogene Verteilung der Beschichtung auf der Stegoberfläche der Schaumpellets. Aus der Kombination von beiden Parametern sollten eine hohe Entschwefelungsleistung sowie eine gute Zugänglichkeit des Adsorbensmaterials in der offenzelligen Schaumstruktur resultieren, um die maximale Performance bei der Schwefeladsorption sowie der Schwefelentfernung aus dem Adsorberbett zu begünstigen.

Die Pellets bestanden aus dem Grundmaterial Nickel-Eisen-Chrom-Aluminium (NiFeCrAl) mit einer Zellweite von 800 µm. Dieses wurde im Herstellungsprozess beim Projektpartner Alantum voroxidiert, womit eine bessere Benetzung der Oberfläche mit wässrigen Suspensionen erreicht wurde.

Um optimale Eigenschaften der Suspension für die Tauchbeschichtung (Dipbeschichtung) und den Zentrifugierprozess (Spinbeschichtung) einzustellen, musste vor allem die Viskosität der Beschichtungssuspensionen angepasst werden. Dies konnte durch eine Absenkung des Feststoffgehalts der Suspension gegenüber der Sprühbeschichtung realisiert werden. Diese Suspensionen besaßen strukturviskoses Verhalten und bildeten bei höheren Scherraten ein Viskositätsplateau aus.

Mit den ermittelten Viskositätseinstellungen wurden Testbeschichtungen verschiedener Pelletchargen vorgenommen. Dabei wurden Adsorbensbeladungen zwischen 50 und 70 g/l angestrebt, um in nachfolgenden Untersuchungen den Einfluss der Adsorbensbeladung auf die Entschwefelungsleistung der Schüttungen bewerten zu können. Die Chargenvolumina betragen in den Beschichtungsversuchen jeweils ca. 100 ml der Pellettschüttung.



Abbildung 10: Pelletchargen vor (grau) und nach (braun) der Beschichtung mit Adsorbensmaterial mittels Dip-Spin-Coating (Quelle IKTS)

Bei der Beschichtung wurden die Pellets zunächst in die Suspension eingetaucht und das überschüssige Material durch Aussieben der Pellets über die Schwerkraft der Suspension entfernt. Danach folgte die Homogenisierung der Suspension mittels einer Zentrifuge. Anschließend fanden die Trocknung und Kalzinierung der Pellets statt. Weiterhin wurde nach jedem Schritt die Endbeladung der Pellets durch Differenzwägung der unbeschichteten und beschichteten Pelletcharge ermittelt. In Abbildung 10 ist eine mit Adsorbensmaterial beschichtete Pelletcharge dargestellt.

Um den Washcoat mit einer gewünschten Endbeladung über die Suspension aufzutragen, mussten die Beschichtungsschritte der unterschiedlichen Pelletchargen mehrfach wiederholt werden. Dabei wurde der Feststoffgehalt der Washcoat-Suspension jeweils auf die geplante Zielbeladung eingestellt. Es waren mindestens vier Beschichtungsschritte notwendig, um die vorgesehene Endbeladung zu erreichen.

Neben der Beschichtungsstärke hatte auch die Kalzinierungstemperatur einen Einfluss auf die Beladung der Pellets mit Adsobermaterial. Bei der Kalzinierung der beschichteten Pellets an Luft trat ein deutlicher Masseverlust auf, der zu einer Reduzierung der Beladung führte. Dieser Masseverlust stammte einerseits aus der thermischen Zersetzung des organischen Binders. Andererseits wurde angenommen, dass auch partielle Zersetzungsreaktionen des Adsorbensmaterials (z.B. Hydroxidzerlegung) mit für den Masseverlust verantwortlich sind.

Als Vorbereitung für die Maßstabsübertragung auf eine relevante Größe für die praxisnahe Erprobung wurden am IKTS Scale-up-Versuche zur Pelletbeschichtung mit Adsorbensmaterial durchgeführt. Als Zielgröße wurde sich auf die Herstellung von Batches mit jeweils einem Liter beschichteter Pelletschüttung orientiert. Dafür wurde insbesondere der Schritt der Imprägnierung und Tauchbeschichtung der Pellets mit der Washcoat-Suspension des Adsorbensmaterials weiterentwickelt. Durch den zusätzlichen Einsatz eines Entschäumungsmittels konnten die Suspensionseigenschaften gegenüber den bisherigen Versuchen zur Pelletbeschichtung dahingehend verbessert werden, dass eine durch Lufteintrag beim Rühren oder Mischen der Suspension verursachte Viskositätserhöhung vollständig vermieden werden konnte. Damit war es möglich, den Feststoffgehalt der Suspension im Vergleich zu den vorangegangenen Beschichtungsversuchen bei gleichbleibendem Viskositätsniveau auf ca. 26 % zu erhöhen. Mit der verbesserten Suspensionsrezeptur wurden Tränkversuche mit jeweils 1 l NiFeCrAl-Pellets vorgenommen, indem die Pellets in einem Gefäß mit 6 Liter Volumen vorgelegt, vollständig mit der Beschichtungssuspension überschichtet und anschließend für 30 min auf einem Walzenstuhl gemischt wurden. Damit ließ sich eine vollständige und gleichmäßige Durchtränkung der Pelletschüttungen mit der Suspension erreichen. Zusätzlich durchgeführte Versuche zur Druckinfiltration der Pellets mit der Suspension brachten keine weiteren Verbesserungen bei der Tränkung der Pelletschüttungen und wurden deshalb als Technologie nicht weiterverfolgt.

Nach dem Absieben der überschüssigen Suspension erfolgte die Homogenisierung der Adsorbensbeschichtung auf den Pellets wiederum mittels Zentrifugierens. Die Maßstabsübertragung der Pelletbeschichtung wurde an zwei Chargen untersucht. Dabei wurden die Zentrifugengeschwindigkeiten zwischen beiden Chargen variiert, um die Auswirkung auf die Adsorbensbeladung bei Verwendung der verbesserten Suspensionsrezeptur zu ermitteln. Ziel war es, eine Adsorbensbeladung von etwa 70 g/l zu erreichen. Bei der Pelletcharge NiFeCrAl_800 µm-S16 konnte diese erreicht werden. Höhere Zentrifugengeschwindigkeiten führten zu einer geringeren Adsorbensbeladung. Mit der verbesserten Suspensionsrezeptur sowie einer Anpassung der Herstellungsschritte konnte die Zielbeladung mit drei Beschichtungsdurchgängen erreicht werden.

Insgesamt konnte mit den Versuchen zur Pelletbeschichtung die Herstellungstechnologie erfolgreich auf Schüttgüter übertragen werden. Es konnten Schaumpellets mit den notwendigen Eigenschaftsprofilen (Adsorbensbeladung > 60 g/l) für die Anwendung von Adsorbenschüttungen hergestellt und als Schüttung mit Adsorbensmaterial in der notwendigen Beladung beschichtet werden. Die beschichteten Pellets besitzen eine offenzellige Struktur, womit sie von den Reaktionsgasen leicht durchströmbar sind.

III.1.3 Up-Scaling Beschichtungsprozedur (AEU)

Für das Up-Scaling der Beschichtungsprozedur wurden weitere 300 Liter Metallschaum gefertigt und mittels Laser in Pellets geschnitten. Nach dem Trowalieren, Separieren und Oxidieren konnten diese mit Eisenoxid beschichtet werden.

Die Beschichtung des Adsorbermaterials wurde von Alantum gemeinsam mit der Firma VisKonPro durchgeführt. Die in den Laborversuchen vom IKTS ermittelten Beschichtungsparameter konnten nicht direkt auf die Produktion bei VisKonPro übertragen werden. Die Skalierung der Beschichtungsmenge erforderte mehrere Änderungen an Rezeptur und Modifikationen des Beschichtungsequipment. Um eine ausreichende Beschichtungsmenge zu erreichen, wurden die Metallschaumpellets wie auch bei der Parameterermittlung am IKTS doppelt, mit zwischengeschalteter Trocknung, beschichtet. In Abbildung 11 ist das Material jeweils nach der einzelnen Beschichtungsschritten zu sehen. Im finalen Schritt der Beschichtungsprozedur wurde die Aktivmasse auf dem Grundmaterial kalzinert. In Abbildung 12 ist das Material vor und nach der Kalzinierung zu sehen.

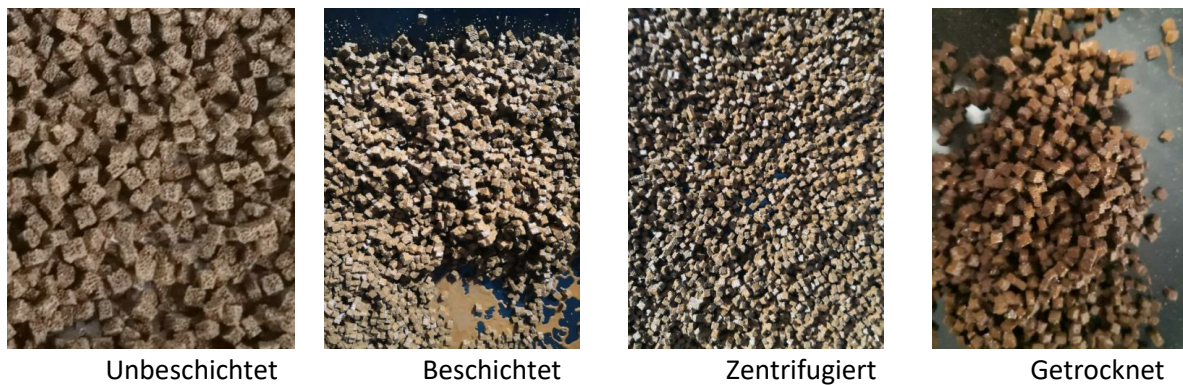


Abbildung 11: Adsorbermaterial in den einzelnen Beschichtungsstufen

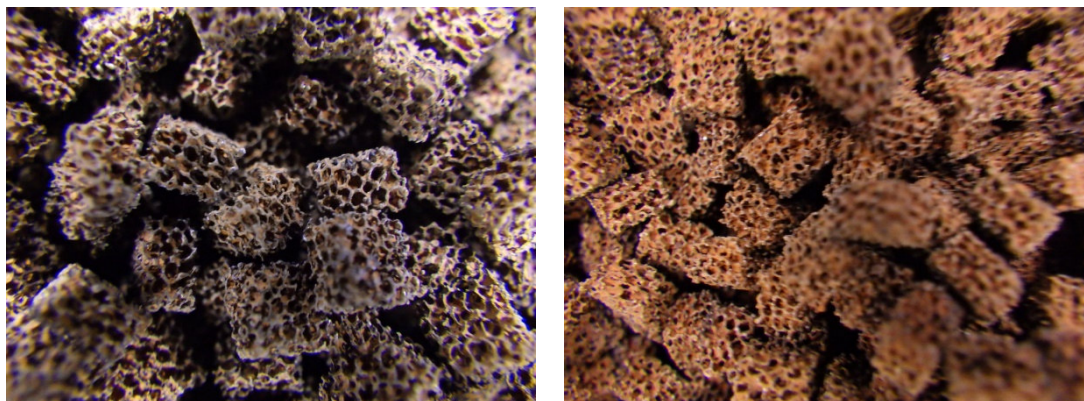


Abbildung 12: Adsorbermaterial vor (links) und nach (rechts) der Kalzinierung

III.1.4 Untersuchungen zum Recycling verbrauchter Adsorbentmaterialien (AEU)

Im Rahmen dieses Projektes wurden die entwickelten Pellets hinsichtlich ihrer Wiederverwendbarkeit bewertet. Die Abbildung 13 gibt einen Überblick über die Recyclingroute.

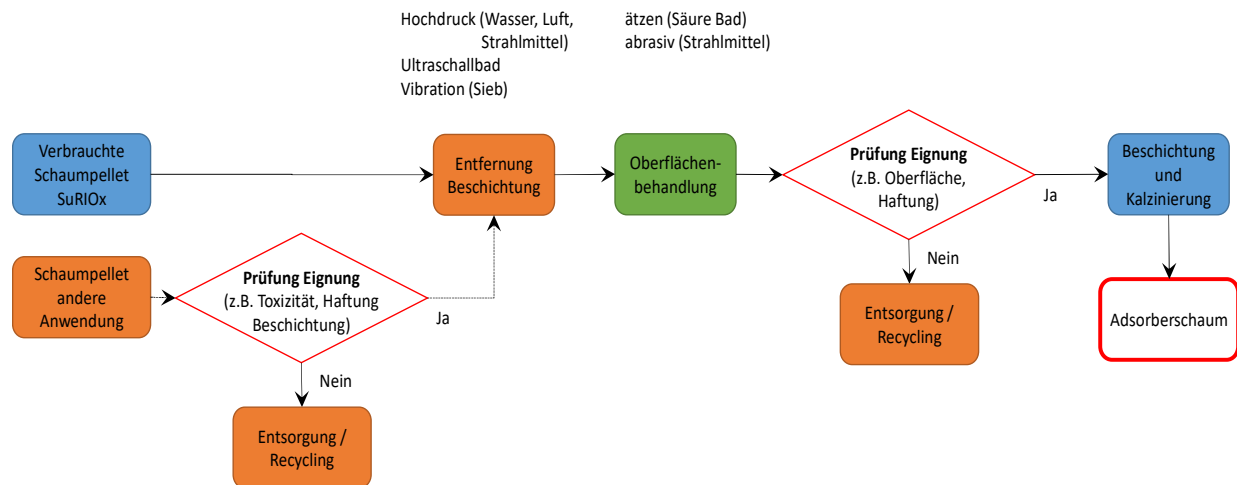


Abbildung 13: Schema Recyclingroute „Wiederbeschichtung“

Im ersten Schritt erfolgte in einer theoretischen Betrachtung zunächst die Auswahl und Evaluation unterschiedlicher Methoden zur Entfernung des Adsorbens von den Schaumpellets. Folgende Methoden zur Entfernung des Washcoats wurden ausgewählt und untersucht:

- Ultraschallbad
- Tumbeln
- Wärmebehandlung (1.000 °C)
- Säurebehandlung (2%ige HNO₃-Säure)
- Speedmixer (mit Abrasivmittel)
- Mix aus oben genannten Verfahren

Für praktische Untersuchungen wurde eine ausreichende Menge an gebrauchtem Adsorbentmaterial vom IKTS an Alantum geliefert. In Abbildung 14 ist das Adsorbentmaterial vor der jeweiligen Behandlung zu sehen.



Abbildung 14: gebrauchtes Adsorbentmaterial vor der Abtragsbehandlung (Quelle Alantum)

Der Abtrag des Aktivmaterials mit den jeweiligen Verfahren war sehr unterschiedlich, siehe Tabelle 5. Durch Tumbeln (Trowalieren) und Wärmebehandlung konnten nur Masseabnahmen kleiner 7% erreicht werden. Folgend wird nur auf die Verfahren Ultraschallbad, Säureabtrag und Speedmixer plus Ultraschallbad eingegangen.

Tabelle 5: Durchschnittlicher Abtrag mit den einzelnen Verfahren (Quelle Alantum)

Verfahren	$m_{\text{before cleaning}}$ [g]	$m_{\text{after cleaning}}$ [g]	m_{loss} [%]
Ultraschallbad	6.55	5.48	16.34
Tumbeln	10.05	9.90	1.44
Wärmebehandlung	10.39	9.80	5.68
Wärmebehandlung + Tumbeln	10.39	9.71	6.54
HNO ₃ + Ultraschallbad	10.08	6.81	32.44
Speedmixer	10.04	8.06	19.72
Speedmixer + Ultraschallbad	10.17	7.82	23.11

Bei der Ultraschallreinigung wurde das Absorbiermaterial in Wasser und abschließend in Ethanol bearbeitet, siehe Abbildung 15.

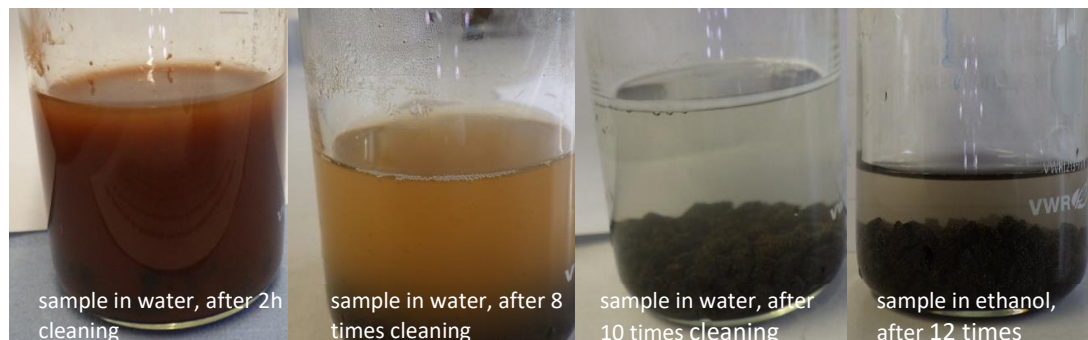


Abbildung 15: Bearbeitung im Ultraschallbad (Quelle Alantum)

Wie in Abbildung 16 zu sehen, konnte der Großteil des Eisenoxids entfernt werden, jedoch sind noch wenige Reste erkennbar.

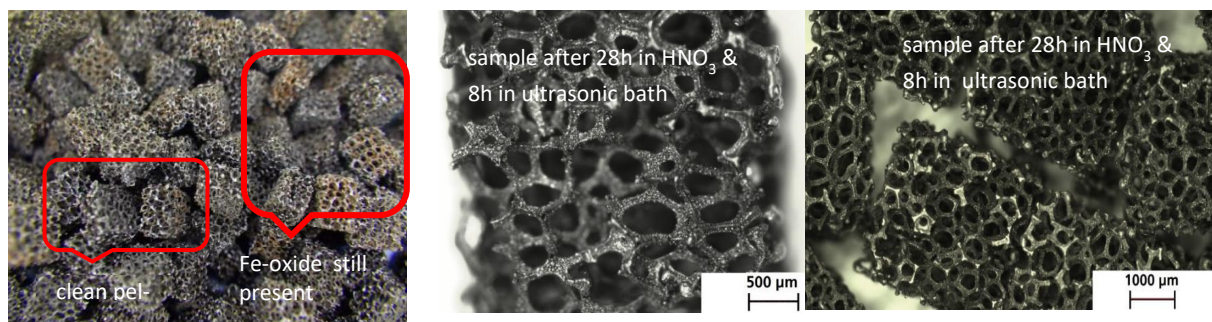


Abbildung 16: Trägermaterial nach der Ultraschallbadbehandlung (Quelle Alantum)

Abbildung 17: Trägermaterial nach der Behandlung mit HNO₃ und Ultraschallbad (Quelle Alantum)

Mit der Behandlung mit 2%iger-Salpetersäure und anschließender Ultraschallbadbehandlung konnte der größte Masseabtrag erzielt werden. Es konnten nur noch minimale Spuren von kleiner 1 gew.-% an Eisenoxid detektiert werden (Abbildung 17). Der Metallschaum wurde allerdings durch die Säure angegriffen. Eine starke Schädigung des Materials durch Rissbildung (siehe rote Pfeile) entlang der Korngrenzen ist in Abbildung 18 zu sehen. Die mechanische Integrität des Materials ist dadurch nicht mehr gegeben. Daher ist bei vom Recycling des Materials mit Salpetersäure basierten Behandlung abzusehen.

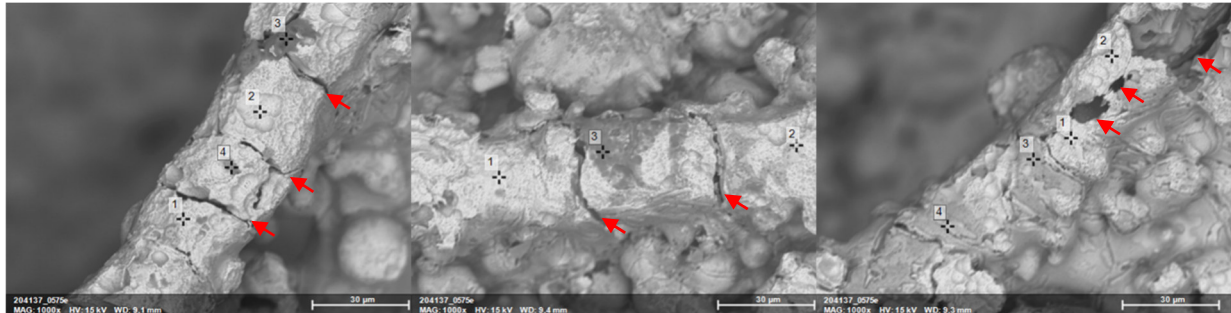


Abbildung 18: Zerstörungen des Trägermaterials durch Säurebehandlung (Quelle Alantum)

Die Methode das gebrauchte Adsorbermaterial zuerst mit Abrasivmittel in einem Speedmixer und anschließend im Ultraschallbad zu behandeln, musste verworfen werden, da sich das Abrasivmittel in den Poren des Schaums absetzte und nicht mehr vollständig entfernt werden konnte.

Für die weiteren Untersuchungen zur Entfernung der aktiven Schicht mit anschließender Wiederbeschichtung wurden gebrauchte, beladene Pellets genutzt. Als Verfahren zur Entfernung der Adsorbentien wurde die Methode mit Ultraschallbad gewählt, da sie kommerziell am einfachsten umsetzbar ist.

Der Masseauftrag bei der Neu-Beschichtung war geringer als bei der Erstbeschichtung. Dies hängt zum einen damit zusammen, dass die Menge für den Beschichtungsprozess, bezogen auf die Anlagengröße, zu klein war. Zum anderen ist davon auszugehen, dass das recycelte Material eine thermische Vorbehandlung für die bessere Anbindung der Aktivmasse an das Substrat benötigt. Das beschichtete Material wurde nun abschließend kalziniert, siehe Abbildung 19, und analysiert.

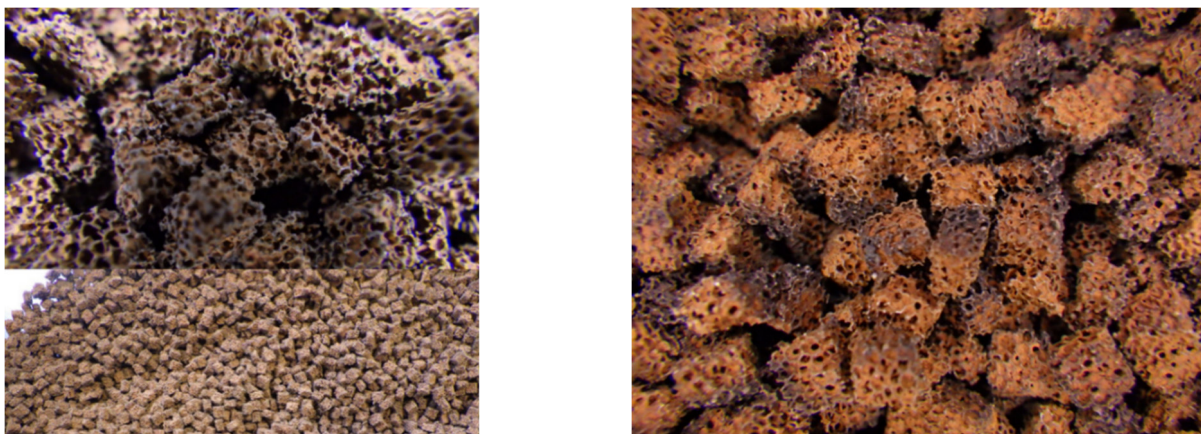


Abbildung 19: Wiederbeschichtete Pellets vor (links) und nach (rechts) der Kalzinierung

Nach dem Kalzinieren sind partiell dunkle Verfärbungen an den Pellets, siehe Abbildung 19 rechts, sichtbar. In der Analyse mit REM/EDX, siehe Abbildung 20 (Punkte 3-5 und 7-9), konnten Verunreinigungen mit Schwefel, Silizium und Kalzium detektiert werden. Der Schwefel stammt aus Einsatz zur Gasentschwefelung und der nicht durchgeführten thermischen Reaktivierung.

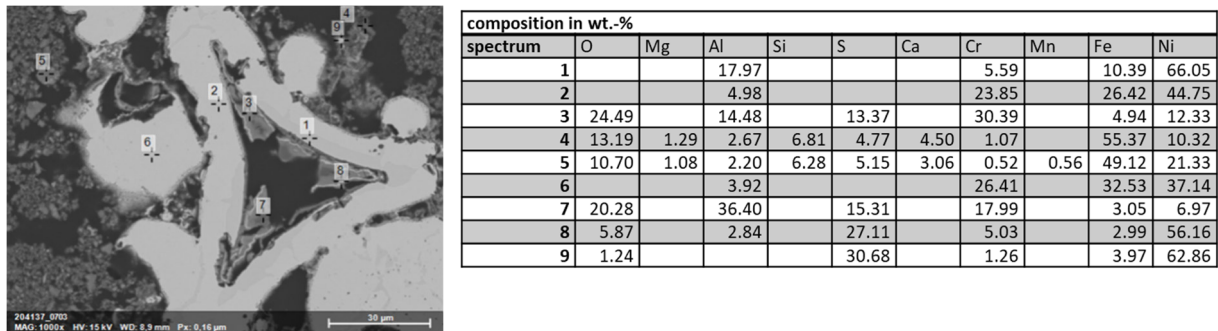


Abbildung 20: REM/EDX von wiederbeschichtetem Adsorbiermaterial

Hier ist zukünftig darauf zu achten, dass der Schwefel vor dem Recyclingprozess ausgetrieben wird und die Metallschaumpellets vor der Neubeschichtung thermisch vorbehandelt werden. Dies hat den weiteren Vorteil, dass das Aktivmaterial besser an die Oberfläche des Trägermaterials anbindet. Das Konzept für die Wiederbenutzung des Trägermaterials sieht wie folgt aus:

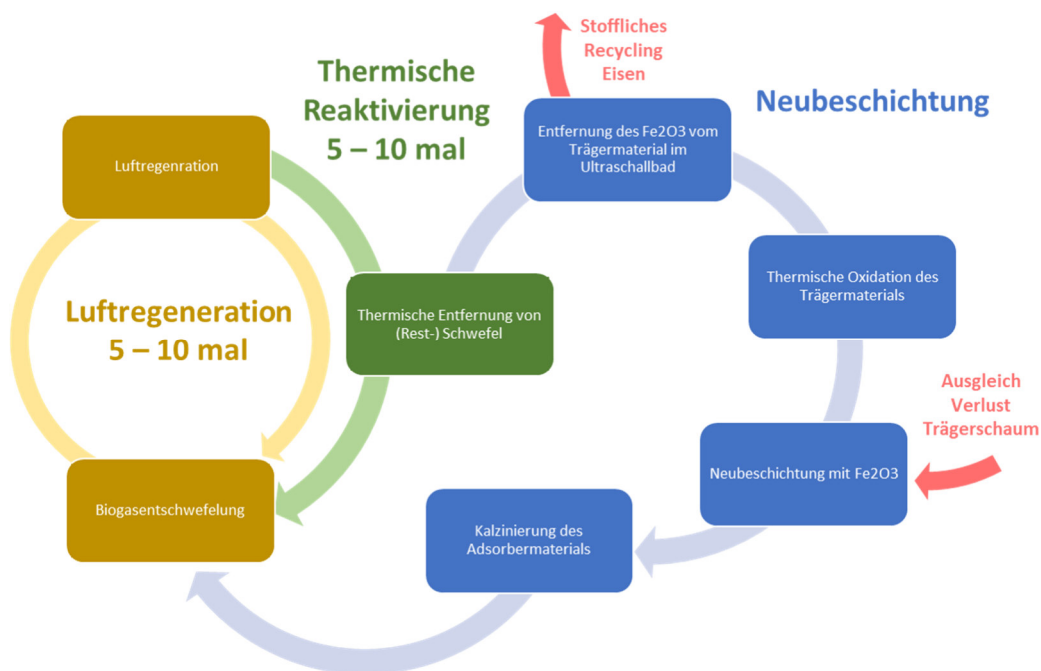


Abbildung 21: Konzept für das Recycling des Trägermaterials (Metallschaum) und Eingliederung in die Nutzungszyklen

Das wiederbeschichtete und kalzinierte Material wurde durch den Projektpartner IKTS für die Entschwefelung eingesetzt. In den Zyklen 1 bis 3 zeigten die neu beschichteten Pellets bessere Effektivität als die neuen Pellets. In den Zyklen 4 und 5 war allerdings eine deutliche Verschlechterung feststellbar. Es konnte aber der Nachweis erbracht werden, dass die recycelten und neu beschichteten Pellets wieder für die Entschwefelung einsetzbar sind.

III.2 Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration

Die Bewertung der Entschwefelungsleistung der hergestellten Adsorber sowie die Ermittlung und Optimierung von verfahrenstechnischen Parametern, Kenn- und Steuerungsgrößen erfolgte im Rahmen des Projektes mit Hilfe einer Labor- sowie einer Technikums-Versuchsanlage. Für die Dokumentation der Versuche zur Biogasentschwefelung wurde folgende Nomenklatur genutzt, welche sich auch in den Diagrammen und Tabellen wiederfindet.



Abbildung 22: Nomenklatur Untersuchungen Biogasentschwefelung

III.2.1 Laboruntersuchungen Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration (IKTS)

Für die Laborversuchsanlage Entschwefelung sowie für teilweise für die thermische Reaktivierung standen verschiedene Module zur Verfügung. In der folgenden Tabelle sind die Raumgeschwindigkeiten der einzelnen Versuchsmodule des IKTS dem realen Einsatz gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass insbesondere das IKTS Modul 1 im Vergleich zu Praxis sehr hohe Raumgeschwindigkeit und somit sehr geringe Verweilzeiten aufweist. Somit kann eine Aussage über die prinzipielle Eignung des Materials nur nach weiteren Versuchen mit praxisrelevanten Raumgeschwindigkeiten getroffen werden. Diese könnten sowohl mit dem IKTS Modul 2 und 3 durchgeführt werden. Im Rahmen des Projektes wurde noch zwei neue Modulgeometrie (IKTS Modul 4 und 5), welches sowohl in der Entschwefelungsanlage als auch im Ofen zur thermischen Reaktivierung eingesetzt werden können, konstruiert und durch die LTC gefertigt.

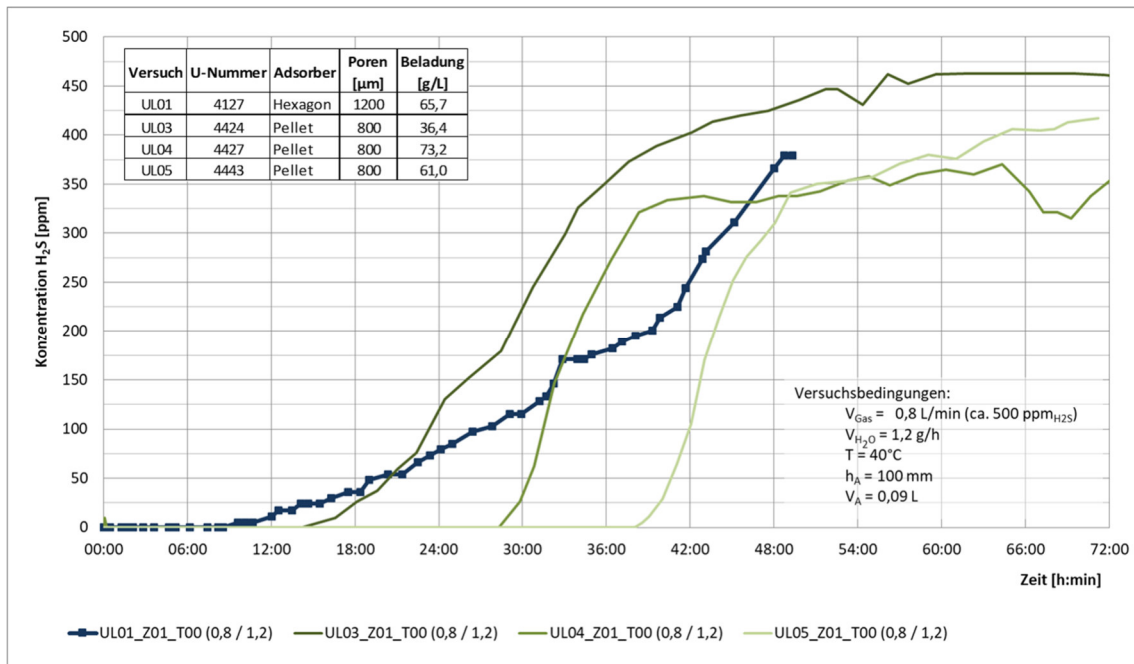
Tabelle 6: Gegenüberstellung der strömungsabhängigen Größen für IKTS Labormodule und dem großtechnischen Einsatz

	IKTS Modul 1 (Schüttgut)	IKTS Modul 2 (Schüttgut, Scheiben)	IKTS Modul 3 (Schüttgut, Scheiben)	IKTS Modul 4 (Schüttgüter)	IKTS Modul 5 (Schüttgüter)	Großtechnik (Aktivkohle, Holzpellets im- prägniert)
Material Modul	Glas	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl	Kunststoff
Beheizbar	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein
Thermische Re- aktivierung	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Nein
Durchmesser (mm)	12	34,1	34,1	72	114	1.000 – 2.500
Max. Adsorber- höhe (mm)	100	300	500	500	460	2.000 – 5.000
Volumenstrom	0,25 – 2,0 L/min	0,5 – 10,0 L/min	0,5 – 10,0 L/min	0,5 – 10,0 L/min	0,5 – 10,0 L/min	60 – 100 m ³ /h
Raumgeschwin- digkeit (1/h)	13.200 – 106.000	110 – 6.600	65 – 6.600	14 – 294	6 – 115	2,5 – 50
Strömungsge- schwindigkeit (Leerrohr) (m/h)	132 – 1.060	32 - 656	32 – 656	7 - 147	3 – 53	12 – 127

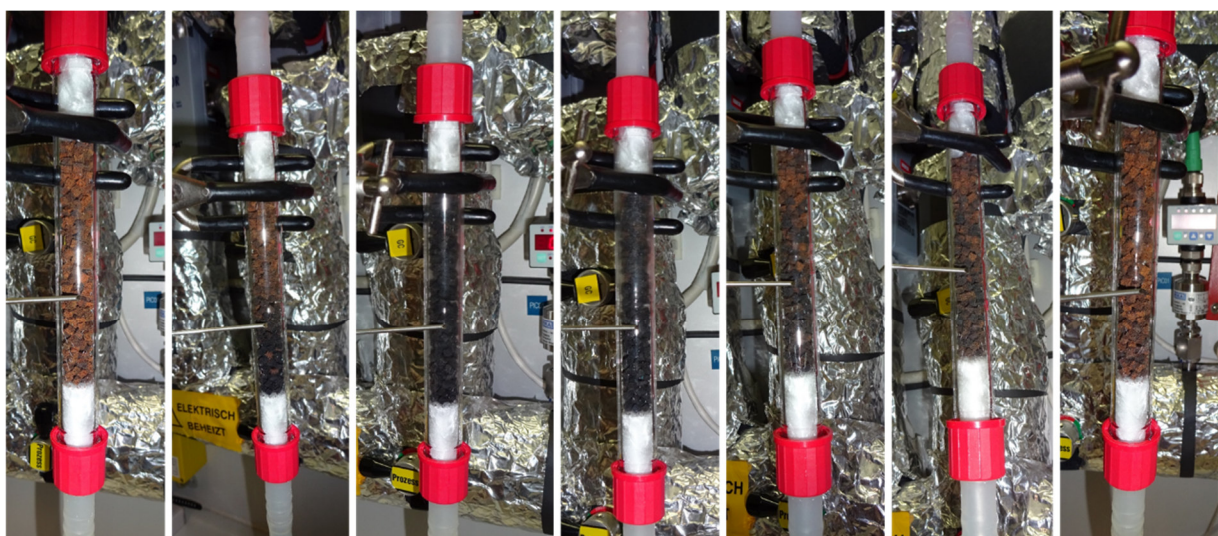
Bewertung Adsorberschäume

In Rahmen der Untersuchungen UL03, UL04 sowie UL05 wurden die durch Alantum beschichtete Pellets mit der neuen Geometrie (3,5x3,5x2,5mm³) hinsichtlich ihrer Entschwefelungsleistung sowie der Regenerierbarkeit mit Luft untersucht. Die Durchbruchkurven des jeweils ersten Zyklus sind im folgenden Diagramm dargestellt. Es zeigte sich, dass die neue Pelletgeometrie bei annähernd gleicher Beladung und Kalzinierungsbedingungen eine deutliche Verbesserung der Entschwefelungsleistungen aufweisen. Der Zeitpunkt des H₂S-Durchbruchs (H₂S-Konzentration im Ausgang > 0 ppm) konnte von 577 min (UL01, Hexagonalpellets) auf 1.688 min (UL04, Mikropellets) verlängert werden.

Durch eine höhere Kalzinierungstemperatur bei den Pellets der Charge U4443 konnte der enthaltene Binder weiter ausgetrieben werden. Dies führte nochmal zu einer deutlichen Verbesserung der Entschwefelungsleistung. Der Zeitpunkt des H₂S-Durchbruchs lag bei den Adsorberpellets bei 2.283 min (UL05, Mikropellets). Die weiteren Versuchsbedingungen können dem Diagramm in Abbildung 23 entnommen werden.

Abbildung 23: Durchbruchskurven (1 Zyklus) Adsorberpellets 3,5x3,5x2,5mm³ (Quelle IKTS)

Im nächsten Schritt wurden Proben für die Untersuchungen der thermischen Regeneration mit gleichen Prozessparametern beladen. Weiterhin erfolgte eine Bewertung der Entschwefelungseigenschaft sowie der Ermittlung der optimalen Prozessparametern für die Entschwefelung als auch für die Luftregeneration. Insgesamt wurden 16 unterschiedliche Adsorbervolumen getestet. Zur Reduzierung der Versuchszeiten erfolgte eine Anpassung des Versuchsaufbaus. Die Untersuchungen UL06 bis UL27 wurden mit dem IKTS Modul 1 (Glas) durchgeführt. Durch die Reduzierung des Adsorbervolumen, die Erhöhung H₂S-Gehalt im Inputgas sowie des Volumenstrom konnten die Versuchszeiten deutlich reduziert werden. Durch die Ausführung in Glas konnte der Farbumschlag bei der Beladung (H₂S-Entfernung) als auch bei der Luftregeneration beobachtet werden. Anhand des Farbumschlags können zum Beispiel die Größe und Geschwindigkeit der Massentransferzone (Adsorptionszone) bewertet werden. In der folgenden Abbildung ist der Farbumschlag über die Beladung sowie die Luftregeneration dargestellt.

Start
BeladungEnde
Beladung

Start

Luftregeneration

Ende
Luftregeneration

Abbildung 24: Glasmodul Laboranlage, Farbumschlag während der Beladung sowie der Luftregeneration (Quelle IKTS)

Die Ergebnisse der Entschwefelungstest mit den unterschiedlichen Chargen wurden im Konsortium ausgewertet und bildeten die Entscheidungsgrundlage für eine weitere Anpassung der Beschichtungs- und/oder Kalzinierungsbedingungen. Insgesamt wurden 16 Chargen durch Alanlum, IFAM und IKTS unter Laborbedingungen hergestellt (vgl. Absatz III.1.2).

Einfluss Prozessparameter auf die Entschwefelung und Luftregeneration

Neben der Bewertung der einzelnen Chargen erfolgte eine systematische Bewertung der Prozessbedingungen auf die Entschwefelungsleistung sowie auf die Luftregeneration. Letzteres wurde im Rahmen einer Diplomarbeit (Reinelt 2021) untersucht. Die nachfolgenden Betrachtungen behandeln die Auswirkungen der Prozessparameter Luftvolumenstrom, Standzeit (Zeit zwischen Ende Beladung und Start Regeneration) und N₂-Spülung auf die Luftregeneration. Als Adsorbensmaterial wurden Proben der U4593 (NiFeCrAl₈₀₀µm Batch1-4) eingesetzt. Wenn nicht anders angegeben wurden die Versuche mit der Charge 1 durchgeführt.

Der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Temperatur ist in Abbildung 25 dargestellt. Die eingestellten Parameter der experimentellen Untersuchungen sind ebenfalls in Abbildung 25 zu finden. Für jeden Versuch sind jeweils die Temperaturen an den Messpunkten des Edelstahlmoduls unten links, unten rechts und Mitte links angegeben.

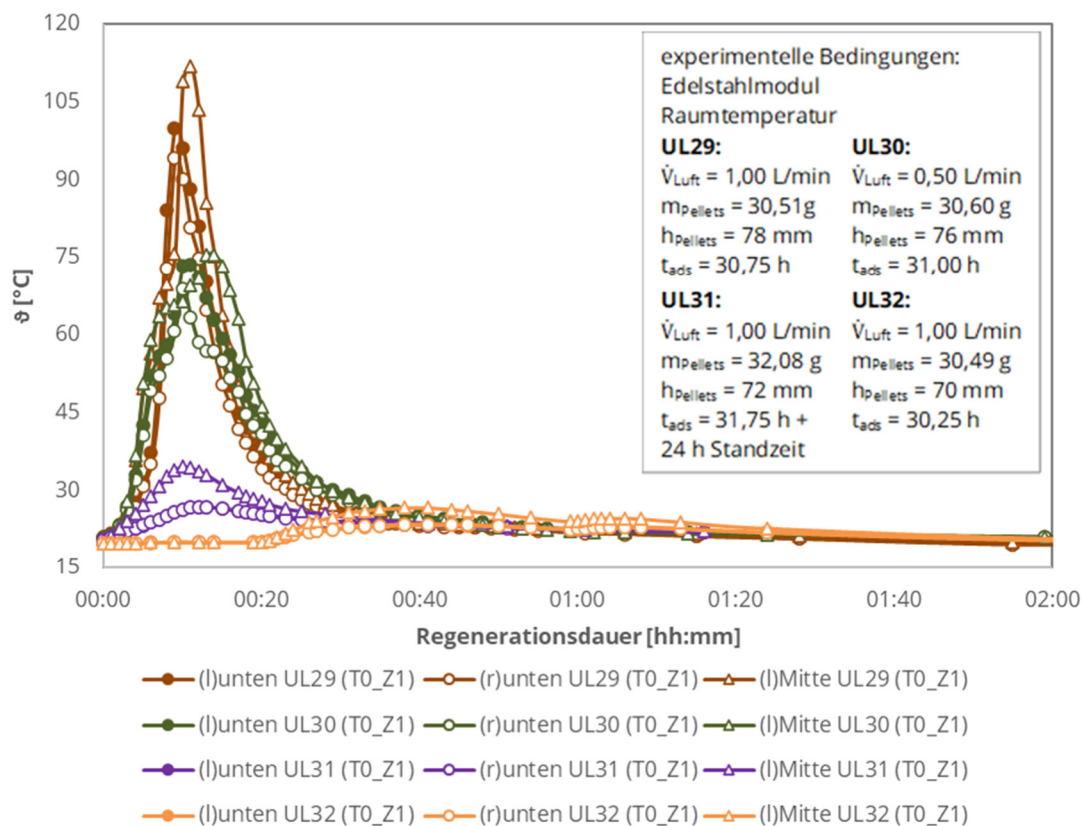


Abbildung 25: Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter der Luftregeneration auf den Temperaturverlauf

Die Temperaturen der Versuche UL29 ($\dot{V}_{\text{Luft}} = 1,00 \text{ L/min}$), UL30 ($\dot{V}_{\text{Luft}} = 0,50 \text{ L/min}$) und UL31 (24 h Standzeit + $\dot{V}_{\text{Luft}} = 1,00 \text{ L/min}$) zeigen einen typischen Verlauf mit einem Maximum nach 10-15 min und dem anschließenden Absinken, so dass spätestens nach 2 h eine Temperatur ähnlich der Starttemperatur erreicht wurde. Bei UL32 fand bis zu einer Regenerationsdauer von 20 min kein Temperaturanstieg statt, was dem Umstand geschuldet war, dass der Adsorber bis dahin mit N_2 ($\dot{V}_{\text{N}_2} = 1,00 \text{ L/min}$) gespült worden war. Erst danach erfolgte eine geteilte Zugabe mit Luft ($\dot{V}_{\text{N}_2} = 0,50 \text{ L/min} + \dot{V}_{\text{Luft}} = 0,50 \text{ L/min}$), wodurch die exothermen Reaktionen mit O_2 und den Eisen-Schwefel-Verbindungen stattfinden konnten und daher ab diesem Zeitpunkt ein Temperaturanstieg ersichtlich ist. Die vollständige Umstellung des einströmenden Gases auf Luft ($\dot{V}_{\text{Luft}} = 1,00 \text{ L/min}$) geschah nach 59 min. Dies zeigte sich in einer erneuten leichten Zunahme der Temperatur nach 63 min, nachdem diese bereits am Absinken gewesen war.

Insgesamt betrachtet, entstand durch eine anfängliche N_2 -Spülung der geringste Temperaturanstieg während der Luftregeneration. Auch die Luftregeneration mit einer vorangehenden 24-stündigen Standzeit brachte eine deutliche Verminderung der Temperaturentwicklung im Vergleich zur „ursprünglichen“ Luftregeneration (UL29). Die Absenkung des Luftvolumenstroms bewirkte ebenso eine Abschwächung der maximal entstehenden Temperaturen. Diese fiel jedoch bei Halbierung des Volumenstroms nicht so gering aus wie die der anderen Methoden. Eine weitere Verringerung des Volumenstroms ist denkbar. Allerdings kann dies auch zu einer Verschlechterung der Regenerationsleistung führen, wenn die exotherme Regenerationsreaktion durch weniger eingebrachte O_2 -Moleküle in geringerem Ausmaß stattfindet. Durch die Messung der Temperaturen an der Außenwand des Edelstahlmoduls werden mögliche lokal im inneren der Schüttung auftretende Temperaturextrema nicht erfasst.

Die Fahrweise der Luftregeneration hat auch entsprechende Auswirkungen auf die ablaufenden Reaktionen und die Gaszusammensetzung am Ausgang des Moduls. Die in Abbildung 26 gezeigten Verläufe der H_2S -Konzentration und die Abbildung 27 den O_2 -Konzentrationsverlauf über die Regenerationsdauer für die verschiedenen Parametereinstellungen.

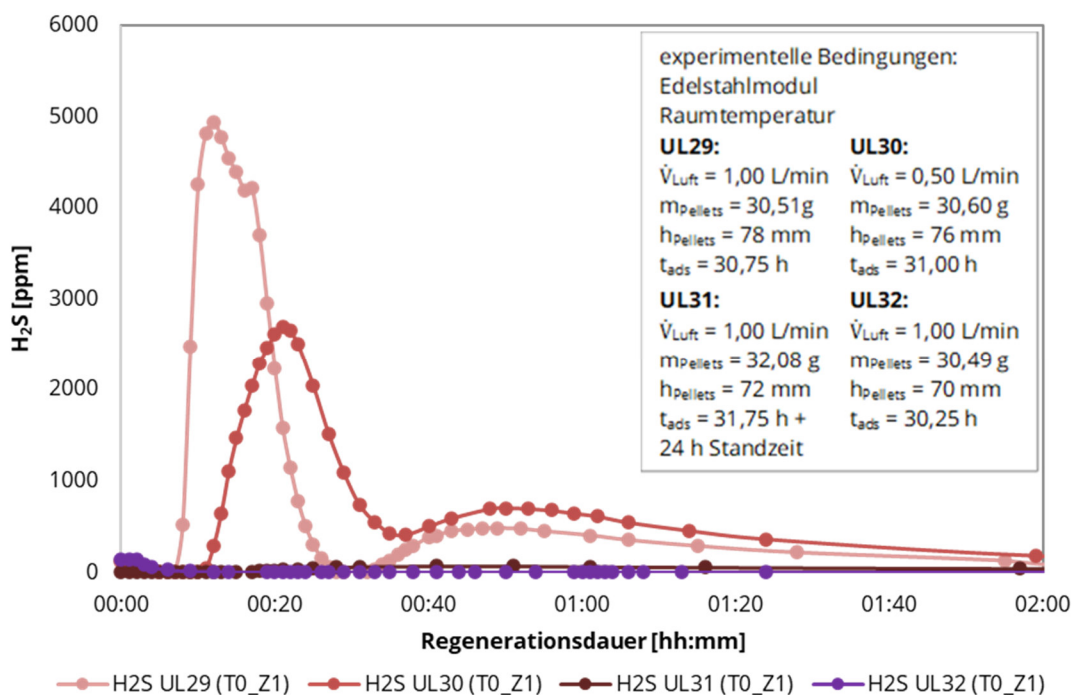


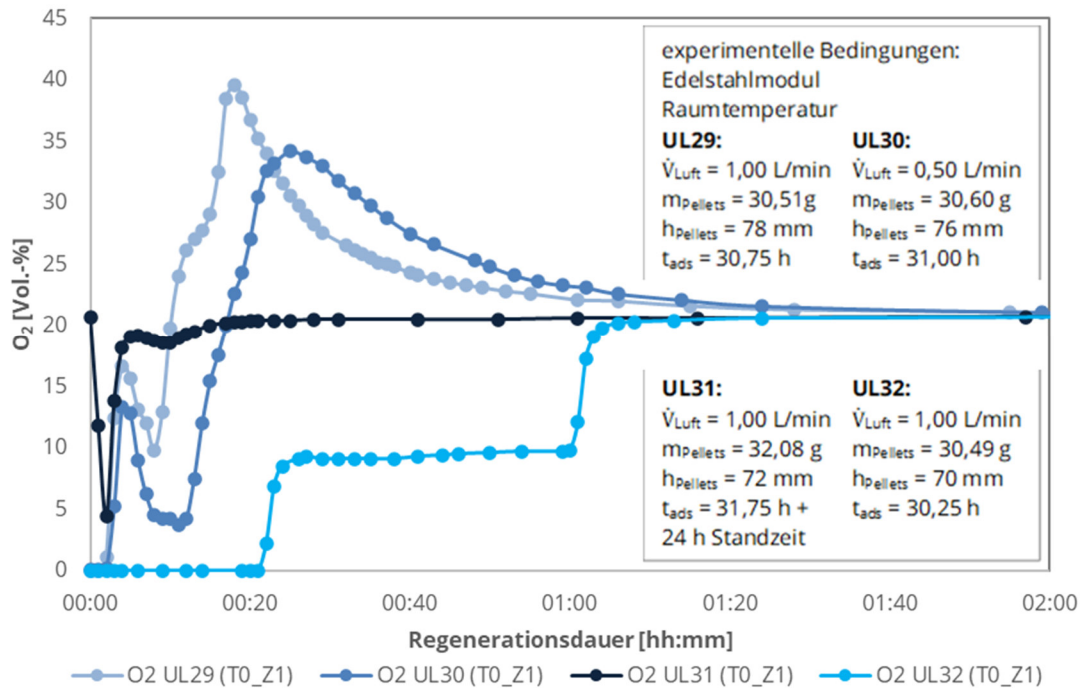
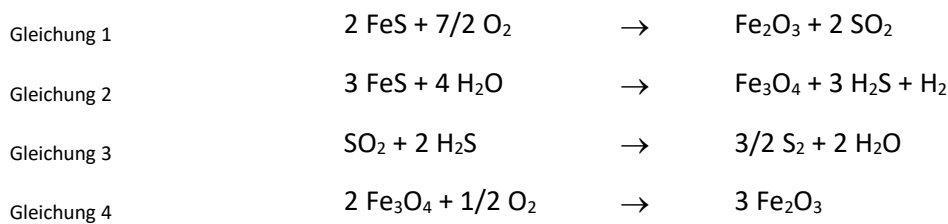
Abbildung 26: Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter der Luftregeneration auf den H₂S-Verlauf

Abbildung 27: Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter der Luftregeneration auf den Sauerstoffkonzentrationsverlauf

Der Einfluss der Fahrweise auf die Gaszusammensetzung korreliert bei den Versuchen UL29 ($\dot{V}_{\text{Luft}} = 1,00 \text{ L/min}$) und UL30 ($\dot{V}_{\text{Luft}} = 0,50 \text{ L/min}$) mit der Temperaturerhöhung. Sowohl H₂S als auch O₂ wird bei der exothermen Rückreaktion gebildet.

Nach (Li et al. 2012) besteht die Möglichkeit, dass der bei Luftregeneration der entstehende Schwefel mit dem Sauerstoff zu Schwefeldioxid reagiert. Dieser wurde beispielsweise auch bei (Ko und Chu 2018) festgestellt (Gleichung 1). Für die Bildung von Schwefelwasserstoff wird nach (White et al. 1998) das entstehende SO₂ unter Anwesenheit von H₂O mit nach Gleichung 1 gebildeten H₂S auch wieder zu freiem elementarem Schwefel reagieren (Claus-Reaktion, Gleichung 3). Das nach Gleichung 2 produzierte Fe₃O₄ wandelt sich bei Kontakt mit O₂ nach Gleichung 4 schnell zu Fe₂O₃ um.



In diesem spezifischen Fall zeigte sich die Bildung des elementaren Schwefels abhängig von der relativen Menge, den Entstehungspositionen innerhalb des Adsorberbetts und der Kontaktzeit von SO₂ und H₂S. Die Selektivität zur Bildung von elementarem Schwefel (nach Gleichung 3) wurde durch geringe Temperaturen, geringe Volumenströme (bzw. Raumgeschwindigkeiten) und hohe H₂O-zu-O₂-Verhältnissen begünstigt. Das H₂O-zu-O₂-Verhältnis hatte dabei einen besonders hohen Einfluss wegen der großen Unterschiede der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten von FeS mit O₂ bzw. mit H₂O.

Es konnte festgestellt werden, dass die notwendige Regenerationsdauer mit steigender O_2 -Konzentration sinkt aufgrund der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Verkürzung der Reaktionszeit (bei konstanter Raumgeschwindigkeit). Zudem erhöht sich die freiwerdende Wärme mit zunehmender O_2 -Konzentration, da dies zu einer Zunahme der Dichte an Oberflächen- O_2 führt, was die exotherme Regenerationsreaktion von Eisensulfid mit O_2 begünstigt (Jun et al. 2002; Feng et al. 2016). Für die Freisetzung von Sauerstoff während der Regeneration, wie bei den Versuchen UL29 und UL30 konnte bisher noch keine schlüssige Erklärung bzw. Reaktionsgleichung gefunden werden.

Des Weiteren wurde noch der Einfluss der unterschiedlich eingestellten Prozessparameter während des Regenerationsprozesses auf den nachfolgenden Beladungszyklus bewertet (vgl. Abbildung 28). Zudem wurden anhand dieser Ergebnisse die beste und schlechteste Parameter-einstellung des Regenerationsprozesses über mehrere Beladungs- und Regenerationszyklen bestimmt.

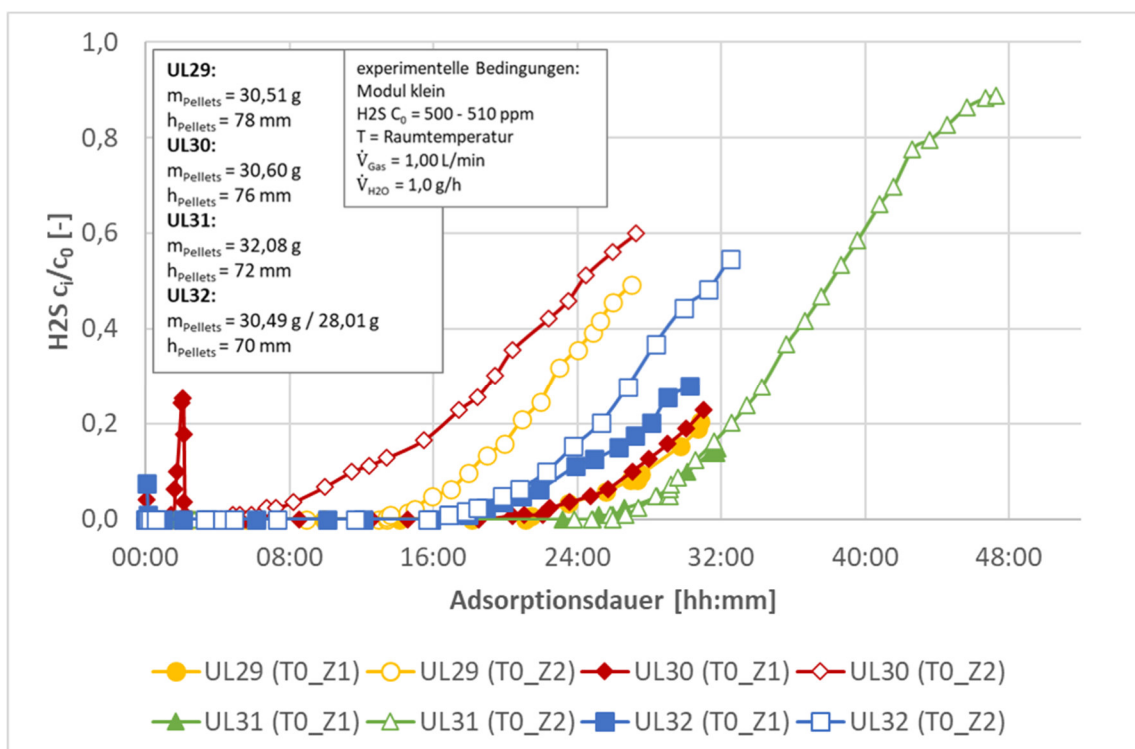


Abbildung 28: Einfluss der Regenerationsprozesse mit verschiedenen Parametern auf die Durchbruchkurven des nachfolgenden Beladungszyklus

Bei UL29 und UL30 konnte eine deutliche Verschlechterung der Adsorptionsleistung und damit verbunden die Verringerung der Durchbruchzeit während des zweiten Beladungszyklus festgestellt werden. Für UL29 wurde der Durchbruch von H_2S im zweiten Zyklus nach 13,4 h und für UL30 sogar schon nach 5,2 h gemessen. Bei den stark wärmefreisetzenden Prozessen während der Luftregeneration von UL29 und UL30 scheint es neben dem Freiwerden von H_2S und der Umwandlung zu $Fe(OH)_3$ auch zur gehäuft Bildung von weiteren Verbindungen wie z.B. $Fe_2(SO_4)_3$ gekommen zu sein, welche die Aufnahmekapazität von H_2S verminderten. Bei UL31 und UL32 trat im zweiten Zyklus keine bzw. nur eine geringfügige Verschlechterung der Adsorptionsleistung auf. Die Durchbruchzeit des zweiten Zyklus erhöhte sich für UL31 mit 26,5 h sogar leicht. UL32 zeigte mit 16,4 h eine nahezu identische Durchbruchzeit wie im Zyklus 1.

Der beste Erhalt der Adsorptionsleistung konnte bei der gleichmäßigeren Umwandlung der durch Chemisorption gebildeten Eisen-Schwefel-Verbindungen zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Standzeit und N_2 -Spülung erreicht werden. Allerdings wird bei der N_2 -Spülung mit dem N_2 ein weiterer Stoff benötigt, was eine zusätzliche Materialbereitstellung erforderlich macht und daher in der großtechnischen Anwendung möglichst zu vermeiden ist. Deshalb ist die Luftregeneration nach einer vorausgegangenen Standzeit eine effektive Lösung für den Erhalt der Adsorptionsleistung, aber auch zur Verminderung des Risikos eines enormen Temperaturanstiegs, sowie eines H_2S -, (O_2 -) und CO_2 -Peaks während der Luftregeneration. Im Rahmen der letzten Versuche mit der Laboranlage wurden die nach dem Upscaling erzeugten Adsorberschäume (vgl. Abschnitt III.1.3) sowie recycelte Adsorberschäume (vgl. Abschnitt 0) getestet.

Die 3 Chargen an neuen Adsorbentmaterialien nach der skalierten Herstellungsprozedur zeigen vergleichbare Reinigungsleistung wie die in kleineren Mengen hergestellten Adsorber. In der folgenden Abbildung sind die Durchbruchkurven des jeweils ersten Zyklus dargestellt.

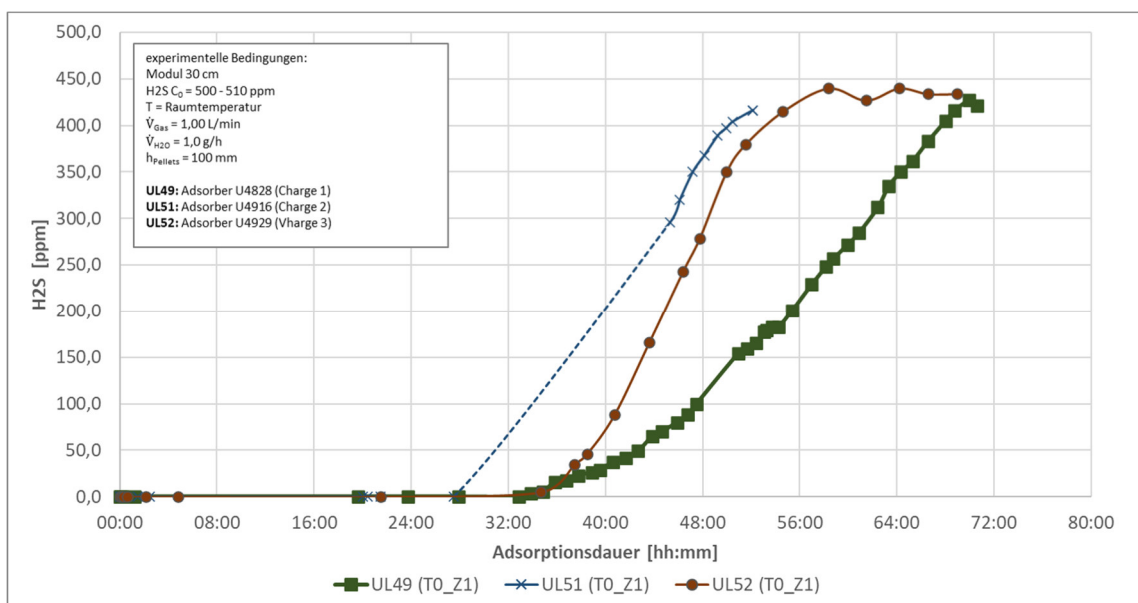


Abbildung 29: Durchbruchkurven Adsorber U4828, U4916 und U4929

In der folgenden Abbildung sind Durchbruchkurven recycelter Adsorberschäume dargestellt. Somit konnte der Nachweis erbracht werden, dass die recycelten Adsorber auch für die Entschwefelung geeignet sind. Allerdings weisen diese noch nicht die Zyklfestigkeit neuer Adsorberschäume auf. In den Zyklen 3 bis 5 kam es aber zu stark schwankenden H_2S -Konzentrationen am Modul Ausgang und zu einem deutlichen Rückgang der Entschwefelungsleistungen.

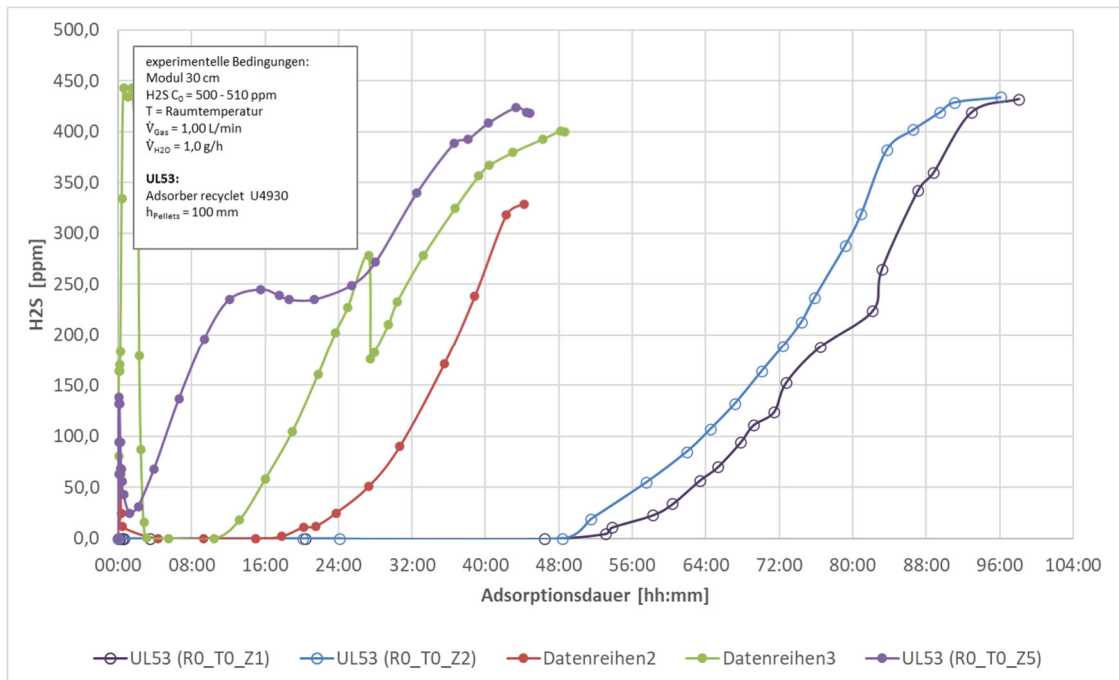


Abbildung 30: Durchbruchkurven recycelter Adsorber U4930

III.2.2 Technikumsuntersuchungen Biogaseschwefelung und In-Situ Luftregeneration (GICON, LTC, IKTS)

Der Katalysator-Teststand im GICON Technikum wurde mit folgenden Zielen betrieben:

- Optimierung der Gas-Anströmung der verwendeten Katalysator-Baugruppe
- Einstellung der thermodynamischen Bedingungen bei der Beladung mit H₂S und
- Betriebsvorgaben für die Beladungsphase und die in-Situ Regeneration
- Kontrolle von Skalierungseffekten insbesondere der Wechselwirkungen von Beladungsphase und Ablauf der in-Situ-Regeneration

Auf Basis des bei LTC entwickelten Programms zur Analyse des Druckverlustes in festen Schüttungen wurde anhand der vorgegebenen Pelletgrößen, unter Berücksichtigung der Verweilzeit/Kontaktzeit, die Anlagengeometrie festgelegt. Die Berechnungen von LTC bezüglich des Druckverlustes zeigen, dass für die geplanten Verweilzeiten nur geringe Druckänderungen zu erwarten sind. Für technische Anlagen muss die Bauform des Katalysators mit der Bebauung vor Ort abgestimmt werden, wobei eine schrittweise Querschnittserweiterung vorteilhaft ist (siehe Abbildung 31).

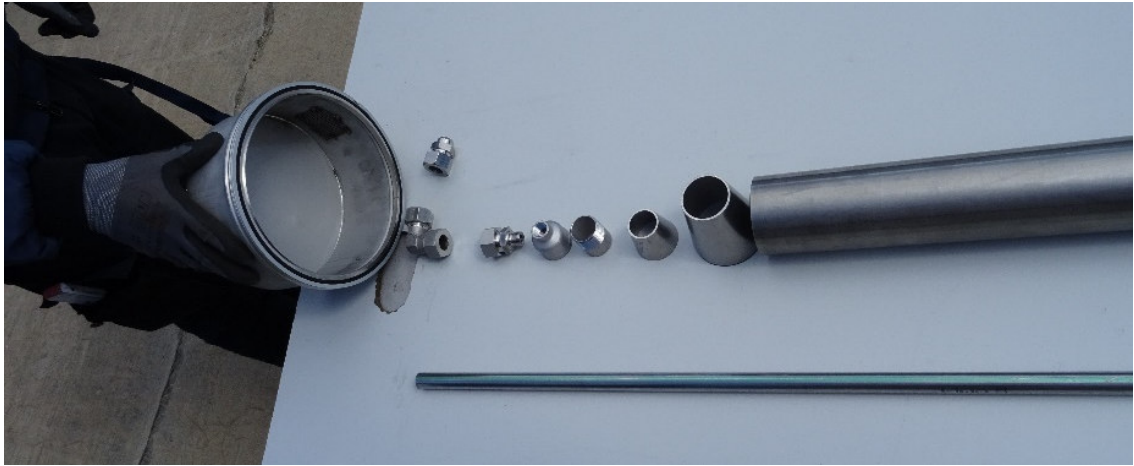


Abbildung 31: Einlegebauteil zur Querschnittsverringering bei Teststand im GICON®-Biogastechnikum

Im Rahmen der Erstellung und Abstimmung von Versuchsplänen für Labor und Technikums Anlage wurden bei GICON und IKTS (siehe Abschnitt III.2.1) chemische Grundlagen hinsichtlich der anzuwendenden Katalyse erarbeitet. Dabei wurde folgendes festgestellt:

- Die Regenerationsluft bei der in-Situ-Regeneration ist sehr genau zu dosieren, um eine Anreicherung der Abluft mit Schwefelwasserstoff zu verhindern.
- Der Methananteil im Biogas ist für die katalytische Entschwefelung nicht entscheidend.
- Die Verwendung des Gasgemisches N_2/H_2S in der Versuchsanlage ist einerseits geeignet, die Phänomene der Adsorption zu untersuchen und gewährleistet andererseits eine flexible sowie sichere Versuchsgestaltung.

Die Abbildung 32 zeigt das Schema des verwendeten Teststandes. Die Einbindung der Gasversorgung erfolgte direkt aus Gasflaschen mit CO_2 bzw. N_2/H_2S (1.000 ppm). Die Volumenstromregelung wurde mit MFCs durchgeführt, um im Gasmischer die gewünschte H_2S -Konzentration zu erzeugen. Zur Einstellung der Gasfeuchte (thermodynamische Bedingungen) wurden die gemischten Gase durch ein Wasserbad geleitet (vgl. „Bubbler“ Abbildung 34). Durch Einbindung in den Anlagenbestand und Verbindung mit dem Biofilter des GICON®-Biogastechnikums wurde ein sicherer Versuchsbetrieb gewährleistet (vgl. Abbildung 33).

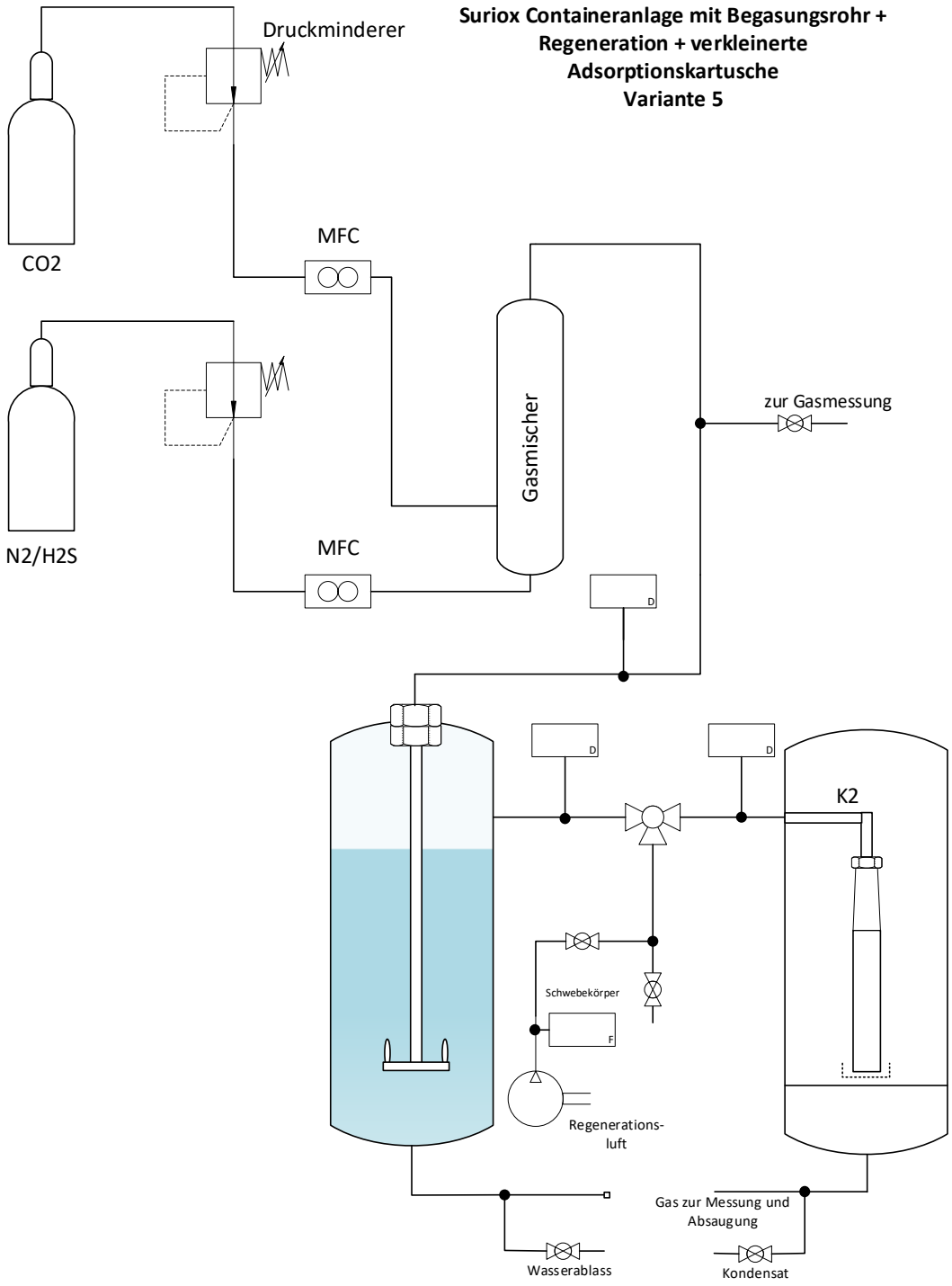


Abbildung 32: Schema der angepassten Anlage für Versuchsbetrieb; Bubbler mit Wasser, Adsorber (Innenrohr) mit Pellets gefüllt



Abbildung 33: Aufstellungsort der Adsorberanlage vor dem GICON® Biogastechnikum, Gasversorgung links



Abbildung 34: Versuchsanlage, Bubbler (1) und Adsorber (2) und (links); Begasungsrohr Bubbler (rechts)

Mit dem Teststand war es möglich die Bedingungen beim Beladungsbetrieb und der in-Situ-Regeneration zu steuern (u.a. H_2S -Konzentration, Gasfeuchte, Raumgeschwindigkeit, Luftzufuhr). Dies ermöglichte, gezielte Versuche zu unterschiedlichem Betriebsverhalten des Katalysators durchzuführen und Rahmenbetriebsparameter sowie Leitgrößen zur Anlagen-/Prozesssteuerung zu bestimmen. Die wesentlichen Betriebsparameter sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Rahmenparameter für Adsorbermodul im Technikumsbetrieb

Parameter	Wert
Volumen der Schüttung mit Adsorberpellets	ca. 600 - 1800 ml
Höhe der Schüttung	100 - 500 mm
Konzentration H_2S im Rohgas	400 - 1000 ppm
Volumenstrom Prüfgasmischung N_2 , H_2S , CO_2	ca. 0,5 m^3/h
Resultierende Raumgeschwindigkeit	100 - 800 h^{-1}
Resultierende Verweilzeit	4,5 s (bei 800 h^{-1})
Avisierte Versuchsdauer zum Erreichen des H_2S -Durchbruchs	20 h (bei 800 h^{-1})

Die o.g. Betriebsvorgaben wurden zur Optimierung in mehreren Versuchen variiert. Für den Betrieb des Adsorbermoduls an einer Biogasanlage sind grundsätzlich drei Betriebszustände vorgesehen (1) Beladung des Adsorbers mit H_2S , (2) Pausieren, (3) Belüften zur in-situ-Regeneration. Der bereits im Labormaßstab untersuchte des o.g. Beladungszyklus, insbesondere die notwendige 24-h-Pause, wurden am Teststand verifiziert.

Beschreibung und Optimierung der Verfahrenstechnischen Parameter

Die *Beladungskapazität* bezeichnet die maximal mögliche Last an Schwefel, die ein Volumenelement der Adsorberschüttung binden kann und ist somit ein wichtiger Auslegungsparameter zur Planung der Größe einer Filteranlage. Sie wird als Summe der Messwerte aller Beladungszyklen berechnet. Die Beladungskapazität wird angegeben in *Gramm Schwefel (abgeschieden) pro Liter oder Gramm Adsorberschüttung (Brutto)* und ist theoretisch betriebsunabhängig.

Für die Einhaltung des Grenzwertes am Ausgang des Filters, ist die *Reinigungsleistung* der Adsorberschüttung entscheidend. Sie gibt an, welche Beladung pro Zeit und Adsorbervolumen

erreicht wird und als Mittelwert auf Basis der Durchbruchzeiten berechnet. Die Reinigungsleistung wird angegeben in *Miligramm Schwefel (abgeschieden) pro Liter oder Gramm Adsorbenschüttung und Beladungszeit*, sie ist betriebsabhängig.

Für die Vorbereitung auf den praktischen Einsatz wurden Auslegungsparameter variiert und Betriebsparameter ermittelt. Bei unterschiedlichen Versuchsreihen wurden diese Parameter untereinander verglichen. Zu Beginn der Technikumsversuche wurden dabei folgende Aufgaben gestellt:

1. Unterschreiten oder Einhalten des Grenzwertes für H₂S (5 ppm) im Reingas am Ausgang des Adsorbers, bei einer Eingangskonzentration von 500 ppm
2. Erreichen von 10 Beladungszyklen mit anschließender in-Situ-Luftregeneration für eine Adsorbensfüllung bis zur nächsten thermischen Regeneration
3. Erstellung eines Betriebskonzeptes für die Beladungsphase und die in-situ-Luftregeneration

Das bereits im Labor beobachtete Funktionsprinzip der Technologie beinhaltet ein dynamisches Verhalten der aktiven Oberfläche im Adsorber. Während der Beladung mit H₂S aus dem Biogas kommt es zu einer schichtweisen Belegung der aktiven Zentren, die zeitweise inaktiv werden (vgl. Abbildung 35). Nach der Ruhephase werden diese Zentren durch die in-Situ-Luftregeneration reaktiviert. Es verbleiben Flächen, die durch die Belegung mit elementarem Schwefel blockiert sind und die somit für die nächste Beladung nicht zur Verfügung stehen. Diese können erst durch eine thermische Regeneration wieder von Schwefel befreit werden.



Erläuterungen zur Abbildung:

Erste Kontaktschicht mit deutlicher Verfärbung (Schwarz), muss thermisch regeneriert werden, Agglomeration erkennbar

Beladene Schicht mit Mischfärbung (Schwarz, Rotbraun, gelblich), nach in-Situ-Luftregeneration beladungsfähig

Übergangsschicht mit abnehmender Mischfärbung

Weiterhin beladungsfähige Schicht mit deutlicher Färbung wie im Ausgangszustand (Rotbraun)

Abbildung 35: Katalysatorschüttung schichtweise entleert, Gasanströmung von oben (Pfeil), Versuch UT03Z09T00

Wie in Tabelle 8 dargestellt, wurden Versuche zur Übertragung der Laborergebnisse auf die folgende Skalierungsstufe durchgeführt. Auf die detaillierte Auswertung der einzelnen Versuche wird hier nicht eingegangen.

Tabelle 8: Überblick zur Beladungskapazität und Reinigungsleistung bei den Versuchen im Technikum

Charge	Frische Pellets	Thermisch regenerierte Pellets
UT01 Beladungskapazität: Reinigungsleistung:	6 Beladungszyklen ~ 57 g Schwefel pro Liter -> 0,890 kg S pro kg Adsorbens Ø 6,2 mg Schwefel pro min · L	3 Beladungszyklen ~ 0,5 g Schwefel pro Liter -> 0,001 kg S pro kg Adsorbens Ø 1,9 mg Schwefel pro min · L
UT02 Beladungskapazität: Reinigungsleistung:	6 Beladungszyklen ~ 47 g Schwefel pro Liter -> 0,970 kg S pro kg Adsorbens Ø 6,4 mg Schwefel pro min · L	3 Beladungszyklen ~ 15 g Schwefel pro Liter -> 0,300 kg S pro kg Adsorbens Ø 5,2 mg Schwefel pro min · L
UT03 Beladungskapazität: Reinigungsleistung:	10 Beladungszyklen mit Mischung frischer (1/3) und thermisch regenerierter (2/3) Pellets ~ 36 g Schwefel pro Liter -> 0,600 kg S pro kg Adsorbens (Empfehlung mit 10% Sicherheit 0,550) Ø 2,15 mg Schwefel pro min · L	
UT04 Beladungskapazität: Reinigungsleistung:	3 Beladungszyklen Zur Erprobung des Automatikbetriebes ~ 36 g Schwefel pro Liter (ca. 60 % der Beladungskapazität) -> 0,538 kg S pro kg Adsorbens Ø 3,74 mg Schwefel pro min · L	

Die für den Praxiseinsatz vorgeschlagene Betriebsweise unterscheidet sich gegenüber den Laborversuchen durch die Vermeidung des Durchbruchs, mittels Begrenzung der Beladungskapazität, aufgrund einer festgelegten Betriebszeit. Dabei wird der Adsorber zwar mit 100% der möglichen *Beladungskapazität* betrieben, aber der Betrieb erfolgt mit einer festgelegten Betriebsdauer für die Beladungszyklen. Deren Überschreitung kann die exotherme Bildung von H₂S und Anreicherung in der Abluft, bei der in-Situ-Regeneration hervorrufen. Diese unerwünschte Reaktion verringert die Beladungskapazität für weitere Zyklen.

Tabelle 9: Betriebsvorgabe Adsorber

Konstruktionsvorgabe Adsorberbett für Adsorberbeschichtung mit 64 g/l	
Raumgeschwindigkeit:	300 - 600 h ⁻¹
<i>Beladungskapazität</i> bis thermische Regeneration (projektiert) <u>nachgewiesen</u> :	(50) 57 g S / I _{Ads}
Definierte, maximale <i>Beladungskapazität</i> pro Zyklus:	9 g S / I _{Ads}

Mit diesen Vorgaben konnte die Einhaltung der geforderten H₂S-Konzentration im Reingas (< 5 ppm) bei einer mittleren H₂S-Konzentration im Rohgas von 415 ppm in Versuchen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 36). Beim ersten Betriebszyklus (Z00) wurden längere Phasen mit erhöhter H₂S-Konzentration im Reingas festgestellt, wobei 5 – 10 ppm bei etwa 30 % und > 10 ppm bei etwa 3 % der Betriebsdauer gemessen wurden. Es ist zu beachten, dass der Messbereich bis 20 ppm aufgrund der eingesetzten Messtechnik zu Fehlwerten führt. Es wurde nachgewiesen, dass in diesem Konzentrationsbereich eine leichte Überbestimmung um ca. 3 ppm stattfindet.

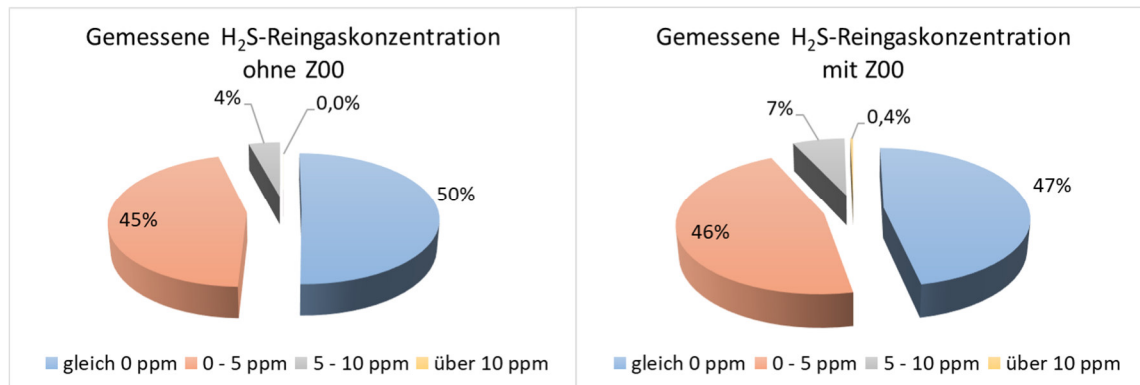


Abbildung 36: Konzentrationsbereiche der H₂S-Reingaskonzentration, zeitlicher Anteil mit Bezug auf die Betriebsdauer 480 h (UT03)

Unter Einhaltung der Auslegungs- und -betriebsvorgaben (Tabelle 9) verläuft die Regeneration in 3 signifikanten Phasen (siehe auch Abbildung 37):

1. Zehrungsphase:

hier wird kein Sauerstoff am Ausgang des Adsorbers gemessen. Da die Regenerationsreaktion unter Sauerstoffverbrauch abläuft, zeigt diese Messung die Umwandlung in elementaren Schwefel an, wird aber überlagert vom Ausspülen der Biogasatmosphäre. Wenn im Behälter keine Messung erfolgt, kann nicht genau bestimmt werden, wann die Umwandlung abgeschlossen ist. Dann kennzeichnet erst der messbare Anstieg der O₂-Konzentration am Adsorberausgang das Ende der Umwandlungsreaktion. Gemäß den Betriebserfahrungen ist das die Steuergröße für die Regeneration der Sauerstoff. Durch die geringe Dosierung (Luftvolumenstrom auf 10% des Rohgasvolumenstromes beschränkt) wirkt dieser limitierend und soll so eine unkontrollierte exotherme Reaktion verhindern.

2. Stabilisierungsphase:

hier wird ein stetiger Anstieg der Sauerstoffkonzentration am Ausgang des Adsorbers gemessen. Ein linearer Anstieg kennzeichnet das Ende der Umwandlungsreaktion. Hier besteht wenig Risiko, dass eine exotherme Reaktion bei Luftüberschuss abläuft, denn die erforderlichen Edukte liegen nicht mehr in hoher Konzentration vor. Trotzdem muss in dieser Phase eine Überwachung der Grenzwerte erfolgen.

3. Ausspülen:

Nach Ende des linearen Anstieges erreicht die O₂-Konzentration mit abnehmender Geschwindigkeit den Wert von Frischluft. Dabei sinken die CO₂- und CH₄-Konzentration stetig. In dieser Phase besteht von einer Methankonzentration von 17%-vol. bis 4,4%-vol. eine explosionsfähige Atmosphäre im Adsorber. In dieser Phase sind die Edukte nahezu vollständig umgesetzt, so dass es zu keiner exothermen Reaktion mit H₂S-Bildung kommen kann. Der Luftvolumenstrom kann auf 100% des Rohgasvolumenstromes erhöht werden, um die brennbaren Gase schnell aus dem Adsorber zu entfernen. Alternativ kann auch Biogas in den Adsorber gefüllt werden.

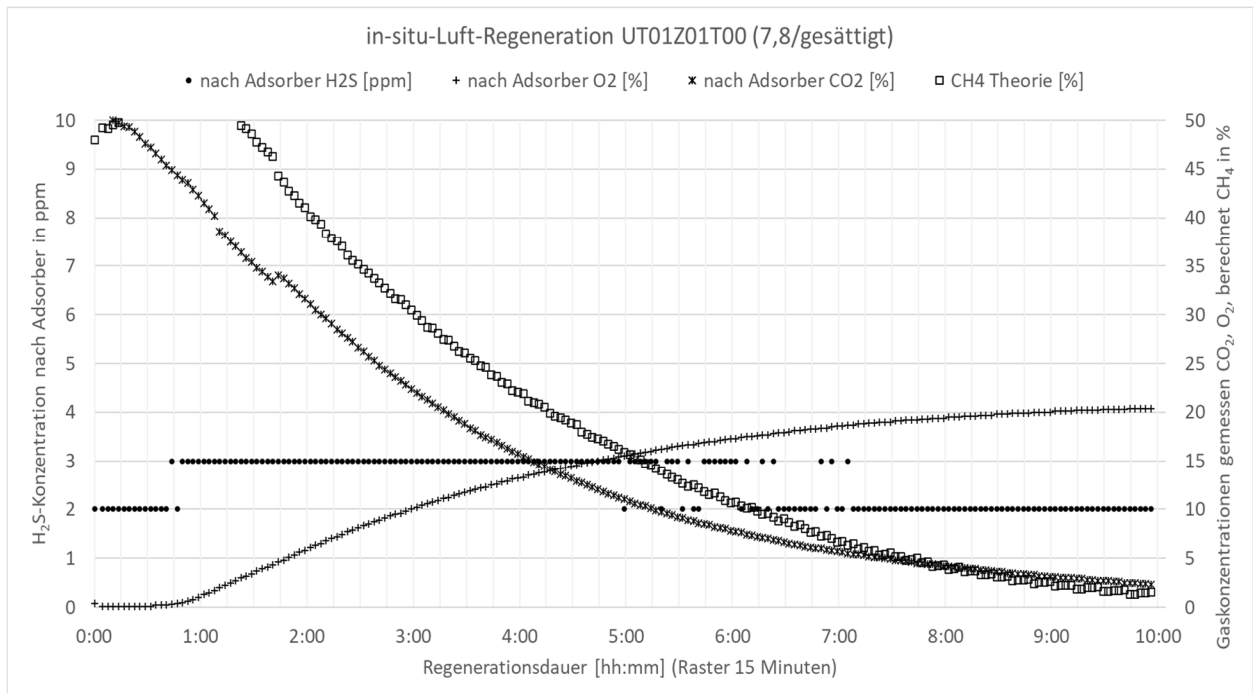


Abbildung 37: Aufzeichnung erwartungsgemäßer Verlauf in-situ-Luftregeneration bei UT01Z01T00 mit konstantem Luftvolumenstrom 14 l/h – 3 Phasen 1: Zehrung von 0:00 bis circa 0:45; 2: Stabilisierung von circa 1:00 bis 3:00; 3 Ausspülen ab 3:00 - Die vollständige Spülung ohne Reaktion, wäre nach weniger als 5 Minuten abgeschlossen. – Die H₂-Konzentration betrug bei der Regeneration 0 ppm.

Ein abweichender Verlauf, der in-Situ-Luftregeneration ist durch sprunghaften Anstieg der Emission von Schwefelwasserstoff (H₂S) und Wasserstoff (H₂) im Bereich über 100 ppm und Temperaturerhöhung in der Adsorberschüttung gekennzeichnet. Dies kann auftreten, wenn der Adsorber nicht nach den Steuerungsvorgaben betrieben wird (siehe III.2.3). Dadurch wird die unerwünschte Rückreaktion unter Bildung von H₂S nachgewiesen.

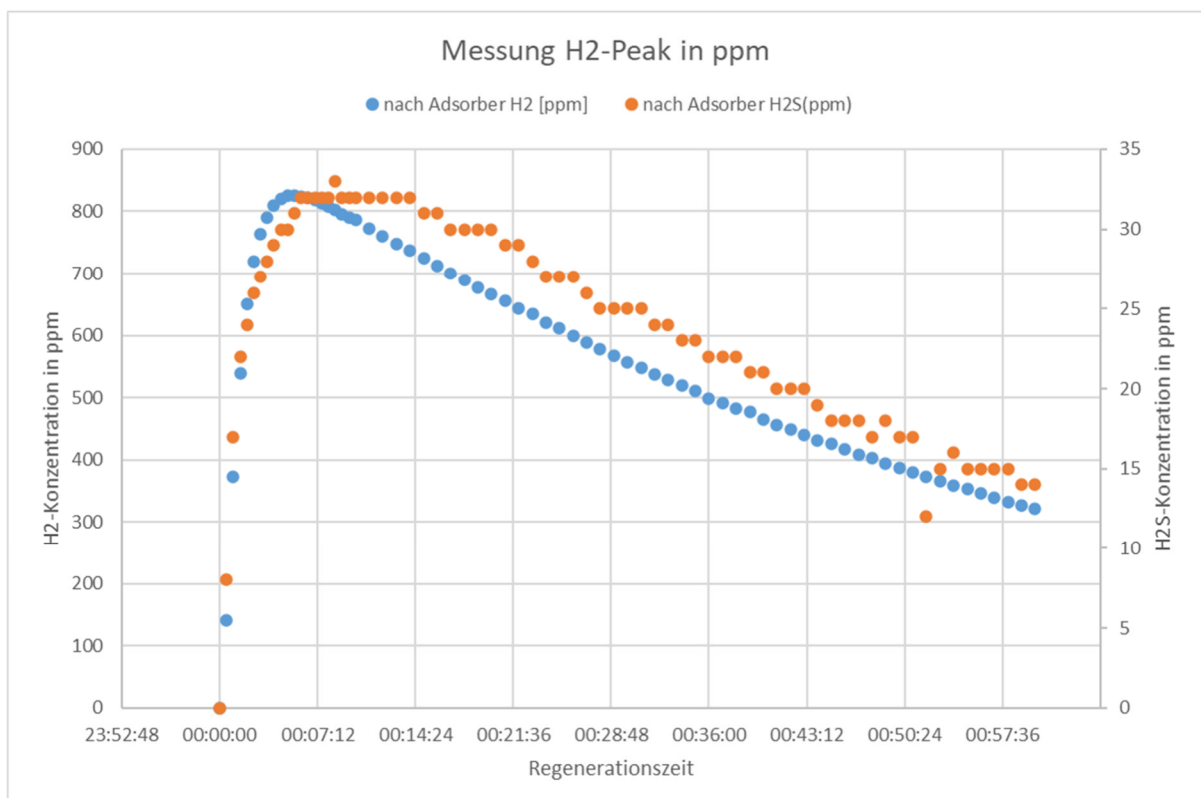


Abbildung 38: H₂-Peak und lineare Abnahme, H₂S-Peak minimal (Konzentration nach Beladung ~ 22 ppm, UT02Z02T01)

In Abbildung 38 ist der Verlauf sprunghafter Anstiege der H₂S- und H₂-Konzentrationen dargestellt. Während der Versuchsphase wurden einige Regenerationen durchgeführt, bei denen Emissionen auftraten. Die beobachteten Maxima lagen mit ca. 2000 ppm (H₂) und ~ 100 ppm (H₂S) im sicherheitstechnisch beherrschbaren Bereich. Wie in Abbildung 38 zu erkennen, tritt eine Konzentrationserhöhung messbar in wenigen Minuten auf. Die Detektion von H₂S oder H₂ Emissionen erfordert, dass die Regeneration abgebrochen wird, wobei im Projektzeitraum die erforderlichen Grenzwerte für den Abbruch festgelegt werden konnten. Nach dem Abbruch und Abkühlen kann die Regeneration wieder aufgenommen werden. Es wurde mehrfach nachgewiesen, dass mit dieser Maßnahme wieder planmäßige Regenerationen durchgeführt werden können. Aus den Technikumsversuchen wurden Pelletproben mit XRD analysiert.

Die abweichende Regeneration wurde auf die zeitweise Überschreitung der maximalen *Beladungskapazität* zurückgeführt. Dabei wurde ein Grenzwert pro Zyklus von 9 g S / L_{Ads} basierend auf der Beschichtungsmenge definiert und verifiziert. Die Betriebsvorgaben, die zu einer Nutzung von 10 Beladungszyklen führten, sind in Tabelle 9 dargestellt.

III.2.3 Prozess- und Steuerungsentwicklung Biogasentschwefelung und In-Situ-Luftregeneration mit realem Biogas (GICON, IKTS)

Das im Folgenden grob beschriebene Steuerungskonzept wurde nach einer zusätzlichen Anpassung des Teststandes angewendet. Für den Einsatz der Messtechnik sind prozessbezogene und sicherheitsrelevante Vorgaben zu unterscheiden.

Tabelle 10: Überblick zu prozessbezogenen Auslegungs- und Betriebsparametern

Parameter	Funktion	Erfassung/Anwendung
Raumgeschwindigkeit	Limitierende Konstruktionsvariable	Mit Sicherheitsfaktor, auf Basis der Versuchsergebnisse festgelegt
Zyklenanzahl bis thermische Regeneration	Konstruktionsvorgabe und Prüfvariable	Abhängig von allen folgenden Betriebsparametern
Gesamt-Beladungskapazität	Leitwert für Übergabe des Adsorbentmaterials zur thermischen Regeneration	In Versuchen bestimmt, Sollwert für Steuerung
Grenz-Beladungskapazität	Auslegungswert für definierte maximale Beadnungsmenge bis zur In-Situ-Luftregeneration	In Versuchen bestimmt, Sollwert für Steuerung
Abnahme Beladungskapazität pro Zyklus	Limitierender Leistungsfaktor, Betriebsvorgabe zur Beladungsdauer	In Versuchen bestimmt, Prüfvariable
Reinigungsleistung	Prüfvariable für Betrieb	Auswertung durch Datenerfassung

Im Folgenden sind die wichtigsten prozessbezogenen Vorgaben für den Beladungsbetrieb, unter Berücksichtigung der in Tabelle 10 dargestellten Parameter, zusammengefasst:

1. Raumgeschwindigkeit auf 100 - 500 h⁻¹ begrenzen
2. Biogas ohne Vortrocknung in den Adsorber übergeben
3. Die Volumenanteile für O₂, H₂, H₂S, CO₂/CH₄ im Roh- und Reingas 5 – 10 minütlich erfassen
4. Beladungsmenge pro Zyklus auf definiertes Maximum begrenzen
5. Durchbruch (H₂S > 20 ppm) vermeiden
6. Betriebsdauervorgaben für Beladungszyklen sind abhängig von der H₂S-Konzentration im Rohgas und dem Adsorbervolumen, wobei die Masse des abgeschiedenen Schwefels aus der Differenz H₂S (Reingas – Rohgas) berechnet werden kann. Folgende Grenzwerte müssen im Beladungsbetrieb eingehalten werden:
 - a. Betrieb Zyklus 1 – 3 bei Beladung ca. 70% der definierten maximalen Beladungsmenge pro Zyklus beenden
 - b. Betrieb Zyklus 4 – 8 bei Beladung ca. 50% beenden
 - c. Betrieb Zyklus 9 / 10 bei Beladung ca. 25% beenden
7. Nach Zyklus 10 thermische Regeneration durchführen

Die o.g. Angaben müssen in Abhängigkeit des Adsorbervolumens in Betriebszeiten für die Beladungszyklen umgerechnet werden, die als Steuerungsvorgaben verwendet werden können.

Die abweichenden Messbereiche für die Gaskonzentration in den verschiedenen Betriebsphasen (Beladung, in-Situ-Regeneration), die erforderlichen Zeitabstände bei der Messwerterfassung sowie die notwendige Messgenauigkeit bzw. Ausfallsicherheit stellen hohe Anforderungen an die eingesetzte Messtechnik bzw. den Steuerungsablauf. Auf die Einzelheiten des Steuerungsablaufes wird hier nicht eingegangen. Die Anlagensteuerung sowie -konstruktion muss sicherstellen, dass bei abweichenden Verläufen der in-Situ-Regeneration die Zufuhr von Regenerationsluft schnellstmöglich unterbunden wird und der Adsorber unter Luftabschluss verbleibt.

Im Folgenden sind die wichtigsten prozessbezogenen Vorgaben für die in-Situ-Luftregeneration zusammengefasst:

1. Die Abluftvolumenanteile für O₂, H₂, H₂S, CO₂/CH₄ minütlich erfassen
2. Der Leitwert O₂ – im Adsorber bestimmt die Phase der Regeneration
3. Grenzwerte für Abbruch der Regeneration
 - a. Temperatur im Adsorberbett 80°C
 - b. H₂ und H₂S-Konzentrationen 150 ppm (zu träge für Steuerung)
4. Phase 0:
 - a. Pausenzeit zwischen Beladungsbetrieb und Regeneration beträgt 24 Stunden
 - b. Keine Luftzufuhr in Adsorber
5. Phase 1 Zehrung:
 - a. Grenztemperatur muss vermieden werden (Kontrolle im Adsorberbett),
 - b. Luftvolumenstrom max. 10 - 15 % des Volumenstroms aus Beladungsphase,
 - c. Phase 1 beendet bei O₂-Konzentration in Abluft von 10 bis 15 %-vol.
6. Phase 2 Spülung:
 - a. explosive Atmosphäre muss schnell abgebaut werden (Gasqualitätsmessung in der Abluft),
 - b. Luftvolumenstrom kann sprunghaft auf 100% des Volumenstroms bei Beladung umgestellt werden,
 - c. Phase 2 beendet bei Überschreiten der OEG in Abluft ab CH₄ 17 %-vol.
7. Phase 3 Nachlauf: bei O₂ im Bereich ~ 20 %-vol. für 24 h

Anhand der Betriebserfahrungen im Ablauf der in-Situ-Luftregeneration werden folgende Steuerungsanweisungen vorgeschlagen:

- Zehrungsphase:
 - Sollwerte O₂ = 0 + 3%, H₂ = 0 - 10 ppm und H₂S = 0 - 30 ppm (oder MAK-Wert), t < 80°C
 - *Voralarm:* Bereich H₂ < 150 ppm oder H₂S < 150 ppm oder t > 65°C

- **Alarm:** Bereich $H_2 > 100$ ppm oder $H_2S > 100$ ppm oder $t > 80^\circ C$
 - **Eskalation:** $H_2 > 500$ ppm oder $H_2S > 500$ ppm oder $t > 150^\circ C$
- **Stabilisierungsphase:**
 - Sollwerte $O_2 = 0 + 21,6\%$, $H_2 = 0 - 10$ ppm, $H_2S = 0 - 30$ ppm, $CH_4 = 0 - 100\%$
 - Alarmer aus Zehrungsphase gelten weiterhin
 - **Spülphase:**
 - **Voralarm:** Erreichen UEG ($CH_4 \sim 4,4\%$ -vol.) bis Erreichen OEG ($CH_4 \sim 17\%$ -vol.)
 - Luftregeneration beendet nach Erreichen $O_2 \geq 21,6\%$ für circa 1 – 24 h

Alle o.g. Betriebsalarmer führen zum Abbruch der Regeneration. Bei Einhaltung des Luftabschlusses ist das System gesichert. Nach Erreichen der Sollwerte kann die Regeneration fortgesetzt werden. Dies gilt ebenfalls für die Eskalation. Hier ist jedoch von einer irreversiblen Reduzierung der Beladungskapazität auszugehen.

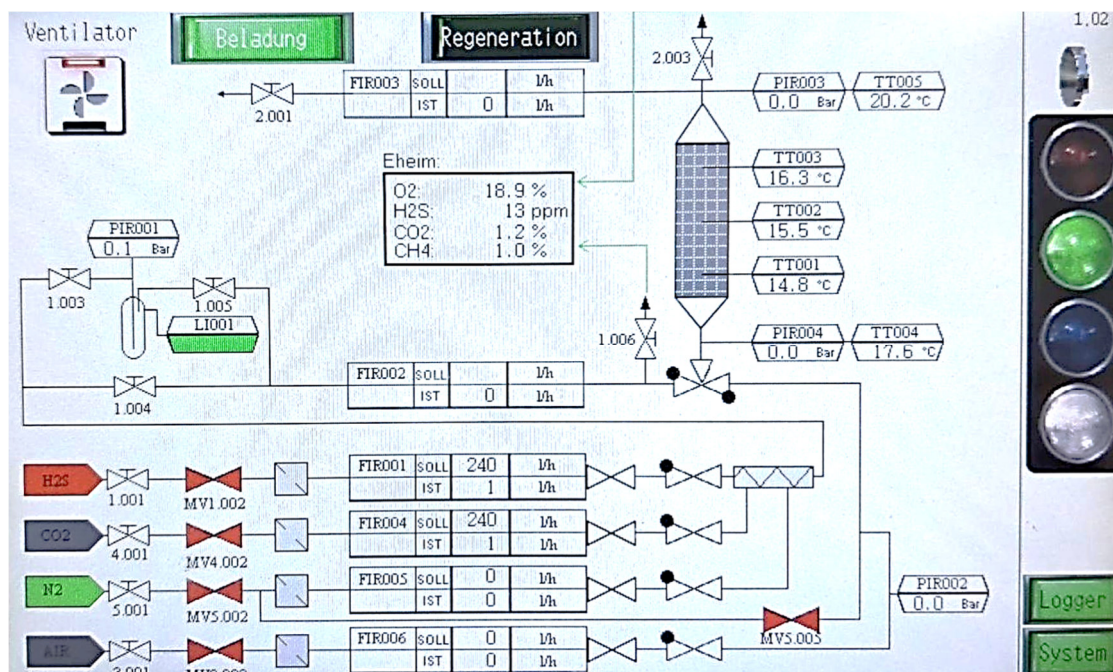


Abbildung 39: Screenshot SPS-Steuerung (Errichter LTC Crimmitschau)

Abhängig von der Positionierung der Gasqualitätsmessung der Abluft ist zu beachten, dass die gemessene Gasqualität nicht in jedem Fall die Abluftqualität repräsentiert. Sofern der Adsorber verschlossen ist, und die Schnittstelle zur Messung in der Leitung nach Adsorber angeordnet ist, wird die Gaszusammensetzung in der Gasleitung gemessen. Dieses Prinzip wurde bei der Erstellung des Sicherheitskonzeptes berücksichtigt. Für die erneute Freigabe der in-Situ-Regeneration nach einer detektierten exothermen Reaktion muss in jedem Fall die Temperatur im Adsorber unter dem erforderlichen Grenzwert sein. Nach Spülung der Abluftleitung sind auch dort die Grenzwerte zur Gasqualität unterschritten. Damit kann die Regeneration erneut eingeleitet werden. Im Steuerungsablauf ist jedoch zu beachten, dass der verbleibende H_2S -Anteil aus dem Adsorber entfernt werden muss. Dies ist nur in mehreren Schritten, unter Verwendung einer Bypass Spülung möglich. Dieses Steuerungskonzept wurde im Rahmen der Technikumsversuche erprobt (siehe Abbildung 39).

III.2.4 Erstellung eines Sicherheitskonzeptes (GICON)

Durch konstruktive Maßnahmen und gezielte Prozesssteuerung kann die Überlastung des Adsorbentmaterials umgangen oder frühzeitig erkannt und unterbunden werden. Aus diesem Grund wurde folgende Auslegung für den Praxiseinsatz vorgeschlagen:

- Verwendung einer Adsorber-Bauform mit Verhältnis Höhe / Durchmesser mindestens 4:1, sicherer 6:1
- „Überfahren“ vermeiden durch Einhaltung der Steuerungsvorgaben
- Möglichkeit der exothermen Reaktion bei Konstruktion beachten
 - o Temperaturanforderungen für Baumaterial gemäß Steuerungskonzept, Verwendung nicht-brennbarer Behälter
 - o Luftabschluss mit leichtem Über-/Unterdruck, aber < 0,5 bar gewährleisten (Druckbehälterrichtlinie vermeiden)
 - o Bypass-Leitung zur Spülung der Abluftleitung vorsehen
- Einsatz min. 3 Temperatursensoren im Kernstrom des Adsorbers (SIL 1)
 - o Eingangstemperatur in Schüttung
 - o Kerntemperatur der Schüttung
 - o Ausgangstemperatur
- Gasqualitätsmessung für Biogas und Freigabemessung für Ex-Zonen
 - o Im Prozess VOR und NACH Adsorber H₂ (0 – 5.000 ppm), CH₄ (0 – 100%), CO₂ (0 – 100%), H₂S (0 – 5.000 ppm), O₂ (0 – 21,6%)
- Bei Ausrüstung der Gasqualitätsmessung auf Messgenauigkeit achten, ggfs. Probenahmeleitungen spülbar ausführen, um Gasreste (H₂S) zu vermeiden
- Aufstellbereich sollte planerisch wie eine klassische Gasaufbereitung (Gastrockner, Gasverdichter) behandelt werden
- Ausrüstung mit flexibler Zugabe der Regenerationsluft und Vorrat, ggfs. durch Kompressor mit Druckspeicher

Die Nicht-Einhaltung der Grenzwerte kann zu hohen H₂S-Konzentrationen in der Abluft führen, die dann als Havarie anzuzeigen wären. Zur Vermeidung wird die Nutzung eines Bypass-Filters vorgeschlagen, der ggfs. H₂S in der Abluft neutralisiert. Dafür kommen mehrere Systeme in Frage. Naheliegend ist die Verwendung eines kleineren Adsorbers, analog zu marktüblichen „Polizeifilter“-Konzepten bei Aktivkohleanwendungen. Dieser Adsorber kann mit Suriox-Pellts oder Aktivkohle ausgerüstet sein und ist ausschließlich zur Reinigung der Abluft erforderlich. Durch die gezielte Vermeidung der exothermen H₂S-Bildung kommt der Filter bestenfalls nicht zum Einsatz. Eine andere Möglichkeit ist die nasschemische Neutralisierung der Abluft, die im Projekt nicht weiter geprüft wurde.

III.2.5 Vorbereitung praxisnahe Erprobung und Bewertung von Betriebs- und Leistungsparameter der Prozessstufen Biogasentschwefelung und In-Situ-Regeneration (GICON, LTC, IKTS)

Für den Bau und Betrieb müssen verschiedene Rechtsvorschriften in Bezug auf Wasser- und Luftreinhaltung sowie Arbeits- und Anlagensicherheit berücksichtigt werden.

Grundsätzlich ist eine Einschätzung der Adsorberpellets durch Bestandteil Eisen-(II)-Sulfat als wassergefährdend möglich. Dementsprechend wäre eine Anzeige nach §15 BlmschG zur Nachrüstung mit dem Adsorber-Katalysator erforderlich. Beim Bau des Katalysators müsste dementsprechend eine wasserundurchlässige Gründung vorgesehen werden (Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 2017).

Im Inneren des Katalysators kann eine explosive Atmosphäre entstehen. Diese e. A. wird nicht durch H_2 hervorgerufen, dessen Konzentration deutlich unter der UEG liegt (40.000 ppm) und vernachlässigt werden kann. Das Austreiben von Biogas, während der in-Situ-Luftregeneration, ruft einen Betriebszustand im Explosionsbereich hervor (CH_4 UEG 4,4% bis OEG 17%-vol.). Durch die planmäßige Wiederholung der Luftregeneration tritt diese e. A. kurzzeitig, aber regelmäßig auf. Mit einem Luftvolumenstrom von 100% des Rohgasvolumenstromes kann der Bereich UEG – OEG innerhalb weniger Minuten durchfahren werden. Unter der Annahme einer Beladungskapazität von $40 \text{ g/L}_{\text{Ads}}$, wären in einer Anlage mit 8000 Betriebsstunden jährlich 150 Regenerationen geplant, wobei insgesamt etwa 40 Betriebsstunden eine e. A. im Filter herrscht.

Das gesamte Gassystem bei Biogasanlagen, bestehend aus Reaktor, Gaslager, Gasleitungen, Gasreinigung und Verwertung, ist üblicherweise der Zone 2 zuzuordnen, da bei Öffnung zu Wartungs- und Reparaturarbeiten Luft eindringt und eine e. A. entsteht. Jedoch tritt bei der in-Situ-Luftregeneration des Adsorberfilters und der anschließenden Wiederinbetriebnahme regelmäßig eine e. A. auf, so dass die Bewertung Zone 1 naheliegend ist. Es wird empfohlen den Adsorber mit e. A. vom Gassystem der BGA zu trennen oder entsprechend zu inertisieren, damit sich die Einordnung Zone 1 nicht auf die Bestandsanlage ausweitet.

Die unerwünschte Bildung von H_2S bei der Luftregeneration ist mit einem deutlichen Temperaturanstieg verbunden. Daher muss der Reaktionsablauf sicher durch Temperatursensoren im Adsorberbett detektiert werden. Dazu sind entsprechende Nachweise (SIL) zu erbringen.

Zur Gewährleistung der Umwelt- und Arbeitssicherheit sind grundsätzlich H_2S -Emissionen durch das System zu vermeiden, das Tolerieren kann weitreichende Folgen auf die Genehmigung haben. Bei der in-Situ-Luftregeneration wurden bei der planmäßig verlaufenen Regeneration eine H_2S -Konzentrationen in der Abluft von 0 – 3 ppm gemessen. Das Auftreten der unerwünschten Nebenreaktion wird durch Werte $> 100 \text{ ppm}$ angezeigt, die sprunghaft auf $\sim 1.000 \text{ ppm}$ ansteigen können.

Die olfaktorische Wahrnehmungsgrenze für H_2S liegt unter 1 ppm und wird als AEGL-1-Niveau bezeichnet. Abhängig von der Bestandsgenehmigung der Biogasanlage kann eine Geruchsprognose durch die Filternachrüstung erforderlich werden. Der in Deutschland anerkannte MAK-Wert liegt mit 5 ppm bereits über der Wahrnehmungsschwelle. Ausgehend vom MAK-Wert ist dementsprechend eine Emission von 5 ppm H_2S als ungefährlich eingestuft und sollte als Schwellenwert für den Betrieb gelten. Als maximal mögliche Konzentrationswerte für eine Exposition werden die AEGL-2-Werte vom UBA anerkannt (National Research Council (U.S.) 2000). Diese werden allerdings der Störfallverordnung zugeordnet.

Tabelle 11: Bewertungsvorschlag Ex-Bereich Adsorber-Katalysator

Bereich	Umgebung und Inneres der Gasreinigungsanlage (Entschwefelung)
Bewertung	Umgebung: keine Zone Im Inneren bei Wartungs- und Reparaturarbeiten g. e. A. möglich: Zone 2 Bei Luftregeneration und Wiederinbetriebnahme r. e. A.: Zone 1
Begründung	Entschweflungsanlage ist technisch dicht. Wiederkehrende Prüfung auf Dichtheit. Für Reparaturen und Wechsel des Adsorbermaterials liegen Arbeitsanweisungen vor. Für Regeneration liegen redundante Steuerung und Arbeitsanweisungen vor, die Ausweitung der e. A. auf benachbarte Anlagenteile verhindern.
Maßnahmen	Wird die Anlage geöffnet, muss die Gaszusammensetzung im Inneren und in der Umgebung kontinuierlich überwacht werden. Bei Regeneration ist die Anlage vom Gassystem getrennt und bei Wiederinbetriebnahme liegt durch Inertisierung keine e. A. vor. Die Gaszusammensetzung im Inneren und in der Umgebung wird kontinuierlich überwacht.

Tabelle 12: Konzentration und Expositionsdauer Schwefelwasserstoff (National Research Council (U.S.) 2000)

Dauer	10 min	30 min	60 min	4 h	8 h
AEGL 2 in ppm	< 41	< 32	< 27	< 20	< 17

Es kann somit in der Planungsphase einer Praxisanlage erforderlich werden, bei den Betriebszuständen der in-Situ-Luftregeneration deutlich geringere Grenzwerte für die Abluftkonzentrationen anzusetzen, als für die prozessbezogene Betriebsführung notwendig wären. Wobei weiterhin zu prüfen ist, ob das Auftreten als Störfall betrachtet werden müsste oder als vermeidbarer Betriebszustand gilt. Die in Tabelle 12 aufgeführten Werte stellen die Obergrenze von Expositionen dar, die als unschädlich betrachtet werden. Das Betriebskonzept einer Praxisanlage muss nachweisen, dass Expositionen durch betriebsbezogene H₂S-Emissionen vermieden werden oder mindestens unter den angegebenen Werten liegen. Dies ist weitgehend durch die Außenaufstellung möglich, wobei insbesondere umlaufende Brandabstände (3 m) und wasserrechtliche Anforderungen im jeweiligen Bundesland beachtet werden müssten.

Zur Vorbereitung der praxisnahen Erprobung und Bewertung von Betriebsparameter erfolgte durch den Betreiber die Biogasanlage der Bioenergie Thüringer Vogtland GmbH (BTV) vorbereitende Untersuchungen zur Integration eines Testmoduls für die Biogasentschwefelung. Im Rahmen eines Unterauftrags wurden folgende Arbeitsinhalte bearbeitet:

- a) Positionierung Testmoduleinheit
- b) Einbau Bypass System in Vorbereitung für Einbindung Testmodul
- c) Monitoring Bypass-Gasleitungsstrecke ohne Testmodul
- d) Bewertung der Integration des Testmoduls
- e) Vorhaltung Betriebs- & Versuchsfläche der Biogasanlage
- f) Zuarbeit zum Lastenheft Testmodul

Gemeinsam mit dem Betreiber der Biogasanlage wurden durch LTC-Voruntersuchungen zur ingenieurtechnischen Auslegung der Filteranlage zur Biogasentschwefelung für einen Rohgasvolumenstrom von bis zu 10 m³/h durchgeführt. Die Praxisbiogasanlage hat eine installierte elektrische Leistung von 104 kW und wird hierzu mit einem durchschnittlichen Rohgasvolumenstrom von 50 bis 60 m³/h versorgt (in Abhängigkeit des Methananteils im Biogas schwankt die Nachfragemenge durch das Blockheizkraftwerk (BHKW)).

Nachfolgend werden beispielhaft ausgewählte Arbeiten kurz beschrieben. Weitere Details sind im Endbericht „Vorbereitung der Integration eines Testmoduls für die Biogasentschwefelung in einer Biogasanlage“ zusammengestellt.

Die Analyse der möglichen Einbaulagen unter Berücksichtigung des erforderlichen Rohgasvolumenstroms von 10 m³/h zur Biogasentschwefelung im Bereich der Rohbiogaszuleitung Nachgärer – BHKW erbrachte dabei folgende Varianten

- Variante 1: Rohgasleitung Abgang Nachgärer als Bypass
- Variante 2: Rohgasleitung nach Grobfilter vor Eingang BHKW
- Variante 3: Einbindung in die Rohgasleitung Übergang Gasregelstrecke im BHKW

Alle drei Varianten wurden durch den Einsatz von Filtermodulen mit nichtverschleißenden Filtergeweben der nachfolgenden Varianten getestet, um mögliche Gegendruck- sowie Unterdruckerfordernungen der Gasregelstrecke zu bestimmen. Dabei kann festgehalten werden, dass die PES-Strukturen aufgrund der geringeren Dichte niedrigere Variationen im Unterdruckverhalten in der Gasregelstrecke hervorgerufen haben. Zwischen den Einbaulagenvarianten konnten im Ergebnis keine signifikanten Abweichungen festgestellt werden. Aus Sicht der Montage als auch der Überwachung wurde die Einbaulage Variante 3 für die Einbindung der Versuchsanlage gewählt.



Abbildung 40: Filtergewirke PES (Quelle BTV)



Abbildung 41: Filtergewirke PES/CV (Quelle BTV)



Abbildung 42: Gasregelstrecke der Biogasanlage BTV (Quelle BTV)

Auf Basis dieser Versuche wurden mit nichtbeschichteten Pellets unterschiedliche Versuche zur Durchströmung der Pellets im Bypass mit einem Volumenstrom von 10 m³/h durchgeführt. Zur

Veranschaulichung der Versuchsdurchführung wurde ein Plexiglasrohr (DN50/44) mit einer losen Schüttung auf einer Länge von 50 cm mit einer Fluidgeschwindigkeit von 4,3 m/s beaufschlagt und durchströmt. Diese Geschwindigkeit liegt in der Gasregelstrecke an.

Aus den ersten optischen Beurteilungen hat sich ergeben, dass die Pellets ein schwebendes und zum Teil zirkulierendes Bett ausbilden. Durch das sich bewegende Bett wird ein abrasiver Verschleiß erwartet, der evtl. nachteilige Auswirkungen auf die Gasnutzung (z.B. BHKW) haben kann. Die Ausbildung eines schwebenden Bettes ist bei der Auslegung der Versuchsanlage zu vermeiden.

Darauf aufbauend erfolgte ein Monitoring und die Analyse der Gasdruckverhältnisse zwischen Regel- und Bypassbetrieb der Anlage in Vorbereitung der Einbindung des Testmoduls. Bei einem Rohgasvolumen von im Regelbetrieb 60 m³/h wurden je Stunde 10 m³ über die Bypassstrecke geführt. Bereits diese Auftrennung der Gasleitungen führte zu Druckspitzen und einem „Betrieb mit Pulsation“.

Die Herausforderung bei der Integration der Filteranlage ist, dass der maximale Ansaugdruck in der Gasregelstrecke vor dem Eingang des Biogases in das BHKW nicht unter – 19 mbar fallen darf. Bei einer Überschreitung des Ansaugdrucks wird die Ansaugung des Biogases und anschließende Verdichtung automatisch heruntergefahren und das BHKW außer Betrieb genommen. Es wird an dieser Stelle vermutet, dass die unterschiedlichen Rohrquerschnitte zu Beeinträchtigungen führen und eine zusätzliche Ventilation für den Bypass erforderlich wird.

Auf Basis der Auslegungsparameter sowie der Randbedingungen der Biogasanlage erfolgte durch die LTC eine Entwurfsplanung. In der nachfolgenden Abbildung 43 ist die Filteranlage für die praxisnahe Erprobung dargestellt, wobei für die Auslegung der Filteranlage folgende Parameter durch die LTC im Rahmen der Anlagenplanung und -konstruktion berücksichtigt wurden:

- Abmessungen (LxBxH) 700 mm x 700 mm x 1000 mm
- Rohgasvolumenstrom 10 m³/h
- Rohgasgeschwindigkeit im Filter 0,3 m/s
- Verweilzeit im Filter 3,5 s

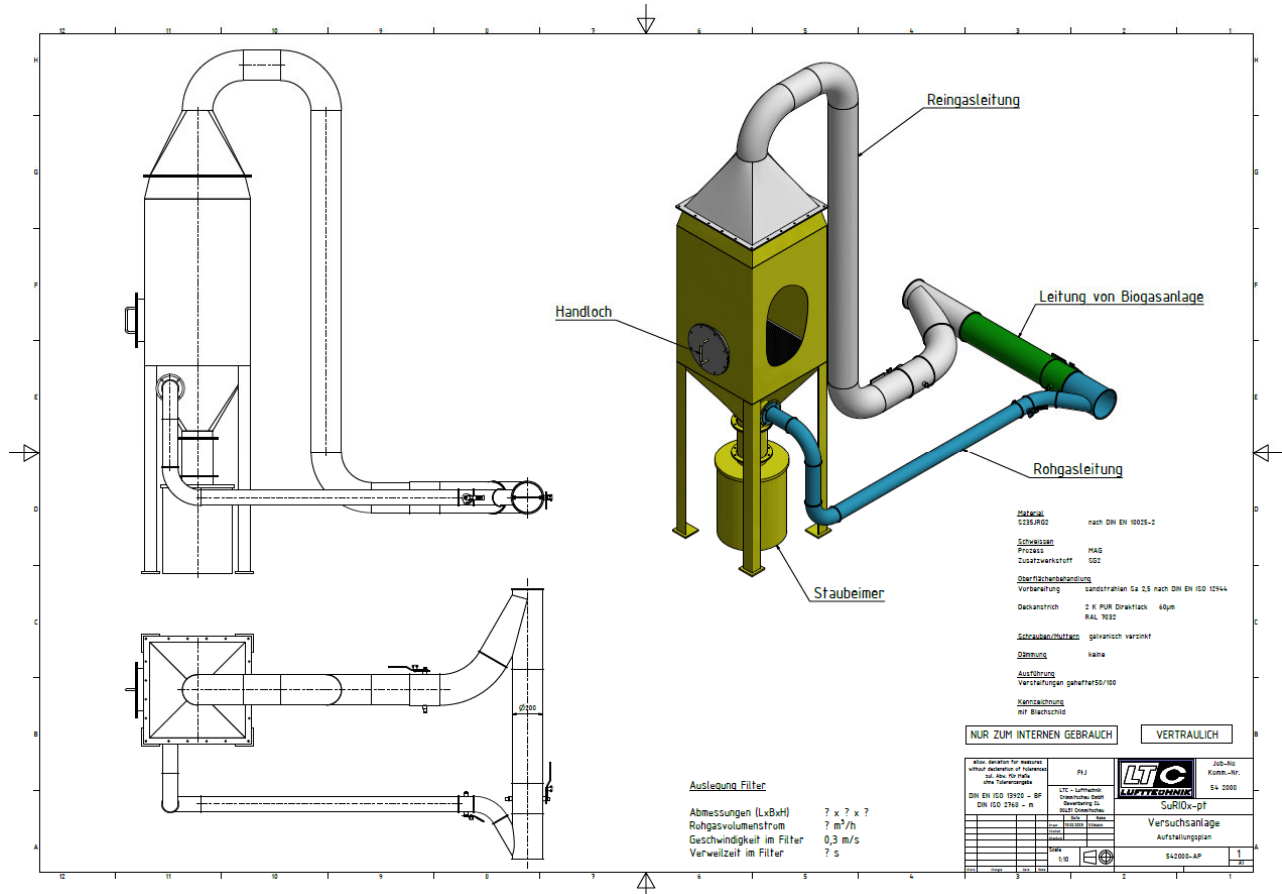


Abbildung 43: Filteranlage für den Praxisbetrieb (Quelle LTC)

Aus den Arbeiten zur Integration des Testmoduls und dem Monitoring ergaben sich die nachfolgenden Schlussfolgerungen für die Prozessentwicklung:

- Beim Einbau einer Filtrationseinheit mit loser Schüttung sollte die vertikale Einbaulage gewählt werden, welche aus Sicht der durchgeführten Versuche als aussichtsreich zu bewerten ist.
- Beim Einbau einer Filtrationseinheit bspw. in eine Gasregelstrecke sollte vorteilhafterweise die Inbetriebnahme in einem langsamen Anfahren erfolgen, um sowohl Setzungsprozess im losen Schüttungsbett zu ermöglichen als auch mögliche Pulsationen in der Gasregelstrecke zu vermeiden. Eine schlagartige Öffnung der Gasstrecke resultiert aller Voraussicht nach in einem zu hohen Unterdruckanstieg und führte zu einem automatischen Herunterfahren des BHKW.
- Auf Basis der Versuchsdurchführungen ist es von übergeordneter Bedeutung, dass die Schüttung keine Bewegung erfährt. In diesem Zusammenhang ist entweder die vertikale Einbaulage zu wählen (u a. für lose Schüttung der SuRIOx Pellets) bzw. eine vorgespannte „Filterpatrone“ bzw. „Filterkassette“ in den zu reinigenden Gasvolumenstrom einzubringen.

Im Ergebnis der Vorunteruntersuchungen war es nicht möglich auf der Biogasanlage Gottesgrün die gesamte Versuchseinrichtung (Testmoduleinheit in Bypass-Strecke) zu positionieren.

III.2.6 Untersuchungen mit realem Biogas (IKTS)

Auf Grund der oben beschriebenen Beschränkung erfolgte der Test mit realem Biogas mit einer mobilen Versuchsanlage der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH (DBI). Die Versuche wurden mit Biogas (Klärgas) der Kläranlage Radeberg durchgeführt. Folgende Abbildung zeigt die Versuchsanlage sowie die Einbindung auf der Kläranlage. Die Kläranlage und die Faulung wird durch die Bio-Verwertungsgesellschaft Radeberg mbH betrieben. Auf Grund der Vergärung von Industrieabfällen kam es zu starken Schwankungen der H₂S-Konzentrationen.

- Substrate: Faulschlamm aus kommunalen Abwässern, Industrieabfälle (Fette)
- Biogasproduktion: 120-250 m³/h (i.N.)
- Entschwefelung:
 - intern (tlw.) Eisen(III)-Chlorid
 - Extern: Aktivkohleadsorption
- H₂S-Konzentrationen (nach Fermenter): im Versuchszeitraum: 50...650 ppm



Abbildung 44: Mobile Versuchsanlage des DBI (Quelle DBI)



Abbildung 45: Einbindung auf der Kläranlage Radeberg (Quelle DBI)

In der folgenden Tabelle sind die Anlagen- und Versuchsparameter aufgeführt.

Tabelle 13: Anlagen- und Versuchsparameter der mobilen Versuchsanlage DBI

Anzahl Kolonnen	2
Innendurchmesser	40 mm
Höhe Kolonne	700 mm
Max. Schüttvolumen	860 cm ³
Max. Volumenstrom	10 L/min (Einzelbetrieb Modul oder Kaskadenbetrieb) 5 L/min (Parallelbetrieb)
Raumgeschwindigkeit	34 – 4775 1/h
Gastrocknung	Optionale Gastrocknung
Gasanalyse (Roh/Rein)	H ₂ S, O ₂ , CH ₄
Weitere Datenerfassung	Volumenstrom, Temperaturen im Schüttgut, Druckverlust, Magnetventilstellungen

Beim Versuch FT02 kam es zu Schwankungen H_2S -Konzentrationen im Ausgang der Kolonne. Im Rohgas konnte allerdings kein starker Anstieg festgestellt werden. Die Ursachen für diesen Anstieg konnten im Rahmen dieses Versuchs nicht gefunden werden.

Die Auslegungsparameter aus den Laboruntersuchungen mit synthetischem Biogas konnten im Rahmen der Untersuchungen bestätigt werden. Innerhalb der Versuche wurde keine Variation der Raumgeschwindigkeit durchgeführt. Die Reinigungsleistung konnte bei 480 1/h bestätigt werden. Ebenso wurde erwartungsgemäß die lineare Abnahme der Beladungskapazität pro Zyklus, analog zu Technikums- und Laborversuchen beobachtet. Bezüglich der Gesamt-Beladungskapazität wurde nur 30% Technikumswerte erreicht. Dies ist auf den strömungstechnisch nicht optimalen Versuchsaufbau und die schwankenden thermodynamischen Bedingungen zurückzuführen.

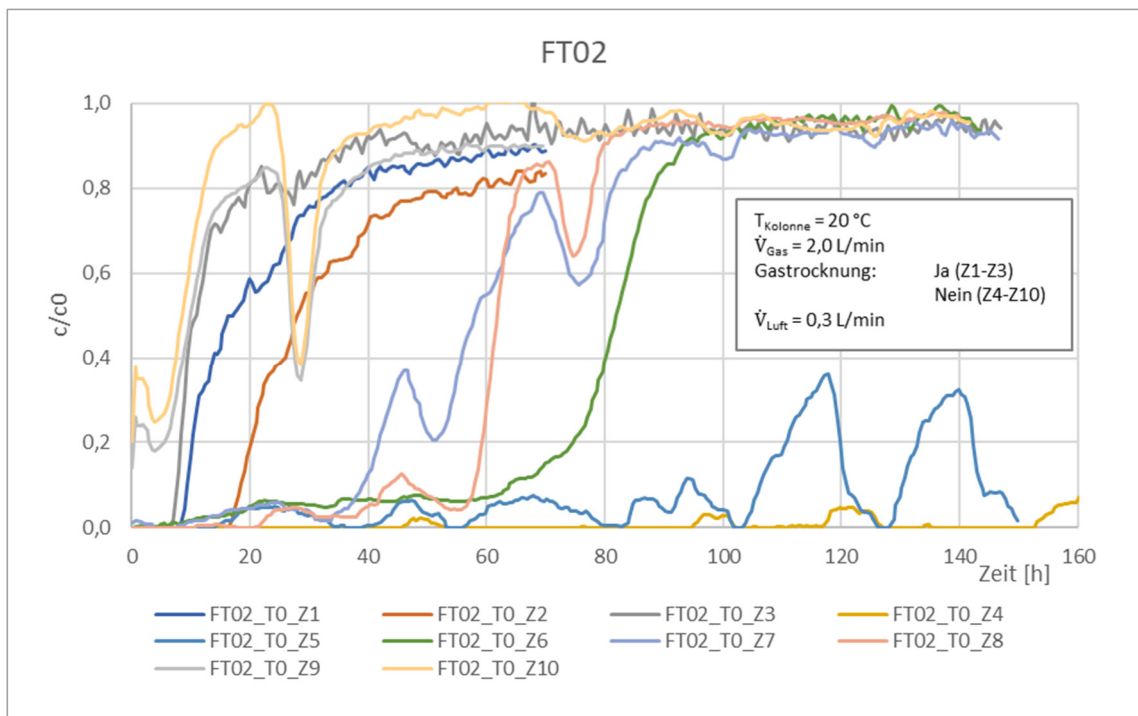


Abbildung 46: Durchbruchkurven Versuch FT02

III.3 Thermische Regeneration Adsorberschäume

III.3.1 Erarbeitung und Erprobung von Maßnahmen zur Vermeidung von Oxidbildungen auf der Adsorberoberfläche (IKTS)

Die thermische Reaktivierung wurde in der Vorgängerprojekten standardmäßig unter Stickstoff als inertes Spülgas durchgeführt. Für die einfachere technische Umsetzung sollte geprüft werden, ob sich Luft ebenfalls als Spülmedium bei der thermischen Reaktivierung von Adsorberpellets eignet oder ob das zu einer verstärkten Oberflächenoxidation der Pellets führt. Dazu erfolgten detaillierte Untersuchungen zur Oxidbildung auf der Adsorberoberfläche unter Luft bzw. Stickstoff, für die ein horizontaler Rohrfen mit geregelter Gasdurchströmung verwendet wurde. Für die Versuche wurden separat beschichtete und beschwefelte Pelletschüttungen mit einem Volumen von jeweils 15 ml verwendet. Dabei wurden die Beschichtungsbedingungen reproduzierbar gestaltet, so dass alle Pelletschüttungen nach der Calcinierung eine Adsorberbeladung von 66-68 g/l aufwiesen. Für die Untersuchung der chemischen Veränderung der Adsorberoberfläche im Prozess der Schwefeladsorption und -desorption wurde jede Pelletschüttung einzeln bei Raumtemperatur mit einem Gasgemisch von 500 ppm H₂S in N₂ mit Schwefel beladen, bis ein Schwefelwasserstoffdurchbruch mit einem Restgehalt von 380 ppm H₂S im Abgas erreicht war (UL04 bis UL15, vgl. Absatz III.2.1). Damit lagen die Schwefelbeladungen für alle Schüttungen auf etwa dem gleichen Niveau.

Nach der Schwefeladsorption erfolgte für die Probe eine thermische Reaktivierung zur Schwefeldesorption unter Stickstoff bzw. Luft und Variation der Desorptionstemperatur, wobei die Masseänderungen bei der Schwefeladsorption bzw. -desorption bilanziert wurden. Die Proben wurden vor dem Wiegen unter konstanten Bedingungen getrocknet, um das Mitwiegen möglicher Restfeuchtigkeit auf den Pellets zu vermeiden. Die Trocknungsschritte erfolgten jeweils für 20 Stunden bei 50 °C und Durchströmen der Pellets mit 1 lN/min Stickstoff. Bewertet wurden die Aufnahmekapazität an Schwefel der jeweiligen Pelletschüttung (Δm Schwefelbeladung bei Adsorption / Schüttungsvolumen) als auch die Massenabnahme durch die thermische Reaktivierung (Betrag von $\{\Delta m \text{ thermische Reaktivierung} / \text{Schüttungsvolumen}\}$). Weiterhin wurde die aus beiden spezifischen Gewichtsangaben berechnete Entschwefelungsrate ausgewertet, die sich unter der Annahme ergibt, dass die Masseänderung der Pelletschüttungen ausschließlich auf die Schwefeladsorption und -desorption zurückzuführen sind. Die Vergleichbarkeit der Schüttdichten der verschiedenen Pelletschüttungen wurde durch Verwendung baugleicher Probenröhrchen sichergestellt. Bei der in Abbildung 47 dargestellten temperaturabhängigen Schwefeldesorption unter Stickstoffdurchfluss ergeben sich bei 250 °C, 350 °C und 400 °C nahezu gleiche Entschwefelungsraten. Diese liegen im Bereich von 85 %. Deutliche Abweichungen zeigen dagegen die Versuche bei 300 °C mit Entschwefelungsraten im Bereich von 30 %. Allerdings konnte für dieses Verhalten trotz der Durchführung von Wiederholungsversuchen keine Ursache ermittelt werden.

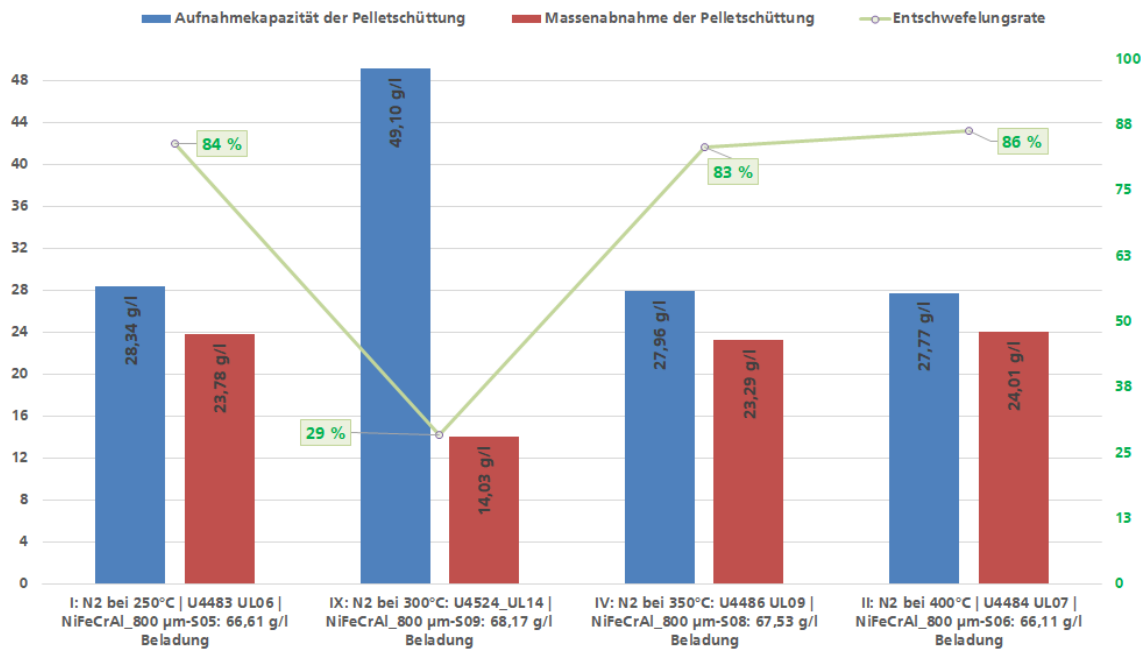


Abbildung 47: Entschwefelungsversuche an Pelletschüttungen unter Stickstoffdurchfluss mit Temperaturvariation (Quelle IKTS)

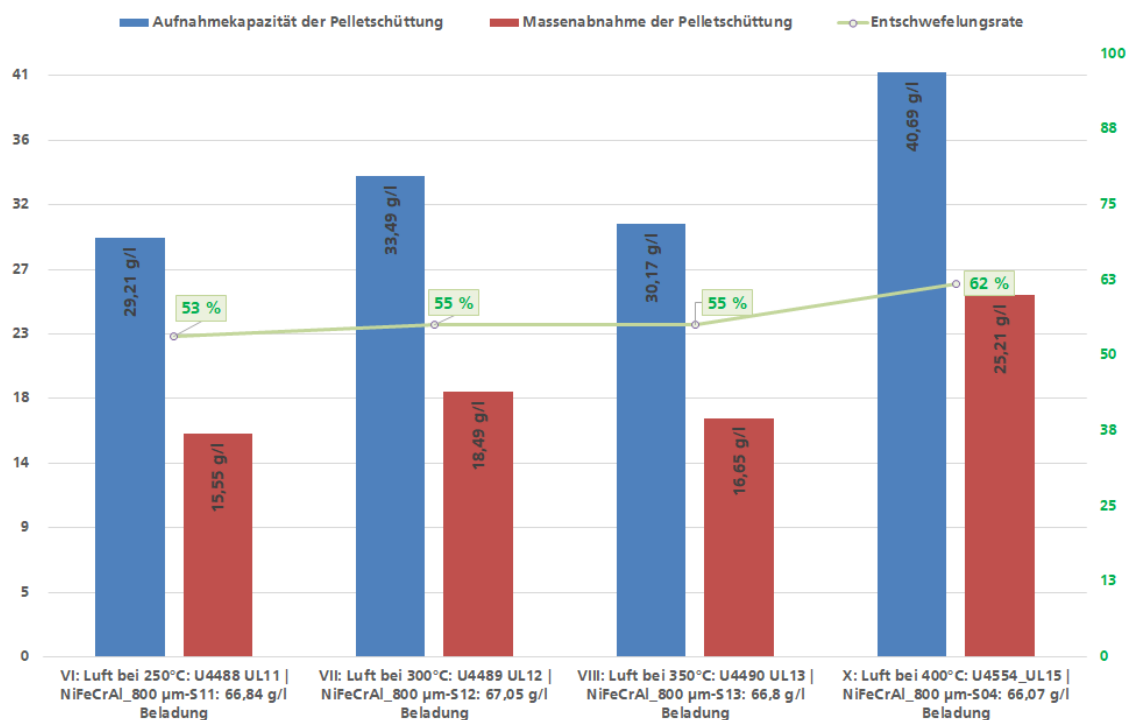


Abbildung 48: Entschwefelungsversuche an Pelletschüttungen unter Luftdurchfluss mit Temperaturvariation (Quelle IKTS)

Im Vergleich zur thermischen Reaktivierung unter Stickstoff fällt der Masseverlust bei der Schwefeldesorption unter synthetischer Luft geringer aus. Bei der in Abbildung 48 dargestellten temperaturabhängigen Schwefeldesorption unter Durchfluss von kohlenwasserstofffreier synthetischer Luft ergibt sich, ohne Einbezug möglicher chemischer Änderungen des Adsorbens, zwischen 300 °C und 350 °C eine gleiche Entschwefelungsrate von 55 %. Bei 250 °C liegt die Entschwefelungsrate geringfügig niedriger und bei 400 °C sieben Prozent höher. Da aber bei

Entschwefelung mit Luft durch Änderung des Oxidationszustands des Adsorbens die Gewichtsabnahme der Pelletschüttung durch Schwefelaustrag mit der Gewichtszunahme durch Oxidation überlagert sein kann, wurde vermutet, dass unter diesen Reaktionsbedingungen eine stärkere Oxidation des Adsorbermaterials erfolgt.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktionsmechanismen bei der Schwefelentfernung wurden Be- und Entschwefelungsversuche mit dem für die Pelletbeschichtung verwendeten Adsorberpulver durchgeführt. Dafür wurde eine Pulvercharge nach H₂S-Beladung einer thermogravimetrischen Untersuchung mit paralleler Massenspektrometrie unter Luft und Stickstoffatmosphäre unterzogen. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung sind in Abbildung 49 dargestellt. Beim Vergleich der Verläufe ist erkennbar, dass der Masseverlust unter Stickstoffatmosphäre höher als unter Luft ist, was mit den Entschwefelungsversuchen an Pelletschüttungen korrespondiert.

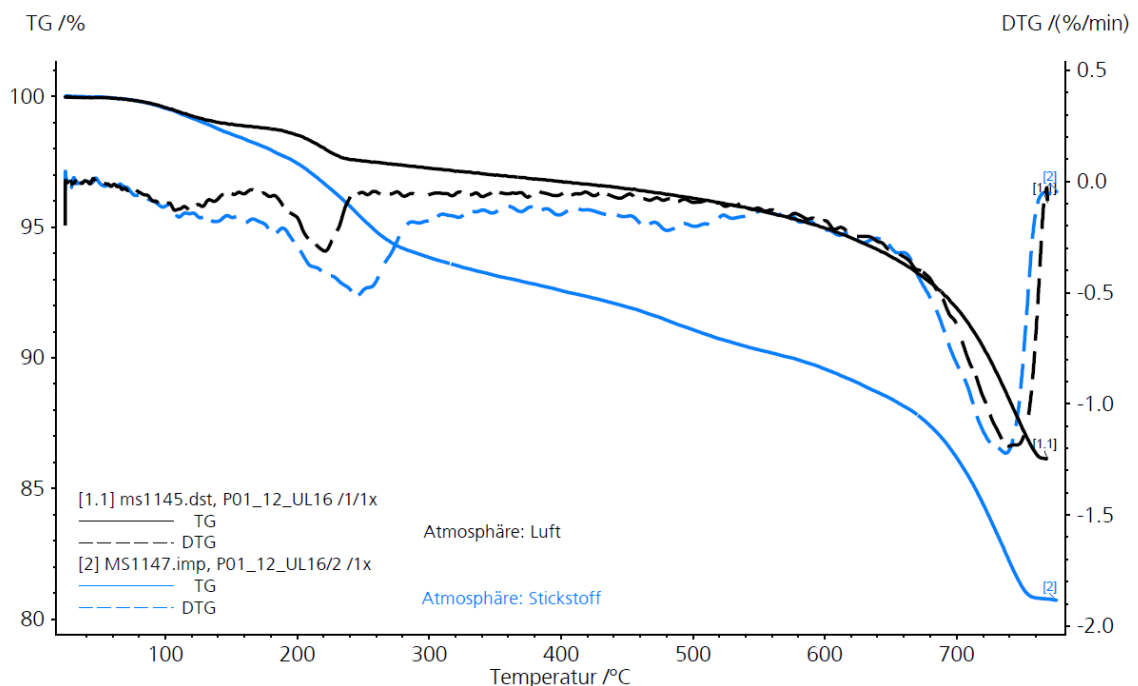


Abbildung 49: Vergleich - Masseänderung (TG), Masseänderungsrate (DTG) bei der Schwefeldesorption unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur (Quelle IKTS)

Während der thermogravimetrischen Untersuchung wurde mittels Massenspektroskopie die Gaszusammensetzung untersucht. Die Messung bei Luftatmosphäre ist in Abbildung 50 und die Messung unter Stickstoffatmosphäre ist in Abbildung 51 dargestellt. Zur Interpretation der Ergebnisse der Massenspektroskopie sind in den Abbildungen zusätzlich die Ergebnisse aus der thermogravimetrischen Untersuchung vorangestellt.

Die in Abbildung 50 dargestellte Untersuchung bei Luftatmosphäre zeigt bis zu einer Temperatur von etwa 240 °C zwei Stufen in der Massenabnahme. Den größten Anteil an dieser hat Wasser mit einer Molekülmasse von 18. Ein Großteil der Wasserabspaltung findet im Temperaturbereich zwischen 100 und 250 °C statt. Der kontinuierliche Masseverlust oberhalb von 250 °C ist ebenfalls auf eine Wasserabspaltung zurückzuführen. Zusätzlich beginnt bei 400 °C der Anstieg des Anteils an CO₂. Dieser stammt aus der Zersetzung von Calciumcarbonat, das als Bestandteil im Adsorberpulver enthalten ist. Die Zersetzung erreicht aber erst ab etwa 600 °C – ein

Temperaturbereich, welcher außerhalb der praktischen Anwendung und unserer Untersuchung liegt – relevante Werte.

Schwefelkomponenten lassen sich in einem engen Temperaturbereich zwischen 170 und 250 °C detektieren. Dabei werden Ionen mit der Masse-Ladungs-Verhältnis von 48 und 64 nachgewiesen. Die Massezahl 48 steht für das Fragmentation SO^+ , dass bei der Elektronenstoß-Ionisation von SO_2 entsteht. Das ist ein Nachweis für die thermische Abspaltung von SO_2 aus dem Adsorbentmaterial.

Das mit höherer Intensität entstehende Fragment mit der Massezahl 64 passt sowohl zu Schwefeldioxid (SO_2^+) als auch zu Schwefel (S_2^+). Eine eindeutige Trennung der beiden Komponenten ist anhand der MS-Messungen nicht möglich. In den Versuchen zur thermischen Reaktivierung von Adsorbenschäumen konnte aber unter Luftatmosphäre absublimerter Schwefel nachgewiesen werden.

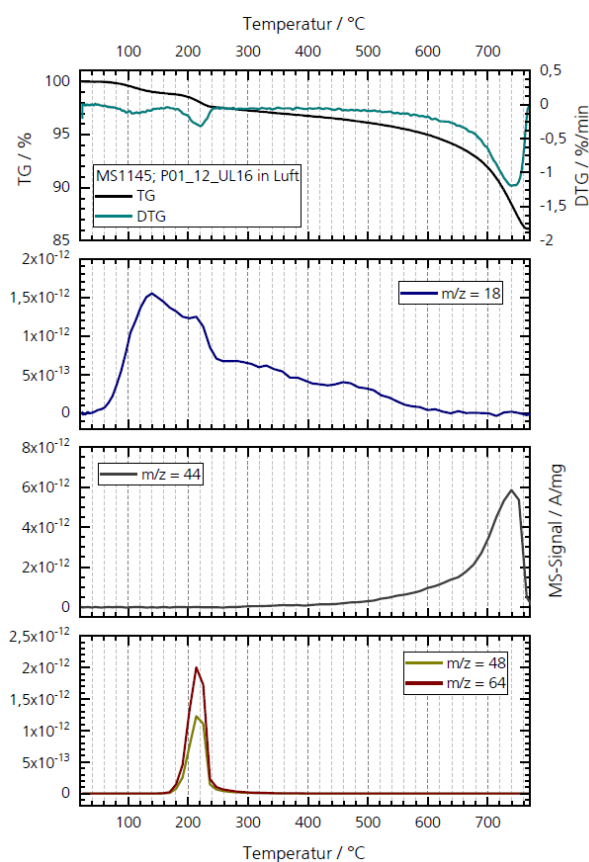


Abbildung 50: Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG) unter Luft-Atmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur, Ionenströme (MS-Signal) charakteristischer m/z (Quelle IKTS)

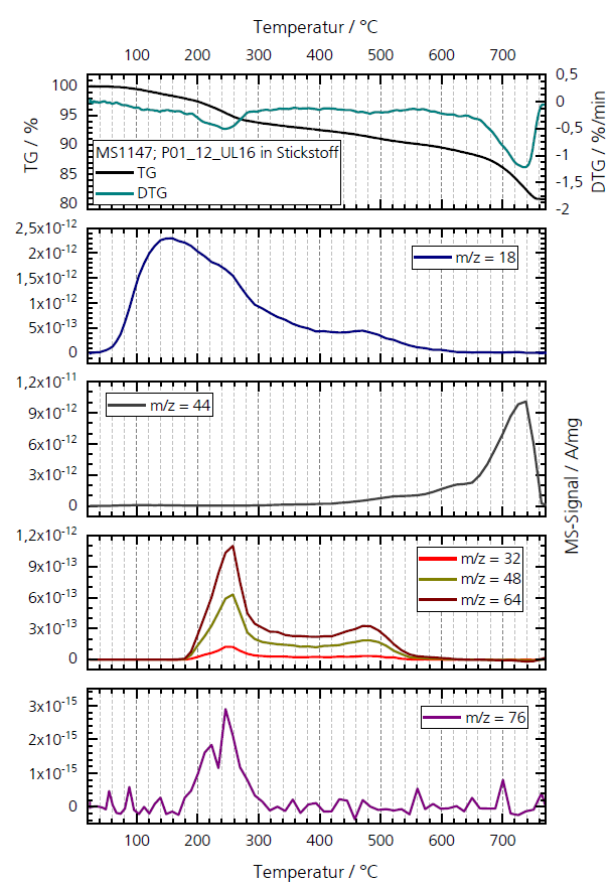


Abbildung 51: Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG) unter Stickstoff-Atmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur, Ionenströme (MS-Signal) charakteristischer m/z (Quelle IKTS)

In Abbildung 51 ist die Untersuchung bei Stickstoffatmosphäre dargestellt. Analog zu den Versuchen unter Luft wird der größte Masseverlust durch Wasser hervorgerufen. Die größte Stufe in Bezug auf die Massenabnahme findet in einem Temperaturbereich bis etwa 300 °C statt, wobei auch bei höheren Temperaturen bis 600 °C eine Abspaltung von Wasser detektiert wird.

Für Schwefelkomponenten mit den Massezahlen 64 (SO_2^+ -Ionen oder S_2^+ -Fragmentionen), 48 (SO^+ -Fragmentionen) und 32 (S^+ -Fragmentionen) werden erste Peaks im Temperaturbereich zwischen 180 und 300 °C detektiert. Die höchste Intensität weisen dabei Fragmente mit der Massezahl 64 auf. Aufgrund der gleichzeitig vorhandenen Fragmente mit den Massezahlen 48 und 32 ist davon auszugehen, dass es sich dabei sowohl um Schwefel als auch zu geringen Anteilen um Schwefeldioxid handelt.

Bei höheren Temperaturen um 480 °C zeigt sich noch ein zweiter Peak bei den Schwefelkomponenten. Dieser ist auch für Wasser zu erkennen. Das legt die Vermutung nahe, dass der adsorbierte Schwefel bei der thermischen Reaktivierung zum Teil mit dem abgespaltenen Wasser aus dem Adsorbentmaterial reagiert.

Die oben dargestellten Ergebnisse der Massenspektroskopie sind Tabelle 14 zusammengefasst. Dort ist ersichtlich, dass bei der thermogravimetrischen Untersuchung unter Stickstoffatmosphäre zusätzliche Bestandteile von Kohlenstoffdisulfid (CS_2^+) mit der Molekülmasse 76 gemessen wurden. Gegenüber den anderen Schwefelkomponenten ist der Anteil an Kohlenstoffdisulfid aber vernachlässigbar klein.

Tabelle 14: Massenspektroskopie: Gasfreisetzung während thermogravimetrischer Untersuchungen unter Luft- und Stickstoffatmosphäre (Quelle IKTS)

Massenspektroskopie	Gasatmosphäre
m/z=18, H_2O^+ Ionen	Bei Luft und Stickstoff
m/z=44, CO_2^+ Ionen	Bei Luft und Stickstoff
m/z=48, SO^+ Fragmentionen	Bei Luft und Stickstoff
m/z=64, SO_2^+ Ionen oder S_2^+ Fragmentionen	Bei Luft und Stickstoff
m/z=32, S^+ Fragmentionen	Nur bei Stickstoff
m/z=76, CS_2^+ Ionen	Nur bei Stickstoff

Die Auswirkung der thermischen Reaktivierung unter verschiedenen Atmosphären auf die chemische Zusammensetzung der Adsorbenspulver wurde mittels XRD untersucht. Dazu wurden zwei H_2S -beladene Pulverchargen im Laborreaktor unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre bei 400 °C thermisch reaktiviert. Trotz unterschiedlicher Masseänderungen des Adsorbenspulvers zwischen Luft- und Stickstoffreaktivierung waren in den Röntgenbeugungsdiagrammen keine Unterschiede der kristallinen Zusammensetzungen der Pulver feststellbar. Demzufolge sollte sich eine mögliche Oxidation des Adsorbenspulvers bei der Luftreaktivierung lediglich auf die Oberflächenzusammensetzung und nicht auf die Zusammensetzung des Bulkmaterials auswirken.

Aus den systematischen Untersuchungen zu den Reaktionsabläufen bei der thermischen Reaktivierung unter Luft und unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) hatte sich gezeigt, dass eine thermische Reaktivierung unter Inertgasatmosphäre zu einer Maximierung der Schwefelentfernung sowie zu einer verbesserten Reaktivierung der Adsorbentoberfläche führt. In Kombination mit den Ergebnissen zum Temperatureinfluss auf das Desorptionsverhalten wurden für die thermische Reaktivierung eine Prozesstemperatur von 350 bis 400 °C und Stickstoffatmosphäre als Verfahrensparameter festgelegt.

III.3.2 Untersuchungen zur thermischen Reaktivierung von Schüttgütern und Optimierung verfahrenstechnischer Einflussgrößen (IKTS)

Die Durchführung von Entschwefelungsversuchen mit realen Schüttgütern aus Adsorberpellets im Labormaßstab erforderte eine Neugestaltung des Ofenkonzepts und einen passenden Reaktor. Im Unterschied zu den vorangegangenen Untersuchungen zur Vermeidung der Oberflächenoxidation, bei denen Pelletschüttungen mit einem Porzellanschiffchen in einen vertikalen Ofen eingebracht wurden, sollte beim Übergang auf größere Schüttungsvolumina ein direktes Einfüllen der schwefelbeladenen Pellets in den Reaktor zur thermischen Reaktivierung erfolgen. Für den neu zu konzipierenden vertikalen Reaktor wurde die analoge Bauart zu IKTS Modul 4 aus Abbildung 52 gewählt und in einen vertikalen Rohrofen integriert, was einerseits eine direkte Überführung des gesamten Schüttungsvolumens an Adsorberpellets aus der Biogasentschwefelung und In-Situ Luftregeneration in die thermische Reaktivierung gewährleistete und andererseits einen Austausch der Reaktoren zwischen beiden Prozessschritten möglich machte.

Der Reaktor besteht aus einem oberen Rohrabchnitt zur Aufnahme des Pelletschüttguts und einem unteren Rohrabchnitt zur Gasführung durch den Ofen (siehe Abbildung 52). Der obere Teil des Reaktionsrohrs hat einen Innendurchmesser von 56,3 mm und eine Länge von 460 mm. Damit ergibt sich ein maximales Fassungsvermögen des Reaktors von ca. 1 Liter. Die Schüttung kann von oben in das Reaktionsrohr (1) eingebracht werden und verbleibt dann auf einem integrierten und austauschbaren Sieb am Reaktorboden. Das darunter angebrachte Rohr dünneren Durchmessers (6) zur Prozessgaszu- bzw. -abführung wurde in der Länge so gewählt, dass die Schüttung mittig im Rohrofen sitzt. Dadurch war die Schüttung in dem Reaktorbereich positioniert, welcher in einem Bereich homogener Temperaturverteilung im Rohrofen liegt. Außerdem ließ sich mit diesem Aufbau die Befüllung des Reaktors und Entnahme des Siebs zu Wartungszwecken praktisch gut umsetzen.

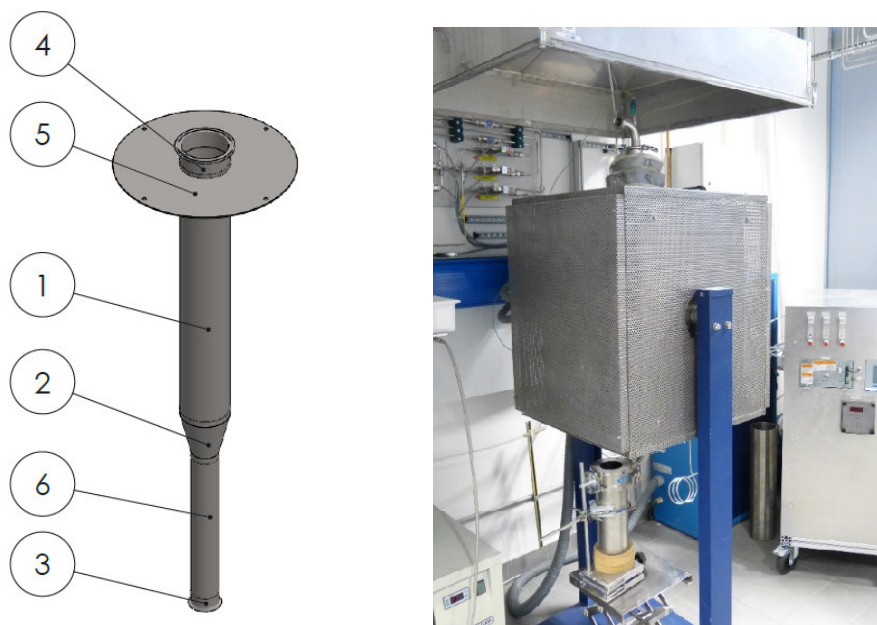


Abbildung 52: Reaktorzeichnung (IKTS Modul 5) und Foto des eingebauten Reaktors im vorhandenen Labor-Rohrofen (Quelle IKTS)

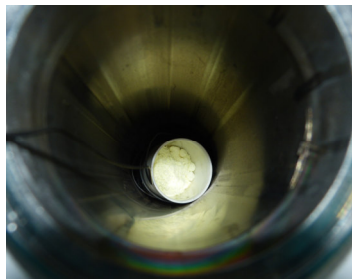
Der Reaktor wurde sowohl an der Oberseite (4) als auch an der Unterseite (3) mit einem Klemmstutzen zur Einbindung in ein bestehendes Gasversorgungssystem versehen. Damit die Anströmung der Schüttung wahlweise von der Oberseite bzw. Unterseite erfolgen kann, wurde zusätzlich eine anflanschbare Reduzierung gemäß der Reduzierung (2) an der Unterseite beschafft. An der Oberseite wurde außerdem ein Metallkranz (5) mit vier Löchern für Befestigungsschrauben angeschweißt, um den Reaktor in den Rohrofen einhängen und fest verschrauben zu können.

Mit diesem Reaktoraufbau erfolgten Untersuchungen zum Schwefelhandling und zur Schwefelabscheidung unter Anwendung von zuvor ermittelten Versuchsregimen. Da für die Untersuchungen nicht ausreichend viele mit Schwefel beladene Pellets zur Verfügung standen, wurde zu diesem Zweck mit synthetischem Schwefel in Pulverform gearbeitet. Es wurden insgesamt drei Versuche mit dem Ziel, möglichst viel Schwefel in einer nachgelagerten Kühlfalle aufzufangen, durchgeführt. Bei allen Versuchen wurden ein Liter Pellets in den Laborreaktor eingebracht. Auf diese Pellets wurde jeweils ein mit Schwefelpulver gefüllter Tiegel platziert, siehe Abbildung 53.

Versuchsaufbau

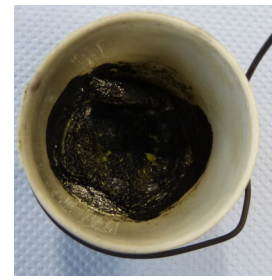


Draufsicht auf Pelletschüttung im Reaktor



Einbringung von Schwefelpulver auf Pelletschüttung

Nach dem Versuch



Im Tiegel verbliebene Reststoffe

Abbildung 53: Beispielbilder aus Versuch R02 (Quelle IKTS)

Alle Versuchsfahrten wurden mit einer Prozesstemperatur von 400°C im Reaktorinnenraum und unter Dosierung von gasförmigem Stickstoff durchgeführt. Die bei allen Versuchen reaktoraustrittsseitig positionierte Kühlfalle zum Auskondensieren von Schwefel musste während der Versuche regelmäßig mit flüssigem Stickstoff befüllt werden. Vor Beginn jedes neuen Versuchs wurde das Reaktorsystem gesäubert und anschließend mit Pellets unter Stickstoffdosierung ausgeheizt. Durch das Ausheizen wurde das Reaktorsystem für jeden Versuch auf den gleichen Ausgangszustand gebracht.

Es wurden insgesamt drei Versuche durchgeführt, bei denen die Raumzeit und die Flussrichtung durch den Reaktor variiert. Für die Versuche R01 und R02 wurde die Kühlfalle nahe an der Reaktoraustrittsseite unterhalb des Reaktors und Ofens positioniert (siehe Abbildung 54). Damit ergab sich eine Gasflussrichtung von oben nach unten durch die Pelletschüttung. Bei Versuch R03 wurde die Flussrichtung umgekehrt.

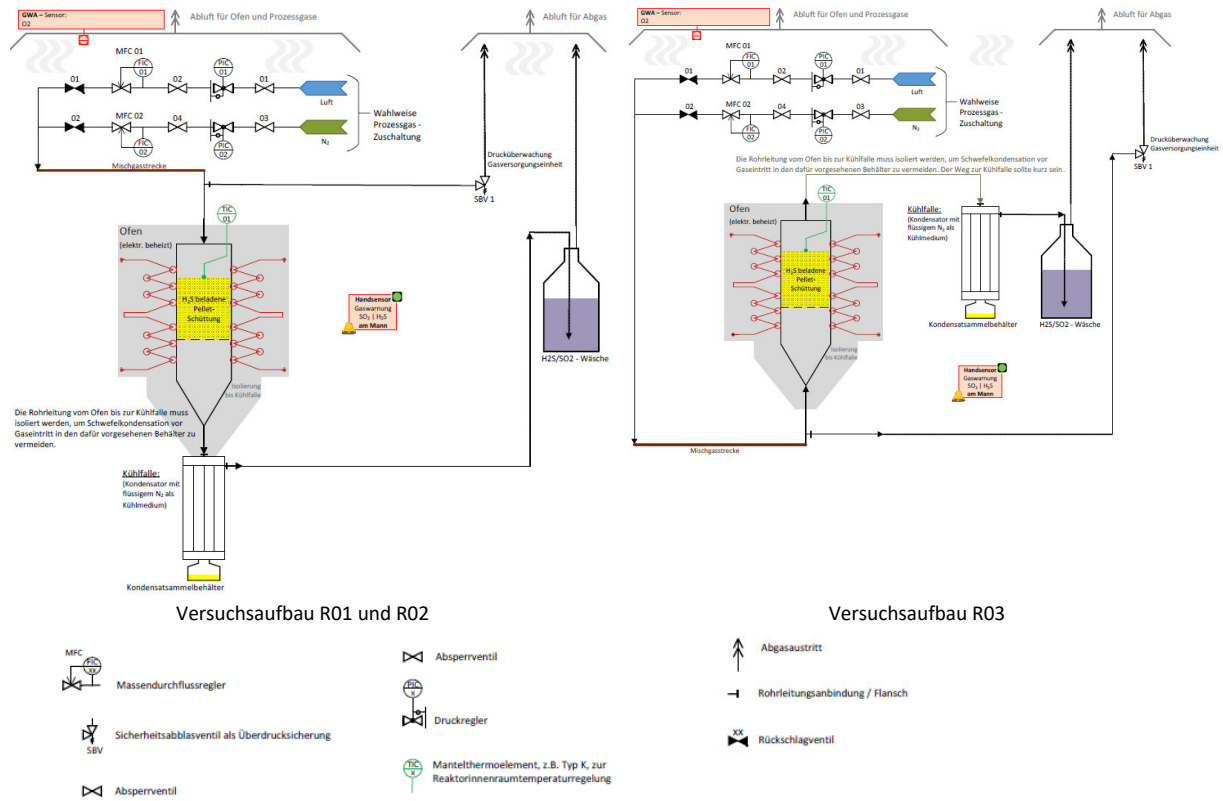


Abbildung 54: Versuchsaufbau mit Strömungsführung von oben nach unten (Quelle IKTS)

Die Kerndaten der Versuch R01 - R03 sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Das dort angegebene „Aufgefangene Kondensat“ stellt den Anteil der „sublimierten Schwefelmengen“ dar, der in der Kühlfalle rückgewonnen wurde. Die Differenz zwischen dem vor Versuchsstart in den Tiegel gefülltem Schwefelpulver und der „sublimierten Schwefelmengen“ entspricht dem nach Versuchsende im Tiegel verbliebenen Schwefel.

Tabelle 15: Kerndaten der Versuche R01 bis R03 (Quelle IKTS)

Versuch	Strömungsführung durch den Reaktor	Reaktorinnenraumtemperatur	Strömungsgeschwindigkeit	Stickstoffdurchfluss	Schwefelvorlage	Sublimierte Schwefelmenge	Aufgefangenes Kondensat	Gewichtszunahme der Pellets
		°C	m/s	nl/min	g	g	g	%
R01	Von oben nach unten	400	0,0176	2,632	30,05	21,41	nicht bestimmbar	4,23
R02	Von oben nach unten		0,0035	0,526		19,03	0,4	0,61
R03	Von unten nach oben		0,0035	0,526	30,01	16,26	10,4	1,3

Im Versuch R01 wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,0176 m/s bei einer Strömung von oben nach unten durch die Pelletschüttung gearbeitet. Von 30,05 g im Tiegel eingewogenem Schwefel wurden während des Versuchs 21,41 g in das Reaktorsystem eingetragen. Die Masse des in der Kühlfalle aufgefangenen Kondensats konnte aufgrund eines Verfahrensfehlers beim Auswiegen nicht ermittelt werden. Jedoch zeigten sich nach Versuchsende sichtbare Schwefelrückstände in der Kühlfalle sowie im gesamten abgasseitig nachgelagerten Leitungssystem – einschließlich der H₂S / SO₂ Wäsche. Des Weiteren wurde eine Massenzunahme der Pellets um 4,23 % nach Versuchsabschluss festgestellt. Das bedeutet, dass ein Anteil an sublimiertem Schwefel in die Pellets eingetragen wurde. Eine aus der Oxidation der Adsorberpellets resultierende Gewichtszunahme war wegen des Betriebs in Stickstoffatmosphäre auszuschließen.

Der Schwefelaustrag über die Kühlfalle hinaus konnte durch Absenkung des Stickstoffvolumenstrom unterbunden werden. Dazu wurde die Strömungsgeschwindigkeit in Versuch R02 um Faktor 5 heruntersetzt. Allerdings wurde dadurch auch nur sehr wenig Schwefel in der Kühlfalle aufgefangen. Der größte Teil an Schwefel hat sich im Bereich vor der Kühlfalle sowie bedingt durch den natürlichen Auftrieb des erhitzten Gases und die verringerte Strömungsgeschwindigkeit oberhalb der Pelletschüttung am Reaktoreintritt abgelagert.

Aus diesem Grund wurde die Strömungsrichtung im Versuch R03 bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt. Bei der Durchströmung des Reaktors von unten nach oben konnten ca. 30 % des eingebrachten Schwefels in der Kühlfalle rückgewonnen werden. Der restliche Schwefel hat sich hauptsächlich im Rohrleitungsbereich zwischen Reaktorausstritt und Kühlfalleneintritt sowie ebenfalls Schwefel abgelagert. Hinter der Kühlfalle und im Reaktor selbst konnten kaum Schwefelablagerungen festgestellt werden. Ebenso verzeichneten die Pellets verzeichnen mit 1,3 % nur geringe Gewichtszunahme.

Als Basis für die systematischen Untersuchungen zur Ermittlung und Optimierung von Verfahrens- und Prozessparametern zur thermischen Reaktivierung des Adsorbermaterials hat sich Versuchsaufbau R03 mit den in Tabelle 15 dargestellten Versuchsparametern als zielführend erwiesen. Hier wurde am meisten Schwefel-Kondensat aufgefangen und die der Kühlfalle nachgelagerten Anlagenteile sowie der Laborreaktor am wenigsten mit Schwefel verunreinigt. Die Kondensatfalle zum Auffangen von Schwefel muss dabei möglichst dicht am Reaktorausstritt integriert und das Verbindungsstück zwischen Reaktoraustrittsseite und Schwefelfalle gut isoliert werden, um eine Schwefelkondensation in diesem Bereich zu minimieren.

Durchführung systematischer Untersuchungen zur Ermittlung und Optimierung von Verfahrens- und Prozessparameter

Zur weiteren Ermittlung und Optimierung von Verfahrens- und Prozessparametern wurden Versuche zur thermischen Reaktivierung von Pellets durchgeführt, welche zuvor unter realen Betriebsbedingungen in Technikumsversuchen beim Projektpartner GICON beladen wurden (vgl. Kapitel III.2.2). Die in Tabelle 16 dargestellten Pelletchargen wurden durch das IKTS im 1 Liter-Laborreaktor thermisch reaktiviert.

Bei Versuch R04 mit der Pelletcharge UT01Z05T00 und einer Reaktortemperatur von 400 °C wurde die Pelletmasse um 8 % reduziert. In nachfolgenden Untersuchungen bei GICON zeigte

sich allerdings, das Adsorptionsaktivität der Pellets nach der thermischen Reaktivierung deutlich verschlechtert wurde. Um eine mögliche Alterung der Pellets bei der thermischen Reaktivierung zu verlangsamen, wurde die Temperatur bei Versuch R05 um 50 Kelvin reduziert. Dadurch sollte die Funktionalität der Pelletcharge „UT02ZxxT00“ bei einer möglichen nächsten Schwefelbeladung unter Realbedingungen erhalten bleiben. Trotz Verringerung der Reaktivierungstemperatur konnte die Pelletmasse im Versuch R05 um 10 % reduziert, womit unter beiden Prozessbedingungen eine nahezu vollständige Entfernung des Schwefels aus der Pelletschüttung erreicht wird.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Versuche R04 und R05

Versuch	Chargennummer GICON	Strömungsführung durch den Reaktor	Betriebsmedium	Reaktorinnenraum- temperatur	Stickstoffdurchfluss	Pelletmasse Start	Pelletmasse Ende	Gewichtsabnahme der Pellets
				°C	nl/min	g	g	%
R04	UT01Z05T00	Von unten nach oben	Stickstoff	400	0,526	289,95	265,87	8
R05	UT02ZxxT00			350	2,632	316,67	284,68	10

Die weitere Validierung von Verfahrens- und Prozessparametern zur thermischen Reaktivierung erfolgte anschließend an Pelletcharge UT03. Diese Pelletcharge wurde in Technikumsversuchen bei GICON mit Überdimensionierung des Schüttungsvolumens und dadurch verringerter Raumgeschwindigkeit mit Schwefel beladen und anschließend in neun Proben aus unterschiedlichen Schütthöhen aufgeteilt (siehe Abbildung 55).

Die thermische Reaktivierung wurde an drei Proben aus der Pelletcharge UT03Z10 untersucht. Verwendet wurden die Probe 1 vom Reaktorboden, die Probe 5 aus den Reaktormitte und die Probe 9 aus dem obersten Reaktorbereich. Die Proben unterschieden sich hinsichtlich ihrer Farbe und damit im Beladungszustand mit Schwefel. Aufgrund der von oben vorgenommenen Reaktoranstömung bei der Entschwefelung stellt Probe 9 die erste Kontaktschicht mit H₂S-haltigen Biogas dar und besitzt eine dunkle Färbung. Die dunkle Färbung geht über die Reaktormitte (Probe 5) bis zum Reaktorausgang (Probe 1) in eine rotbraune Färbung der Originalpellets über (siehe Abbildung 55).



Abbildung 55: Probenauswahl zur thermischen Reaktivierung der Pellets aus der Charge UT03Z10 (Quelle IKTS)

Die thermische Reaktivierung wurde für alle drei Proben unter konstanten Bedingungen mit Zieltemperaturen von 350 °C und einem Stickstoff-Volumenstrom von 2,63 nl/min durchgeführt. Die Versuche sind nachfolgend in Abbildung 56 und Tabelle 17 zusammengefasst. In Abbildung 56 sind die Temperaturverläufe während der thermischen Reaktivierung, eine Skizze über die Reaktorbestückung und der prozentuale Gewichtsverlust in Bezug auf die jeweiligen Startmassen der Pelletproben dargestellt.

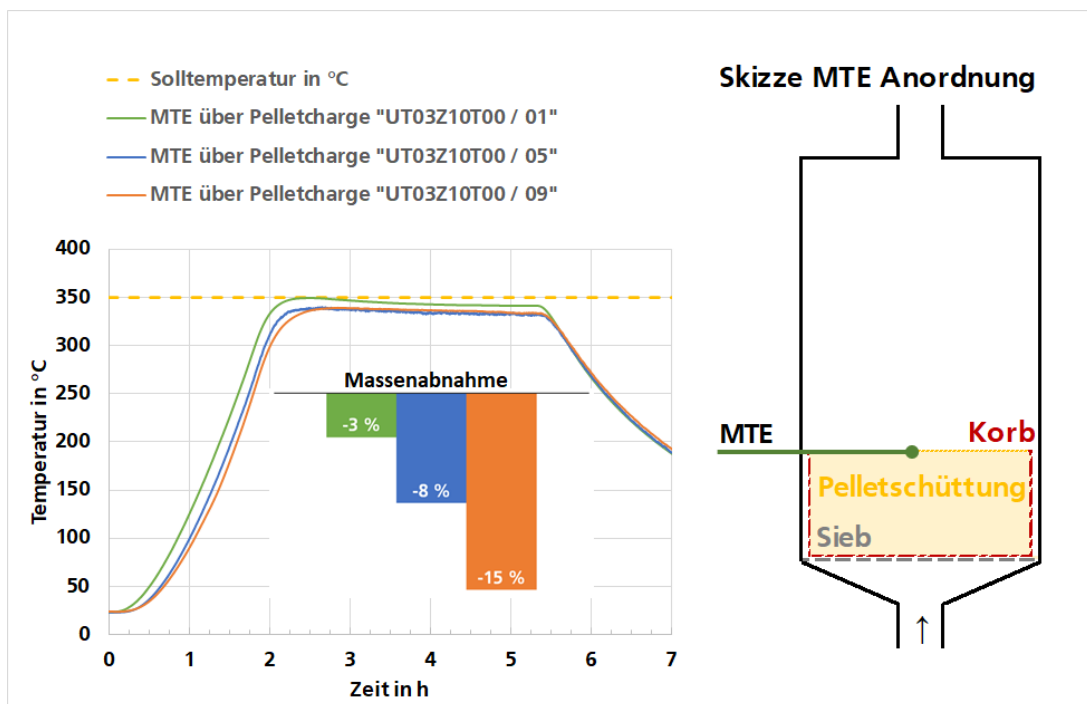


Abbildung 56: Thermische Pelletreaktivierung der Charge UT03Z10 mit Versuchen an Proben aus drei unterschiedlichen Höhen der Reaktorschüttung (Quelle IKTS)

In Tabelle 17 Versuchsdaten der in Abbildung 56 dargestellten Experimente zusammengefasst. Die drei Pelletproben zeigten unterschiedliche Masseabnahmen bei der thermischen Reaktivierung. Am höchsten war die Masseabnahme bei der Probe 9 aus dem oberen Bereich

(Anströmbereich) der bei den Versuchen der Fa. GICON verwendeten Pelletschüttung. Für diese Probe betrug die Masseabnahme ca. 15 %. Bei den Proben aus der Reaktormitte (Probe 5) bzw. vom Reaktorauslass (Probe 1 aus dem unteren Bereich des Reaktors) verringert sich die Masseabnahme auf 8 bzw. 3 %. Da auf Grund der Vorversuche von einer vollständigen Entfernung des Schwefels aus den Pelletschüttungen auszugehen ist, sind die Masseabnahmen ein Maß für die Schwefelbeladung innerhalb der Gesamtschüttung. Somit erfolgte die Schwefelbeladung nicht gleichmäßig über das gesamte Reaktorvolumen, sondern mit einem Gradienten vom Reaktoreinlass zum Reaktorauslass.

Tabelle 17: Versuchsdaten der thermischen Pelletreaktivierung von Charge UT03Z10T00 aus drei unterschiedlichen Höhen der Reaktorschüttung (Quelle IKTS)

Charge: UT03Z10T00	Schütthöhe im Korb	Masse Start	Masse Ende	Massedifferenz	Beschreibung
	cm	g	g	g	
01	7	70,1	67,8	-2,3	Pellets aus unterem Schüttbereich (Boden)
05	15	119,9	110	-9,9	Pellets aus mittlerem Schüttbereich
09	17,6	206,6	176,2	-30,4	Pellets aus oberem Schüttbereich

III.4 Zusammenfassung

Die Machbarkeit der Zyklen Entschwefelung ($< 5 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{m}^3$) und In-Situ Regeneration konnte für neue, für mehrmals thermisch reaktivierte als auch für recycelte (neu beschichtet) Adsorberschäume nachgewiesen werden. Dieser Nachweis wurde im technischen Maßstab und mit realem Biogas erbracht. Entsprechende Planungsvorgaben und Auslegungsdaten liegen vor.

Alleinstellungsmerkmal des SuRIOx-pt-Ansatzes ist die Möglichkeit der thermischen Reaktivierung des beladenen Adsorbermaterials unter Gewinnung von elementarem Schwefel sowie das Recyclingkonzept. Der Schwefelrückgewinnungsprozess wurde entworfen und erfolgreich erprobt. Entsprechende Planungsunterlagen für den technischen Maßstab sind vorhanden.

Die Herstellungskette des Produktes (Adsorberpellets) wurde entwickelt und unter Berücksichtigung des gesamten Lebenszyklus, inklusive Recyclingprozess entworfen sowie technisch erprobt. Für die zugehörigen Umsetzungskonzepte liegen umfangreiche praktische Arbeitsgrundlagen vor.

Die Marktbeobachtung hat gezeigt, dass es aktuell keinen vergleichbaren Ansatz (Adsorbermaterialien und Verfahren) gibt. Bei den meisten Konkurrenzverfahren muss das mit Schwefel beladene Adsorbermaterial kostenpflichtig als Abfall entsorgt werden. Auch eine Verwendung als Dünger bzw. als Bodenverbesserer, z.B. beladene Aktivkohle ohne Imprägnierung, wird meist durch die aktuelle Gesetzgebung (z.B. Düngemittelverordnung) eingeschränkt. Der SuRIOx-pt-Ansatz verfügt über ökonomische und ökologische Vorteile gegenüber den etablierten Verfahren zur Biogasentschwefelung (vgl. Abbildung 57).

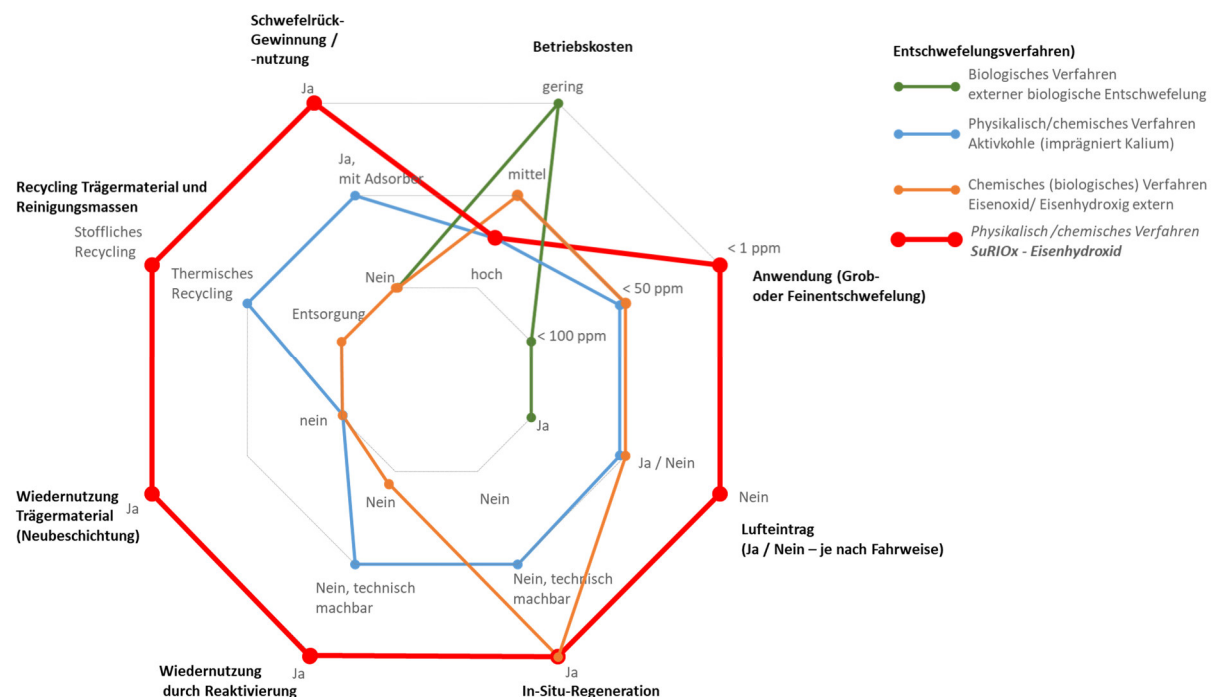


Abbildung 57: Gegenüberstellung Vor- und Nachteile der etablierten Verfahren dem SuRIOx-Ansatz [Quelle: Fraunhofer IKTS]

IV Literaturverzeichnis

- Anerousis, John P.; Whitman, Stephen K. (1985): iron sponge: Still a top option for sour gas sweetening. In: *Oil & Gas Journal* 1985, 18.02.1985, S. 71–76.
- Boettge, Daniela; Standke, Gisela; Fuessel, Alexander; Adler, Jörg (2013): Functionalization of open-celled foams by homogeneous slurry based coatings. In: *J. Mater. Res.* 28 (17), S. 2220–2233. DOI: 10.1557/jmr.2013.127.
- Crynes, Billy L. (1977): Chemical reactions as a means of separation-sulfur removal. New York: M. Dekker (Chemical processing and engineering, v. 11).
- Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (2017): DAFStb-Richtlinie Wasserundurchlässige Bauwerke aus Beton. WU-Richtlinie.
- EBA (2016): Biomethane in Transport. Hg. v. European Biogas Association (EBA).
- ecoprogram GmbH (2016): Europa dominiert Zubau von Biogasanlagen bis 2025.
- Edel, Matthias; Kühnel, Christine; Reinholz, Toni (2017a): dena-ANALYSE Rolle und Beitrag von Biomethan im Klimaschutz heute und 2050. Hg. v. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena). Berlin.
- Edel, Matthias; Kühnel, Christine; Reinholz, Toni (2017b): Rolle und Beitrag von Biomethan im Klimaschutz heute und in 2050. Hg. v. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena). Berlin.
- Edel, Matthias; Kühnel, Christine; Reinholz, Toni (2017c): Rolle und Beitrag von Biomethan im Klimaschutz heute und in 2050. dena Analyse. Hg. v. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena). Berlin.
- Fachverband Biogas (Hg.) (2018): Branchenzahlen 2017 und Prognose der Branchenentwicklung 2018.
- Feng, Yu; Mi, Jie; Chang, Bingwei; Wu, Mengmeng; Shangguan, Ju; Fan, Huilin (2016): Regeneration performance and characteristic of iron oxide/arenaceous sorbents in the atmosphere of O₂/N₂. In: *Fuel* 186, S. 838–845. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.025.
- FNR (2015): Potenziale biogener Rest- und Abfallstoffe für eine nachhaltige Energie- und Rohstoffbereitstellung. Hg. v. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR).
- FNR (2018): Treibhausgas-Emissionen von Biogasanlagen. Online verfügbar. Hg. v. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR). Online verfügbar unter <https://biogas.fnr.de/rahmenbedingungen/treibhausgas-emissionen-von-biogasanlagen/>, zuletzt geprüft am 17.09.2018.
- Frost&Sullivan (Hg.) (2018): Global Renewable Energy Outlook, 2018. Renewable Power Generation Capacity to Grow by 13.3% in 2018, Led by Solar PV and Wind Power.
- Hoffmann, Gaston; Wünsch, Christoph; Brunn, Lilly; Schnapke, Antje; Schingnitz, Daniel; Günther Marko (2010): Endbericht Nutzung der Potenziale des biogenen Anteils im Abfall zur Energieerzeugung. Dresden.
- Hofmann, Frank; Plättner, André (2006): Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Leipzig.
- Icha, Petra; Kuhs, Gunter (2018): Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 - 2016. Umweltbundesamt.
- Jun, Hee Kwon; Lee, Tae Jin; Kim, Jae Chang (2002): Role of Iron Oxide in the Promotion of Zn–Ti-Based Desulfurization Sorbents during Regeneration at Middle Temperatures. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (19), S. 4733–4738. DOI: 10.1021/ie020209g.
- Klinski, Stefan (Hg.) (2006): Studie Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

- Ko, Tzu-Hsing; Chu, Chen-Yao (2018): Tea Garden Lateritic Soil as a High-Temperature Desulfurization Sorbent: Effect of Oxygen on Regeneration Process. In: *Journal of Chemistry* 2018, S. 1–6. DOI: 10.1155/2018/6795071.
- Kohl, Arthur L.; Nielsen, Richard (1997): Gas purification. 5th ed. Houston, Tex: Gulf Pub.
- Kraume, Matthias (2020): Grundlagen der Transportprozesse. In: Matthias Kraume (Hg.): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 3–75.
- Li, Lan; Wang, Qing Ning; Chen, Jun Yi (2012): Desulfurization and Regeneration Properties Study of Fe₂O₃/Attapulgit Removing H₂S. In: *AMM* 152-154, S. 348–353. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.152-154.348.
- McKinsey Zicari, Steven (2003): Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost.
- National Research Council (U.S.) (2000): Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals. Washington, D.C.: National Academy Press (The compass series). Online verfügbar unter <https://books.nap.edu/books/0309072948/html/index.html>.
- Ramesohl, Stephan; Arnold, Karin; Kaltschmitt, Martin; Scholwin, Frank; Hofmann, Frank; Plättner, André et al. (2005a): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Band 3. Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland. Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen.
- Ramesohl, Stephan; Arnold, Karin; Kaltschmitt, Martin; Scholwin, Frank; Hofmann, Frank; Plättner, André (2005b): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Band 1: Gesamtergebnisse und Schlussfolgerungen. Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen.
- Ramesohl, Stephan; Arnold, Karin; Kaltschmitt, Martin; Scholwin, Frank; Hofmann, Frank; Plättner, André (2005c): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Band 3. Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland. Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen.
- Reinelt, Karoline (2021): Untersuchungen zur Prozesssteuerung der Luftregeneration eisenbasierter Adsorber für die Biogasentschwefelung. Diplomarbeit. TU Dresden. Dresden.
- Stur, S.; Merretig-Bruns, U. (2017): Biomethan aus Biogas – Lösungen für die besonderen Herausforderungen bei der Aufbereitung von abfällstämmigem Biogas. Dresden.
- Urban, W.; Girod, K.; Lohmann, H.; Dachs, G.; Zach, C. (2008a): Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008. Hg. v. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT. Oberhausen. Online verfügbar unter <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-94887.html>.
- Urban, W.; Girod, K.; Lohmann, H.; Dachs, G.; Zach, C. (2008b): Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008. Hg. v. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT. Oberhausen. Online verfügbar unter <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-94887.html>.
- Walther, G.; Klöden, B.; Büttner, T.; Weißgärber, T.; Kieback, B.; Böhm, A. et al. (2008): Hochtemperaturbeständige Schäume auf Nickel-Basis für die Abgasnachbehandlung. In: *Metall* 62, 2008 (4), S. 209–215.
- White, J.D; Groves, F.R; Harrison, D.P (1998): Elemental sulfur production during the regeneration of iron oxide high-temperature desulfurization sorbent. In: *Catalysis Today* 40 (1), S. 47–57. DOI: 10.1016/S0920-5861(97)00120-X.