

# „Labor- und Pilotuntersuchungen für Waschsysteme zur Herstellung von Biomethan“

Oranienbaum, 10.05.2007

Symposium: Biogas- und Biokraftstoffaufarbeitung  
2. Fachtagung NEMO-Netzwerk INNOGAS

Dr. J. Hofmann, Dr. M. Wecks, U. Freier



# Zielstellung

## Zusammensetzung von Biogas:

Hauptkomponente:	Methan (40 bis 70 %) Kohlendioxid (20 bis 60 %)
Nebenkomponenten:	Schwefelwasserstoff (0,01 bis 0,6 %) Stickstoff und Sauerstoff (0 bis 5 %) Ammoniak (0 bis 0,2 %) Karbonsäuren (< 0,1 %) Alkohole (< 0,1 %) Wasserstoff (0 bis 2 %)

**Biogas enthält Methan, Kohlendioxid und Schwefelverbindungen, die nach Abtrennung und ggf. chemischer Wandlung Wertstoffe darstellen!**



# Möglichkeiten der Abtrennung von Kohlendioxid aus Biogas

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Druckwechsel-adsorption	kein Chemikalienbedarf	hoher Steuer- und Regelaufwand; Methanverluste
Druckdestillation	Trennung aller Komponenten	hoher technischer Aufwand durch Druckanlagen
chemische Prozesse	hohe Trennleistung	hohe Kosten durch Chemikalien und für Entsorgung/Regeneration
Druckwäsche (z.B. mit Wasser)	vollständige Abtrennung des Kohlendioxids	hoher technischer Aufwand durch Drucktechnik, einfache Regeneration durch Entspannung
Wäsche unter Normaldruck	einfache und kostengünstige Technologie	Bedarf an effektiven und regenerierbaren Waschmitteln, Energie für Regeneration



# Möglichkeiten der Abtrennung von Schwefelverbindungen (H<sub>2</sub>S) aus Biogas

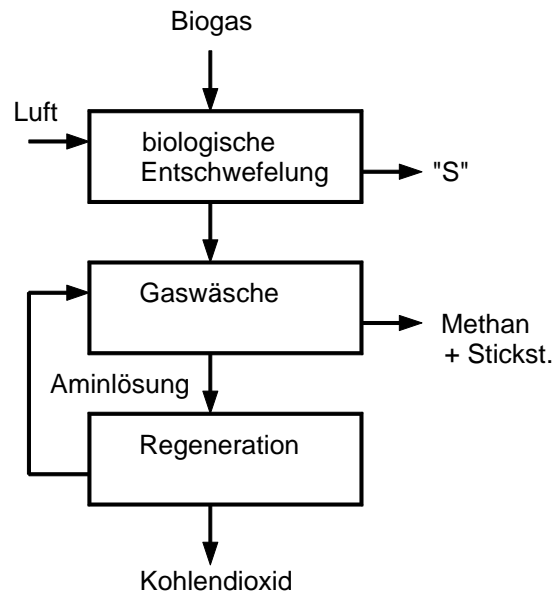
Verfahren	Vorteil	Nachteile
Adsorption	vollständige Abtrennung	wechselseitige Regeneration der Adsorberkolonnen durch Oxidationsprozesse
Wäsche unter Normaldruck	einfache und kostengünstige Technologie	Bedarf an effektiven und regenerierbaren Waschmitteln, keine chemische Wandlung
Druckdestillation	Trennung aller Komponenten	hoher technischer Aufwand durch Druckanlagen, Korrosion
chemische Prozesse	vollständige Abtrennung	Kosten für Chemikalien; Aufwand für Steuerung
biologische Verfahren	kostengünstig (z.B. Luft als Oxidationsmittel)	Anfälligkeit gegenüber Drittkomponenten und bei Schwankungen der Bedingungen

**Die Kombination von kostengünstiger Biologie und effektiver Chemie könnte ein optimales und stabiles Verfahren ergeben.**

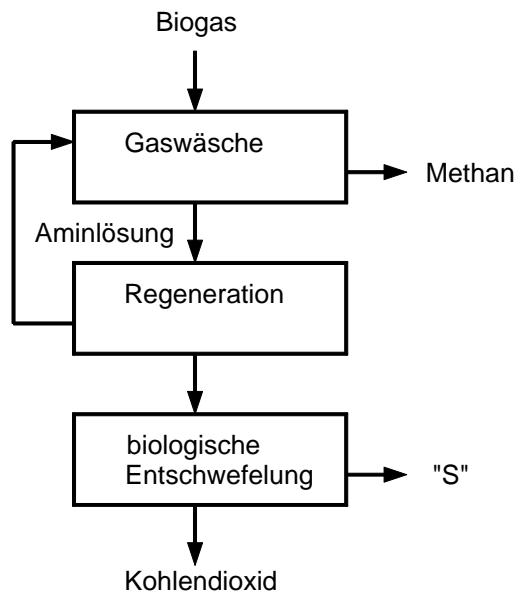


# Konzepte zur Abtrennung des Schwefelwasserstoffs bei der Biomethanherzeugung

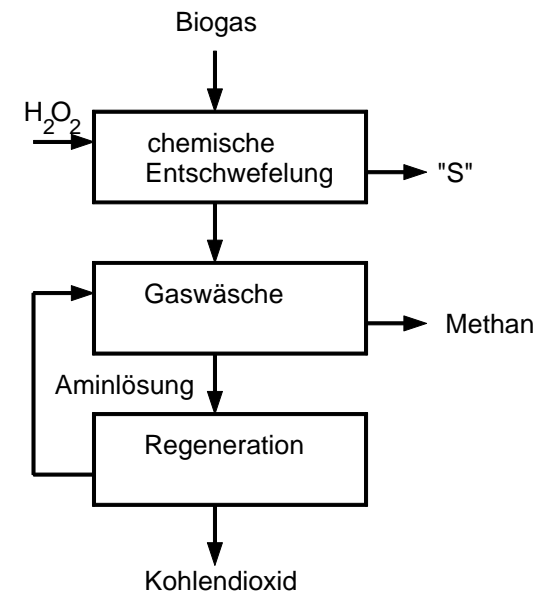
Entschwefelung (biologisch)  
vor der Aminwäsche



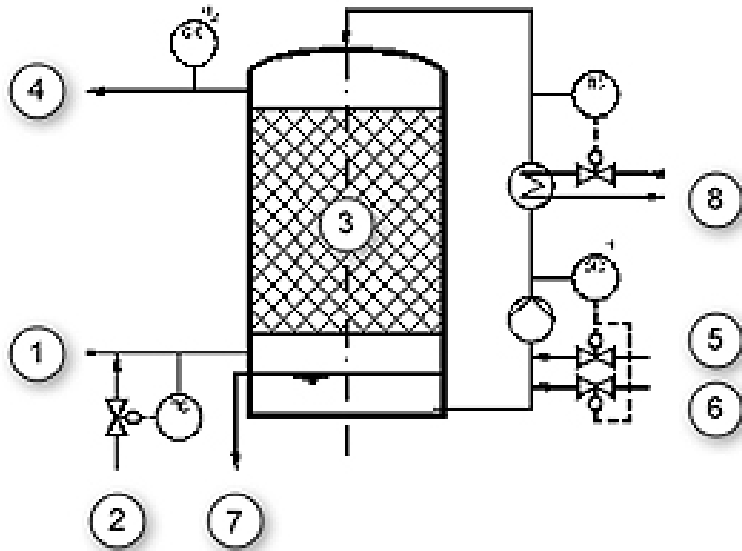
Entschwefelung (biologisch)  
nach der Aminwäsche



Entschwefelung (chemisch)  
vor der Aminwäsche



# Biologische Entschwefelung



Verfahrensprinzip:

H<sub>2</sub>S-haltiges Gas (Biogas) + Luft

Reaktor enthält Trägermaterial mit Biologie  
(spezielle Thiobazillen)

Oxidation zu **S** (75 %) und **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** (25 %)

Abwaschen der Oxidationsprodukte mit  
Spülflüssigkeit → Ausschleusen aus dem  
Reaktor

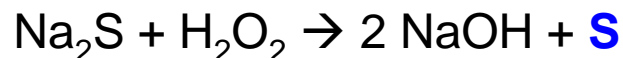
bis 10.000 ppm H<sub>2</sub>S; ca. 90 % S-Reduktion

Quelle: z.B.: AAT Abwasser- und Abfalltechnik GmbH & Co  
S&H GmbH & Co. Umweltengineering KG

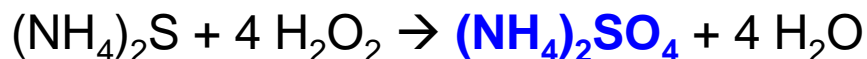
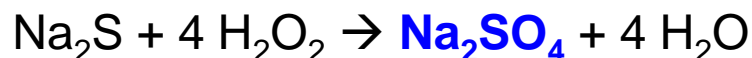


# Chemische Entschwefelung

Oxidation mit Wasserstoffperoxid:



2 kg 50%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  / kg  $\text{H}_2\text{S}$   
max. 940 g Schwefel



8 kg 50%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  / kg  $\text{H}_2\text{S}$   
max. 4,1 kg Ammoniumsulfat  
(3 kg Sulfat)

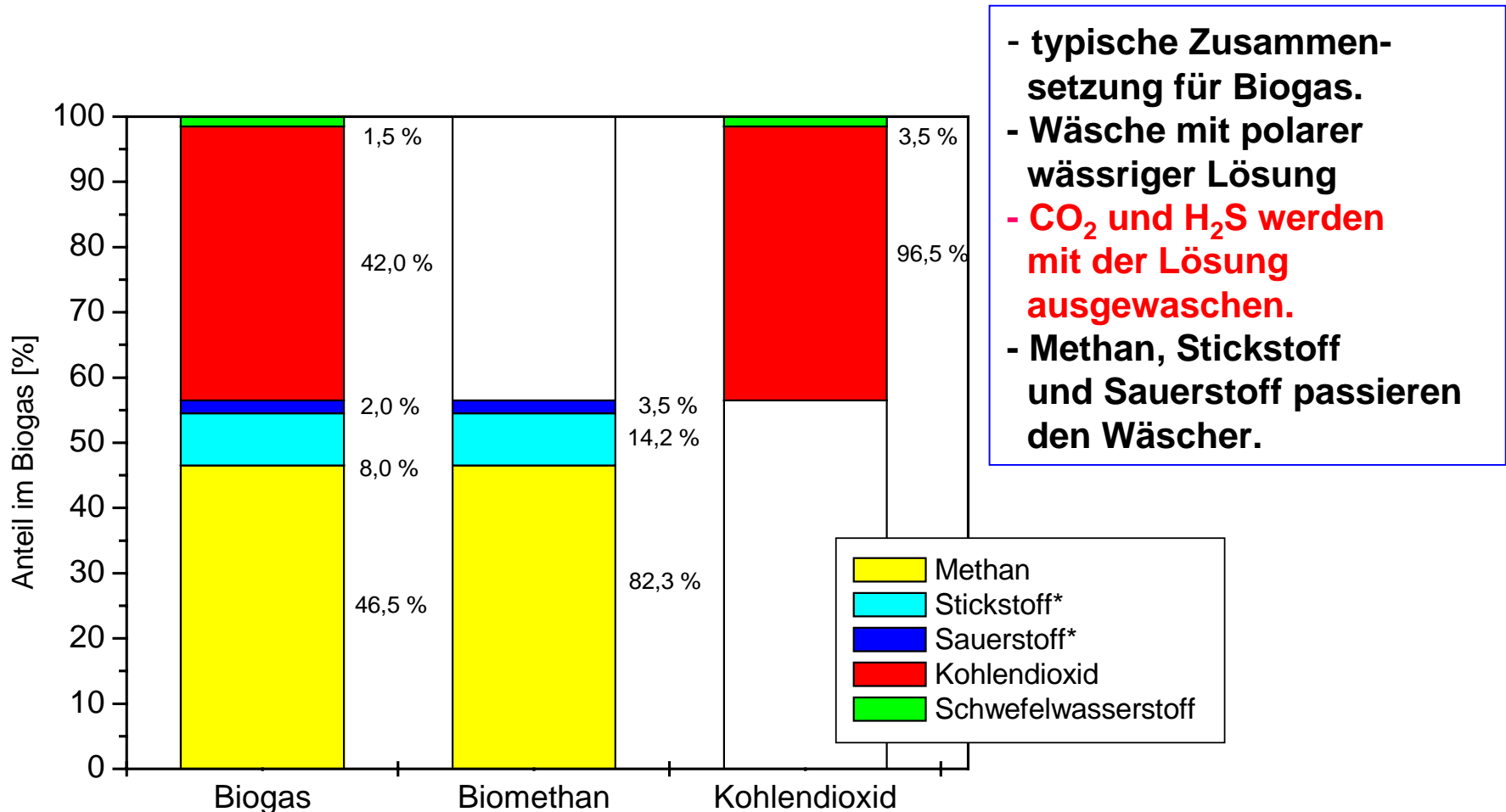
Vorteil: Hohe Abtrennquote; Nachteil: Chemikalienbedarf (Kosten)

1000 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  = ca. 1 g pro  $\text{m}^3$  Biogas; 1000  $\text{m}^3$  Biogas  $\rightarrow$  8 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$

**Lösung: Verfahrenskombination**



# Auftrennung von Biogas in Biomethan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff durch Gaswäsche



**Problem: Zusammensetzung des Biogases limitiert die Biomethanqualität.**





# Gaswäsche zur Entfernung von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff - Verfahrensvergleich

Bekannte Verfahren aus der chemischen Industrie, der Erdgasreinigung und Synthesegaserzeugung:

- Laugenwäsche, z.B. mit Natronlauge
- Pottaschewäsche (Karbonat → Hydrogenkarbonat)
- Druckwäsche mit Aminen (Sulfosolvanverfahren)
- Druckwäsche mit Glycerinderivaten (Selexol)
- Druckwäsche mit Wasser

Vorteil: geringer Methanschluß, hohe Trenneffizienz.

Nachteil: thermische Energie für Regeneration notwendig!

Druckverfahren sind für Biogasanwendungen nicht akzeptabel.

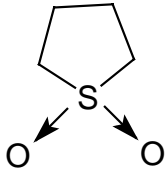
Die Technologie ist zu aufwändig und kostenintensiv!

**Wäsche unter Normaldruck mit hoher Trennleistung ist kostengünstig (Investitionen) und effektiv (kein Methanverlust)!**

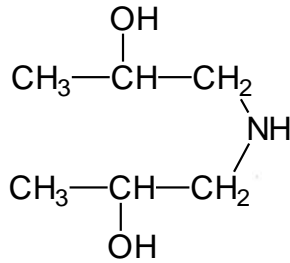


# Sulfosolvanverfahren zur Reinigung von Synthesegas

Selektivlösungsmittel:

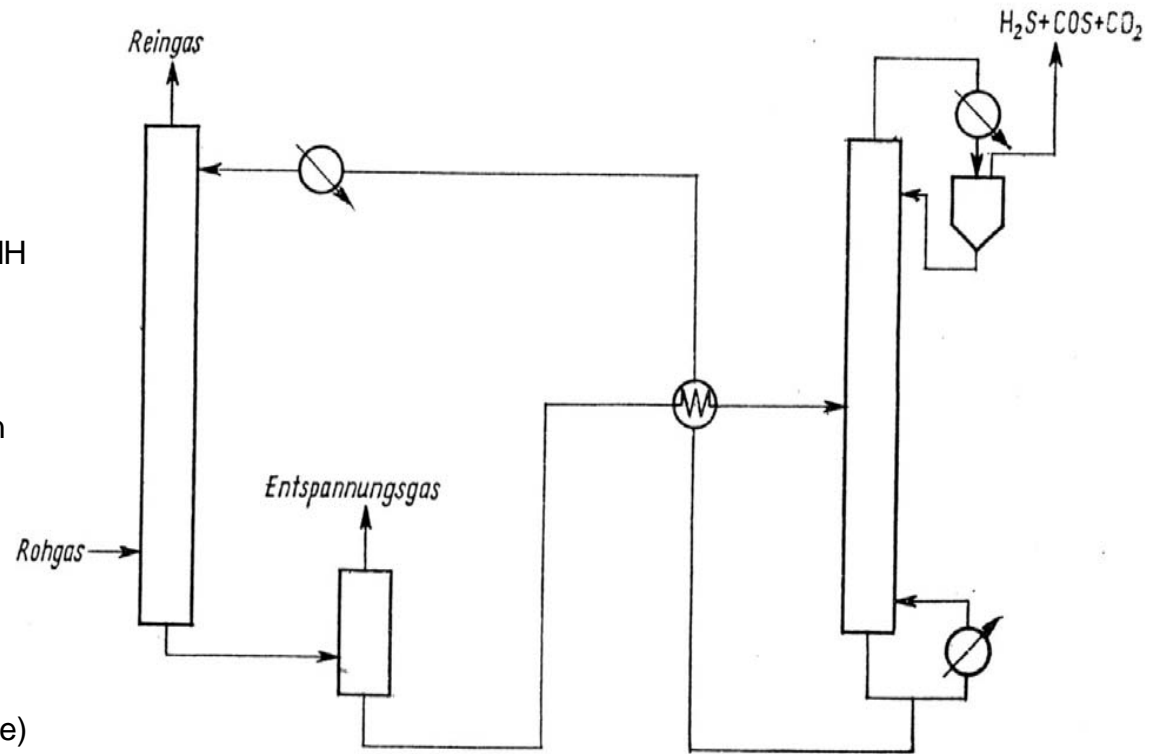


Sulfolan



Diisopropanolamin

Quelle:  
Lehrbuch der Technischen Chemie  
(Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)



- Anwendung: Entfernung von Kohlendioxid und COS aus Synthesegas
- Druck: 30 bar (Synthesegaserzeugung)

# Prozessschritte der Biogaswäsche

## Stufe 1

### Gaswäsche mit dem Selektivlösungsmittel

- Bedingungen:
  - Temp.: 20 bis 40 °C
  - Normaldruck
- Anforderungen an das Selektivlösungsmittel:
  - schnelle Absorption
  - hohe Kapazität für CO<sub>2</sub>
  - keine Lösung von CH<sub>4</sub>
  - chemisch inert

## Stufe 2

### Regenerierung des Selektivlösungsmittels

- Bedingungen:
  - Temp.: 60 bis 180 °C
  - ggf. höherer Druck
- Anforderungen an das Selektivlösungsmittel:
  - schnelle und vollständige Desorption
  - Temperaturbeständigkeit
  - keine irreversiblen Reaktionen mit CO<sub>2</sub>



# Ergebnisse der Labortests zur Gaswäsche

Waschsystem	C in g/l	CO <sub>2</sub> in g/l	Massenzunahme in g/l
10 % Aminlsg.	9,73	35,7	34,6
15 % Aminlsg.	12,81	47,0	40,7
20 % Aminlsg.	16,25	59,7	55,5
25 % Aminlsg.	19,01	69,7	65,5
30 % Aminlsg.	15,35	66,3	71,0
Alkazidlauge (30 %)	14,00	51,3	53,0
Wasser	0,46	1,7	1,5
Genosorb	0,70	2,6	2,8

- Kohlendioxidbestimmung mittels TIC
- Genosorb und Wasser haben im Vergleich zur Aminlösung eine wesentlich geringere Kapazität
- Die Konzentration desamins in der wässrigen Phase bestimmt die Kapazität
- Mit steigender Temperatur sinkt die Kapazität



# Ergebnisse der Labortests zur Desorption

System	Temp.	CO <sub>2</sub> vor Desorp.	CO <sub>2</sub> nach Desorp.	Desorp. in g/l	Desorp. in %
Aminlsg. 20 %ig	160 °C	56,0	1,8	54,2	96,8
Aminlsg. 20 %ig	130 °C	54,7	7,3	47,4	86,6
Aminlsg. 20 %ig	100 °C	54,7	14,5	40,2	73,5
Aminlsg. 20 %ig	60 °C	63,8	52,6	11,2	17,6
Genosorb	60 °C	2,6	0,4	2,2	84,6
Alkazid-lauge	160 °C	49,3	47,4	1,9	3,8

Aminlösung ist gut als Waschlösung geeignet:

- hohe Desorptionsrate
- schnelle Desorption
- Um mehr als 75 % des CO<sub>2</sub> zu entfernen, sind mindestens 100 °C erforderlich.
- Über 100 °C besitzt auch Wasser einen merklichen Dampfdruck!

Genosorb desorbiert bereits bei 60 °C, hat jedoch geringe Kapazität

Alkazidlauge ist nicht regenerierbar.

**Aminlösung ist geeignet für Gaswäsche!**

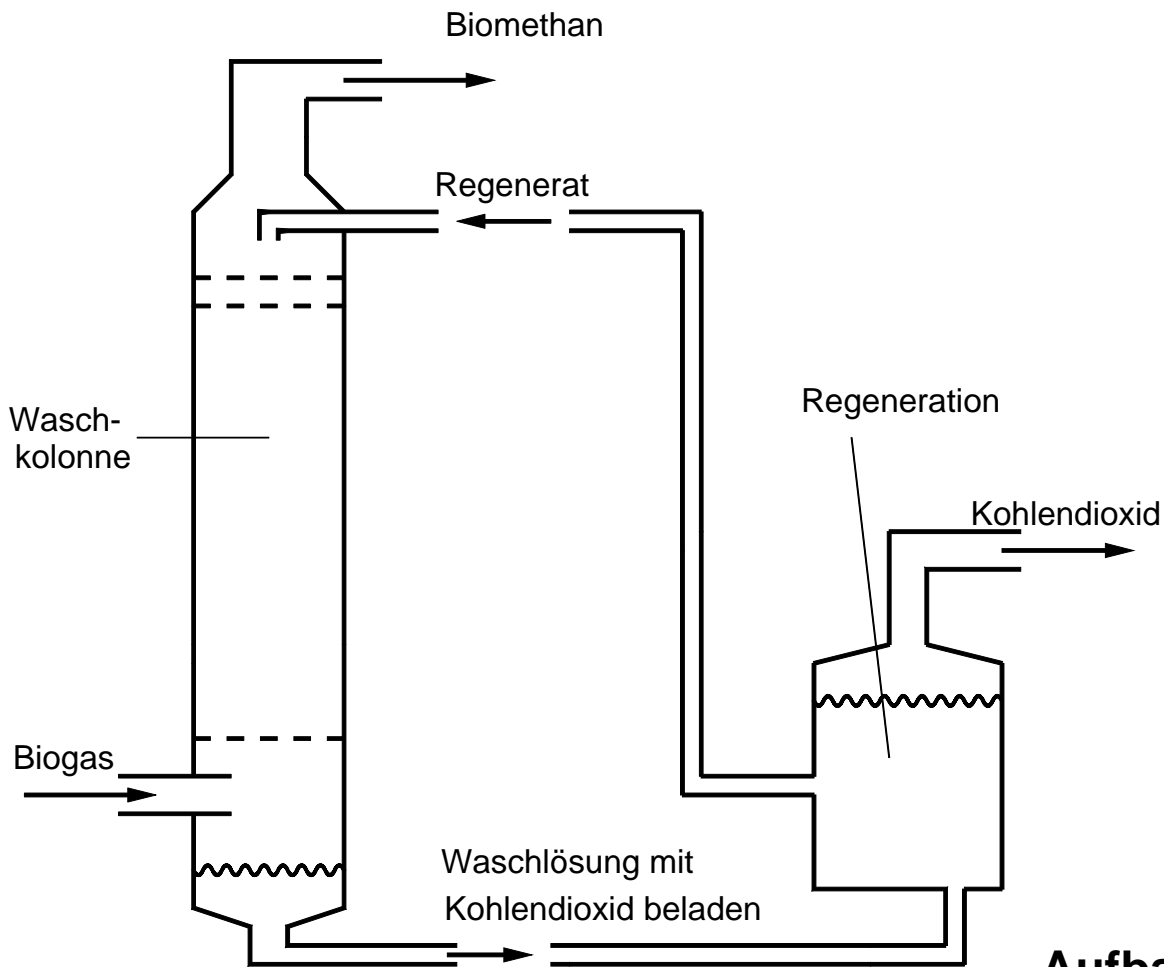


# Zwischenbilanz nach Laboruntersuchungen

- Aminlösungen sind für die Entfernung von Kohlendioxid gut geeignet:
  - hohe Kapazität durch Chemisorption,
  - gute Regenerierbarkeit,
  - Desorptionstemperatur: 120 bis 180 °C,
  - unter Normaldruck einsetzbar.
- Genosorb (Selexolwäsche) und Wasser (nur Physisorption) haben bei Normaldruck eine geringe Kapazität.
- Alkazidlaugen haben gute Absorptionseigenschaften, für die Desorption sind hohe Dampfmengen notwendig, da die thermische Desorption nicht gelingt.



# Biogastrennung durch ein Waschsystem



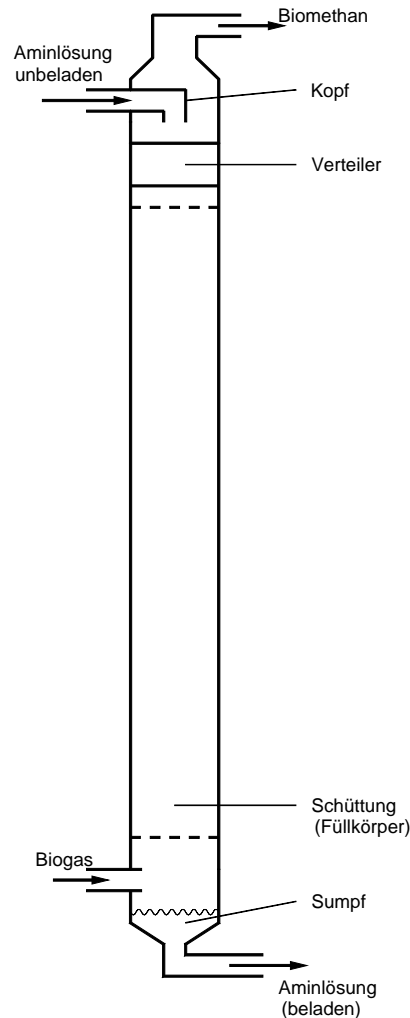
Die Anlage ist prinzipiell aus zwei Teilen aufgebaut:  
1) Wäscher  
2) Regeneration  
Die Aminlösung wird im Kreislauf geführt und damit nicht verbraucht.

**Aufbau der Anlage (schematisch)**

# Aufbau und Parameter der Pilotanlage zur Wäsche

## Parameter:

- Höhe: 3,6 Meter
- Durchmesser: 0,1 m
- Füllkörper: 20 % Volumen
- Gasvolumen: ca. 22 l
- Biogasstrom: bis 1 m<sup>3</sup>/h
- Waschflüssigkeit: wässrige Aminlösung, 5 bis 15 l/h
- Verweilzeit des Biogases: 2 bis 8 min
- Gegenstromprinzip





## Ergebnisse mit Modellbiogas (Auswahl)

Nr.	3	4	6	13	26
CO <sub>2</sub>	100 l/h	200 l/h	400 l/h	400 l/h	200 l/h
N <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> )	100 l/h	200 l/h	400 l/h	400 l/h	200 l/h
Aminlsg.	10 l/h	10 l/h	10 l/h	20 l/h	10 l/h
Beladung vorher*	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	5 g/l
Beladung nachher*	22 g/l	42 g/l	49 g/l	43 g/l	46 g/l
Reinheit N <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> )	99,5 %	99,5 %	84 %	99,5 %	99,5 %

\* Waschflüssigkeit (Aminlösung) mit Kohlendioxid.

Das Kohlendioxid konnte aus dem Modellbiogas (Gemisch aus Stickstoff und Kohlendioxid) nahezu vollständig entfernt werden!

Auch Aminlösung mit einer Restmenge CO<sub>2</sub> einsetzbar.

Limitierung durch Kapazität der Waschlösung.



# Ergebnisse mit realen Biogasen

Nr.	17	18	21	22
Biogas	200 l/h	400 l/h	200 l/h	400 l/h
Methan	52 %	52 %	54 %	54 %
CO <sub>2</sub>	44 %	44 %	37 %	37 %
Luft	4 %	4 %	9 %	9 %
Aminlsg.	10 l/h	10 l/h	10 l/h	10 l/h
Beladung vorher*	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
Beladung nachher*	18 g/l	36 g/l	22 g/l	39 g/l
Reinheit CH <sub>4</sub>	92,4 %	92,0 %	84 %	85 %

Das Kohlendioxid kann bei ausreichenden Mengen an Aminlösung nahezu vollständig entfernt werden.

Problem:

Luft aus biologischer Entschwefelung ist im Biomethan enthalten.

Lösung:

neue Entschwefelungstechnologien

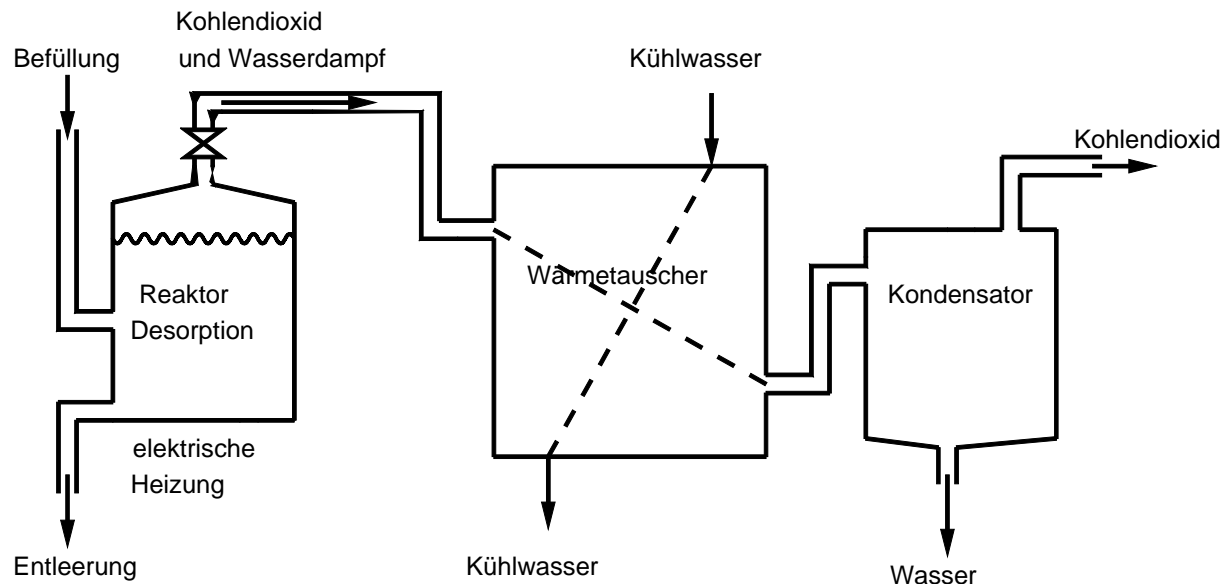
\* Waschflüssigkeit (Aminlösung) mit Kohlendioxid.



# Aufbau der Pilotanlage zur Desorption

## Parameter

- Volumen: 30 l
- diskontinuierlich
- Temperatur:  
100 bis 180 °C
- Druckbereich:  
2 bis 20 bar



Pilotanlage zur Desorption (schematisch)

## Analysen

- Kohlendioxid in der Gasphase mit Gaschromatographie und LAND-Messgerät (on-line)
- Kohlendioxid in der Aminlösung mit TIC
- Methan (Spuren) in der Gasphase durch Gaschromatographie.

# Ergebnisse der Tests zur Desorption

System	Temp.	Beladung vor Desorption	Beladung nach Desorption	Desorption
Aminlsg. 20%ig	130 °C	46 g/l	15 g/l	ca. 67 %
Aminlsg. 20%ig	160 °C	46 g/l	13 g/l	ca. 72 %
Alkazid-lauge	170 °C	49 g/l	47 g/l	4 %



Mit der Aminlösung können ca. 70 % des Absorbierten Kohlendioxids desorbiert werden.  
Die Alkazidlauge ist nicht thermisch regenerierbar.



# Vorteile der Aminwäsche

- Das Kohlendioxid kann durch Aminwäsche vollständig aus dem Biogas abgetrennt werden!
- **Methanverluste** sind im Vergleich zu anderen Selektivlösungsmitteln **gering**.
- **Das Biomethan ist Kohlendioxid-frei!**
- Eine Regeneration und damit eine Kreislaufführung ist nur mit der Aminlösung möglich.
- **Biogas kann Erdgasqualität erreichen!** (Probleme bereitet Luft, die ggf. im Biogas enthalten ist.)
- Das abgetrennte Kohlendioxid ist rein und bei entsprechenden Voraussetzungen verwertbar!
- Schwefel (bzw. Sulfat) kann durch geeignete Entschwefelungsverfahren gewonnen werden.

