

ÜBERBLICK ÜBER BIOGAS- AUFBEREITUNGSTECHNOLOGIEN ZUR PRODUKTION VON BIOMETHAN

ERSTELLT DURCH



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology



www.thvt.at

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (ÖSTERREICH),
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften
Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation

ERSTELLT IM ZUGE DES PROJEKTES:



Promotion of bio-methane and its market development through local and regional
partnerships

A project under the Intelligent Energy – Europe programme

Contract Number: IEE/10/130
Deliverable Reference: Task 3.1.1
Delivery Date: May 2012

Inhalt

1.	Einleitung und Überblick.....	3
2.	Technologien zur Rohbiogas-Entschwefelung	4
2.1.	In-situ Entschwefelung: Schwefelfällung	5
2.2.	Biologische Entschwefelung: Biologische Wäsche.....	5
2.3.	Chemisch-oxidative Wäsche	7
2.4.	Adsorption an Metalloxiden oder Aktivkohle	8
3.	Biogasaufbereitung und Biomethan-Produktionstechnologien	8
3.1.	Absorption.....	8
3.1.1.	Physikalische Absorption: Druckwasserwäsche.....	9
3.1.2.	Physikalische Absorption mit einem organischen Lösungsmittel.....	10
3.1.3.	Chemische Absorption: Aminwäsche	10
3.2.	Adsorption: Druckwechseladsorption (PSA).....	11
3.3.	Membrantrenntechnik: Gaspermeation.....	12
3.4.	Vergleich der verschiedenen Biogasaufbereitungstechnologien	13
3.5.	Abtrennung von Spurenkomponenten: Wasser, Ammoniak, Siloxane, Partikel	15
4.	Entfernung von Methan aus dem Schwachgas.....	16
5.	Literaturquellen	17

1. Einleitung und Überblick

Biogasaufbereitung und die Produktion von Biomethan sind ein Prozess der Gastrennung und heute weitgehend Stand der Technik. Eine Reihe verschiedener Technologien zur Erzeugung eines Biomethan-Gasstromes von ausreichender Qualität zur Nutzung als Kraftstoff für automotiv Zwecke sowie zur Einspeisung in bestehende Erdgasnetze sind bereits kommerziell verfügbar und haben ihre technische Machbarkeit und ihre Wirtschaftlichkeit unter Beweis gestellt. Dennoch wird auf internationalem Niveau intensiv an einer weiteren Optimierung und Weiterentwicklung der bestehenden sowie an der Entwicklung neuartiger Technologien in diesem Umfeld geforscht. Alle Technologien weisen sowohl spezifische Vor- als auch Nachteile auf und dieser Überblicksbericht soll aufzeigen, dass keine dieser Technologien die ultimativ beste Lösung für alle denkbaren Aufbereitungssituationen darstellt. Die Auswahl der wirtschaftlich optimalen technischen Lösung hängt vielmehr von einer ganzen Reihe von Einflussfaktoren ab: Menge und Qualität des Rohbiogases, das aufbereitet werden soll, die angestrebte Biomethanqualität und die Verwendung des produzierten Gases, die Betriebsweise der vorgeschalteten Biogasanlage sowie Art und Konstanz der eingesetzten Substrate sowie die lokalen Umstände am Anlagenstandort. Diese Auswahl ist vom Planer und vom zukünftigen Betriebsführer der Aufbereitungsanlage zu treffen und der vorliegende Bericht wurde erarbeitet, um als Leitfaden während dieser ersten Planungsphase einer neuen Biomethan-Produktionsanlage zu dienen.

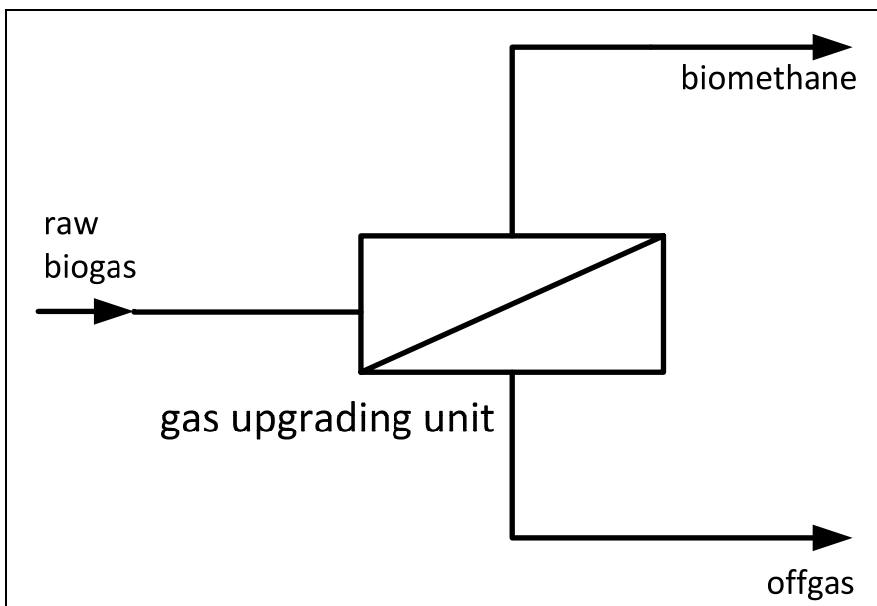


Abbildung 1: Prinzipfließbild einer Biogasaufbereitungsanlage

Wie bereits erwähnt ist Biogasaufbereitung ein Prozess der Gastrennung der als Produkt einen methanreichen Gasstrom mit bestimmten Spezifikationen liefern soll. Abhängig von der Rohbiogaszusammensetzung umfasst diese Aufgabe die Abtrennung von Kohlendioxid (und damit auch die Erhöhung des Heizwertes und des Wobbe-Index), die Trocknung des Gases, die Abscheidung von Spurenkomponenten wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder von Siloxanen, sowie die Verdichtung des Gases auf den für die spätere Verwendung erforderlichen Druck. Des Weiteren können Maßnahmen wie die Odorierung des Gases (Zugabe des erdgastypischen Geruchsstoffes, erforderlich bei Einspeisung in ein lokales Niederdruck-Erdgasnetz) oder die Heizwertanpassung durch Propandosierung erforderlich sein. Um einen ersten Einblick in

diese Trennaufgabe zu geben und die beteiligten Gasströme zu erläutern ist in Abbildung 1 ein einfaches prinzipielles Verfahrensfliessbild einer Biogasaufbereitungsanlage gegeben.

Das Rohbiogas wird durch den Trennprozess im Wesentlichen in zwei Teilströme aufgespalten: den methanreichen Biomethan-Strom sowie den kohlendioxidreichen Offgas- oder Schwachgas-Strom. Da keine technische Realisierung eine perfekte Trennung bereitstellen kann, beinhaltet dieser Abgasstrom immer noch einen gewissen Gehalt an Methan der abhängig von der Methanausbeute der angewendeten Technologie ist. Ob dieser Gasstrom an die Atmosphäre abgegeben werden darf, oder ob eine weitere Behandlung erforderlich ist, hängt von folgenden Faktoren ab: Methangehalt im Schwachgas, Methanschluß der Aufbereitungsanlage (Methanmengenstrom im Schwachgas bezogen auf Methanmengenstrom im Rohbiogas) sowie Gesetzeslage am Anlagenstandort. Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die verfügbaren Technologien für die wesentlichsten Schritte der Biogasaufbereitung (Entschwefelung, Abtrennung von Kohlendioxid, Gastrocknung). Die Abscheidung von Spurenkomponenten wird danach kurz angesprochen und die Möglichkeiten der Schwachgasbehandlung werden am Ende dieses Abschnitts kurz dargestellt.

Die folgende Tabelle beinhaltet typische Gaszusammensetzungen für Biogas und Deponiegas und vergleicht diese Werte mit einem typischen Dänischen Erdgas. Die Qualität dieses Erdgastyps erscheint relativ typisch für die vielen verschiedenen Erdgasqualitäten, die in Europa verfügbar sind.

Parameter	Biogas	Deponiegas	Erdgas (Dänisch)
Methan [vol%]	60-70	35-65	89
Andere Kohlenwasserstoffe [vol%]	0	0	9,4
Wasserstoff [vol%]	0	0-3	0
Kohlendioxid [vol%]	30-40	15-50	0,67
Stickstoff [vol%]	up to 1	5-40	0,28
Sauerstoff [vol%]	up to 0,5	0-5	0
Schwefelwasserstoff [ppmv]	0-4000	0-100	2,9
Ammoniak [ppmv]	up to 100	up to 5	0
Unterer Heizwert [kWh/m ³ (STP)]	6,5	4,4	11,0

2. Technologien zur Rohbiogas-Entschwefelung

Obwohl Kohlendioxid die Hauptverunreinigung im Rohbiogas darstellt, konnte gezeigt werden, dass die Abtrennung von Schwefelwasserstoff von entscheidender Bedeutung für die technische Machbarkeit und die Wirtschaftlichkeit der gesamten Gasaufbereitungskette sein kann. Dieses Faktum hängt selbstverständlich wesentlich vom Schwefelgehalt der eingesetzten Substrate sowie der Konstanz des Biogasfermentationsprozesses ab. Schwefelwasserstoff ist ein giftiges und korrosives Gas, welches vor jeglicher Weiterverwendung abgetrennt werden muss, sei es Netzeinspeisung oder die Produktion von CNG-Treibstoff. Eine Reihe von Verfahren, die diese Abtrennung bewerkstelligen können, ist bereits verfügbar. Abhängig von den lokalen Gegebenheiten der Biogasanlage sowie der Biogasaufbereitungsanlage ist eine oder auch eine Kombination aus mehreren Biogasentschwefelungstechnologien einzusetzen, um eine technisch stabile und wirtschaftlich konkurrenzfähige Gesamtlösung zu erhalten. Die wichtigsten verfügbaren Methoden

zur Biogasentschwefelung sind nachfolgend dargestellt, wobei auf ihre Anwendbarkeit für die Biogasaufbereitung zur Netzeinspeisung besonderen Wert gelegt wurde.

2.1. In-situ Entschwefelung: Schwefelfällung

Durch Zugabe flüssiger Mischungen verschiedener Metallsalze (z.B. Eisenchlorid oder Eisensulfat) direkt in den Fermenter oder die Mischgrube vor dem Fermenter kann die Ausfällung von praktisch unlöslichem Eisensulfid und damit eine Abtrennung von Schwefel aus dem Gas noch direkt im Fermenter herbeigeführt werden. Das Eisensulfid wird gemeinsam mit dem Gärrest aus dem Fermenter ausgetragen. Zusätzlich zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff kann mit dieser Technik auch Ammoniak aus dem Gas entfernt werden. Darüber hinaus wird berichtet, dass aufgrund der Reduktion toxischer Substanzen im flüssigen Medium das Milieu für die an der Fermentation beteiligten Mikroorganismen signifikant verbessert werden kann, was wiederum in einer Erhöhung der Methanausbeute resultiert.

Die Schwefelfällung ist eine relativ kostengünstige Methode zur Rohbiogasentschwefelung mit praktisch keinen Investitionskosten. Selbst bestehende Biogasanlagen können sehr einfach mit dieser Technologie ausgestattet werden und der Betrieb, die Überwachung und das Handling sind einfach und unkompliziert. Andererseits ist der Entschwefelungsgrad, der mit dieser Methode erzielt werden kann, kaum kontrollierbar und das Setzen proaktiver Maßnahmen ist unmöglich. Die Wirksamkeit des Verfahrens und die erzielbare Rohbiogasqualität hinsichtlich Schwefelwasserstoffs sind klar limitiert. Diese Technik wird typischerweise in Fermentern mit hohen Schwefelwasserstoffgehalten als erste Maßnahme gesetzt, welche dann oftmals von weiteren Entschwefelungsschritten ergänzt wird. Als alleinige Entschwefelung ist diese Methode nur dann geeignet, wenn hohe Gehalte an Schwefelwasserstoff im Rohbiogas tolerierbar sind.

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Der Schwefelwasserstoffgehalt im unbehandelten Rohbiogas wäre bei Nichtanwendung mittelhoch oder hoch
- Substrate für die Biogasproduktion sind gut bekannt und ihr Potential zur Schwefelwasserstoffbildung sind gering
- Zusätzliche Investitionskosten sollen vermieden werden

Es ist festzuhalten, dass diese Methode der Entschwefelung in vielen Fällen der Biogas- und Biomethan-Produktion Vorteile bringt, da sie kostengünstig und verlässlich ist. Weiters ist die Versorgung mit einer gewissen Menge von Nährstoffen und Spurenelementen möglich.

2.2. Biologische Entschwefelung: Biologische Wäsche

Schwefelwasserstoff kann über die Oxidation durch chemoautotrophe Mikroorganismen der Spezies Thiobazillus oder Sulfolobus abgetrennt werden. Diese Oxidation erfordert eine gewisse Menge Sauerstoff die durch Zugabe von Luft (oder, falls die Einbringung von Stickstoff ins Biogas minimiert werden soll, durch Zugabe von Reinsauerstoff) in die biologische Entschwefelung bereitgestellt werden muss. Die Oxidation kann bereits im Fermenter durchgeführt werden, sofern die beteiligten Mikroorganismen, die im natürlichen Gärrest bereits vorhanden sind, im Fermenter immobilisiert werden können. Die Alternative hierzu ist die Anordnung eines externen Apparates zur biologischen Entschwefelung, in welchen das Rohbiogas geleitet wird, nachdem es den Fermenter verlassen hat. Diese Methode ist aus Qualitätsgründen die einzig gangbare Möglichkeit, falls die Biogasaufbereitung zum Zwecke der Einspeisung ins Erdgasnetz betrieben werden soll. Der externe

Apparat ist üblicherweise als Rieselfilm-Kolonne ausgebildet, in welchem die Mikroorganismen als Biofilm auf Füllkörpern immobilisiert sind. Das Biogas wird mit dem zudosierten Oxidationsmittel gemischt und der Rieselfilm-Kolonne zugeführt, in welcher das Gas durch einen Gegenstrom von nährstoffhaltigem Wasser quasi gewaschen wird. Die Mikroorganismen oxidieren Schwefelwasserstoff unter Verbrauch von molekularem Sauerstoff und wandeln die unerwünschte Gaskomponente so in Wasser und elementaren Schwefel oder schwefelige Säure um, welche gemeinsam mit dem Abwasserstrom die Kolonne verlassen. Der Investitionsbedarf für diese Methode ist moderat und die Betriebskosten sind niedrig. Die Technologie ist weit verbreitet und die Anlagenverfügbarkeit ist hoch.

Es zeigt sich, dass diese Entschwefelungsmethode einfach und stabil im Betrieb ist; das Fehlen jeglicher Chemikalien ist ein klarer Vorteil. Allerdings hat der langzeitige Betrieb einer solchen Technologie gemeinsam mit einer Biogasaufbereitungsanlage in Österreich gezeigt, dass die Methode nur begrenzt einsetzbar ist, wenn ein stabiler Netzeinspeisebetrieb erforderlich ist. Das biologische System ist in der Lage, sogar sehr große Schwefelwasserstoff-Frachten aus dem Biogas abzuscheiden, jedoch ist seine Anpassungsfähigkeit an schwankende Schwefelwasserstoffgehalte im Rohbiogas ausgesprochen gering. Es ist festzuhalten, dass diese Technologie nicht die erste Wahl ist, falls im Rohbiogas einer Biogasanlage hohe Gehalte an Schwefelwasserstoff oder schnelle und ausgeprägte Schwankungen zu erwarten sind.

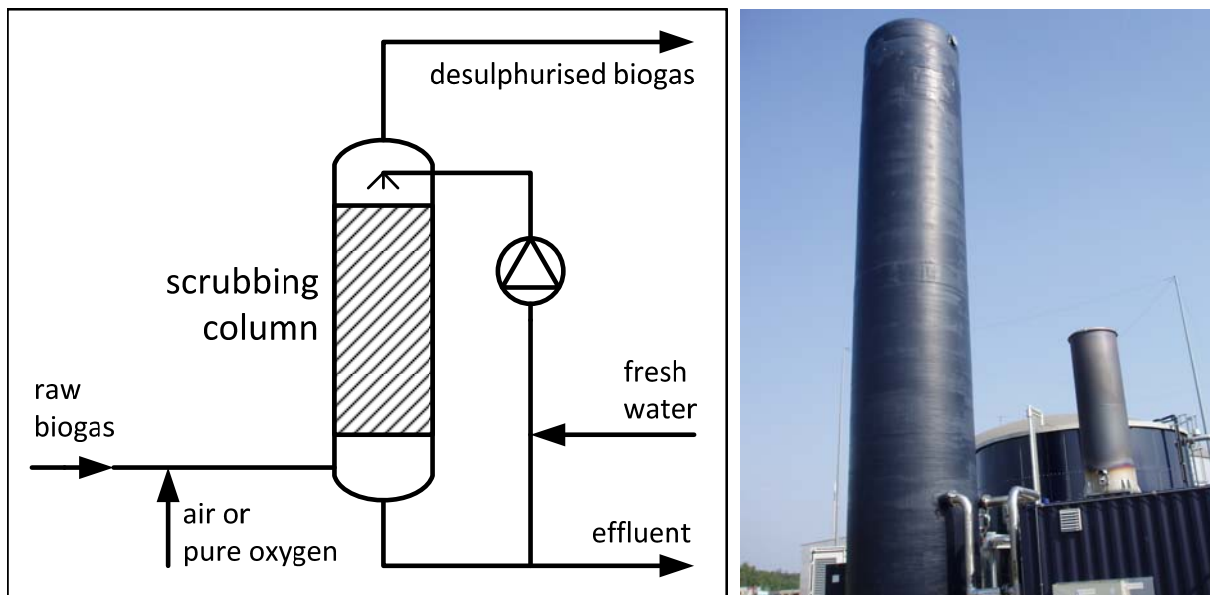


Abbildung 2: Fließbild eines biologischen Wäschers zur Rohbiogasentschwefelung; Abbildung eines biologischen Wäschers an der Biogasanlage Bruck/Leitha, Österreich mit einer Rohgaskapazität von 800m³/h (Quelle: Technische Universität Wien, Biogas Bruck GmbH)

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas ist niedrig oder mittelhoch
- Schwankungen im Schwefelwasserstoffgehalt des Rohbiogases sind gering
- Substrate für die Biogasproduktion werden nicht häufig geändert
- Die Einbringung von Stickstoff in das Biogas ist für die nachfolgende Biogasaufbereitung unbedenklich
- Reinsauerstoff ist anstelle von Luft zur Oxidation gut und günstig zugänglich

- Biologischer Wäscher ist an der Anlage bereits vorhanden und der Betrieb muss lediglich von Luftdosierung auf die Dosierung von Reinsauerstoff umgestellt werden

2.3. Chemisch-oxidative Wäsche

Die Absorption von Schwefelwasserstoff in basischen Lösungen ist eine der ältesten Methoden zur Gasentschwefelung. Heute wird üblicherweise Natronlauge als Base verwendet und der pH-Wert der Lösung wird zur Einstellung der Abscheideselektivität genau gemessen und geregelt. Die Herausforderung besteht hierbei dabei, einen Anlagenbetrieb mit maximaler Schwefelwasserstoff-Absorption zu realisieren, wobei gleichzeitig die Absorption von Kohlendioxid möglichst hintangehalten werden soll, um den Chemikalienverbrauch zu minimieren (Kohlendioxid kann mit weitaus effizienteren Methoden abgeschieden werden). Die Trennselektivität zwischen Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid kann durch Anwendung eines Oxidationsmittels zur Oxidation des absorbierten Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel oder zum Sulfat weiter gesteigert werden, wodurch auch die Entschwefelungsleistung erhöht werden kann. Üblicherweise wird heute Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in Biogasaufbereitungsanlagen verwendet. Diese Technologie zeigt hervorragende Steuerbarkeit und einen stabilen Anlagenbetrieb selbst bei starken Schwankungen der Qualität und der Quantität des aufzubereitenden Biogases. Schwefelwasserstoffgehalte von 5ppm sind im stabilen Anlagenbetrieb erreichbar. Üblicherweise ist der wirtschaftlichste Betrieb dadurch zu erzielen, dass mit dem chemisch-oxidativen Wäscher das Biogas auf einen Gehalt von etwa 50ppm entschwefelt wird und im Anschluss daran die Restmenge durch Adsorption an Metalloxiden abgetrennt wird. Die chemisch-oxidative Wäsche erfordert eine ausgeklügelte Anlagenautomatisierung sowie Erfahrung im Umgang mit den involvierten Chemikalien. Die Literatur zeigt, dass die zu erwartenden spezifischen Kosten dieser Technologie vergleichbar mit anderen Technologien ist, bzw. diese noch unterbietet. Diese Methode ist zu berücksichtigen, wenn hohe oder stark schwankende Schwefelwasserstoffgehalte bei einer Anlage zur Biomethanproduktion zu erwarten sind.

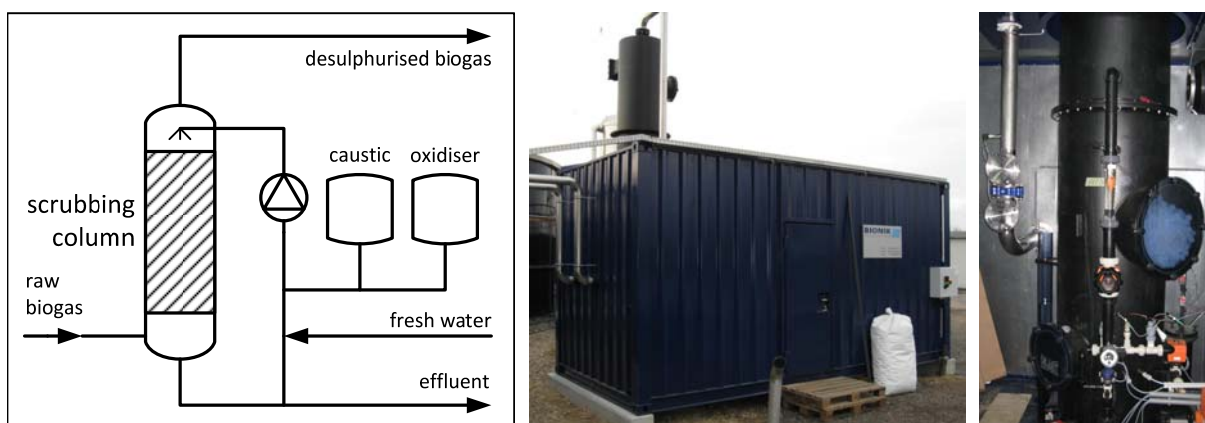


Abbildung 3: Fließbild eines chemisch-oxidativen Wäschers zur Rohbiogasentschwefelung; Abbildungen des chemisch-oxidativen Wäschers an der Biogasanlage Bruck/Leitha, Österreich mit einer Rohgaskapazität von 300m³/h (Quelle: Technische Universität Wien, Biogas Bruck GmbH)

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas ist mittelhoch oder hoch
- Schwankungen im Schwefelwasserstoffgehalt des Rohbiogases sind mittelhoch oder hoch
- Substrate für die Biogasproduktion werden häufig geändert

- Die Einbringung von Sauerstoff oder Stickstoff in das Biogas ist für die nachfolgende Biogasaufbereitung nachteilig
- Hochautomatisierter und zuverlässiger Betrieb und niedriger Arbeitsaufwand für das Betriebspersonal sind erwünscht
- Der Umgang mit Chemikalien ist für das involvierte Personal nichts ungewöhnliches und stellt keinen betrieblichen Hinderungsgrund dar

2.4. Adsorption an Metalloxiden oder Aktivkohle

Schwefelwasserstoff kann selektiv auf der festen Oberfläche von Metalloxiden wie z.B. Eisenoxid, Zinkoxid oder Kupferoxid, sowie auf Aktivkohle adsorbiert und auf diese Weise sehr gut aus dem Biogas abgetrennt werden. Während der Adsorption an Metalloxiden wird der Schwefel als Metallsulphid gebunden und Wasserdampf wird an die Gasphase abgegeben. Sobald das Adsorbensmaterial beladen ist, wird es durch frisches Material ersetzt. The adsorption von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle wird üblicherweise mithilfe der Zudosierung kleiner Mengen von Sauerstoff durchgeführt, um das adsorbierte Gas zu elementarem Schwefel umzuwandeln und damit die Bindungskräfte zur Oberfläche noch zu vergrößern. Ist keine Sauerstoffdosierung erwünscht, werden hierfür speziell imprägnierte Aktivkohlesorten verwendet. Diese Entschwefelungsmethode ist extrem effizient mit erreichbaren Reingasgehalten an Schwefelwasserstoff von unter 1ppm. Obwohl die Investitionskosten relativ gering sind, sind die spezifischen Gesamtkosten dieser Technologie nicht zu vernachlässigen. Deshalb wird diese Methode typischerweise nur für die End- und Feinreinigungsschritte verwendet (üblicherweise bis etwa 150ppm Schwefelwasserstoff im Rohbiogas).

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas ist vergleichsweise niedrig
- Technologie kommt nur zur End- oder Feinentschwefelung zur Anwendung

3. Biogasaufbereitung und Biomethan-Produktionstechnologien

Gegenwärtig ist eine ganze Reihe unterschiedlicher Technologien für den Hauptschritt der Biogasaufbereitung kommerziell verfügbar. Dieser Hauptschritt umfasst die Trocknung des Gases sowie die Abtrennung des Kohlendioxids und damit die Steigerung des Heizwertes des produzierten Gases. Diese bewährten Technologien werden im folgenden Abschnitt präsentiert. Anschließend wird kurz die Abtrennung von Spurenkomponenten aus dem Biogas betrachtet. Üblicherweise sind diese Trennschritte in einer kommerziellen Biogasaufbereitungsanlage, in Abhängigkeit vom aufzubereitenden Rohbiogas, bereits inkludiert.

3.1. Absorption

Das Trennprinzip der Absorption basiert auf unterschiedlichen Löslichkeiten der verschiedenen Gasbestandteile in einer flüssigen Waschlösung. In einer Aufbereitungsanlage nach diesem Verfahren wird das Rohbiogas mit einer Flüssigkeit innerhalb einer Wäscherkolonne in engen Kontakt gebracht. Zur Erhöhung der Phasengrenzfläche ist der Wäscher üblicherweise mit einer Schüttung aus Kuststoff-Füllkörpern versehen. Die aus dem Biogas abzutrennenden Gasbestandteile (im Wesentlichen Kohlendioxid) sind in der Waschlösung um ein Vielfaches besser löslich als Methan und werden deshalb aus dem Gasstrom abgetrennt. Damit wird der Methangehalt des Gasstromes gesteigert und der den Wäscher verlassende Flüssigkeitsstrom ist mit Kohlendioxid beladen. Um die

Absorptionsleistung der Anlage zu erhalten, muss die Waschlösung entweder erneuert oder in einem separaten Schritt regeneriert werden (Desorptionsschritt oder Regenerierung). Gegenwärtig sind drei Aufbereitungstechnologien unterscheidbar, die auf dem physikalischen Prinzip der Absorption beruhen.

3.1.1. Physikalische Absorption: Druckwasserwäsche

Die absorbierten Gaskomponenten werden lediglich physikalisch an die Waschflüssigkeit, in diesem Fall Wasser, gebunden. Kohlendioxid weist eine wesentlich höhere Löslichkeit in Wasser auf als Methan und wird deshalb bevorzugt absorbiert, umso besser, je niedriger die Temperatur und je höher der Druck. Neben dem Kohlendioxid können durch die Anwendung von Wasser als Waschlösung auch Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus dem Biomethanstrom abgetrennt werden. Das den Wäscher verlassende Wasser ist mit Kohlendioxid gesättigt und wird einer Flash-Kolonnen zugeführt, wo der Druck abrupt abgesenkt wird und der größte Teil des gelösten Gases wieder freigesetzt wird. Da das entstehende Gas zwar hauptsächlich Kohlendioxid, aber auch in nennenswertem Umfang Methan enthält (auch Methan ist in Wasser löslich, lediglich in weit geringerem Ausmaß als Kohlendioxid), wird dieser Gasstrom zum Rohbiogas-Eintritt zurückgeführt. Soll das Waschwasser zur Absorptionsstufe rückgeführt werden, so ist eine Regenerationsstufe erforderlich und es wird deshalb einer Desorptionskolonne zugeführt. In dieser Kolonne trifft das restbeladene Waschwasser im Gegenstrom auf einen Strom Stripluft in welchen das verbliebene gelöste Kohlendioxid abgegeben wird. Das auf diese Weise regenerierte Wasser wird als frische Waschflüssigkeit wieder dem Absorber zugeführt.

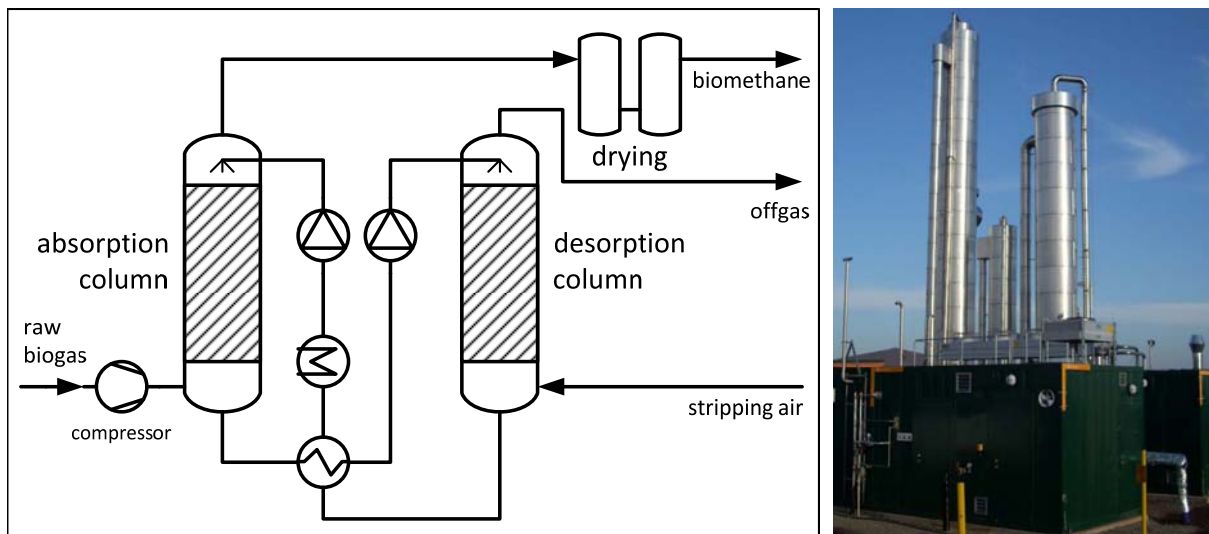


Abbildung 4: Fließbild einer typischen Biogasaufbereitungsanlage nach dem Prinzip der Druckwasserwäsche; Abbildung der Biogasaufbereitungsanlage Könnern, Deutschland mit einer Rohgaskapazität von 1250m³/h (Quelle: Malmberg)

Der Nachteil dieser Technologie liegt darin, dass die Luftkomponenten Sauerstoff und Stickstoff während des Regenerationsschrittes im Waschwasser gelöst und auf diese Weise in das aufbereitete Biomethan transportiert werden. Aus diesem Grund enthält mit dieser Technologie produziertes Biomethan immer auch Anteile an Sauerstoff und Stickstoff. Da der produzierte Biomethanstrom am Ausgang des Absorbers mit Wasser gesättigt ist, ist abschließend eine Produktgastrocknung vorzusehen, beispielsweise durch das Standardverfahren der Glykolwäsche.

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Ein gewisser Sauerstoff- und Stickstoffgehalt im Biomethan verbunden mit einer geringfügigen Herabsetzung des Heizwertes ist tolerierbar
- Projektierte Anlagengröße ist mittelgroß oder groß
- Der Biomethanstrom kann direkt bei dem Anlagenbetriebsdruck weiterverwendet werden und keine Nachkompression ist erforderlich
- Der Wärmebedarf der Biogasanlage kann (teilweise) durch die Schwachgas-Nachbehandlung gedeckt werden

3.1.2. Physikalische Absorption mit einem organischen Lösungsmittel

Dieses Verfahren ist der Druckwasserwäsche sehr ähnlich, verwendet aber statt Wasser ein organisches Lösungsmittel als Waschflüssigkeit (z.B. Polyethylenglykol). Kohlendioxid zeigt in den hier verwendeten Lösungsmitteln noch eine wesentlich höhere Löslichkeit als in Wasser. Aus diesem Grund sind ein kleinerer Lösungsmittelkreislauf und generell kleinere Apparate für die gleiche Rohbiogaskapazität realisierbar. Einige Beispiele für gängige Biogasaufbereitungsverfahren nach dieser Technologie sind Genosorb[®], Selexol[®], Sepasolv[®], Rektisol[®] und Purisol[®].

3.1.3. Chemische Absorption: Aminwäsche

Die chemische Absorption (oder: Chemisorption) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf die physikalische Absorption, die Lösung des Gases in der Flüssigkeit, eine chemische Reaktion zwischen der gelösten Gaskomponente und der Waschflüssigkeit innerhalb der flüssigen Phase folgt. Daraus ergibt sich, dass die Bindung der unerwünschten Gasbestandteile an die Waschflüssigkeit signifikant stärker und damit die Beladungskapazität der Flüssigkeit um ein Vielfaches höher ist als bei reiner physikalischer Absorption. Die chemische Reaktion läuft extrem selektiv ab, wodurch die Absorption von Methan in die Flüssigkeit auf ein Minimum reduziert werden kann. Dadurch kann eine sehr hohe Methanausbeute und ein sehr niedriger Methanschluß realisiert werden. Aufgrund der hohen Affinität von Kohlendioxid zu den verwendeten Lösungsmitteln (hauptsächlich wässrige Lösungen von Monoethanolamin MEA, Diethanolamin DEA und Methyldiethanolamin MDEA) kann der Betriebsdruck dieser Anlagen signifikant kleiner gewählt werden als bei vergleichbaren Anlagen mit Druckwasserwäsche.

Typischerweise werden Anlagen mit Aminwäsche ohne weitere Kompression beim Druck des vorhandenen Rohbiogases betrieben. Die hohe Kapazität und hohe Selektivität der Aminlösungen, ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens bei der Absorption, resultiert in einem nicht zu unterschätzenden Nachteil bei der Regenerierung der Waschflüssigkeit. Chemisch wirkende Waschflüssigkeiten erfordern bei der Regeneration die Zuführung einer nicht unbeträchtlichen Menge an Energie in Form von Prozesswärme. Die beladene Aminlösung wird auf etwa 160°C aufgeheizt, wodurch der größte Teil des gebundenen Kohlendioxids wieder freigesetzt und als fast reiner Gasstrom am Ausgang der Regenerationskolonne anfällt. Ein kleiner Teil der Waschflüssigkeit geht durch Verdunstung in den Biomethanstrom verloren und muss von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Mit diesem Verfahren könnte auch Schwefelwasserstoff aus dem Rohbiogas abgetrennt werden, jedoch würde in diesem Fall die Regeneration die Anwendung noch höherer Temperaturen erfordern. Aus diesem Grund ist es ratsam und in der Mehrzahl der kommerziellen Anlagen auch so realisiert, dass Schwefelwasserstoff vor der Aminwäsche mit einer der bereits genannten Spezialmethoden abgetrennt wird.

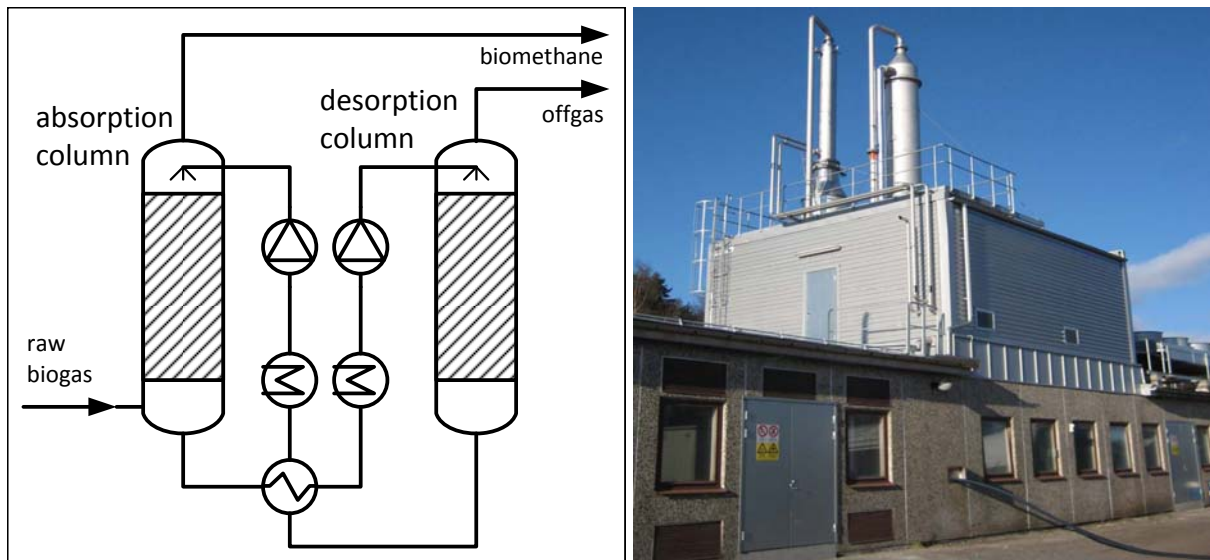


Abbildung 5: Fließbild einer typischen Biogasaufbereitungsanlage nach dem Prinzip der Aminwäsche; Abbildung der Biogasaufbereitungsanlage Göteborg, Schweden mit einer Rohgaskapazität von 1600m³/h (Quelle: Cirmac)

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Hohe Methanausbeute ist erwünscht und damit die Vermeidung einer weiteren Schwachgas-Nachbehandlung zur Reduktion der Methanemissionen
- Hoher Methangehalt des Biomethanstromes ist erwünscht
- Projektierte Anlagengröße ist mittelgroß oder groß
- Der Biomethanstrom kann direkt bei dem nahezu atmosphärischen Anlagenbetriebsdruck weiterverwendet werden und keine Nachkompression ist erforderlich
- Der Wärmebedarf des Regenerationsschrittes kann durch bereits vorhandene Infrastruktur an der Biogasanlage abgedeckt werden

3.2. Adsorption: Druckwechseladsorption (PSA)

Die Gastrennung mittels Adsorption basiert auf dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten verschiedener Gaskomponenten an Feststoffoberflächen unter erhöhtem Druck. Üblicherweise werden verschiedene Sorten von Aktivkohle oder Molekularsieve (Zeolithe) als Adsorbensmaterial herangezogen. Diese Materialien können Kohlendioxid selektiv aus dem Gas binden und so den Methangehalt des Biogases erhöhen. Nach der Beladung des Adsorbensmaterials bei hohem Druck wird der beladene Feststoff durch stufenweise Druckabsenkung und Spülung mit Rohbiogas oder Biomethan regeneriert. Während dieses Vorganges wird Schwachgas gebildet und verlässt den Adsorber. Anschließend wird durch Einleitung von verdichtetem Rohbiogas oder Biomethan in den Adsorber der Druck wieder gesteigert und der Apparat ist bereit für den nächsten Zyklus der Beladung. Gasaufbereitungsanlagen in industriellem Maßstab beinhalten vier, sechs oder neun Adsorber-Behälter im Parallelbetrieb auf jeweils verschiedenen Stationen innerhalb des genannten Zyklus wodurch global gesehen ein kontinuierlicher Prozess realisiert werden kann. Während der Dekompressionsphase des Regenerationsschrittes ändert sich üblicherweise die Zusammensetzung des entstehenden Schwachgases, da das ebenfalls adsorbierte Methan früher desorbiert (und damit bei höherem Druck) als die große Menge des Kohlendioxids (welche bei niedrigerem Druck desorbiert). Aus diesem Grund ist der Methangehalt des Schwachgases aus der ersten Phase der Dekompression höher und dieses wird zum Rohbiogas rückgeführt um den Methanschluß gering zu

halten. Schwachgas aus späteren Dekompressionsschritten wird entweder einer zweiten Adsorptionsstufe oder einer Schwachgas-Nachbehandlung zugeführt oder aber an die Atmosphäre ventiliert. Nachdem sowohl Wasser als auch Schwefelwasserstoff üblicherweise das Adsorbensmaterial irreversibel beladen oder schädigen, sind diese Komponenten in einem Vorreinigungsschritt abzutrennen.

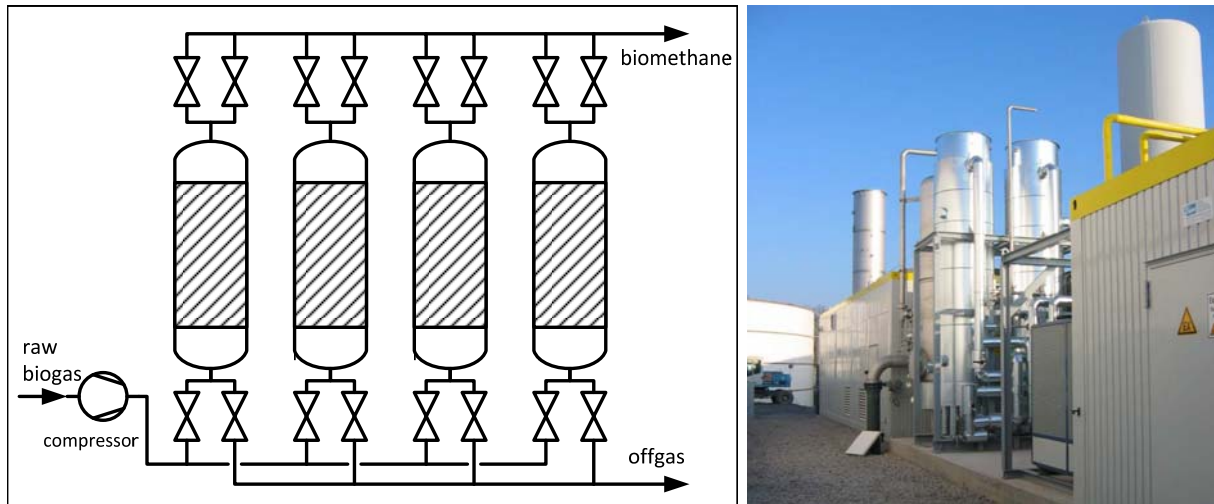


Abbildung 6: Fließbild einer typischen Biogasaufbereitungsanlage nach dem Prinzip der Druckwechseladsorption; Abbildung der Biogasaufbereitungsanlage Mühlacker, Deutschland mit einer Rohgaskapazität von 1000m³/h (Quelle: Schmack CARBOTECH)

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Der Methangehalt im Biomethanstrom von 95,0 bis 99,0vol% ist für die weitere Verwendung ausreichend
- Projektierte Anlagengröße ist klein oder mittelgroß
- Der Biomethanstrom kann direkt bei dem Anlagenbetriebsdruck weiterverwendet werden und keine Nachkompression ist erforderlich
- Der Wärmebedarf der Biogasanlage kann (teilweise) durch die Schwachgas-Nachbehandlung gedeckt werden

3.3. Membrantrenntechnik: Gaspermeation

Membranen für die Biogasaufbereitung sind selektiv durchlässig für Gaskomponenten wie Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak. Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff permeieren nur beschränkt durch die Membran und Methan wird weitestgehend zurückgehalten. Typische Materialien für Membranen bei der Biogasaufbereitung sind Polymere wie Polysulfon, Polyimid oder Polydimethylsiloxan. Diese Materialien zeigen hervorragende Selektivität für die Trennung von Methan und Kohlendioxid bei gleichzeitiger Robustheit gegenüber den im Rohbiogas vorhandenen Spurenkomponenten. Um der Gastrennung bei kompakter Anlagengröße ausreichend Membranfläche zur Verfügung zu stellen, werden die Membranen üblicherweise als Hohlfasern ausgeführt und zu jeweils parallel geschalteten Membranmodulen zusammengefasst.

Nach der Kompression des Rohbiogases auf den erforderlichen Betriebsdruck wird das Gas zum Zwecke der Trocknung und Abtrennung von Ammoniak abgekühlt. Nach der Wiedererwärmung mittels Kompressorabwärme wird der Restgehalt von Schwefelwasserstoff durch Adsorption auf Eisen- oder Zinkoxid abgetrennt. Danach wird das vorkonditionierte Gas einer ein- oder

mehrstufigen Gaspermeationseinheit zugeführt. Die Anzahl und interne Verschaltung der einzelnen Membranstufen wird dabei nicht durch die erwünschte Biomethanqualität bestimmt, sondern durch die erforderliche Methanausbeute und die aufzuwendende Kompressionsarbeit. Moderne Gaspermeationsanlagen zeigen ein komplexeres Anlagendesign und warten mit sehr hohen Methanausbeuten bei vergleichsweise niedrigem Kompressionsenergiebedarf auf. Selbst Anlagenverschaltungen mit mehreren Kompressoren wurden bereits realisiert und konnten ihre wirtschaftliche Vorteilhaftigkeit unter Beweis stellen. Der Betriebsdruck und die Kompressordrehzahl werden geregelt um die gewünschte Qualität und Quantität des Biomethanstromes konstant und sicher bereitzustellen.

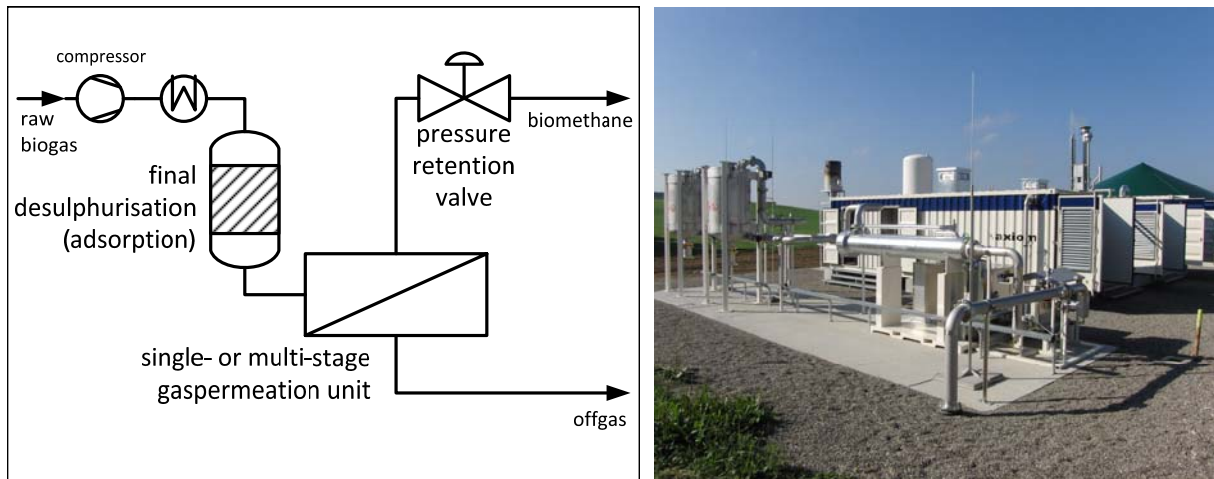


Abbildung 7: Fließbild einer typischen Biogasaufbereitungsanlage nach dem Prinzip der Gaspermeation; Abbildung der Biogasaufbereitungsanlage Kisslegg, Deutschland mit einer Rohgaskapazität von 500m³/h (Quelle: AXIOM Angewandte Prozesstechnik)

Die Anwendung dieser Technologie bei der Biomethanproduktion ist in folgenden Fällen vorteilhaft:

- Hohe Flexibilität in Richtung Prozessauslegung und Anpassung an die lokalen Umstände der Biogasanlage ist gefordert, sowie hohe Anforderungen werden an die Teillastfähigkeit und Betriebsdynamik gestellt
- Der Methangehalt im Biomethanstrom von 95,0 bis 99,0vol% ist für die weitere Verwendung ausreichend
- Projektierte Anlagengröße ist klein oder mittelgroß
- Der Biomethanstrom kann direkt bei dem Anlagenbetriebsdruck weiterverwendet werden und keine Nachkompression ist erforderlich
- Der Wärmebedarf der Biogasanlage kann (teilweise) durch die Schwachgas-Nachbehandlung gedeckt werden
- Der Einsatz zusätzlicher Chemikalien oder Betriebsmittel soll vermieden werden
- Schneller Anlagenstart aus dem kalten Anlagenzustand oder Realisierung eines Start/Stop-Betriebes werden angestrebt

3.4. Vergleich der verschiedenen Biogasaufbereitungstechnologien

Einen universell gültigen Vergleich der unterschiedlichen Verfahren zur Biogasaufbereitung zu geben ist nahezu unmöglich, da viele wesentliche Parameter von den jeweils gültigen lokalen Bedingungen am Anlagenstandort abhängen. Darüber hinaus entsprechen die prinzipiellen technologischen Möglichkeiten eines Verfahrens (beispielsweise die erreichbare Biomethanqualität) meistens nicht dem wirtschaftlichsten Betriebszustand. Der technische Entwicklungsstand der meisten gängigen

Biogasaufbereitungsverfahren ist heute so weit, dass im Wesentlichen alle denkbaren Anforderungen eines potentiellen Anlagenbetreibers bedient werden können. Die schwierige Aufgabe besteht lediglich darin, eine Aufbereitungstechnologie und ein Anlagendesign zu entwickeln, welches im Gesamtkonzept die wirtschaftlichste Möglichkeit der Biomethanproduktion bietet. Aus diesem Grund ist eine detaillierte Analyse der zu erwartenden spezifischen Produktionskosten pro Kubikmeter Biomethan unter Berücksichtigung aller infrage kommenden Aufbereitungstechnologien während der frühen Projektierungsphase zu empfehlen. Als ein Werkzeug für diese Analyse sei an dieser Stelle der „BiomethaneCalculator“ empfohlen, der im Zuge des Projektes erstellt wurde und weiterhin regelmäßig gewartet wird. Dieses Berechnungswerkzeug beinhaltet alle relevanten Schritte und Technologien der Biogasaufbereitung und erlaubt eine qualifizierte Abschätzung der zu erwartenden spezifischen Biomethanproduktionskosten.

Die folgende Tabelle fasst die wesentlichsten Kenndaten der beschriebenen Technologien zusammen, wenn sie zur Aufbereitung eines typischen Rohbiogases herangezogen werden. Die enthaltenen Daten stellen repräsentative Mittelwerte von realisierten Aufbereitungsanlagen dar beziehungsweise wurden aus validierter Literatur übernommen. Die verwendete Preisbasis ist März 2012.

Die Membrantechnologie bietet die Möglichkeit, das Anlagenlayout in weiten Bereichen den lokalen Umständen an der Biogasanlage anzupassen. Dies geschieht durch die Anwendung unterschiedlicher Membrankonfigurationen, mehrerer Membranstufen und Mehrkompressor-Varianten. Aus diesem Grund enthält die Tabelle für die meisten Parameter der Gaspermeation einen mehr oder minder breiten Bereich, der abgedeckt werden kann. Der erste Wert entspricht dabei jeweils dem einfacheren Layout („billigere Variante“ mit niedrigerer Methanausbeute) während der zweite Wert einer Anlage mit hoher Methanausbeute entspricht.

Parameter	Druckwasserwäsche	Organische Physiosorption	Aminwäsche	PSA	Membrantechnologie
typische Anlagenkapazität [m ³ /h Biomethan]	200-1.200	300-1.500	400-2.000	300-800	50-500
typischer Methangehalt im Biomethan [vol%]	95,0-99,0	95,0-99,0	>99,0	95,0-99,0	95,0-99,0
Methanausbeute [%]	98,0	96,0	99,96	98	80-99,5
Methanschluß [%]	2,0	4,0	0,04	2,0	20-0,5
typischer Lieferdruck [bar(g)]	4-8	4-8	0	4-7	4-7
elektrischer Energiebedarf [kWhel/m ³ Biomethan]	0,46	0,49-0,67	0,27	0,46	0,25-0,43
Prozesswärmebedarf und Temperaturniveau	-	mittelhoch 70-80°C	hoch 120-160°C	-	-
Entschwefelungsbedarf	prozessabhängig	ja	ja	ja	ja
Betriebsmittelbedarf	Anti-fouling,	organisches Lösungs-	Aminlösung (gesundheits-	Aktivkohle (un-	

	Trocknung	mittel (un-gefährlich)	schädlich, korrosiv)	gefährlich)	
Teillastbereich [%]	50-100	50-100	50-100	85-115	50-105
Anzahl Referenzanlagen	groß	gering	mittel	groß	gering
typische Investitionskosten [€/(m ³ /h) Biomethan]					
für 100m ³ /h Biomethan	10.100	9.500	9.500	10.400	7.300-7.600
für 250m ³ /h Biomethan	5.500	5.000	5.000	5.400	4.700-4.900
für 500m ³ /h Biomethan	3.500	3.500	3.500	3.700	3.500-3.700
typische Betriebskosten [ct/m ³ Biomethan]					
für 100m ³ /h Biomethan	14,0	13,8	14,4	12,8	10,8-15,8
für 250m ³ /h Biomethan	10,3	10,2	12,0	10,1	7,7-11,6
für 500m ³ /h Biomethan	9,1	9,0	11,2	9,2	6,5-10,1

3.5. Abtrennung von Spurenkomponenten: Wasser, Ammoniak, Siloxane, Partikel

Biogas ist, wenn es den Fermenter verlässt, wassergesättigt. Dieser Wasserdampf tendiert zur Kondensation in Apparaten und in Rohrleitungen und entwickelt gemeinsam mit Schwefeloxiden ein beträchtliches Korrosionspotential. Durch die Erhöhung des Druckes und die Reduktion der Temperatur kann Wasser aus dem Biogas herauskondensiert und damit abgeschieden werden. Kühlung kann entweder durch die Anwendung der Umgebungstemperatur (Luft, Erde) oder durch elektrische Kühlung (Kompressionskühlung) realisiert werden. Wasser kann darüber hinaus noch durch Wäsche mit hygroskopischem Glykol oder durch Adsorption an Silikaten (Silikagel), Aktivkohle oder Molekularsieben (Zeolithe) abgetrennt werden.

Ammoniak wird üblicherweise bei der Trocknung des Biogases durch Kühlung hocheffizient abgeschieden, da seine Löslichkeit in flüssigem Wasser ausgesprochen hoch ist. Darüber hinaus sind die meisten Technologien zur Kohlendioxidabtrennung aus dem Biogas auch für die Abtrennung von Ammoniak selektiv. Ein separater Reinigungsschritt ist aus diesen Gründen normalerweise nicht mehr erforderlich.

Siloxane sind Inhaltsstoffe, die beispielsweise in Kosmetikprodukten anzutreffen und aus diesem Grund im Biogas von Kläranlagen sowie in Deponiegas zu finden sein können. Diese Substanzen verursachen ernstzunehmende Schwierigkeiten bei der Verbrennung in Gasmotoren oder industriellen Brennern. Die Abtrennung von Siloxanen aus dem Biogas kann entweder durch Gaskühlung, durch Adsorption an Aktivkohle, Aktivtonerde oder Silikagel, oder durch Absorption in flüssigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden.

Staubpartikel und Tröpfchen sind sowohl in Biogas als auch Deponiegas zu erwarten und können mechanische Abrasion in bewegten (Gasmotoren, Turbinen und Verdichtern) als auch in unbewegten Systemen (Rohrleitungen) verursachen. Partikel und Tröpfchen in Rohgas können durch feine und hochwertige mechanisch wirkende Filter abgetrennt werden (0,01µm – 1µm).

4. Entfernung von Methan aus dem Schwachgas

Wie bereits erwähnt, weist das Schwachgas, welches im Zuge der Biogasaufbereitung als „Abfallstrom“ anfällt, je nach verwendeter Aufbereitungstechnologie (und deren Methanausbeute) noch einen gewissen Restgehalt an Methan auf. Nachdem Methan stark treibhauswirksam ist (höheres Treibhaus-Potential als Kohlendioxid), ist es für die Gesamtnachhaltigkeit der Biomethanproduktionskette von wesentlicher Bedeutung, dass die Methanemissionen an die Atmosphäre so gering wie möglich gehalten werden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in den meisten europäischen Ländern die Methanemission von Biogasanlagen gesetzlich reglementiert ist. Darüber hinaus resultieren höhere Methangehalte im Schwachgas sehr oft in höheren spezifischen Aufbereitungskosten, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigt werden kann. Die Situation wird dadurch noch komplizierter, als bei den meisten Technologien ein Kompromiss aus steigenden Invest- und Betriebskosten sowie höherer Methanausbeute und damit niedrigerem Methangehalt im Schwachgas gefunden werden muss. Daraus folgt, dass in vielen Fällen die wirtschaftlichste Anlagenauslegung die ist, die einen gewissen Methangehalt im Schwachgas akzeptiert und zusätzlich eine spezielle Schwachgasnachbehandlung zur Methanentfernung vorsieht.

Die üblichste Form der Methanentfernung aus dem Schwachgas ist die Oxidation (Verbrennung) unter Freisetzung von Wärme. Diese Wärme kann als Prozesswärme direkt an die Biogasanlage geliefert werden (da diese oft einen Eigenwärmebedarf haben, der gedeckt werden muss), oder aber die Wärme kann an ein Fernwärmenetz abgegeben werden. Falls diese beiden Möglichkeiten nicht existieren, muss die Wärme durch Kühlung an die Umgebung abgegeben werden. Eine weitere Möglichkeit der Schwachgasnachbehandlung wäre die Mischung mit Rohbiogas und gemeinsame Verbrennung in einem KWK-Gasmotor. Beide genannten Möglichkeiten verlangen in jedem Fall eine sorgfältige Dimensionierung und Anlagenauslegung, da das Schwachgas einer modernen Biogasaufbereitungsanlage selten genug Methan für eine stabile Verbrennung enthält und oft eine Zudosierung von Rohbiogas oder Erdgas erfordert.

Alternativ dazu kann das im Schwachgas enthaltene Methan durch einen Schwachgasbrenner oder eine katalytische Oxidation verbrannt werden. Eine Reihe von Herstellern bieten hier bereits schlüsselfertige Lösungen auf kommerzieller Basis an. Diese Systeme ermöglichen die stabile Verbrennung selbst bei niedrigen Methangehalten bis 3% in der Mischung mit der Verbrennungsluft. Die Behandlung von Schwachgas mit noch niedrigeren Methangehalten stellt sich dann zunehmend schwierig dar, da während der Verbrennung nicht mehr genug Energie für eine Aufrechterhaltung der Oxidationsreaktion (bei technischen Strahlungsverlusten der Anlage) geliefert wird und die Zudosierung von Rohbiogas oder Biomethan zur Stabilisierung der Verbrennung erforderlich wird. Aus diesem Grund macht es wenig Sinn, nach der Aufbereitungstechnologie mit der höchstmöglichen Methanausbeute zu suchen, da sich immer auch das Problem der Schwachgasnachbehandlung stellt. Viel wichtiger ist hier die intelligente Integration der Biogasaufbereitungsanlage in die Biogasanlage selbst sowie das Gesamtkonzept der Biomethanproduktionsstätte. Nur sehr wenige Biogasaufbereitungstechnologien mit sehr spezieller Anlagenkonfiguration weisen heute eine so hohe Methanausbeute auf, die in einem Methangehalt im Schwachgas resultieren, der gesetzlich für die direkte Abgabe an die Atmosphäre zugelassen ist.

5. Literaturquellen

"Abschlussbericht Verbundprojekt Biogaseinspeisung, Band 4"

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Urban, Lohmann, Girod; Deutschland, 2009

www.umsicht.fraunhofer.de

"Biogas upgrading technologies - developments and innovations"

IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas
Peterson, Wellinger; Schweden & Schweiz, 2009

www.iea-biogas.net

"Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection"

IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas
Persson, Jönsson, Wellinger; Schweden & Schweiz, 2006

www.iea-biogas.net

"Biogas upgrading and utilisation"

IEA Bioenergy Task 24 - Energy from biological conversion of organic waste
Lindberg, Wellinger; Schweden & Schweiz, 2006

www.iea-biogas.net

"Techniques for transformation of biogas to biomethane"

Biomass and Bioenergy 35 (2011) 1633-1645
Ryckebosch, Drouillon, Vervaeren; 2011

www.journals.elsevier.com/biomass-and-bioenergy

"Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute"

Separation and Purification Technology 74 (2010) 83–92
Makaruk, Miltner, Harasek; 2010

www.journals.elsevier.com/separation-and-purification-technology

"Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics"

Water Science and Technology (2012) to be published
Miltner, Makaruk, Krischan, Harasek; 2012

www.iwaponline.com/wst/default.htm