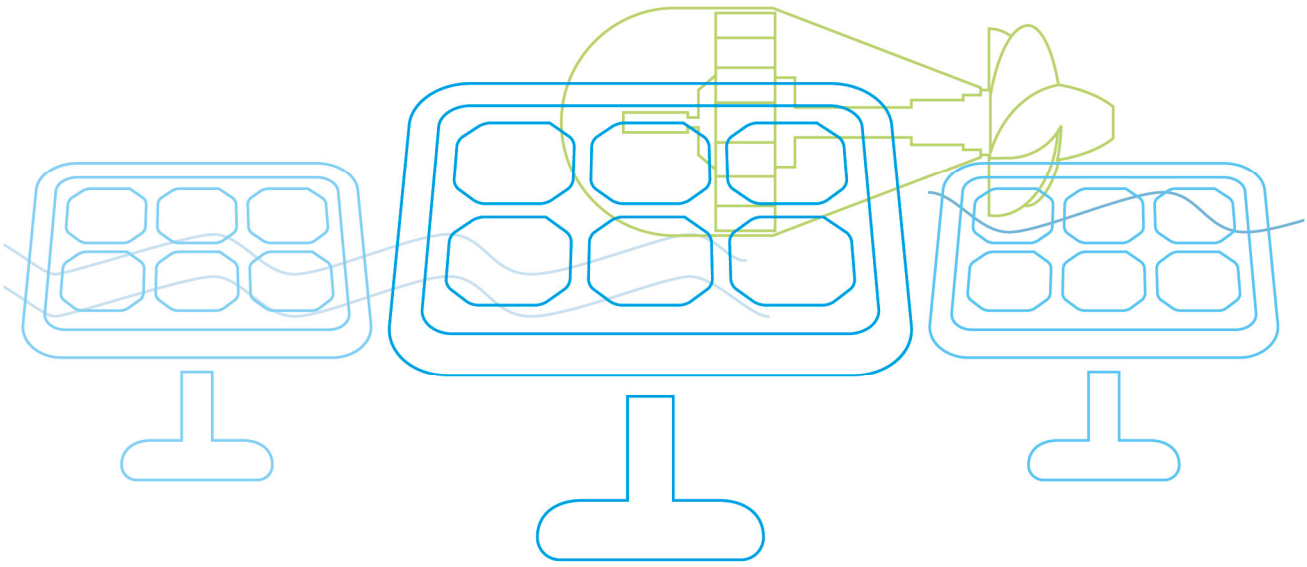
Blue Globe Report

Erneuerbare Energien #9/2014

Reinigung von fermentativ erzeugtem Wasserstoff mittels Membrantrennverfahren



Anton Friedl et al.

VORWORT

Die Publikationsreihe BLUE GLOBE REPORT macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem BLUE GLOBE REPORT informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der BLUE GLOBE REPORT wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis 4
2 Einleitung 5
3 Inhaltliche Darstellung 6
3.1 Datenerhebung und Festlegung der Rahmenbedingungen 6
3.2 Auslegung der Prozessstufen, Reinigungskonzept 7
3.3 Konzept für die On-Line Gasreinigung 9
3.3.1 Herstellung der Membran-Module 9
3.3.2 Membranscreening 9
3.3.3 Planung des Versuchsaufbaus für die On-Line Gasreinigung 9
3.4 Durchführung der On-line Gasreinigung 10
3.4.1 Auswahl des Fermentersetups 10
3.4.2 Inbetriebnahme 11
3.4.3 On-Line Betrieb des Gaspermeations-Versuchsaufbaus 12
3.4.4 Optimierung der Betriebspunkte mittels zusätzlicher Membrantests im Labor 12
3.5 Simulation 13
3.5.1 Erstellen der Simulationsmodelle in ACM und Aspen PLUS: 13
3.5.2 Detaillierte Bilanzierung der Membran-Verschaltungsvarianten 14
3.6 Benchmark-Prozess - Druckwechseladsorption 17
3.7 Nutzungskonzepte für das Off-Gas 18
3.8 Wirtschaftlichkeit 19
3.8.1 Scale-up Gaspermeation 19
4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen 21
4.1 Konzept für die On-Line Gasreinigung 21
4.1.1 Membranscreening 21
4.1.2 Verlauf der Inbetriebnahme des Fermentersystems 22
4.1.3 Onlinebetrieb des Gaspermeations-Versuchsaufbaus 24
4.1.4 Optimierung der Betriebspunkte mittels zusätzlicher Membrantests im Labor 26
4.2 Ergebnisse der Simulation 28
4.2.1 Detaillierte Bilanzierung der Membran-Verschaltungsvarianten 29
4.3 Nutzungskonzepte für das Off-Gas 30
4.4 Wirtschaftlichkeit 32
4.4.1 Investitionskosten für die H_2/CO_2-Trennung mit Gaspermeation (Variante 2) 32
4.4.2 Investitionskosten für den Benchmark-Prozess PSA 34
5 Ausblick und Empfehlungen 35
6 Kontaktdaten 36

2 Einleitung

Derzeit basiert die Produktion von Wasserstoff großteils auf fossilen Rohstoffen. Eine Alternative dazu ist die Herstellung von Wasserstoff aus erneuerbaren Rohstoffen auf einem biotechnologischen Weg mittels anaerober Wasserstofffermentation. Das dabei entstehende Gas besteht aus 65-70 vol% H_2 und 30-35 vol% CO_2, einigen Spurenkomponenten wie organische Säuren und Ammoniak. Für einen industriellen Einsatz muss jedoch die Wasserstoffreinheit erhöht und damit CO_2 und die Spurenkomponenten abgetrennt werden.

Neben den bekannten absorptiven und adsorptiven CO_2-Abtrennungsverfahren stellt speziell das Membranverfahren eine interessante Alternative dar. Ziel des Projektes ist daher die Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Reinigung eines wasserstoffreichen Gases basierend auf Membrantechnik. Das wasserstoffreiche Gas stammt aus einer fermentativen Produktion basierend auf landwirtschaftlichen Reststoffen sowie Reststoffen der Lebensmittelindustrie. Das zu behandelnde Gas liegt bei niedrigem Druck und Temperatur vor. Neben Wasserstoff sind die Hauptkomponenten Kohlendioxid (etwa 35 vol%) und Wasserdampf (gesättigt). Das Reinigungsverfahren soll flexibel und kostengünstig in kleinem Maßstab einsetzbar sein.

Es sollte eine detaillierte Bilanzierung der H_2/CO_2-Trennung mittels Gaspermeation als auch Adsorption erfolgen. Hauptaugenmerk liegt auf dem Einsatz kommerziell verfügbarer H_2-selektiver Membranmaterialien, jedoch könnte ein Vergleich mit revers-selektiven Membranen nützliche Erkenntnisse liefern. Angeschlossen an einen Fermenter soll ein stabiler Anlagenbetrieb nachgewiesen werden. Die Ergebnisse aus Bilanzierung/Simulation mittels Aspen PLUS® und online Betrieb sollen Aufschluss über das Gesamtkonzept der Gasreinigung mittels Membranen geben.

Als Benchmark für den zu untersuchenden Membrantrennprozess ist die Adsorption angedacht, die für kleine Produktionsanlagen eine (investitions-)kostenintensive Variante darstellt. Diese soll zu einem technischen und wirtschaftlichen Vergleich für verschiedene Gasnutzungskonzepte herangezogen werden.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Datenerhebung und Festlegung der Rahmenbedingungen

Für die Auslegung der Versuchs-Anlage zur On-Line Gasaufbereitung wurden die nachfolgenden Rahmenbedingungen definiert.
Als Substrat für die Fermentation dient Melasse, aus der in einem 600-Liter-Fermenter ein Produktgas mit 66 vol% Wasserstoff und 34 vol% Kohlendioxid gewonnen wird. Weitere Spurenkomponenten sind flüchtige organische Bestandteile, H_2S und NH_3. Eine genaue Auflistung kann Tabelle 3.1.1 entnommen werden. Das produzierte Rohgas hat am Ausgang des Fermenters eine Temperatur von 25°C bei atmosphärischem Druck.

Tabelle 3.1.1: festgelegte Rohgas Daten

Produktgas-Komponenten	Zusammensetzung
Volumenstrom:	250 ±50 L_N
Druck:	1,013 bar
Temperatur:	25°C
Hauptkomponenten	
H_2	66 vol%
CO_2	34 vol%
Spurenkomponenten	
flüchtige organische Substanzen	keine
H_2S	< 600 ppm
NH_3	< 80 ppm

Für den Online-Betrieb wurde festgelegt, dass jederzeit eine Mindestmenge von 250 l_N/h trockenes Mischgas für die nachfolgende Aufbereitung mittels Gaspermeation zur Verfügung steht.
Als gewünschte Reinheit des Produktgases wurde eine Wasserstoffqualität von 98% (Typ 1, Grad A) nach ISO 14687:1999 definiert. Somit kann es in Verbrennungsmotoren als auch für stationäre/kommerzielle Anwendungen eingesetzt werden. Da dieser Wert mittels einer einstufigen Anlage nicht zu erreichen ist, sollen die einstufigen Gaspermeations-Versuche als Datenlieferant für die Simulation einer mehrstufigen Aufbereitung dienen. Das Ziel der einstufigen On-Line Gasreinigung ist somit der „proof of concept“ bei höchstmöglich erzeugter Wasserstoffqualität.
Als Membranmaterial wurde ein generisches Polyimid ohne Modifikation, eine sogenannte glasartige Membrane, gewählt. Polyimid-Membranen sind H_2-selektiv, was wiederum bedeutet, dass der Wasserstoff im Permeat angereichert wird. Hohlfasermembranen aus diesem Material sind kommerziell verfügbar und haben eine sehr gute Temperaturbeständigkeit. Ihr Nachteil ist jedoch die eher geringe H_2/CO_2-Selektivität (unter 3, bezogen auf kommerziell erhältliche Membranen). Als Alternative gelten

sogenannte CO_2-selektive Membranen, bei denen die H_2-Anreicherung im Retentat stattfindet. Somit kann das Druckniveau während dem Gasreinigungsprozess gehalten werden und die plastifizierende Wirkung von CO_2 hat keinen Einfluss auf die Trennung. Ein solches revers-selektives Polymer ist beispielsweise Pebax®. Mit diesem Membranmaterial können CO_2/H_2-Selektivitäten zwischen 8 und 52 erreicht werden, jedoch ist es noch nicht kommerziell erhältlich.
Aufgrund der Verfügbarkeit von H_2-selektiven Polyimid-Membranen und deren (verhältnismäßig) moderaten Kosten wurden zunächst diese für einen ersten Einsatz in der Gasreinigungsanlage gewählt.

3.2 Auslegung der Prozessstufen, Reinigungskonzept

Mittels des Simulationsprogrammes Aspen Custom Modeller® (ACM) wurde ein bereits vorhandenes Modell für ein einstufiges Gaspermeations-Modul zur H_2/CO_2-Trennung adaptiert. Vorgänger-Modelle haben gezeigt, dass die Betriebsweise (Gleichstrom oder Gegenstrom) simulativ kaum Unterschiede in der Performance der Membrane erkennen lässt. Dies hat damit zu tun, dass das Modell eine Vereinfachung darstellt und somit gewisse Effekte aufgrund ihrer Komplexität nicht berücksichtigt werden können. In der Praxis ist es jedoch üblich, das Membranmodul im Gegenstrom zu betreiben, weshalb für die Simulationsmodelle als auch für den praktischen Betrieb diese Anordnung gewählt wurde.
Für eine erste Abschätzung der Einsatzfähigkeit von Polyimid-Membran-Modulen in einem einstufigen Prozess wurde eine überschlägige Berechnung der Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von Druckverhältnis (pressure ratio) und Selektivität (selectivity) durchgeführt.

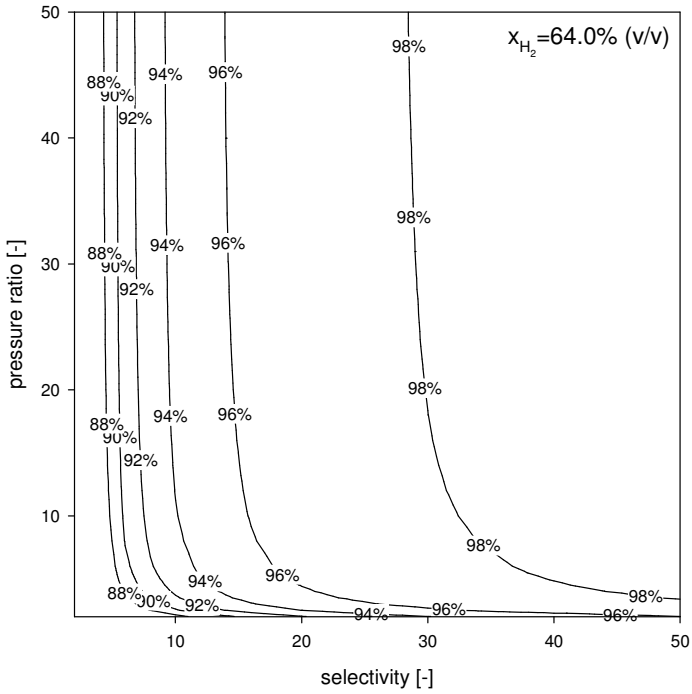


Abbildung 3.2.1: H2-Reinheit im Produktgas in Abhängigkeit von Druckdifferenz und Selektivität

Für einen volumenmäßigen Wasserstoffanteil von 64 vol% im Feedgas kann bei einer bestimmten Druckdifferenz und der zugehörigen Selektivität der Membrane, die theoretisch mögliche Produktgas-Konzentration aus dem Diagramm herausgelesen werden. Wie Abbildung 3.2.1 erkennen lässt, könnte für den vorliegenden Fall (Druckdifferenz = 10 bar, Selektivität = 3) der Wasserstoffanteil im Gas mit Hilfe einer einstufigen Polyimid-Membrane auf knapp unter 88 vol% angehoben werden.
Für den erfolgreichen Einsatz eines Membran-Moduls ist aber nicht nur die erzielte Wasserstoffreinheit ausschlaggebend, sondern auch die Wasserstoffausbeute (H_2-Recovery). Tabelle 3.2.1 zeigt eine grobe Vorausberechnung der erzielbaren Ausbeute in Abhängigkeit der Faseranzahl der ausgewählten Membran. Hier ist ganz klar ein Trade-off zwischen Ausbeute und Wasserstoffkonzentration erkennbar.

Tabelle 3.2.1: Abschätzung der H_2-Ausbeute, H_2-Menge in Retentat und Permeat für eine vorgegebene Druckdifferenz von 9 bar

Faser-Anzahl	V_{feed} *in l/h*	Druck *in bara*	$x_{H2\ Feed}$	$V_{retentat}$ *in l/h*	$V_{permeat}$ *in l/h*	$x_{H2,Retentat}$	$x_{H2,Permeat}$	H_2-Recovery
2	250	9	0,5	246,7	3,3	0,497	0,727	0,019
10	250	9	0,5	233,8	16,2	0,485	0,722	0,094
20	250	9	0,5	217,8	32,2	0,468	0,716	0,184
99	250	9	0,5	101,8	148,2	0,286	0,647	0,767

Basierend auf diesen Daten wurde für den Bau der Membran-Module entschieden, ein 35-Faser-Modul und ein 105-Faser-Modul herzustellen. Als maximaler Betriebsdruck wurden auf Basis der am Markt verfügbaren Kompressoren 10 bar angenommen.

Es gilt zu beachten, dass jegliche Begleitstoffe des aus dem Fermenter kommenden Feed-Gases einen negativen Einfluss auf die ausgewählten Membranen haben können. Dies kann von Trennleistungsminderung bis hin zur Zerstörung des Moduls führen. Deshalb ist es von größter Bedeutung, diese Begleitstoffe aus dem Gas zu entfernen, bevor diese die Membrane erreichen. Bereits bestehende Analysen haben gezeigt, dass geringe Mengen H_2S, flüchtige organische Bestandteile als auch NH_3 auftreten können.
Um diese Einflussfaktoren auf die Membrane ausschließen zu können, wurden die nachfolgenden Reinigungsverfahren ausgewählt und umgesetzt:

- Trocknung des wassergesättigten Rohgases mittels Kieselgel
- Entschwefelung mittels Zinkoxid (Kupferoxid als alternative Variante)
- Abscheidung flüchtiger organischer Stoffe mittels konventioneller Aktivkohle
- Ammoniakentfernung mittels speziell dotierter Aktivkohle

Die Adsorbervolumina sind für eine aufzubereitende Rohgasmenge von 250 L_N/h und einem Tauschintervall von 15 Betriebstagen auszulegen.

3.3 Konzept für die On-Line Gasreinigung

3.3.1 Herstellung der Membran-Module

Die Fasern wurden in eine Modulhülle bestehend aus einem Edelstahlrohr und entsprechenden Gyrolok-Verschraubungen eingezogen. Da die Fasern eine bestimmte Länge vorweisen, ergibt sich die maximale aktive Faserlänge aus den Abmessungen der Verschraubungen und einem Mindestmaß dass die Faser überstehen muss zu 280 cm. Die Faserenden werden dann mittels Polyurethan-Gießharz (Type: UR5562) in die Verschraubungen eingeklebt. Dabei ist sehr wichtig, dass das Polyurethan nicht in die Fasern eindringt und sich beim Befüllen keine Luftblasen bilden, da diese einen Luftraum zwischen Fasern und Gehäuse bilden würden.

3.3.2 Membranscreening

Ziel des Membranscreenings mit Reingasen ist es, den Permeatfluss von H_2 bzw. CO_2 durch die Membrane bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken zu bestimmen. Als Referenztemperaturen gelten 30°C, 40°C und 50°C. Die Drücke werden nach folgender Abstufung variiert: 2 bar, 3.5 bar, 5 bar, 6.5 bar, 8 bar, 9 bar und 10 bar (alles relativ zum Umgebungsdruck).

3.3.3 Planung des Versuchsaufbaus für die On-Line Gasreinigung

Bei der Planung des Versuchsaufbaus wurde darauf geachtet, dass einerseits eine einfache Handhabung als auch Durchführung der Messungen möglich ist und andererseits die notwendigen Sicherheitsmaßnahmen im Umgang mit Wasserstoff gewährleistet sind. Da das zu trennende Gas direkt aus dem Fermenter kommt, sind auch gewisse Vorreinigungsstufen (siehe AP 2) zu berücksichtigen. Der mobile Versuchsaufbau besteht aus folgenden Hauptkomponenten:

- Flüssigkeitsabscheider– um etwaige Flüssigkeiten aus dem Fermenter abzufangen
- Gassack – als Puffer für Gasschwankungen
- Adsorber zur Trocknung (#1)
- Filter – zum Schutz des Kompressors
- Kompressor – Verdichtung bis zu 12 bar (absolut) möglich
- Pulsationsdämpfung
- Adsorber zur Entschwefelung
- Adsorber zur Trocknung (#2)
- Adsorber zur Entfernung flüchtiger organischer Bestandteile
- Volumenstrommessung an Retentat und Permeat
- Druck und Temperaturmessung an Feed/Retentat/Permeat

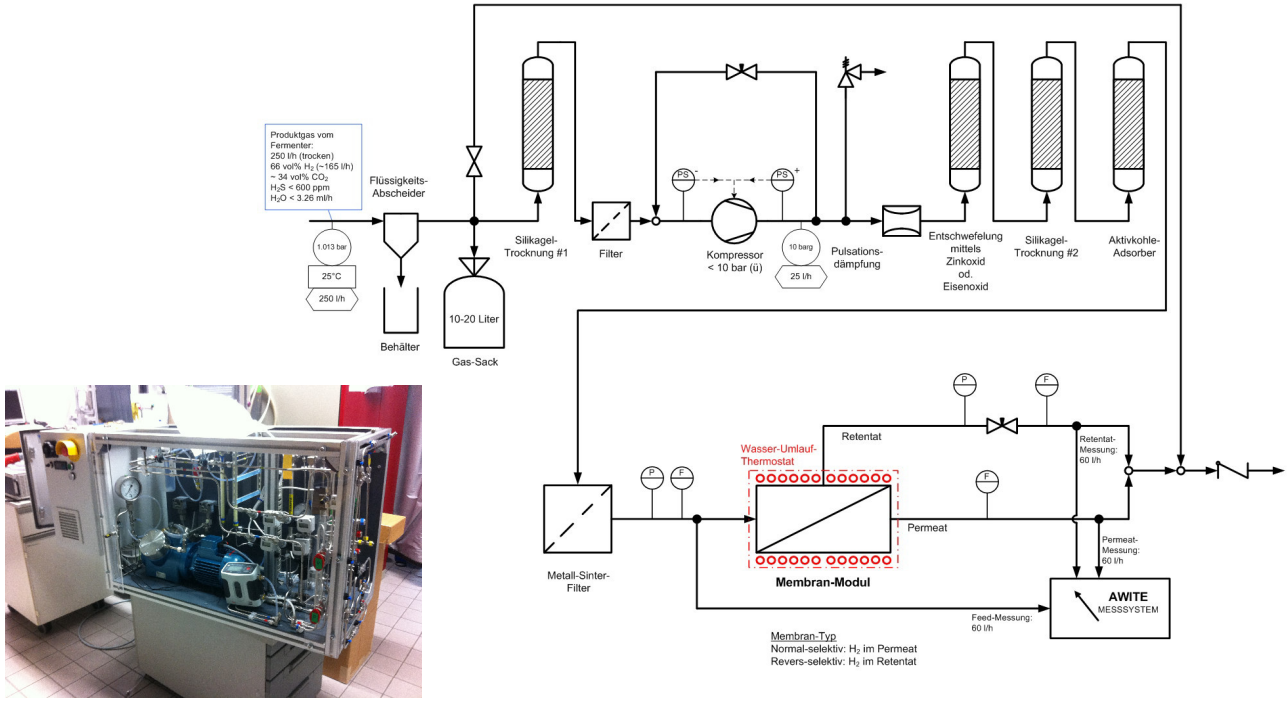


Abbildung 3.3.1: Verfahrensfließbild und Bild des Aufbaus zur Fermentergas-Reinigung

In Abbildung 3.3.1 sind die zuvor aufgelisteten Hauptkomponenten nochmals im Verfahrensfließbild zusammen mit einem Bild der fertigen Aufbaus zur Gasaufbereitung dargestellt. Es ist auch der Anschluss an das AWITE-Messsytem ersichtlich, welches für die Messung der Gaszusammensetzung von Feed, Permeat und Retentat zuständig ist.

3.4 Durchführung der On-line Gasreinigung

3.4.1 Auswahl des Fermentersetups

Die Auswahl des Setups erfolgte auf Basis der Wahl des Substrates:
Für dieses Projekt wurde Melasse als Substrat gewählt, da es den festgelegten Kriterien am besten entsprach. Diese waren wie folgt definiert:

- gelöster Zucker (kein Aufschluss erforderlich)
- niedriger Feststoffanteil
- gleichbleibende Substratqualität

Dadurch konnte ein automatisierter Betrieb realisiert werden, wobei der Fakt des hohen Zuckergehaltes den zusätzlichen Vorteil bot, dass die totale Substratmenge relativ gering gehalten werden konnte.

Die Melasse wurde dankenswerterweise von der Agrana Zucker GmbH zur Verfügung gestellt (1000 L) und gemeinsam mit dem Vorratsbehälter für Nährlösung und Wasser in einem Büro-Container aufgestellt. Der Zuckergehalt der Melasse ist in der nachfolgenden Tabelle 3.4.1 dargestellt.

Tabelle 3.4.1: Substratcharakterisierung der Melasse

Substratcharakterisierung Melasse		
Saccharose	*[g/L]*	43,99
Glucose	*[g/L]*	6,85
Fructose	*[g/L]*	2,09

3.4.2 Inbetriebnahme

Die Prozessparameter der Inbetriebnahme waren wie folgt:

- Substrat: Melasse (10g Sucrose je L)
- Nährsalzmedium: K_2HPO_4, $MgCl_2$, NH_4Cl, $FeSO_4$, Spurenelemente
- Inokulum: hitzeinaktivierter (105°C, 2h) Faulschlamm der Kläranlage Asten bzw. Gärrest der Biogasanlage Steinmassl
- Temperatur: ca. 70°C
- pH Wert: 5,5

Die benötigte Nährsalz/Spurenelementlösung wurde in einem gerührten 100 L Container vorgelegt, welche in bestimmten Zeitabständen frisch präpariert wurde. Als Inokulum wurde hitzeinaktivierter ausgefaulter Faulschlamm der Kläranlage Asten bzw. Gärrest einer Entsorgungsanlage für Speisereste verwendet. Ca. 30 L Inokulum wurden in den mit Medium gefüllten und temperierten Fermenter überführt und die Fermentation im Batchbetrieb gestartet. Für das Inertisieren des Systems wurde Stickstoff verwendet, der Stickstoff wurde auch in der Anfahrphase bei einer relativ geringen Rate von 50 L_N/h eingesetzt, um eine schnellere Stabilisierung des Systems zu erreichen. Nach exponentiellem Anstieg der H_2-Produktion wurde der Prozess auf kontinuierlichen Betrieb umgeschaltet.
In Abstimmung mit der Konzeption des Membranmoduls wurde die Fermentation mit einer H_2-Produktion von 165 L/h bzw. ca. 250 L/h Gesamtgas geplant. Um die Zielleistung zu erreichen, wurde ein Fermentationsplan erstellt, in dem die organische Belastung stufenweise erhöht wird (siehe Tabelle 3.4.2).

Tabelle 3.4.2: Verweilzeitprogramm für Wasserstofffermentation mit Melasse

HRT *[h]*	Saccharose *[g/L]*	org. Belastung *[g/L/h]*
20	10	0,50
15	10	0,67
12	10	0,83
10	10	1,00
7,5	10	1,33
5	10	2,00

3.4.3 On-Line Betrieb des Gaspermeations-Versuchsaufbaus

Der GP-Versuchsaufbau wurde an die Produktgasleitung des Fermenters mittels Bypass angeschlossen um sicherzustellen, dass nur während des Betriebs wasserstoffreiches Gas in den Aufbau gelangt. Die Gasanalytik wurde von der Firma Profactor zur Verfügung gestellt, es handelte sich dabei um ein AWIFlex Analysesystem der Firma AWITE. Dieses System arbeitet auf einem Infrarotsensor basierenden bzw. elektrochemischen Messprinzip. Neben CO_2 und H_2 konnten somit auch etwaige O_2 und CH_4 Komponenten im Fermentergas bestimmt werden. Da der Stickstoff-Gehalt nicht gemessen werden konnte, musste dieser als sich ergebende Restkomponente im Gas festgelegt werden.
Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Bereitstellung der vorab festgelegten Fermentergas-Menge als auch Zusammensetzung war es notwendig, einige Adaptierungen des Versuchsplans vorzunehmen. Um die benötigten Feed-, Retentat und Permeat-Gasmengen für das Analysesystem (0,8 L/min) bereitstellen zu können, war der Einsatz von Gassäcken als Zwischen-Puffer erforderlich.

Der Messplan umfasste nachfolgende Modulanordnungen und Betriebspunkte:

Modul Verschaltung:	seriell; parallel;
Feed-Volumenströme (in L_N/h):	60; 90; 120; 180;
Feed/Permeat Druck-Differenz (in bar):	6; 7,5; 9; 10;
Membran- bzw. Gas-Temperatur (in °C):	30;

Im Zuge der On-Line Gasreinigungsversuche wurde eine Änderung der optimalen Betriebspunkt-Temperatur auf 30°C festgelegt, da es nicht möglich war, Messungen bei höheren Temperaturen durchzuführen.

Wie bereits zuvor beschrieben konnte die festgelegte Fermentergas-Menge nicht erreicht werden, was eine Zugabe von Stickstoff im Feedgas zur Folge hatte und folglich die Ausgangs-Zusammensetzung (66 vol% H_2, 34 vol% CO_2) nicht mehr gegeben war. Gegen Ende des Versuchszeitraumes wurden auch noch Vergleichsmessungen mit einem Gaschromatografen (GC) durchgeführt. Hierzu wurden die Feed-, Permeat- und Retentatproben in Gassäcken gesammelt und bei der Firma Profactor analysiert.

Die Analyse mittels GC erfolgte für folgende Anordnungen und Betriebspunkte:

Modul Verschaltung:	seriell; parallel;
Feed-Volumenströme (in L_N/h):	60; 90; 120; 150; 180;
Feed/Permeat Druck-Differenz (in bar):	7,5; 9;
Membran- bzw. Gas-Temperatur (in °C):	30;

3.4.4 Optimierung der Betriebspunkte mittels zusätzlicher Membrantests im Labor

Für die Vergleichsmessungen mit Prüfgasen im Labor wurde eine mittlere Zusammensetzung von 30/30/40 vol% (H_2/CO_2/N_2) gewählt, basierend auf den Konzentrationen aus dem Feldversuch. Um

Aufschlüsse über die Performance der Membranen bei einem binären Gasgemisch mit der vorab festgelegten Zusammensetzung von 66/34 vol% (H_2/CO_2) zu bekommen sind für diesen Fall ebenfalls Labormessungen durchgeführt worden. Der GP2 Membranteststand wurde dazu um ein THERMOR® Analysator-Modul der Firma SICK erweitert, welches die Konzentration eines binären oder quasi-binären Gasgemisches messen kann. Die Analyse beruht dabei auf dem Messprinzip der spezifischen Wärmeleitfähigkeit. Dieses Messgerät bietet die Möglichkeit die Konzentration von CH_4, CO_2, H_2, He, NH_3 zu messen, wobei die Querempfindlichkeit individuell parametriert werden kann. Für die Messungen des stickstoff-haltigen Prüfgases wurde der N_2-Gehalt abermals als die resultierende Restkomponente festgelegt.

Die Analyse am GP2- Membranteststand erfolgte für folgende Verschaltungen und Betriebspunkte und Prüfgas-Zusammensetzungen:

Prüfgaszusammensetzung H_2 / CO_2 / N_2 (in vol%):	30/30/40; 66/34/- ;
Modul Verschaltung:	seriell; parallel;
Feed-Volumenströme (in L_N/h):	60; 90; 120; 150; 180;
Feed/Permeat Druck-Differenz (in bar):	8; 9;
Membran- bzw. Gas-Temperatur (in °C):	30; 40; 50;

3.5 Simulation

3.5.1 Erstellen der Simulationsmodelle in ACM und Aspen PLUS:

Das einstufige Modell welches im ACM erstellt und für die H_2/CO_2-Trennaufgabe adaptiert wurde, diente als Grundlage für die Modellbildung in Aspen PLUS®. Das Basismodel aus dem ACM ist in Abbildung 3.5.1 dargestellt. Dies ist ein reines Gegenstrom-Modell, welches für binäre als auch ternäre Feed-Gas Gemische eingesetzt werden kann.

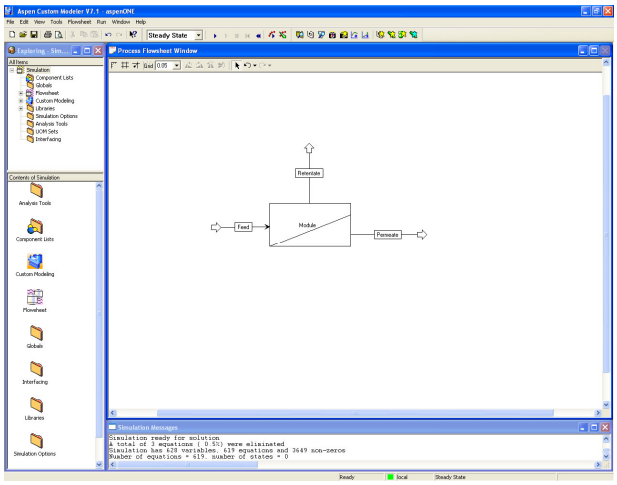


Abbildung 3.5.1: Basismodell der Membran Unit Operation aus dem Aspen Custom Modeller

Im Simulationsprogramm Aspen PLUS® konnte diese Unit-Operation (UO) mit weiteren UOs zu einem Prozess verknüpft werden. Somit bestand auch die Möglichkeit die benötige Kompressor Leistung zu berechnen. Abbildung 3.5.2 zeigt ein typisches Aspen PLUS® User Interface zur Bilanzierung und Berechnung der verschiedenen Modelle.

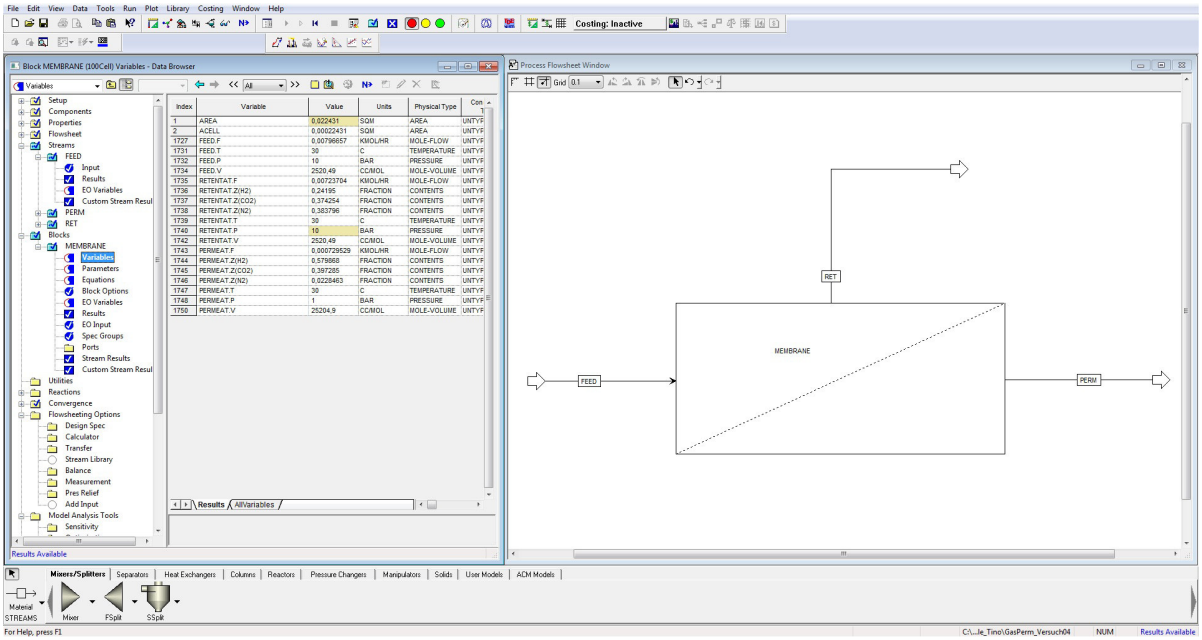


Abbildung 3.5.2: Typisches Aspen PLUS® User Interface

3.5.2 Detaillierte Bilanzierung der Membran-Verschaltungsvarianten

Anhand des adaptierten ACM Modells konnten die in Abbildung 3.5.3 bis Abbildung 3.5.5 dargestellten Verschaltungsvarianten in der Simulation realisiert werden. Bei allen drei Varianten handelt sich um 2-stufige Membran-Anordnungen. Als Ausgangssituation für alle Simulationen wurde ein Feedgas mit den in Tabelle 3.5.1 gelisteten Eigenschaften angenommen.

Tabelle 3.5.1: Für die Simulationen angenommene Feedgas Eigenschaften.

Feed		
Volumenstrom	*[L_N/h]*	1020
Zusammensetzung:		
H_2	*[vol%]*	66,4%
CO_2	*[vol%]*	34,6%
Druck	*[bar]*	1
Temperatur	*[°C]*	30

3.5.2.1 Membran-Anordnung Variante 1

Das Fermentergas (Feed) wird mittels eines Kompressors auf 10 bar verdichtet und gemeinsam mit dem Recycle-Gas (Retentat) aus der zweiten Stufe in die erste Membrane eingebracht. Das Retentat aus der ersten Stufe ist das CO_2-reiche Off-Gas, dessen Weiterverwendung in den Verwertungsszenarien beschrieben wird. Das Permeat aus der ersten Stufe muss abermals auf 10 bar verdichtet werden bevor es in die zweite Membran gelangt. Das Retentat wird als Recycle verwendet und das Permeat ist das H_2-reiche Produktgas.

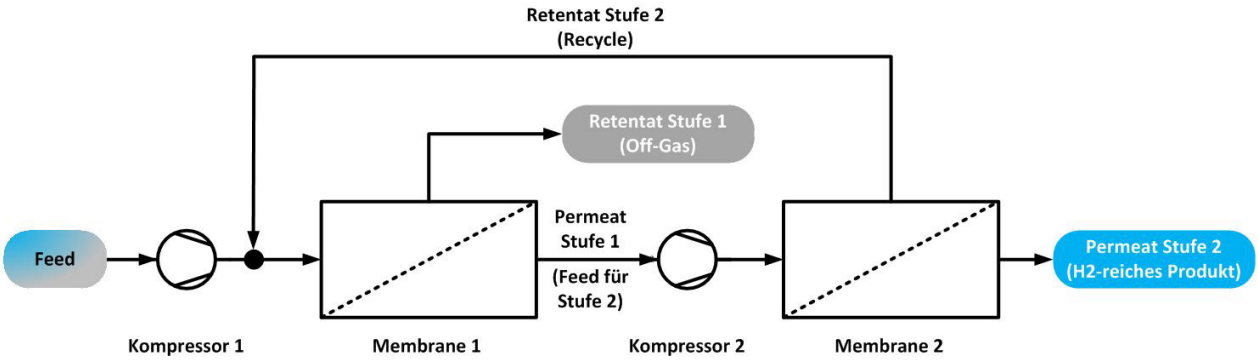


Abbildung 3.5.3: Darstellung der Variante 1 für die 2-stufige Membran-Verschaltung mit 2 Kompressoren

3.5.2.2 Membran-Anordnung Variante 2

Das Fermentergas (Feed) wird mit dem Permeat aus der zweiten Stufe (Recycle) vermischt und auf 10 bar verdichtet. Bei dieser Verschaltungsvariante stellt das Permeat der ersten Stufe das H_2-reiche Produktgas dar. Das druckbehaftete Retentat kann direkt der zweiten Membrane zugeführt werden. Das Permeat aus dieser zweiten Stufe wird als Recycle dem Feedgas zugemischt und das Retentat ist das CO_2-reiche Off-Gas.

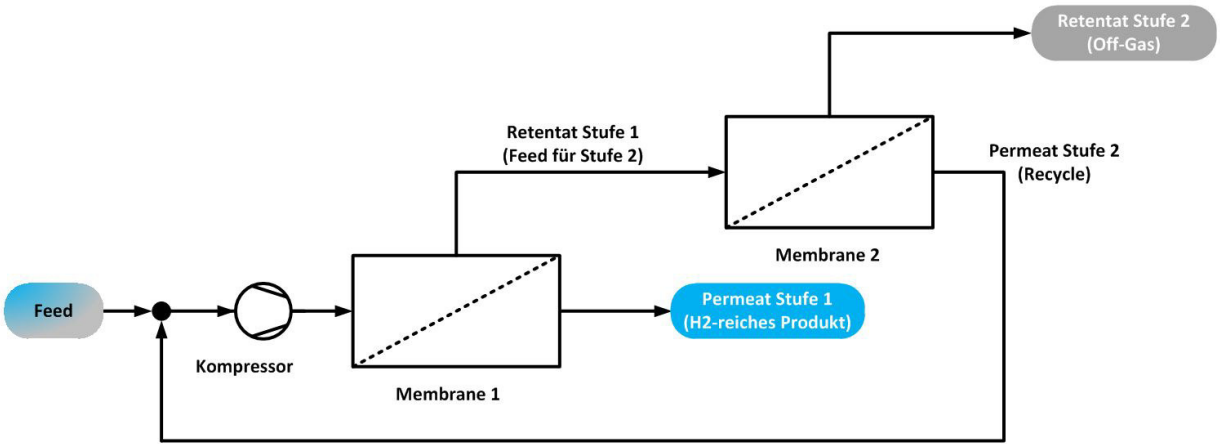


Abbildung 3.5.4: Darstellung der Variante 2 für die 2-stufige Membran-Verschaltung mit nur einem Kompressor

3.5.2.3 Membran-Anordnung Variante 3 (mit revers-selektiven Membranen)

Selbe Anordnung wie Variante 2, jedoch bleibt der H_2-reiche Gasstrom immer auf der druckbehafteten Retentat-Seite der jeweiligen Stufe. Das Permeat aus Membrane 1 ist das CO_2-reiche Off-Gas und das Permeat aus Membrane 2 wird als Recycle-Strom rückgeführt.

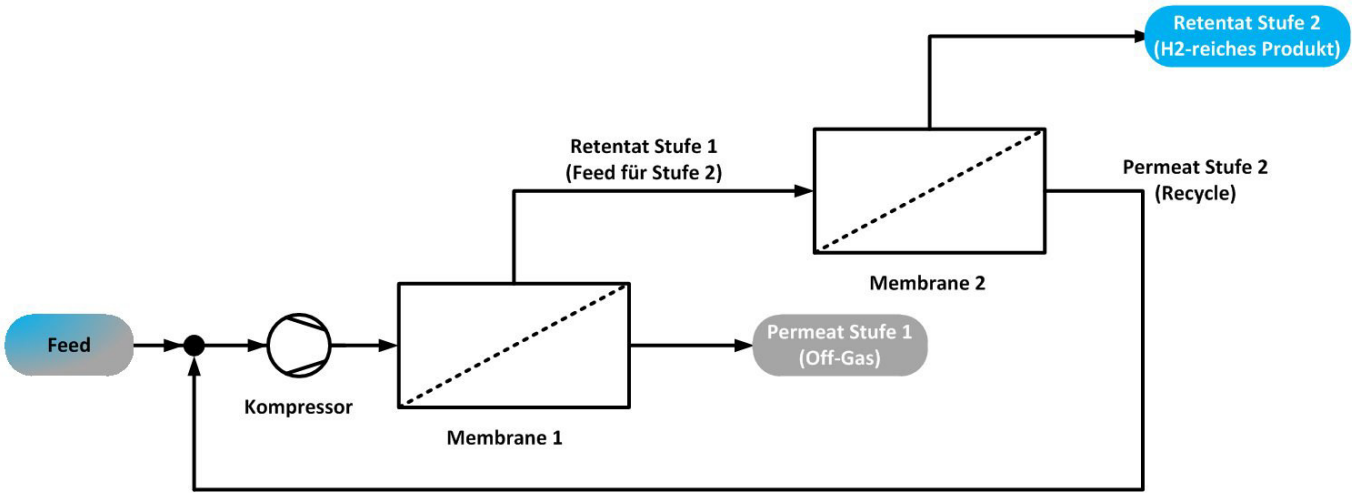


Abbildung 3.5.5: Darstellung der Variante 3 (revers-selektiv) für die 2-stufige Membran-Verschaltung

Die in Tabelle 3.5.2 dargestellten Annahmen wurden für alle Simulationen getroffen. Es ist dabei zu beachten, dass der Druckverlust über die Membranlänge zu vernachlässigen ist, da die Permeanzen anhand der Ergebnisse aus den Laborversuchen bestimmt wurden.

Tabelle 3.5.2: Annahmen für die Simulation in Aspen PLUS®, für einstufige als auch mehrstufige Modul-Anordnung

	[Einheit]	2-Komponentengemisch	3-Komponenten-gemisch
H_2 / CO_2 / N_2 - Zusammensetzung	*[vol%]*	66 / 34	30 / 30 / 40
Membranmodell (einstufig als auch 2-stufig):			
Permeanz H_2-selektive Membran			
Π_{H2}	*[gpu]*	81,72	78,19
Π_{CO2}	*[gpu]*	36,66	31,95
Π_{N2}	*[gpu]*	-	1,73
Permeanz revers-selektive Membran			
Π_{H2}	*[gpu]*	12	-
Π_{CO2}	*[gpu]*	100	-
Kompressor:			
Kompressor Modell		isentrop	
Anzahl Druckstufen		2	
Druckstufe 1	*[bar]*	1 - 4	
Druckstufe 2	*[bar]*	4 - 10	
isentroper Wirkungsgrad	*[-]*	0,75	
mechanischer Wirkungsgrad	*[-]*	0,95	
Temperatur	*[°C]*	30	
* 1 gpu = 1 x 10^6 $cm^3(STP).cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$			

3.6 Benchmark-Prozess - Druckwechseladsorption

Adsorption bezeichnet die Tendenz fluider Komponenten (Flüssigkeiten oder Gase), sich an festen Oberflächen anzureichern. Die Adsorption findet ihre technische Anwendung insbesondere bei Gas-Trennprozessen. Die Trennwirkung bei der adsorptiven Trennung von Gasgemischen beruht dabei auf:

- unterschiedlichen Adsorptionsfähigkeit
- unterschiedlichen Adsorptionskinetik
- sterischen Effekten

Als Adsorbienten kommen dabei Aktivkohle, Molekularsiebe (Zeolithe) und Kohlenstoffmolekularsiebe zum Einsatz. Je nach Druck- bzw. Temperaturniveau beim Adsorptions- bzw. Desorptionsschritt unterscheidet man zwischen:

- PSA (Pressure Swing Adsorption, Druckwechseladsorption)
- VSA (Vacuum Swing Adsorption)
- VPSA (Vacuum Pressure Swing Adorption)
- TSA (Temperature Swing Adsorption)

Am häufigsten kommt dabei die PSA (Pressure Swing Adsorption, Druckwechseladsorption) zum Einsatz. Große Moleküle wie CO_2 werden bei der PSA bei hohem Druck durch das Adsorptionsmedium eingefangen/gebunden, während kleine Molekule (H_2 oder auch CH_4) das Adsorberbett ungehindert passieren können. Die Regeneration der Adsorbienten erfolgt durch Druckerniedrigung. Es kann dabei eine Wasserstoffreinheit von bis zu 99,999% erreicht werden.

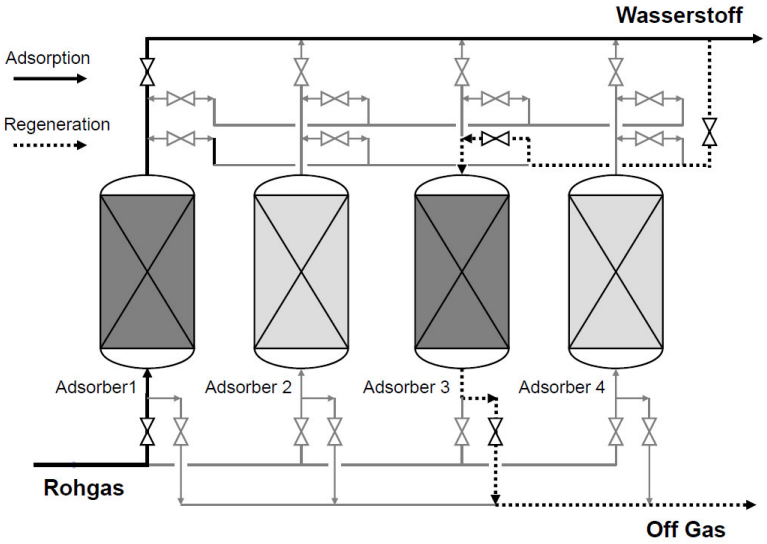


Abbildung 3.6.1: Schema des PSA-Prozesses mit 4 Adsorberbetten (Adsorber 1 = Beladung, Adsorber 3 = Regeneration)

Um einen kontinuierlichen Prozess zu gewährleisten, sind mindestens 2 Adsorberbetten notwendig, wobei eines der Adsorption dient während das andere regeneriert wird. In der Praxis werden 4-6 Adsorber parallel eingesetzt um die Effizienz des Verfahrens in Hinblick auf Druckabsenkung vor der Regeneration und Druckaufbau vor dem Adsorptionsschritt zu erhöhen und Produktverluste größtmöglich zu minimieren. Zur Veranschaulichung ist das Fließbild einer PSA mit 4 Adsorberbetten in Abbildung 3.6.1 dargestellt.

Die PSA ist hinsichtlich der Trennung H_2/CO_2 als Stand der Technik anzusehen. Im Gegensatz zur chemischen Absorption sind die gleichen Vorbehandlungsschritte wie bei der Gaspermeation vorzusehen (Entschwefelung, Trocknung). Allerdings weist die PSA gegenüber einer Absorption Vorteile wie flexiblere Durchsätze und geringere Wartungsintensität auf.

3.7 Nutzungskonzepte für das Off-Gas

Ein nicht unwesentlicher Bestandteil eines technisch und wirtschaftlich sinnvollen Betriebes einer Gasaufbereitungsanlage für fermentativen Wasserstoff ist die adäquate Verwertung des abgetrennten CO_2-reichen Off-Gas-Stroms. Je nach Membranmaterial, Anlagenlayout und Betriebsbedingungen enthält dieser Strom noch einen mehr oder weniger großen Wasserstoffanteil, der durch die Wasserstoffausbeute bestimmt wird. Die Nutzung des Energieinhalts dieses Stroms stellt einen maßgeblichen Anteil eines intelligenten Gesamtkonzepts dar.

Welches Nutzungskonzept für das anfallende Off-Gas konkret infrage kommt, hängt wesentlich vom Volumenstrom und Wasserstoffgehalt ab. Tabelle 3.7.1 enthält eine Zusammenfassung dieser Parameter für eine Auswahl verschiedener Verfahrensvarianten. Dabei stellen die Varianten 1 bis 3 die bereits zuvor beschriebenen Membran-Anordnungen für eine 2-stufige Anlage dar. Die Varianten A und

B beschreiben einen einstufigen Betrieb mit der entsprechenden H_2-Reinheit von 73,8 vol%und 85% H_2-Recovery bzw. 71,1 vol% und 95%.

Tabelle 3.7.1: Volumenstrom und H_2-Gehalt des Off-Gas-Stroms verschiedener Verfahrensvarianten

	Einheit	Variante A	Variante B	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Volumenstrom	*[Nm³/h]*	240,1	115,3	328,1	422,4	458,4
H_2-Gehalt	*[mol%]*	42,3	29,1	37,9	47,4	26,7

Die Analyse bezieht sich auf die thermische Nutzung des Energieinhalts des brennbaren Gasgemisches, welche von praktischer Bedeutung ist. Hierfür werden die relevanten brenntechnischen Parameter, wie Zündgrenzen und Brennwert, bestimmt und basierend auf den auskoppelbaren Leistungen die technisch und wirtschaftlich sinnvollsten Nutzungsszenarien für das Off-Gas entwickelt und verglichen.

3.8 Wirtschaftlichkeit

3.8.1 Scale-up Gaspermeation

Für das Design eines Scale-ups wurde aus den im Rahmen der Prozesssimulation betrachteten Varianten (siehe 3.5.2) die Variante 2 ausgewählt (Feed =1020 Nm³/h, 66% H_2, 34% CO_2), also eine zweistufige Schaltung mit Permeat-Recycle der zweiten Stufe (Abbildung 3.8.1). Die Gasvorbehandlung umfasst eine Kondensation sowie eine Vor-Entschwefelung.

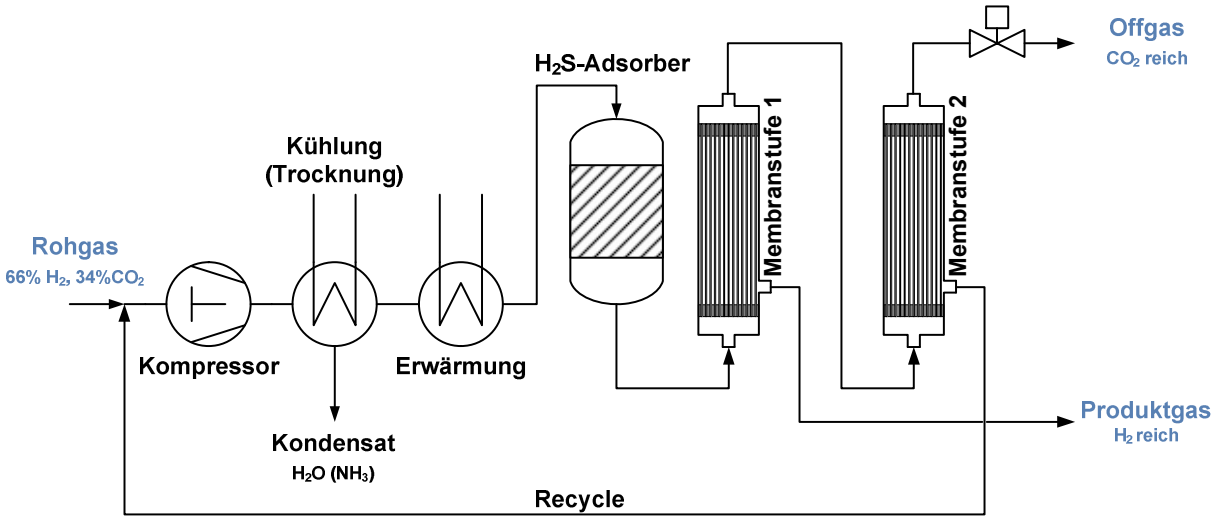


Abbildung 3.8.1: Zweistufige Gaspermeationsanlage zur Gasaufbereitung (Variante 2)

Zwei Möglichkeiten zur Membranbestückung wurden evaluiert: eine konventionelle aromatische Polyimid-Membran (ideale Selektivität $\alpha(H_2/CO_2) = 3,3$) sowie eine hochselektive Membran mit niedrigerer Permeanz (ideale Selektivität $\alpha(H_2/CO_2) = 8,0$).
Die Kosteninformationen basieren auf Anfragen bzw. Erfahrungswerten des Projektpartners Axiom Angewandte Prozesstechnik GmbH. Für die kommerzielle Anlage wird ein Membransatz der Firma UBE (Japan) empfohlen.
Abschließend wurden auch noch die Investitionskosten für den Benchmark-Prozess (PSA) bestimmt und mit denen der Membran-Aufbereitungsanlage verglichen.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Konzept für die On-Line Gasreinigung

4.1.1 Membranscreening

Die Ergebnisse für den 35-Faser-Modul sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

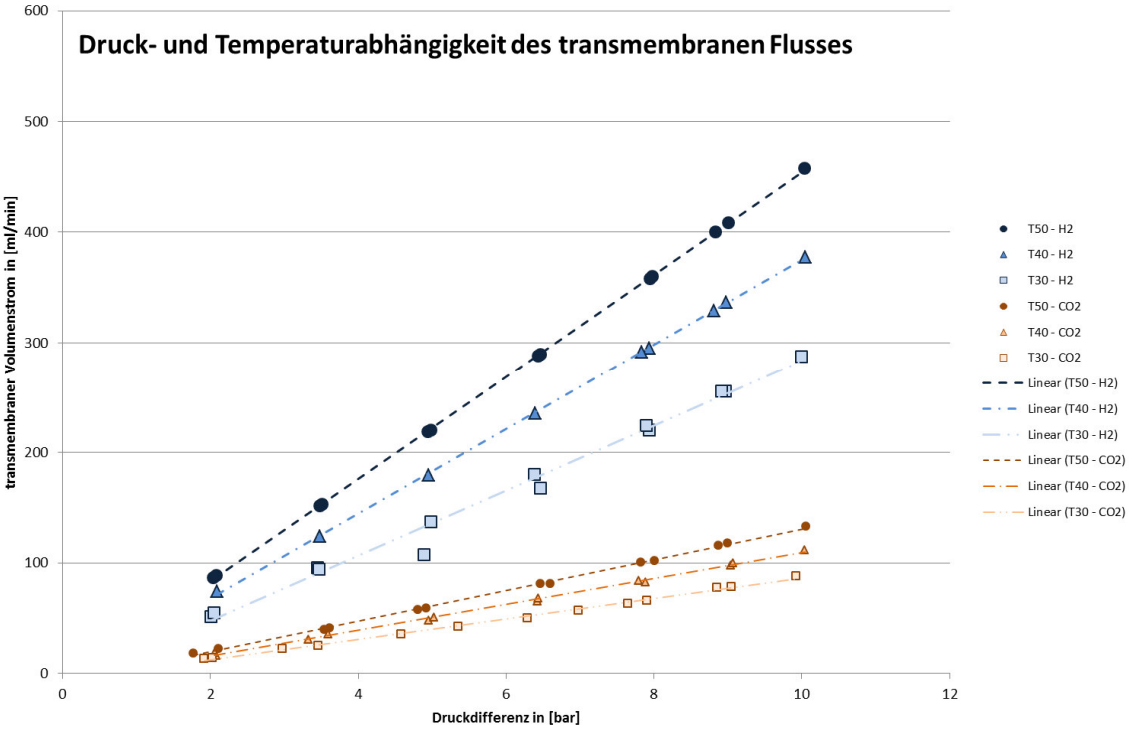


Abbildung 4.1.1: Transmembraner Fluss von CO_2 und H_2 bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Aus Abbildung 4.1.2 ist klar ersichtlich, dass mit steigender Temperatur und steigendem Druck, der transmembrane Fluss ebenfalls ansteigt. Dies ist aufgrund des Lösungs-Diffusions-Modells zu erwarten, welches für Polyimid-Membranen anzuwenden ist.

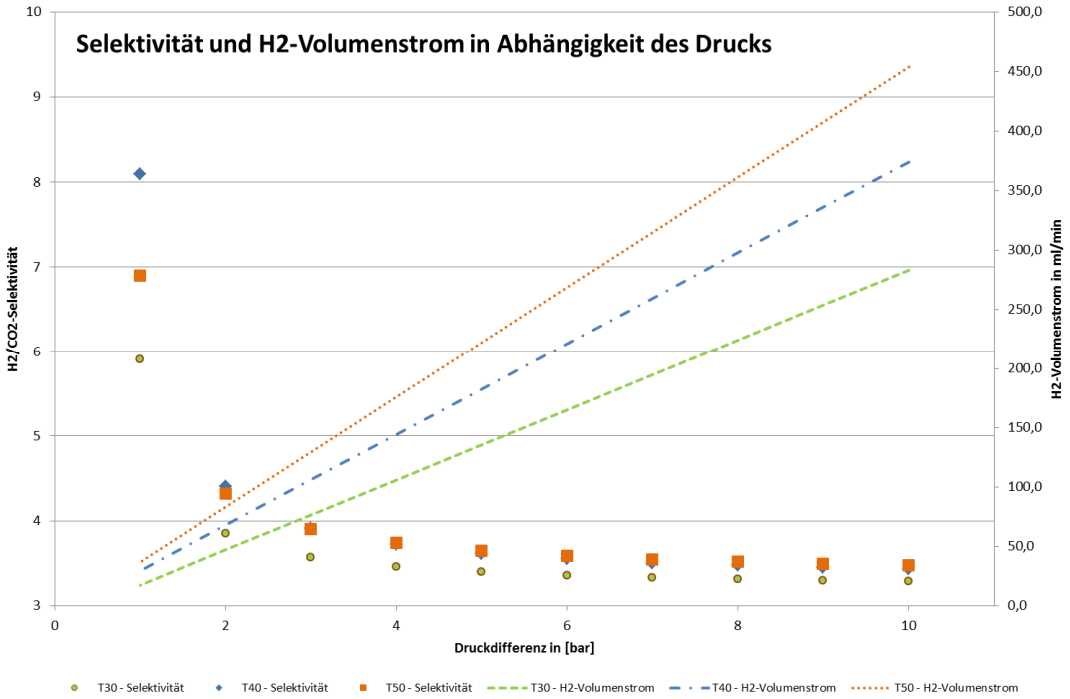


Abbildung 4.1.2: H_2/CO_2-Selektivität und H_2-Volumenstrom für verschiedene Betriebspunkte

Zur Bestimmung der idealen Betriebsparameter ist auch eine Auskunft über die Selektivität bei den verschiedenen Betriebsbedingungen notwendig. Der Zusammenhang zwischen Selektivität, Druck, Temperatur und den resultierenden Wasserstoff-Volumenströmen ist in Abbildung 4.1.2 dargestellt. Da ein hoher H_2-Volumenstrom mit einer idealen Selektivität im Bereich von 3 gewünscht ist, ergeben sich die optimalen Betriebsbedingungen wie folgt:

T_{opt} = 50°C

p_{opt} = 10 bar (absolut)

Daraus sollten sich für Selektivität und Wasserstoffvolumenstrom folgende Werte ergeben:

Ideale Selektivität = 3,48

H_2-Volumenstrom = 453 ml/min

Für die online-Gasreinigung wurden 2 Hohlfasermodule à 35 Fasern ausgewählt, die sowohl in paralleler als auch serieller Anordnung gemessen werden sollen.

4.1.2 Verlauf der Inbetriebnahme des Fermentersystems

Die Inbetriebnahme des adaptierten Fermentersystems musste mehrmals wiederholt werden, da es nach Umstellen auf kontinuierlichen Betrieb zum Erliegen des Prozesses kam. Um die Ursache für dieses Phänomen zu finden, wurde nach dem Ausschlussprinzip vorgegangen, wobei folgende Maßnahmen gesetzt wurden:

- Alternatives Inokulum (Herkunft, Vorbehandlung, usw.),
- Austausch der Substratcharge (neue Charge Melasse, zur Verfügung gestellt von der Fa. Agrana Zucker), da Verdacht auf Verunreinigung mit Sporen Ethanol produzierender Mikroorganismen (MOs).
- Änderung der Fermentationstemperatur.

Es stellte sich heraus, dass diese Maßnahmen nicht ausreichend waren, um eine stabile H_2-Produktion zu erreichen. Vergleicht man die Graphen der H_2 und CO_2 Produktion so waren stets ähnliche Muster zu identifizieren, die Gasproduktion stieg exponentiell an, um nach Umschalten auf kontinuierlichen Betrieb stetig wieder abzufallen bis auf ein Niveau, das in keiner Weise der zugeführten Substratmenge entsprach. Mikroskopische Untersuchungen der mikrobiellen Kultur zeigten eine sinkende Anzahl an Mikroorganismen im System, sowie eine starke Stressbelastung der restlichen Mikroorganismen (dünne, kleine Stäbchen). Aufgrund dieser Untersuchungen wurde die Kreiselpumpe als Verursacher vermutet und in Folge die Pumpgeschwindigkeit (zu hohe up-flow Geschwindigkeit) reduziert, mit relativ wenig Auswirkungen in positiver Hinsicht, sodass in einem letzten Schritt die Kreiselpumpe gegen die Schlauchquetschpumpe, die zuvor Bestand war, ausgetauscht wurde.
Nach diesem Austausch war eine kontinuierliche Fermentation möglich. Der Grund der einbrechenden H_2-Produktion waren die hohen Scherkräfte der relativ schnell laufenden Kreiselpumpe, sodass die absterbenden MOs im kontinuierlichen Betrieb ausgeschwemmt wurden und die Dichte an Wasserstoff produzierenden Mikroorganismen stetig abnahm, wodurch der Prozess zum Erliegen kam.

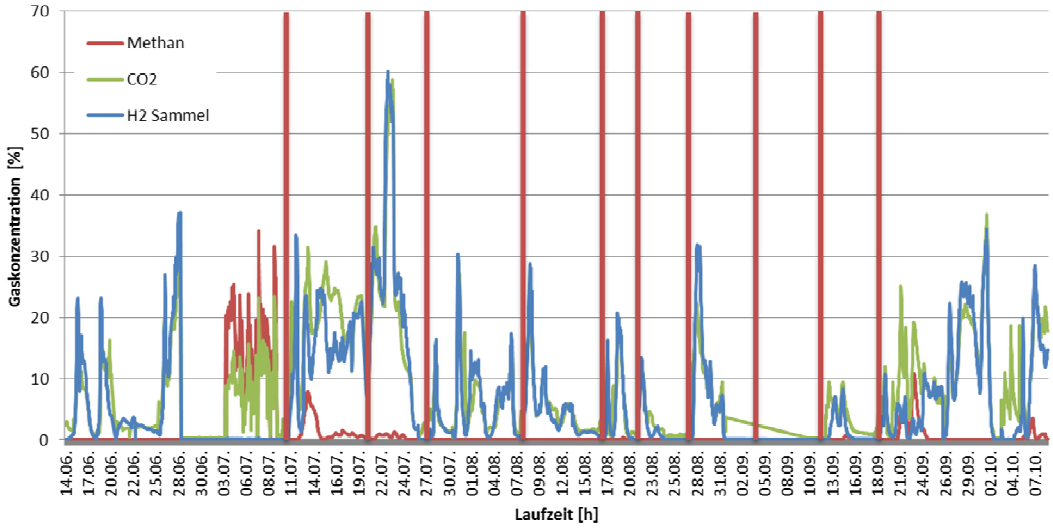


Abbildung 4.1.3: Überblick über die durchgeführten Inbetriebnahmen des Systems (rote Linie zeigt einen Neustart an). Blaue Peaks sind die Wasserstoffspitzen im Batch Betrieb, welche nach Umstellen auf kontinuierlichen Betrieb stark abfallen

In Abbildung 4.1.3 ist zur Illustration ein Überblick über die durchgeführten Neustarts des Systems dargestellt. Insgesamt wurden 11 Neustarts durchgeführt, um den Grund des Prozessproblems zu finden, Abbildung 4.1.4 ist ein typischer Verlauf im Detail dargestellt. Jeder Neustart bedeutet eine relativ zeitaufwändige Maßnahme, mit der Konsequenz, dass die eigentliche Fermentationsdauer eingeschränkt werden musste.

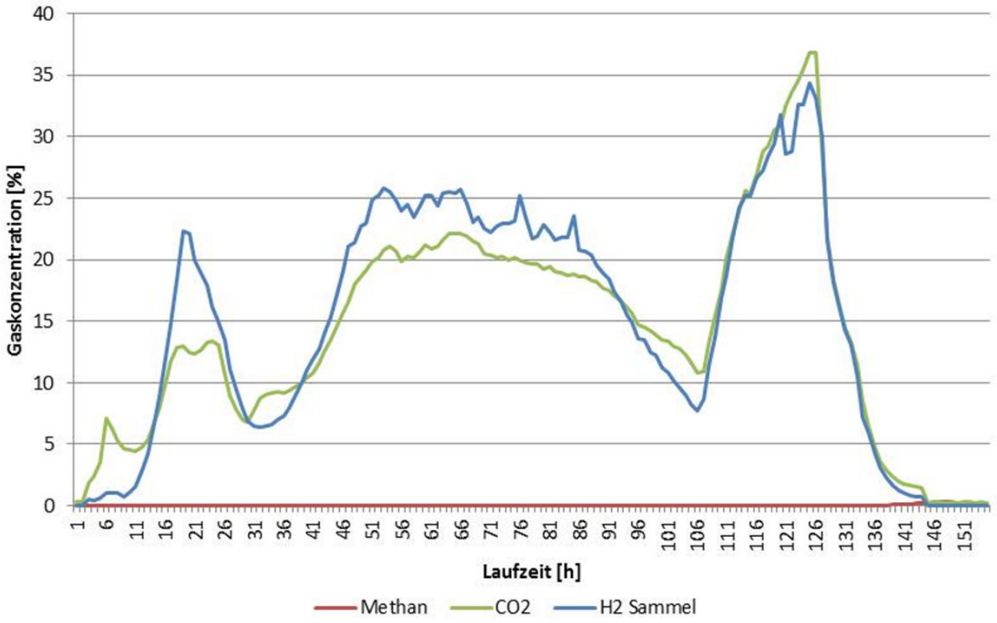


Abbildung 4.1.4: Typischer Verlauf einer Inbetriebnahme der Wasserstofffermentation (vor Umbau der Rezirkulationspumpe)

4.1.3 Onlinebetrieb des Gaspermeations-Versuchsaufbaus

In den Abbildung 4.1.5 und Abbildung 4.1.6 ist die Veränderung der Fermentergas Zusammensetzung über den Verlauf der einzelnen Messungen für die respektive parallele und serielle Modulanordnung dargestellt.

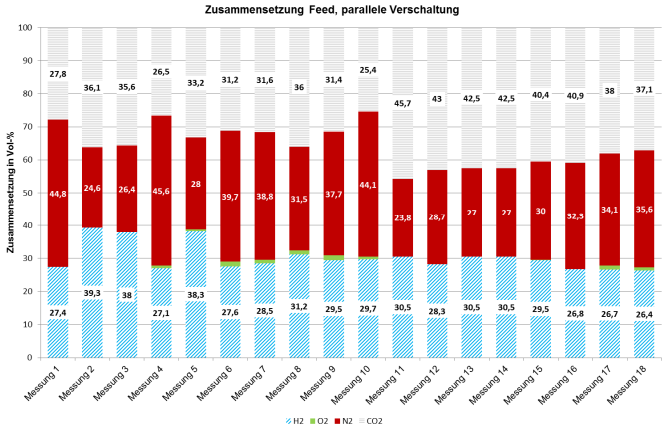


Abbildung 4.1.5: Zusammensetzung des Fermentergases während der Messungen für die parallele Membran-modulanordnung

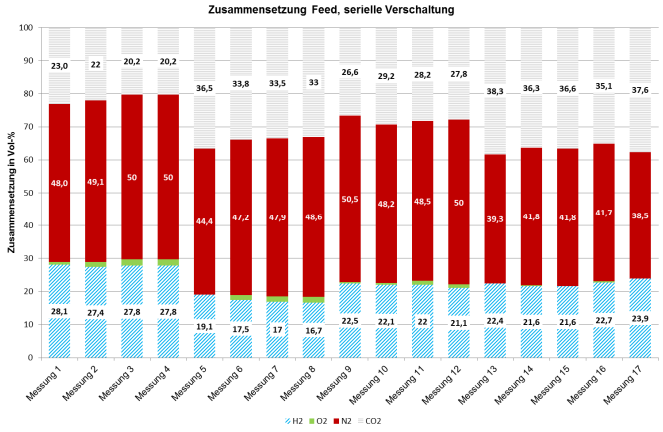


Abbildung 4.1.6: Zusammensetzung des Fermentergases während der Messungen für die serielle Membran-modulanordnung

Speziell während der Trennversuche in paralleler Anordnung waren starke Schwankungen bei der Feedgas Zusammensetzung festzustellen. Im Vergleich dazu konnte die Zusammensetzung während der Versuche mit serieller Anordnung als annährend konstant angenommen werden, jedoch stellte sich eine etwas geringere Wasserstoffkonzentration ein.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Diagramme müssen noch nachfolgende Begriffe erklärt werden. Der Stage Cut (SC) bezeichnet das Schnittverhältnis im Betrieb einer Membrane und berechnet sich aus dem volumenmäßigen Verhältnis von Permeat zu Feed. Er ist ein wichtiger Parameter einer Membrane da er das Verhalten der Gaspermeation stark beeinflusst. Die Recovery beschreibt de Ausbeute, welche sich aus der Menge an Wasserstoff im Produktgas bezogen auf die Menge Wasserstoff im Feed ergibt. Eine hohe Recovery ist aber nicht gleichbedeutend einer hohen Reinheit des Produktgases. Hohe Reinheiten sind bei geringen SCs zu erreichen.
In Abbildung 4.1.7 sind die Messungen die Mittels AWITE System analysiert wurden im Vergleich zu den Werten die Mittels GC gemessen wurden dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt sich eine Erhöhung der Recovery mit steigendem SC. Eine Steigerung der Druckdifferenz führt zu einem höheren transmembranen Fluss womit das Schnittverhältnis steigt und dem entsprechend auch die Recovery. Die Messungen zeigen auch, dass die Unterschiede in der Feed-Zusammensetzung eine Auswirkung auf die Recovery bei gleichbleibendem Schnittverhältnis haben. Die Anwesenheit von Stickstoff hat somit eine Auswirkung auf die Performance der Membrane.

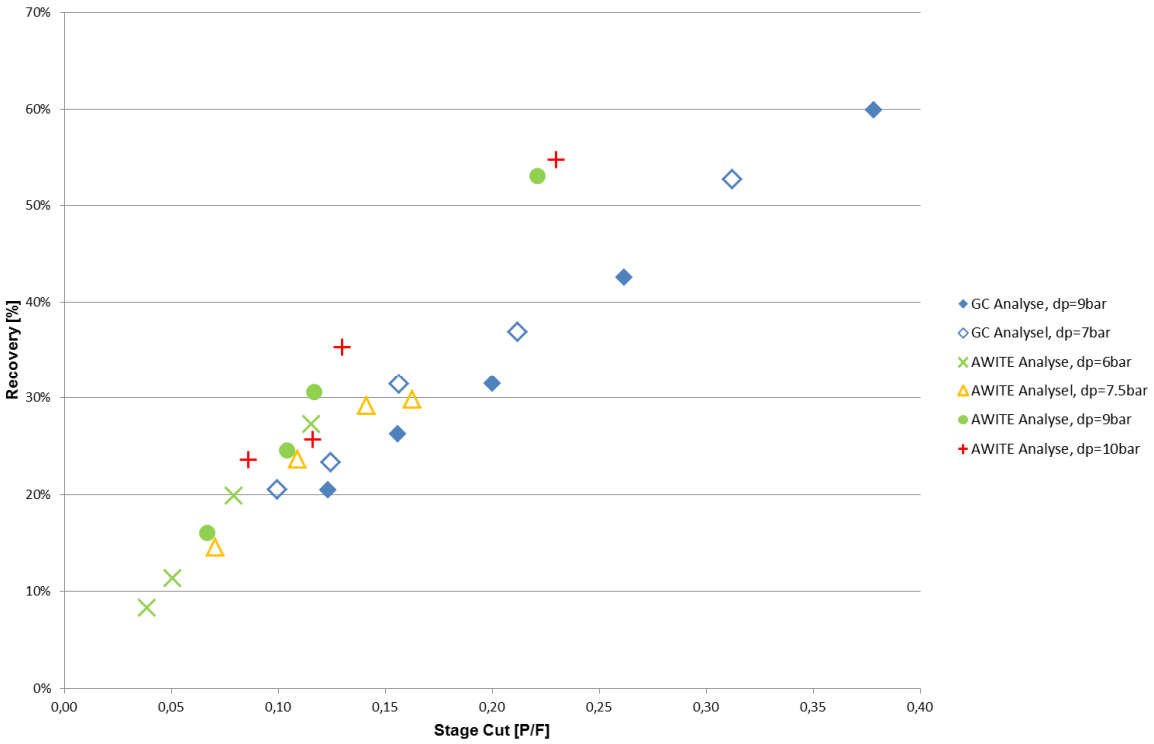


Abbildung 4.1.7: Recovery über Stage Cut für die Druckdifferenzen 6; 7,5; 9; 10 bar (bei der Analyse mittels AWITE) und für die Druckdifferenzen 7; 9 bar (bei der Analyse mittels GC)

4.1.4 Optimierung der Betriebspunkte mittels zusätzlicher Membrantests im Labor

Am Standort Behamberg war es nicht möglich Messungen bei höheren Temperaturen bzw. mit der vorab angenommenen Feedgas Zusammensetzung durchzuführen. Es wurde daher beschlossen eine zusätzliche Messserie zur Optimierung der Betriebspunkte im Labor der TU Wien in das Projekt aufzunehmen. Zwischen serieller und paralleler Membranmodul-Anordnung wurde kein Unterschied festgestellt und daher wurden die Messerergebnisse in weiterer Folge nicht explizit dargestellt.
Für alle gemessenen Betriebspunkte, sowohl bei den Feldversuchen als auch im Labor, wurde ein Bilanzausgleich basierend auf Lagrange-Multiplikatoren durchgeführt um die Gesamtbilanz schließen zu können.

Wenn man die Ergebnisse aus den Feldversuchen mit den Messungen im Labor vergleicht, so zeigt sich für alle betrachteten Fälle, dass der H_2-Anteil im Permeat mit steigender Recovery leicht sinkt (Abbildung 4.1.8). Wie zu erwarten, hat die Feedgas Zusammensetzung einen erheblichen Einfluss auf die mittels einstufiger Anordnung erreichbare Produktgasqualität. Es ist auch ersichtlich, dass eine Druckdifferenz-Erhöhung sich positiv auf die Recovery auswirkt.

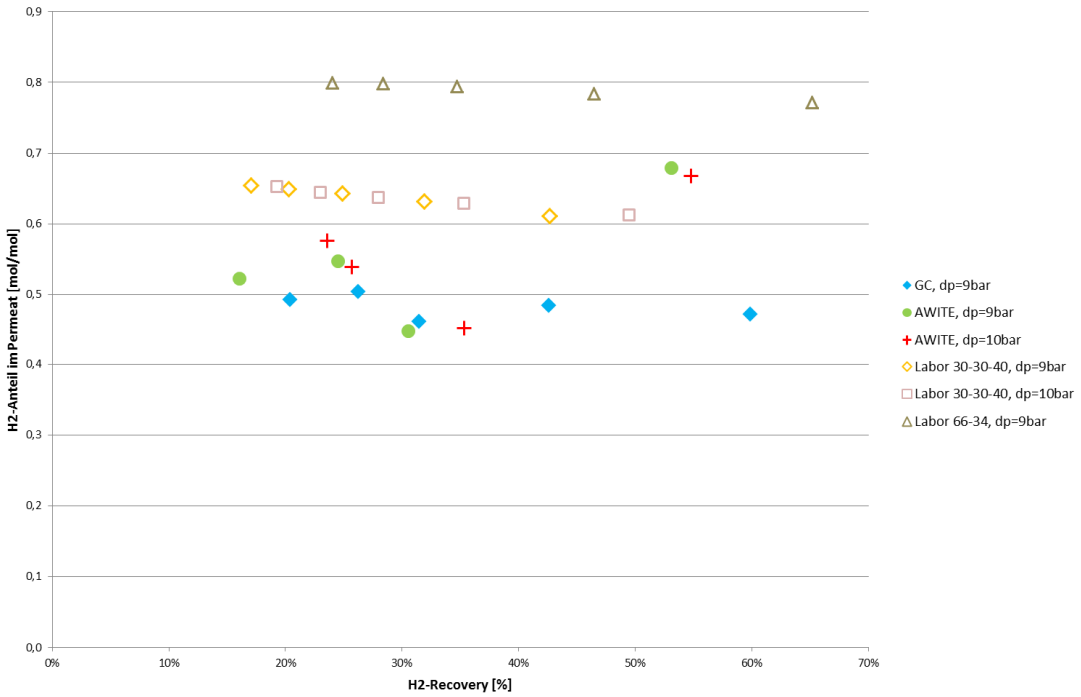


Abbildung 4.1.8: Abhängigkeit des Wasserstoff-Anteils im Permeat von der Recovery bei 30°C und unterschiedlichen Drücken; On-Line Gasmessungen im Vergleich zu den Messungen im Labor

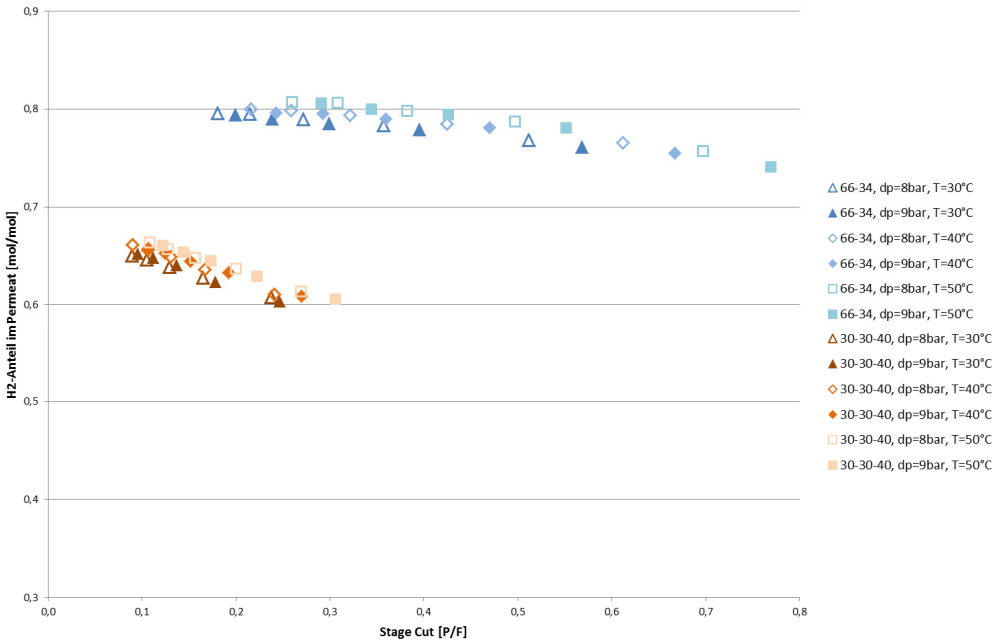


Abbildung 4.1.9: Einfluss von Temperatur, Druckverhältnis und Zusammensetzung des Feedgases auf den H_2-Anteil im Permeat

Die Betriebstemperatur hat bei selben Stage Cut einen sehr geringen Einfluss auf den H_2-Anteil im Permeat, wie Abbildung 4.1.9 zu erkennen lässt. Auch hier ist wiederum der Einfluss der H_2-Ausgangskonzentration auf die maximal erreichbare H_2-Permeatkonzentration zu sehen. Diese fällt

jedoch bei den Messungen mit einem 3-Komponentengemisch (30-30-40) mit steigendem Stage Cut stärker ab verglichen mit einem 2-Komponentengemisch.

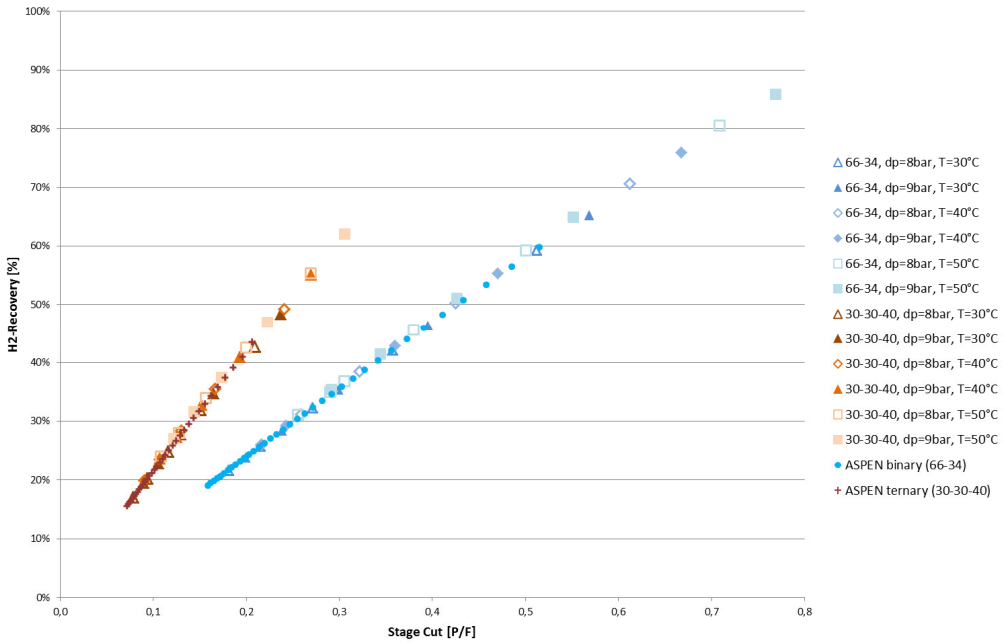


Abbildung 4.1.10: H_2-Recovery in Abhängigkeit vom Stage Cut für unterschiedliche Temperaturen, Drücke und Feed-Zusammensetzungen, verglichen mit den Aspen PLUS® Simulationen

In Abbildung 4.1.10 sind vorab die Messungen aus dem Labor mit den Aspen PLUS® Berechnungen verglichen. Das Modell spiegelt die gemessenen Werte für beide Fälle (66/34 bzw. 30/30/40) sehr gut wieder. Wie in der Darstellung der Feldversuche (Abbildung 4.1.7) ist auch hier zu sehen, dass eine Steigerung der Druckdifferenz zu einer Erhöhung des Schnittverhältnisses führt. Die Anwesenheit einer dritten Gaskomponente führt zwar zu einer Steigerung der Recovery bei gleichem Schnittverhältnis, jedoch wird dadurch die maximal erreichbare H_2-Konzentration im Permeat stark limitiert.

4.2 Ergebnisse der Simulation

Mittels Simulation konnten aus den Daten der Messungen die entsprechenden Permeanzen bzw. die Selektivitäten bestimmt werden. Tabelle 4.2.1 zeigt dass bei den vorherrschenden Bedingungen eine gewünschte H_2/CO_2-Selektivität größer 3 nicht zu erreichen ist.

Tabelle 4.2.1: Selektivitäten berechnet mittels Aspen PLUS® basierend aus den Messwerten; gilt für den Betriebspunkt dp=9bar und T=30°C

	α (66/34)	α (30/30/40)
H_2/CO_2	2,23	2,45
H_2/N_2	-	45,20
CO_2/N_2	-	18,47

4.2.1 Detaillierte Bilanzierung der Membran-Verschaltungsvarianten

Basierend auf den Ergebnissen aus der Aspen PLUS® Simulation konnten für die 3 unterschiedlichen Verschaltungsvarianten die benötigten Membranflächen, Kompressor Leistungen, erzielbare Produkt Reinheit als auch der spezifische Energiebedarf pro produziertem Nm³ Wasserstoff berechnet werden. Diese sind in Tabelle 4.2.2 dargestellt und zeigen dass die gewünschte H_2-Reinheit von 98 vol% im Produkt mit den gemessenen Membranen nicht zu erreichen ist. Um diese Vorgabe doch zu erfüllen müsste eine zusätzliche dritte Stufe eingesetzt oder ein Feinreinigungsschritt (eventuell PSA) nachgeschaltet werden.

Tabelle 4.2.2: Vergleich der Ergebnisse für die drei Membran-Anordnungen einer zweistufigen Gaspermeations-Anlage

Membran-Verschaltungsvarianten				
	[Einheit]	**Variante 1**	**Variante 2**	**Variante 3**
Membrantype		H_2-selektiv	H_2-selektiv	CO_2-selektiv (revers-selektiv)
Membranmodul-Stufenanzahl		2-stufig,	2-stufig	2-stufig
Kompressoren Anzahl		2 Kompressoren	1 Kompressor	1 Kompressor
Kompressor 1	*[kW]*	120,64	191,04	174,55
Kompressor 2	*[kW]*	133,75	-	-
Membranfläche 1	*[m²]*	770	375	130
Membranfläche 2	*[m²]*	435	400	250
H_2-Recovery	*[Vol%]*	81,60%	70,50%	82,14%
H_2-Reinheit Produkt	*[Vol%]*	79,81%	79,91%	98,00%
Verhältnis von Recycle zu Feed	*[Vol%]*	42,73%	58,19%	44,81%
spezifischer Energiebedarf	*[kWh/Nm³$_{H2}$]*	0,460	0,400	0,314

Da eine 2-stufige Anlage für die Gasnutzung und Wirtschaftlichkeit (laut Projekt Vorgabe) festgelegt ist, wurde für die Simulation eine aus wirtschaftlicher und technischer Sicht sinnvolle Reinheit von 80 vol% angenommen.
Unter diesen Voraussetzungen zeigt sich dass Variante 2 für den Einsatz von H_2-selektiven Membranen zu bevorzugen ist. Obwohl die Ausbeute (Recovery) im Vergleich zur Variante 1 deutlich geringer

ausfällt (bei gleicher Wasserstoff Reinheit), ergibt sich trotzdem ein besserer spezifischer Energiebedarf pro Nm^3 produziertem Wasserstoff. Dies hat auch damit zu tun, dass in Variante 2 eine geringere Kompressor Leistung benötigt wird. Zusätzlich zum geringeren gerätetechnischen Aufwand spricht die geringere Gesamt-Membranfläche ebenfalls für eine Umsetzung der Variante 2.

Der Einsatz von revers-selektiven Membranen anhand der Verschaltungsvariante 3 zeigt eine weitere Verbesserung des spezifischen Energiebedarfs. In diesem Fall wäre auch die festgelegte Wasserstoff Reinheit von 98 vol% zu erreichen, bei einer entsprechend guten Ausbeute. Verglichen mit der gewählten Variante 2 für H_2-selektive Membranen, ergäben sich eine deutlich verringerte Membranfläche, eine geringere Kompressor Leistung und der Wegfall einer nachgeschalteten Feinreinigung. Es ist aber zu beachten, dass für den Einsatz einer revers-selektiven Membran zur Aufbereitung eines Mehrkomponenten-Gemisches jegliche Gaskomponenten außer dem Produktgas stark permeabel sein müssen. Für den Fall eines H_2-CO_2-N_2 Gemisches könnte das bedeuten, dass ein erheblicher Teil des Stickstoffs bei geringer N_2/H_2-Selektivität mit dem Wasserstoff retentat-seitig bleibt.

4.3 Nutzungskonzepte für das Off-Gas

Nach der Einschätzung des Projektkonsortiums ist zum augenblicklichen Zeitpunkt lediglich die thermische Nutzung des Energieinhalts des brennbaren Gasgemisches von praktischer Bedeutung. Um die Eignung der analysierten Off-Gas-Ströme für eine thermische Verwertung bewerten zu können, ist die Ermittlung einer Reihe relevanter brenntechnischer Parameter erforderlich, welche in Tabelle 4.3.1 zusammengefasst sind. Die Zündgrenzen beschreiben hierbei jenen Anteil des H_2/CO_2-Gemisches in einer Mischung mit Verbrennungsluft, der zur Bildung eines zündfähigen und brennbaren Gases führt.

Tabelle 4.3.1: Brenntechnische Parameter des Off-Gas-Stroms verschiedener Verfahrensvarianten

	Einheit	Variante A	Variante B	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Brennwert	*[MJ/Nm³]*	5,392	3,711	4,836	6,037	3,407
Heizwert	*[MJ/Nm³]*	4,562	3,140	4,091	5,108	2,883
Relative Dichte	-	0,906	1,097	0,968	0,834	1,117
Oberer Wobbeindex	*[MJ/Nm³]*	5,66	3,54	4,91	6,61	3,22
Unterer Wobbeindex	*[MJ/Nm³]*	4,79	3,00	4,16	5,59	2,73
Obere Zündgrenze	*[vol%]*	66,3	64,5	65,8	66,7	64,1
Untere Zündgrenze	*[vol%]*	8,9	13,8	10,1	7,8	15,3

Quelle: D. Bjerketvedt, J. R. Bakke, K. van Wingerden; "Gas Explosion Handbook", 2013.

Bei Unterschreitung der unteren Zündgrenze liegt ein zu mageres Gemisch vor, bei Überschreiten der oberen Zündgrenze liegt ein zu fettes Gemisch vor. Mit steigendem Inertgasanteil (CO_2) wandern obere

und untere Zündgrenze immer näher zusammen und ab einem bestimmten Grenzgehalt ist kein zündfähiges Gemisch mit Verbrennungsluft mehr herstellbar.

Obwohl die Zündgrenzen für die verschiedenen Verfahrensvarianten unterschiedlich sind, sind doch für alle 5 Varianten zündfähige Gasgemische herstellbar. Die Offgase sind deshalb für alle Varianten auf herkömmlichem thermischem Weg verwertbar, es können also eine Verbrennung in einem Gaskessel mit Wasserstoffbrenner sowie ein wasserstofftauglicher Gasmotor als BHKW in Betracht gezogen werden. Der Einsatz von Schwachgasverwertungstechnologien ist nicht erforderlich. Um eine Abschätzung treffen zu können, welche Methode der Verwertung für die jeweilige Verfahrensvariante vorteilhaft sein könnte, sind in Tabelle 4.3.2 die Verbrennungswärmeleistung der Gasströme sowie daraus auskoppelbare elektrische und thermische Leistungen dargestellt.

Basierend auf diesen auskoppelbaren Leistungen sowie der brenntechnischen Parameter können nun die technisch und wirtschaftlich sinnvollsten Nutzungsszenarien für das Off-Gas entwickelt werden. Für die Verfahrensvarianten A, 1, 2 und 3 wird der Betrieb eines Gasmotor-BHKWs mit Wasserstoff-Optimierung vorgeschlagen. Während die Variante A ein BHKW der 150kW-Klasse und die Varianten 1 und 3 ein BHKW der 175kW-Klasse benötigen, kann für Variante 2 ein BHKW der 300kW-Klasse eingesetzt werden. Die ersten beiden Kategorien stellen einen vergleichsweise kleinen Leistungsbereich dar, es sind aber Hersteller entsprechender Aggregate auf dem Markt. BHKWs mit einer Leistung von 300kW sind Industrie-Standard und es sind eine Reihe verschiedener Hersteller auf dem Markt.

Tabelle 4.3.2: Verbrennungswärmeleistung des Off-Gas-Stroms verschiedener Verfahrensvarianten sowie auskoppelbare elektrische und thermische Leistungen (alle Werte in kW)

	Variante A	Variante B	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Verbrennungswärmeleistung (Brennwert)	359,7	118,9	440,8	708,3	433,9
Verbrennungswärmeleistung (Heizwert)	304,3	100,6	372,9	599,3	367,1
Reine Wärmeauskopplung (nur Hochtemperaturwärme)	258,6	85,5	317,0	509,4	312,0
Reine Wärmeauskopplung (auch Niedertemperaturwärme)	341,7	112,9	418,7	672,9	412,2
BHKW elektrisch (Gasmotor)	143,9	47,6	176,3	283,3	173,6
BHKW thermisch (nur Hochtemperaturwärme)	183,4	60,6	224,8	361,3	221,3
BHKW thermisch (auch Niedertemperaturwärme)	205,4	67,8	251,2	403,8	247,3

Annahmen: elektrischer Wirkungsgrad BHKW-Gasmotor 40%, thermischer Wirkungsgrad der Hochtemperatur-Wärmeauskopplung 85%, thermischer Wirkungsgrad der Niedertemperatur-Wärmeauskopplung 95%

Mangels konkreter Angebote werden für die Anlagenkosten an dieser Stelle lediglich Schätzungen basierend auf ähnlichen Gasmotoren anderer Größenordnungen angestellt. Für ein BHKW mit einer Nennleistung von 175kWel ist von Investitionskosten in einer Größenordnung von 420k€ auszugehen,

während für 300kWel etwa 550k€ zu veranschlagen wären. Die jährlichen Betriebskosten inklusive Wartung und Instandhaltung bewegen sich für 175kWel bei etwa 38k€/a und für 300kWel bei etwa 42k€/a. Betrachtet man die spezifischen Kosten pro Leistungseinheit werden die Vorteile des größeren Gasmotors deutlich: 2430€/kWel spezifische Investitionskosten für die kleinere gegenüber 1850€/kWel für die größere Größenklasse. Damit verspricht Variante 2 aufgrund des größeren Gasmotors einen deutlich wirtschaftlicheren Betrieb der Off-Gas-Verwertung.

Je nach verfügbarem Temperaturniveau der Wärmesenke kann bei den Varianten A, 1, 2 und 3 auch noch ein erheblicher Anteil an Wärme (180 bis 400kWth) ausgekoppelt werden. Eine sehr sinnvolle Wärmesenke kann in diesem Zusammenhang der Dunkelfermenter zur Rohgasproduktion sein, welcher bei erhöhter Temperatur betrieben wird.

Für die Variante B wird aufgrund der kleinen Leistung kein BHKW sondern ein Kessel mit Wasserstoff-Brenner vorgeschlagen. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der hohen spezifischen Kosten für einen Gasmotor keine wirtschaftliche Stromproduktion mehr erreicht werden kann. Die direkte Verfeuerung und anschließende Wärmeauskopplung (eventuell wieder mit dem Dunkelfermenter als Wärmesenke) wird als deutlich sinnvoller erachtet.

4.4 Wirtschaftlichkeit

4.4.1 Investitionskosten für die H_2/CO_2-Trennung mit Gaspermeation (Variante 2)

Basierend auf dem Auslegungsfall (Variante 2) einer Großanlage zur Gasaufbereitung konnten folgende Investitionskosten und Betriebsparameter abgeleitet werden. Die konventionellen aromatischen Polyimid-Membranen weisen bei den typischen Prozessbedingungen eine Selektivität für H_2 gegenüber CO_2 von ca. 3,3 auf (Tabelle 4.4.1).

Tabelle 4.4.1: Investition H_2/CO_2-Trennung mit Gaspermeation $\alpha(H_2/CO_2) = 3,3$

Parameter (Variante 2)	Kosten / technische Größen
Investitionskosten für Gasvorbehandlung (Entschwefelung, Ammoniak-Entfernung, Vorkondensation)	€ 200.000,-
Investitionskosten Kompressoren / Vorverdichter Kühlung, Kondensation Membranbestückung Verrohrung, Ventiltechnik, Nebenaggregate, MSR-Technik Container, Engineering, Inbetriebnahme **Gesamt**	 € 300.000,- € 80.000,- € 300.000,- € 100.000,- € 120.000,- € 200.000,- **€ 1,100.000,-**
H_2-Ausbeute	91%
H_2-Qualität	79%
Energiebedarf der Anlage Vorbehandlung Kompression Nebenaggregate **Gesamt**	 20 kW 180 kW 20 kW 220 kW

Bei sorgfältig betriebener Vorbehandlung, ordnungsgemäßem Anlagenbetrieb ohne schlagartige Druckänderungen und keiner Beschädigung der Membranen durch Kontamination, Säuren oder Kondensate kann eine Membranlebensdauer von mindestens 10 Jahren angenommen werden.
In Tabelle 4.4.2 sind die Kosten für den Einsatz der High-Performance-Membranen dargestellt. Die Investitionskosten werden aufgrund höherer Kosten für die Membranbestückung steigen, die positiven Auswirkungen auf den elektrischen Energiebedarf überwiegen jedoch deutlich. Es ist klar ersichtlich, dass für beide Fälle eine Feinreinigung etwa durch einen Druckwechseladsorptionsprozess zur Erreichung höherer H_2-Gasqualitäten trotzdem erforderlich sein wird.

Tabelle 4.4.2: Investition H_2/CO_2-Trennung mit Gaspermeation $\alpha(H_2/CO_2)$ = 8,0

Parameter (Variante 2)	Kosten / technische Größen
Investitionskosten für Gasvorbehandlung (Entschwefelung, Ammoniak-Entfernung, Vorkondensation)	€ 200.000,-
Investitionskosten Kompressoren / Vorverdichter Kühlung, Kondensation Membranbestückung Verrohrung, Ventiltechnik, Nebenaggregate, MSR-Technik Container, Engineering, Inbetriebnahme **Gesamt**	 € 250.000,- € 80.000,- € 400.000,- € 100.000,- € 120.000,- € 200.000,- **€ 1,150.000,-**
H_2-Ausbeute	91%
H_2-Qualität	90%
Energiebedarf der Anlage Vorbehandlung Kompression Nebenaggregate **Gesamt**	 20 kW 150 kW 15 kW 185 kW

4.4.2 Investitionskosten für den Benchmark-Prozess PSA

Basierend auf dem Auslegungsfall (Variante 2) einer Großanlage zur Gasaufbereitung konnten folgende Investitionskosten und Betriebsparameter aus eigenen Berechnungen abgeleitet werden (Tabelle 4.4.3).

Tabelle 4.4.3: Investition H_2/CO_2-Trennung Druckwechseladsorption

Parameter	Kosten / technische Größen
Investitionskosten für Gasvorbehandlung (Entschwefelung, Ammoniak-Entfernung, Vorkondensation)	€ 200.000,-
Investitionskosten für Druckwechseladsorption (4 Adsorber, Betriebsdruck 7 bar)	€ 1,700.000,-
H_2-Ausbeute	80%
H_2-Qualität	99,9%
Energiebedarf der Anlage Vorbehandlung Kompression Nebenaggregate **Summe**	 20 kW 135 kW 20 kW **175 kW**

Der Energiebedarf der PSA fällt zwar geringer aus, jedoch sind die Investitionskosten verglichen mit der Gaspermeation um mindestens 550.000 Euro höher.

5 Ausblick und Empfehlungen

Das Projekt hat gezeigt, dass eine On-line Gasreinigung zur Aufbereitung eines H_2-reichen Fermentergases mittels Membrantrennverfahren möglich ist. Das Potential der Aufbereitung ist sowohl von den verfügbaren Membranmaterialien abhängig, als auch von der Stabilität der Fermentation.
Die geringe H_2/CO_2-Selektivität der getesteten, kommerziell verfügbaren Membranen macht eine Feinreinigung unumgänglich. Wie die simulativ durchgeführten Untersuchungen zeigen liegt hier das große Potential von CO_2-selekitve Membranen. Diese könnten eine hohe Reinheit bei gleichzeitiger Verringerung des spezifischen Energiebedarfs erreichen.
Im Vergleich zum Membran-Trennprozess kann durch den Einsatz einer reinen Adsorption (Benchmarkprozess) zwar die gewünschte Reinheit und Ausbeute erreicht werden, jedoch sind damit wesentlich höhere Investitionskosten verbunden. Durch den Einsatz von Membranen mit höherer H_2/CO_2-Selektivität lässt sich der Gesamtenergiebedarf weiter senken und die Produktqualität steigern. Aber auch diese Variante erreicht nicht die gewünschte Wasserstoffkonzentration von 98 vol%.

Das Erreichen einer hohen Produktreinheit bei entsprechend hoher Ausbeute ist somit mittels getesteter Membranmaterialien aus technischer als auch wirtschaftlicher Sicht begrenzt. Die Optimierung der Membranmaterialien bezüglich Selektivität birgt daher hohes Potential für eine Verbesserung des Verfahrens an sich. Als Gesamtkonzept wäre ein Hybrid-Verfahren aus Gaspermeation und PSA ebenfalls sehr interessant. Gaspermeation könnte dabei als Vorreinigungsschritt verwendet werden. Mit anschließender PSA als Feinreinigung wäre eine hohe Produktqualität, als auch Stabilität gesichert.

Nachdem die PSA in diesem Fall nur eine geringe Menge an CO_2 entfernen muss, kann sie wesentlich kompakter und kostengünstiger gebaut werden.

6 Kontaktdaten

Projektleiter:
Ao. Univ.-Prof. Dr. Anton FRIEDL

Kontaktadresse:
TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
Getreidemarkt 9/166-2
1060 Wien
Tel.: +43 (1) 58801-166200
Fax: + 43 (1) 58801-15999
E-Mail: anton.friedl@tuwien.ac.at
Website: http://www.vt.tuwien.ac.at

Kooperationspartner:
Axiom Angewandte Prozesstechnik GmbH
Nahtec GmbH
Profactor GmbH

IMPRESSUM

Verfasser
TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Anton Friedl
Getreidemarkt 9/166-2, 1060 Wien
+43 (1) 58801-166200
+ 43 (1) 58801-15999
E-Mail: anton.friedl@tuwien.ac.at
Web: www.vt.tuwien.ac.at

AutorInnen
- Anton Friedl
- Michael Harasek
- Tino Lassmann
- Aleksander Markaruk
- Martin Miltner
- Walter Wukovits
  (alle TU Wien)

- Wolfgang Schnitzhofer
- Silvia Martinek
  (alle Profactor)

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber
Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer
Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Der Klima- und Energiefonds ist nicht für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes
ZS communication + art GmbH