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

Lutherstadt Wittenberg, 27.10.2006

Fachtagung INNOGAS: Herstellung von Biomethan aus Biogas

Dr. J. Hofmann, U. Freier



Institut für Nichtklassische Chemie



Zentrum für Sorption und Reaktion

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 %)

Durch die Entfernung von Kohlendioxid und der Nebenkomponenten könnte (kann?) Erdgas hergestellt werden!



Möglichkeiten der Entfernung von Kohlendioxid

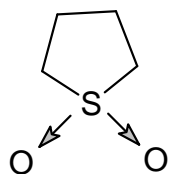
Bekannte Verfahren aus Erdgasreinigung und Synthesegaserzeugung:

- Adsorption, z.B.: Druckwechseladsorption
- Druckdestillation
- chemische Prozesse
- **Absorption/Wäschen**
 - Laugenwäsche, z.B. mit Natronlauge
 - Pottaschewäsche (Karbonat → Hydrogenkarbonat)
 - **Druckwäsche mit Aminen** (Sulfosolvanverfahren)
 - Druckwäsche mit Glycerinderivaten (Selexol)
 - Druckwäsche mit Wasser

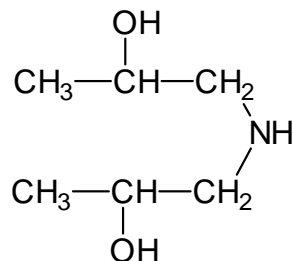


Sulfosolvanverfahren zur Reinigung von Synthesegas

Selektivlösungsmittel:



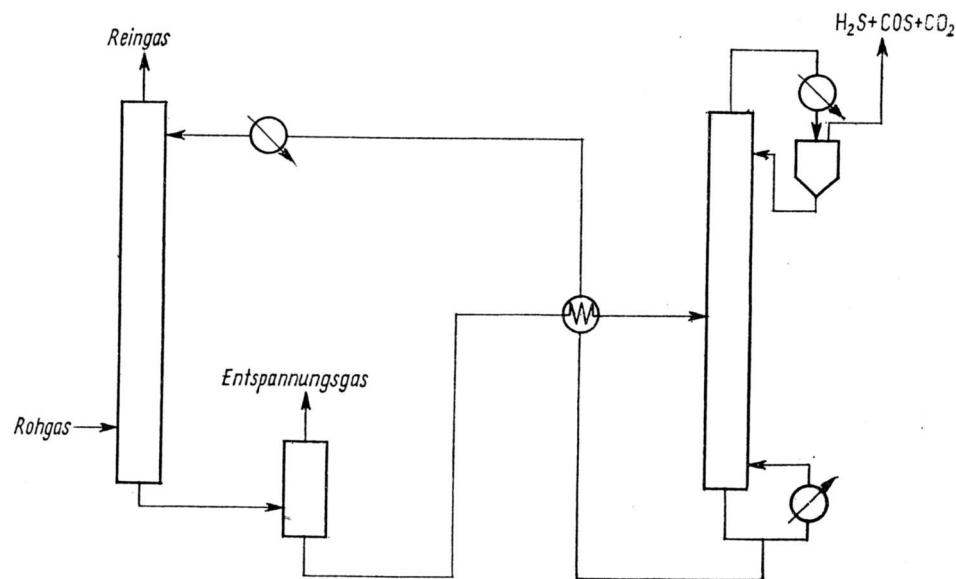
Sulfolan



Diisopropanolamin

Quelle:

Lehrbuch der Technischen Chemie
(Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)



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

Problem: Biogas fällt mit 1 bar an

Idee: Wenn das Verfahren bei 1 bar arbeitet, könnte damit Biogas gereinigt werden.



Prozessschritte der Gaswäsche

Stufe 1

Gaswäsche mit dem Selektivlösungsmittel

- Bedingungen:
 - Temp.: 20 bis 40 °C
 - Normaldruck
- Anforderungen an das Selektivlösungsmittel:
 - schnelle Absorption
 - hohe Kapazität für CO₂
 - keine Lösung von CH₄
 - chemisch inert

Stufe 2

Regenerierung des Selektivlösungsmittels

- Bedingungen:
 - Temp.: 60 bis 150 °C
 - ggf. höherer Druck
- Anforderungen an das Selektivlösungsmittel:
 - schnelle und vollständige Desorption
 - Temperaturbeständigkeit
 - keine irreversiblen Reaktionen mit CO₂



Laboruntersuchungen zur Absorption von CO₂

- Ziel:

Auswahl von geeigneten Lösungsmitteln zur Absorption von Kohlendioxid aus der Gasphase

- Bestimmung der thermodynamischen Parameter:
 - Verteilungsgleichgewichte zwischen Flüssig- und Gasphase
 - Kapazität der Flüssigphase
 - Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte



Ergebnisse der Labortests zur Gaswäsche

Waschsystem	Temp.	C in g/l	CO ₂ in g/l	Massenzunahme in g/l
10 % Aminlsg.	25 °C	9,73	35,7	34,6
15 % Aminlsg.	25 °C	12,81	47,0	40,7
20 % Aminlsg.	25 °C	16,25	59,7	55,5
25 % Aminlsg.	30 °C	19,01	69,7	65,5
25 % Aminlsg.	25 °C	19,15	70,2	66,8
25 % Aminlsg.	8 °C	20,25	74,2	72,8
30 % Aminlsg.	25 °C	15,35	66,3	71,0
Genosorb	25 °C	0,70	2,6	2,8

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



Laboruntersuchungen zur Desorption von CO₂

- Als Selektivlösungsmittel wurde auf der Basis der Absorptionstests die Aminlösung ausgewählt
- Bestimmung folgender Parameter:
 - Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte zwischen Flüssig- und Gasphase
 - Verlust an Lösungsmittel (Desorption)
 - Restkonzentration des CO₂ in der Flüssigphase
 - Absorptions- und Desorptionsverhalten der Nebenkompontenten des Biogases (Schwefelwasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff)



Ergebnisse der Labortests zur Desorption

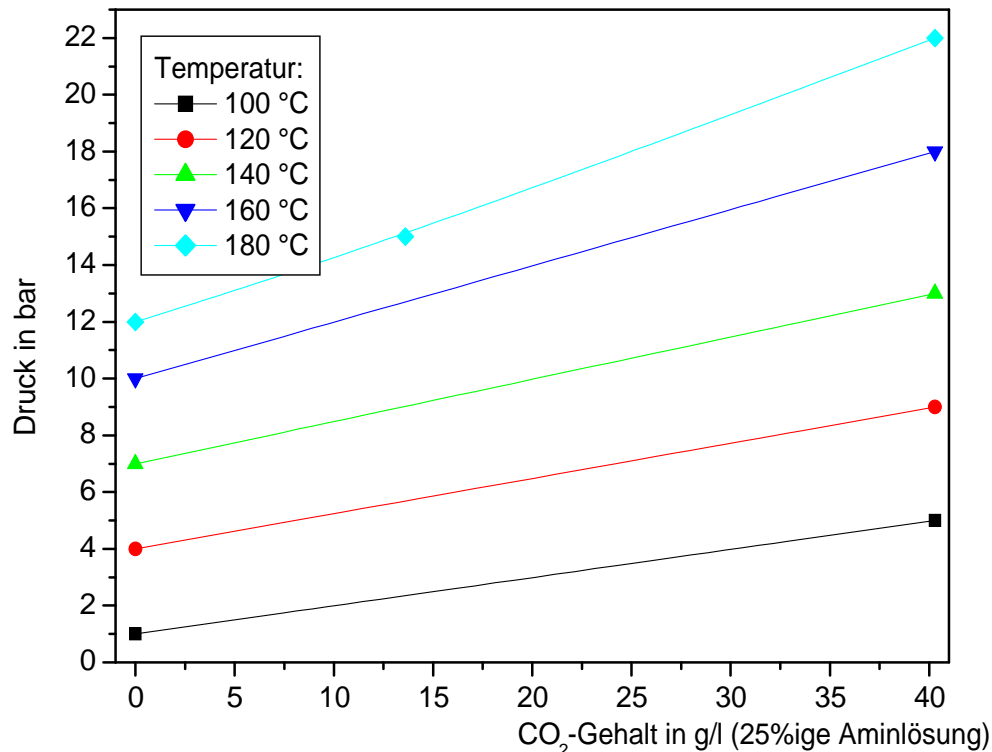
Temp.	CO ₂ vor Desorp.	CO ₂ nach Desorp.	Desorp. in g/l	Desorp. in %
160 °C	56,0	1,8	54,2	96,8
130 °C	54,7	7,3	47,4	86,6
100 °C	54,7	14,5	40,2	73,5
60 °C	63,8	52,6	11,2	17,6

- Ausgangskonzentration vor der Desorption lag > 50 g/l CO₂
- Um mehr als 75 % des CO₂ zu entfernen, sind mindestens 100 °C erforderlich.
- Über 100 °C besitzt auch Wasser einen merklichen Dampfdruck!
- Das Amin mit einem Siedepunkt über 250 °C verdampft nicht.
- Die Geschwindigkeit der Desorption ist hoch.

Alle Versuche mit 20 %iger Aminlösung.



Druck bei der thermischen Desorption



Reaktorvolumen 350 ml davon 250 ml flüssige Phase

Anordnung:

- Mikrowellenautoklav (MLS Leutkirch) aus Teflon mit Temperatursensor und Druckmessung
- Entspannung des Systems über Nadelventil (CO₂ und H₂O)
- CO₂-Bestimmung in der flüssigen Phase über TIC
- CO₂-Bestimmung in der Gasphase volumetrisch

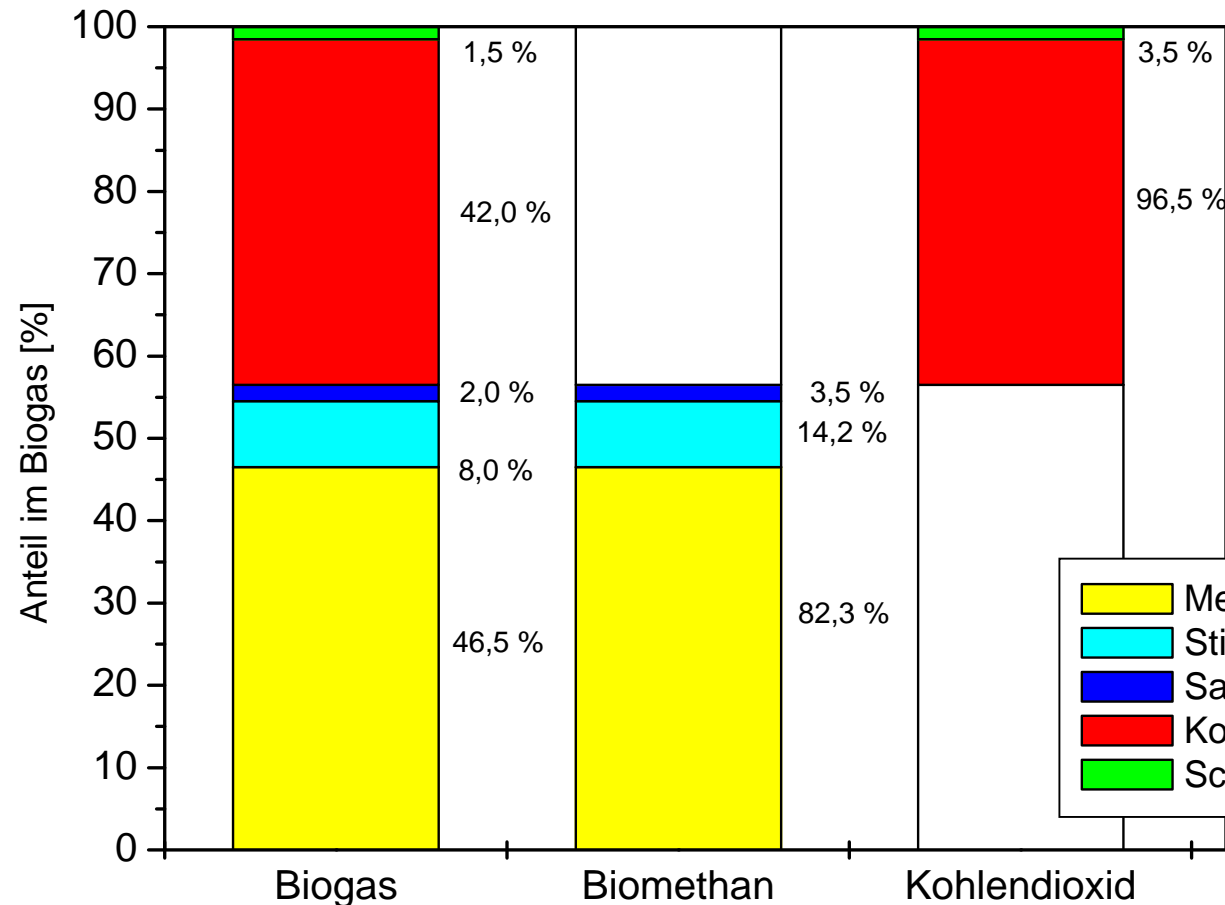


Zwischenbilanz nach Laboruntersuchungen

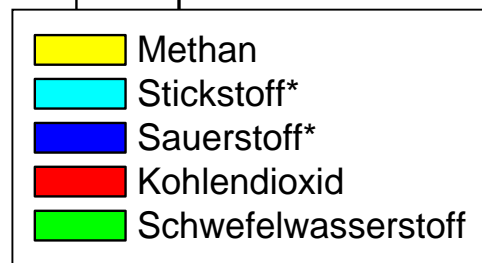
- Aminlösungen sind für die Entfernung von Kohlendioxid gut geeignet:
 - hohe Kapazität durch Chemisorption,
 - gute Regenerierbarkeit,
 - hohe Temperaturen für Desorption,
 - unter Normaldruck einsetzbar.
- Genosorb (Selexolwäsche) und Wasser (nur Physisorption) haben bei Normaldruck eine geringe Kapazität.



Auftrennung von Biogas in Biomethan und CO₂



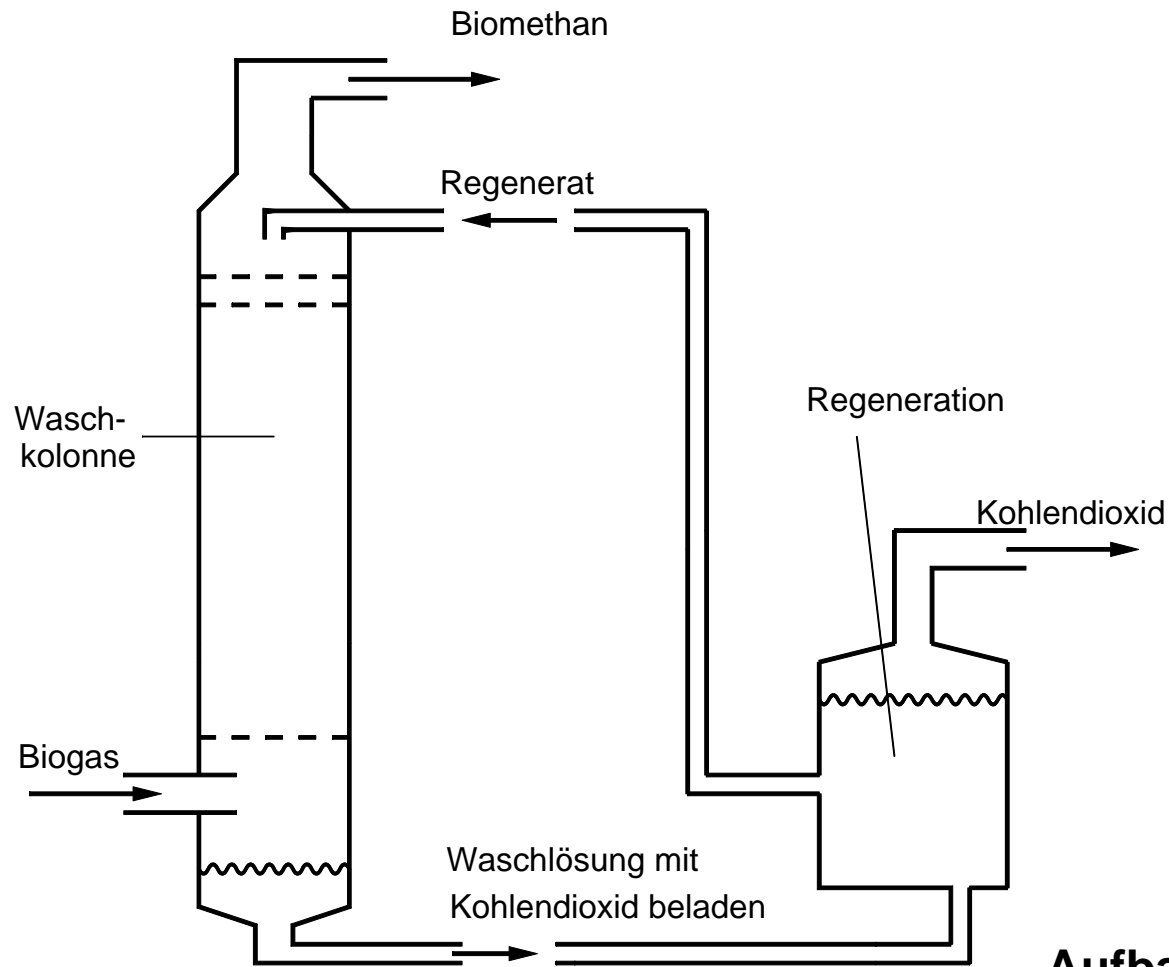
- typische Zusammensetzung für Biogas.
- CO₂ und H₂S werden mit der Aminlösung ausgewaschen.
- Methan und Luft passieren den Wäscher.



* z.B. aus biologischer Entschwefelung



Biogastrennung durch ein Waschsysteem



Die Anlage ist prinzipiell aus zwei Teilen aufgebaut:

- 1) Wäscher
- 2) Regeneration

Die Aminlösung wird im Kreislauf geführt und damit nicht verbraucht.

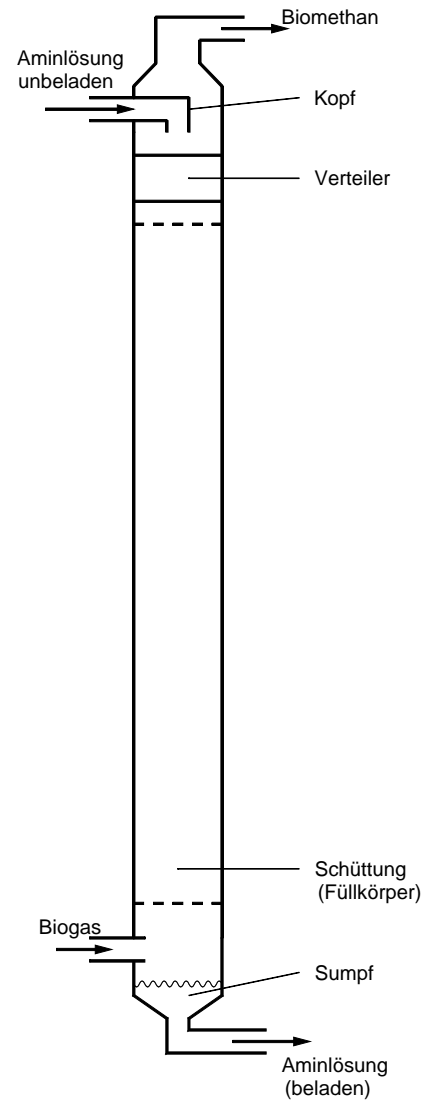
Aufbau der Anlage (schematisch)



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 m³/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 ₂	100 l/h	200 l/h	400 l/h	400 l/h	200 l/h
N ₂ (CH ₄)	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 ₂ (CH ₄)	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 CO₂ 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 ₂	44 %	44 %	36 %	36 %
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 N ₂ (CH ₄)	92,4 %	92,0 %	84 %	85 %

* Waschflüssigkeit (Aminlösung) mit Kohlendioxid.

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

Problem:

Luft aus biologischer Entschwefelung ist im Biomethan enthalten.

Lösung:

neue Entschwefelungstechnologien



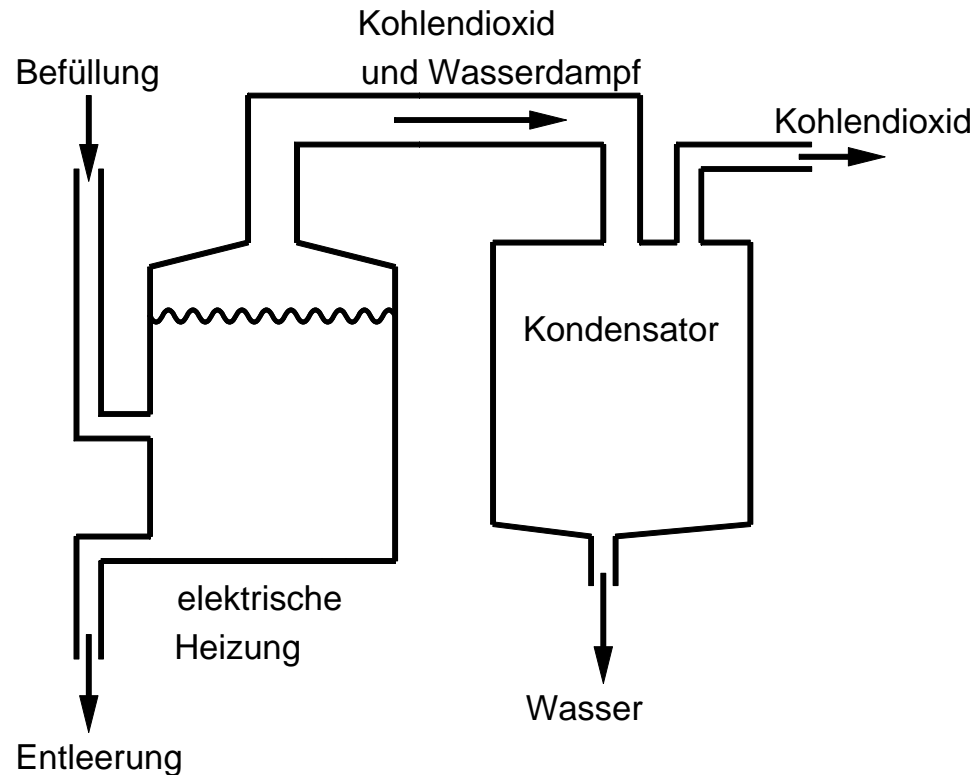
Aufbau der Pilotanlage zur Desorption

Parameter

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

Analysen

- Kohlendioxid in der Gasphase mit Gaschromatographie
- Kohlendioxid in der Aminlösung mit TIC
- Amine in der Gasphase durch Auswaschen mit verd. Salzsäure und TOC.



Pilotanlage zur Desorption (schematisch)



Ergebnisse der Tests zur Desorption



Temp.	Beladung vor Desorption	Beladung nach Desorption	Desorption
120 °C	46 g/l	9 g/l	ca. 80 %
140 °C	46 g/l	2 g/l	ca. 95 %

- Die Tests mit der Aminlösung laufen zur Zeit.
- Erste Ergebnisse zeigen, dass bei 140 °C das Kohlendioxid zu > 90 % desorbiert werden kann.
- Damit kann der Kreislauf geschlossen werden.



Zusammenfassung

- Das Kohlendioxid kann durch Aminwäsche vollständig aus dem Biogas abgetrennt werden!
- Methanverluste sind im Vergleich zu anderen Selektivlösungsmitteln sehr gering.
- Das Biomethan ist nahezu Kohlendioxid-frei!
- Eine Regeneration und damit eine Kreislauf-führung der Aminlösung ist möglich.
- Biogas kann Erdgasqualität erreichen!
- Probleme bereitet Luft, die ggf. im Biogas enthalten ist.
- Das abgetrennte Kohlendioxid ist verwertbar!

