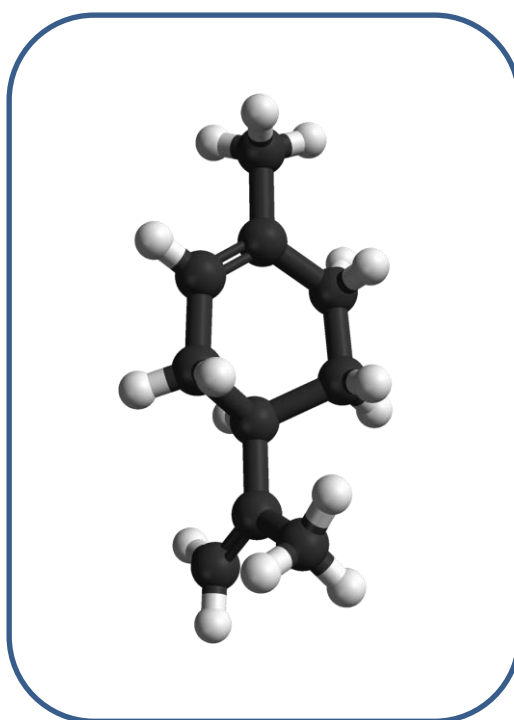


**RIJKSDIENST VOOR ONDERNEMEND
NEDERLAND**

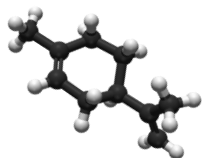
**Regeling Nationale EZ-Subsidies
§4.2.5 Groen Gas Tender 2
RVO-referentie – TEG0414003**



**Development and demonstration of a highly
selective and cost-effective terpene removal
system for biogas**

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Deliverable Title	Openbaar Eindrapport	
Written By	Peter van Os (TNO) Marco Linders (TNO) Earl Goetheer (TNO)	
Issue date	23-01-2019	
Publication date	31-03-2019	



Naam

TERPENEN - OPENBAAR EINDRAPPORT -
FINAL.DOCX

Datum

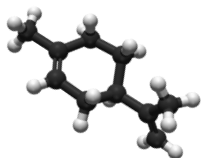
2019/01/23

Pagina

3/9

Inhoud

1	PROJECT GEGEVENS	4
1.1	CONTACTPERSOON.....	4
2	INTRODUCTIE	5
3	PROJECT DOELSTELLINGEN	6
4	PROJECT RESULTATEN	7
5	SPIN-OFF	9
5.1	PUBLICATIES.....	9



Naam

TERPENEN - OPENBAAR EINDRAPPORT -
FINAL.DOCX

Datum

2019/01/23

Pagina

4/9

1 Project gegevens

Project nummer	TEG0414003
Project titel	Development and demonstration of a highly selective and cost-effective terpene removal system for biogas
Consortium	TNO (coordinator) Pentair Haffmans BV (partner) Attero BV (partner)
Project periode	1 januari 2015 tot 31 December 2018 (met 1 jaar verlengd)

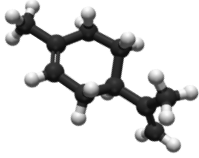
1.1 Contactpersoon

Peter van Os
Senior Project Manager
Sustainable Process & Energy Systems

TNO innovation
for life

T +31 88 866 64 25
M +31 6 512 999 74
E peter.vanos@tno.nl

Leeghwaterstraat 44
2628 CA Delft
PO Box 6012
2600 JA Delft
The Netherlands



Naam

TERPENEN - OPENBAAR EINDRAPPORT -
FINAL.DOCX

Datum

2019/01/23

Pagina

5/9

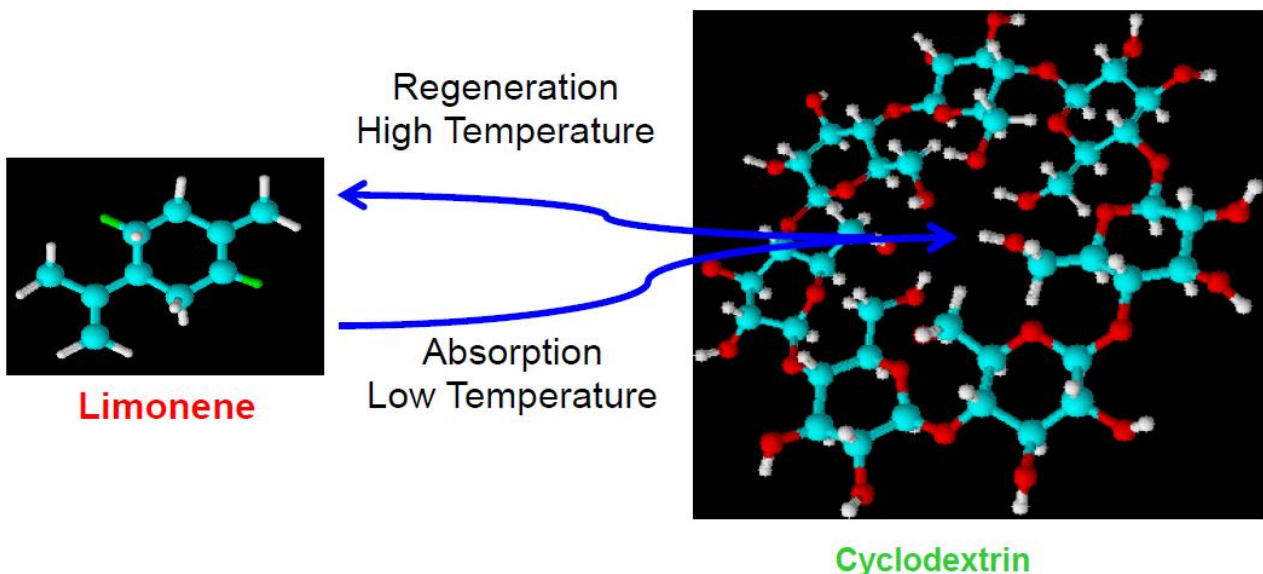
2 Introductie

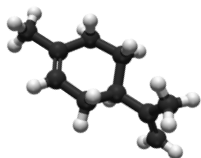
Terpenen vormen een probleem voor biogasproducenten, omdat netbeheerders de toegang tot het aardgasnet zullen weigeren als er meer dan een paar ppm terpenen worden gedetecteerd in het geïnjecteerde hernieuwbare gas. De problemen houden verband met de integriteit van pijpleidingen en het feit dat terpenen de geur van aardgas kunnen maskeren, wat onaanvaardbaar is voor netbeheerders, aangezien dit kan leiden tot veiligheidsrisico's.

Momenteel verwijderen de meeste biogasproducenten terpenen met actieve kool, wat een kostbaar proces is en mogelijk ook tot extra veiligheidsrisico's leidt. Na adsorptie van een bepaalde hoeveelheid onzuiverheden is de koolstof verzadigd en moet deze worden vervangen. De mate van verzadiging is moeilijk te controleren op de locatie, wat leidt tot een verhoogd risico van terpenen slip.

Het doel van dit project was om een terpeen verwijderingssysteem te ontwikkelen dat de kosten voor biogasproducenten vermindert, problemen in de biogasproductieketen voorkomt en inzicht geeft in de valorisatie van terpenen.

Het concept van TNO voor de verwijdering van terpeen bestond uit regeneerbare, op affiniteit gebaseerde extractiemiddelen (zie afbeelding hieronder).





Naam

TERPENEN - OPENBAAR EINDRAPPORT -
FINAL.DOCX

Datum

2019/01/23

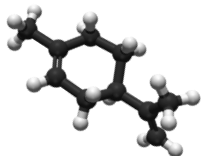
Pagina

6/9

3 Project doelstellingen

De doelstelling van het project was om een betrouwbaar terpeenverwijderings-systeem te ontwikkelen dat de kosten voor biogasproducenten vermindert, problemen in de biogasproductieketen voorkomt, zoals pijplijnintegriteit en maskering van de geur van aardgas, en inzicht geeft in de valorisatie van voorkomende terpenen.

Uitgangspunt aan het begin van het project was het proof-of-principle dat al door TNO experimenteel was vastgesteld met behulp van affiniteit gebaseerde extractiemiddelen. Daarnaast zouden potentiële terpeen valorisatiestrategieën worden onderzocht. Uit eerste berekeningen was gebleken dat de combinatie van CAPEX en OPEX van een dergelijk terpeenverwijderingssysteem aanzienlijk lager zou kunnen zijn dan de gebruikte verwijderingssystemen op actieve koolstofbasis. Het gebruik van actieve kool betekent een uitvaltijd van de installatie tot één of meerdere weken per jaar, terwijl de op extractie gebaseerde oplossing een continu proces zou kunnen zijn met aanzienlijk minder uitvaltijd. Dit betekent dat de productie van hernieuwbaar aardgas de potentie zou hebben om verder te stijgen met 0,4% of 314.000 Nm³ op basis van de huidige installaties in Nederland die (mogelijk) terpenen bevatten in hun biogas. Afgezien van de toegenomen productie van hernieuwbaar aardgas zouden ook de bedrijfskosten aanzienlijk lager zijn dan op actieve kool gebaseerde systemen.



4 Project resultaten

In het project zijn twee routes onderzocht:

- 1) terpeenverwijdering met behulp van op affiniteit gebaseerde extractiemiddelen, of gast-gastheer-chemie (moleculair niveau);
- 2) terpeenverwijdering met behulp van zelf assemblerende materialen (oplossingsfase-niveau).

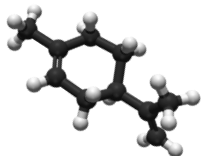
De eerste route gebruikt cyclodextrines. Bij lage temperatuur wordt het terpeenmolecuul (of de gast) ingevangen door het extractiemiddel (of de gastheer), wat in dit geval cyclodextrine was. Door de temperatuur te verhogen wordt het terpeen weer vrijgegeven en wordt het geregenereerde oplosmiddel teruggebracht voor de volgende absorptiestap.

Tests werden uitgevoerd met verschillende soorten cyclodextrine (β -cyclodextrine, 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrine en α -cyclodextrine) en twee terpenen (limoneen en pineen). Op basis van de testresultaten bleek dat de hoeveelheid vereist oplosmiddel voor het reinigen van 1 m³ gas, vrij groot is; ongeveer 100 L oplosmiddel is vereist terwijl een hoeveelheid oplosmiddel van 10 L meer in de gewenste range zou zijn. Geconcludeerd werd dat het gebruik van cyclodextrines om terpenen uit biogas te verwijderen niet haalbaar is vanwege een beperkte capaciteit. Hoewel het concept zelf werkt, leidt het niet tot een economisch haalbaar proces.

De tweede route gebruikt Pluronic, een klasse van zogenaamde "zelf assemblerende materialen" (oppervlakteactieve stoffen). Deze materialen hebben het vermogen om een afzonderlijke oppervlakteactieve fase of micellen te vormen. Deze micellen zorgen voor een hydrofobe omgeving die terpenen kan absorberen, welke ook hydrofoob zijn. Regeneratie van de oplossing kan worden uitgevoerd door de oplossing te verwarmen of af te koelen.

Tests werden uitgevoerd met verschillende Pluronic, namelijk L31, L61 en L81, en limoneen. Wanneer we de resultaten vergelijken die verkregen zijn met Pluronic met de vorige cyclodextrines, is het duidelijk dat de Pluronic vanuit een capaciteitsperspectief veel beter presteren dan de cyclodextrines. In vergelijking met cyclodextrines is de verbetering van de Pluronic capaciteit tenminste met ongeveer één orde van grootte. In het geval van het Pluronic-systeem wordt verder opgemerkt dat de oplossing de verontreinigende stof veel beter absorbeert boven de temperatuur van het zogenaamde 'cloud point' (het punt waar de oplossing troebel wordt) vergeleken met de temperatuur onder het 'cloud point'.

Afgezien van de capaciteit, is ook de kinetiek van het absorptieproces belangrijk. De opstelling was zodanig aangepast dat het te behandelen gas in tegenstroom met de vloeistof in contact werd gebracht. Tests werden uitgevoerd om de transmissiekinetiek te bepalen. Op basis van de experimenteel bepaalde kinetische parameters en de limoneen capaciteit, werd de procesconfiguratie doorgerekend voor een opgeschaalde installatie. Bij de berekening werd uitgegaan van een behandelhoeveelheid van 100 m³ / uur, overeenkomende met een middelgrote installatie. Afhankelijk van de hoeveelheid gebruikt Pluronic (5 of 15 gew.%) zijn



kolomafmetingen vereist van 26 tot 52 m hoog en is een totale hoeveelheid oplosmiddel nodig van 35 tot 82 ton / uur. Er moet daarom worden geconcludeerd dat zowel de grootte van de kolom als de vereiste hoeveelheid oplossing niet realistisch zijn om in de praktijk te worden toegepast.

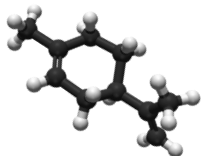
Helaas kon op basis van deze resultaten de tweede fase van systeemvalidatie via kleinschalige piloting niet worden gestart.

Een brainstorm met verschillende wetenschappers van alle partners werd georganiseerd om mogelijke alternatieve routes te bedenken om de tekortkomingen van de huidige systeemconfiguratie op te lossen of om andere ideeën om terpenen te verwijderen te bedenken. Veel interessante ideeën werden gegenereerd. Deze ideeën kunnen worden gegroepeerd langs de lijnen van

- 1) scheiding van terpenen, zoals (variëaties op) met oplosmiddel geïmpregneerde harsen, MOF's, absorptie van membraangas, elektrostatische precipitator;
- 2) transformatie van terpenen door vernietiging of reactie, zoals het gebruik van UV, peroxide of reactie met de dubbele binding die aanwezig is in terpeenmoleculen.

Geen van deze ideeën zou echter leiden tot een significante verbetering van de kinetiek van het systeem met de Plurionics, het kernprobleem van de huidige technologie, en past daarom niet in de technologielijn zoals in dit project voorgesteld. In feite zou het nastreven van (een deel van) deze ideeën betekenen om terug te gaan naar de tekentafel en een geheel nieuw project te starten.

Het projectteam heeft daarom geconcludeerd dat het op dit moment geen zin heeft om verder te gaan met de volgende fasen van dit project en helaas het project te stoppen.



Naam

TERPENEN - OPENBAAR EINDRAPPORT -
FINAL.DOCX

Datum

2019/01/23

Pagina

9/9

5 Spin-off

Het is belangrijk om deze bevindingen te publiceren om te voorkomen dat anderen dezelfde routes gaan proberen. Een goedkopere oplossing voor het verwijderen van terpenen is echter wel gewenst. We blijven daarom nadenken over mogelijke oplossingen die echter ook op hun performance getest zullen moeten worden in een toekomstig vervolgproject.

5.1 Publicaties

Presentatie op de Regatec conferentie:

Development of next generation biogas cleaning & upgrading technology. Demonstration of terpene removal; Marco J.G. Linders, Leen V. van der Ham, Leon C. Stille, Henk C. Trap, Lars Huigen, Jacco Mooijer, and Earl L.V. Goetheer; 2nd International Conference on Renewable Energy Gas Technology Barcelona, Spain 2015.

.
