

Teilprojekt VI: Gasaufbereitung und Methanisierung mit ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl.: „ionic liquids“, Abk.: IL) sind Salze, die im Gegensatz zu klassischen Salzschmelzen bereits bei niedrigen Temperaturen (per Definition: $T < 100\text{ °C}$) in flüssigem Zustand vorliegen. Diese Eigenschaft ist auf den makromolekularen Aufbau der beteiligten Ionen zurückzuführen. U. a. aufgrund der Kombinierbarkeit verschiedener (gezielt auf den Anwendungsfall anpassbarer) Anionen und Kationen werden ionische Flüssigkeiten häufig als „design-solvents“ bezeichnet. Ebenfalls dieser Tatsache ist die Vielzahl von existierenden ionischen Flüssigkeiten geschuldet, was die Auswahl passender Substanzen erschwert [1, 2].

Die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten weist einige interessante Eigenschaften und Vorzüge gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln auf. Neben nahezu vernachlässigbaren Dampfdrücken und hohen thermischen und chemischen Stabilitäten zeichnen sich einige ionische Flüssigkeiten durch vergleichsweise hohe Beladungskapazitäten für CO , CO_2 , H_2 und H_2S sowie durch hygroskopische Eigenschaften aus. Vor diesem Hintergrund steht die Frage, ob bzw. welche ionischen Flüssigkeiten sich im Vergleich zum Stand der Technik im Rahmen der beiden nachfolgend vorgestellten Prozesse aus energetischer und ökonomischer Sicht gewinnbringend einsetzen lassen.

Gasaufbereitung mit ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen von TP VI wurde u. a. der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als physikalische Waschflüssigkeiten untersucht. Als Einsatzfälle wurden die Aufbereitung von SNG aus thermochemischen und Rohbiogas aus biochemischen Erzeugungsprozessen sowie die Umwandlung und Aufbereitung zu Wasserstoff untersucht. Als Anforderung an die ionischen Flüssig-

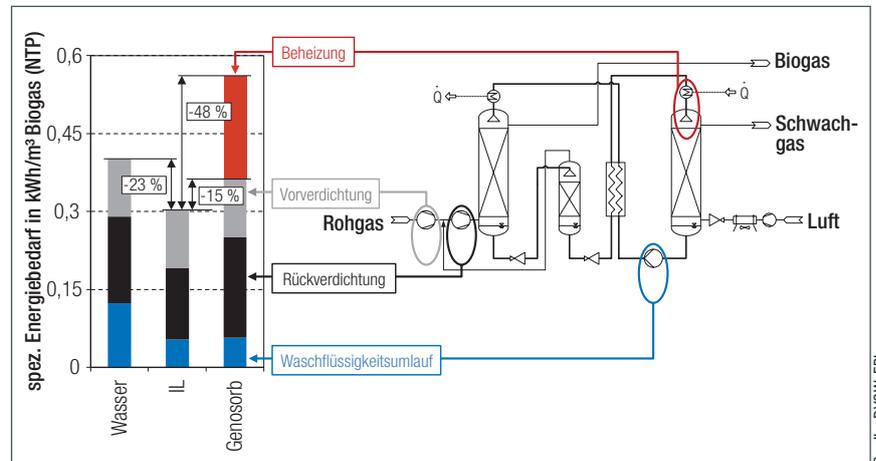


Abb. 1: Vgl. des spez. Energiebedarfs pro Normkubikmeter Biogas (Rohgas: 50 Vol.-% CH_4 , 50 Vol.-% CO_2) der Biogasaufbereitung mit IL im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik

keiten ergibt sich eine Verbesserung der Abscheidung von CO_2 aus CH_4 - bzw. H_2 -reichen Grundgasen gegenüber dem Stand der Technik.

Dazu wurden zunächst geeignete ionische Flüssigkeiten ausgewählt und mit kommerziell eingesetzten Waschflüssigkeiten (exemplarisch Wasser und Genosorb® 1753 bzw. Selexol, ein Gemisch verschiedener Polyethylenglykoldimethylether) verglichen. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zur Löslichkeit ($B_{i,1}$) der relevanten Gaskomponenten bzw. zu den Selektivitäten ($S_{i,j}$) der vielversprechenden ionischen Flüssigkeiten [EMIM][Tf] sind in Tabelle 1 den Stoffwerten von Wasser bzw. Genosorb® 1753 gegenübergestellt.

Die ausgewählte ionische Flüssigkeit [EMIM][Tf] bietet bezüglich der Abtrennung von CO_2 aus methanreichen

Gasströmen Vorteile im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik. Sie weist eine vergleichbar hohe Löslichkeit von CO_2 wie Genosorb® 1753 auf, CO_2 wird jedoch deutlich selektiver absorbiert. Wasser liegt bezüglich der Selektivität auf vergleichbarem Niveau, ist jedoch in Bezug auf die Löslichkeit von CO_2 nicht konkurrenzfähig. Hinsichtlich der Abtrennung von CO_2 aus H_2 -reichen Synthesegasströmen sind bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten keine Verbesserungen gegenüber den konventionellen Waschflüssigkeiten zu erwarten. Auf eine weitere Diskussion dieses Anwendungsfalls wird daher verzichtet.

Mit Hilfe der Prozesssimulationssoftware ASPEN+ wurden anschließend Abschätzungen zu den resultierenden energetischen Aufwänden bei einem Einsatz der drei betrachteten Wasch-

Tabelle 1: Vergleich der Stoffeigenschaften von Wasser, Genosorb® 1753 und [EMIM][Tf]			
Waschflüssigkeiten ($T = 25\text{ °C}$, $p = 1\text{ bar}$)	Wasser [3, 4]	Genosorb® 1753 [5, 6]	[EMIM][Tf] [7]
$B_{\text{CO}_2, \text{L}}$ in kg/m^3	1,49	4,18	4,21
$S_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$ ($B_{\text{CO}_2}/B_{\text{CH}_4}$)	67,4	38,5	74,3
$S_{\text{CO}_2, \text{H}_2}$ ($B_{\text{CO}_2}/B_{\text{H}_2}$)	981	1796	1.100-1.600*

* resultierender Bereich der Selektivität (auf Basis einer Literaturrecherche) einer Auswahl verschiedener IL

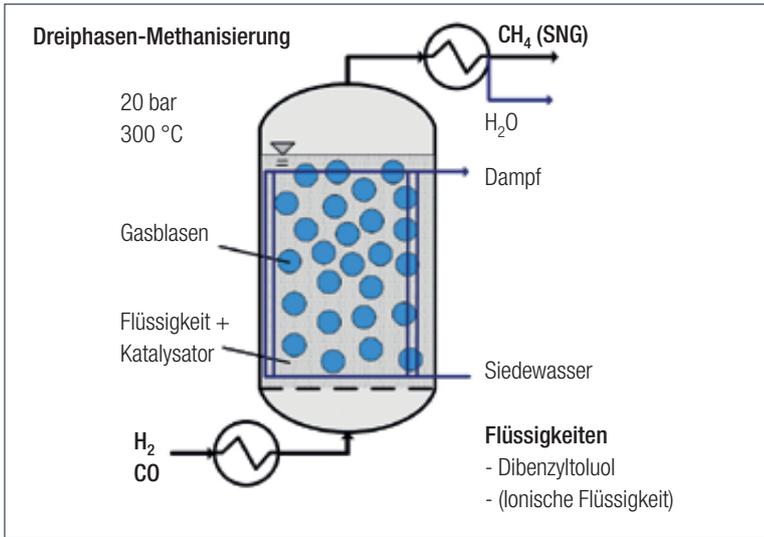


Abb. 2: Schematische Darstellung der Dreiphasen-Methanisierung

flüssigkeiten in einer typischen Verfahrenskonfiguration (Abb. 1) zur Aufbereitung von Biogas durchgeführt. In **Abbildung 1** werden die Beiträge typischer Energieverbraucher von physikalischen Biogaswäschen aufgezeigt und zum spezifischen Gesamtenergiebedarf des Aufbereitungsverfahrens aufsummiert. Die Bedarfe der elektrischen Aggregate spiegeln die Stoffeigenschaften der Waschflüssigkeiten wider: Die Löslichkeit von CO₂ in Genosorb® 1753 und der ionischen Flüssigkeit sind vergleichbar, der Energiebedarf für den Waschflüssigkeitsumlauf ist nahezu identisch. Der Aufwand für die interne Gas-Rückverdichtung (zur Minimierung des Methanverlusts) resultiert aus der Selektivität der Waschflüssigkeit: Hier weist Genosorb® 1753 aufgrund der geringen Selektivität den höchsten Energiebedarf auf. Die ionische Flüssigkeit [EMIM][Tf] verbindet die Vorteile der beiden anderen Waschflüssigkeiten, weshalb in Summe der geringste energetische Aufwand und somit ein Potenzial für energetische Einsparungen im Bereich zwischen 15 und 48 Prozent resultiert.

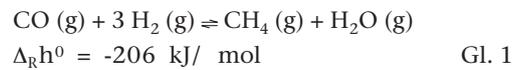
Vielversprechende Ergebnisse liefern ebenfalls erste Untersuchungen zur Integration der H₂S-Entfernung und der Gastrocknung in den Prozess der CO₂-Entfernung mit der ausgewählten ionischen Flüssigkeit. Mit der ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] könnten somit alle nötigen Aufbereitungsschritte in einem kombinierten Verfahren durchgeführt werden.

Neben der Bestimmung der Stoffeigenschaften der ionischen Flüssigkeiten und den gezeigten Modellrechnungen wurden weiterführende Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang von CO₂ durchgeführt. Diese Ergebnisse fließen ebenfalls in die Modellierung des Aufbereitungs-

prozesses und die abschließende ökonomische Bewertung des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten ein. Die Verifikation des ASPEN-Modells und die Demonstration der technischen Machbarkeit der Aufbereitung von Biogas erfolgten anschließend mit Hilfe einer im Rahmen des Projekts aufgebauten Laboranlage.

Katalytische Drei-Phasen-Methanisierung

Die Methanisierung ist eine stark exotherme Reaktion (Gl. 1) und wird meist mit Nickel als Aktivkomponente katalysiert. Typische Reaktorkonzepte sind Festbett- und Wirbelschichtreaktoren. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Konzepte wurden bereits in [8] erläutert.



Ein innovatives Verfahrenskonzept stellt die Drei-Phasen-Methanisierung dar (Abb. 2) [9, 10]. Dabei wird ein pulverförmiger Katalysator in einer Flüssigkeit suspendiert. Der Vorteil des Verfahrens ist eine optimierte Abfuhr der Reaktionswärme mit Hilfe der Flüssigkeit. Die hohe Wärmekapazität und eine gute Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit ermöglichen darüber hinaus einen nahezu isothermen Betrieb.

Das Ziel des Arbeitspaketes bestand darin, die Machbarkeit und das Potenzial der Drei-Phasen-Methanisierung experimentell und theoretisch zu untersuchen. Dazu wurde die Anwendbarkeit von ionischen Flüssigkeiten im Reaktionssystem bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C, einem Gesamtdruck von 20 bar und in Anwesenheit von Nickel und H₂ als Wärmeträgermedien geprüft.

Während einige ionische Flüssigkeiten unter Intergasatmosphäre hohe thermische Stabilitäten bei Temperaturen bis ca. 300 °C aufweisen, zeigte sich im Verlauf des Projektes, dass diese in reduzierenden Atmosphären, z. B. unter Beaufschlagung mit Wasserstoff, nicht mehr ausreichend thermisch stabil sind. Aus diesem Grund sind die bisher betrachteten ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Drei-Phasen-Methanisierung ungeeignet. Als Alternative wurden daher im Projekt konventionelle Wärmeträgeröle eingesetzt.

Die Methanisierungsversuche mit konventionellen Wärmeträgerölen haben gezeigt, dass im Drei-Phasen-Reaktor hohe CO-Umsätze er-

reicht werden können. Die in **Abbildung 3** dargestellten experimentellen Ergebnisse zeigen einen starken Temperatureinfluss auf den CO-Umsatz. Die Temperaturstabilität des Wärmeträgermediums ist somit ein wichtiger Parameter, um das Reaktionssystem effizient betreiben zu können. Neben der Temperatur ist der Druck eine entscheidende Betriebsgröße. Durch eine Erhöhung des Drucks kann der Umsatz gesteigert werden, da die Verweilzeit der Edukte erhöht und deren Löslichkeit verbessert wird.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Flüssigkeit auf den Umsatz. Bei den in **Abbildung 3** gezeigten Daten für X-BF, ein Polydimethylsiloxan ($T_{\max} = 270 \text{ °C}$) und Dibenzyltoluol (DBT) ($T_{\max} = 350 \text{ °C}$) wird deutlich, dass der Einsatz des Silikonöls X-BF bei gleicher Temperatur zu einem deutlich erhöhten Umsatzgrad führt. Dies kann im Wesentlichen auf die bessere Löslichkeit von H_2 und CO in X-BF im Vergleich zu DBT zurückgeführt werden [11].

Die in **Abbildung 3** gezeigten Versuche wurden zunächst mit einer relativ geringen Reaktorvolumenausnutzung (GHSV) durchgeführt. Festbettreaktoren zur Methanisierung werden bezüglich der GHSV üblicherweise im vierstelligen Bereich betrieben. Bei einem Gesamtdruck von 20 bar und einer Reaktionstemperatur von 320 °C konnte unter Einsatz von DBT als Wärmeträgermedium und bei einem Ziel-CO-Umsatz von über 97 Prozent die GHSV auf fast 1.000 h^{-1} erhöht werden. Unter Verwendung einer auf den betrachteten Anwendungsfall optimierten Flüssigkeit, die beispielweise die thermische Stabilität von DBT und die Löslichkeit für die Eduktgase von X-BF miteinander verbindet, sind weitere deutliche Steigerungen der GHSV denkbar.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Biogasaufbereitung unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten bietet Potenziale für energetische Einsparungen im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik. Darüber hinaus lassen sich alle wesentlichen Prozessschritte (Entfernung von H_2S , CO_2 -Abscheidung und Trocknung) in ein kombiniertes Aufbereitungsverfahren integrieren. Hinsichtlich der abschließenden ökonomischen Bewertung des Aufbereitungsverfahrens wurden grundlegende Untersuchungen zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang von CO_2 mit der ausge-

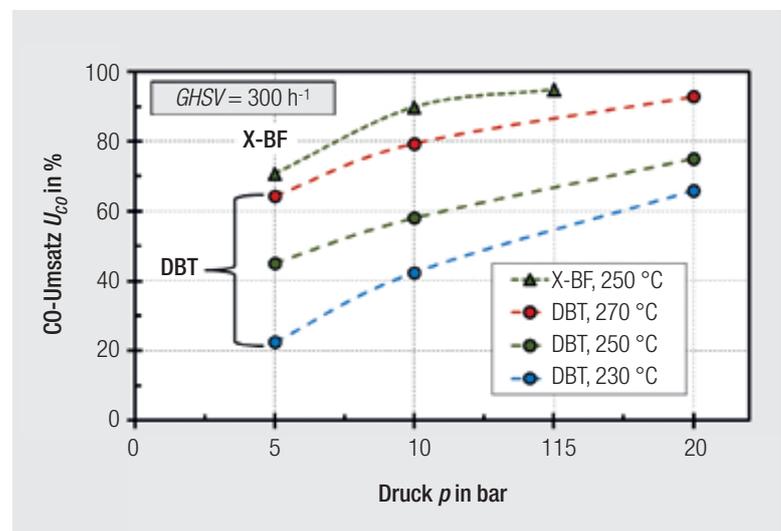
wählten ionischen Flüssigkeit [EMIM][Tf] durchgeführt, welche die Grundlage für die Modellierung des Aufbereitungsprozesses bilden.

Neben der weiteren gezielten Optimierung von ionischen Flüssigkeiten auf den Anwendungsfall Physisorption ist das Gebiet der funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten für die Chemisorption von CO_2 noch weitgehend unerschlossen. Hier bieten sich vielversprechende Potenziale zur weiteren Reduktion des energetischen Aufwands zur Gasaufbereitung. Darüber hinaus müssen die gewonnenen Erkenntnisse zur Hydrodynamik und zum Stoffübergang auf ihre Übertragbarkeit auf einen technischen Maßstab hin überprüft werden. Eine anschließende Demonstration des Verfahrens unter Einsatz von realem Biogas ist anzustreben, um die Akzeptanz von ionischen Flüssigkeiten zu stärken.

Bei der Methanisierung ist eine effektive Abfuhr der Reaktionswärme eine zentrale Herausforderung. Die Drei-Phasen-Methanisierung ist unter dem Aspekt der vereinfachten Abfuhr der Reaktionswärme und der optimierten Temperaturregelung vorteilhaft, sie erlaubt eine nahezu isotherme Fahrweise. Vorversuche haben gezeigt, dass die thermische Stabilität der Flüssigkeit unter Methanisierungsbedingungen die größte Herausforderung ist. Bei Einsatz hochstabiler Wärmeträgeröle konnte gezeigt werden, dass hohe CO-Umsätze bei akzeptabler Reaktorvolumenausnutzung möglich sind.

Die zukünftigen Arbeiten sollten sich unter anderem auf die Weiterentwicklung der Wärmeträgerflüssigkeiten fokussieren. Dabei sind neben der thermischen Stabilität auch die den Stofftransport beeinflussenden Stoffeigenschaften, wie beispielsweise die H_2 - und CO -Löslichkeit, zu verbessern.

Abb. 3: Druck-, Temperatur- und Flüssigkeitseinfluss auf den CO-Umsatz bei der Drei-Phasen-Methanisierung ($y_{\text{H}_2,\text{ein}}/y_{\text{CO},\text{ein}} = 4$)



Quelle: DVGW-EBI

Des Weiteren wird der Aufbau und Betrieb einer Technikumsanlage angestrebt, da sich speziell hydrodynamische Eigenschaften von Blasen-säulen im Labormaßstab nur bedingt untersuchen lassen. ■

Literatur:

- [1] Wasserscheid, P.; Stark, A.: Handbook of Green Chemistry, Volume 6: Ionic Liquids. Weinheim: Wiley-VCH (2010)
- [2] Wasserscheid, P.; Welton, T.: Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH (2008)
- [3] Carroll, J. J. et al.: The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. J. Phys. Chem. Ref. Data 20 (1991), 1201-1209
- [4] Lide, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89. Taylor & Francis (2008)
- [5] Rayer, V. et al.: High-Pressure Solubility of Methane (CH₄) and Ethane (C₂H₆) in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers (Genosorb 1753) and its Selectivity in Natural Gas Sweetening Operations. J. Chem. Eng. Data 57 (2012), 764–775
- [6] Rayer, V. et al.: High pressure physical solubility of CO₂ in mixed polyethylene glycol dimethyl ethers (Genosorb 1753). Can. J. Chem. Eng. 90 (2012) 576-583
- [7] Rodríguez, H.; Brennecke, J. F.: J. Chem. Eng. Data 2006, 51 (6), 2145–2155
- [8] Götz, M. et al.: Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation. Proceedings of the International Gas Union Research Conference, Seoul, Republic of Korea (2011)
- [9] Götz, M. et al.: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese. Chemie Ingenieur Technik 85 (2013) 7, 1-7
- [10] Götz, M. et al.: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur. gwf-Gas/Erdgas 152 (2011) 4, 200 - 210
- [11] Götz, M. et al.: Evaluation of Organic and Ionic Liquids for Three-Phase Methanation and Biogas Purification Processes. Energy Fuels 27 (2013) 8, 4705-4716

Die Autoren

Dipl.-Ing. Felix Ortloff, Dipl.-Ing. Manuel Götz, Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Dr.-Ing. Siegfried Bajohr, Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb
 Engler-Bunte-Institut, Bereich Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie (EBI ceb) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Kontakt:
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (DVGW-EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
 KIT Campus Süd
 Engler-Bunte-Ring 1
 76131 Karlsruhe

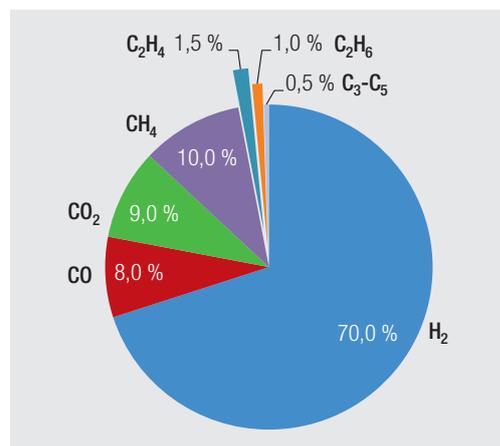
Engler-Bunte-Institut, Bereich Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie (EBI ceb) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
 KIT Campus Süd
 Engler-Bunte-Ring 1
 76131 Karlsruhe

Teilprojekt VII: Katalytische Teerentfernung

Bei der Vergasung von Biomassen entstehen je nach Einsatzbiomasse Störstoffe, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Stäube und Teere, die, abhängig von der anschließenden Synthese, teilweise oder vollständig aus dem AER-Produktgas zu entfernen sind [1]. Eine nahezu vollständige Umsetzung der Teere ist insbeson-

dere für nachfolgende Synthesestufen wie z. B. die Methanisierung wichtig. Bei etablierten Gasreinigungsverfahren, z. B. Wäschen, muss das heiße AER-Vergasungsgas erst aufwendig auf unter 60 °C abgekühlt und anschließend für die nachfolgenden Synthesen wieder aufgeheizt werden [2, 3]. Eine energetisch sinnvollere Alternative stellt die Gasreinigung bei Temperaturen ähnlich denen im Vergaser dar, wobei viele der bereits untersuchten Heißgasreinigungsverfahren bisher noch keine Marktreife erreicht haben. Im Teilprojekt VII stand daher die innovative Entfernung von Teerkomponenten aus dem wasserstoffreichen Vergasungsgas der AER-Vergasung (Absorption Enhanced Reforming) im Fokus. Bearbeitet wurde das TP vom DVGW-EBI und dem ZSW.

Abb. 1: Typische Zusammensetzung des AER-Vergasungsgases



Quelle: [4]

Abbildung 1 zeigt die trockene Zusammensetzung des AER-Produktgases. Da der Vergaser mit Wasserdampf betrieben wird, ist ein Was-