

# **Biomethanreinigung mit der drucklosen Wäsche zur Herstellung von Biomethan und Kohlendioxid**

**mit Variantenvergleich und  
Wirtschaftlichkeitsbetrachtung  
für eine Biogasmenge von 250 Nm<sup>3</sup>/h**

Dr.-Ing. Lothar Günther  
Dr.-Ing. Günther Engineering GmbH, Lutherstadt Wittenberg

# Gliederung

- 1 Einleitung und Firmenvorstellung
- 2 Biogasaufbereitung und Stand der Technik
- 3 Druckwasserwäsche
- 4 Selexolwäsche
- 5 Aminwäsche
- 6 Druckwechseladsorption
- 7 Variantenbewertung
- 8 Ausblick

# Einleitung und Firmenvorstellung

- 1-1 Firmenprofil
- 1-2 Anlagenbau
- 1-3 INNOVAS

# Firmenprofil

## Anlagenbau

Als Generalauftragnehmer realisieren wir für Sie

- Produktionsanlagen
- Anlagenerweiterungen
- Anlagenmodernisierungen
- Biogasanlagen.

Dabei verwenden wir erprobte CAD-Technik und arbeiten mit 3D-Modellierung.

## Abwasserreinigung

Zur Abwasser- oder Grundwasserreinigung setzen wir unsere Reinigungsverfahren

- Strippung
- Adsorption
- UV-Oxidation
- Membrantechnik
- Biologie

ein und sichern einen hohen Standard.

## Abgasreinigung

Mit unseren Reinigungsverfahren

- Abgaswäsche
- Biofilter
- Adsorption
- Katalytische Oxidation
- Thermische Verfahren

sichern wir die Einhaltung der Grenzwerte der neuen TA-Luft. Neben kombinierten Verfahren zur Abgasreinigung bieten wir unseren Kunden auch unsere patentierten Verfahren an.

## Prozessentwicklung

Zur ständigen Steigerung unserer Leistungsfähigkeit entwickeln wir neue Umwelttechnik.

Solche Entwicklungen sind:

- 1992-1994 Optimierter Adsorptionsprozess
- 1994-1997 BIOSORPTION
- 1997-2000 RK-Vent
- 2000-2003 Schlauchwäscher
- 2003-2005 PSV-Verfahren

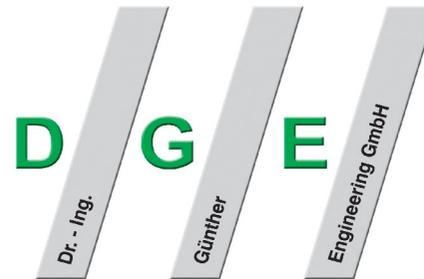
# Anlagenbau



# INNOVAS

Komplexe Erfahrungen

Enge Zusammenarbeit



Wittenberg - Germany



Biogas



Biodiesel



Bioethanol

# Biogasaufbereitung und Stand der Technik

2-1 Biogaszusammensetzung

2-2 Notwendige Gasqualitäten

2-1 industrielle Abscheidung von CO<sub>2</sub>

2-2 Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Biogas

2-3 Veröffentlichungen - Aufbereitung zu Erdgas

2-4 Anlagen zur Biogasaufbereitung

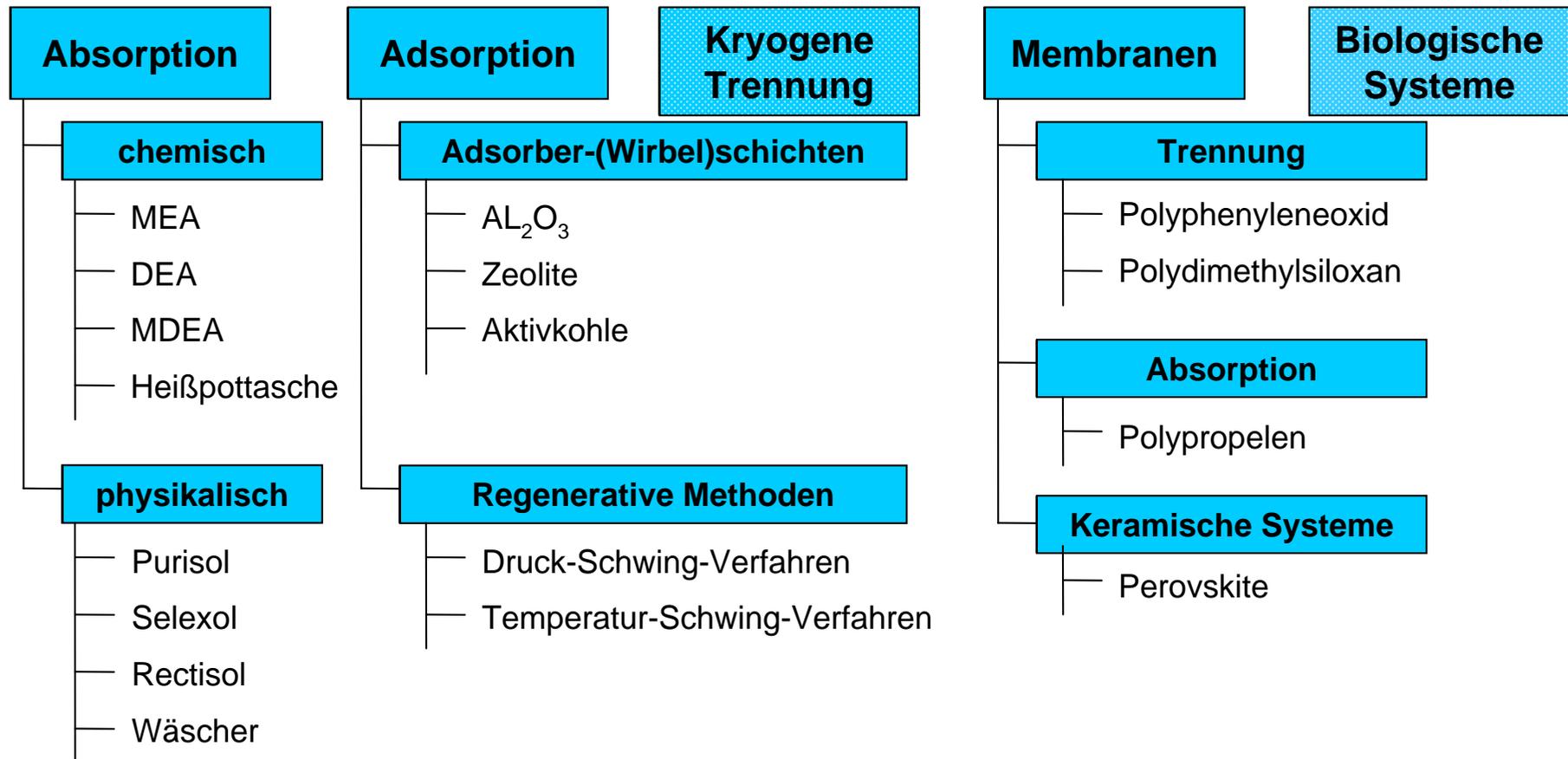
# Biogaszusammensetzung

Bestandteil	Konzentration (Vol. %)
Methan CH <sub>4</sub>	50 - 75
Kohlendioxid CO <sub>2</sub>	25 - 45
Wasser H <sub>2</sub> O	2 (20 °C) – 7 (40 °C)
Stickstoff N <sub>2</sub>	< 2
Sauerstoff O <sub>2</sub>	< 2
Schwefelwasserstoff H <sub>2</sub> S	< 1
Wasserstoff H <sub>2</sub>	< 1

# Notwendige Gasqualitäten

	Erdgas nach DVGW G 260	„green gas“ für Fahrzeugbetankung ISO / DIS 15403
<b>Brennwert [H<sub>s,n</sub>]</b>	8,4 – 13,1 kWh/m <sup>3</sup>	keine Mindestwerte
<b>Methan CH<sub>4</sub></b>	keine Mindestwerte	keine Mindestwerte (> 96 % gem. OEM-Erfahrungen)
<b>Kohlendioxid CO<sub>2</sub></b>	keine Höchstwerte	< 3 %
<b>Sauerstoff O<sub>2</sub></b>	≤ 3 % trockenes Netz/ ≤ 5 % feuchtes Netz	< 3 %
<b>Stickstoff N<sub>2</sub></b>	keine Höchstwerte	keine Höchstwerte
<b>Kohlenwasserstoffe</b>	< Kondensationspunkt (bei jeweiligem Druck/Temperatur)	< 1 %
<b>Wasser</b>	< Kondensationspunkt (bei jeweiligem Druck/Temperatur)	< 0,03 g/m <sup>3</sup>
<b>Öl</b>	keine Angaben	< 70 – 200 mg/m <sup>3</sup>
<b>Glykol/Methanol</b>	keine Angaben	technisch frei
<b>Gesamt-Schwefel (ohne Odorierungsmittel)</b>	≤ 30 mg/m <sup>3</sup>	< 120 mg/m <sup>3</sup>
<b>Mercaptanschwefel</b>	≤ 6 mg/m <sup>3</sup>	< 15 mg/m <sup>3</sup>
<b>Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S</b>	≤ 5 mg/m <sup>3</sup>	< 5 mg/m <sup>3</sup>
<b>Staub</b>	technisch frei	technisch frei < 1 µm

# Industrielle Abscheidung von CO<sub>2</sub>



# Carsolwäsche



- unterschiedliche Abgaswäscher und Adsorptionsanlagen zur Abgasreinigung
- Wasser-, Amin- und Selexolwäsche sind bereits bekannt und realisiert
- Mehrkomponenten Adsorptionsprozesse mit Schweizer Unternehmen untersucht
- Carsolwäsche zur CO<sub>2</sub> - Abscheidung aus Industriegasen
- CO<sub>2</sub> von 18 Vol. % bis auf wenige ppm aus dem Prozessgas

# Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Biogas

	<b>Absorption (Wasser)</b>	<b>Membran- absorption (Amin)</b>	<b>Adsorption (Kohlenstoff- molekularsieb)</b>	<b>Gaspermeation (Polymer- Membran)</b>	<b>BCM-Verfahren</b>
<b>Kompression vor Trennung</b>	Ja, 6-10 bar	Nein	Ja, 6-10 bar	Ja, 6-13 bar	Nein
<b>H<sub>2</sub>S-Entfernung erforderlich</b>	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
<b>Taupunktskontrolle</b>	Nein	Nein	Nicht kondensierend	Nicht kondensierend	Nein
<b>Nachgeschaltete Gastrocknung</b>	Ja, PSA	Ja, PSA	Ja, PSA	Abhängig von der Membran	Ja
<b>Verhalten bei wechselnder Biogaszusammensetzung</b>	Flexibel	Flexibel	Flexibel	Flexibel	Flexibel
<b>Betriebsmittelregenerierung</b>	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
<b>Energie</b>	Strom	Strom, Dampf	Strom	Strom	Strom, Abwärme (KWK-Bonus)
<b>Bevorzugter Einsatzbereich</b>	Mittlere / größere Kapazitäten	Mittlere / größere Kapazitäten	Mittlere / größere Kapazitäten	Modularer Aufbau (beliebige Kapazität)	klein bis sehr groß
<b>CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung</b>	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja
<b>Methanverluste</b>	Ja	Ja	Ja	Ja	vernachlässigbar

# Veröffentlichungen Erdgasaufbereitung

<b>2005</b>	Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung Institut für Energetik und Umwelt Leipzig
<b>August 2005</b>	Endbericht „Evaluierung der Möglichkeiten zur Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz“ Institut für Energetik und Umwelt Leipzig
<b>Oktober 2005</b>	Technik der Biogasaufbereitung Dr. Michael Harasek - TU Wien – Österreich
<b>Juni 2003</b>	Untersuchungen zur Aufbereitung von Biogas zur Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten Bremer Energie Institut
<b>Januar 2006</b>	Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse BGW und DVGW
<b>Januar 2006</b>	Einspeisung und Systemintegration in bestehenden Gasnetzen BMVIT – Österreich
<b>April 2006</b>	Potenziale und Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Biogaseinspeisung Institut für Energetik und Umwelt Leipzig
<b>Mai 2006</b>	Biogas in der Strom- und Wärmenutzung – VWEW-Fachtagung Fulda Greengas: Erfahrungen mit Anlagen zur Biogasveredelung Dr. Jean-Claude Weber, Erdgas Zürich AG, Schweiz

# Anlagen zur Biogasaufbereitung

Technologie	Länder										
	CH	CZ	DE	DK	FR	GB	IS	IT	NL	SE	Summe
Druckwasser	1	5		1	4		1	1	1	18	32
Adsorption an KMS	5		1						3	6	15
Membranabsorption										1	1
Selexol										1	1
Gaspermeation						1			4		5
Kryotechnik			1								1
unbekannt	1		1					1			3
Summe											58

# Wie lassen sich die unterschiedlichen Verfahren vergleichen?

Bewertung nur über technische Auslegung mit  
Variantenvergleich möglich

DWW  
Selexol  
PSA

Stand der Technik

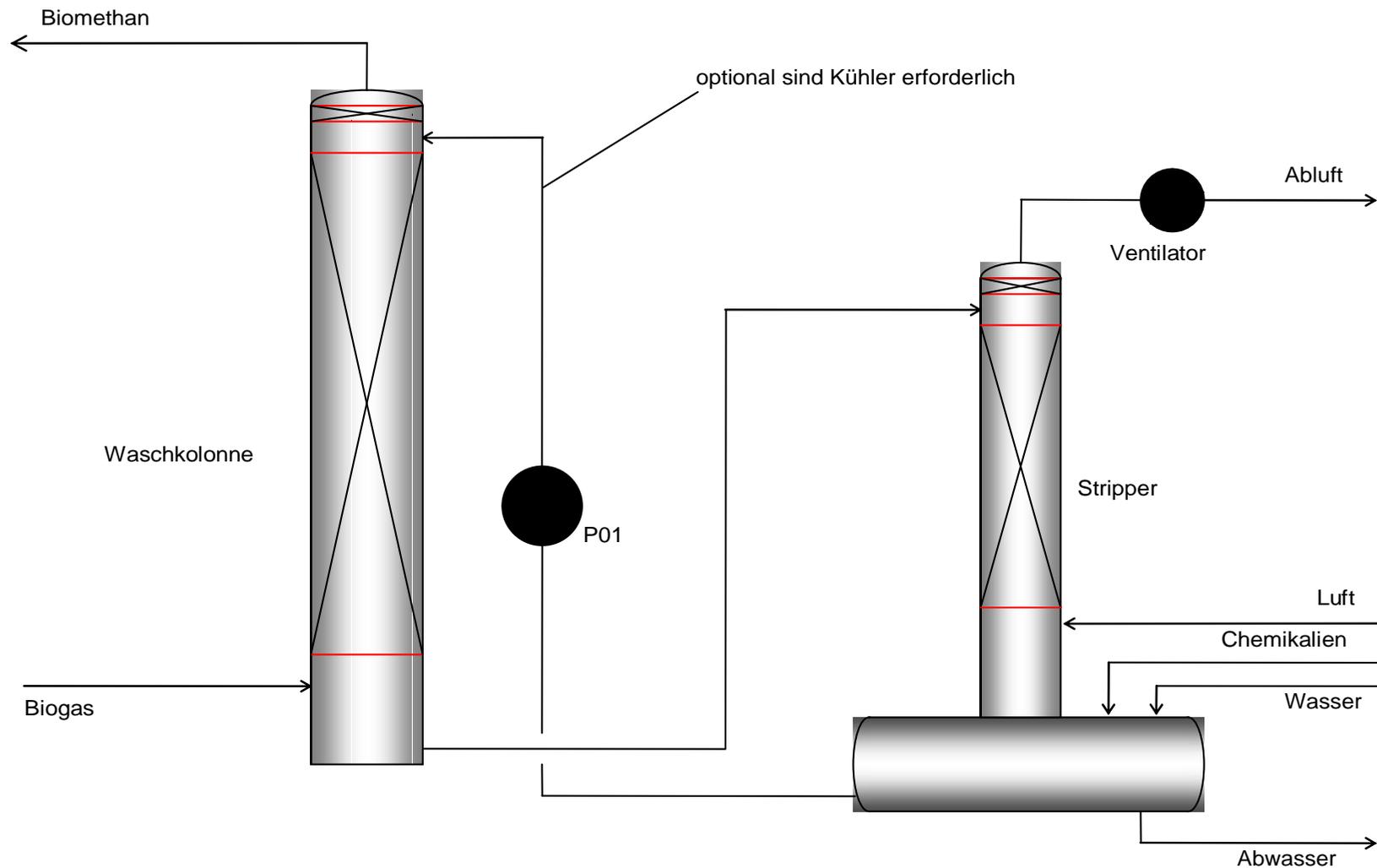


drucklose Aminwäsche

# Druckwasserwäsche

- 3-1 Grundfließbild Druckwasserwäsche
- 3-2 Diagramme – Henry-Koeffizienten
- 3-3 Wann ist eine Absorption wirtschaftlich?
- 3-4 Berechnung – Waschmittelmengen
- 3-5 Beispiele – Druckwasserwäsche
- 3-6 pH-Wert-Berechnung
- 3-7 Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser
- 3-8 Grenzwerte TA-Luft

# Grundfließbild



# Henry-Gesetz

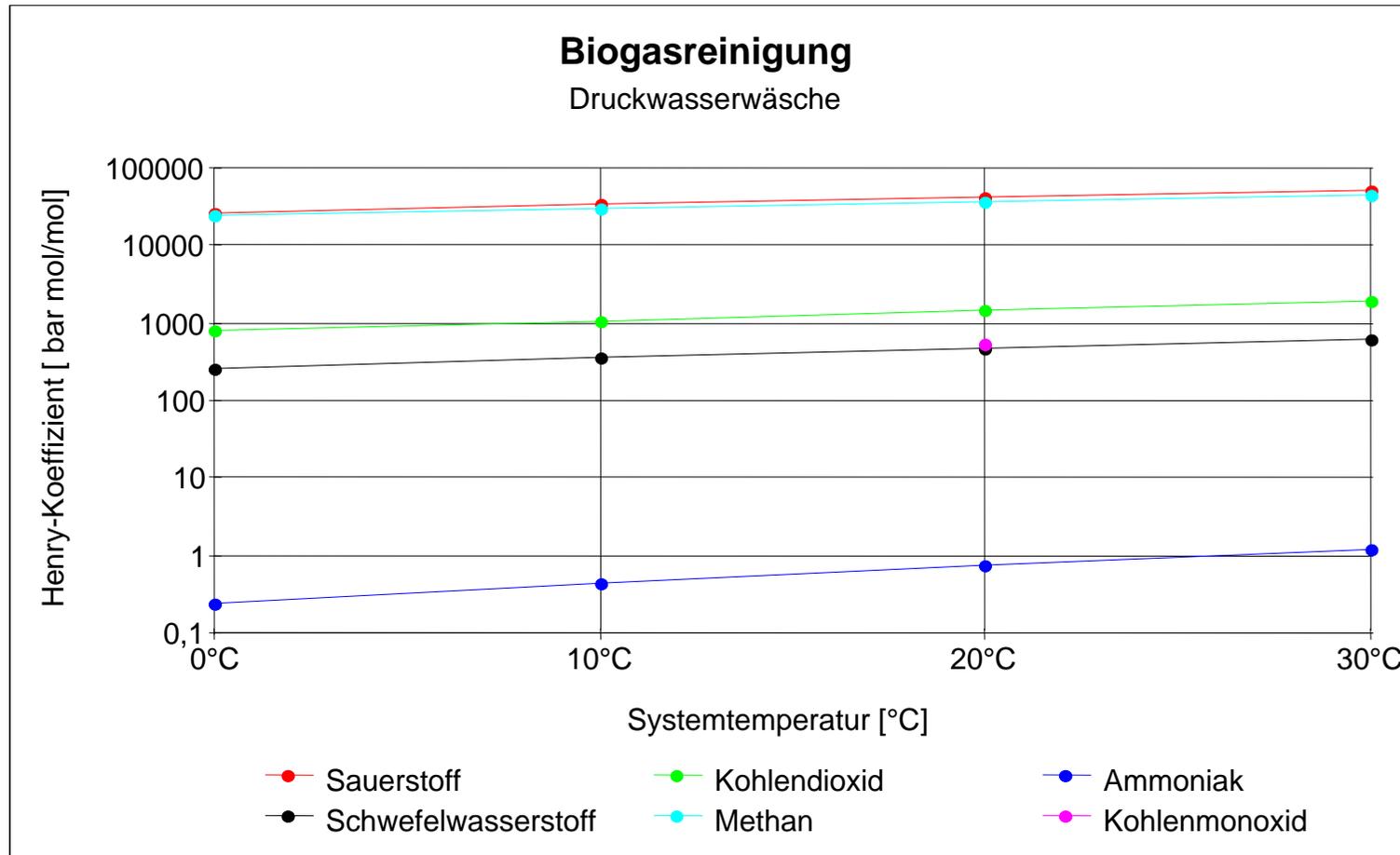
$$Y_i = X_i H_i p$$

**Molbeladungen in flüssiger Phase und Gasphase**

$$Y_i = \frac{X_i H_i}{p (l + X_i) - X_i H_i}$$

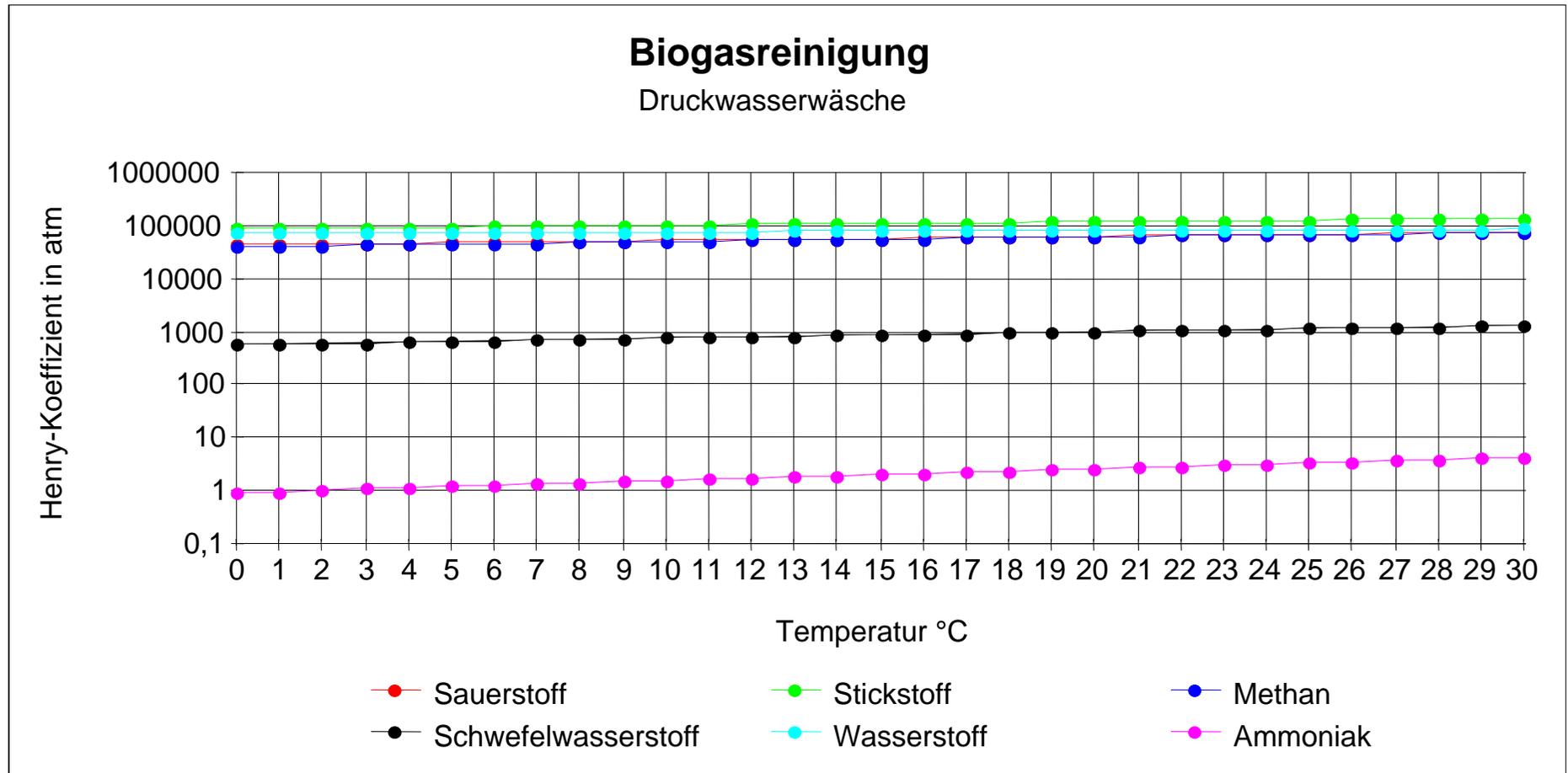
$$X_i = \frac{p}{H_i (l + l / Y_i) - p}$$

# Henry-Koeffizienten



Henry-Koeffizienten der Biogas-Komponenten in Wasser verschiedener Autoren

# Henry-Koeffizienten



Henry-Koeffizienten nach Rolf Sander, Air Chemistry Department, Max Planck Institut of Chemistry

# Wirtschaftlichkeit der Absorption

Prof. Dr.-Ing. B. Lohrengel  
Physikalisch-chemische Verfahrenstechnik

Absorption

Seite -90-

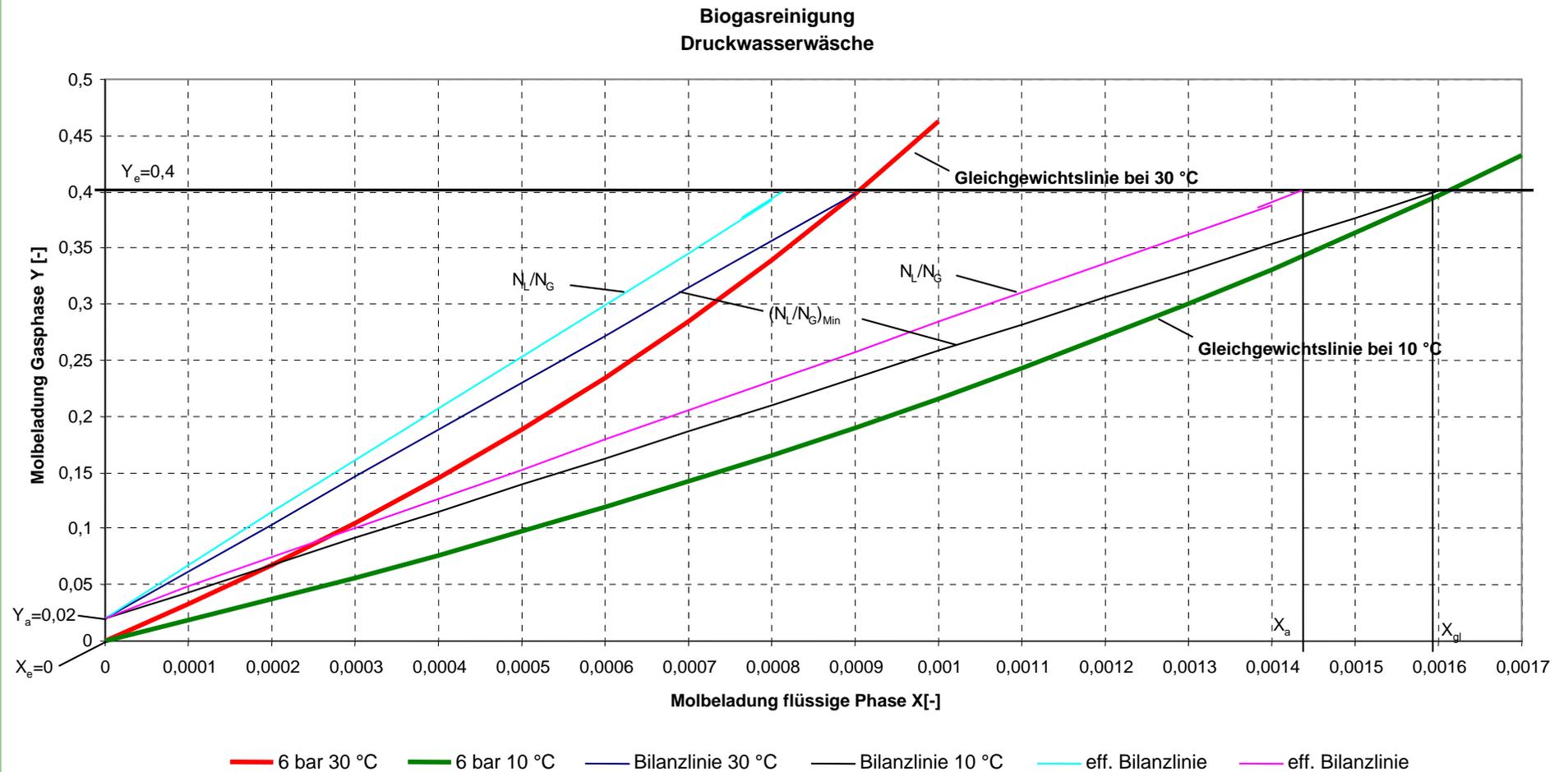
Wird als Maßstab für den wirtschaftlichen Einsatz der Absorption ein Henry-Koeffizient kleiner 10 vorausgesetzt, zeigt sich, dass für viele Gase (z.B. Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Ethylen, Kohlendioxid) Wasser nicht als Absorbens geeignet ist.

Gas	Henry-Koeffizienten [bar mol/mol] 40-50°C	Gas	Henry-Koeffizienten [bar mol/mol] 40-50°C
Stickstoff	115000	Blausäure	5,8
Wasserstoff	77500	Aceton	4,76
Kohlenmonoxid	77000	Ammoniak	2,7
Sauerstoff	59600	i-Butanol	1,79
Ethylen	18700	N-Propanol	1,04
Distickstoffoxid	4700	Methanol	0,83
Kohlendioxid	2870	Ethanol	0,75
Chlor	903	Anilin	0,28
Dichlormethan	508	Acrylsäure	0,052
Brom	194	Phenol	0,044
Acrylnitril	7,5		

Abbildung 2.61 Henry-Koeffizienten (Absorbens: Wasser T = 40°C – 50°C)

Bei Henry-Koeffizienten über zehn ist die Wirtschaftlichkeit der Absorption genau zu prüfen.

# Bilanzgerade und Gleichgewichtslinie



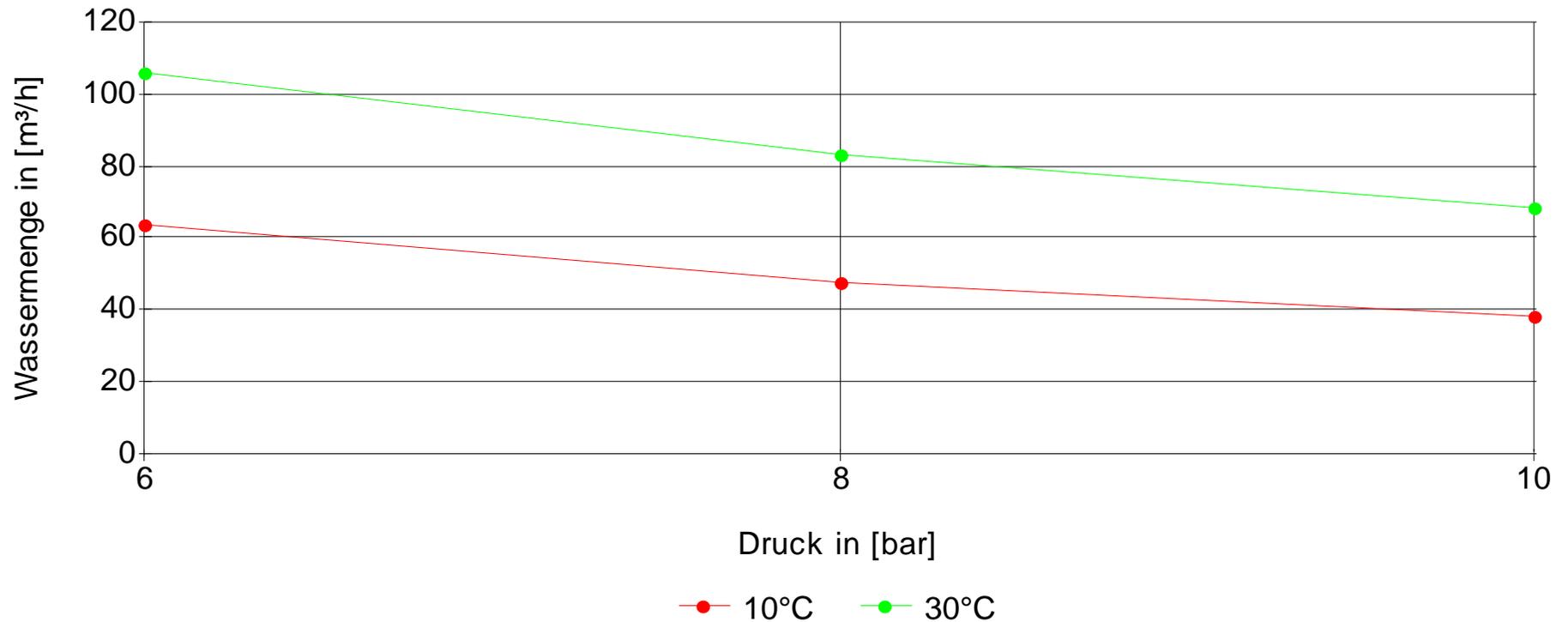
# Waschmittelmengen

Berechnung der Waschmittelmenge										
System: Biogas-CO2-Wasser										
Beispiel	Ye	0,4	Xgl	aus Gleichgewichtslinie						
	Ya	0,02	Xe	0						
		$(NL/NG)_{min} = (Ye - Ya) / (Xgl - Xe)$								
		$(NL/NG)_{praktisch} = 1,25 * (NL/NG)_{min}$								
Druck	6 bar									
Temperatur	xgl	(NL/NG) <sub>min</sub>	(NL/NG) <sub>p</sub>	NG	NL	Wassermenge				
°C				kmol/h	Kmol/h	m <sup>3</sup> /h	T	6	8	10
10	0,0015	253,33	316,67	11,16	3.534,00	63,61	°C			
30	0,0009	422,22	527,78	11,16	5.890,00	106,02	10	63,612	47,709	38,1672
							30	106,02	82,972174	68,155714
Druck	8 bar									
Temperatur	xgl	(NL/NG) <sub>min</sub>	(NL/NG) <sub>p</sub>	NG	NL	Wassermenge				
°C				kmol/h	Kmol/h	m <sup>3</sup> /h				
10	0,002	190,00	237,50	11,16	2.650,50	47,71				
30	0,00115	330,43	413,04	11,16	4.609,57	82,97				
Druck	10 bar									
Temperatur	xgl	(NL/NG) <sub>min</sub>	(NL/NG) <sub>p</sub>	NG	NL	Wassermenge				
°C				kmol/h	Kmol/h	m <sup>3</sup> /h				
10	0,0025	152,00	190,00	11,16	2.120,40	38,17				
30	0,0014	271,43	339,29	11,16	3.786,43	68,16				

Berechnung der erforderlichen Waschmittelmengen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen

# Waschmittelmengen

## Biogasreinigung Druckwasserwäsche



Berechnung der erforderlichen Waschmittelmengen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen

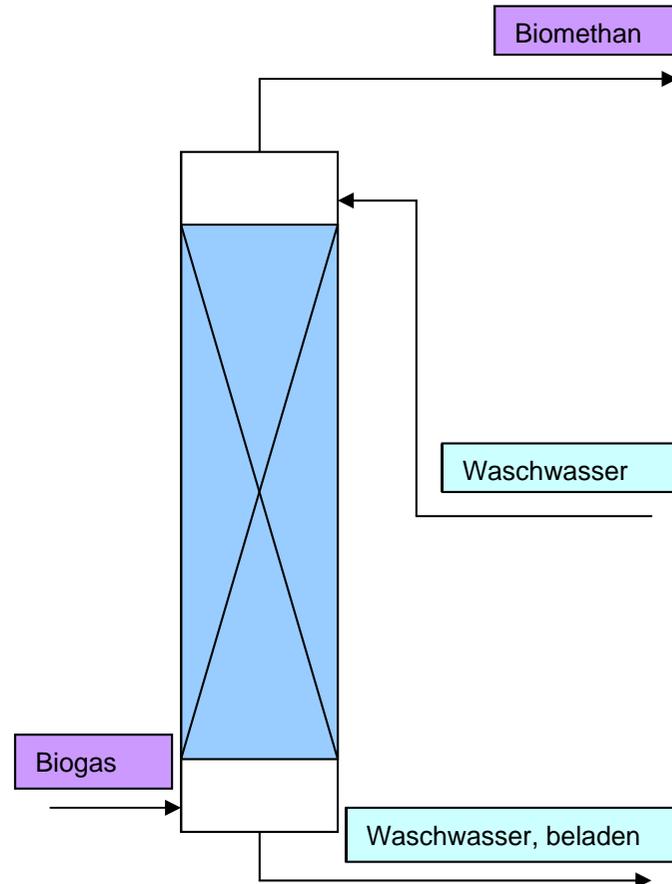
# Druckwasserwäsche - Beispiel 1

## Schlussfolgerungen

1. Enorme Wassermenge
2. Je höher der Druck, um so geringer die Wassermenge
3. Je höher der Druck, um so höher die Methanverluste

## Biogaszusammensetzung

	Vol.%
CH <sub>4</sub>	53
H <sub>2</sub>	1
CO <sub>2</sub>	40
N <sub>2</sub>	2
O <sub>2</sub>	1
H <sub>2</sub> O	3
Summe	100
Volumen Nm <sup>3</sup> /h	250



## Biomethanzusammensetzung

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
	Vol.%		
CH <sub>4</sub>	90,88	91	91,27
H <sub>2</sub>	1,7	1,72	1,74
CO <sub>2</sub>	2,01	1,88	1,59
N <sub>2</sub>	3,45	3,48	3,53
O <sub>2</sub>	1,71	1,71	1,72
H <sub>2</sub> O	0,25	0,21	0,15
Summe	100	100	100
Volumen Nm <sup>3</sup> /h	141,22	140,9	138,04

## Washwassermengen

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
Wassermenge	m <sup>3</sup> /h		
T 10°C	64	48	38
T 30°C	106	83	68

## Washwasserbeladungen

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
T=10°C dT °C	0,38		
CO <sub>2</sub> kg/h	190,6	190,6	190,6
CH <sub>4</sub> kg/h	2,5	2,6	4,1
Methan- verluste in %	2,73	2,84	4,47
T=30°C dT °C	0,22		
CO <sub>2</sub> kg/h	190,6	190,6	190,6
CH <sub>4</sub> kg/h	2,8	2,9	5,5
Methan- verluste in %	3,06	3,17	6,0

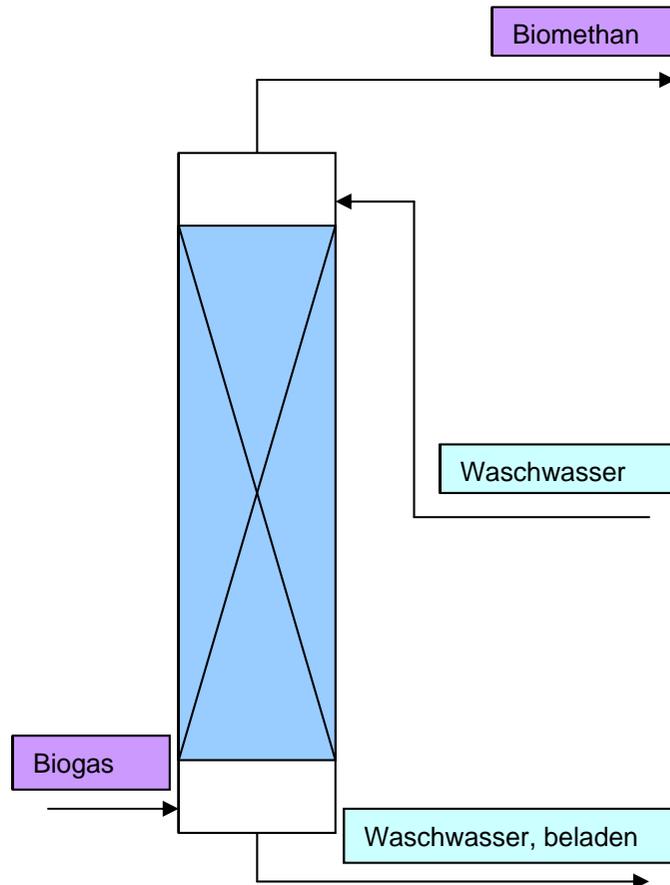
# Druckwasserwäsche - Beispiel 2

## Schlussfolgerungen

4. Biomethankonzentrationen über 95-96 Vol.% können nur bei inertem (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)-Anteil im Biogas von unter 1,5 Vol.% erreicht werden.

## Biogaszusammensetzung

	Vol.%
CH <sub>4</sub>	55,5
H <sub>2</sub>	0
CO <sub>2</sub>	40
N <sub>2</sub>	1
O <sub>2</sub>	0,5
H <sub>2</sub> O	3
Summe	100
Volumen Nm <sup>3</sup> /h	250



## Biomethanzusammensetzung

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
	Vol.%	Vol.%	Vol.%
CH <sub>4</sub>	95,18	95,25	95,64
H <sub>2</sub>	0	0	0
CO <sub>2</sub>	2,01	1,96	1,59
N <sub>2</sub>	1,72	1,75	1,76
O <sub>2</sub>	0,85	0,85	0,86
H <sub>2</sub> O	0,24	0,19	0,15
Summe	100	100	100
Volumen Nm <sup>3</sup> /h	141,22	140,9	138,04

## Washwassermengen

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
Wassermenge	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h
T 10°C	64	48	38
T 30°C	106	83	68

## Washwasserbelastungen

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
T=10°C dT °C	0,38	0,50	0,63
CO <sub>2</sub> kg/h	190,6	190,6	190,6
CH <sub>4</sub> kg/h	2,5	3,4	4,2
Methan-verluste in %	2,73	3,71	4,58
T=30°C dT °C	0,22	0,28	0,35
CO <sub>2</sub> kg/h	190,6	190,6	190,6
CH <sub>4</sub> kg/h	2,9	5	5,6
Methan-verluste in %	3,17	5,46	6,11

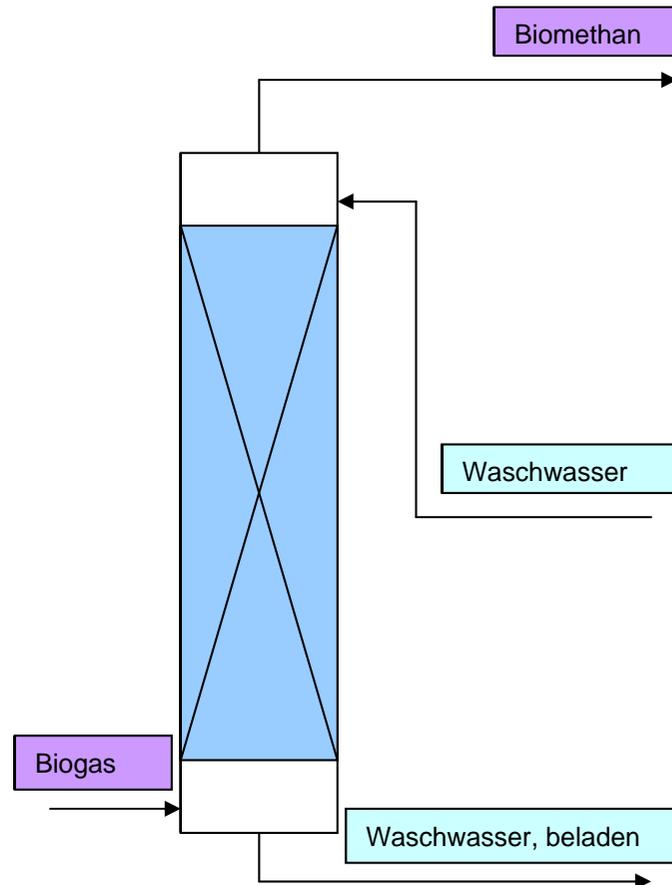
# Druckwasserwäsche - Beispiel 3

## Schlussfolgerungen

5. Hohe Biomethan-konzentrationen bewirken hohe Methanverluste

## Biogaszusammensetzung

	Vol.%
CH <sub>4</sub>	56
H <sub>2</sub>	0
CO <sub>2</sub>	40
N <sub>2</sub>	0,8
O <sub>2</sub>	0,2
H <sub>2</sub> O	3
Summe	100
Volumen Nm <sup>3</sup> /h	250



## Biomethanzusammensetzung

	10 °C		
	6 bar	8 bar	10 bar
	Vol.%	Vol.%	Vol.%
CH <sub>4</sub>	96,04	96,16	96,53
H <sub>2</sub>	0	0	0
CO <sub>2</sub>	2	1,91	1,58
N <sub>2</sub>	1,38	1,4	1,4
O <sub>2</sub>	0,34	0,34	0,34
H <sub>2</sub> O	0,24	0,19	0,15
Summe	100	100	100
Volumen Nm <sup>3</sup> /h	142,43	139,14	138,46

## Washwassermengen

	10 bar		
	6 bar	8 bar	10 bar
Wassermenge	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h
T 10°C	64	48	38
T 30°C	106	83	68

## Washwasserbelastungen

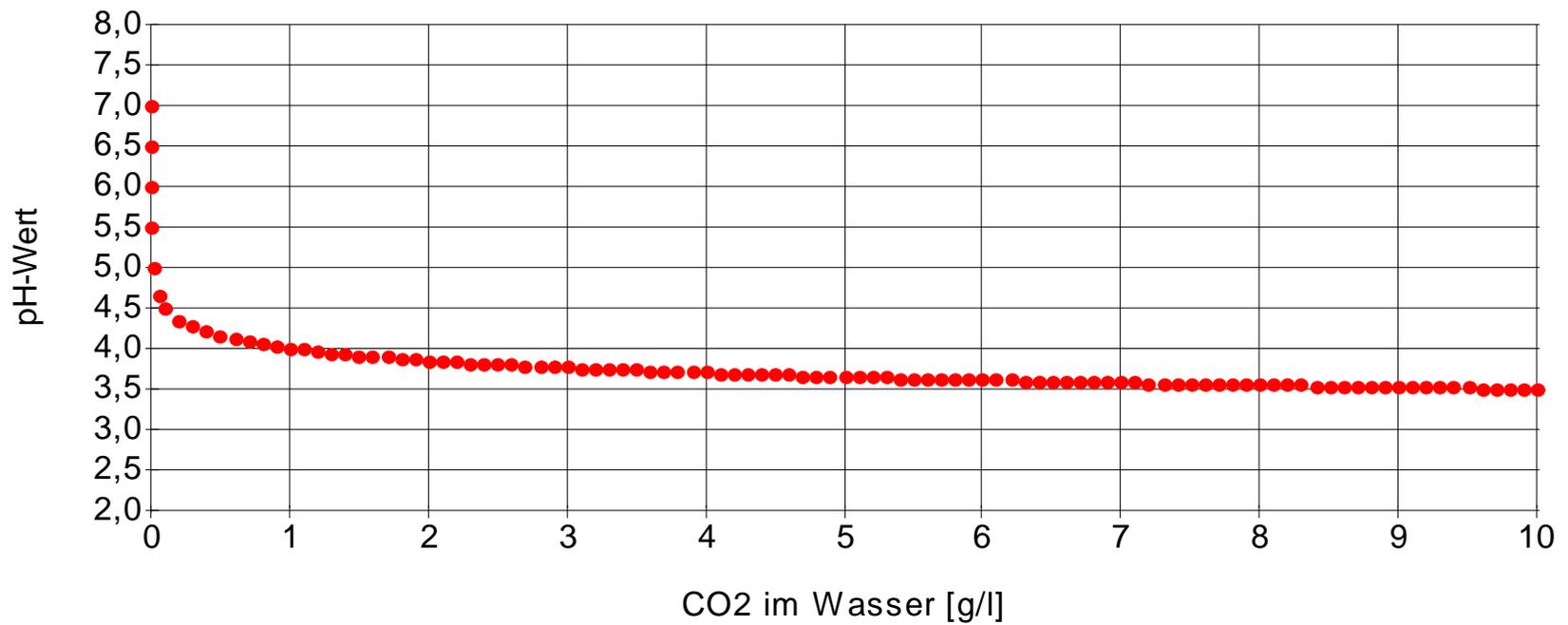
	10 bar		
	6 bar	8 bar	10 bar
T=10°C dT °C	0,38	0,50	0,63
CO <sub>2</sub> kg/h	190,6	190,6	190,6
CH <sub>4</sub> kg/h	2,5	3,4	4,3
Methan-verluste in %	2,73	3,71	4,69
T=30°C dT °C	0,22	0,28	0,35
CO <sub>2</sub> kg/h	190,6	190,6	190,6
CH <sub>4</sub> kg/h	2,9	5	5,7
Methan-verluste in %	3,17	5,46	6,2

# Kolonnenhöhe

Reinigungsleistung CO <sub>2</sub> -Abscheidung Vol. % Waschwassermenge m <sup>3</sup> /h	Kolonnenhöhe in Meter Systemtemperatur °C	
	10°C	30°C
Von 40 auf 2	18	22
Von 40 auf 1	34	28
Von 40 auf 0,5	43	36
Von 40 auf 0,1	63	55

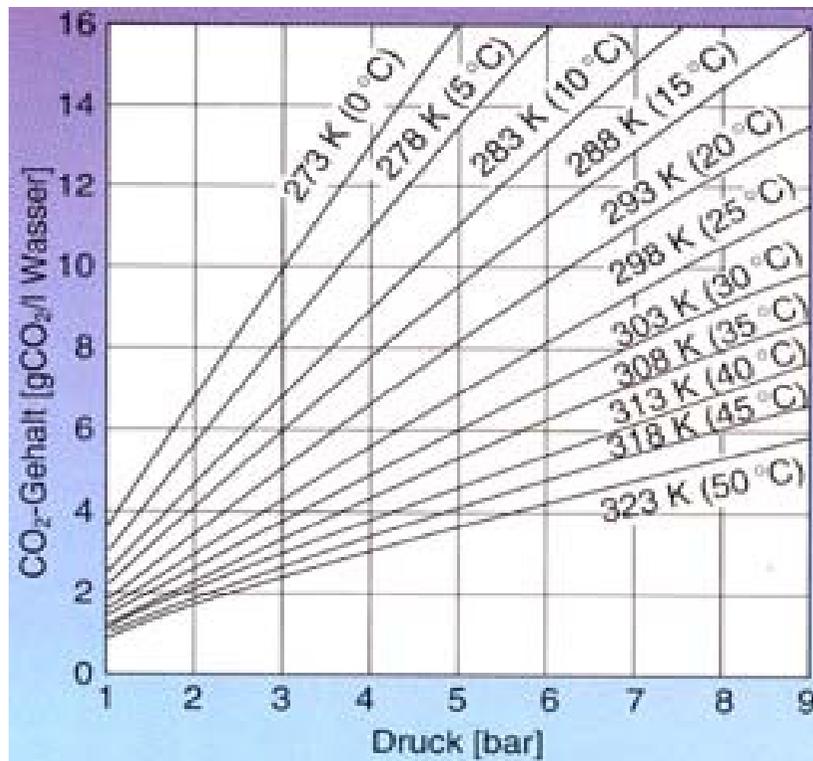
# pH-Wert-Berechnung

**pH-Wert-Berechnung**  
System: Wasser-Kohlendioxid



pH-Wert der Waschlösung im Waschwasser

# Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser



Temp. (°C)	Sauerstoff	Stickstoff	CO <sub>2</sub>
0	0,0676	0,0281	3,26
10	0,0526	0,0226	2,28
20	0,0428	0,0190	1,67
30	0,0364	0,0166	1,28
50	0,0291	0,0137	0,82
70	0,0258	0,0129	0,59
90	0,0246	0,0125	-----

Löslichkeiten von CO<sub>2</sub> in Wasser bei Normaldruck (g/l)

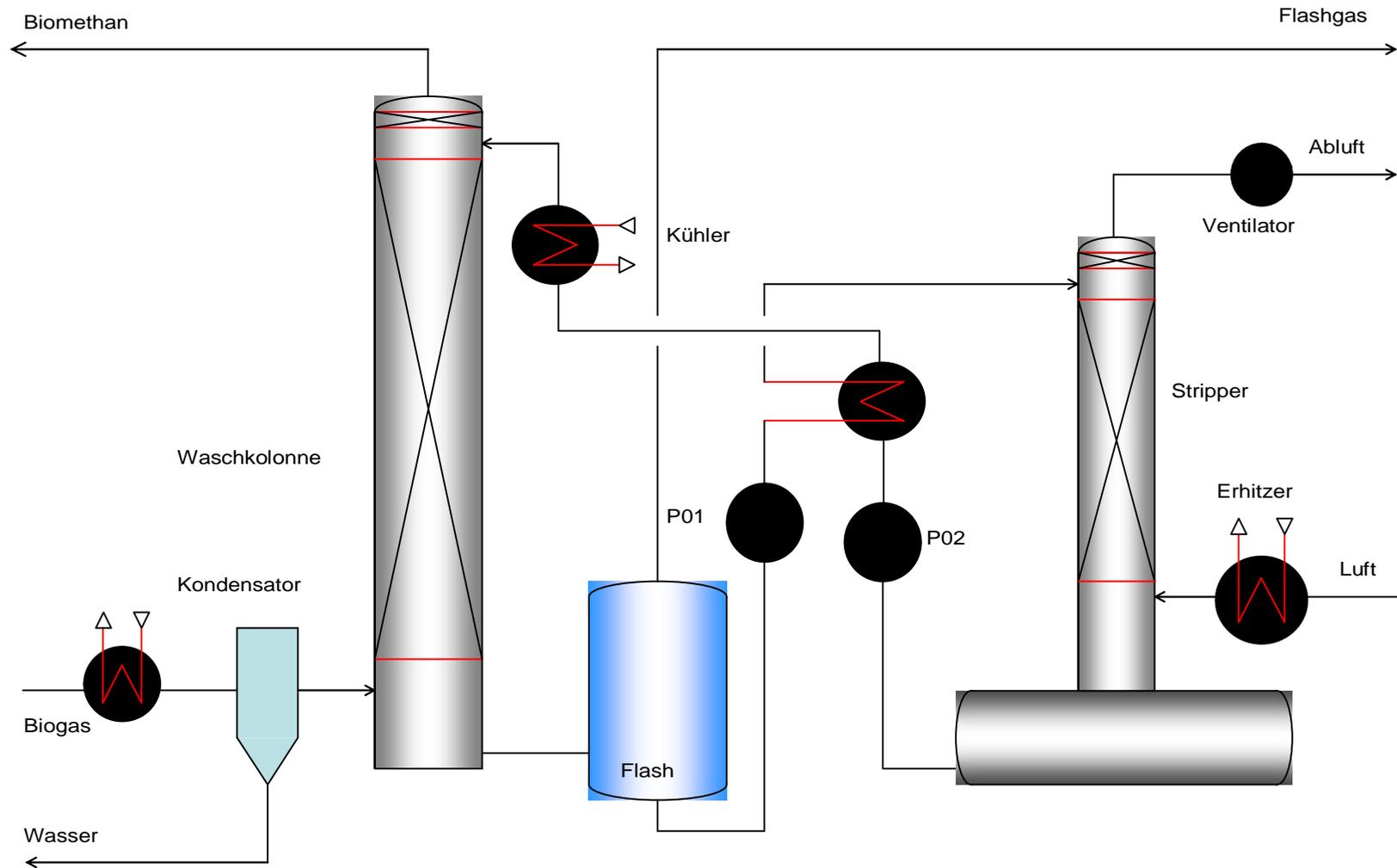
# TA-Luft Grenzwerte

Klasse II	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Schwefelwasserstoff</li> <li style="padding-left: 20px;">den Massenstrom je Stoff</li> <li style="padding-left: 20px;">oder</li> <li style="padding-left: 20px;">die Massenkonzentration je Stoff</li> </ul>	<p>15 g/h</p> <p>3 mg/m<sup>3</sup></p>
Klasse III	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ammoniak</li> <li>- gasförmige anorganische Chlorverbindungen, soweit nicht in Klasse I oder Klasse II enthalten, angegeben als Chlorwasserstoff</li> <li style="padding-left: 20px;">den Massenstrom je Stoff</li> <li style="padding-left: 20px;">oder</li> <li style="padding-left: 20px;">die Massenkonzentration je Stoff</li> </ul>	<p>0,15 kg/h</p> <p>30 mg/m<sup>3</sup></p>

# Selexolwäsche

- 4-1 Grundfließbild Selexol-Verfahren
- 4-2 Gleichgewichtsdaten von Clariant für Genosorb 1753
- 4-3 Gleichgewichtsdaten von SFA Pacific
- 4-4 Vergleich Löslichkeiten Wasser/Genosorb
- 4-5 Bilanzwerte Selexolprozess
- 4-6 Berechnung Durchlaufwäsche ohne Regeneration

# Grundfließbild



# Gleichgewichtsdaten

## ® Genosorb

CH <sub>4</sub>	Methan <i>Methane</i>	0.2	CH <sub>3</sub> SH	Methylmercaptan <i>Methyl mercaptan</i>	68.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan <i>Ethane</i>	1.3	O <sub>2</sub>	Sauerstoff <i>Oxygen</i>	0.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen <i>Ethene</i>	1.7	CO	Kohlenmonoxid <i>Carbon monoxide</i>	0.08
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ethin <i>Ethine</i>	13.6	CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid <i>Carbon dioxide</i>	3.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan <i>Propane</i>	3.1	COS	Kohlenoxidsulfid <i>Carbon oxysulphide</i>	7.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butan <i>n-Butane</i>	7.0	CS <sub>2</sub>	Schwefelkohlenstoff <i>Carbon disulphide</i>	72.0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-Pentan <i>n-Pentane</i>	16.6	H <sub>2</sub>	Wasserstoff <i>Hydrogen</i>	0.03
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-Pentan <i>i-Pentane</i>	13.4	HCN	Cyanwasserstoff <i>Hydrogen cyanide</i>	6600
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-Hexan <i>n-Hexane</i>	33.0	H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff <i>Hydrogen sulphide</i>	21
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzol <i>Benzene</i>	759	NH <sub>3</sub>	Ammoniak <i>Ammonia</i>	14.6
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-Heptan <i>n-Heptane</i>	72.0	SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid <i>Sulphur dioxide</i>	280
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Thiophen <i>Thiophene</i>	1620			

Löslichkeiten verschiedener Gase bei 25°C (N cm<sup>3</sup>/g · bar)  
gemessen in Tetraethylenglykoldimethylether (Genosorb 300 und 1753)

# Gleichgewichtsdaten

Component	Solubility Index <sup>a</sup>	Solubility Ncm <sup>2</sup> /g.bar, @25°C
H <sub>2</sub>	0.2	0.03
CO	0.8	0.08
CH <sub>4</sub>	1.0	0.2
CO <sub>2</sub>	15	3.1
COS	35	7.0
H <sub>2</sub> S	134	21
CH <sub>3</sub> SH	340	68
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,800	759
H <sub>2</sub> O	11,000	2,200
HCN	38,000	6,600

<sup>a</sup>  $K' \text{ CH}_4 / K' \text{ Component}$

Sources: DOW, Clariant GmbH - Gleichgewichtsdaten von SFA Pacific

# Löslichkeiten und Bilanzen

Medium	Temperatur	L CO <sub>2</sub>	L CH <sub>4</sub>
Wasser	20 °C	1.685 g/l	24 g/l
Genosorb	25 °C	6.009 g/l	140 g/l

Vergleich Löslichkeiten  
Wasser/Genosorb

Messstelle	Biogas	Erdgas	Stripp- und Flashgas
Volumen	250 m <sup>3</sup> /h	132 m <sup>3</sup> /h	415 m <sup>3</sup> /h
Taupunkt	+35 °C	-40 °C	+33 °C
Methan	66 Vol. %	98 Vol. %	6 Vol. % *
CO <sub>2</sub>	29 Vol. %	< 2 Vol. %	28 Vol. %
H <sub>2</sub> S-Gehalt	550 mg/Nm <sup>3</sup>	< 0,2 mg/Nm <sup>3</sup>	330 mg/Nm <sup>2</sup>

Bilanzwerte Selexolprozess  
(Biogas ohne Luftanteil,  
keine biologische Entschwefelung)

\* UEG-Ex-Grenze = 5-15 Vol. %

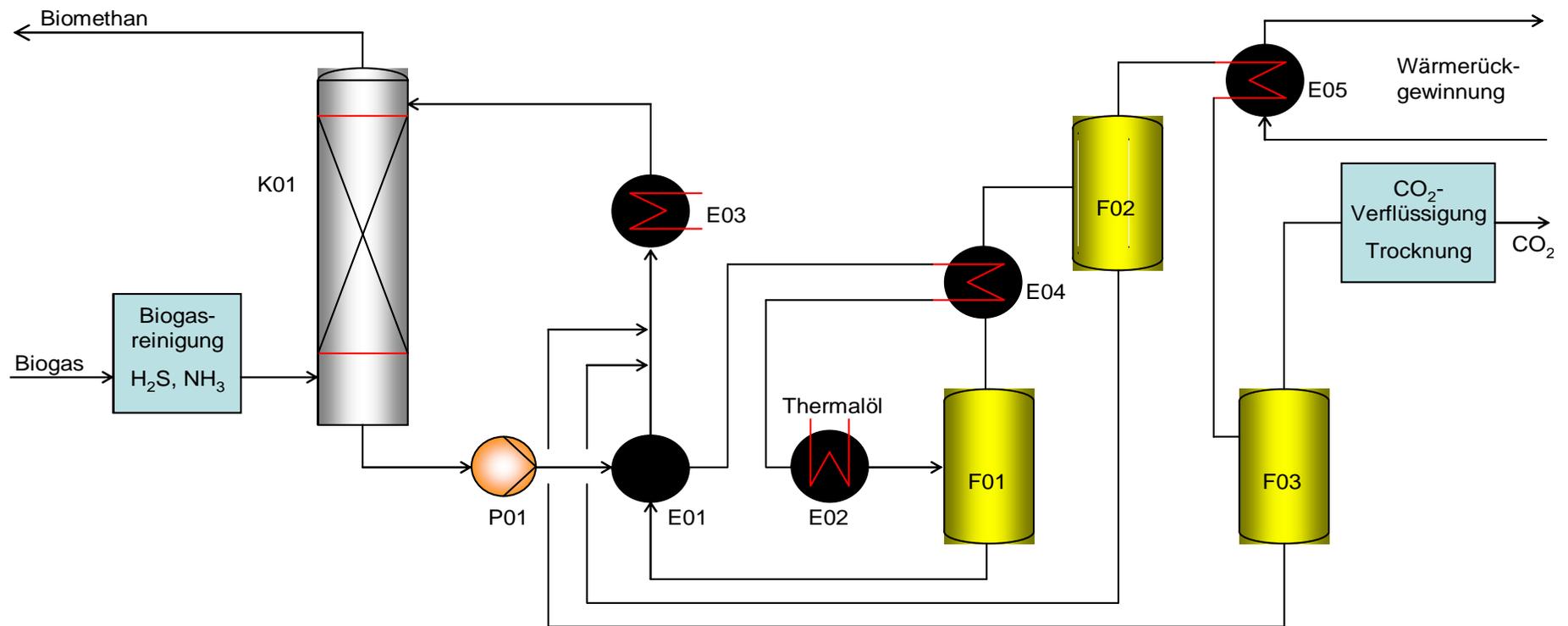
Messstelle	Erdgasqualität
Wassergehalt	1,48 Vol. %
Taupunkt	+13 °C
Methan	88,7 Vol. %
CO <sub>2</sub>	9,9 Vol. %
H <sub>2</sub> S-Gehalt	< 0,001 g/Nm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub> -Gehalt	< 0,002 g/Nm <sup>3</sup>

Biogaswäsche mit Genosorb und  
verunreinigt mit Wasser

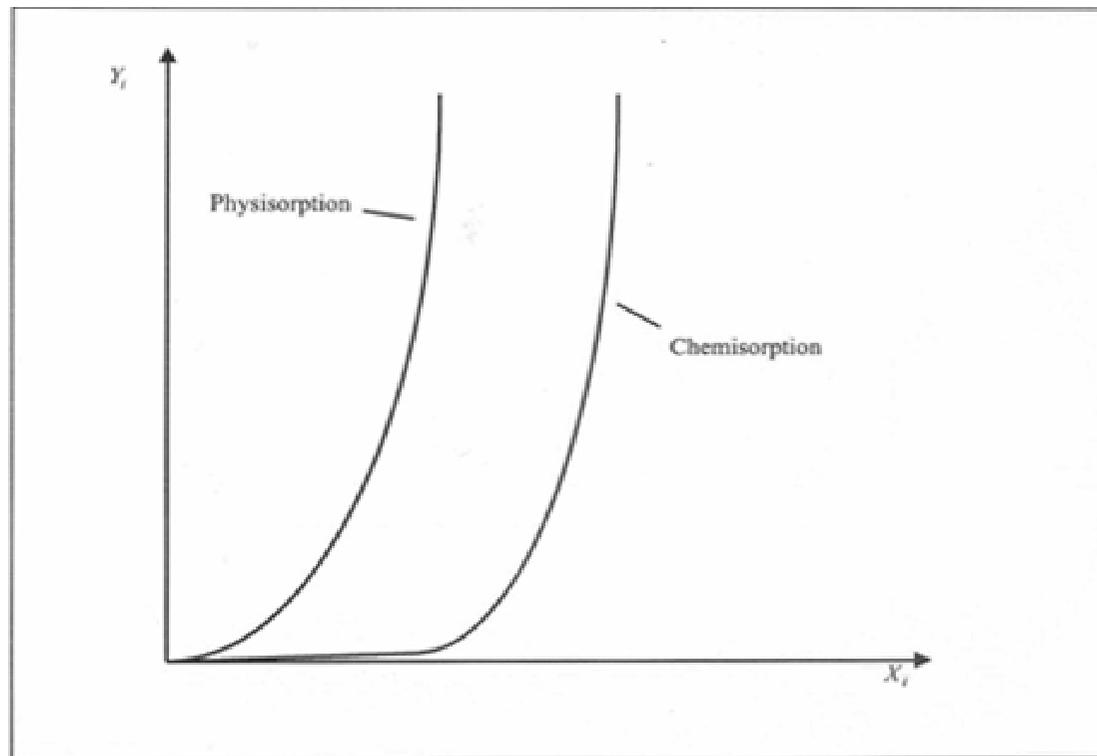
# Aminwäsche

- 5-1 Grundfließbild drucklose Aminwäsche
- 5-2 Gleichgewichtsdiagramm
- 5-3 Selektivität und Kapazität
- 5-4 Pilot- und Laboranlage
- 5-5 mobile Regeneriereinheit für Waschlösung
- 5-6 Reaktionsgeschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Bindung
- 5-7 CO<sub>2</sub>-Umsatzberechnung
- 5-8 Anlagenmodell und Bilder

# Grundfließbild



# Gleichgewichtsdiagramm



Gleichgewichtsdiagramm physikalische und chemische Wäsche

# Selektivität und Kapazität

Amin	Selektivität	Kapazität	
		mol H <sub>2</sub> S/mol Amin	mol CO <sub>2</sub> /mol Amin
MDEA	3,85	0,10	0,12
DEA	2,27	0,09	0,32
MEA	0,89	0,07	0,50

Selektivität und Kapazität

Lösungsmittel	Korrosionsrate MPY
30 % Wt. MEA	32
50 % Wt. DEA	25
15 % Wt. MEA	13
20 % Wt. DEA	8
50 % Wt. MDEA	3

Korrosion

# Gleichgewichtsbedingungen

Verfahren	Waschmittel	Absorptiv	Chemische Reaktion
<b>Kaltlaugewäsche</b>	8 % Natronlauge	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	2 NaOH + CO <sub>2</sub> → Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O 2 NaOH + H <sub>2</sub> S → Na <sub>2</sub> S + 2 H <sub>2</sub> O
<b>Heißlaugewäsche</b>	2 % bis 4 % Natronlauge	COS	4 NaOH + COS → Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> S + 2 H <sub>2</sub> O
<b>Kalte Pottasche-Wäsche</b>	10 % bis 12 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 KHCO <sub>3</sub>
<b>Heiße Pottasche-Wäsche</b>	15 % bis 30 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 KHCO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S → KHCO <sub>3</sub> + KHS
<b>Monoäthanolamin (MEA)</b>	10 % bis 20 % MEA in H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	2 HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → (HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>Diäthanolamin (DEA)</b>	10 % bis 25 % DEA in H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH + H <sub>2</sub> S → (HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> S
<b>Ammoniak-Wasser</b>	5 % NH <sub>3</sub> -Wasser	CO <sub>2</sub>	2 NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>Alkacid-Wäsche</b>	Alkacid M (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOK	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	
<b>Kalkwäsche</b>	Ca(OH) <sub>2</sub> oder CaCO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> → CaSO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
<b>Gips-Verfahren</b>	Ca(OH) <sub>2</sub> oder CaCO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	2 Ca(OH) <sub>2</sub> + 2 SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → CaSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O

# Amine Verluste

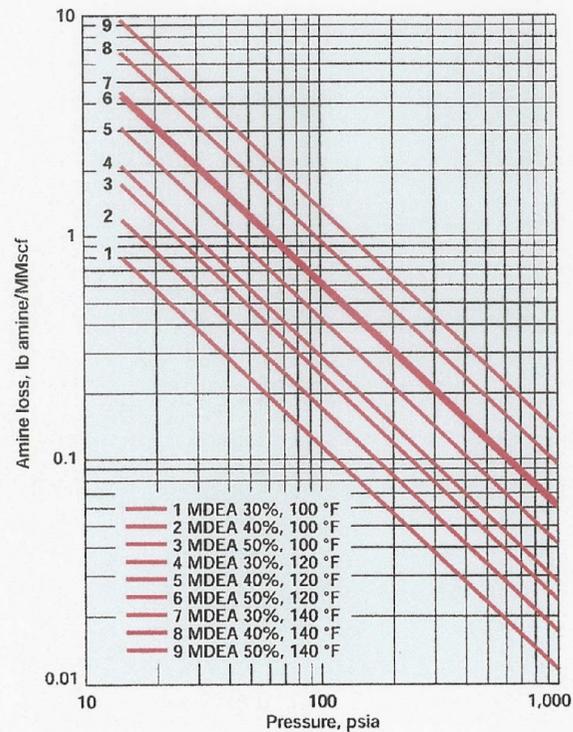


Fig. 3. MDEA vaporization losses.

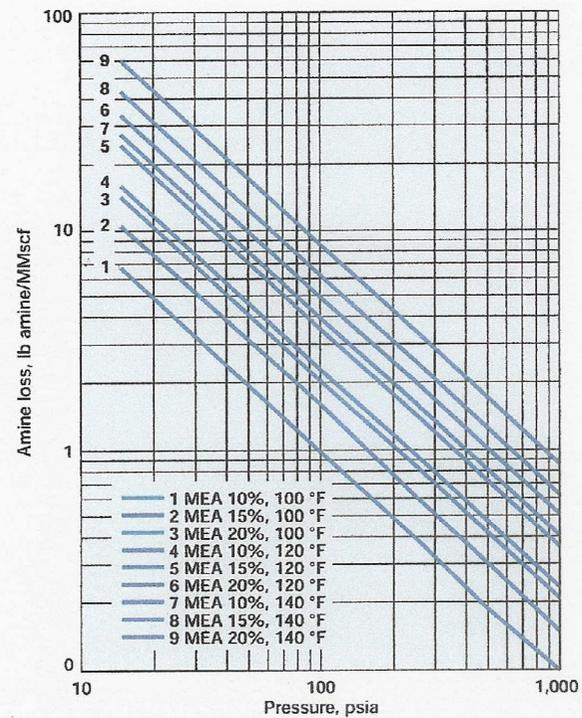


Fig. 1. MEA vaporization losses.

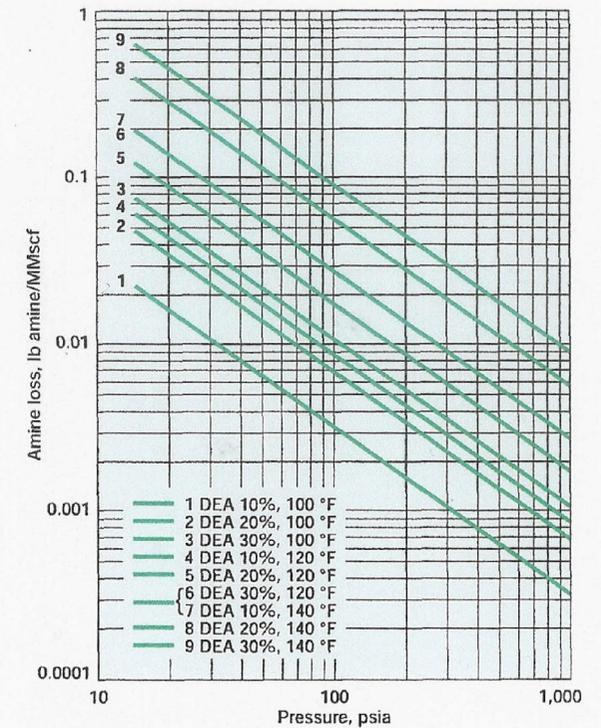


Fig. 2. DEA vaporization losses.

# Pilot- und Laboranlage



Pilotanlage 1 Nm<sup>3</sup>/h



Laboranlage

# Messtechnik

Einsatzfahrzeug mit Messtechnik

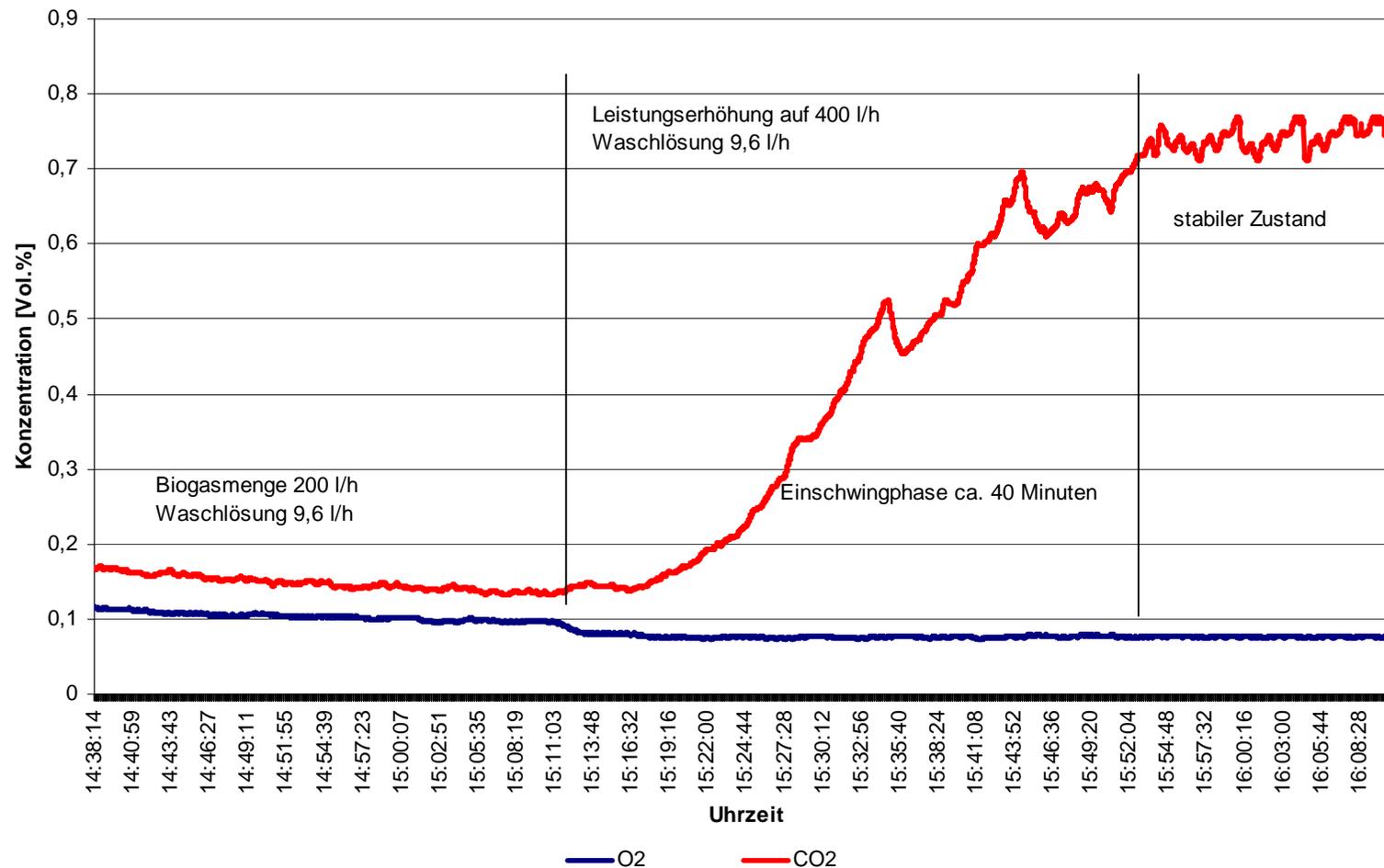


Biogasbefüllstation

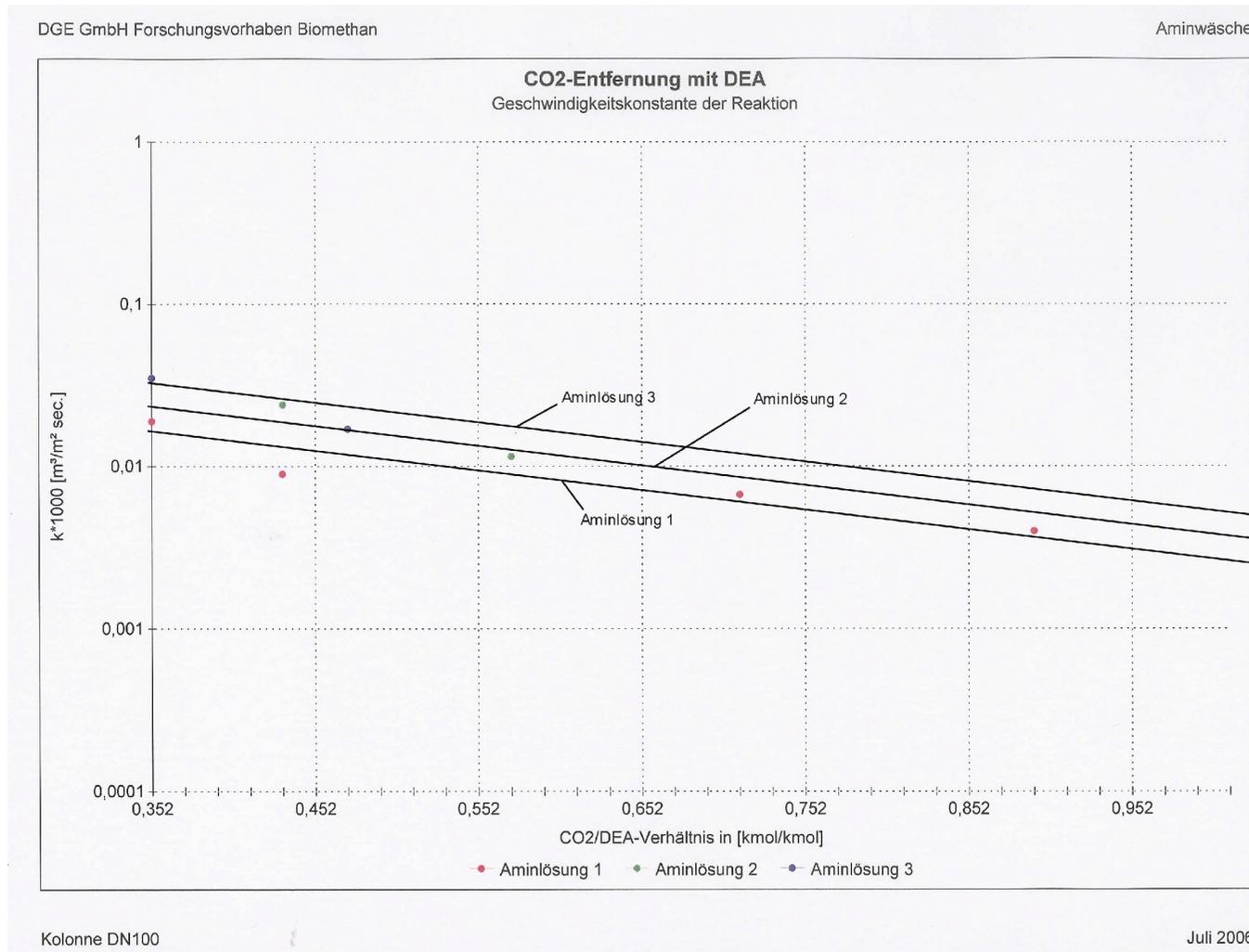


# CO<sub>2</sub>-Gehalt im Biomethan

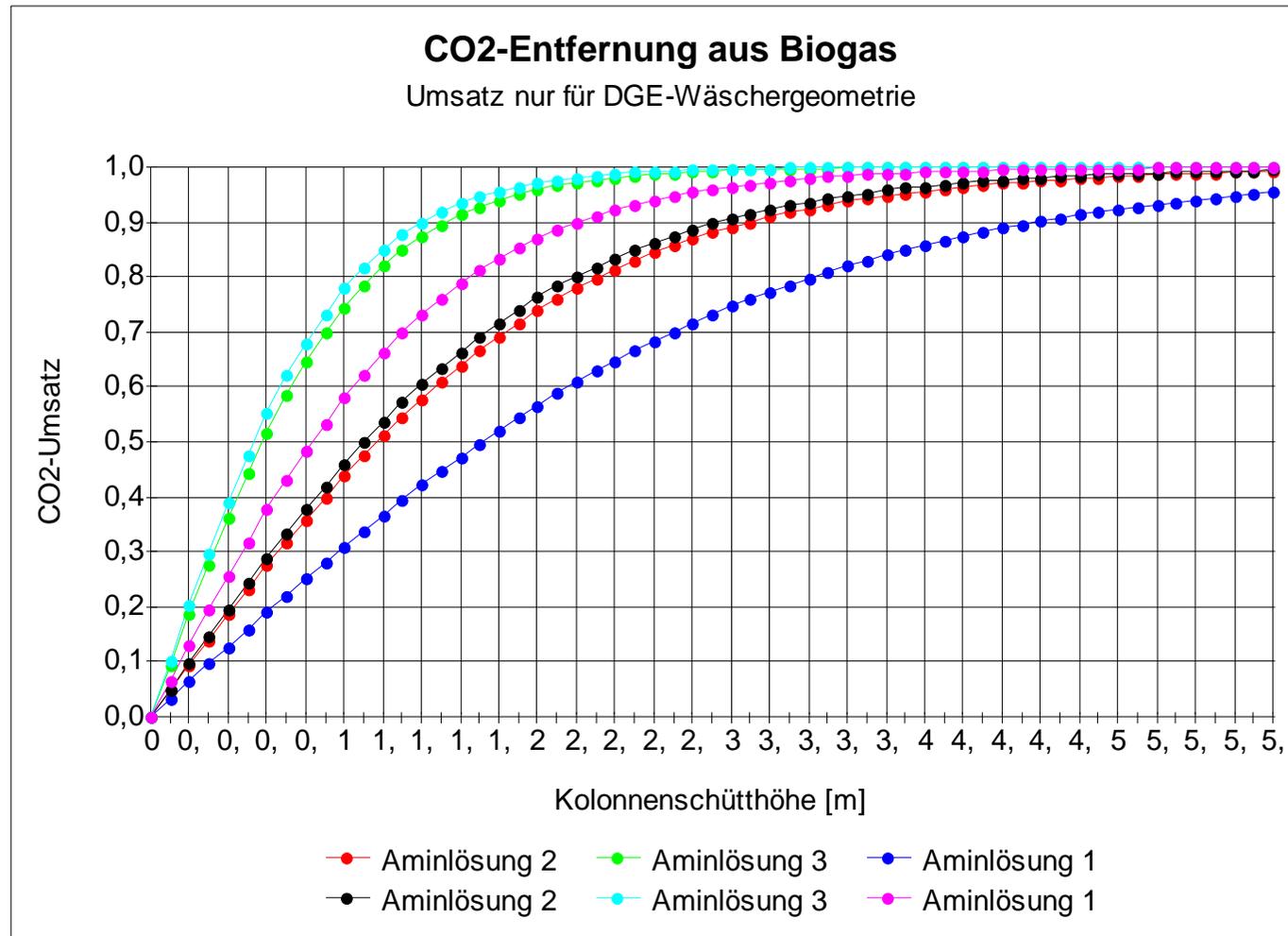
**Biomethanherstellung mit druckloser Aminwäsche**  
**Fahrweise mit beladener und regenerierter Waschlösung 5g CO<sub>2</sub>/l**



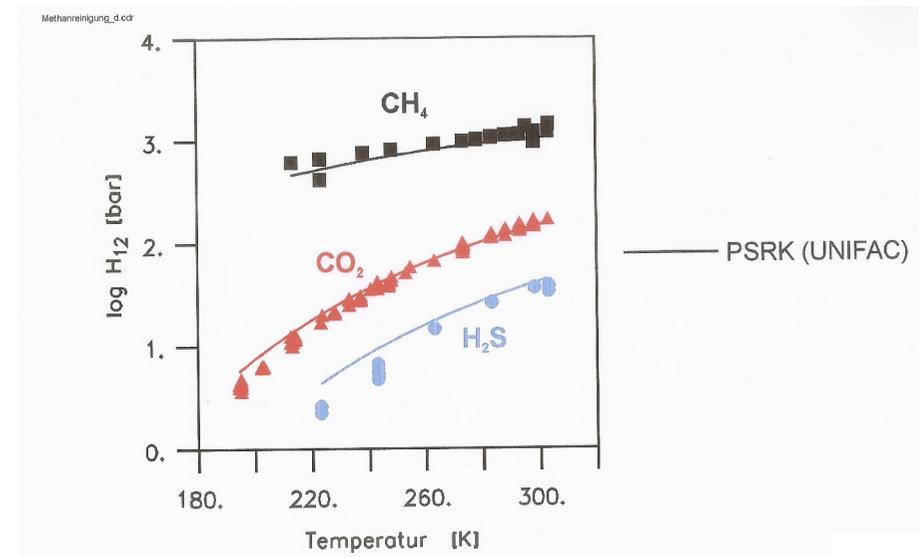
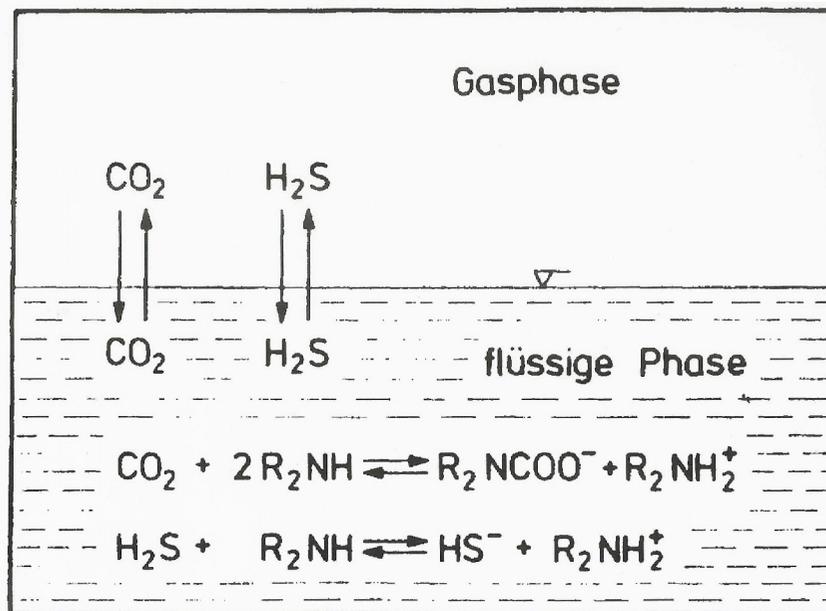
# CO<sub>2</sub>-Bindung



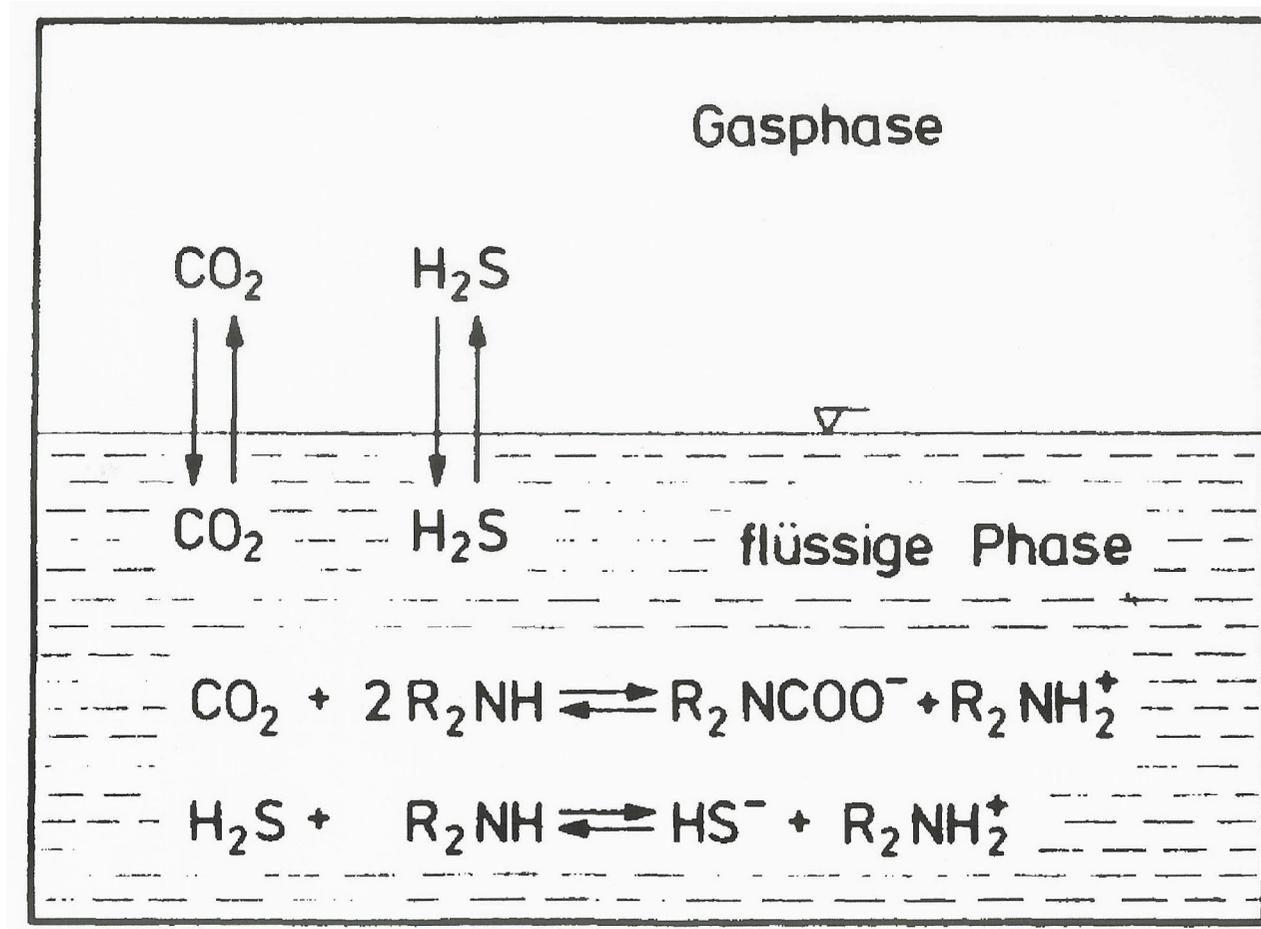
# CO<sub>2</sub>-Umsatzberechnung



# Absorptionskreislauf



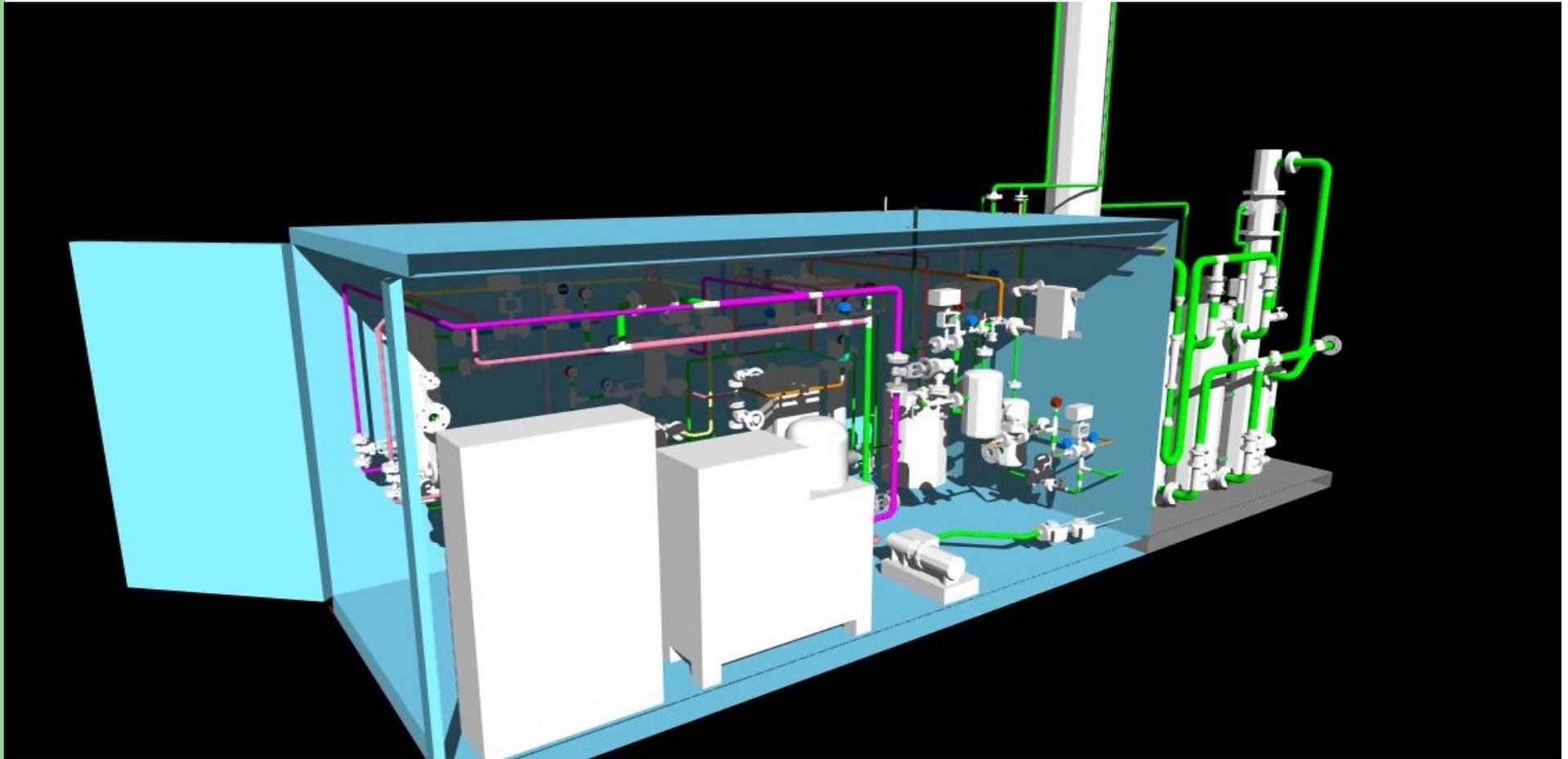
# Gleichgewichte bei der CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S Absorption in Aminlösungen



# Regenerationseinheit für Waschlösungen



# Modell-Anlage



# Anlagenbilder



Versuchsanlage  
Waschkolonne 25 Nm<sup>3</sup>/h



Regeneriereinheit

# Anlagenbilder



Biogasaufbereitungsanlage

# Anlagenbilder

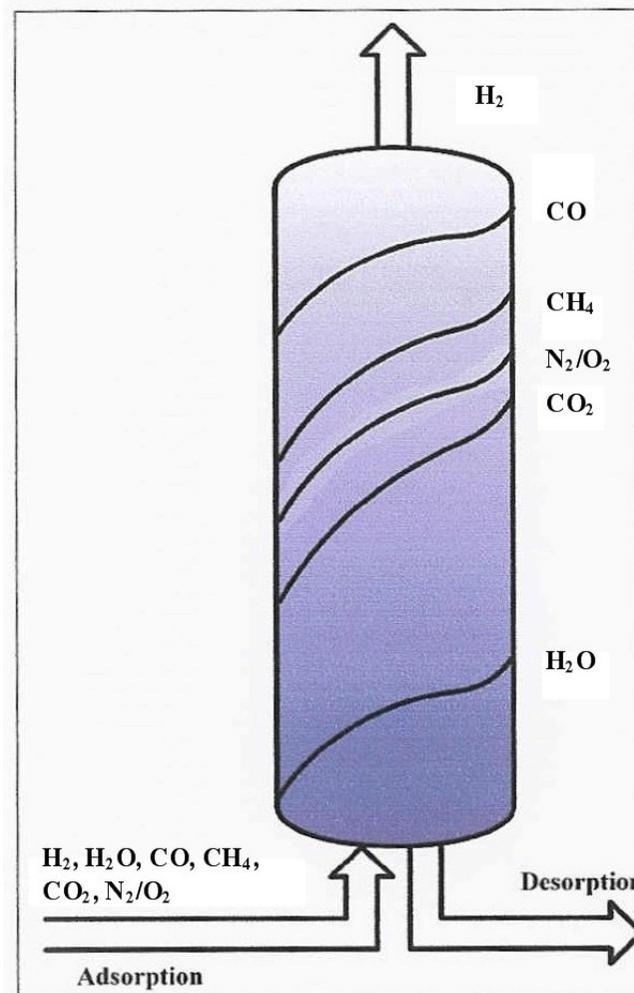


NOx-Waschkolonnen für langsam auflaufende Chemosorption mit Abgasvolumen von 1.000 Nm<sup>3</sup>/h

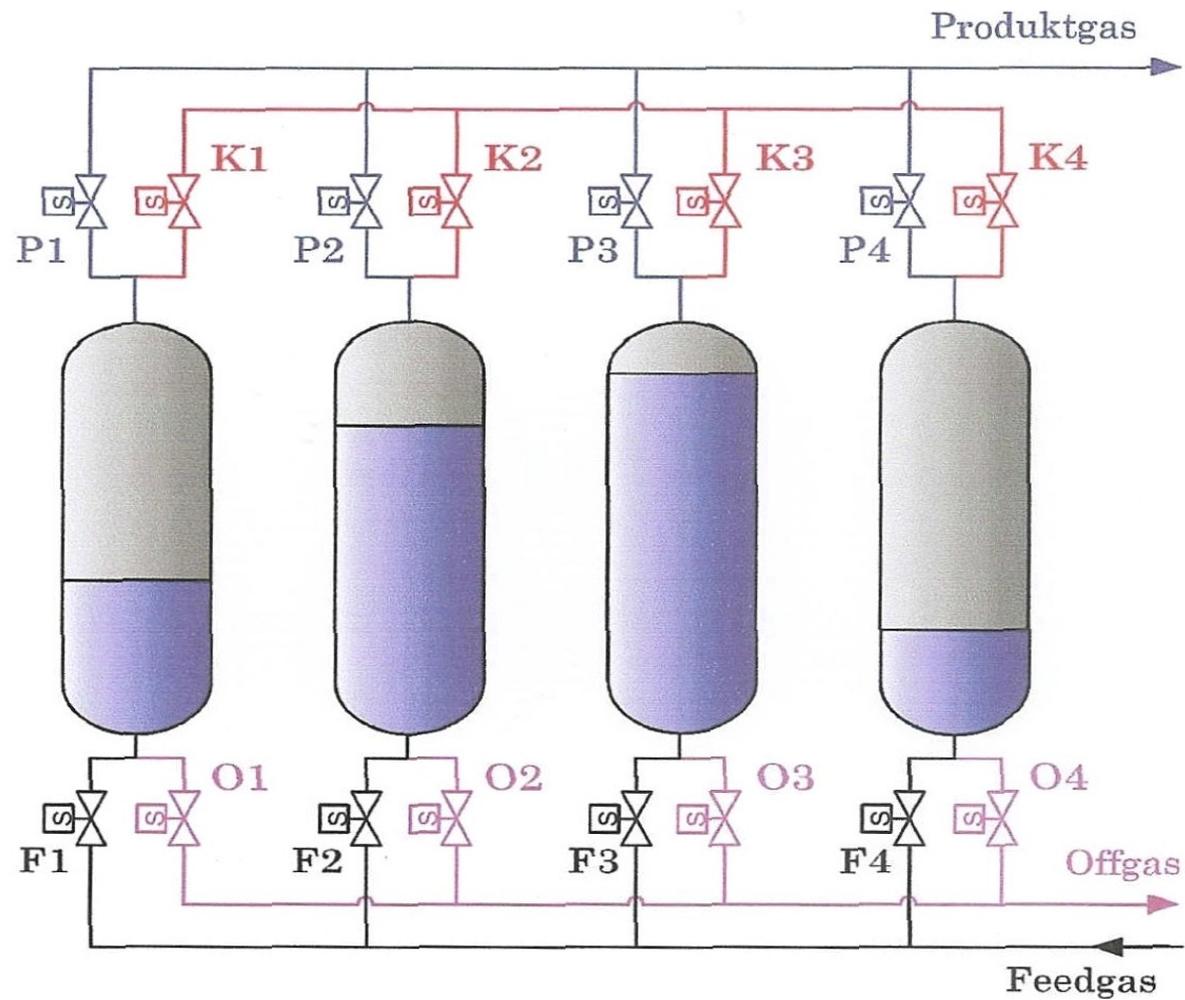
# Druckwechseladsorption

- 6-1 Adsorptionsreihenfolge
- 6-2 Grundfließbild
- 6-3 Gleichgewichtsdiagramm
- 6-4 Druckkurve

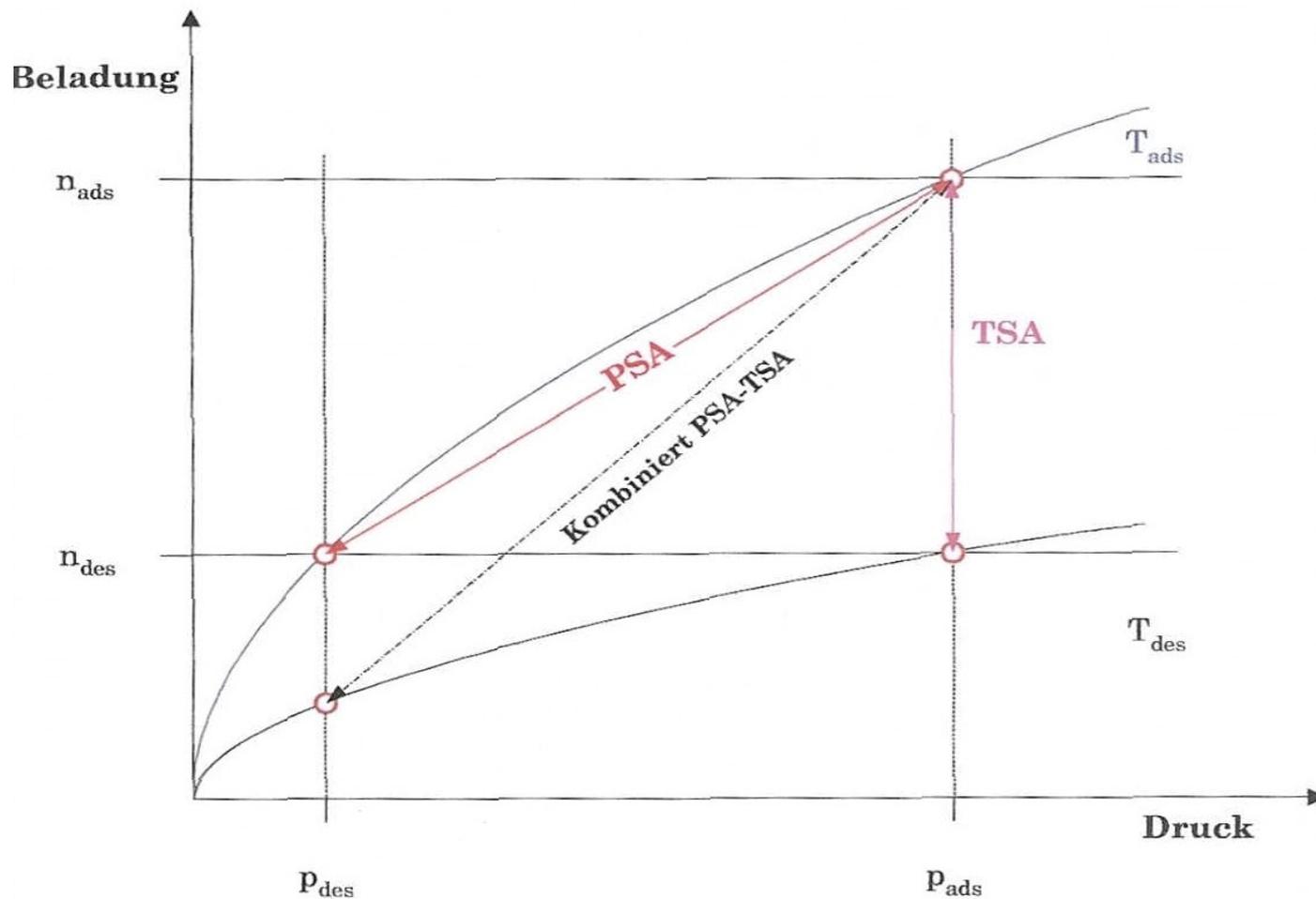
# Adsorptionsreihenfolge



# Grundfließbild

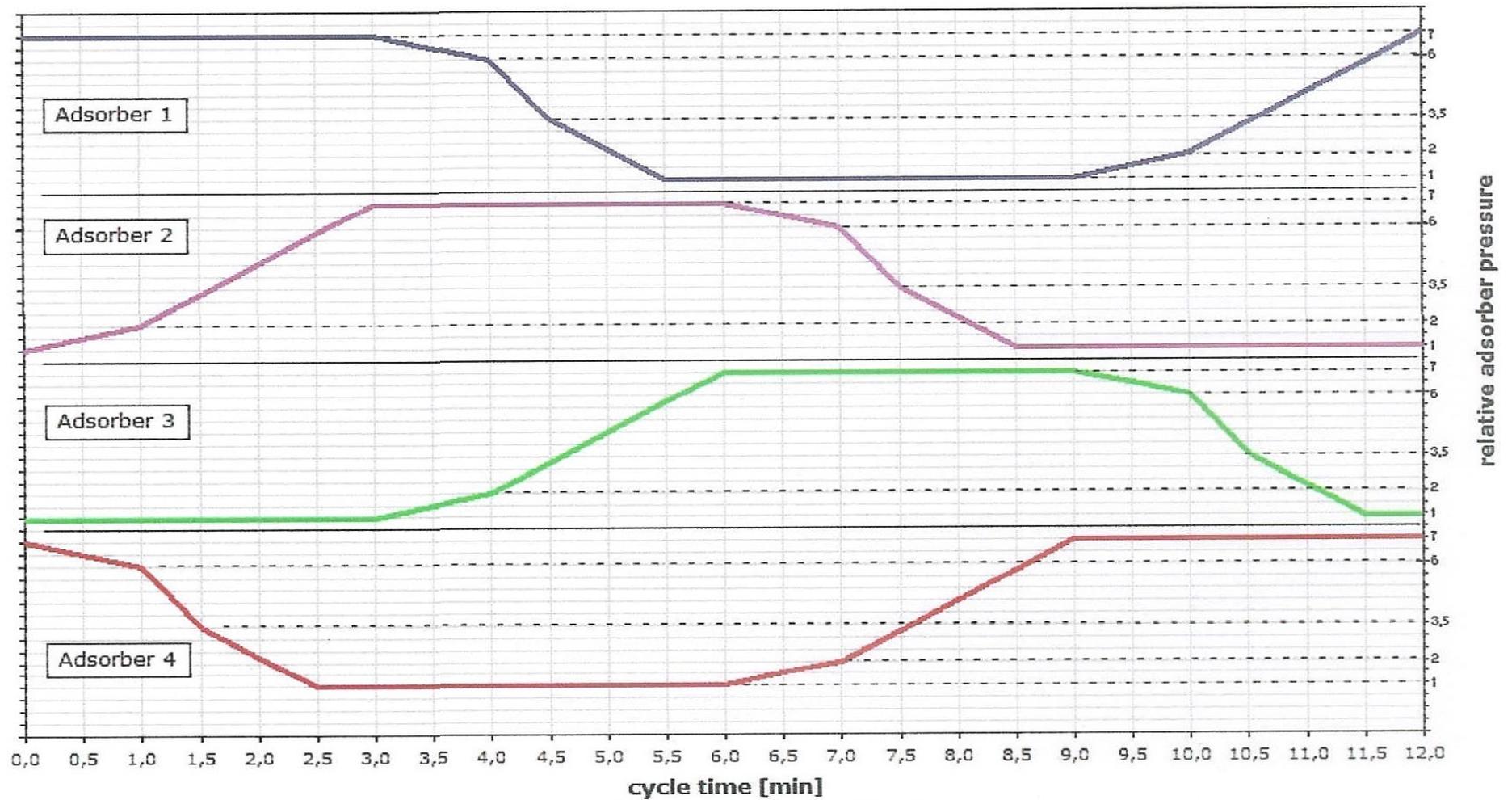


# Gleichgewichtsdiagramm



Gleichgewichtsdiagramm physikalische und chemische Wäsche

# Druckkurve



Druckkurve einer Druckwechseladsorption

# Variantenvergleich

- 7-1 Elektroenergie
- 7-2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Biomethanaufbereitung
- 7-3 Nebeneffekte
- 7-4 Bonusregelungen in Deutschland
- 7-5 Zusammenfassung
- 7-6 Diagramme – Biogasaufbereitungskosten

# Bedarf an Elektroenergie

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach	Aminwäsche drucklos	PSA
Verdichter 6/10 bar	kW	28,5/33,1	28,5/33,1	2,3 (100 mbar)	29,5/34
Pumpe 6/10 bar	kW	37/37	15/15	5	
Vakuumpumpe	kW				10
Kaltwassersatz	kW		15	8	
Kühlwasser	kW	0,5	2	2	0,5
Summe	kW	66/70,5	60,5/65,1	17,3	39,5/44,6
Biogas	kWh/Nm <sup>3</sup>	0,273	0,251	0,069	0,168

# Methanverluste

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach	Aminwäsche drucklos	PSA
Methanverluste	%	2,9-6,5	9,5-18	0,03	4-7
Mittelwert	%	4,7	13,75	0,03	5,5
Brennwertverlust	kW	72,7	212,8	0,5	85,1
BHKW-Wirkungsgr.	%	35	35	35	35
Verlust el. Leistung	kWh	25,4	74,48	0,2	29,8
Biogas	kWh/Nm <sup>3</sup>	0,102	0,298	0,001	0,119

# Gesamtelektrische Bewertung

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach	Aminwäsche drucklos	PSA
Elektroenergie Bedarf	kWh	68,25	62,5	17,3	42,05
Verlust BHKW	kWh	25,4	74,48	0,2	29,8
Summe	kWh	93,65	124,98	17,5	71,85
Biogas	kWh/Nm <sup>3</sup>	0,375	0,499	0,07	0,285

# Energiebedarf für die Regeneration

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach DEA	Aminwäsche drucklos	PSA
molare Adsorptionswärme	MJ/kmol	19,9	13,4	66,4	entfällt
CO <sub>2</sub> -Menge	kmol/h	4,4623	4,4623	4,4623	4,4623
Wärme	kJ/h	88.800	59.795	296.297	0
	kWh	24,7	16,6	82,3	0
Temperatur	°C	20-30	60-70	110-160	

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach DEA	Aminwäsche drucklos	PSA
Strommenge	kW	4,2	2,8	14,0	0

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach DEA	Aminwäsche drucklos	PSA
Summe	kWh	97,85	124,98	31,5	71,85
Biogas	kWh/Nm <sup>3</sup>	0,391	0,511	0,126	0,285

# Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach DEA	Aminwäsche drucklos	PSA
Biomethankosten	kWh/Nm <sup>3</sup>	0,391	0,511	0,126	0,285
Biogasmenge	Nm <sup>3</sup> /h	250	250	250	250
Betriebsstunden	h/a	8.000	8.000	8.000	8.000
Energie pro Jahr	kWh/a	782.000	1.022.000	252.000	570.000
Energiepreis	cent/kWh	8,9	8,9	8,9	8,9
Energiekosten	€/a	69.598	90.958	22.428	50.730
Differenzkosten	€/a	+47.170	+68.530		28.302
Differenz in 20 Jahren	€	+943.400	+1.370.600		+566.040

# Nebeneffekte

Nebeneffekte aller Verfahren zur Aufbereitung von Biogas zu Biomethan

- geringere Servicekosten für das BHKW
- längerer Standzeit für das BHKW
- höherer Wirkungsgrad

Aus bekannten Daten erfolgt Bewertung dieser Nebeneffekte

Servicekosten	Biogas	Erdgas
in cent/kWh:	1,5	0,5
Standzeit BHKW in h:	70.000	140.000
Wirkungsgradsteigerung:	1-2 % Erdgas gegenüber Biogas	

# Nebeneffekte

Für eine Biogasanlage mit einer elektrischen Leistung von 500 kW ergeben sich folgende Effekte:

Reduzierung	500kWh x 1 cent/kWh = 5 €/h	x 8.000 h/a =	40.000 €/a
der Servicekosten um:	Einsparung in 20 Jahren	=	<b>800.000 €</b>

---

## Standzeit BHKW

Biogasbetrieb in 20 Jahren 2,28 mal Erneuerung des BHKW

Erdgasbetrieb in 20 Jahren 1,14 mal Erneuerung des BHKW

Kosten für eine BHKW-Erneuerung 250.000 €

Allgemein werden 2 BHKW's zu je 250 kWh betrieben

Einsparung in 20 Jahren  $1,14 \times 2 \times 250.000 \text{ €} =$  **570.000 €**

---

Wirkungsgradsteigerung - konservativ mit 1% angesetzt

500 kWh x 0,01 = 5 kWh x 8000 h/a = 40.000 kWh/a

Mehrerlös in 20 Jahren 800.000 kWh

Preis in Deutschland 800.000 kWh x 16,9 cent/kWh = **135.200 €**

Preis im Ausland 800.000 kWh x 8,9 cent kWh = **71.200 €**

Die Summe der Nebeneffekte aus der Biomethanaufbereitung beträgt damit:  
innerhalb von 20 Jahren 1.441.200 bis 1.505.200 €.

# Bonusregelungen in Deutschland

Innovations- und KWK-Bonie mit je 2 cent/kWh

500 kWh x 2 cent	Innovationsbonus	10 €/h	x 8000 h/a	80.000 €/a
82,3 kWh x 2 cent	KWK-Bonus	1,646 €/h	x 8000 h/a	13.168 €/a
	Summe			93.168 €/a

# Zusammenfassung

am Beispiel einer Biogasproduktion von 250 Nm<sup>3</sup>/h werden folgende Ergebnisse erreicht:

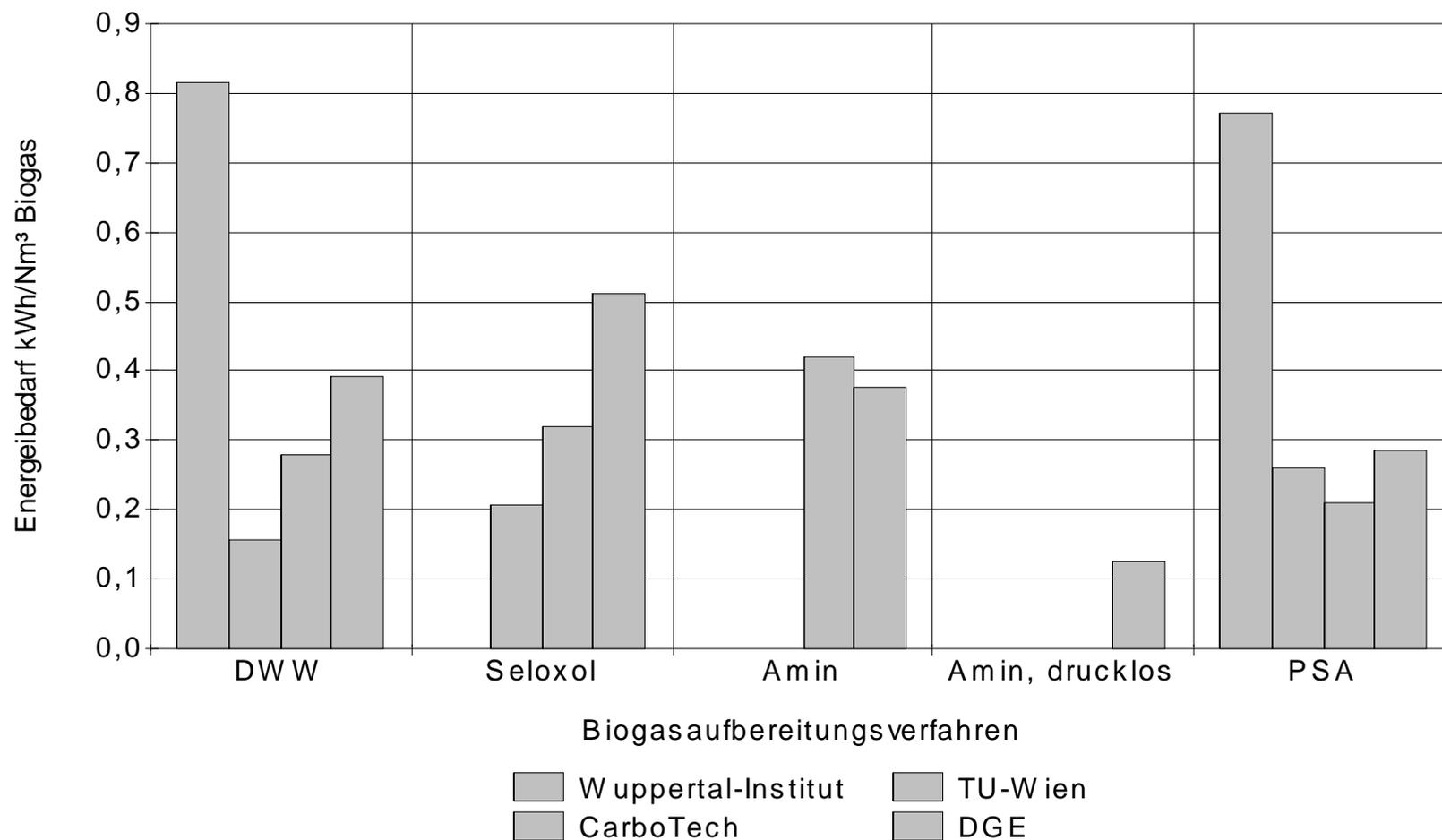
Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach DEA	Aminwäsche drucklos	PSA
Energiekosten	€/a	-69.598	-90.958	-22.428	-50.730
Nebeneffekte D	€/a	75.260	75.260	75.260	75.260
Bonusregel D	€/a	80.000	82.656	93.168	80.000
Differenz	€/a	85.662	66.958	146.000	104.530

Verfahren		DWW	Selexolwäsche einfach DEA	Aminwäsche drucklos	PSA
Energiekosten	€/a	-69.598	-90.958	-22.428	-50.730
Nebeneffekte	€/a	72.060	72.060	72.060	72.060
Bonusregel	€/a	0	0	0	0
Differenz	€/a	2.462	-18.898	49.632	21.330

# Zusammenfassung

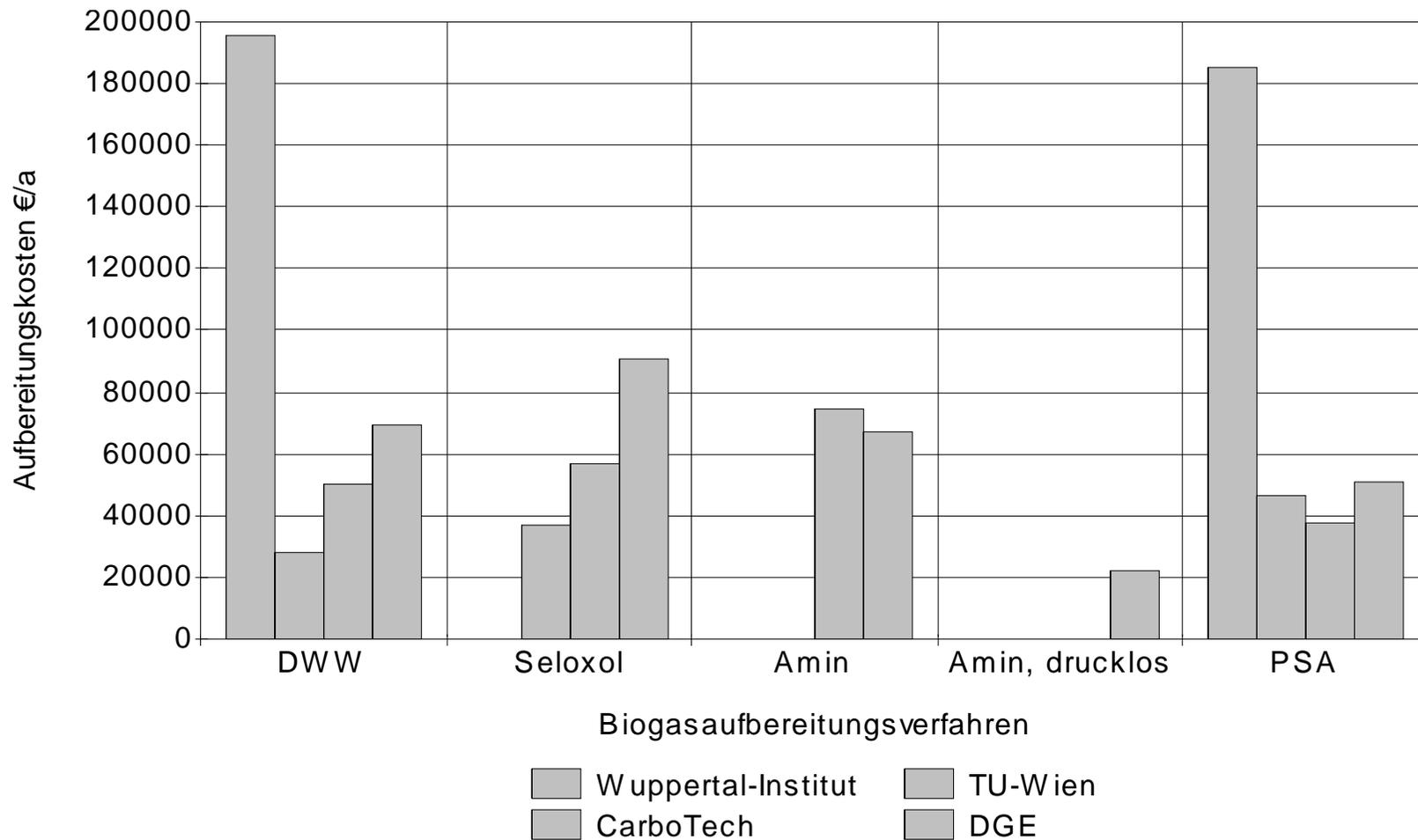
Komponente	Dimension	Biogas 1	Biogas 2	Biogas 3	Biomethan 1	Biomethan 2	Biomethan 3
CH <sub>4</sub>	Vol. %	52	56	56	89,3408	96,2087	99,2859
CO <sub>2</sub>	Vol. %	40	40	40,75	2,0	2,0066	0,2000
CO	Vol. %	0	0		0	0	
H <sub>2</sub> O	Vol. %	3	3	3	0,0687	0,0667	0,0709
H <sub>2</sub>	Vol. %	0	0			0	
N <sub>2</sub>	Vol. %	4	0,8	0,2	6,8724	1,3744	0,3546
O <sub>2</sub>	Vol. %	1	0,2	0,05	1,7181	0,3436	0,0886
H <sub>2</sub> S	ppm						
COS	ppm						
NH <sub>3</sub>	ppm						
Wobbe-Index Ho	kWh/Nm <sup>3</sup>	5,78	6,28	6,27	12,48	13,78	14,51
Brennwert Ho	kWh/Nm <sup>3</sup>	5,75	6,19	6,19	9,88	10,64	10,98
Heizwert Hu	kWh/kg	5,18	5,58	5,58	8,9	9,59	9,89

# Diagramm - Energiebedarf



Biogasaufbereitungskosten unterschiedliche Autoren bezogen auf den Energiebedarf

# Diagramm - Aufbereitungskosten

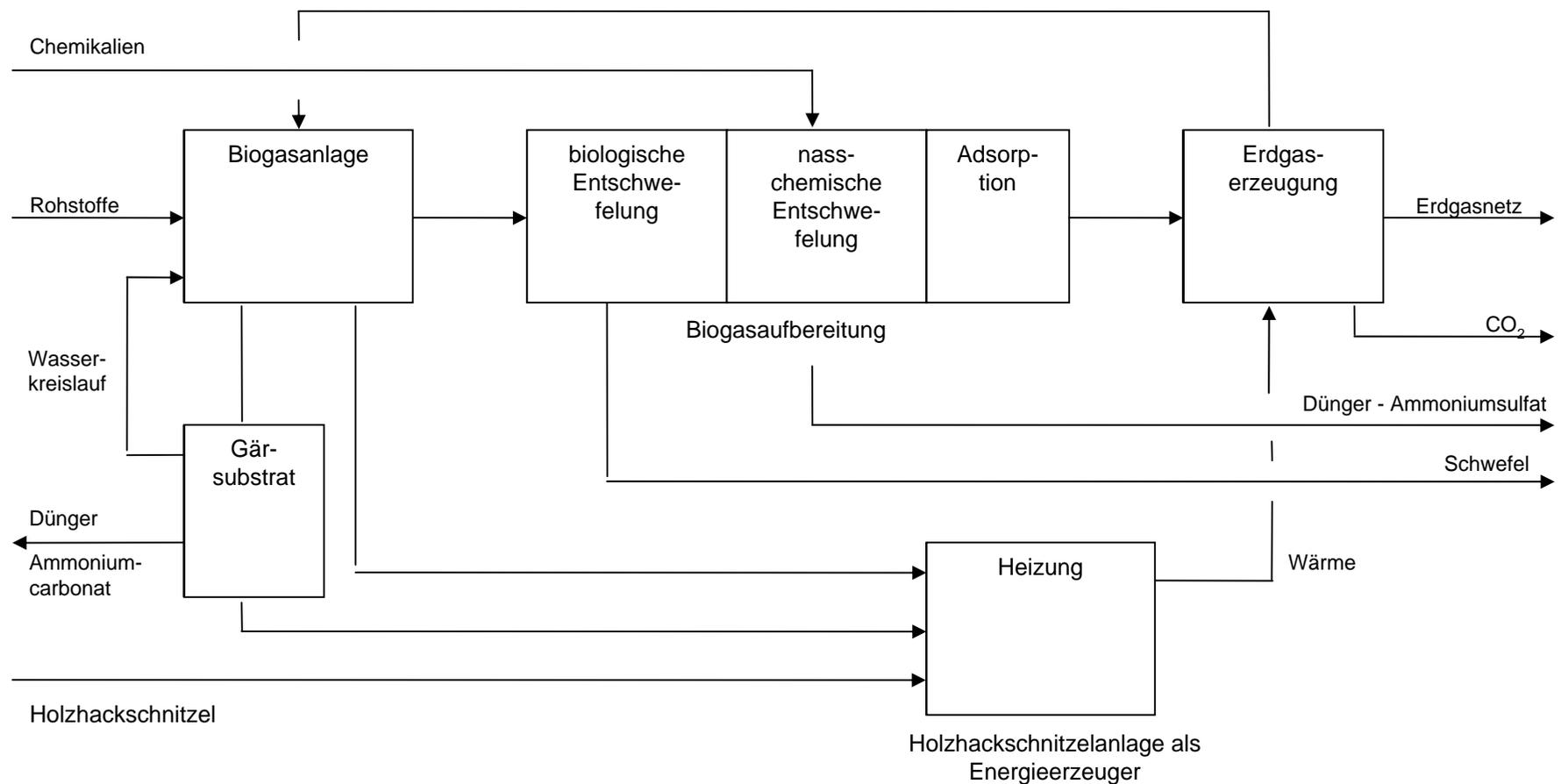


Biogasaufbereitungskosten unterschiedliche Autoren bezogen auf die Aufbereitungskosten

# Ausblick

Biogasprozess mit optimierter Nutzung von Energie und Wertstoffen

# Ausblick - Biogasprozess



**Ende**

**Vielen Dank  
für Ihre  
Aufmerksamkeit**