

# Efficiënte biologische ontzwaveling van gassen

**Shell Global Solutions en Paques b.v. ontwikkelden samen het Shell-Paques proces voor de biologische ontzwaveling van gassen. Het proces werkt economischer, eenvoudiger en milieuvriendelijker dan de chemische tegenhanger. Het levert bovendien een biologisch landbouwproduct op.**

*Door Els van den Brink, gepubliceerd in juli 2008 in BIOCHEM*

Steeds meer bedrijven ontdekken dat de biologische tegenhangers van hun eigen industriële processen niet alleen beter zijn voor het milieu, maar ook economischer en eenvoudiger werken. Het Shell-Paques proces voor de biologische ontzwaveling van gassen is daar een goed voorbeeld van. Alex Woldhuis, licensing manager Shell-Paques and Thiopaq bij Shell Global Solutions, vertelt: "Wat ik interessant vindt, is de eenvoud van het systeem, waardoor je minder equipment en besturing nodig hebt. Bovendien is het proces veiliger dan bestaande technologieën omdat het giftige H<sub>2</sub>S-gas onmiddellijk wordt afgevangen in een alkalische wasvloeistof." Waarschijnlijk speelde dat ook mee in de beslissing van de jury van IchemE om het Shell-Paques proces eind 2007 de Sellafield Award for Engineering Excellence toe te kennen.

## Smog

Het Shell-Paques proces is ontwikkeld voor de ontzwaveling van gassen, zoals aardgas, synthesegas en biogas. Aardgas bevat namelijk vaak waterstofsulfide (H<sub>2</sub>S), soms zelfs tientallen volumeprocenten. Waterstofsulfide is zeer giftig, werkt corrosief en stinkt naar rotte eieren. Bovendien wordt het bij verbranding omgezet in zwaveldioxide, wat in de lucht zure regen en smog veroorzaakt. Vandaar dat aardgas meestal moet worden behandeld om de waterstofsulfide te verwijderen.

Voor de ontzwaveling van gassen zijn verschillende chemische processen beschikbaar. Het meest bekend is het Claus-proces, dat bestaat uit een serie thermische en katalytische stappen die waterstofsulfide omzetten in elementair zwavel. Het Claus proces is vooral geschikt voor de grotere gasvelden. Voor middelgrote en kleinere gasvelden kan het Sulferox-proces worden gebruikt, dat werkt op basis van ijzerchelaten. "Deze chelaten zijn nogal duur, geven veel verstoppingsproblemen en leveren vervuild zwavel op", vertelt Albert Janssen, technoloog bij Shell Global Solutions, en tevens bijzonder hoogleraar Biologische Gasreinigingsprocessen aan de Universiteit Wageningen. "Daarom wilde Shell graag een nieuw proces dat met dit proces de concurrentie aankon."

De onderzoekers die de voorloper van het Shell-Paques proces ontwikkelden, waren oorspronkelijk niet gericht op de ontzwaveling van aardgas. Aanleiding voor hun onderzoek was een probleem dat ontstond bij de anaerobe zuivering van sulfaathoudend afvalwater. Omdat sulfaatreducerende bacteriën hierbij het sulfaat omzetten in waterstofsulfide, ontwikkelde Janssen met professor Cees Buisman en andere Wageningse collega's een vervolproces om deze waterstofsulfide om te zetten in elementair zwavel. Een simpele slootbacterie was de katalysator van deze omzetting. Al snel bleek dat deze processtap ook geschikt was voor de ontzwaveling van biogas. De onderzoekers legden contact met Paques, die het proces op de markt bracht onder de naam Thiopaq. In 1993 werd de eerste grootschalige Thiopaq-installatie in gebruik genomen bij de Industrierwaterzuivering in Eerbeek.

## Cadeautje

"Toen we de eerste installatie in Eerbeek hadden geopend, kwam pas het besef waar we dit allemaal voor konden gebruiken", vertelt Janssen. Paques legde contact met Shell Global Solutions en samen ontwikkelden ze het proces verder voor de ontzwaveling van aardgas en synthesegas. "Het belangrijkste verschil is dat je bij aardgas werkt met een hoge druk, soms van wel tachtig bar", zegt René Bakker, manager oil & gas business bij Paques. "Dat had veel effect op de procesvoering. De

systemen zijn groter en scherper ontworpen, maar de biologie is hetzelfde gebleven, al hadden we dat van tevoren niet gedacht.” Janssen vult aan: “De vraag was of de bacteriën de extreme procescondities zouden overleven. Tijdens het proces gaat de druk in één keer terug van tachtig naar één bar. Dat bleken ze prima aan te kunnen. Een cadeautje van de natuur.” Terwijl de oorspronkelijke installatie voor biogasontzwaveling nog steeds door Paques verkocht wordt als het Thiopaq proces, staat deze opgeschaalde variant bekend als Shell-Paques. In 2002 werd in Canada de eerste Shell-Paques-unit in gebruik genomen. In 2006 beleefde het proces zijn definitieve doorbraak door een vervolgorde van een van de gebruikers en de opstart van een grotendeels onbemande installatie.

### **Eenvoudig**

Het Thiopaq/Shell-Paques-proces werkt relatief eenvoudig. Eerst komt het gas in een absorber, waar het in contact komt met een waterige carbonaatoplossing. De carbonaat zorgt ervoor dat het H<sub>2</sub>S wordt omgezet in HS<sup>-</sup>, waardoor het waterstofsulfide uit het gas in de oplossing terecht komt. Het gas is daarmee direct al ontzwaveld en kan worden afgevoerd. De sulfide-bevattende carbonaatoplossing gaat vervolgens naar een bioreactor. Hier komt de oplossing in contact met een zorgvuldig gedoseerde hoeveelheid lucht, waarmee de bacteriën (die al in de oplossing aanwezig waren) de sulfide omzetten in zwavel. Met de afvoering van het gevormde zwavel is het proces compleet.

### **Complexere gassen**

De ontwikkeling van het Shell-Paques proces is zeker nog niet afgerond. “Er is nog ruimte voor verbetering”, zegt Bakker. “De installatie kan nog kleiner en de kosten kunnen verder omlaag. Eind 2008 willen we de Shell-Paques 2.0 testen, met een verbeterde kapitaalinvestering en procesvoering.” Bakker verwacht het proces nog verder te kunnen opschalen, zowel qua grootte als qua toepassingsgebied. “Qua grootte zouden we nu een productie van honderd tot honderdvijftig ton zwavel per dag moeten kunnen halen met Shell-Paques. Tegelijkertijd gaan we steeds meer naar complexere gassen toe, waarbij we een voor- en/of nabehandeling toepassen.”

Ook aan de biotechnologische kant van het proces is nog ruimte voor ontwikkeling. Deels gaat dat al vanzelf, vertelt Janssen. “We zien dat er spontaan een versnelde evolutie is opgetreden, waardoor de bacteriën extremere procesomstandigheden aankunnen dan voorheen.” Een verdere verbetering is misschien mogelijk met een bacteriesoort die van nature al in zulke extreme omstandigheden leeft. Collega-onderzoekers van Janssen uit Wageningen en Delft vonden zulke bacteriën in sedimenten van de Waddenzee en een Amerikaans zoutmeer. Janssen legt uit: “Deze bacteriën kunnen leven bij een hogere pH. Daardoor hoef je minder water rond te pompen, wat uiteindelijk lagere energiekosten oplevert.”

### **Weerstand**

Het Shell-Paques team is blij met de erkenning die ze hebben gekregen door de Sellafeld award. “In 2002 hebben we van hetzelfde instituut al een aanmoedigingsprijs gekregen”, vertelt Janssen. Dit keer viel hen de echte prijs ten deel. Woldhuis verklaart: “Het is een totaal nieuwe technologie die goed in de markt is gezet. We kunnen de installaties nu foutloos opstarten en hebben ook al vervolgorde gehad. Verder is het kostentechnisch en veiligheidstechnisch een gunstig proces, dat bovendien heel simpel werkt.” Janssen vult aan: “We hebben hiermee fundamenteel onderzoek naar iets heel praktisch gebracht.”

Niet iedereen was direct overtuigd van de voordelen van dit proces. Janssen: “Het grote probleem was de weerstand bij chemici en niet-chemici, omdat het een biologisch proces is. Bacteriën kunnen doodgaan, daar schrikken mensen van. We leggen dan uit dat ze groeien op de oxidatie van waterstofsulfide, waardoor er niks aan de hand is zolang het proces doorgaat. Bij het opstarten kunnen we de omstandigheden bovendien extra gunstig instellen, om de bacteriën op gang te helpen.”

## Biologische boeren

Het Shell-Paques proces zou economisch nog interessanter zijn als het geproduceerde zwavel op de markt een betere prijs zou opleveren. Volgens Bakker en Woldhuis is daar alle reden toe, maar de markt is nog niet overtuigd. Gebruikers kunnen het zwavel als afval afvoeren of smelten, waardoor het bruikbaar wordt als grondstof voor bijvoorbeeld zwavelzuur, kunstmest, cosmetica en gevulkaniseerd rubber, net zoals Claus-zwavel. Ongesmolten heeft het zwavel echter heel andere eigenschappen. Terwijl Claus-zwavel hydrofoob is, en daardoor slecht oplost in water, is de Shell-Paques-zwavel juist hydrofiel en goed oplosbaar in water. Deze eigenschappen zijn vooral interessant voor toepassing in de landbouw. Door de verminderde zwaveldioxide-uitstoot is er op veel plaatsen een tekort aan zwavel in de bodem ontstaan, waardoor het nodig is om zwavel toe te passen als meststof of bodemverbeteraar. Ook als schimmelbestrijdingsmiddel blijkt biozwavel goed te werken. De verbeterde oplosbaarheid maakt het mogelijk om gewassen met zwavel te besproeien. Bijkomend voordeel is dat de biozwavel extra effectief werkt door de bacteriën die er nog in aanwezig zijn. Janssen legt uit: “De bacteriën leven van de oxidatie van sulfide, en willen dat het liefst helemaal doorverwerken tot sulfaat. In het proces laten we ze stoppen bij zwavel. Eenmaal in de grond, kunnen ze die omzetting toch voortzetten, waardoor de pH van de bodem extra snel verandert.” Het product is vooral interessant voor de biologische landbouw, als tegenhanger van alle chemische bestrijdingsmiddelen.

“We bieden onze klanten nu aan dat ze in plaats van het zwavel te storten of te smelten, het ook kunnen extruderen zodat ze het kunnen verkopen als landbouwproduct”, vertelt Woldhuis. “Het probleem is dat het voor veel klanten een onbekend terrein is. Ze willen liever een bekend product, zoals de Claus-zwavel.” Bakker vult aan: “Ook voor biologische boeren is dit nog heel nieuw. Ze weten dat zwavel goed werkt, maar dat het normaal gesproken niet oplosbaar is, maar onze zwavel durven ze nog niet te proberen. Wij willen echter graag met onze klanten een bijdrage leveren aan de samenleving. In Indonesië gaan we daar nu daadwerkelijk mee beginnen, door een combinatie van een Shell-Paques installatie met een landbouwprogramma.”

### Dubbel biologisch

Een variant op het Shell-Paques proces is het Biodesox proces van Paques. Ook hier gaat het om de ontzwaveling van gassen, alleen dan voor zwaveldioxide (SO<sub>2</sub>) in plaats van waterstofsulfide (H<sub>2</sub>S). Bij Biodesox is er een tweede bacterie bij betrokken, die het SO<sub>2</sub> kan omzetten in waterstofsulfide, waarna een Shell-Paques-achtige bacterie deze waterstofsulfide omzet in zwavel. Om de reactie te laten verlopen, moet er wel een elektronendonor worden toegevoegd. De eerste Biodesox installatie is in 2006 gebouwd in China. Janssen vertelt: “Hiermee konden we gelijktijdig de SO<sub>2</sub>-uitstoot van een kolencentrale verminderen en het afvalprobleem van de naastgelegen citroenzuurfabriek oplossen, doordat de afvalstroom van deze fabriek kon dienen als elektronendonor voor de ontzwaveling van de gasstroom.”