

Labor für Energie- und Stoffkreisläufe
(Laboratory for Energy and Materials Cycles - LEM)

5232 Villigen PSI, Schweiz



Methangewinnung durch heterogen katalysierte, hydrothermale Vergasung nasser Biomasse

M. Schubert^a, M. Brandenberger^a, C. Ludwig^{b,c}, F. Vogel^{a*}

a: PSI – Catalytic Process Engineering Group, *frederic.vogel@psi.ch, http://cpe.web.psi.ch

b: PSI – Chemical Processes and Materials Group,

c: EPFL-PSI – Joint Professorship on Solid Waste Treatment

Motivation

Energie aus Biomasse ist CO₂-neutral und erneuerbar. Nasse Biomassen, wie Hofdünger, Gülle oder Klärschlamm, stellen ein nahezu ungenutztes Energiepotenzial dar^[1,2].

Merkmale der hydrothermalen Vergasung gegenüber Vergärung und konventionellen Gasphasenverfahren:

- ✓ effiziente und nahezu vollständige Umsetzung^[3,4]
- ✓ überkritisches Wasser (> 21 MPa und > 374 °C) als Reaktionsmedium
- ✓ apolare Eigenschaften des überkritischen Wassers
 - ⇒ Lösen problematischer Teer-Vorläufersubstanzen
 - ⇒ stark verminderte Salzlöslichkeit

Ziel

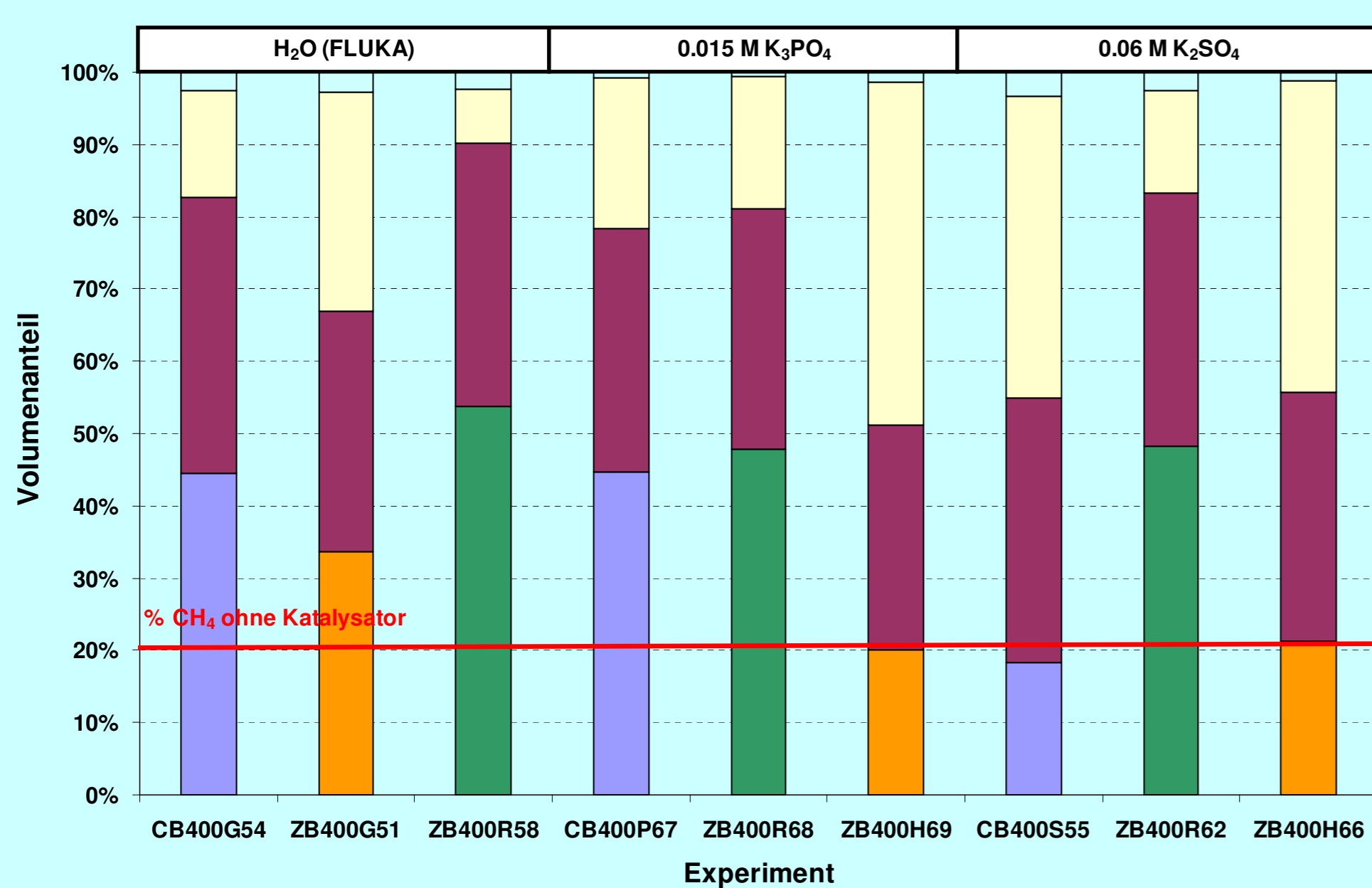
Entwicklung und Demonstration eines kontinuierlichen Verfahrens für die hydrothermale Vergasung nasser Biomassen oder organisch stark belasteter Abwässer.

Vorgehen

- Katalysatorscreening und Untersuchen des Vergasungsverhaltens verschiedener Biomassen in einem Batch-Reaktor
- Identifizieren möglicher Katalysatorgifte
- Langzeitkatalysatortests in einer kontinuierlichen Laboranlage
- Untersuchung der kontinuierlichen Salzabscheidung aus überkritischem Wasser in einer kontinuierlich arbeitenden Laboranlage
- Kontinuierliche Vergasung von Modellbiomasse – Untersuchungen zur kontinuierlichen Vergasung mit simultaner Salzabscheidung
- Kontinuierliche Vergasung realer Biomasse

Untersuchungen zur hydrothermalen Vergasung im Batch-Reaktor

Gaszusammensetzung bei der Vergasung von 10 Ma.-% Glycerol an verschiedenen Katalysatoren in Gegenwart unterschiedlicher Salze



Bedingungen: T_{Max} jeweils ca. 400 °C, P_{Max} jeweils ca. 28-30 MPa
Analytik: GC, Kohlenstoffanalyse (TOC), XRD

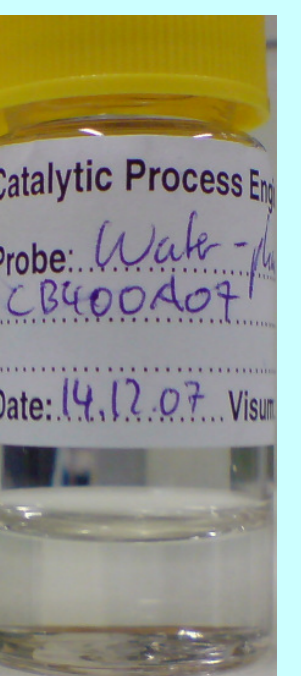
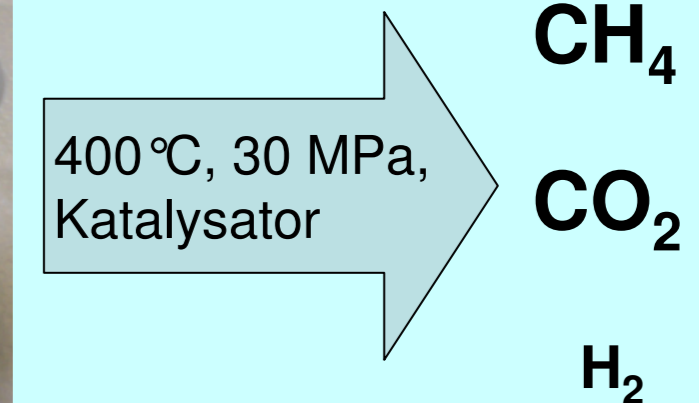
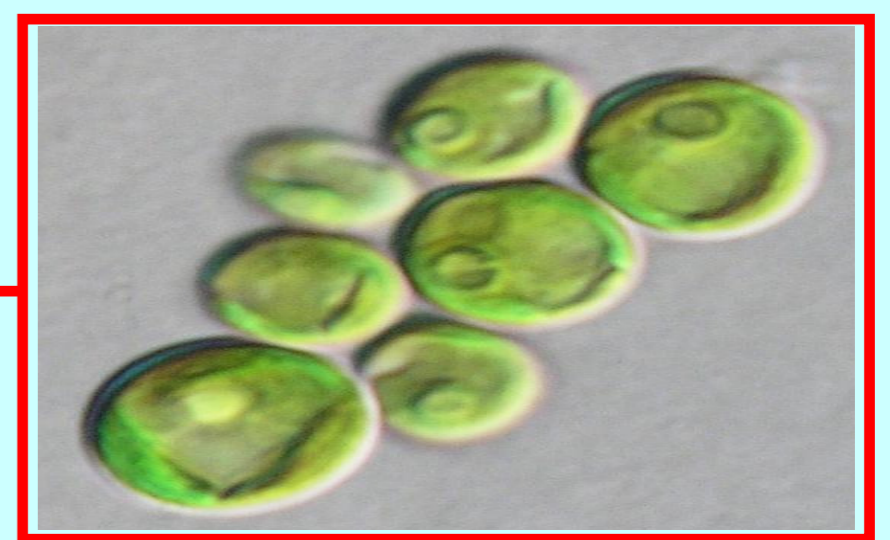
Salzverträglichkeit der Katalysatoren

- Katalysatoren:**
- 2% Ru/C
 - 2% Ru/ZrO₂
 - 2% Rh/ZrO₂
- Modellbiomasse:**
- 10 Ma.-% Glycerol in Wasser
 - 10 Ma.-% Glycerol in Wasser + K₃PO₄ oder K₂SO₄

Modellbiomasse

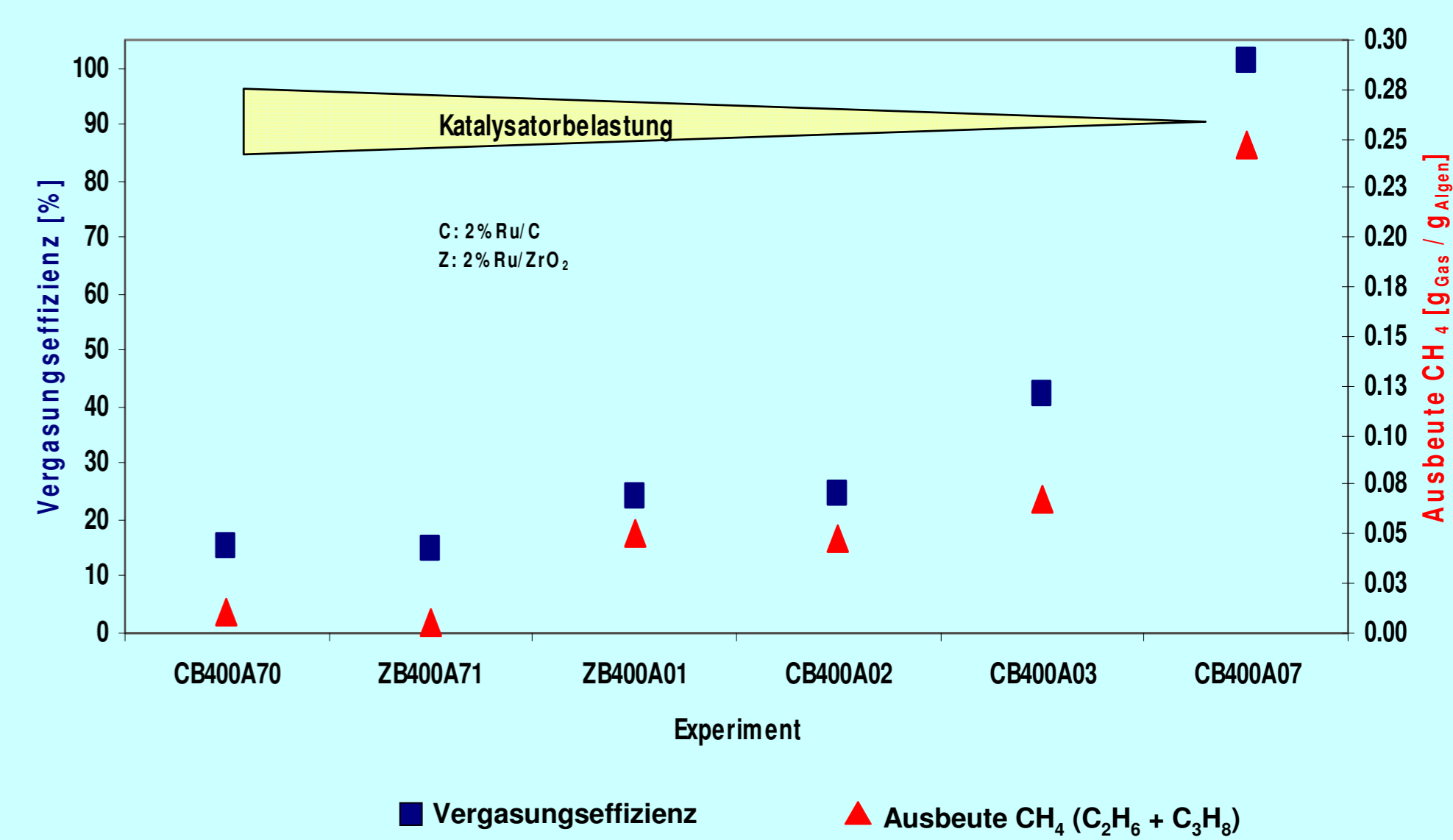
Vergasungsverhalten echter Biomasse (Algen)

- Grünalgen (Spirulina Platensis):**
- Katalysatoren Ru/C und Ru/ZrO₂
 - Einfluss verschiedener Katalysatorbelastungen

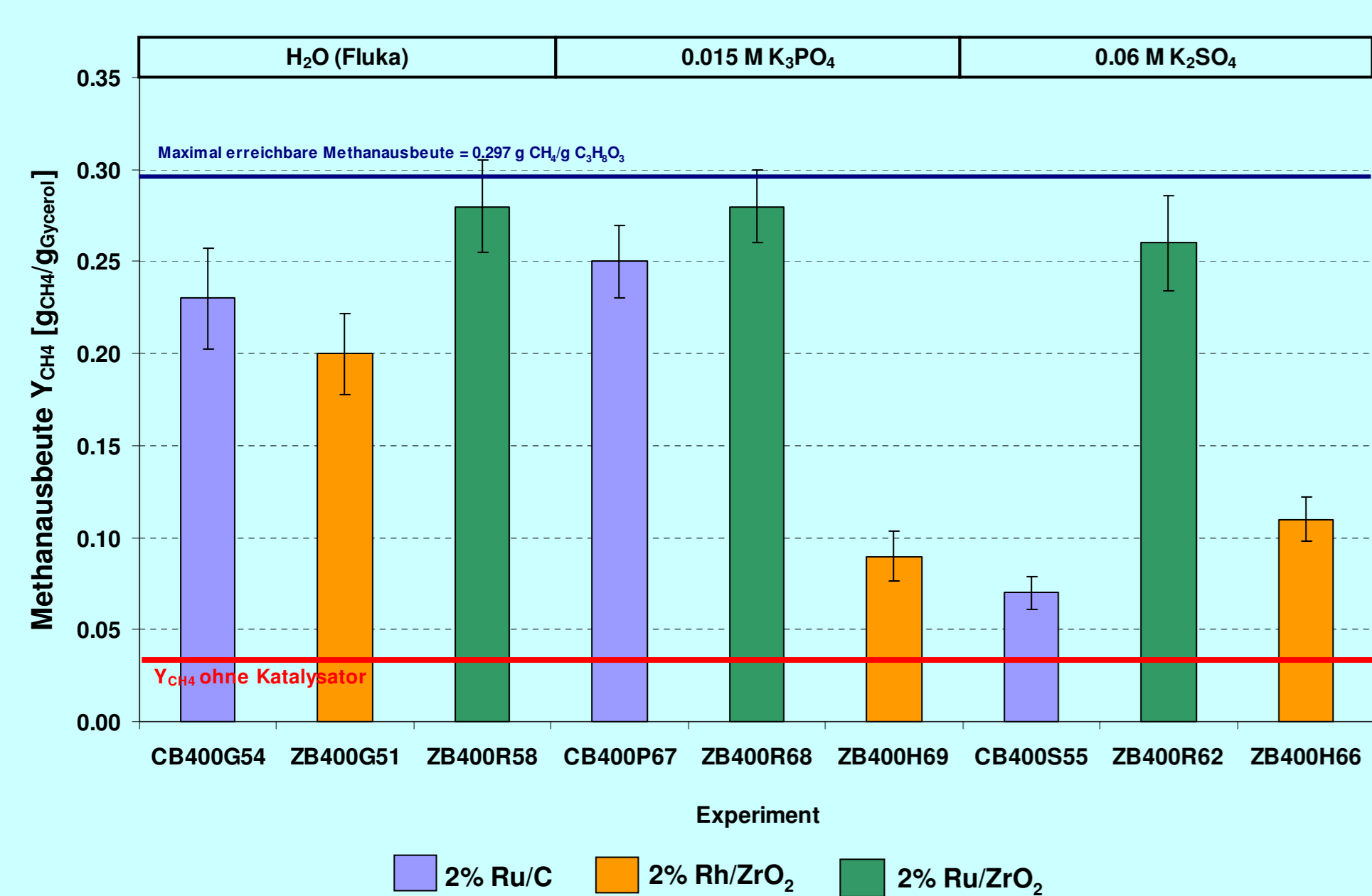


Reale Biomasse

Hydrothermale Algenvergasung: Vergasungseffizienz und Gasausbeuten bei verschiedenen Katalysatorbelastungen



Methanausbeute bei der Vergasung von 10 Ma.-% Glycerol an verschiedenen Katalysatoren in Gegenwart unterschiedlicher Salze



- ✓ Nahezu vollständige Vergasung einer wässrigen Glycerollösungen mit den getesteten Katalysatoren

- ✓ K₃PO₄ zeigt nahezu keinen Einfluss auf die Vergasungseffizienz bei Verwendung von Ru/C und Ru/ZrO₂

- ✓ deutlicher Aktivitätsverlust für Ru/C sowie Rh/ZrO₂ in Gegenwart von K₂SO₄^[2]

- ✓ Kaum Aktivitätsminderung für Ru/ZrO₂ in Gegenwart von K₂SO₄



Schlussfolgerung

- Nasse Biomasse und organisch stark belastetes Abwasser können in Gegenwart eines geeigneten Katalysators effizient in ein methanreiches Gas umgewandelt werden
- Von den untersuchten Katalysatoren zeigt Ru/ZrO₂ die beste Verträglichkeit gegenüber Salzen

Literatur

- [1] B. Oetli, M. Blum, M. Peter, O. Schwank, D. Bedniaguine, A. Dauriat, E. Gnansounou, J. Chételat, F. Golay, J.-L. Hersener, U. Meier, K. Schleiss, *Potentiale zur energetischen Nutzung von Biomasse in der Schweiz*. BFE, Dezember 2004.
- [2] U. Kaufmann *Schweizerische Statistik der erneuerbaren Energien 2004*, BFE, August 2005.
- [3] M. H. Waldner, F. Vogel, *Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification*, Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44, 4543-4551.
- [4] M. H. Waldner, F. Krumeich, F. Vogel, *Synthetic natural gas by hydrothermal gasification of biomass. Selection procedure towards a stable catalyst and its sodium sulfate tolerance*, J. Supercrit. Fluids, 2007, 43, 91-105

Ausblick

- Vergasung von Modellbiomassen (salzhaltigen Ethanol- oder Glycerollösungen) in einer kontinuierlichen Laborapparatur bei simultaner Salzausschleusung über mehrere Stunden – zwei Kurzzeitversuche (jeweils ca. 3 h) bereits erfolgreich durchgeführt
- Vergasungstest mit realer Biomasse in einer kontinuierlichen Laboranlage

Dank:

- Projekt-Partner: Axpo Naturstrom Fond, Velux-Stiftung
- Experimentelle Unterstützung: T.-B. Truong, E. De Boni, A. Frei, F. Geiger, T. Marti, P. Hottinger, M. Hottiger