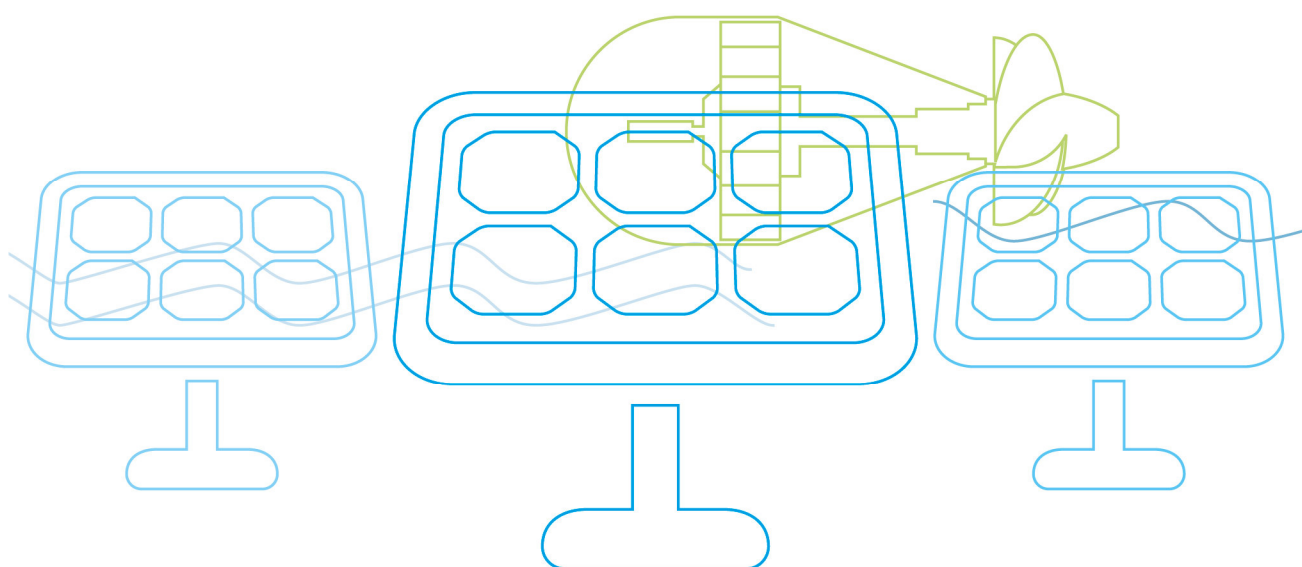




Kurzzeit-Kontaktverfahren zur Entschwefelung erneuerbarer gasförmiger Energieträger



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!

A stylized, handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, connected strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink that reads 'Theresia Vogel' in a cursive script.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

SHOCTEC

Kurzzeit-Kontaktverfahren zur Entschwefelung erneuerbarer gasförmiger Energieträger

AutorInnen:

Namen der mitwirkenden AutorInnen je ProjektpartnerInnen

Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Michael Harasek

Dr. Aleksander Makaruk

Dipl.-Ing. Martin Miltner

Axiom Angewandte Prozesstechnik GmbH

Mag. Ing. Johannes Szivacz

Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik

Ao.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Bernhard Lendl

Christoph Gasser, MSc

QuantaRed Technologies GmbH

Dipl.-Ing. Wolfgang Ritter

Dipl.-Ing. Dr. Michael Martl

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
2.1	Projektziele.....	6
2.2	Einordnung in das Programm der 5.Ausschreibung „Neue Energien 2020“	7
3	Inhaltliche Darstellung.....	8
3.1	Arbeitspaket 1 – Aufbau der Versuchsanlage chemisch-oxidative Wäsche	8
3.2	Arbeitspaket 2 – Entwicklung des Kurzzeit-Kontaktapparates	11
3.3	Arbeitspaket 3 – Entwicklung der Wasserstoffperoxidmessung (QCL)	12
3.4	Arbeitspaket 4 – Anlagenbetrieb unter realen Bedingungen	14
3.5	Arbeitspaket 5 - Projektmanagement.....	14
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	15
4.1	Die wichtigsten Ergebnisse aus den Arbeitspaketen	15
4.2	Projekt-Highlights	22
5	Ausblick und Empfehlungen.....	23
5.1	Zukunftschancen für das Projektkonsortium.....	23
5.2	Marktvision	25
6	Literaturverzeichnis	27
7	Anhang	28
7.1	Abbildungsverzeichnis.....	28
8	Kontaktdaten.....	30

2 Einleitung

Erneuerbare gasförmige Energieträger können einen nennenswerten Beitrag bei der Lösung der Energieversorgungsproblematik und des Treibhausproblems leisten. Von speziellem Interesse sind hierbei aufgrund des technologischen Entwicklungsstandes Biogas aus anaerober Fermentation sowie das Produktgas der Dampfvergasung von Holz (Vergasergas). Um einen standardisierbaren und qualitativ einwandfreien Energieträger aus diesen Rohgasen zu produzieren, ist der Einsatz einer rigorosen und effizienten Gasaufbereitung erforderlich. Als Produkt können dann beispielsweise Biomethan oder Biowasserstoff hergestellt werden. Biomethan kann bei ausreichender Gasqualität als vollwertiges Erdgas-Substitut direkt in bestehende Erdgasnetze eingespeist werden oder direkt als Kraftstoff Bio-CNG verwendet werden. Obwohl für die Abtrennung der Hauptverunreinigung des Rohgases, nämlich Kohlendioxid, heute bereits eine Vielzahl verschiedener Verfahren kommerziell verfügbar ist, hat sich herausgestellt, dass bei der Abtrennung der Spurenverunreinigungen, und hier speziell Schwefelwasserstoff, noch Entwicklungsbedarf besteht.

Das Projekt SHOCOTEC (Short time contacting technology for the desulphurisation of renewable gaseous energy carriers) hat zum Ziel, ein neuartiges Entschwefelungsverfahren zu entwickeln, welches technologische und ökonomische Vorteile gegenüber den bisherigen Verfahren aufweisen kann. Basierend auf der bereits entwickelten chemisch-oxidativen Wäsche des Gases mittels Natronlauge und Wasserstoffperoxid soll als Herzstück der Technologie ein neuer Kontaktapparat entwickelt werden, der durch sehr kurzen Phasenkontakt zwischen Gas und Waschflüssigkeit die Abtrennselektivität zwischen Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid signifikant erhöhen kann, wobei die sehr schnelle Absorptionskinetik des Schwefelwasserstoffs genutzt wird. Dadurch kann einerseits der Chemikalienverbrauch des Verfahrens reduziert, und andererseits der Kontaktapparat signifikant kleiner gebaut werden. Dadurch ergeben sich reduzierte Investitionskosten und in Summe niedrigere spezifische Gasaufbereitungskosten.

Neben der intensiven experimentellen Untersuchung des Abscheideverhaltens von Schwefelwasserstoff aus Biogas anhand einer neu aufgebauten Versuchsanlage wurden zur Unterstützung des Designs des Kontaktapparates umfangreiche strömungstechnische Analysen mit laseroptischen Methoden (Laser-Doppler-Anemometrie) durchgeführt. Das neue Entschwefelungsverfahren verlangt für einen optimalen und effizienten Betrieb eine verlässliche Quantifizierung des Wasserstoffperoxids in der wässrigen Waschflüssigkeit, weshalb im Rahmen des Projekts eine neue Analysenmethode basierend auf QCL-Spektroskopie (quantum cascade laser) entwickelt wurde. Dazu wurden in umfangreichen Untersuchungen die besten IR-Wellenzahlbereiche mit den geringsten Querempfindlichkeiten gefunden, um damit einen ersten Sensor-Prototyp für Feldmessungen zu konzipieren. Eine leistungsfähige Prozessautomatisierung basierend auf den Messwerten für pH, Leitfähigkeit, Redox sowie H_2O_2 kann die damit gelieferten Daten zur optimalen Regelung der Anlage optimal nutzen. Das ausgezeichnete dynamische Anlagenverhalten soll dazu beitragen, selbst bei stark schwankenden Eingangsbedingungen, stets ein Produktgas mit konstant hoher Qualität zu liefern.

2.1 Projektziele

Das Ziel des Arbeitspaketes 1 war die Errichtung einer Versuchsanlage. Die einzelnen Ziele dieses Arbeitspaketes sind:

1. Dimensionierung und verfahrenstechnische Auslegung einer Versuchsanlage zur experimentellen Untersuchung des neuartigen Kurzzeit-Kontaktapparates, der Kontaktapparat selbst wird nicht in diesem AP entwickelt und gebaut
2. Beschaffung aller für den Aufbau notwendiger Komponenten
3. Mechanischer Aufbau der Versuchsanlage in Form eines mobilen Racks mit allen Aktuatoren, Sensoren und einer Verdichtungsstufe
4. Elektrischer Aufbau der Versuchsanlage mit Schaltschrank und Prozessautomatisierung
5. Betriebstest der fertigen Versuchsanlage

Das Arbeitspaket 2 beschäftigte sich mit der Auslegung des Kontaktapparates mit folgenden Zielen:

1. Festlegung eines konzeptuellen Designs des Kontaktapparates
2. Festlegung der Sprühdüsengeometrie für Waschlösung
3. Optimiertes Design des gesamten Kurzzeit-Kontaktapparates (Fluiddynamik, Tropfenverteilung und Sprühgeometrie, Tropfenabscheidung, Positionierung von Dosierungspunkten und Sensoren)
4. Optimierter Betrieb des Kontaktapparates in der Versuchsanlage und erste Abschätzungen zu Betriebsmittelbedarf

Das Arbeitspaket 3 konzentrierte sich auf die Entwicklung eines Wasserstoffperoxid-Sensors für die Regelungstechnik des Entschwefelungsprozesses. Einzelne Ziele des AP 3 sind:

1. Definition eines geeigneten spektralen Fensters zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der vorhandenen Matrix
2. Aufbau eines voll funktionsfähigen und für die Versuchsanlage anwendbaren QCL-Analysensystems
3. Untersuchung der Eignung durchstimmbarer FP-Detektoren zur Wasserstoffperoxid-Bestimmung in wässriger Lösung

In Arbeitspaket 4 wurde der Testbetrieb an einer Biogasanlage unter realen Bedingungen durchgeführt.

1. Komplettierung der Versuchsanlage für eine vollständige Demonstration der entwickelten Entschwefelungstechnologie unter realen Bedingungen
2. Ermittlung der relevanten Prozessparameter Selektivität, Anlageneffizienz, Anlagendynamik, Betriebsmittelverbrauch, spezifische Aufbereitungskosten, Ökonomie und Ökologie

Ziele des letzten Arbeitspaketes 5 (Projektmanagement)

1. Erfolgreiche Projektdurchführung unter Einhaltung der geplanten Inhalte sowie der Zeit- und Ressourcenbudgets
2. Sicherstellung organisatorischer Rahmenbedingungen zur Erreichung des Projektzieles
3. Management des Berichtswesens: interne Kommunikation sowie offizielle Zwischen- und Endberichte
4. Veröffentlichung der Ergebnisse in wissenschaftlichen Zeitschriften und auf wissenschaftlichen Tagungen, Einrichtung einer eigenen Projekthomepage

2.2 Einordnung in das Programm der 5.Ausschreibung „Neue Energien 2020“

Das Projekt behandelt gemäß 5.Ausschreibung „Neue Energien 2020“ prioritär den Schwerpunkt Erneuerbare Energieträger (Subschwerpunkt: Bioenergie). Das Projekt liefert im Weiteren Beiträge zum Themenschwerpunkt der Ausschreibung: Energieeffizienz (Subschwerpunkt: Energieeffizienz in der Produktion).

Im Forschungsprojekt SHOCOTEC wird eine neuartige Methode zur Entschwefelung erneuerbarer gasförmiger Energieträger entwickelt. Hierbei wird speziell auf Biogas aus der anaeroben Fermentation, sowie auf die Dampfvergasung von Holz abgezielt. Die Hauptproduktgasströme sind in diesem Fall Biomethan oder Biowasserstoff. Substrate zur Rohgasherstellung sind in beiden Fällen biogener Natur (Energiepflanzen, Grasschnitt, Silage, biogene Abfall- und Reststoffe, Holz, etc.). Aus diesem Grund ist das Vorhaben dem Schwerpunkt „Erneuerbare Energieträger“, Subschwerpunkt „Bioenergie“ zuzuordnen.

Da im Forschungsprojekt auch darauf abgezielt wird, den elektrischen Energieverbrauch des Verfahrens im Vergleich zu Konkurrenzverfahren zu senken, liefert das Projekt auch einen Beitrag zum Schwerpunkt „Energieeffizienz“ / „Energieeffizienz in der Produktion“. Die Aufbereitung erneuerbarer Gase zur Biomethan-Netzeinspeisung oder zur späteren Nutzung als Kraftstoff wird oftmals als ineffizienter Weg mit hohen Energieverlusten in der Umwandlungskette dargestellt. Dieses Projekt soll dazu beitragen, zumindest für einen Teilaspekt der Gasaufbereitung dieses Argument zu entkräften.

3 Inhaltliche Darstellung

Das Projekt wurde in insgesamt fünf Arbeitspakete strukturiert, die im Folgenden genauer beschrieben werden.

3.1 Arbeitspaket 1 – Aufbau der Versuchsanlage chemisch-oxidative Wäsche

Zu Beginn des Projektes hat sich herausgestellt, dass die Versuche mit Schwefelwasserstoff mit dem großdimensionierten Kontaktapparat im Laboratorium der Technischen Universität aus Sicherheitsgründen nicht gestattet sind. Es wurde daher entschieden, eine Versuchsanlage im kleinen, im Labor beherrschbaren, Maßstab bei etwa zu errichten und mit deren Hilfe das neue Entschwefelungssystem zu untersuchen. Die kleine Versuchsanlage besteht aus allen für den entwickelten Prozess charakteristischen Komponenten wie die Absorbensdosierung, der Kurzzeit-Kontaktor, die Phasentrennung und die separate Oxidation. Der Versuchsstand ist mit der Messtechnik, wie der Volumenstrommessung und der Gasanalyse mittels MS und GC/MS ausgestattet. Die zu entschwefelnde Gasmischung wird den Gasflaschen mit zuvor vorbereiteten Gasmischungen entnommen. Das Schaltschema und eine Fotoaufnahme der Versuchsanlage im Labormaßstab sind in Abbildung 1 und Abbildung 2 ersichtlich.

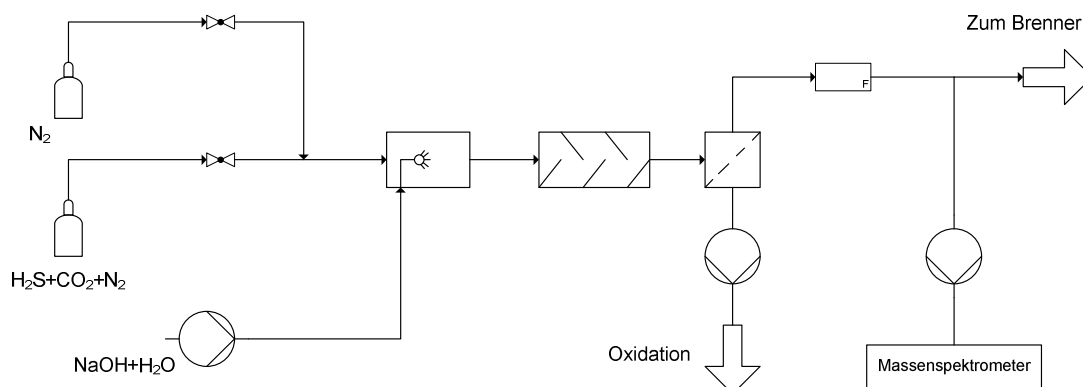


Abbildung 1: Prozess-Fluss-Diagramm des kleinen Versuchsstandes

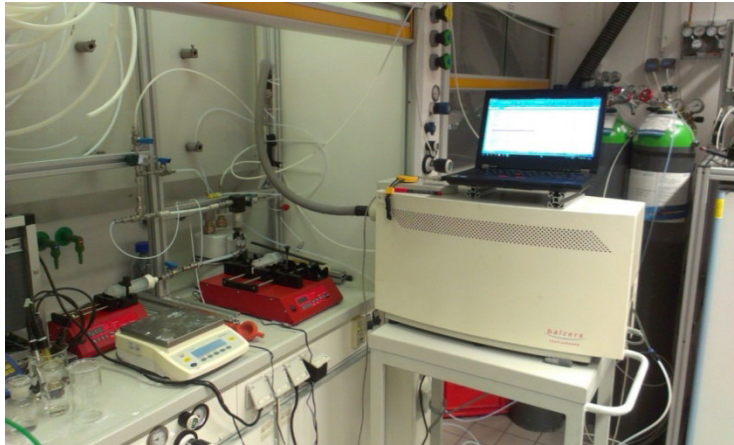


Abbildung 2: Fotoaufnahme des Versuchstandes im Labormaßstab

Der Versuchstand im Labormaßstab wurde nach Dichtheit sorgfältig überprüft. Die Methoden für die Messgeräte MS und GC/MS wurden auf die Mischgase abgestimmt, wobei die Messung der kleinen H_2S -Konzentrationen mit doppelter Überprüfung (MS und GC/MS) für die Bestätigung der Trenneigenschaften durchgeführt wurde. Der nominale Gasvolumenstrom in der kleinen Versuchsanlage beträgt etwa $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Im Rahmen des AP 1 wurden ebenso die Detailplanung und die Bestellung einzelner Komponenten für die Errichtung des Versuchstandes für die Feldversuche im großen Maßstab inbegriffen. Nach der Abwicklung und Auswertung der ersten Versuche im Arbeitspaket 2 war es möglich, den Kontaktapparat im großen Maßstab zu dimensionieren. Daher konnten die einzelnen Elemente des Kurzzeit-Kontaktors sowie die dazu passenden Elemente der Nebenanlagen und die Regelungstechnik noch im Rahmen dieses Arbeitspaketes beschafft werden. Ein dreidimensionales Modell inklusive der drei Prozesssteile, dem Kurzzeit-Kontaktor, der Phasenseparation und der Oxidation ist Abbildung 3 (links) zu entnehmen.

Der zweite Teil des Arbeitspaketes 1 befasste sich mit der Errichtung der kompletten Testanlage für die Feldversuche. Abbildung 3 (rechts) zeigt eine Fotoaufnahme der fertig gebauten Testanlage. Die Testanlage besteht aus allen für den Betrieb und für die experimentelle Darstellung des Verfahrens notwendigen Komponenten wie das mobile Gestell, der Kurzzeit-Kontaktor, der Phasenseparator und der Oxidationsreaktor, sowie die Dosiertechnik für Chemikalien und die Regelungstechnik. Die Durchsatzkapazität der Anlage beträgt etwa $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Die Anlage wurde aus Edelstahl (V4A) in der Nennweite DN65 konstruiert.

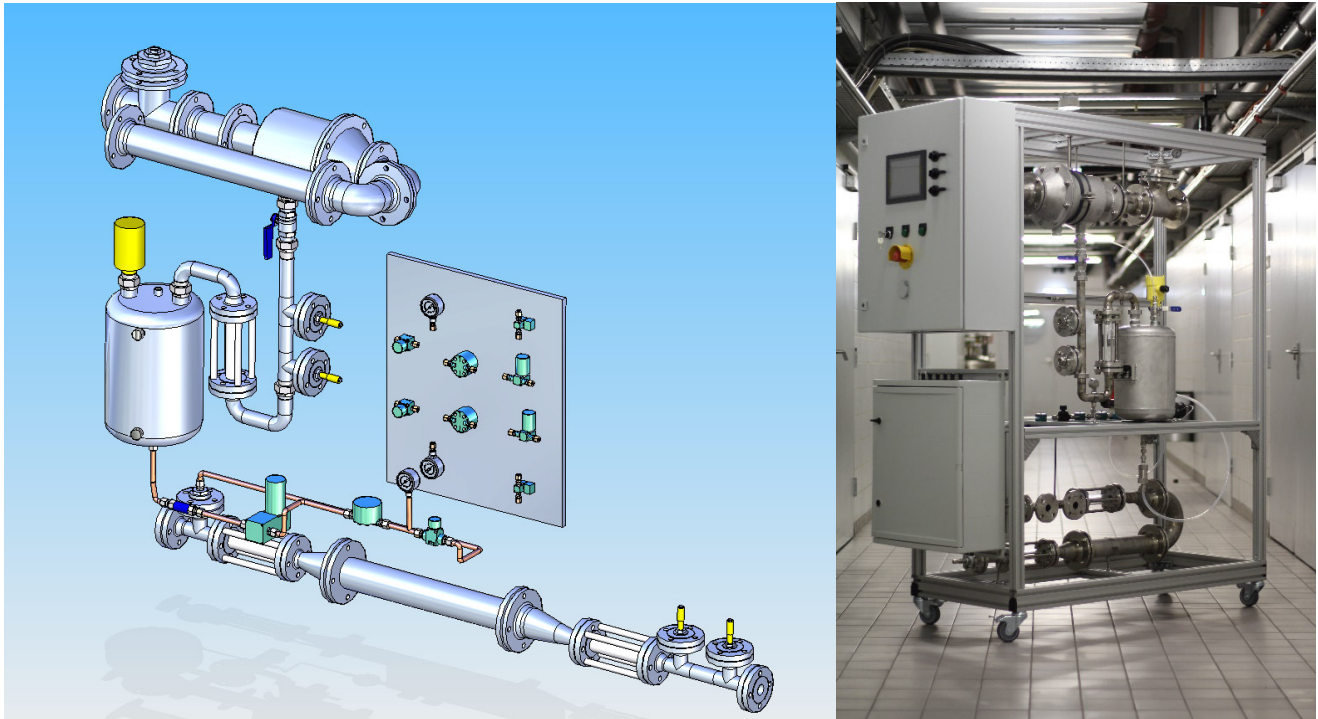


Abbildung 3: Dreidimensionales Modell des Versuchsstandes im großen Maßstab (links) und die fertige Testanlage mit einer Kapazität von 200Nm³/h für die Feldversuche an einer Biogasanlage (rechts).

Das in der Versuchsanlage enthaltene Verfahren wurde nach der in der Abbildung 4 dargestellten Prozessführung konzipiert. Die Abbildung stellt ein Flussdiagramm einer zweistufigen parallelen Anordnung dar, wobei in der Versuchsanlage nur eine Stufe realisiert wurde. Das Verfahren besteht im Prinzip aus drei Schritten: 1) die Chemiesorption in einem Kurzzeit-Kontaktor, in der Schwefelwasserstoff in einer alkalischen Lösung absorbiert wird, 2) die gasdichte Phasentrennung, in der die Waschflüssigkeit vom Gas abgetrennt wird, und 3) die Oxidation, in der die gelöste Sulfid-Ionen zum Sulfat oxidiert werden.

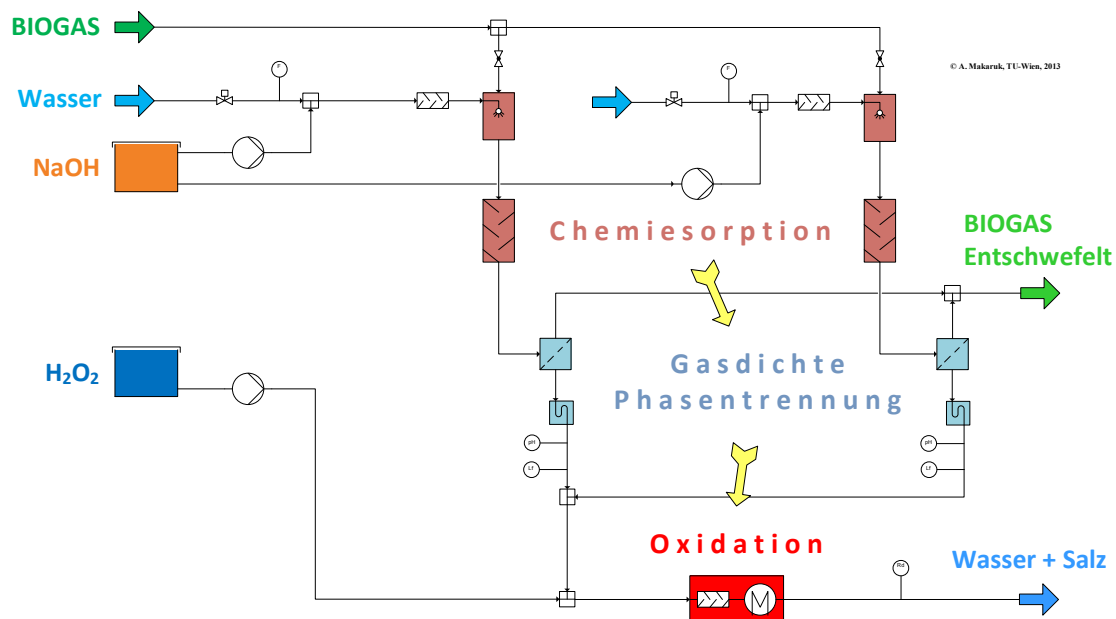


Abbildung 4: Darstellung der Grundschrte des Verfahrens zur Entschwefelung von Biogas in einer zweistufigen parallelen Anordnung.

3.2 Arbeitspaket 2 – Entwicklung des Kurzzeit-Kontaktapparates

Die Tätigkeiten im Rahmen von **Arbeitspaket 2** konzentrierten sich in erster Linie auf die experimentelle Untersuchung des neuen Entschwefelungssystems (sprich: auf die Chemiesorption) im Labormaßstab. Dafür wurde eine Serie von Versuchen durchgeführt, in denen der Einfluss der Parameter wie die Kontaktzeit, das Flüssigkeit-Gas-Verhältnis und die Zusammensetzung des Absorbens auf den Abscheidegrad des Schwefelwasserstoffs und den spezifischen Chemikalienverbrauch untersucht wurde. Zu den weiteren Tätigkeiten im Rahmen der Experimente im Labormaßstab gehören die Untersuchung der Betriebsparameter in der Oxidationsstufe und die Bereitstellung der Proben mit verbrauchtem Absorbens zur Unterstützung der Entwicklung des Wasserstoffperoxid-Sensors im Arbeitspaket 3. Die Versuche im Labormaßstab sind bereits ausgewertet und abgeschlossen.

Weiters werden im AP 2 strömungstechnische Untersuchungen am großdimensionierten Kontaktapparat durchgeführt. Dafür wurde eine laserbasierte (PDA/PIV) Strömungsmessmethode entwickelt. Sie erlaubt die Bewertung der Tröpfchenverteilung, -größe und -konzentration für unterschiedliche Konfigurationen der einzelnen Elemente des Kurzzeit-Kontaktors in Hinblick auf die Druckverluste im Apparat. Die untersuchten Elemente umfassen zwei Eindüsungsgeometrien (Venturidüse und konventionelle Eindüsung), mehrere Sprühdüsen und drei Geometrien der Mischkörper. Eine Fotoaufnahme von den Messungen einer Elementenkonfiguration mit PDA/PIV ist in Abbildung 5 zu sehen.

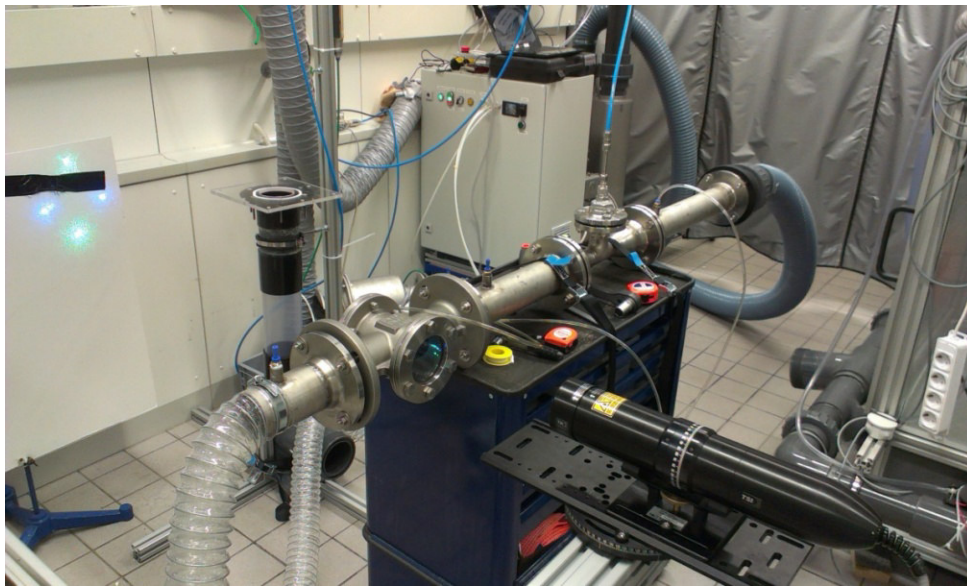


Abbildung 5: Fotoaufnahme aus den strömungstechnischen Messungen mit PDA/PIV am Kurzzeit-Kontaktor

3.3 Arbeitspaket 3 – Entwicklung der Wasserstoffperoxidmessung (QCL)

Arbeitspaket 3 begann mit der Evaluierung der QCLs zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid-Gehalts in der Absorptionslösung. Grundsätzlich bieten die QCLs in der IR Spektroskopie zwar einige Vorteile, es wird aber von ihrem Einsatz in dieser Fragestellung abgeraten, da der Preis für diese Technologie sehr hoch ist. Stattdessen wird eine Neuentwicklung auf dem Markt eingesetzt, nämlich die durchstimmbaren Fabry-Pérot (FP) Filter. Diese ermöglichen es im IR Spektrum die Analyse der Wasserstoffperoxid-Deformationsschwingung bei ca. 1450 cm^{-1} und der Streck-Schwingung bei ca. 2700 cm^{-1} . Als IR Quelle werden pulsare thermische Strahler eingesetzt, die eine günstige und kompakte Bauweise erlauben. Bevor die FP Detektoren eingesetzt werden können, müssen sie charakterisiert werden. Dazu wurde die Möglichkeit des Bruker Vertex 80v Spektrometers genutzt, einen externen Detektor einzusetzen. So wurde der durchstimbare FP Detektor an das FTIR Spektrometer gekoppelt und die spektralen Eigenschaften des Filters ermittelt. Aus den erhaltenen Transmissionsspektren bei verschiedenen Steuerspannungen wurde die Wellenlängenachse der Filter kalibriert. Anschließend wurde ein Setup für einen ersten Prototypen geplant und die nötige Elektronik dafür entwickelt. Es wurde mit einem Transmissionsaufbau begonnen, wie er in Abbildung 6 zu sehen ist. Die Flusszelle besteht dabei aus zwei CaF_2 Fenstern, die eine Schichtdicke von $29\text{ }\mu\text{m}$ zwischen sich ausbilden. Durch diese Flusszelle wird die Probenlösung mittels einer peristaltischen Pumpe geleitet. Die Flusszelle wurde so gewählt, dass sie auch mit dem Bruker Tensor 27 FTIR Spektrometer kompatibel ist, sodass Referenzmessungen durchgeführt werden konnten. Die Messzelle wurde auf die thermostatisierte optische Bank des EraCheck von QuantaRed Technologies gebaut. So wurde an beiden Geräten eine Kalibration und Evaluation mittels selbst hergestellter Kalibrationsstandards durchgeführt.

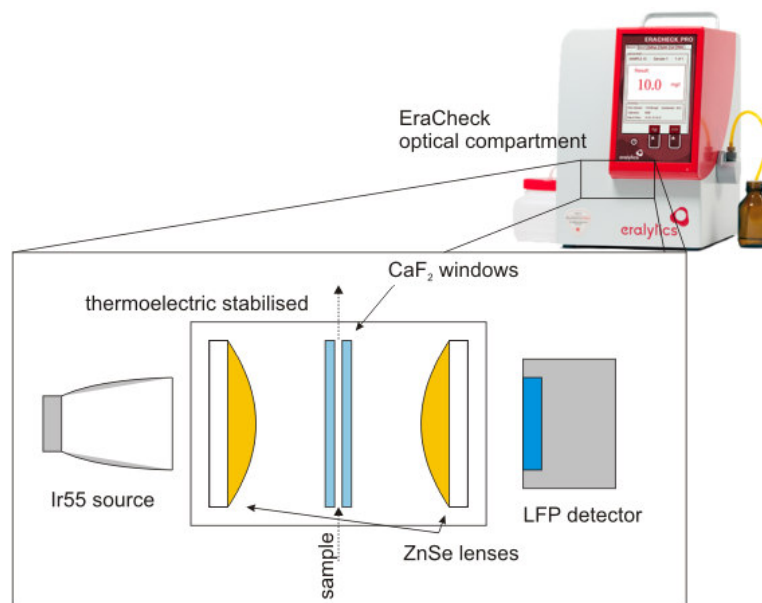


Abbildung 6: Transmissionsaufbau zur Wasserstoffperoxidmessung in der Absorptionslösung. Die Schichtdicke zwischen den Fenstern beträgt 29 μm . Der Messaufbau wurde auf einer von QuantaRed Technologies zur Verfügung gestellten optischen Bank aufgebaut.

Gleichzeitig wurden Realproben von der Versuchsanlage am Institut für Verfahrenstechnik an der TU Wien genommen und am Tensor 27 FTIR Spektrometer vermessen. Dies sollte mehr Einsicht in die tatsächlich vorliegende Situation geben. Daraus wurde ersichtlich, dass durch die Absorption von CO_2 auch Karbonat und Hydrogenkarbonat in Lösung vorliegen, die die Deformationsschwingung von H_2O_2 bei 1450 cm^{-1} überlagern und dadurch eine quantitative Analyse unmöglich machen. Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit dieser Komponenten wurden angestrengt, indem Spektren bei verschiedenen pH Werten einer Hydrogenkarbonat-Lösung aufgenommen wurde. Daraus wurde eine Strategie entwickelt, bei der durch chemische Modulation die Störkomponenten (Karbonate) entfernt werden und anschließend eine Quantifizierung des Wasserstoffperoxids ermöglicht wird.

Zwischenzeitlich wurde ein durchstimmbarer Filter im Streckschwingungsbereich ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) des Spektrums verfügbar. In diesem Bereich des infraroten Spektrums kann ohne störenden Einfluss von Komponenten Wasserstoffperoxid gemessen werden. Dieser neue FP Filter wurde charakterisiert und im Transmissionsaufbau getestet.

Die Messung von wässrigen Lösungen mittels Infrarotspektroskopie ist nur von begrenzter online Anwendung, da durch die dünnen Schichtdicken der Flusszelle nur moderate Fließgeschwindigkeiten genutzt werden können. Hier bieten sich alternative Technologien als Proben Interface an, die konstruiert und auf die Problemstellung durch Simulation optimiert wurden. Das neu entwickelte Element wurde aufgebaut und getestet. Die Leistungsfähigkeit beider Systeme wurde untersucht und verglichen. Für die Anwendung des Messgeräts wurde ein geeignetes Gehäuse gebaut und ein entsprechendes User-Interface programmiert.

3.4 Arbeitspaket 4 – Anlagenbetrieb unter realen Bedingungen

Das **Arbeitspaket 4** befasste sich mit der Durchführung der Feldversuche. Der im AP1 konstruierte betriebsbereite Versuchstand samt des im AP2 entwickelten Kurzzeit-Kontaktapparates wurde zur Biogasanlage in Bruck an der Leitha transportiert und in die Biogasleitung beim bestehenden konventionellen Wäscher eingebunden. Die Betriebsparameter und die Konfiguration der Apparate musste so gewählt werden, dass der ungestörte Betrieb der gesamten Biogasanlage sowie der Einbau und eine verhältnismäßig komfortable Durchführung der Versuche im Container gewährleistet wurde. Die Feldversuche fanden in der Zeit von Jänner bis Februar 2014 statt und umfassten die Untersuchung der Trenneigenschaften und des Chemikalienverbrauchs bei:

1. unterschiedlichen Kontaktoreinbauten (leeres Rohr, statische Mischer der Type STX, STV (Abbildung 7) und Wandelmischer),
2. unterschiedliche Dosiervorrichtungen (Vollkegeldüse, Hohlkegeldüse, Venturi-Düse),
3. variablen Prozessparametern (Berieselungsgrad, Kontaktzeit, H₂S-Gehalt im Rohgas)

Die Versuche wurden mit dem Rohbiogas ohne jegliche Gasvorbehandlung durchgeführt. Die Gasanalyse (CH₄, CO₂, H₂S) erfolgte mit Hilfe eines tragbaren Gasanalysators (Geotech BIOGAS 5000). Die Bilanzierung der Chemikalienströme basierte auf einer zuvor durchgeführten Kalibration der Förderpumpen bzw. auf Zählerwerten (Wasserdosierung).

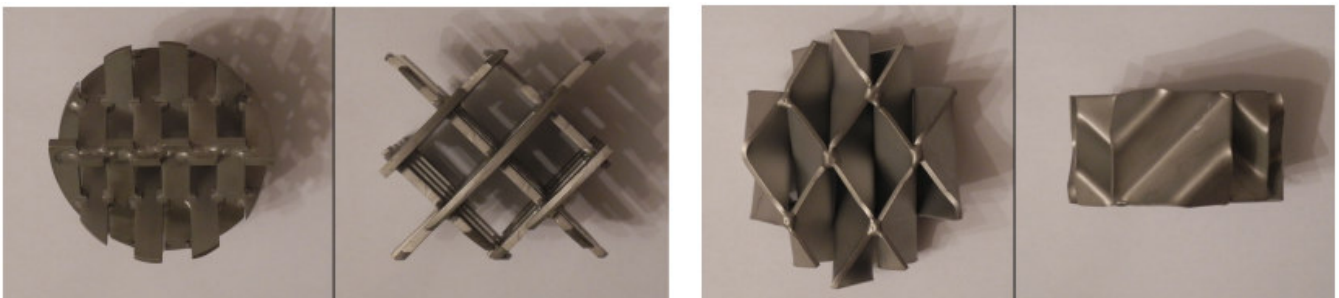


Abbildung 7: Arten der statischen Mischer, die (neben dem Standard-Wandel-Mischer) im Kurzzeit-Kontaktor getestet wurden. Links: STX-Typ; rechts: STV-Typ.

3.5 Arbeitspaket 5 - Projektmanagement

Im Rahmen des **Arbeitspaketes 5** „Projektmanagement“ wurden die großen Projektmeetings am 08.08.2012 (Kick-Off Meeting) und am 16.07.2013, eine Vielzahl von Treffen einzelner Projektpartner sowie die Koordinierung der Kommunikation zwischen den Projektpartnern und die Verwertungs- und Verbreitungsmaßnahmen organisiert und verwaltet. Zum Abschluss des Projektes wurde eine Reihe von Disseminations-Maßnahmen in Angriff genommen, es wurde eine Projekt-Homepage in deutscher¹ und englischer² Sprache erstellt und die Teilnahme an Fachmessen (Hannover-Messe 2014 und Hannover-Messe 2015, AICHEMA 2015) unterstützt.

¹ www.bio.methan.at/de/shocotec

² www.bio.methan.at/en/shocotec

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Die wichtigsten Ergebnisse aus den Arbeitspaketen

Aufgrund von sicherheitstechnischen Problemen wurden die Tätigkeiten im Arbeitspaket 1 auf die Errichtung zwei unterschiedlichen Versuchsständen, einen im Labormaßstab ($1 \text{ Nm}^3/\text{h}$) und einen im großen Maßstab ($200 \text{ Nm}^3/\text{h}$) anstatt eines einzelnen aufgeteilt. Alle im AP 1 gesetzten Meilensteine und Ergebnisse wurden durch die Planung, Errichtung und Prüfung der Versuchsanlage im kleinen Maßstab im Laboratorium erreicht und erfüllt. Die Komponenten der Versuchsanlage im großen Maßstab sind dimensioniert und bestellt. Die Errichtung und Prüfung dieser Anlage wurde in der zweiten Projekthälfte durchgeführt. .

Das umfangreiche Arbeitspaket 2 beschäftigt sich mit der Entwicklung des Kurzzeit-Kontaktors. Im Rahmen dieses Arbeitspaketes werden die Versuche an der kleinen Versuchsanlage zur Evaluierung der Prozessperformance mit synthetischen Gasmischungen durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse aus diesem Arbeitsteil sind in der Abbildung 8 dargestellt. Das Ergebnis im linken Diagramm weist darauf hin, dass tatsächlich sehr kurze Kontaktzeiten zwischen Gas und Absorbens für die Erreichung maximaler Abscheidegrade notwendig sind. So beträgt die optimale Kontaktzeit am vorgestellten Beispiel 20 bis 25 ms. Das Diagramm auf der rechten Seite zeigt die Korrelation zwischen dem Abscheidegrad und dem Chemikalienverbrauch. Es ist sichtbar, dass bereits bei relativ niedrigem Verbrauch vom $6 \text{ mol}_{\text{NaOH}}/\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}$ die Abscheidegrade von über 95% erreicht werden.

Die Ergebnisse aus den im Labormaßstab durchgeführten Versuchen leisten eine Grundlage für die Dimensionierung der Kontaktelemente für die strömungstechnischen Messungen (Arbeitspaket 2) und für die Versuche unter realen Bedingungen an einer Biogasanlage (AP 4).

Die erste Versuchsreihe der strömungstechnischen Messungen am Herzstück des Entschwefelungsprozesses wurde ebenfalls bereits in der ersten Projekthälfte erfolgreich abgeschlossen. Die Ergebnisse aus diesen Messungen tragen dazu bei, eine engere Wahl an potenziellen Kontaktelementen für die Tests unter realen Bedingungen zu treffen. Ein Vergleich von zwei unterschiedlichen Eindüsungsgeometrien ist in der Abbildung 9 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der optimierte Dosierpunkt im rechten Diagramm zu einer besseren Tröpfchenverteilung, und als Folge zu größeren Kontaktflächen des Absorbens, führt.

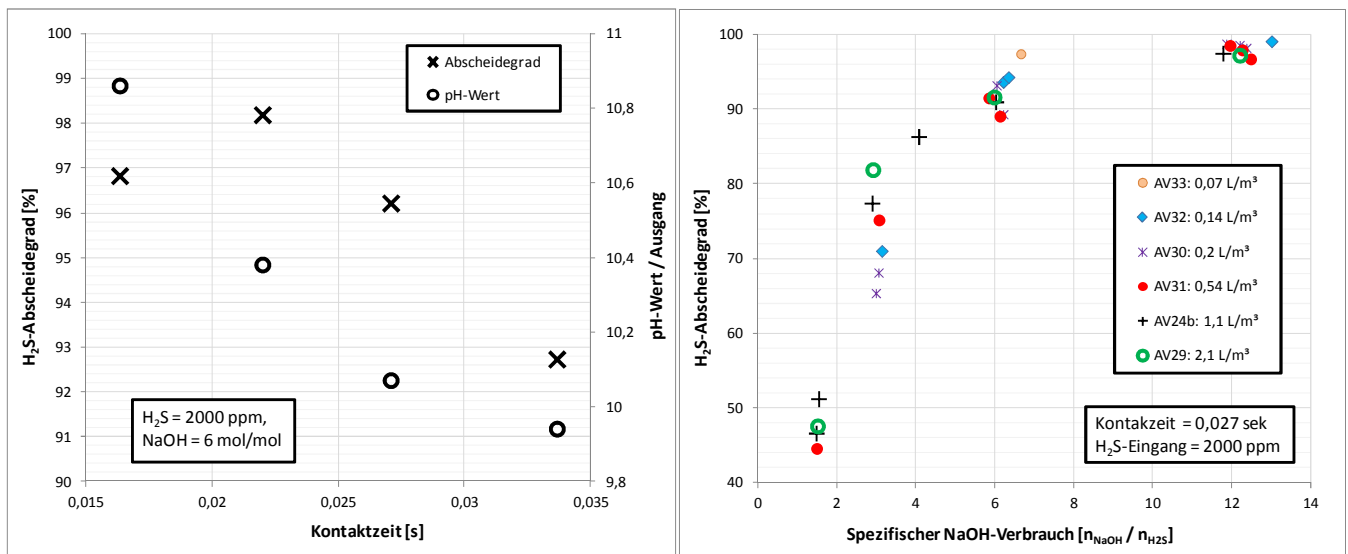


Abbildung 8: Der H₂S-Abscheidegrad und pH-Wert im Absorbens in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (links) und der H₂S-Abscheidegrad in Anhängigkeit vom spezifischen NaOH-Verbrauch (rechts).

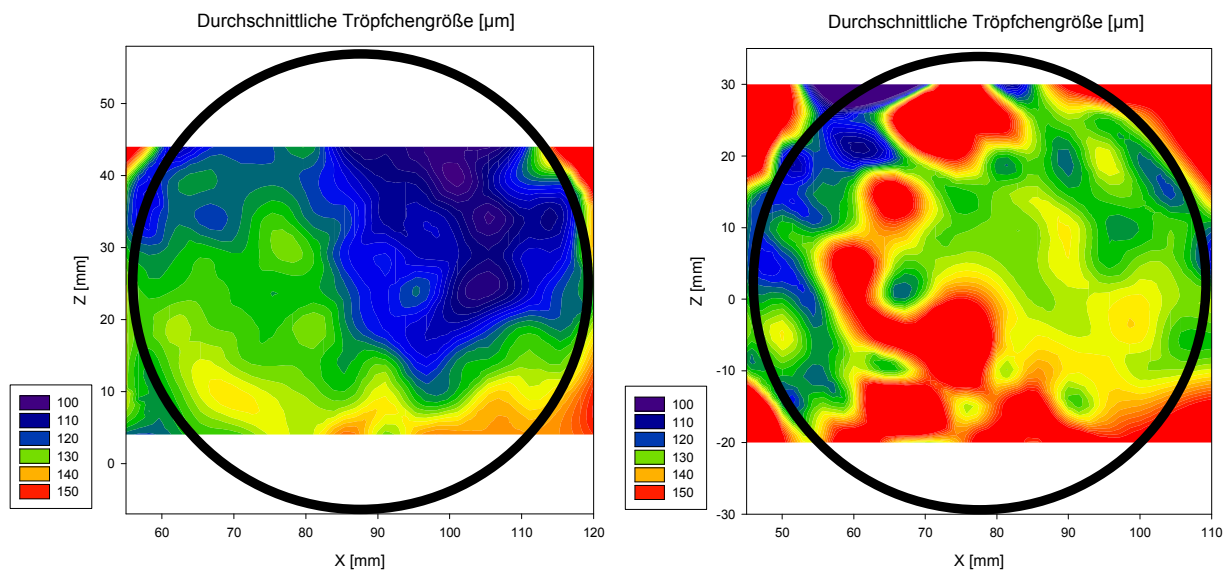


Abbildung 9: Tropfengrößenverteilung am Querschnitt am Ausgang vom Kurzzeit-Kontaktor; links: eine nicht optimierte Geometrie (Hohlkegeldüse am Sprühpunkt); rechts: optimierte Geometrie (Vollkegeldüse am Sprühpunkt)

In der zweiten Projektperiode erfolgten weitere strömungstechnische Messungen am Kurzzeit-Kontaktor zur Optimierung des Mischverhaltens im Apparat. Die Messungen ermöglichten die experimentelle Untersuchung der Tropfenverteilung und Tropfeneigenschaften, wie etwa die Tropfengrößen und Tropfengesamtoberfläche, bei unterschiedlichen Sprühhvorrichtungen (Sprühhkopf, Venturi-Düse) und bei unterschiedlichen Reaktoreinbauten (statischen Mischern). Bei den Versuchen hat sich herausgestellt, dass die statischen Mischer nicht unbedingt eine positive Auswirkung auf die Tropfenverteilung im Sorptionsapparat haben, da diese als Tropfen-Koaleszierer wirken und die zur Verfügung stehende Tropfenoberfläche reduzieren. Dieser Effekt kann beispielhaft im Diagramm in Abbildung 10 gesehen werden: währenddessen die Strömung durch den leeren Apparat (Venturi und Düse) relativ hohe Tropfengesamtoberflächen aufweist, sind diese bei Zugabe eines STV-Mischers deutlich reduziert. Die

Ergebnisse der strömungstechnischen Untersuchung wiesen ebenfalls darauf hin, dass die horizontale Anordnung des Reaktors, im Fall, wenn nur geringe Druckverluste für die Durchmischung erlaubt werden, einen negativen Einfluss auf die gleichmäßige Verteilung des Tropfenbildes haben. Der Grund dafür ist das ungünstige Verhältnis der koaleszierenden Faktoren wie etwa die Schwerkraft oder die Koaleszierung an den Wänden zu den Tropfen-zerstäubenden Kräften, die durch hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Gas (Scherzerstäubung) sowie hohem Vordruck in der Zerstäuberdüse resultieren.

Da die Untersuchungen mittels PDA/PIV bereits sehr detaillierte Information über die Strömungsmechanik im Verfahren leisteten, wurde auf den Einsatz weiterführender CFD-Berechnungen im AP3 verzichtet.

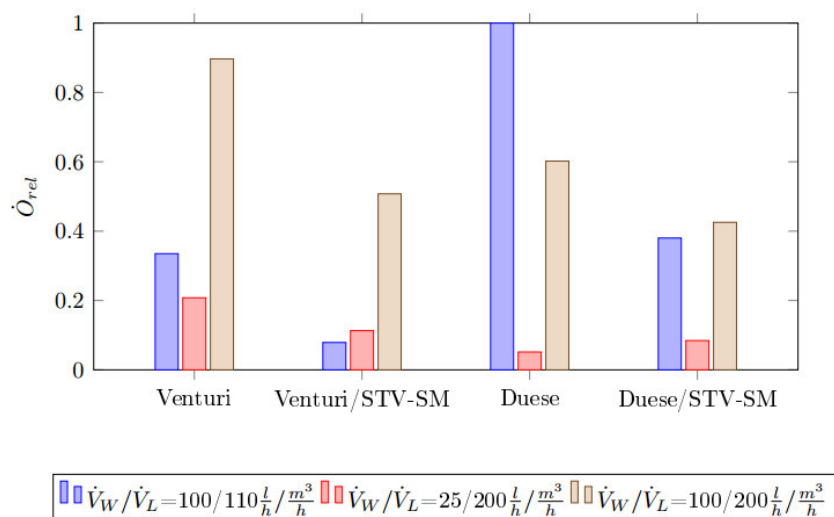


Abbildung 10: Tropfenoberfläche in der zweiphasigen Strömung nach dem Sorptionsapparat bei zwei unterschiedlichen Einbauten (Leer und STV-Mischer) und zwei unterschiedlichen Sprühvorrichtungen (Venturi und Sprühkopf)

In Arbeitspaket 3 wurde zunächst der neue durchstimmbare FP Detektor charakterisiert. Dazu wurde er an ein Bruker Vertex 80v FTIR Spektrometer gekoppelt und Spektren aufgenommen. Abbildung 11 zeigt das Resultat. Nun kann die Abhängigkeit von angelegter Steuerspannung und spektraler Position des Filters bestimmt werden, wie in Abbildung 12 zu sehen ist.

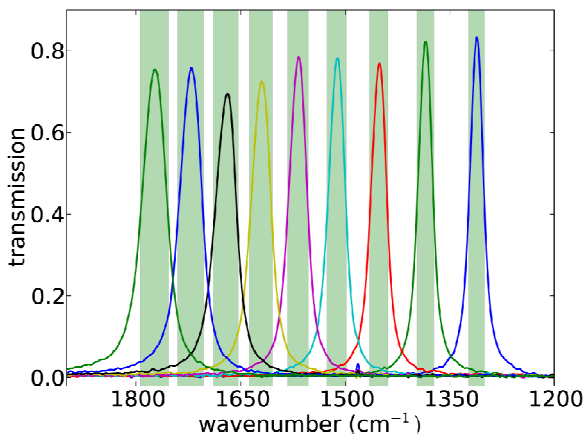


Abbildung 11: Transmission des durchstimmbaren FP Filters bei verschiedenen Steuerspannungen.

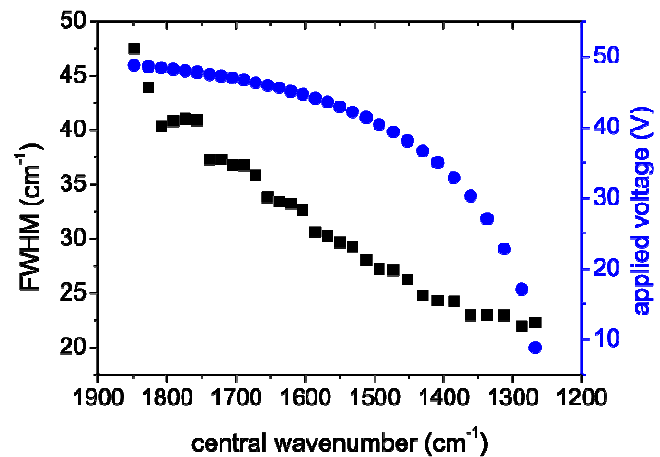


Abbildung 12: Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Transmissionsmaximum.

Dies ermöglicht es, durch schrittweise Erhöhung oder Erniedrigung der Steuerspannung den FP Detektor über den möglichen spektralen Bereich zu tunen und somit ein Spektrum aufzunehmen. Dies ist von zentraler Bedeutung für den Einsatz dieser Technologie. Wie im vorigen Kapitel beschrieben wurde nun ein Transmissionsaufbau zusammengestellt und auf die Fähigkeit, H_2O_2 zu detektieren, getestet. Dazu wurden acht Kalibrierstandards hergestellt. Die Stammlösung wurde mittels Permanganometrie titriert und so die eigentliche Konzentration der Standards bestimmt. Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen das Ergebnis dieser Untersuchung, einmal mittels durchstimmbaren Filter und einmal mit einem FTIR Spektrometer (Bruker Tensor 27) gemessen. So können die Ergebnisse mit einer etablierten Messmethode verglichen werden. Um die Konzentration mit dem Signal in Korrelation zu bringen, wurde die Fläche unter der Absorptionsbande mittels Integration bestimmt.

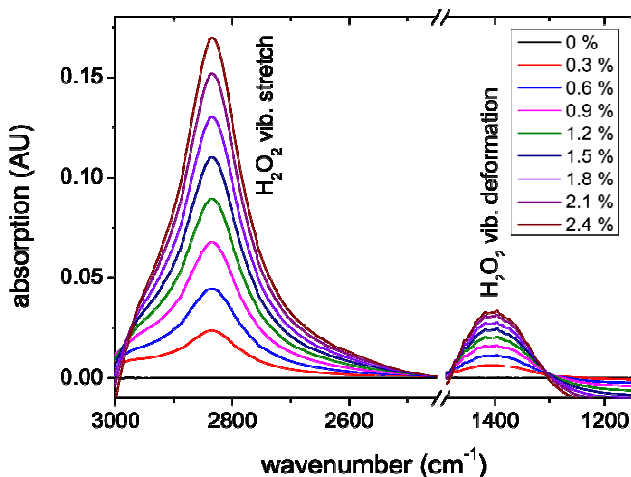


Abbildung 13: Spektren der Kalibrierstandards, aufgenommen mit dem FTIR Spektrometer. Dargestellt sind die Bereiche der Streck- als auch der Deformationsschwingung.

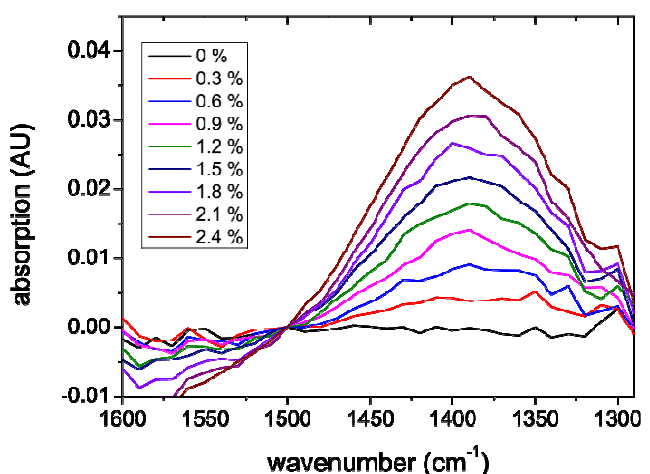


Abbildung 14: Spektren der Kalibrierstandards, aufgenommen mit dem durchstimmbaren FP Detektor.

Der lineare Zusammenhang (Abbildung 15, Abbildung 16) zwischen Konzentration und Signal des Detektors zeugt von der Fähigkeit des Systems, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung in dem

angestrebten Konzentrationsbereich zu detektieren. Dabei werden mit dem durchstimmbaren Filter ein Korrelationskoeffizient (R^2) von 0,998 und eine Nachweisgrenze von 0,11 % H_2O_2 erreicht.

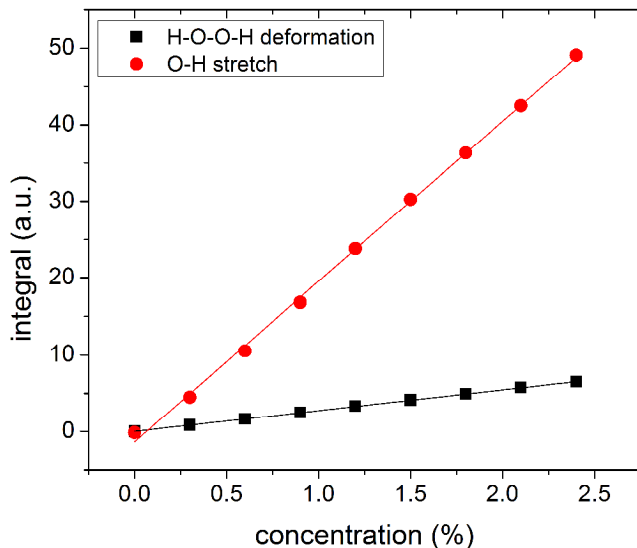


Abbildung 15: Kalibrationsgerade für die H_2O_2 Bestimmung mittels FTIR für beide Banden im IR Spektrum.

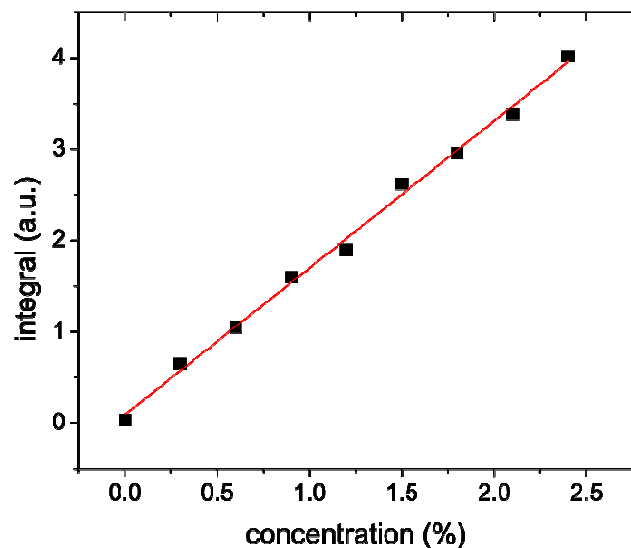


Abbildung 16: Kalibrationsgerade für die H_2O_2 Bestimmung mittels durchstimmbaren FP Detektor.

Dies zeigt, dass es möglich ist, mit den neuen durchstimmbaren FP Detektoren Wasserstoffperoxid zu quantifizieren. Die selbstentwickelte Elektronik und die günstigen Komponenten ermöglichen eine neue Art von Sensoren, die spezifische und genaue chemische Information für Prozesse dieser Art bereitstellen und somit eine Optimierung der Prozessparameter zulassen.

Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, wurden auch Realproben aus der Versuchsanlage an der TU Wien vermessen. Abbildung 17 stellt die hieraus gewonnenen Spektren dar. Dabei wird gleich eine Hürde sichtbar. Alle entnommenen Proben enthalten sowohl Hydrogenkarbonat (blau) als auch Karbonat (rot), dessen Banden im IR Spektrum jene von Wasserstoffperoxid bei zirka 1450 cm^{-1} überlagert. Somit wird in diesem Bereich eine Quantifizierung mit dem hier gezeigten durchstimmbaren Filter unmöglich. Es ist also sinnvoll, sich mit den Störkomponenten auseinanderzusetzen und deren Verhalten genauer zu untersuchen. Da die Absorptionslösung basisch ist, werden aus dem Prozessgas alle sauren Komponenten herausgewaschen, hierzu zählt auch das im Biogas in hohen Konzentrationen vorhandene Kohlendioxid. Dieses liegt in Lösung in Abhängigkeit vom pH Wert verschieden vor. Proben, die bei hohen pH Werten gezogen wurden, enthalten mehr Karbonat, so wie es auch dem chemischen Gleichgewicht entspricht. Proben bei pH Werten zwischen ca. 10,5 und 6,5 weisen die typische Bandenform des Hydrogenkarbonats auf. Bei pH Werten unter 6,5 verschiebt sich das Gleichgewicht, wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zu sehen, hin zur Kohlensäure. Kohlensäure ist bekanntermaßen nicht stabil und steht im Gleichgewicht zu im Wasser gelösten Kohlendioxid und Wasser. Bei weiterer pH Wert Absenkung kann nicht mehr so viel CO_2 gelöst werden und es gas aus der wässrigen Lösung aus. Dieser Umstand kann auch bei der Beseitigung der Störkomponente Karbonat helfen. Eine mögliche Lösung wäre eine pH Wert Modulierung zur Entfernung des Karbonats. Dies ist zwar möglich und wurde auch getestet, allerdings stellt der Bereich der Streckschwingung im Spektrum eine bessere, weil störungsfreie Messung dar. Dies wurde mit einem

neuen durchstimmbaren FP Filter (LFP3041L) angestrebt. Dieser wurde charakterisiert und in den Transmissionsaufbau integriert.

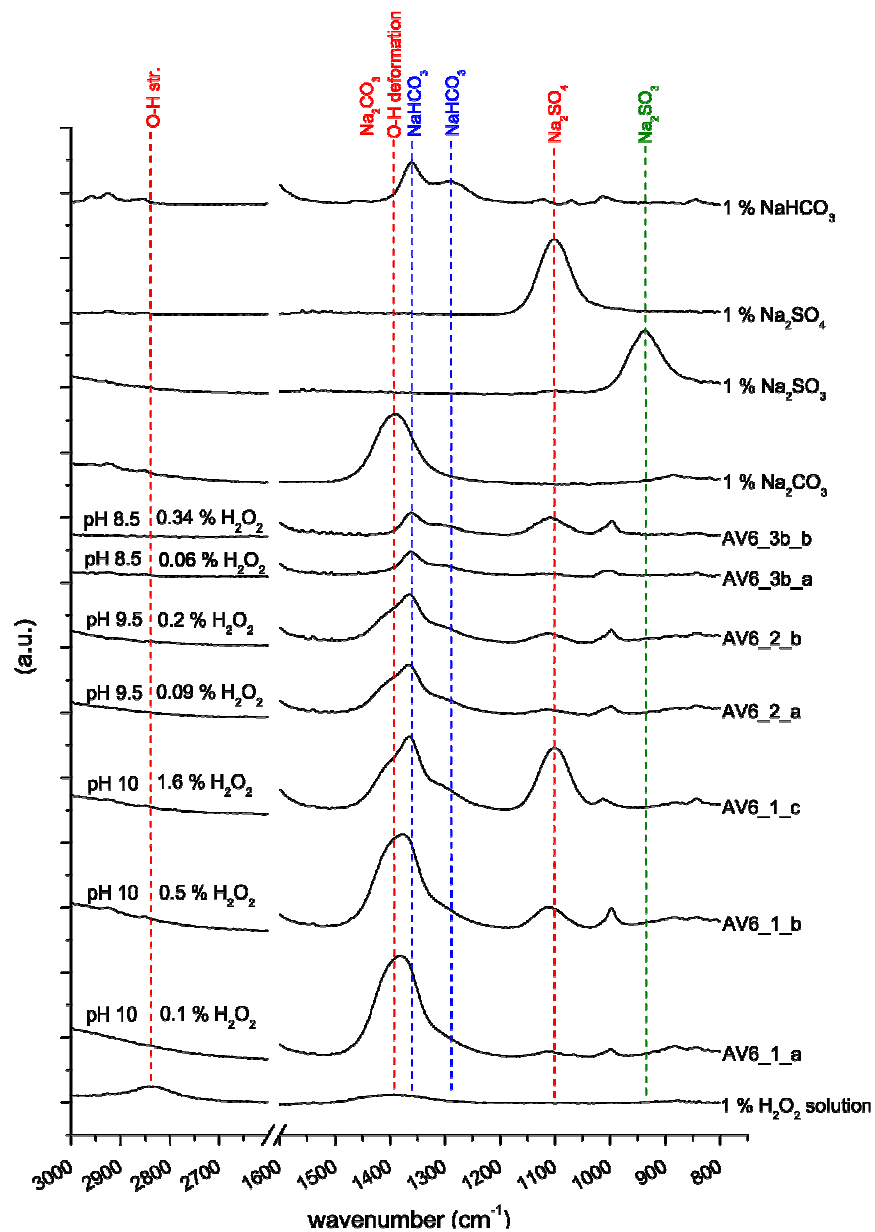


Abbildung 17: Spektren von Realproben aus der Versuchsanlage des Instituts für Verfahrenstechnik der TU Wien, aufgenommen am Tensor 27 FTIR Spektrometer.

In Abbildung 18 ist der in die bestehende Biogasaufbereitungsanlage Bruck/Leitha eingebundene Versuchstand zu sehen, so wie dieser im Rahmen des Arbeitspaketes 4 zum Einsatz kam. Wie bereits in diesem Bericht erwähnt, mussten die Feldversuche so gestaltet werden, dass der ungestörte und vor allem sichere Betrieb der übergeordneten Biogasanlage sowie der Biogasaufbereitungsanlage gewährleistet wurde. Beispielsweise war der für den Versuchstand zur Verfügung stehende Vordruck für die Durchleitung des Gases durch die Testanlage sehr gering. Die Gasgeschwindigkeiten und damit

verbundene Mischphänomene im Kontaktor waren daher sehr limitiert. Außerdem konnten die Gasmengen sowie die H_2S -Gehalte nur in einem sehr geringen Bereich variiert werden, was in weiterem Maß die experimentelle Darstellung des Verfahrens bei Feldbedingungen erschwerte.

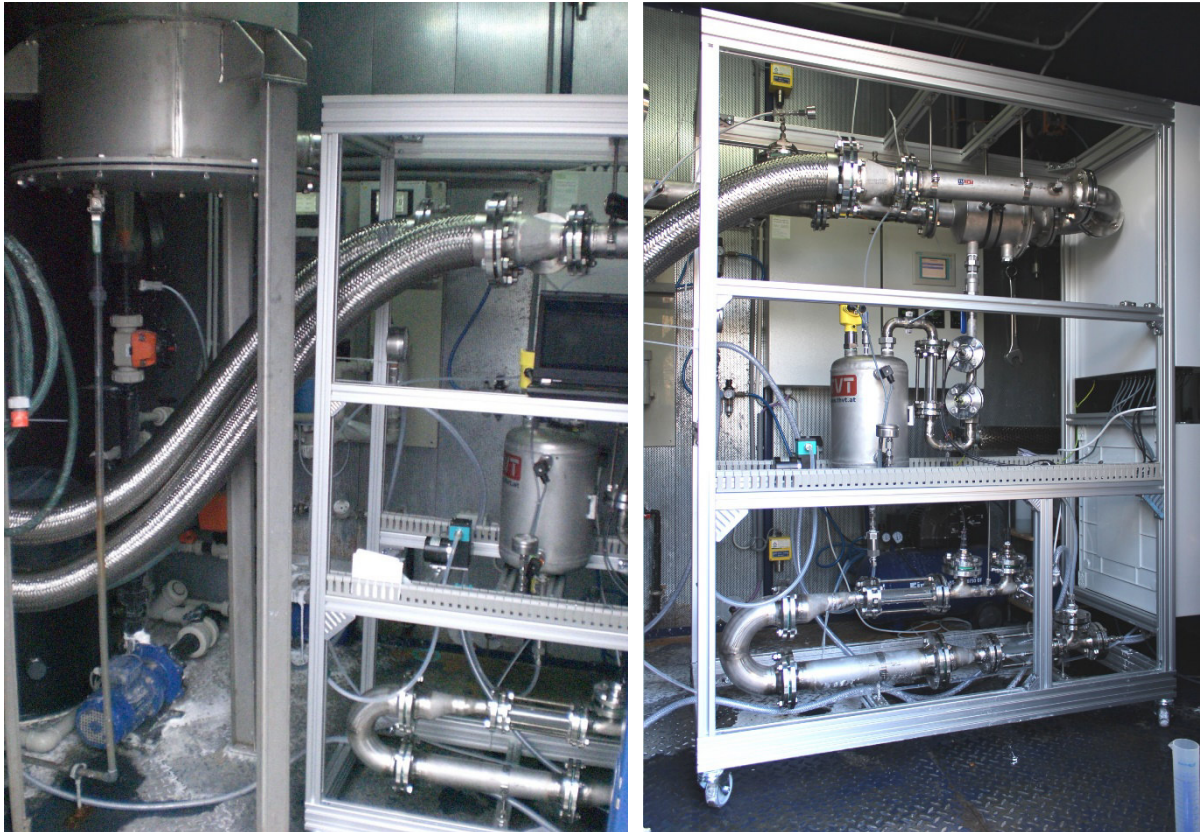


Abbildung 18: Versuchstand eingebunden in den Hauptbiogasstrom bei der Biogasaufbereitungsanlage in Bruck an der Leitha

In Abbildung 19 sind beispielhafte Ergebnisse aus den Versuchen an der Biogasanlage für zwei unterschiedliche Kontaktor-Konfigurationen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass im Fall der Feldversuche der Abscheidegrad sowie die auf den Chemikalienverbrauch bezogene Trenneffizienz Werte verweist, die unter den Erwartungen aus den Laborversuchen liegen. Der Grund dafür sehen wir in den relativ ungünstigen Mischverhältnissen im Kontaktor. Die Vermischung hängt mit der Tatsache zusammen, dass die Kontaktorstrecke für einen sehr geringen Druckverlust im Versuch ausgelegt werden musste. Die schwache Vermischung und dadurch ein verschlechterter Massenübergang zwischen Gas und Waschflüssigkeit hängen stark mit dem Druckverlust und dem damit in der Strömung erzielbaren Turbulenzgrad zusammen. Der Effekt lässt sich vor allem in den relativ hohen pH-Werten im Effluent trotz der relativ langen Kontaktzeiten erkennen. Es weist darauf hin, dass die mit dem NaOH beladene Waschflüssigkeit in der Absorption weder durch CO_2 noch durch H_2S verbraucht wird.

In den Laborversuchen war es möglich, einen Abscheidegrad von 60 bis 85 % zu erreichen (bei dem H_2S -Gehalt von 500 ppm und der spezifischen NaOH-Dosierung von etwa 6 mol/mol). Im Feldversuch bei ähnlichen Chemikalienkonsum traten dagegen niedrige Abscheidegradwerte bei etwa 40% auf.

Aus den experimentellen Ergebnissen und den oben erwähnten Erkenntnissen lässt sich eine Reihe von Faustregeln für die Konstruktion von effizienten Trennanlagen nach dem bestehenden Trennprinzip ableiten. Es geht hier prinzipiell um die Regeln für den Aufbau der mehrstufigen Prozesse, für den

Aufbau für die Anwendungen, in der nur geringe Druckverluste erlaubt werden, und für den Aufbau in dem nur geringe H_2S -Rohgaskonzentrationen auftreten.

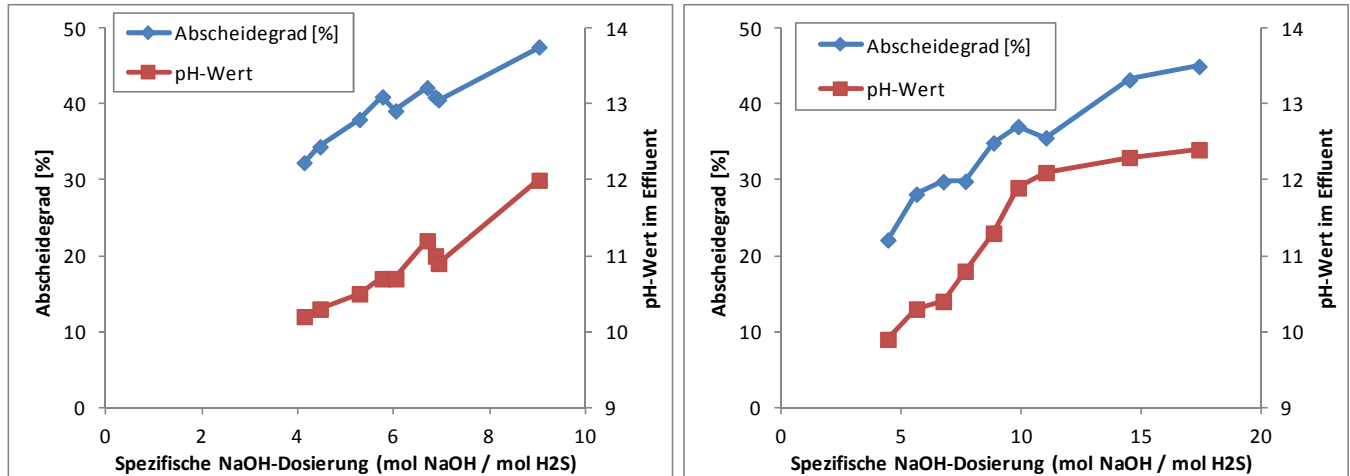


Abbildung 19: Der H_2S -Abscheidegrad und der pH-Wert im Effluent beim Feldversuch an der Biogasanlage Bruck an der Leitha; links: der Kontaktor besteht aus einer Venturi-Düse und einem Rohrstück, H_2S im Rohgas etwa 425 ppm; rechts: der Kontaktor besteht aus einem Wandelmischer, H_2S im Rohgas etwa 340 ppm.

4.2 Projekt-Highlights

Die wichtigsten Highlights dieses Projektes zur Entwicklung eines neuartigen Entschwefelungssystems auf Basis eines Kurzzeit-Kontaktverfahrens sind:

- Erhebung der Eckdaten für die Auslegung und Betriebsparameter des untersuchten Entschwefelungssystems aus den Versuchen im Labormaßstab.
- Vielversprechende Trenneigenschaften und niedriger Chemikalienverbrauch des entwickelten Entschwefelungssystems
- Erfolgreicher Test des einstufigen Systems unter realen Bedingungen an der Biogasanlage in Bruck an der Leitha
- Vorbereitung für die Versuche unter realen Bedingungen
- Datenbasis für Design und Scale-up des Verfahrens
- Die erfolgreiche Quantifizierung von H_2O_2 -Kalibrierlösungen mit Hilfe eines Transmissionsaufbaus mit einem durchstimmbaren FP-Detektor
- Deutliche Reduzierung der Kosten der H_2O_2 -Analyse

5 Ausblick und Empfehlungen

5.1 Zukunftschancen für das Projektkonsortium

Die spannenden Ergebnisse dieses Projektes haben zu umfangreichen Fortsetzungsarbeiten bei allen Projektpartnern geführt.

Der Antragsteller TU Wien – Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften beschäftigt sich in einer Reihe von Arbeiten auch nach Projektende intensiv mit der weiteren Entwicklung der SHOCOTEC Technologie. Im Rahmen einer PRIZE Prototypen Förderung der „aws“ konnte eine Förderung für die Entwicklung eines Prototypen in technischem Maßstab gewonnen werden. In enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Axiom wurde in den Monaten nach Projektende bereits eine solche Demoanlage in Form eines drei-stufigen Abscheidekonzeptes geplant und gebaut. In diese Konzeption sind die Versuchsergebnisse aus Arbeitspaket 2 und Arbeitspaket 4 unmittelbar eingeflossen. Gleichzeitig wurde für diesen Prototyp auch Möglichkeiten vorgesehen, um in einer umfangreichen Testphase den von den Projektpartnern TUW-CTA und Quantared entwickelten H₂O₂-Sensor in dieser drei-stufigen Anlage zu testen (der Oxidationsreaktor ist hier – anders als im Projekt SHOCOTEC – vertikal angeordnet und kann alle Waschlösungen der implementierten drei Wäscherstufen oxidativ behandeln).

Der Antragsteller TUW-IVT beschäftigt sich im Weiteren intensiv mit der Dissemination der Projektergebnisse, insbesondere durch Teilnahme am Gemeinschaftsstand der TU-Wien im Rahmen der weltweit wichtigsten Industrie-Messe, der Hannover-Messe mit über 200.000 Besuchern, im April 2014 bzw. ein zweites Mal im April 2015. Die SHOCOTEC-Versuchsanlage wurde bei beiden Messeauftritten ausgestellt und wurde von Besuchern sehr häufig nachgefragt. Der Antragsteller durfte im April 2014 dem EU-Umweltkommissar Öttinger bei einem Kurzbesuch am Messestand die SHOCOTEC Versuchsanlage vorstellen.

Auf Basis der Messeauftritte in Hannover 2014 und 2015 gab es bereits intensive Gespräche mit einigen Interessenten. In Gesprächen mit Interessenten wurde häufig eine Referenz nachgefragt – daher werden die im Folgeprojekt (Prototypen-Förderung) zu erzielenden Erkenntnisse maßgeblich über die weitere Verwertung der Technologie entscheiden.

Ein wesentliches Argument für die SHOCOTEC-Technologie ist ihr Platzbedarf (Abbildung 20).

Der Antragsteller sieht die wichtigsten Zielgruppen für die Projektergebnisse in der Biogas-Wirtschaft, dem Anlagenbau für Biogas- und Biogasaufbereitungsanlagen sowie im F&E Bereich potentiellen Anwendern für kompakte und sichere Gasentschwefelung (Biogas, Synthesgas, Biomasse-Vergasung).



Abbildung 20: Größenvergleich bestehender Entschwefelungstechnologien (biologische Wäsche, klassische chemisch-oxidative Wäsche, Kurzzeit-Kontaktor – die Kapazität des Kurzzeit-Kontaktors ist max. 200 m³/h und damit ca. ¼ der Kapazität der anderen Technologien, der hochgerechnete Platzbedarf für 800 m³/h jedoch unwesentlich größer)

Der Industriepartner Axiom Angewandte Prozesstechnik GmbH hat im Rahmen des Projektes viel Erfahrung hinsichtlich der entwickelten Entschwefelungstechnologie im praktischen Betrieb mit einer membranbasierten Biogasaufbereitungsanlage (Biogas Bruck/Leitha) gewonnen. Axiom plant, auf Basis der positiven Erfahrungen die im Rahmen dieses Projektes erstmals erprobte Technologie zukünftig in die eigenen Biogasaufbereitungsanlagen zu integrieren. Ein erster Schritt dazu wird die Integration eines 500 m³/h Kontaktors basierend auf dem Kurzzeit-Kontaktverfahren in die von Axiom gebaute und betreute Biogasaufbereitung der Thüga AG in Kisslegg (Baden-Württemberg/ Deutschland) als Ersatz für teure Entschwefelungstechnologie auf Adsorptionsbasis sein. Nach positiven Vorgesprächen liegt die Zustimmung der Thüga AG bereits vor. Diese erste Referenz im Industriemaßstab soll in enger Zusammenarbeit mit dem Antragsteller TUW-IVT realisiert werden und wäre ein wichtiger Schritt in Richtung einer wirtschaftlichen Verwertung der im Projekt getesteten Technologie.

Die Wissenschaftspartner TU Wien – Institut für Chemische Technologien und Analytik hat wertvolle Erfahrung im Umgang mit durchstimmbaren FP Filtern im MIR Spektralbereich gesammelt. Außerdem wurde erstmals ein neuartiges Sensor-System für eine so spezielle Anwendung entwickelt und erfolgreich getestet. Dieses System erlaubt auch für zukünftige Anwendungen on- bzw. in-line optische Sensoren zu entwickeln, die eine möglichst gute Integration in industrielle Prozesse gewährleisten.

Für den Industriepartner QuantaRed Technologies GmbH ist es wesentlich, dass im Zuge dieses Projektes wichtiges Know-how in Bezug auf die Entwicklung von in-line Sensoren basierend auf der ATR Technik gewonnen werden konnte. Das erstellte Modell zur Simulation der Interaktion von MIR-Strahlung mit flüssigen Proben im Zuge der entwickelten Messkonfiguration ist generisch. Das bedeutet, dass es möglich ist, an Stelle der thermischen Lichtquelle einen Quantenkaskadenlaser in die Simulation einzupflegen. Dieses Modell, welches ja auch durch die experimentellen Befunde in seiner Aussagekraft bestätigt wurde, ist daher ein hervorragendes Werkzeug um in der Zukunft auch QCL basierte in-line Sensoren entwickeln zu können. Potentielle Applikationen, welche von QuantaRed Technologies in Kooperation mit TU-CTA entwickelt werden könnten, betreffen zum Beispiel die in-line Bioprozesskontrolle aber auch das Prozess-Monitoring von einer Reihe spezieller Analyten in komplexen Umgebungen chemischer Prozesse.

5.2 Marktvision

Das Projektkonsortium erkennt gute Chancen für einen Markterfolg für das im Projekt entwickelte Verfahren. Die meisten positiven Resonanzen seitens potentieller Kunden erhielt der Antragsteller hauptsächlich während des Messeauftrittes auf der Hannover Messe 2014. Der Kontakt mit den Kunden durch den Projektpartner Axiom lässt ebenfalls erkennen, dass ein hohes Marktpotential für die kommerzielle Veräußerung des Verfahrens deutlich spürbar ist. Die stärksten Punkte des Verfahrens liegen in der Kompaktheit, in der Prozesssicherheit und in der guten Integrierbarkeit mit übergeordneten Prozessen. Diese Vorteile sind von großer Bedeutung - vor allem in der Branche der Biogasaufbereitung. Die positiven Ergebnisse aus dem Projekt motivierten den Antragsteller für die Beauftragung der Prototypenförderung bei aws - Austria Wirtschaftsservice GmbH. Gemäß dieser, bereits erteilten Förderung wird eine optimierte dreistufige Anlage für einen Durchsatz von 300 bis 500 Nm³/h geplant und errichtet und in einem Langzeitversuch getestet. Basierend auf den Ergebnissen aus diesen Versuchen wird der Antragsteller entscheiden ob sich die Kommerzialisierung des Verfahrens lohnt. Zu den potentiellen weiteren Schritten in Hinblick auf den Marktauftritt zählen die Gründung eines TU-Wien-Spin-Offs und/oder Lizenzierung des Verfahrens an mehrere Unternehmen weltweit.

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 21: Messeauftritt auf der Hannover Messe 2014; links: Stand der TU-Wien mit der Versuchsanlage "SHOCOTEC"; rechts: EU-Kommissar für Energie Günther Oettinger bei der Versuchsanlage

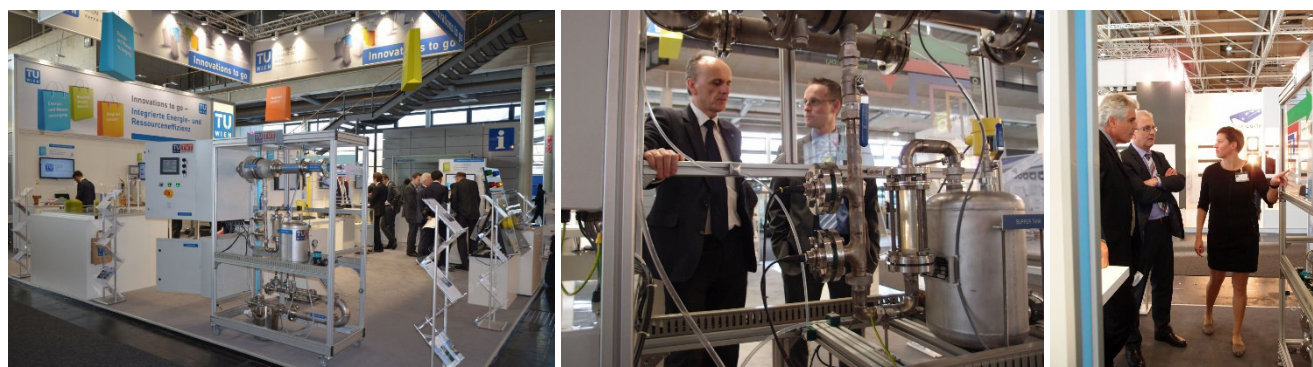


Abbildung 22: Messeauftritt auf der Hannover Messe 2015; links: Stand der TU-Wien mit der Versuchsanlage "SHOCOTEC"; Mitte: VR für Forschung der TU Wien, Prof. Johannes Fröhlich bei der Versuchsanlage; rechts: interessierte Standbesucher

6 Literaturverzeichnis

- M. Harasek, A. Makaruk, Verfahren und Vorrichtung zur Entschwefelung von Gasgemischen, Österreichisches Patent AT514460 (B1), veröffentlicht am 15.03.2015
- M. Harasek, A. Makaruk, Process and Apparatus for desulphurizing Gas Mixtures, Internationale Patentanmeldung WO2014201487 (A1) veröffentlicht am 24.12.2014
- F. Kirchbacher; Auswirkung von Statikmixern und Zerstäubern auf das Sprühbild bei der Prozessintensivierung der Biogasentschwefelung durch basische Wäsche, Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, 2014
- J. Krischan, A. Makaruk, M. Harasek; Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas, Journal of Hazardous Materials (2012), 215-216, 49 - 56.
- B. Lendl, C. Reidl-Leuthner, W. Ritter, "Mid-IR quantum cascade lasers as an enabling technology for a new generation of chemical analyzers for liquids," Proc. SPIE-The International Society for Optical Engineering, 7945 (2011), 794503; S. 1 - 7.
- A. Makaruk, M. Miltner, M. Harasek; Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute, Separation and Purification Technology (2010), 74 (1), 83-92.
- A. Makaruk, M. Miltner, M. Harasek; Biogas desulfurization and biogas upgrading using a hybrid membrane system – modeling study, Water Science & Technology (2012), 67 (2), 326-332.
- M. Miltner, A. Makaruk, M. Harasek; Investigation of the long-term performance of an industrial-scale biogas upgrading plant with grid supply applying gas permeation membranes, Chemical Engineering Transactions (2010), 21, 1213-1218.
- M. Miltner, A. Makaruk, J. Krischan, M. Harasek; Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics, Water Science & Technology (2012), 66(6), 1354-1360.
- C. Reidl-Leuthner, A. Viernstein, K. Wieland, W. Tomischko, L. Sass, Ludwig; G. Kinger, J. Ofner, B. Lendl "Quasi-Simultaneous In-line Flue Gas Monitoring of NO and NO₂ Emissions at a Caloric Power Plant Employing mid-IR Laser Spectroscopy" Anal. Chem. (2014) 86(18), 9058-9064.
- Waclawek, R. Lewicki, H. Moser, M. Brandstetter, F. K. Tittel and B. Lendl "Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based gas sensor for detection of sulfur dioxide using a CW-DFB-QCL" Appl. Phys. B. (2014), 117(1), 113-120.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozess-Fluss-Diagramm des kleinen Versuchsstandes.....	8
Abbildung 2: Fotoaufnahme des Versuchsstandes im Labormaßstab	9
Abbildung 3: Dreidimensionales Modell des Versuchsstandes im großen Maßstab (links) und die fertige Testanlage mit einer Kapazität von 200Nm ³ /h für die Feldversuche an einer Biogasanlage (rechts).	10
Abbildung 4: Darstellung der Grundschriffe des Verfahrens zur Entschwefelung von Biogas in einer zweistufigen parallelen Anordnung.	11
Abbildung 5: Fotoaufnahme aus den strömungstechnischen Messungen mit PDA/PIV am Kurzzeit-Kontaktor	12
Abbildung 6: Transmissionsaufbau zur Wasserstoffperoxidmessung in der Absorptionslösung. Die Schichtdicke zwischen den Fenstern beträgt 29 µm. Der Messaufbau wurde auf einer von QuantaRed Technologies zur Verfügung gestellten optischen Bank aufgebaut.	13
Abbildung 7: Arten der statischen Mischer, die (neben dem Standard-Wandel-Mischer) im Kurzzeit-Kontaktor getestet wurden. Links: STX-Typ; rechts: STV-Typ.	14
Abbildung 8: Der H ₂ S-Abscheidegrad und pH-Wert im Absorbens in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (links) und der H ₂ S-Abscheidegrad in Anhängigkeit vom spezifischen NaOH-Verbrauch (rechts). ...	16
Abbildung 9: Tröpfchengrößenverteilung am Querschnitt am Ausgang vom Kurzzeit-Kontaktor; links: eine nicht optimierte Geometrie (Hohlkegeldüse am Sprühpunkt); rechts: optimierte Geometrie (Vollkegeldüse am Sprühpunkt).....	16
Abbildung 10: Tropfenoberfläche in der zweiphasigen Strömung nach dem Sorptionsapparat bei zwei unterschiedlichen Einbauten (Leer und STV-Mischer) und zwei unterschiedlichen Sprühhvorrichtungen (Venturi und Sprühkopf).....	17
Abbildung 11: Transmission des durchstimbaren FP Filters bei verschiedenen Steuerspannungen. ...	18
Abbildung 12: Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Transmissionsmaximum.	18
Abbildung 13: Spektren der Kalibrierstandards, aufgenommen mit dem FTIR Spektrometer. Dargestellt sind die Bereiche der Streck- als auch der Deformationsschwingung.	18
Abbildung 14: Spektren der Kalibrierstandards, aufgenommen mit dem durchstimbaren FP Detektor.	18
Abbildung 15: Kalibrationsgerade für die H ₂ O ₂ Bestimmung mittels FTIR für beide Banden im IR Spektrum.	19
Abbildung 16: Kalibrationsgerade für die H ₂ O ₂ Bestimmung mittels durchstimbaren FP Detektor.....	19
Abbildung 17: Spektren von Realproben aus der Versuchsanlage des Instituts für Verfahrenstechnik der TU Wien, aufgenommen am Tensor 27 FTIR Spektrometer.	20
Abbildung 18: Versuchstand eingebunden in den Hauptbiogasstrom bei der Biogasaufbereitungsanlage in Bruck an der Leitha.....	21
Abbildung 19: Der H ₂ S-Abscheidegrad und der pH-Wert im Effluent beim Feldversuch an der Biogasanlage Bruck an der Leitha; links: der Kontaktor besteht aus einer Venturi-Düse und einem Rohrstück, H ₂ S im Rohgas etwa 425 ppm; rechts: der Kontaktor besteht aus einem Wandelmischer, H ₂ S im Rohgas etwa 340 ppm.	22

Abbildung 20: Größenvergleich bestehender Entschwefelungstechnologien (biologische Wäsche, klassische chemisch-oxidative Wäsche, Kurzzeit-Kontaktor – die Kapazität des Kurzzeit-Kontaktors ist max. 200 m³/h und damit ca. ¼ der Kapazität der anderen Technologien, der hochgerechnete Platzbedarf für 800 m³/h jedoch unwesentlich größer)24

8 Kontaktdaten

ProjektleiterIn

Ass.Prof. DI Dr. Michael Harasek (Projektleiter)

Technische Universität Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Getreidemarkt 9/166

1060 Wien

T +43 1 58801 166202

F +43 1 58801 16699

E michael.harasek@tuwien.ac.at

W www.vt.tuwien.ac.at

W www.bio.methan.at/de/shocotec

W www.bio.methan.at/en/shocotec

Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen

Mag. Ing. Johannes Szivacz

Axiom Angewandte Prozesstechnik GmbH (Partner 1)

Dipl.-Ing. Wolfgang Ritter

QuantaRed Technologies GmbH (Partner 2)

a.o.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Bernhard Lendl

Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik (Partner 3)

IMPRESSUM

Verfasser

Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften
Getreidemarkt 9/166, 1060 Wien
Tel: +43 1 58801 166202
Fax: +43 1 58801 16699
E-Mail: michael.harasek@tuwien.ac.at
Web: www.vt.tuwien.ac.at

Projektpartner und AutorInnen

Technische Universität Wien, Institut für
Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und
Technische Biowissenschaften

- Michael Harasek (Projektleiter)
- Aleksander Makaruk
- Martin Miltner

Axiom Angewandte Prozesstechnik GmbH

- Johannes Szivacz

Technische Universität Wien, Institut für
Chemische Technologien und Analytik

- Bernhard Lendl
- Christoph Gasser

QuantaRed Technologies GmbH

- Wolfgang Ritter
- Michael Martl

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.

Weder der Klima- und Energiefonds noch
die Forschungsförderungsgesellschaft
(FFG) sind für die Weiternutzung der hier
enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH