

Ralf Diez, Friedrich Lampe, Reinhold Rieger, Christian Riemann

Einsatz von PuraTreat® R+ zur Aufbereitung von Biogas

Auf Initiative der Firma WINGAS wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen BASF, BIS E.M.S und Wintershall ein Waschmittel zur Aufbereitung von Biogas für die Einspeisung in Erdgasnetze entwickelt und in einer Technikumsanlage getestet. Das Waschmittel PuraTreat® R+ zeichnet sich aus durch eine hohe Stabilität gegenüber Begleitgasen, insbesondere Sauerstoff, durch einen äußerst geringen Methanschluß und durch einen moderaten Energieaufwand bei der Waschmittelregeneration. Die Sauerstoffe Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff werden in einem Prozessschritt aus dem Rohbiogas entfernt. Wegen des sehr geringen Dampfdrucks gibt es kaum Verlust an PuraTreat® R+. Dadurch ist ein relativ einfacher Aufbau der Aufbereitungsanlage möglich, und es ergeben sich Vorteile für deren Betrieb. Zwei Anlagen mit einem auf das Rohbiogas bezogenen Normdurchsatz von 6.000 m³/h werden derzeit errichtet.

PuraTreat ist eine in mehreren Ländern eingetragene Marke der BASF SE.

1. Einleitung

In ihrer Rolle des Erdgasimporteurs und -vermarkters betreibt die Firma WINGAS selbst keine Biogasanlagen, sie unterstützt aber Stadtwerke und Regionalversorger bei Fragen zur Aufbereitung von Gasen aus fermentativen Prozessen sowie zu deren Nutzung und Vermarktung. Als Teil der BASF-Gruppe war für WINGAS die Kontaktaufnahme zur BASF SE bei der Betrachtung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Aufbereitungsverfahren selbstverständlich, denn die meisten dieser Verfahren, wie z. B. die Druckwechseladsorption sowie physikalische und chemische Wäschen, werden schon seit langem in Raffinerien und in der chemischen Industrie zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff aus Prozessgasen eingesetzt – dort jedoch in einer anderen Größenordnung und unter anderen Randbedingungen. Im Hinblick auf eine Verfahrensweiterentwicklung wurde das Augenmerk auf die chemische Wäsche gelegt, denn chemische Wäschen zeichnen sich im Vergleich zu den anderen Aufbereitungsverfahren durch einen sehr hohen Methangehalt im Reingas und durch einen geringen CH₄-Schluß im Abgas aus. Es wurden andere als die bisher zur Biogasaufbereitung verwendeten Waschmittel untersucht und mit PuraTreat® R+ eines gefunden, das sich als sehr vorteilhaft erweist.

Getestet wurde PuraTreat® R+ in einer Technikumsanlage der Firma BIS E.M.S. GmbH Engineering Maintenance Services, Cloppenburg. BIS E.M.S. war in den letzten Jahren für WINGAS als Ingenieurkontraktor in verschiedenen Projekten tätig und arbeitet an der Entwicklung neuer bzw. Verbesserung bestehender Verfahren. Das Thema Biogas wird von BIS E.M.S. als Ingenieurkontraktor und Anlagenbauer für die Zukunft als sehr bedeutend angesehen.

2. Beschreibung der Technikumsanlage

Die Technikumsanlage wurde durch BIS E.M.S. mit dem Ziel errichtet, eigene Kenntnisse über die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasbeschaffenheit zu erlangen und bekannte absorptive Gaswaschverfahren für die Biogasaufbereitung weiter zu entwickeln. Ebenfalls sollten Anlagenauslegung und Simulationsverfahren überprüft und angepasst werden. Die ersten Versuche begannen im April 2008. Zunächst wurde Monoethanolamin (MEA) in wässriger Lösung eingesetzt, das später auch als Referenzwaschmittel diente; danach wurde die Anlage mit verschiedenen Waschmitteln der BASF betrieben, darunter auch PuraTreat® R+.

Die Technikumsanlage ist an eine Biogasanlage der EWE AG in Surwold (Emsland), welche mit Abfall als Co-Fermenten gespeist wird, angeschlossen und wird bei nur

geringem Überdruck betrieben. Wesentliche Betriebsdaten sind in **Tabelle 1** angegeben.

Die Anlage besteht, wie aus der Prinzipdarstellung in **Bild 1** hervorgeht, aus einer Absorptionskolonne (1) und der Desorptions- bzw. Regenerationskolonne (2). Die beiden Kolonnen der Technikumsanlage, die auf dem Foto in **Bild 2** zu sehen sind, haben jeweils eine Höhe von ca. 8 m und einen Durchmesser von 200 mm. Das Rohbiogas (3) tritt in den unteren Teil der Absorptionskolonne ein und strömt durch eine strukturierte Packung, in der von oben das Waschmittel (4) herabrieselt. Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff wie auch Ammoniak werden durch das Waschmittel absorbiert, so dass das am Kopf die Kolonne verlassende aufbereitete Biogas (5) weitgehend aus Methan besteht. Die Reinheit des Methans hängt im Wesentlichen vom Stickstoff- und Sauerstoffanteil im Rohbiogas ab, denn diese beiden Gase werden durch Amine wie auch durch PuraTreat® R+ kaum absorbiert, sowie von den eingestellten Betriebsbedingungen (siehe Kapitel 4).

Das beladene Waschmittel (6) verlässt die Absorptionskolonne am Sumpf und wird mittels einer Seitenkanalpumpe (7) zur Regenerationskolonne gefördert. Die Temperatur des Waschmittels wird vor dessen Eintritt in den oberen Abschnitt der Kolonne (9) in einem Plattenwärmetauscher (8) angehoben, durch welchen heiße regenerierte Waschlösung (10) im Gegenstrom strömt.

In der Regenerationskolonne rieselt das beladene Waschmittel über eine strukturierte Packung und kommt dabei in Kontakt mit heißen Dämpfen aus dem Sumpf der Kolonne, so dass die im Waschmittel absorbierten Gase ausgetrieben werden. Im Sumpf der Kolonne wird das Waschmittel zur Dampferzeugung gekocht. Dies geschieht in der Technikumsanlage durch einen Elektroerhitzer (11). Das regenerierte Waschmittel wird mittels einer zweiten Seitenkanalpumpe (12) aus der Kolonne abgezogen und erneut zur Absorptionskolonne gefördert. Im Plattenwärmetauscher (8) wird ein Großteil der Wärme übertragen an das beladene Waschmittel. In einem anschließenden Wasserkühler (13) wird die für den

anschließenden Absorptionsprozess erforderliche Temperatur eingestellt.

Das Abgas, im Wesentlichen Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff sowie der Wasserdampf aus der Regenerationskolonne, wird mittels eines Wasserkühlers (14) abgekühlt. Das dabei ausfallende Wasser gelangt zurück in die Kolonne, das Sauergas (15) verlässt am Kopf die Kolonne. Das Sauergas wird mit dem aufbereiteten Gas aus der Absorptionskolonne wieder zusammengeführt, und beide Gase strömen gemeinsam zurück in den Rohbiogastank.

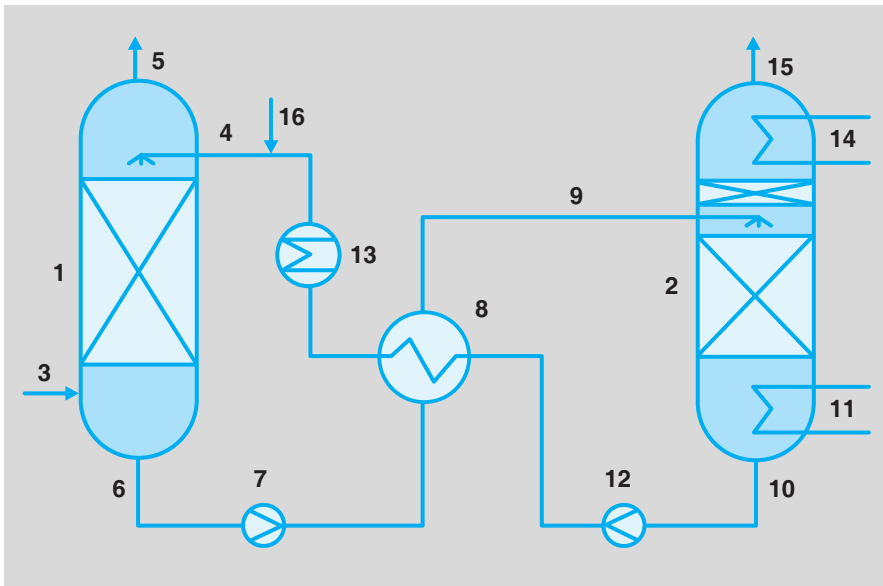
Da Wasser über die beiden Produktströme aus dem Prozess ausgetragen wird, muss zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Amin- bzw. PuraTreat®-Konzentration in der Waschlösung stets eine kleine Menge Wasser (16) wieder zugeführt werden.

Alle wesentlichen Betriebsdaten wie Drücke, Temperaturen und Durchflüsse werden gemessen und mittels eines

Absorptionskolonne	
Rohbiogasnormdurchsatz	10 m³/h – 50 m³/h
Überdruck am Rohbiogaseintritt	120 mbar
Überdruck am Kolonnenkopf	50 mbar
Waschmitteleintrittstemperatur	35 °C
Regenerationskolonne	
Überdruck am Kolonnenkopf	100 mbar
Temperatur am Kolonnenkopf	30 °C
Temperatur am Kolonnensumpf	106 °C – 110 °C
PuraTreat®-R-Konzentration nach Regeneration	38 Vol.-% – 40 Vol.-%
Waschmittelumlauf	100 kg/h – 600 kg/h

Tabelle 1 Betriebsdaten der Technikumsanlage

Prozessleitsystems (PLS) aufgezeichnet. Die Gaszusammensetzung des Rohbiogases wie auch die des Reingases und Sauergases wird kontinuierlich alle 15 Minuten erfasst und vom PLS archiviert. Die Technikumsanlage wird per Datenfernübertragung von der BIS E.M.S. aus Cloppenburg ferngesteuert und überwacht. Kontrolluntersuchungen der Gase aus den Versuchen mit den BASF-Waschmitteln wurden bei Bedarf vom Labor der Wintershall Holding GmbH in Barnstorf, Untersuchungen des Waschmittels durch das Labor der BASF in Ludwigs- hafen durchgeführt.



Da Rohbiogas aus der Fermentation in der Regel drucklos anfällt, reichert sich aufgrund des niedrigen Systemdrucks das flüchtige Amin in der Gasphase der Absorptionsstufe zu nennenswerten Anteilen an. Dem Austrag mit dem Reinbiogas kann durch entsprechende verfahrenstechnische Schritte, wie z. B. durch den Einbau von Rückwaschkolonnen oder Kondensatoren begegnet werden. Diese Maßnahmen gestalten aber den Waschprozess aufwendiger.

Bild 1 Prinzip des Aufbaus der Technikumsanlage

3. Auswahl des Waschmittels

Chemische Wäschen werden zur Abtrennung von Sauer gasen wie Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff seit den 1970er Jahren vorrangig mit auf Aminen basierten Waschmitteln betrieben. Die gängigsten Waschmittel sind wässrige Lösungen von Alkanolaminen wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) oder Methyl diethanolamin (MDEA). Aber auch Waschmittel auf Glykolbasis wie Aminodiglykol (ADG) finden weite Verbreitung. Aufgrund der speziellen Eigenschaften der unterschiedlichen Aminverbindungen können die verschiedensten Anforderungen an Gaswäschen realisiert werden.

Den aminbasierten Waschmitteln sind zwei Eigenschaften gemein:

1. Amine sind flüchtige Verbindungen mit mehr oder weniger stark ausgeprägtem Dampfdruck.
2. Aminverbindungen sind chemisch instabil gegenüber Sauerstoff.

Beide Eigenschaften machen sich bei der Biogasaufbereitung deutlich bemerkbar und führen zu Waschmittelverlusten, denen im ersten Fall durch entsprechende Nachdosierungen und im zweiten Fall durch vermehrten Waschmittelaustausch begegnet werden muss. Beides ist sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht ungünstig.



Bild 2 Technikumsanlage (links: Absorptionskolonne, rechts: Regenerationskolonne)

Die Reaktionsfreudigkeit der Amine mit Sauerstoff stellt allerdings ein weitaus größeres Problem dar, und Rohbiogas enthält immer gewisse Anteile an Sauerstoff. Bei Einsatz von Luft zur biologischen Entschwefelung kann der Sauerstoff-Volumenanteil ca. 1 % betragen. Zwar kann die Reaktivität durch Abschirmung der aktiven

Amingruppen mit Kohlenwasserstoffgruppen gemindert werden, hierdurch wird aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Absorption beeinflusst. Zum Beispiel weist MDEA eine tertiäre Aminogruppe auf, d. h. eine Aminogruppe mit drei umliegenden Kohlenwasserstoffgruppen. MDEA zeigt eine deutlich höhere chemische

Stabilität gegenüber Sauerstoff als z. B. MEA mit einer primären Aminogruppe. Allerdings ist die Absorptionsgeschwindigkeit von CO₂ in MDEA im Vergleich zu MEA deutlich gehemmt (**s. Bild 3**).

Bei der Reaktion mit Sauerstoff findet eine Zersetzung des Waschmittels, die sogenannte Degradation, statt, und korrosive und/oder toxische Folgeprodukte können gebildet werden. Zum Beispiel bilden MEA und DEA mit Sauerstoff sogenannte Oxazolidone. Diese zunächst harmlosen Verbindungen können als Zwischenprodukte mit den Aminmolekülen des Waschmittels weiterregieren zu im Allgemeinen toxischen und stets korrosiven Ethylendiaminen wie z. B. Hydroxyethyl-ethylen-diamin (HEED) aus der MEA-Degradation und Tris-Hydroxyethyl-ethylen-diamin (TEED) aus der DEA-Degradation. Dadurch wird der Zersetzungsprozess beschleunigt. MDEA reagiert mit Sauerstoff zu Glykolen bzw. Glykolaten sowie zu organischen Säuren und deren Salzen wie z. B. Formiate und Acetate. Zudem können Triethanolamin (TEA), Monomethylethanolamin (MMEA) und DEA entstehen, und man gelangt damit wieder auf die zuvor beschriebenen Degradationspfade.

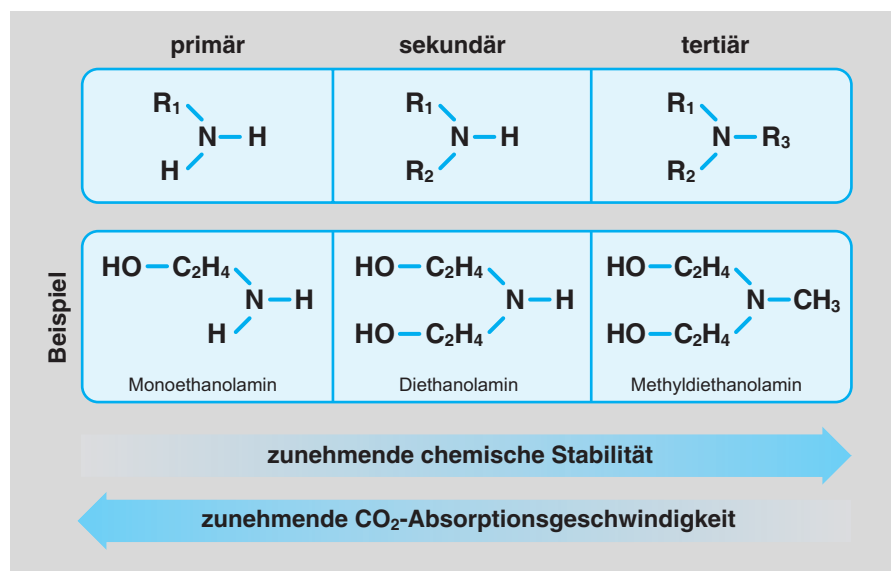


Bild 3 Charakteristisches Verhalten von Alkanolaminen entsprechend dem Substitutionsgrad der Aminogruppe

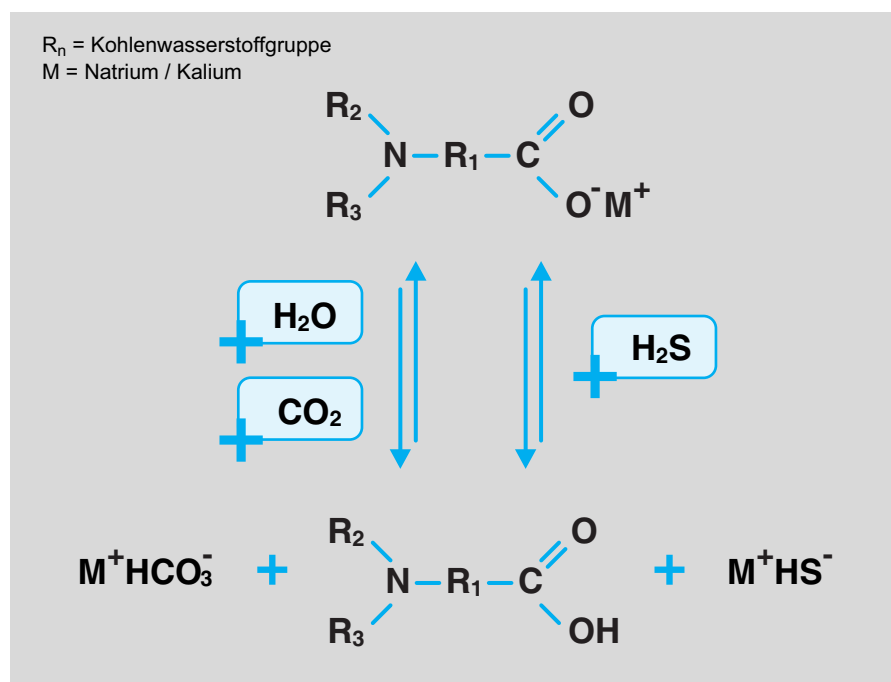


Bild 4 Absorptions- und Regenerationsvorgang beim Einsatz von PuraTreat® R

Die genannten Probleme Flüchtigkeit und Reaktion mit Sauerstoff können durch Verwendung eines auf Aminosäuresalzen basierenden Waschmittels weitgehend umgangen werden. Die Salze der Aminosäure liegen in wässriger Lösung vor und weisen daher keinen Dampfdruck auf. PuraTreat® R ist das Salz einer Aminosäure. Bisher wird das Waschmittel PuraTreat® R vorteilhaft genutzt zur selektiven Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Raffineriegasen. Für den Einsatz zur Biogasaufbereitung ist seine außergewöhnlich hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff von Vorteil. Diese Stabilität verdankt es seiner tertiären Aminogruppe. In **Bild 4** sind der molekulare Aufbau des PuraTreat® R wie auch das Prinzip der Vorgänge bei der Absorption von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff sowie bei der Regeneration dargestellt.

Konzentration der Waschlösung	34 Gew.-%
Temperatur der Waschlösung	100 °C
Druck	Atmosphärendruck
Testgas	
- Luft	90 Vol.-%
- Kohlenstoffdioxid	10 Vol.-%
Versuchsdauer	28 Tage
PuraTreat®-R-Zersetungsgrad	< 0,1 Gew.-%
Zum Vergleich: MEA-Zersetungsgrad	ca. 8 Gew.-%

Tabelle 2 Versuchsbedingungen und -ergebnisse der Untersuchung der Stabilität von PuraTreat® R

Rohbiogaskomponente	Anteil
Methan (CH ₄)	≈ 66 Vol.-%
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	≈ 30 Vol.-%
Sauerstoff (O ₂)	1 ... 2 Vol.-%
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	0,05 ... 0,15 Vol.-% (500 ... 1500 ppmv)

Tabelle 3 Typische Gaszusammensetzung des Rohbiogases am Eintritt in die Gaswäsche

Selbst unter extremen Bedingungen erweist sich PuraTreat® R im Vergleich zu MEA als sehr stabil. In **Tabelle 2** sind die Bedingungen und Ergebnisse eines Stabilitätstests im Labor aufgetragen.

Neben der chemischen Stabilität verfügt PuraTreat® R auch über eine sehr hohe Aufnahmekapazität für Kohlenstoffdioxid. Dagegen ist die CO₂-Absorptionsgeschwindigkeit relativ gering. Das bedeutet, für eine effektive

CO₂-Aufnahme müssten für den Absorptionsprozess ausreichend Kontaktzeit und Austauschfläche zur Verfügung gestellt werden. Lange Kontaktzeiten bzw. große Austauschflächen bedeuten allerdings große Apparateabmessungen. Die Baugröße kann auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß reduziert werden, wenn es gelingt, die CO₂-Absorptionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Zu diesem Zweck werden üblicherweise Aktiva-

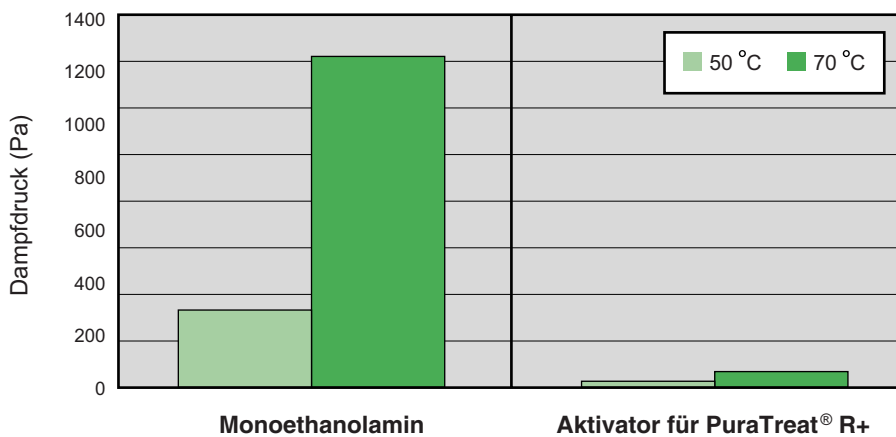


Bild 5 Vergleich des Monoethanolamin-Dampfdrucks mit dem des Aktivators für PuraTreat® R+

toren hinzugegeben, die möglichst ähnlich positive Eigenschaften wie das Waschmittel selbst aufweisen sollten.

Bei Untersuchungen mehrerer Substanzklassen konnte im Gaswäschelabor der BASF SE (Ludwigshafen) ein Aktivator identifiziert werden, der schwerflüchtig ist und ebenfalls eine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff aufweist. Wie aus **Bild 5** deutlich wird, besitzt dieser Aktivator im Vergleich zu dem Waschmittel Monoethanolamin auch bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils einen sehr niedrigen Dampfdruck.

Das aktivierte PuraTreat® R wird als PuraTreat® R+ bezeichnet. Mit dem aktivierten Waschmittel ist es gelungen, ein nahezu dampfdruckloses und zudem sauerstoffstabiles Waschmittel speziell zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff aus Biogasen zu entwickeln.

4. Ergebnisse der Versuche in der Technikumsanlage

Obschon in der Technikumsanlage verschiedene Waschmittel getestet wurden, soll im Folgenden nur auf die Ergebnisse der Versuche, die mit PuraTreat® R+ durchgeführt wurden, eingegangen werden; Ergebnisse aus den Versuchen mit Monoethanolamin werden nur zu Vergleichszwecken gegenübergestellt.

Die typische Zusammensetzung des Rohbiogases am Eintritt in die Gaswäsche ist in **Tabelle 3** angegeben. Auffallend sind der hohe Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffgehalt. Ursache hierfür ist, dass es sich um ein Gas aus einer Abfallverwertungsanlage handelt. Bei einem Gas aus einer NaWaRo-Anlage wäre insbesondere der H₂S-Gehalt deutlich geringer.

Als Kenngröße für den Grad der Entfernung der Sauerstoffkomponenten Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff aus einem Gasstrom dient der Abtrenngrad α , welcher definiert ist als

$$\alpha = 1 - \frac{\text{Sauerstoffmenge (aus)}}{\text{Sauerstoffmenge (ein)}}$$

Je geringer die Vorbelastung des Waschmittels, d. h. je intensiver es regeneriert wurde, umso höhere Abtrenngrade lassen sich erreichen. Der Grad der Regeneration hängt ab von der im Sumpf der Regenerationskolonne zugeführten Wärmemenge. In **Bild 6** sind für die beiden Waschmittel MEA und PuraTreat® R+ jeweils die auf den Reingas-Normvolumenstrom bezogene Aufkocherleistung der Technikumsanlage über dem Kohlenstoffdioxid-Abtrenngrad aufgetragen. Erwartungsgemäß nimmt in beiden Fällen mit zunehmendem Abtrenngrad auch der jeweils erforderliche Wärmebedarf zu; er ist beim Einsatz von PuraTreat® R+ aber geringer als beim Einsatz von MEA. Mit zunehmendem Abtrenngrad nähern sich die Werte an. Da man eine Biogasaufbereitungsanlage im Industriemaßstab wärmetechnisch besser auslegen wird als eine Technikumsanlage, wird auch der spezifische Energiebedarf zur Regeneration geringer sein.

PuraTreat® R wird ohne Aktivator zur selektiven Wäsche von Schwefelwasserstoff eingesetzt. Diese Eigenschaft ist auch beim aktivierten PuraTreat® R+ erhalten geblieben, so dass gleichzeitig mit dem Kohlenstoffdioxid auch Schwefelwasserstoff aus dem Rohbiogas abgetrennt werden kann. In **Bild 7** ist jeweils die Abhängigkeit der H₂S-Konzentration des Reinbiogases und des sauren Abgases von der H₂S-Konzentration des Rohbiogases aufgetragen. Mit zunehmendem Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas nimmt auch die Konzentration im Reingas wie im Abgas zu. Doch selbst bei einer Schwefelwasserstoff-Konzentration von über 1500 ppmv im Rohbiogas beträgt mit PuraTreat® R+ der H₂S-Anteil im Reinbiogas weniger als 50 ppmv, d. h. weniger als 77 mg/m³. Vor der Einspeisung eines solchen Gases in ein Erdgasnetz ist zwar eine Feinreinigung z. B. mit jodierter Aktivkohle auf einen Schwefelwasserstoffgehalt von maximal 5 mg/m³ erforderlich, diese ist aber weniger aufwändig als bei allen anderen Aufbereitungsverfahren (außer der Druckwasserwäsche), bei welchen die Feinreinigung aus dem Rohbiogasstrom vor der CO₂-Entfernung erfolgen muss. Bei Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen wird man wegen des deutlich geringeren H₂S-Gehalts auf eine zusätzliche Feinreinigung weitgehend verzichten können und höchstens noch ein preiswertes Aktivkohlefilter als sogenanntes Polzeifilter einbauen.

Der Anteil des Methans, das mit dem Abgas ausgetragen wurde, war bei allen Versuchen außerordentlich gering und lag unterhalb der Messgrenze von 0,05 Vol.-%. Auch

der auf das Rohbiogas bezogene Anteil, der Methanschlupf, betrug weniger 0,05 %.

Die außerordentliche Stabilität des Waschmittels PuraTreat® R, die zuvor im Labor beobachtet wurde, konnte bei den Technikumsversuchen bestätigt werden. In **Bild 8** sind die HPLC-Chromatogramme (HPLC: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) des unbenutzten PuraTreats® R+ und des Waschmittels nach einer Betriebszeit von 500 Stunden einander gegenübergestellt. Den größten Peak stellt jeweils die Hauptkomponente PuraTreat® R dar. Doch nicht nur nach 500 Stunden konnte die gesamte Menge des PuraTreats® R wiedergefunden werden, sondern auch nach einer Betriebszeit von mehr als 1.000 Stunden wurde keine Schädigung des Waschmittels durch chemische Degradation festgestellt.

In Abhängigkeit vom Grad der Regeneration, d. h. einer gewissen Restbelastung mit der das PuraTreat® R+ in den Absorber zurückgeführt wird, sowie in Abhängigkeit vom Verhältnis der Rohbiogasmenge zur Waschmittelumlaufmenge ist es möglich den CH₄-Anteil im Reingas zu steuern. Das bedeutet: Je nach Beschaffenheit des Erdgases in einem Netz, in das eingespeist werden soll, kann der Anteil von ca. 90 Vol.-% bis über 99 Vol.-% betragen, d. h. das aufbereitete Gas kann auf ein Gas, das einem L-Gas ähnlich ist ($H_{S,n}=10,0$

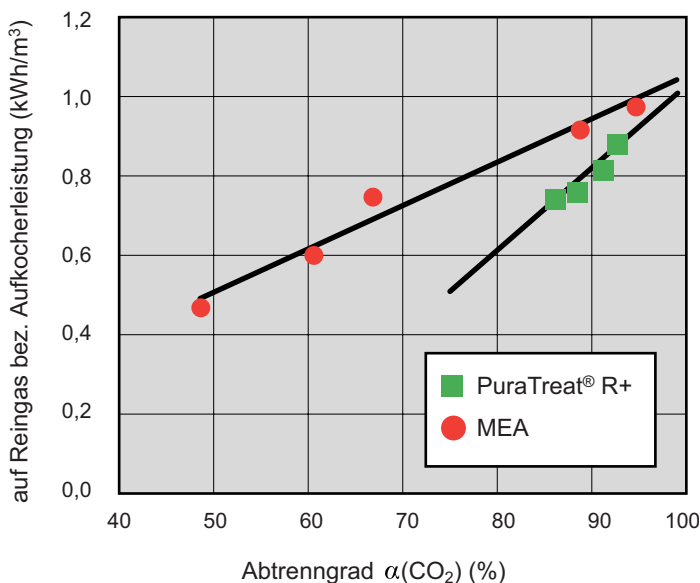


Bild 6 Aufkocherleistung in Abhängigkeit des CO₂-Abtrenngrads α(CO₂)

kWh/m³, $W_{S,n}=12,4$ kWh/m³), eingestellt werden wie auch auf eines, das einem H-Gas aus Russland ähnelt ($H_{S,n}=11,1$ kWh/m³, $W_{S,n}=14,7$ kWh/m³). Zur Einspeisung in Systeme, in denen Gase mit einem höherem Brennwert, z. B. Nordseegas transportiert werden, ist wie auch bei den anderen Biogasaufbereitungsverfahren eine Konditionierung mit Flüssiggas erforderlich.

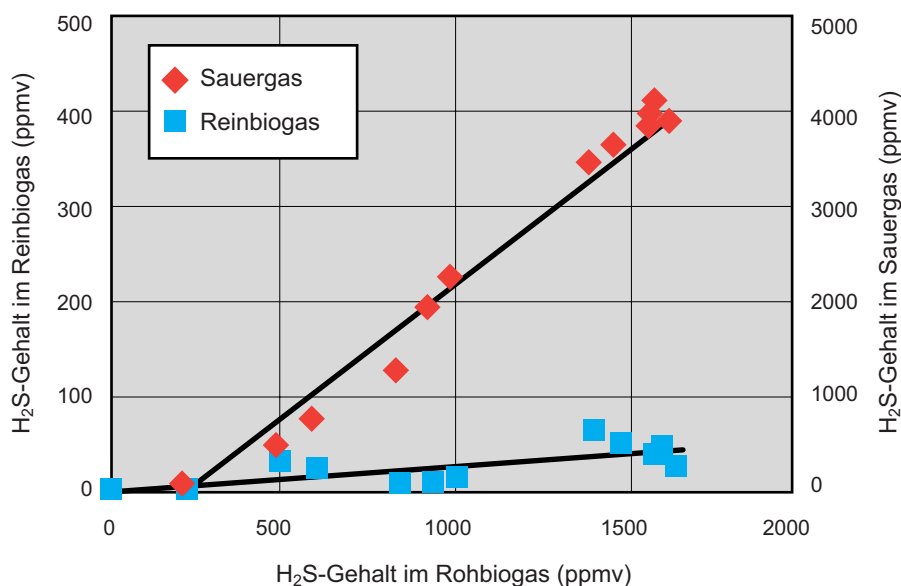


Bild 7 Abtrennung von H₂S mit PuraTreat® R+

5. Vorteile gegenüber anderen Biogasaufbereitungsverfahren, insbesondere chemischen Wäschen

Die Technikumsversuche haben die Einsatzmöglichkeit des Waschmittels PuraTreat® R+ zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff aus fermentativ erzeugten Gasen bestätigt. Als besondere Charakteristika dieses Waschmittels haben sich sein geringer Dampfdruck und die außerordentliche chemische Stabilität erwiesen. Auch konnte ein energetischer Vorteil beim Einsatz von PuraTreat® R+ im Vergleich zu Monoethanolamin aufgezeigt werden. Daraus können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Der geringe Dampfdruck der aktiven Komponenten des Waschmittels erlaubt einen einfacheren Aufbau von Biogasaufbereitungsanlagen. Insbesondere kann auf die in Aminwäschen übliche Rückwaschsektion, die zum Zurückhalten von in die Gasphase übergetretenen Aminen dient, verzichtet werden.
- Aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität speziell gegenüber Sauerstoff besitzt das Waschmittel eine lange Lebens- und Nutzungsdauer (bis zu 36.000 Betriebsstunden). Aus aminbasierten Aufbereitungsan-

gen wird dagegen das Waschmittel in relativ kurzen Zeitabständen komplett ausgetauscht. In der chemischen und der Mineralölindustrie ist eine destillative Trennung der Amine von den Zersetzungsprodukten üblich, bei der Aufbereitung mit PuraTreat® R+ ist dies nicht erforderlich.

- Da durch PuraTreat® R+ der Schwefelwasserstoff aus dem Rohbiogas weitgehend entfernt wird, kann auf eine Vorentschwefelung verzichtet werden. Falls erforderlich kann der Wäsche eine Baueinheit zur Feinreinigung des Biogases nachgeschaltet werden. Diese kann wegen des nur noch geringen H₂S-Gehalts im Reinbiogas relativ klein dimensioniert werden. Außerdem ist sie kleiner im Vergleich zu den in den anderen Aufbereitungsverfahren und Wäschen eingesetzten Entschwefelungseinheiten, bei denen der Schwefelwasserstoff aus dem Rohgas entfernt wird. Auch die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Abgas aus der Regeneration, die erforderlich ist, bevor es in die Atmosphäre entweichen kann, ist weniger aufwendig als eine Entschwefelung des Rohbiogases.

Darüber hinaus bietet PuraTreat® R+ für den Betrieb einer Biogasaufbereitungsanlage weitere Vorteile:

- Das Mittel ist in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1 eingestuft.

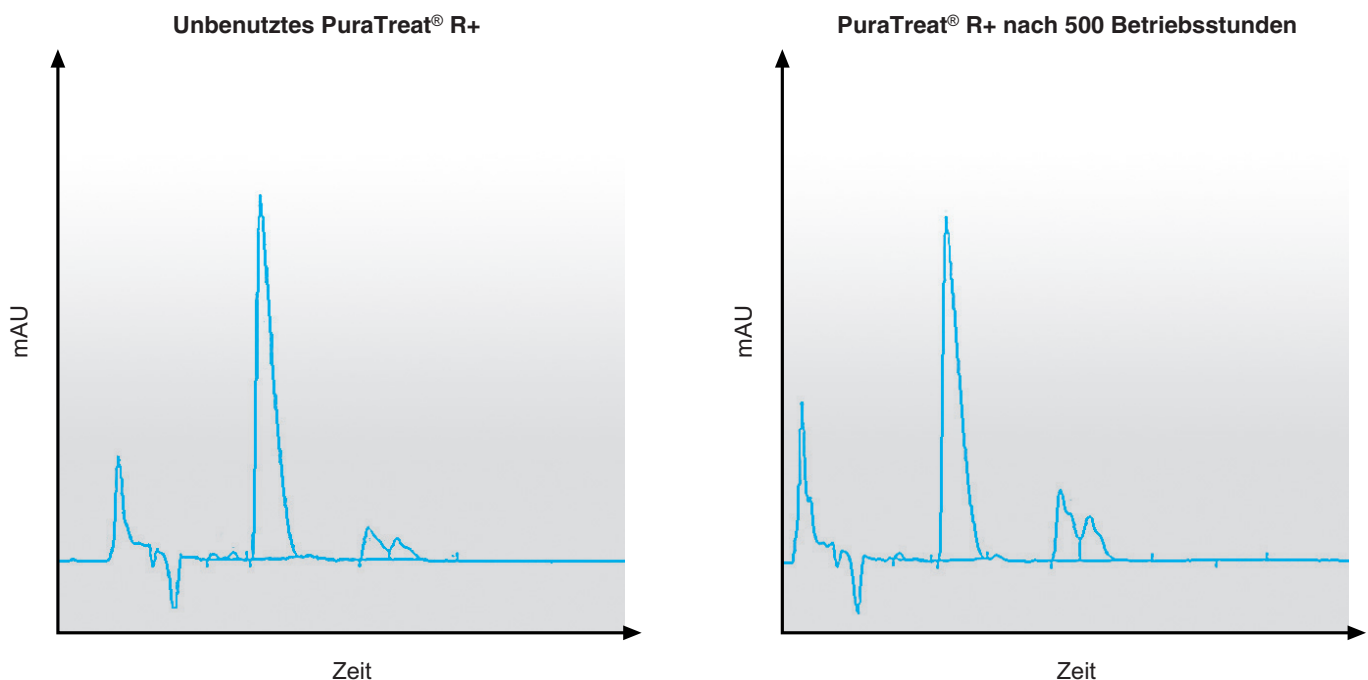


Bild 8 Chromatographische Untersuchung des Waschmittels PuraTreat® R+ mittels HPLC (mAU: milli absorption units)

- Zur Prüfung der Waschflüssigkeit ist kein Labor notwendig, einfache Spindelmessungen in gewissen zeitlichen Abständen während der Kontrollgänge reichen aus.
- Es gibt kaum Verschleiß in der Anlage, denn die Anzahl der Einheiten mit beweglichen Teilen ist gering.
- Die Fahrweise der Anlage ist vollautomatisch.
- Die Personalkosten sind relativ gering, weil nur wenige Kontrollgänge nötig sind.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Einspeisung von Biogas in ein Erdgasnetz setzt eine entsprechende Aufbereitung des Rohbiogases voraus. Verschiedene Verfahren stehen hierzu zur Verfügung. Ein Aufbereitungsverfahren, das ein Gas mit besonders hohem Methananteil, d. h. ein hochkaloriges Gas liefert, stellt die chemische Wäsche dar. In einer solchen wird ein Waschmittel in Kreislaufweise eingesetzt. Dabei nimmt das Waschmittel in einer Absorptionsstufe aus dem Rohgas Sauerstoffe auf, die in der Regenerationsstufe durch Wärmezufuhr wieder ausgetrieben werden.

Beide Prozessschritte stellen besondere Anforderungen an das Waschmittel. Bei der Absorption steht die chemische Stabilität des Waschmittels gegenüber den Begleitstoffen des Rohbiogases im Vordergrund. Zudem sollte das Waschmittel die Sauerstoffkomponenten schnell absorbieren, damit der Kontaktapparat möglichst klein abgebaut werden kann. Hinzu kommt der Wunsch, dass das Waschmittel möglichst kein Methan aufnimmt und der Prozess damit umweltfreundlich und wirtschaftlich gestaltet ist. Auf der Regenerationsseite sollen die Sauerstoffe möglichst einfach, also ohne hohen Energieeinsatz wieder aus dem Waschmittel entfernt werden können. Dabei sollte das hierfür erforderliche Temperaturniveau möglichst niedrig liegen.

Das hier vorgestellte Waschmittel PuraTreat® R+ wurde speziell zur Erfüllung dieser Anforderungen bei der Aufarbeitung von Biogas optimiert. Im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren, bei denen die Schwefelwasserstoffentfernung der Kohlenstoffdioxidentfernung vorgeschaltet ist, gelingt mit PuraTreat® R+ die Entfernung der beiden Sauerstoffe in einem Prozessschritt. Das Waschmittel zeigt eine außerordentliche chemische Stabilität insbesondere gegenüber Sauerstoff, der in nahezu jedem Rohbiogas enthalten ist. Da PuraTreat® R+ im Vergleich zu den als Waschmittel eingesetzten herkömmlichen Aminen nahezu keinen Dampfdruck aufweist, sind Verluste äußerst minimal. Darüber hinaus ist im Vergleich zu anderen Waschmitteln wie z. B. Monoethanolamin der zur Regeneration bzw. zur Erreichung eines bestimmten Sauerstoffabscheidegrades erforderliche Energiebedarf geringer.

Aufgrund der aufgezeigten Ergebnisse aus den Technikersversuchen können Vereinfachungen am Aufbau von Biogasaufbereitungsanlagen im Vergleich zu herkömmlichen Aminwäschen vorgeschlagen werden.

Aktuell befinden sich zwei Anlagen zur Biogasaufbereitung mit PuraTreat® R+ durch die BIS E.M.S. GmbH im Bau, eine in Schwedt und eine in Zöribg. Jede der beiden Anlagen ist für einen auf das Rohgas bezogenen Norm-

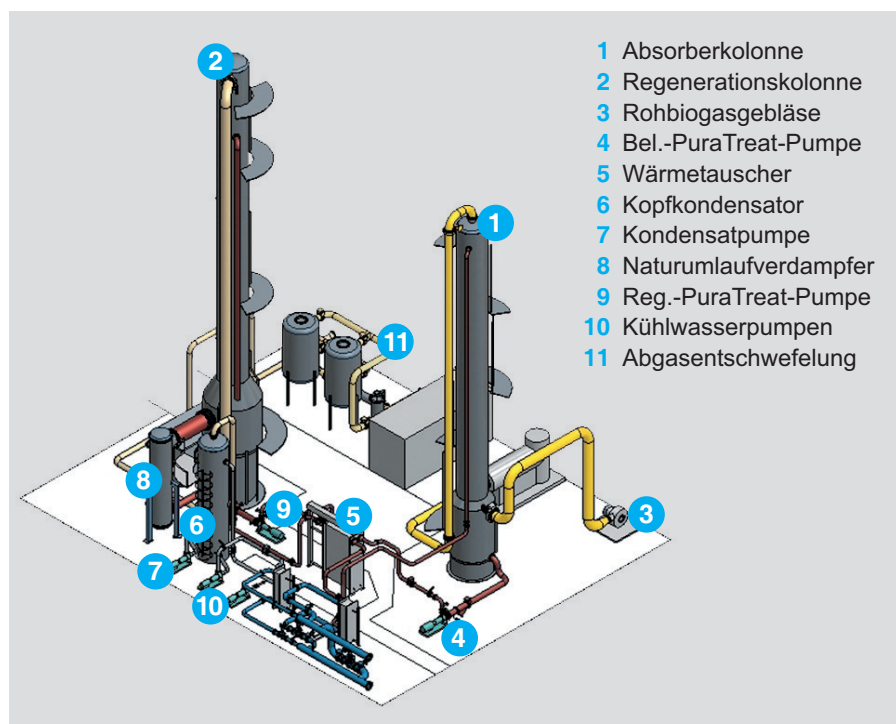


Bild 9 3D-Darstellung einer Biogasaufbereitungsanlage

durchsatz von 6.000 m³/h, eine Auslastung von 8.600 Stunden pro Jahr und eine Nutzungsdauer von 20 Jahren ausgelegt. Großen Wert wird auf einen optimalen Wärmeaustausch und eine große Dynamik in der Durchsatzleistung gelegt. Die Anlagen werden bis Mitte 2010 in Betrieb gehen. In **Bild 9** ist ein annähernd identischer Aufbau der Anlage Schwedt dargestellt.

Dipl.-Ing. Ralf Diez

WINGAS GmbH & Co. KG, Kassel
Tel. +49 561 3012270
E-Mail: ralf.diez@wingas.de

Friedrich Lampe

BIS E.M.S. GmbH Engineering Maintenance Services,
Cloppenburg
Tel. +49 4471 182113
E-Mail: friedrich.lampe@ems-clp.de

Dr.-Ing. Reinhold Rieger

Wintershall Holding GmbH, Kassel
Tel. +49 561 3011946
E-Mail: reinhold.rieger@wintershall.com

Dipl.-Ing. Christian Riemann

BASF SE, Ludwigshafen
Tel. +49 621 6097565
E-Mail: christian.riemann@basf.com