



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und
Kommunikation UVEK

Bundesamt für Energie BFE
Pilot und Demonstration

Schlussbericht 20.11.2015

Nährsalzabscheidung bei der hydrotherma- len Methanierung von Biomasse im Pilot- massstab



Quelle: KASAG LANGNAU AG



PAUL SCHERRER INSTITUT



Datum: 20. November 2015

Ort: Bern

Auftraggeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Pilot & Demonstration
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Kofinanzierung:

Bundesamt für Umwelt BAFU
Umwelttechnologieförderung
CH-3003 Bern
www.bafu.admin.ch

Auftragnehmer/in:

Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI
www.psi.ch

Autor:

Prof. Dr. Frédéric Vogel, Paul Scherrer Institut, frederic.vogel@psi.ch
unter Mitwirkung von Dr. Nikolaos Boukis, M.Sc. Sophia Herbig, DCh Elena Hauer, Karlsruher Institut
für Technologie (D) im Rahmen des Projekts „EtaMax“, gefördert vom Bundesministerium für Bildung
und Forschung (D)

BFE-Bereichsleitung: Yasmine Calisesi, yasmine.calisesi@bfe.admin.ch

BFE-Programmleitung: Sandra Hermle, sandra.hermle@bfe.admin.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/5000789-01

**Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts
verantwortlich.**

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Zusammenfassung

Das PSI hat ein effizientes Verfahren entwickelt, um aus nasser Biomasse ein methanreiches Gas herzustellen und die Nährstoffe zurückzugewinnen. Das Verfahren arbeitet mit überkritischem Wasser bei ca. 450°C und 280 bar und benötigt einen Katalysator. Die technische Machbarkeit wurde in kontinuierlichen Labor- und Feldversuchen mit diversen Modelllösungen und Algenbiomasse demonstriert. Bei der Skalierung in den industriellen Massstab ergaben sich neue Fragestellungen, welche in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) angegangen wurden. Für eine Pilotkampagne am KIT wurde von PSI, Hydromethan AG und KASAG Langnau AG ein Prototyp eines Salzabscheiders entwickelt, gebaut und in die Anlage am KIT integriert. Zusammen mit den Kollegen am KIT wurde eine Versuchskampagne mit Glyzerin und Gärresten aus einer Biogasanlage unter realistischen Bedingungen gefahren. Der Prozess lief sehr stabil und produzierte ein methanreiches Gas (60 vol% mit Gärresten). Das Prozesswasser enthielt nur noch sehr wenig Organik (218 mg/L). Der eigens für diese Kampagne gebaute und vom BFE finanzierte Salzabscheider-Prototyp war massgeblich für den Erfolg der Versuchskampagne verantwortlich. Damit konnte ein Grossteil der im Gärrest enthaltenen Salze aus dem Prozessstrom vor dem katalytischen Reaktor abgetrennt und ausgeschleust werden. Die Ergebnisse aus diesem Projekt sind ein wichtiger Meilenstein für die Entwicklung des hydrothermalen Verfahrens und ebnen den Weg für die Skalierung auf eine industrielle Anlagengrösse.

Résumé

Le PSI a mis au point un procédé efficace pour produire un gaz riche en méthane provenant de la biomasse humide, tout en récupérant la plupart des éléments nutritifs. Ce processus fonctionne dans des conditions de l'eau supercritique à environ 450° C et 280 bars et nécessite un catalyseur. La faisabilité technique a été démontrée en laboratoire continu et en champ à l'aide de diverses solutions modèle et d'algues. Monter cette technologie à une grande échelle suscite de nouvelles questions, qui ont été traitées dans une collaboration avec le Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Pour une campagne expérimentale à l'échelle pilote au KIT, PSI, Hydromethan AG et KASAG Langnau AG ont construit un prototype d'un séparateur de sels qui a été intégré à l'installation pilote VERENA du KIT. Pendant une campagne avec des collègues du KIT, une solution de glycérine et des digestats provenant d'une usine de biogaz ont été continuellement gazéifiées dans des conditions réalistes. Le processus a travaillé de façon très stable et a produit un gaz riche en méthane (60 % en volume avec le digestat). L'eau du processus contenait très peu de matière organique (218 mg/L). Le séparateur de sels, fait sur mesure pour cette campagne et financé par l'OFEN, était clé pour la réussite de cette campagne. Il a permis l'élimination de la plupart des sels contenus dans le digestat du flux de processus avant le réacteur catalytique. Les résultats de ce projet représentent un jalon important dans le développement du processus de gazéification hydrothermale et ouvrent la voie à la mise à l'échelle jusqu'à une taille industrielle.

Abstract

PSI has developed an efficient process for producing a methane-rich gas from wet biomass, while recovering most of the nutrients. This process operates under supercritical water conditions at around 450°C and 280 bars and requires a catalyst. The technical feasibility was demonstrated with continu-



ous lab-scale and field tests using various model solutions and algal biomass. For scaling up this technology new questions arouse, which were tackled in a collaboration with the Karlsruher Institut für Technologie (KIT). For a pilot-scale experimental campaign at KIT, PSI, Hydromethan AG and KASAG Langnau AG have built a prototype of a salt separator that was integrated into KIT's pilot plant VERENA. In a campaign with colleagues from KIT, a glycerol solution and digestate from a biogas plant were continuously gasified under realistic conditions. The process worked in a very stable fashion and produced a methane-rich gas (60 vol% with the digestate). The process water contained very little organic matter (218 mg/L). The salt separator, custom-made for this campaign and financed by BFE, was key to the success of this campaign. It enabled the removal of most of the salts contained in the digestate from the process stream before the catalytic reactor. The results from this project represent an important milestone in the development of the hydrothermal gasification process and pave the way for scaling it up to an industrial plant size.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Résumé	3
Abstract	3
Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	6
Ausgangslage	7
Ziel der Arbeit	9
Grundlagen - Randbedingungen	10
Konzept - Anlagenbeschrieb	11
Beschreibung der Pilotanlage VERENA am KIT	11
Vorgehen / Methode	13
Vorbereitungsarbeiten in der Pilotanlage VERENA	13
Installation des Salzabscheiders mit neuem Heizsystem	13
Befüllung des Reaktors mit Katalysator	14
Feedvorbereitung	15
Parameter des Experiments in der Pilotanlage VERENA.....	15
Versuchsablauf.....	16
Katalysator-Probennahme, Reaktoröffnung.....	17
Ergebnisse / Erkenntnisse	18
Ergebnisse der Versuchsphase mit Glycerin	18
Ergebnisse der Versuchsphase mit Gärresten	21
Ergebnisse der Versuchsphase mit Ethanol	25
Diskussion / Würdigung der Ergebnisse / Erkenntnisse	29
Auslegung und Herstellung des Salzabscheiders.....	29
Schwefelfänger und Katalysator.....	29
Schlussfolgerungen	30
Ausblick, nächste Schritte nach Projektabchluss	31
Referenzen	32



Abkürzungsverzeichnis

HD	Hochdruck
HTV	Hydrothermale Vergasung
IBC	Intermediate Bulk Container
KIT	Karlsruher Institut für Technologie (D)
PSI	Paul Scherrer Institut
Ru/C	Ruthenium auf einem Kohlenstoffträger
SNG	Synthetic Natural Gas
TC	Total Carbon
TNb	Total Nitrogen bound
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz(gehalt)

Ausgangslage

Das Paul Scherrer Institut hat, mit namhafter Unterstützung durch das BFE, während der letzten 10 Jahre das Verfahren der katalytischen hydrothermalen Methanierung für nasse Biomassen entwickelt und erforscht. Die wenigen verbleibenden verfahrenstechnischen Hürden sollen, zusammen mit der dafür eigens gegründeten Spin-off-Firma Hydromethan AG, in einer Demonstrationsanlage gelöst werden.

Die Firma Hydromethan AG (Handelsregistereintrag HRA-AG Nr. CH-400.3.032.897-2 vom 01.06.2010) wurde im Juni 2010 gegründet. Hauptaktionäre sind die KASAG Langnau AG, das PSI und weitere Privatpersonen. Die Hydromethan AG setzt sich zum Ziel, das vom PSI erforschte und entwickelte Verfahren der katalytischen hydrothermalen Vergasung von Biomasse zur kommerziellen Reife zu bringen und auf dem Markt einzuführen. Das PSI-Hydromethan-Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es die katalytische Umwandlung von nassen Biomasse-Abfällen zu Methan (Biogas der zweiten Generation) und eine Rückgewinnung von Nährstoffen in konzentrierter Form erlaubt. Der grosse Vorteil gegenüber der anaeroben Biomassevergärung ist der deutlich höhere Wirkungsgrad von 60-70% und die Eignung für nicht vergärbare Biomassebestandteile.

Verfahrenstechnik

Ein vereinfachtes Schema ist in Abb. 1 dargestellt. Nach der Feedaufbereitung (Zerkleinerung in einen pumpfähigen Zustand) gelangt das Material über eine Hochdruckpumpe bei 250-300 bar in einen Doppelrohrwärmetauscher. Sobald die Biomasse vollständig verflüssigt ist, kommt zur weiteren Aufheizung ein Rohrbündelwärmetauscher zum Einsatz. Im nun folgenden Salzabscheider wird die Temperatur in den überkritischen Zustand erhöht (ca. 450°C), womit gelöstes anorganisches Material in einer Salzsole ausfällt, welche aus dem Biomassestrom entfernt und aufbereitet werden kann. Die Sole muss entspannt und gekühlt werden. Diese Energieströme lassen sich allenfalls weiter verwerten – z.B. zur Verbrennungsluftvorwärmung. Es folgt im Hauptstrom ein erster Adsorber, welcher als „Polizeifilter“ dient (Schutz der nachfolgenden katalytischen Reaktoren). In den nun folgenden Reaktoren erfolgt die Biomassevergasung und -methanisierung in überkritischem Wasser bei ca. 420°C. Der vorgesehene Katalysator besteht aus 5% Ruthenium auf granulierter Aktivkohle.

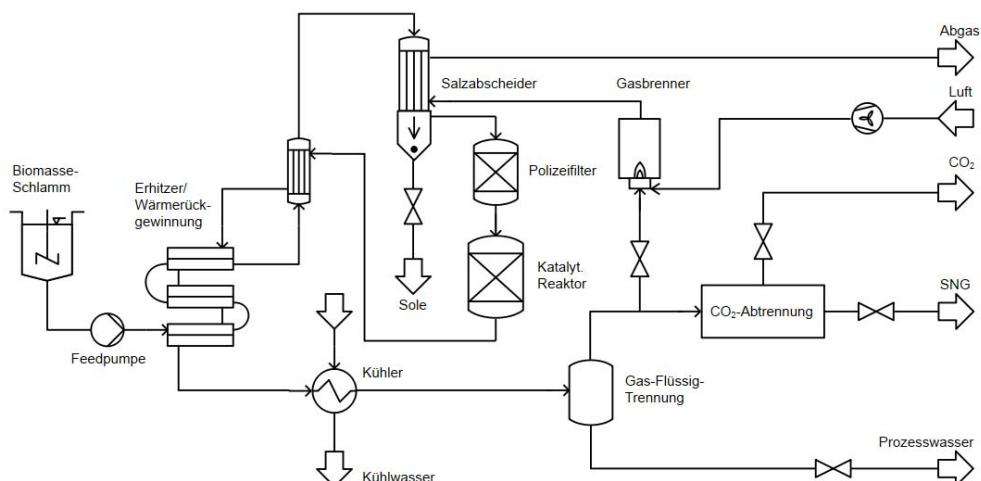


Abbildung 1: Vereinfachtes Fliessbild des PSI-Hydromethan-Prozesses, wie er für die Demoanlage geplant ist.
SNG: synthetic natural gas.



Nach Durchlaufen der Wärmetauscher wird das nun weitgehend klare Prozesswasser gekühlt und nach der Entspannung über einen Phasentrenner in Biogas und Wasser aufgetrennt. Das Biogas kann direkt einem Gasmotor zugeführt werden.

Um das Entwicklungsziel zu erreichen, plant Hydromethan AG den Bau einer Demonstrationsanlage im technisch relevanten Massstab (Durchsatz 1 Tonne nasser Biomasse pro Stunde), welche so ausgelegt wird, dass eine breite Palette von Biomassen (z.B. Klärschlamm, Gülle und Abfallströme aus der Nahrungsmittel verarbeitenden Industrie) verarbeitet und getestet werden kann.



Ziel der Arbeit

Das Ziel dieses Projekts ist es, einen Prototypen eines Salzabscheidens im Massstab ca. 1:10 zu bauen, wie er später in einer Demoanlage eingebaut werden soll. Die Unsicherheiten bezüglich der thermischen und mechanischen Auslegungen sind beim Salzabscheider noch am grössten. Die anderen Hauptapparate sind gut bekannte Doppelrohr- und Rohrbündelwärmetauscher und Festbettreaktoren. Der zurzeit am PSI in der Laboranlage eingesetzte Salzabscheider wurde im Rahmen des Vorprojekts als nicht vernünftig skalierbar angesehen. Schliesslich wurde unter Beteiligung des PSI und der Umsetzungspartner ein Design entwickelt, das sowohl skalierbar als auch fertigungstechnisch machbar betrachtet wurde. Das detaillierte Design ist vertraulich.

Durch eine Zusammenarbeit mit dem Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) haben wir die einmalige Gelegenheit erhalten, einen solchen Salzabscheider-Prototypen im Rahmen des laufenden deutschen Projekts EtaMax unter Beteiligung des KIT unter realen hydrothermalen Bedingungen auf der Pilotanlage VERENA testen zu lassen. Der Salzabscheider wird nach erfolgreichem Test am KIT zurück ans PSI gebracht und dort als selbständiger Teststand zusammen mit der KASAG und der Hydromethan AG im Rahmen der „Energy System Integration Platform“ weiterbetrieben.

Folgende Ergebnisse werden aus diesem Projekt erwartet:

- Eine strömungstechnische Simulation (Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung) des Prototyp-Salzabscheidens als Grundlage für die optimale und sichere Auslegung.
- Ein Prototyp eines hochskalierten Salzabscheidens im Massstab ca. 1:10 (verglichen mit der Demoanlage), der in der Pilotanlage VERENA des KIT (Karlsruhe, D) mit realer Biomasse getestet werden kann.
- Verbesserte und abgesicherte Auslegungswerte für den Salzabscheider (Grossmodell) in der Demoanlage.
- Einen technisch-wissenschaftlichen Bericht zum Betrieb des Salzabscheidens mit den Versuchsergebnissen.



Grundlagen - Randbedingungen

Die Performance des Salzabscheiders beeinflusst die Lebensdauer des Katalysators unmittelbar, indem er störende Salze aus dem Reaktorzufluss entfernt. Um die sehr kleinen Restkonzentrationen der Salze am Austritt des Salzabscheiders zu erreichen, bedarf es eines durchdachten und optimierten Designs. Ein Forschungsprojekt am PSI (Dissertation J. Müller, finanziert durch das BFE, 2008-2012) hat sich mit der Optimierung des Salzabscheiders befasst. Diese Erkenntnisse, zusammen mit Vorgaben aus der Fertigungstechnik, haben zu einem neuen, verbesserten Design des Salzabscheiders für die Demoanlage geführt. Bevor das Grossmodell für die Demoanlage gebaut werden kann, muss das Design zuerst anhand eines Prototyps getestet und validiert werden.

Der Salzabscheider-Prototyp für ca. 100 kg/h Durchsatz wurde anhand der strömungstechnischen Ähnlichkeit mit dem Grossmodell (für 1 t/h) ausgelegt. Hierfür wurde bisher am PSI das Software-Tool Aspen plus™ eingesetzt, wobei der Salzabscheider wie ein Rohrbündel-Wärmetauscher behandelt wurde. Dies ist beim neuen Design mit einer grossen Unsicherheit behaftet, weil in Aspen plus die gewählte Geometrie nicht vorgesehen ist. Daher wurde bei der ZHAW eine detaillierte fluiddynamische Simulation (CFD) des Salzabscheiders in Auftrag gegeben. Die Gruppe von Prof. M. Weber Sutter an der ZHAW hat sich in den letzten Jahren ein spezifisches Know-how solcher Simulationen mit überkritischem Wasser mit und ohne Salzen angeeignet und arbeitet eng mit dem PSI zusammen. Der Bericht zur CFD-Simulation enthält Designdetails und ist daher vertraulich.

Die Details des Salzabscheiderdesigns sind vertraulich. Die mechanische Auslegung erfolgt durch KASAG nach AD2000. FEM-Berechnungen dienten als Kontrolle für die Einhaltung der maximalen Spannungsspitzen in den dickwandigen Hochdruckteilen. Diese Berechnungen wurden von KASAG an ein externes Ingenieurbüro vergeben. Die Fertigung erfolgte ebenfalls durch KASAG. Die Konstruktion eines solchen Hochdruckapparates stellte für KASAG eine Herausforderung dar und hat das Know-how der Firma für neue Anwendungen erweitert. Dies könnte KASAG neue Märkte erschliessen.



Konzept - Anlagenbeschrieb

Beschreibung der Pilotanlage VERENA am KIT

Die Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe, VERENA, ist weltweit die erste komplett ausgestattete kontinuierlich arbeitende Anlage für den Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser. Der Bau der Anlage wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanziert. Versuche in der Pilot-Anlage VERENA dienen der Demonstration des Prozesses und der Messung der notwendigen Daten zur Erstellung von Massen- und Energie-Bilanzen für die Anwendung des Prozesses auf verschiedene Edukte (Biomassen). Das Fließbild der VERENA-Anlage ist in Abbildung 2 dargestellt. Bei einem Durchsatz bis zu 100 kg/h wasserhaltiger Biomasse kann die Anlage bis zu einer maximalen Reaktortemperatur von 700 °C und einem Druck bis zu 350 bar betrieben werden. Das Reaktorvolumen beträgt 30 L. Das Feed-System der Anlage ist ausgestattet mit schneidenden (Mazerator) und mahlenden (Kolloidmühle) Aggregaten. Damit lässt sich auch faserige Biomasse gut zerkleinern. Das Ziel ist es, einen Slurry (Brei) aus Biomasse mit einer Partikelgröße kleiner 1 mm zu erzeugen. Die vorzerkleinerte Feed suspension wird über eine Hochdruck-Membranpumpe in das Reaktionssystem gefördert (siehe Abbildung 2). Der Feedstrom wird einem Wärmetauscher (Rohr-in-Rohr) zugeführt und im Gegenstrom vom heißen Produkt des Reaktors aufgeheizt. Anschließend wird der Feedstrom in den sogenannten Salzabscheider geleitet. Dieser Apparat wurde speziell für den Versuch mit Gärresten vom PSI geliefert und in die Anlage integriert. Mit Hilfe des Salzabscheidens sollen Sulfate, die in den Gärresten enthalten sind vor dem Eintreten in den Reaktor abgetrennt werden, da diese die Lebensdauer des Katalysators maßgeblich bestimmen. Hierbei wird die sehr geringe Löslichkeit von Salzen in überkritischem Wasser ausgenutzt. Die Salze können als konzentrierte Sole aus dem Prozess ausgetragen werden (Rückgewinnung der Nährstoffe). Um die Temperatur des Salzabscheidens definieren zu können, wird dieser indirekt von einem heißen Stickstoffgasstrom beheizt, welcher mit Hilfe eines Umluftgebläses zirkuliert und mittels des Elektroerhitzers beheizt wird. Nach der Salzabtrennung wird der Feedstrom einem Vorheizer zugeführt und gelangt anschließend in den Reaktor, welcher für das Experiment zur Vergasung von Gärresten mit Katalysator befüllt wurde. Sowohl der Vorheizer als auch der Reaktor werden mit extern erzeugtem Rauchgas beheizt. Unter den überkritischen Bedingungen sind die gasförmigen Reaktionsprodukte löslich in Wasser und verlassen den Reaktor als homogene Phase. Anschließend wird der Produktstrom durch den Wärmetauscher und einen Kühler geleitet. Durch das Abkühlen werden die Produktgase von der wässrigen Phase separiert. Nach der Phasentrennung erfolgt eine zweistufige Druckentspannung. Der zweite Abscheider ist mit einem integrierten CO₂-Wäscher ausgestattet. Die Option, das CO₂ aus dem Produktgas auszuwaschen, wurde allerdings bei dem Experiment mit Gärrest nicht wahrgenommen. Das Abwasser des Prozesses wird in einen Tank geleitet, während die Sumpfabzüge von Salzabscheider und Reaktor jeweils in einem Behälter gesammelt werden.

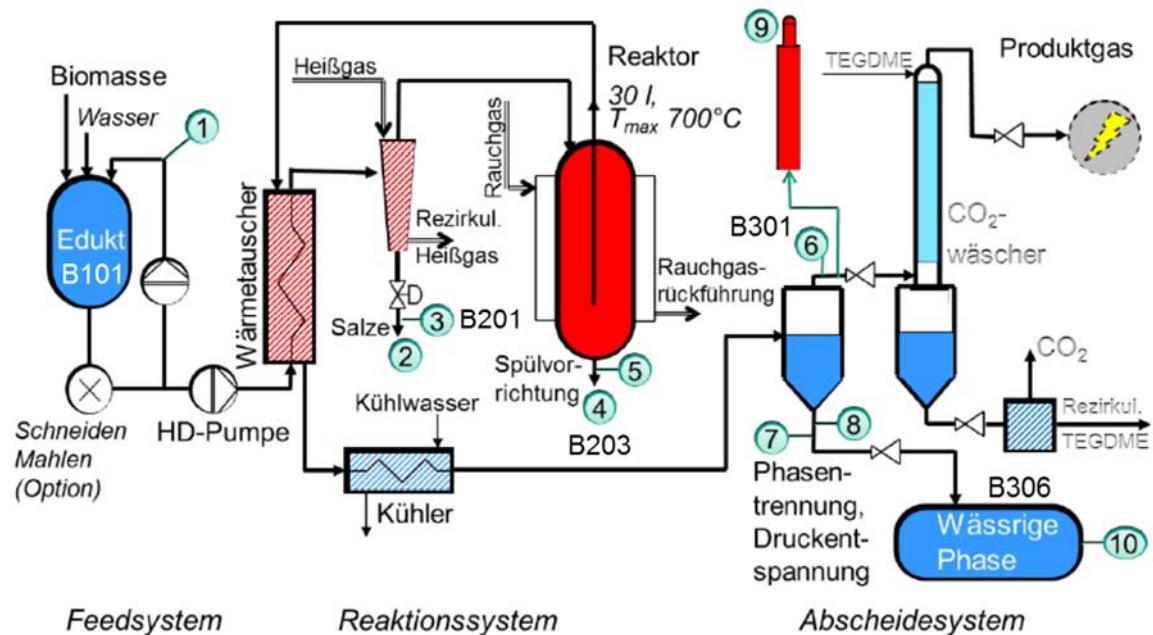


Abbildung 2: Fließbild der Pilotanlage VERENA mit Kennzeichnung der Probenahmestellen (siehe Bezeichnung unten). Die Rezirkulationspumpe für den CO₂-Wäscher war nicht in Betrieb.

Während des Betriebs werden an folgenden Positionen, die in Abbildung 2 grün gekennzeichnet sind, Proben genommen:

1. Feedprobe
2. Salzkonzentrat – Salzabscheider (flüssig und fest)
3. Schwachgas Salzkonzentrat – Salzabscheider (B201)
4. Sumpfabzug Reaktor (flüssig)
5. Schwachgas Sumpfabzug Reaktor (B203)
6. Produktgas (B301)
7. wässrige Phase
8. Schwachgas der wässrigen Phase (B306)
9. Hochdruckprobe
10. Abwasser

Vorgehen / Methode

Vorbereitungsarbeiten in der Pilotanlage VERENA

Installation des Salzabscheiders mit neuem Heizsystem

Für die Versuchskampagne wurde ein neuer Apparat (siehe Abbildung 3 A) für den Betrieb mit Gärresten, welche verschiedene Salze enthalten, zur Salzabscheidung installiert. Es ist ein Apparat der nach dem Wärmetauscher und vor dem Reaktor installiert ist (vgl. Abb. 2). Der sogenannte Salzabscheider dient gleichzeitig zum Vorheizen des Reaktionsgemisches und zur Abscheidung der Salze, die im Edukt enthalten sind. Dazu gehört auch ein entsprechendes Heizungssystem. Der Salzabscheider wurde vom PSI und den beiden Firmen KASAG Langnau AG und Hydromethan AG entworfen und gebaut. Anschließend wurde der Apparat an das KIT geliefert und in die Anlage integriert. Das Heizungssystem (siehe Abbildung 3 B) wurde vom KIT ausgelegt und realisiert. Durch indirekte Beheizung des Behälters mit heißem Stickstoffgas sollen Temperaturen im Bereich von 400 bis 480 °C erreicht werden, bei denen die im Feed enthaltenen Salze ausfallen und sich aufgrund von Dichteunterschieden in dem unteren Bereich des Apparats, dem sogenannten Salztopf absetzen. Der salzarme Feedstrom hingegen verlässt den Salzabscheider über ein Ausleitrohr an dessen Kopf. Das im Salztopf akkumulierende Salzkonzentrat wird in bestimmten Zeitabständen mittels eines pneumatischen Ventils aus dem Prozess ausgeschleust (Boukis und Galla, 2007).

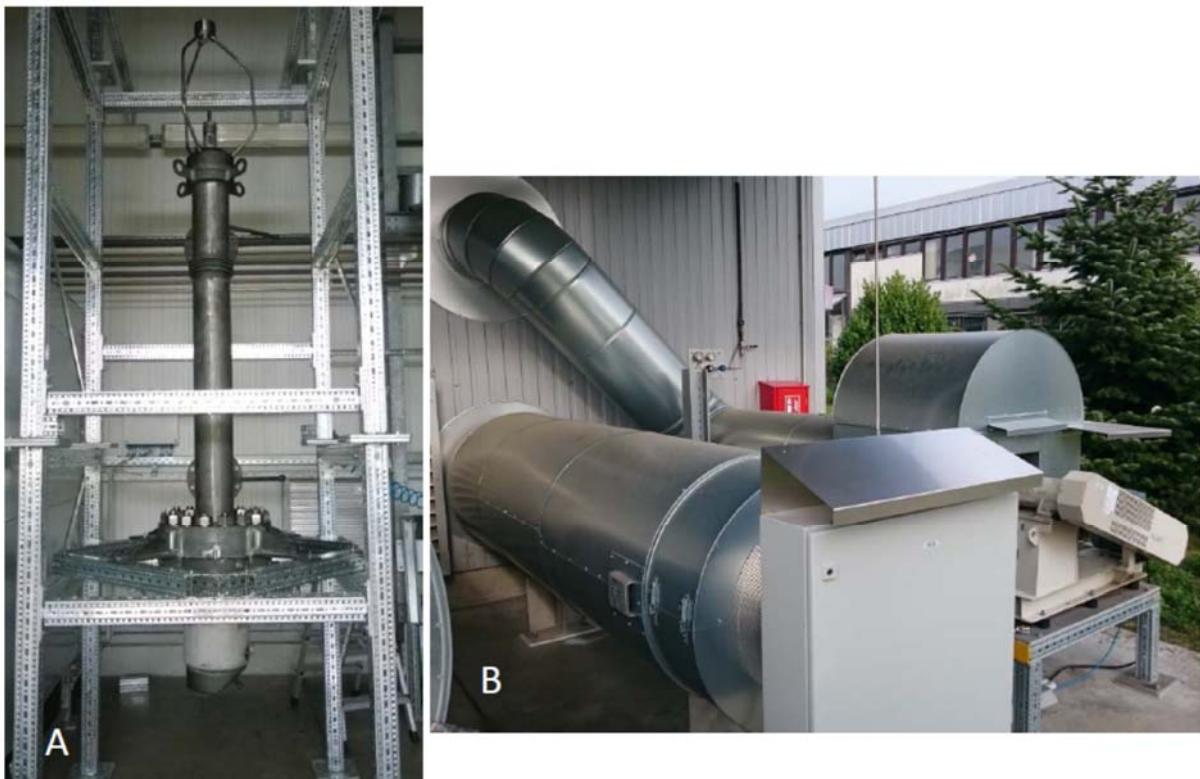


Abbildung 3: Installation neuer Apparate in der Pilotanlage VERENA für das EtaMax-Projekt. A) Salzabscheider, B) Heizsystem.



Die Lebensdauer des für den Vergasungsprozess des PSI geeigneten Katalysators Ru/C wurde durch Schwefelvergiftung immer wieder beeinträchtigt. Das PSI hat im Rahmen eigener Untersuchungen sowohl die Salzabscheidung optimiert als auch nach weiteren Möglichkeiten gesucht, den Schwefel abzufangen, bevor er den Katalysator erreicht. So wurde ein kommerzieller Schwefelfänger erfolgreich mit Algen getestet und daher auch im Pilotversuch am KIT eingesetzt.

Befüllung des Reaktors mit Katalysator

Da der Reaktor im „down flow“ betrieben wird, wurde der untere Teil des Reaktors mit dem Ru/C-Katalysator gefüllt und darüber der Schwefelfänger gegeben. Hierbei soll der Schwefelfänger die eventuell noch im Feedstrom enthaltenen Schwefelverbindungen abfangen, um eine Vergiftung des Katalysators zu verhindern. Zur Befüllung des Reaktors mit Katalysator wurde dieser am Kopf geöffnet und zunächst um ca. 80° gekippt. Mit Hilfe eines Trichters und eines Kunststoffrohrs wurde der Katalysator vorsichtig in den Reaktor gefüllt, wie in Abbildung 4 dargestellt. Der Reaktor wurde währenddessen nach und nach langsam wieder aufgestellt und entsprechend der Füllhöhe das Kunststoffrohr gekürzt. Der Reaktor wurde bis knapp unter den Reaktordeckel (500 mm) gefüllt. Das freie Volumen von Reaktordeckel bis Beginn des Katalysatorbettes wurde so klein wie möglich gehalten, um nicht katalysierte Reaktionen weitestgehend zu unterbinden. Am Sumpf des Reaktors wurden 5 % des Reaktorvolumens ausgespart, um Salze, die zuvor eventuell nicht vollständig mit Hilfe des Salzabscheiders abgetrennt werden konnten an dieser Stelle über die Spülvorrichtung (siehe Abbildung 2) aus dem Prozess entfernen zu können, ohne dabei zu große Mengen des Produktstroms abzuziehen.



Abbildung 4: Befüllung des Reaktors mit Katalysator.

Nach Befüllung des Reaktors setzte sich das Katalysatorbett aus 14,8 kg Schwefelfänger und 14,2 kg feuchtem Ru/C-Katalysator, was einer Trockenmasse von 8,4 kg Ru/C entspricht, zusammen. Das Verhältnis der Füllhöhen des Ru/C-Katalysators zu Schwefelfänger ist ca. 7:4.



Feedvorbereitung

Vor dem eigentlichen Versuch mit Gärresten wurde die Funktion des Salzabscheiders in einem Vorversuch mit der Modellsubstanz Glycerin unter Zugabe eines Salzes getestet. Im Folgenden wird auf den Ansatz des Glycerin-Feeds sowie auf die Vorkonditionierung der Gärreste eingegangen.

Ansetzen des Glycerin-Feeds

Der Glycerin-Feed wurde in einem der drei Vorlagenbehälter (B103) des Feedsystems der VERENA Anlage angesetzt. Es wurden knapp 440 kg einer 5,9 Gew.-%igen Glycerin-Lösung mit einer Konzentration an K_2HPO_4 von 0,1 mol/L hergestellt. Durch Zusatz von Dikaliumhydrogenphosphat sollte die Funktion des Salzabscheiders getestet werden.

Vorkonditionierung der Gärreste

Die Gärreste wurden in 2 IBCs geliefert. Es war auffällig, dass der Inhalt des einen IBCs deutlich flüssiger war als der Inhalt des anderen. Das lag daran, dass der Inhalt des Biogasreaktors, aus dem die Gärreste in die IBCs abgefüllt wurden, vor dessen Entleerung nicht gerührt wurde. Aufgrund der längeren Lagerzeit hatten sich die Feststoffe im unteren Teil des Biogasreaktors abgesetzt und wurden daher hauptsächlich in den ersten IBC gefüllt. Bei der Trockensubstanzbestimmung der sehr flüssigen Charge ergab sich ein Trockensubstanzgehalt von 1,12 %. Nachdem für die dickflüssigere Charge ein Trockensubstanzgehalt von 5,66 % bestimmt wurde, wurde entschieden, den Inhalt des IBCs mit dem TS-Gehalt von 1,12 % zu entsorgen, da sich bei Mischung der beiden Chargen ein zu geringer Trockensubstanzanteil ergeben hätte. Die Charge mit dem höheren Trockensubstanzanteil (ca. 400 kg) wurde in den Vorlagenbehälter B101 der VERENA Anlage überführt. Da die Biomasse teilweise mehrere mm große Obstkerne, Kernstücke, kleine Gummistücke und vereinzelt sogar ca. 2 cm große Gummiteile enthielt, wurde sie mehrere Stunden im Kreis, über einen Mazerator und eine Kolloidmühle, zurück in den Vorlagenbehälter gefördert. Der Behälter wurde währenddessen ständig gerührt. Außerdem wurde der Abstand zwischen Rotor und Stator der Kolloidmühle nach und nach verringert, um die Feststoffe immer feiner zu zerkleinern. Nach dieser Prozedur enthielt der Gärschlamm nur noch vereinzelt 3 mm große Partikel, daneben lagen keine größeren Feststoffe mehr vor. Da bekannt ist, dass Kaliumsalze die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser katalysieren, wurde $KHCO_3$ (1000 mg K^+ /L) durch Zugabe einer konzentrierten Lösung dem Feed beigemischt. Das Sedimentieren der Feststoffe konnte unterbunden und gleichzeitig die Pumpbarkeit des Feeds erhöht werden, indem unter Rühren 800 g Xanthan als Verdickungsmittel zugegeben wurde. Dies entspricht einer Konzentration von 0,2 Gew.-%.

Parameter des Experiments in der Pilotanlage VERENA

In nachfolgender Tabelle 1 sind die Experimentparameter zur Vergasung von Glycerin, Gärresten und Ethanol in überkritischem Wasser zusammengefasst. Die Wahl der Parameter erfolgte auf Basis der Ergebnisse der Laborversuche, die vorgängig am PSI durchgeführt wurden. Während der gesamten Kampagne betrug der Anlagendruck 280 bar. Eine Ausnahme davon stellt die erste Versuchsphase mit Glycerin dar, bei der der Druck im Reaktor kurzzeitig auf 220 bar abfiel. Diese Versuchsphase wurde allerdings nicht ausgewertet, da nur 2,5 h stabiler Betrieb erreicht wurde. Aus diesem Grund ist sie auch nicht in Tabelle 1 mit aufgeführt.



Feed	Durchfluss	Konzentration bzw. TS-Konzentration	Zusätze	Anlagen-druck	mittlere Austrittstemperatur des Salzabscheider**	mittlere Temperatur Reaktor	Reaktor-verweilzeit
	[kg/h]	[Gew.-%]		[bar]	[°C]	[°C]	[min]
Glycerin*	25,1	5,9	0,1 mol/L K ₂ HPO ₄	280	470	423	~ 8
Gärreste	25,0	6,7	1 g/L K (als KHCO ₃) 0,2 Gew.% Xanthan	280	469	423	~ 8
Ethanol	25,0	5,0	-	280	465	418	~ 8

Tabelle 1: Parameter der Experimente zur Vergasung von Glycerin, Gärresten und Ethanol in der Pilotanlage VERA. *Parameter der zweiten Versuchsphase mit Glycerin, **gemessen am oberen Thermoelement des Dreifachthermoelements im Salzabscheider (Länge: 900 mm).

Versuchsablauf

Anfahrbetrieb

Vor Inbetriebnahme der Anlage wurde diese zuerst mit Stickstoff inertisiert, mit Wasser gefüllt und zunächst ein Anlagendruck von 250 bar eingestellt. Für das Anfahren der Anlage wurde mittels einer Hochdruckpumpe der Firma LEWA Wasser mit einem Durchfluss von 25 kg/h in die Anlage gefördert. Anschließend wurde der Reaktor auf die Solltemperatur von 420 °C hochgeheizt, sowie eine Austrittstemperatur am Salzabscheider von ca. 480 °C eingestellt.

Versuchsphase mit Glycerin

Es wurden 13 Stunden stabiler Betrieb erreicht und der Versuch danach bewusst abgebrochen. Die Reaktionstemperatur lag bei 420 – 429 °C und die Austrittstemperatur des Salzabscheiders bei ca. 470 °C.

Versuchsphase mit Gärresten

Die Pumpe, mit der bis zu diesem Zeitpunkt Wasser in die Anlage gefördert wurde, wurde langsam heruntergefahren und parallel dazu die Pumpe (Fa. Feluwa) zur Förderung der Gärreste bis auf 25 kg/h hochgefahren. Anschließend wurde die Wasserpumpe ausgeschaltet. Während der gesamten Versuchsphase mit Gärresten wurde der Vorlagenbehälter B101 gerührt, die Gärreste über den Mazerator zur Hochdruckpumpe geleitet, sowie ein Teil des Biomassestroms von oben in den Behälter B101 zurückgeführt, um eine möglichst gute Homogenisierung zu erreichen. Mit diesen Einstellungen wurde knapp 13,5 Stunden stabiler Betrieb erreicht, bis der Vorlagenbehälter B101 keine Biomasse mehr enthielt und der Versuch deswegen abgebrochen werden musste. Die Reaktionstemperatur lag bei 416 – 432 °C und die Austrittstemperatur des Salzabscheiders bei ca. 469 °C. Während des stationären Betriebs mit Gärresten wurden zwei Gasflaschen mit Produktgas befüllt. Im Anschluss wurde die Anlage unter Reaktionsbedingungen für ca. 2 ½ h mit 50 kg Wasser pro Stunde gespült. Danach wurde der Wasserdurchfluss auf 25 kg/h reduziert, um die gewünschten Reaktionsbedingungen erneut einzustellen.



Versuchsphase mit Ethanol

Nach der Spülphase mit Wasser wurde die Vergasung von 25 kg/h einer 5 %igen Ethanollösung gestartet. Während des 6,7 stündigen stabilen Betriebs wurden weiterhin Gasproben und Auslaufproben entnommen. Die Reaktionstemperatur lag bei 413 – 426 °C, während die Austrittstemperatur des Salzabscheidens bei ca. 465 °C lag. Anschließend wurde die Anlage zunächst für ca. 2 ¼ h mit 25 kg/h Wasser gespült und der Durchfluss dann auf 50 kg/h erhöht.

Abfahrbetrieb

Nachdem die Anlage insgesamt 3 h mit Wasser gespült wurde, wurde damit begonnen, die Anlage abzufahren. Dazu wurde die Brennertemperatur zur Beheizung des Reaktors sowie die Leistung des Elektroerhitzers für die Einstellung der Temperatur des Salzabscheidens langsam erniedrigt und Brenner und Elektroerhitzer anschließend ausgeschaltet. Am Ende wurde die Pumpe abgeschaltet und die Kühlwasserzufuhr beendet.

Katalysator-Probennahme, Reaktoröffnung

Nach Ende der Versuchskampagne kühlte die Anlage langsam auf Umgebungstemperatur ab. Anschliessend erfolgte die Druckentspannung und die Anlage wurde mehrere Stunden mit kaltem Wasser gespült und danach entleert. Um das Katalysatorbett separat zu spülen, wurde über Nacht Ethanol (99 %) mit geringem Durchfluss durch den Reaktor zirkuliert. Danach wurde das Ethanol aus dem Reaktor abgelassen. Um den Reaktor öffnen zu können, musste zunächst die Isolation an dessen Kopf entfernt und die Rauchgasleitungen sowie die Hochdruckleitungen vom Reaktor entfernt werden. Anschliessend konnte der Reaktor mit Hilfe eines Seilzuges vorsichtig gekippt und dann geöffnet werden. Es wurden jeweils 3 Proben von der Schwefelfänger-Schicht und der Ru/C-Katalysator-Schicht des Katalysatorbetts aus dem Reaktor entnommen.



Ergebnisse / Erkenntnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Versuchskampagne in der Pilotanlage VERENA vorgestellt. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der Versuchsphasen mit Glycerin und Gärresten präsentiert und anschließend auf die Ergebnisse der Vergasung von Ethanol eingegangen.

Ergebnisse der Versuchsphase mit Glycerin

Die Betriebsbedingungen der Versuchsphase mit Glycerin sind Tabelle 1 zu entnehmen, während die Ergebnisse dazu in Tabelle 2 enthalten sind. Abbildung 5 zeigt die mittlere Zusammensetzung des Produktgases sowie des insgesamt entstandenen Gases (Produktgas plus alle Schwachgase, gewichtet mit den jeweiligen Volumenströmen).

Versuchsdauer	13	h
Gesamtmenge Feed	326,3	kg
TC-Masse im Feed	7,6	kg
TOC-Gehalt des Feeds	23,3	mg/g
mittlerer Abwasserfluss	19,8	kg/h
mittlerer Salzkonzentratfluss	3,1	kg/h
mittlerer Durchfluss Reaktorsumpfabzug	1,4	kg/h
TOC-Konzentration		
Abwasser	73	mg/kg
Salzkonzentrat flüssig	19325	mg/kg
Salzkonzentrat fest	0,08	mg/kg
Sumpfabzug Reaktor	13	mg/kg
Gasproduktion		
Produktgas	0,66	Nm ³ /h
alle Gase	0,80	Nm ³ /h
Kaltgaswirkungsgrad	0,65	
Umsätze und Bilanzen		
C-Vergasungsumsatz	61,0	%
TOC-Umsatz	89,5	%
Massenbilanz	100*	%
C-Bilanz (TC)	71,6	%

Tabelle 2: Ergebnisse der Versuchsphase mit Glycerin. *Entspricht 100%, da die Abwassermenge nicht gemessen wird, sondern auf 100% berechnet wird.

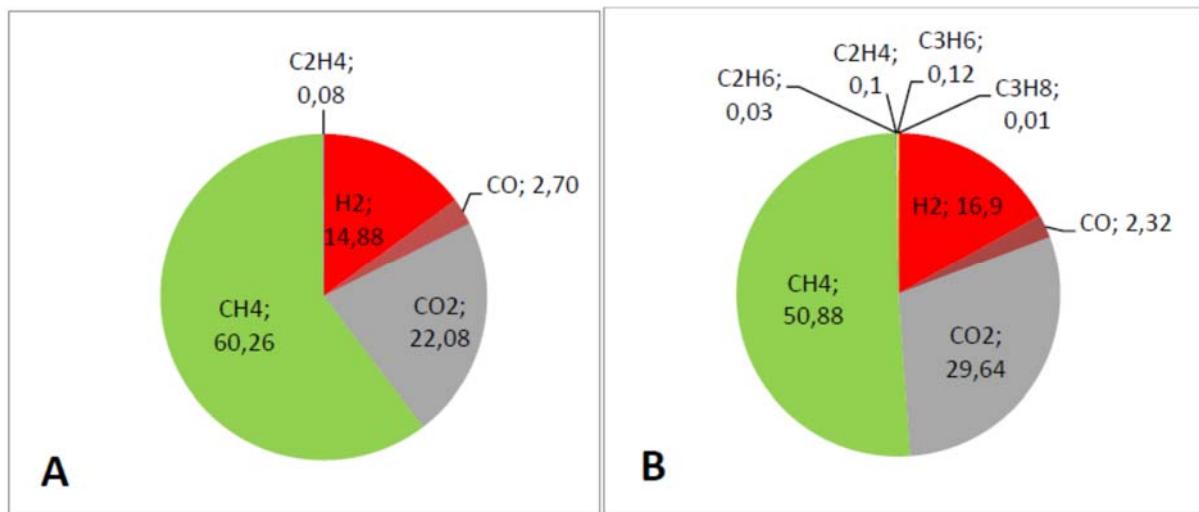


Abbildung 5: Zusammensetzung des Produktgases (A) und des Gesamtgases (B) der Versuchsphase mit Glycerin in Vol.-%.

In Abbildung 6 ist die Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Verlauf zeigt, dass sich nach einer Stunde noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte. Ab 3 h Betrieb ergaben sich konstante Werte. Ab diesem Zeitpunkt blieben die Konzentrationen der einzelnen Gase bis zum Ende der Versuchsphase mit Glycerin konstant. Ähnliche Beobachtungen lassen sich bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen der Schwachgase machen (s. Abbildung 7). Somit wurde keine Aktivitätsabnahme des Katalysators festgestellt.

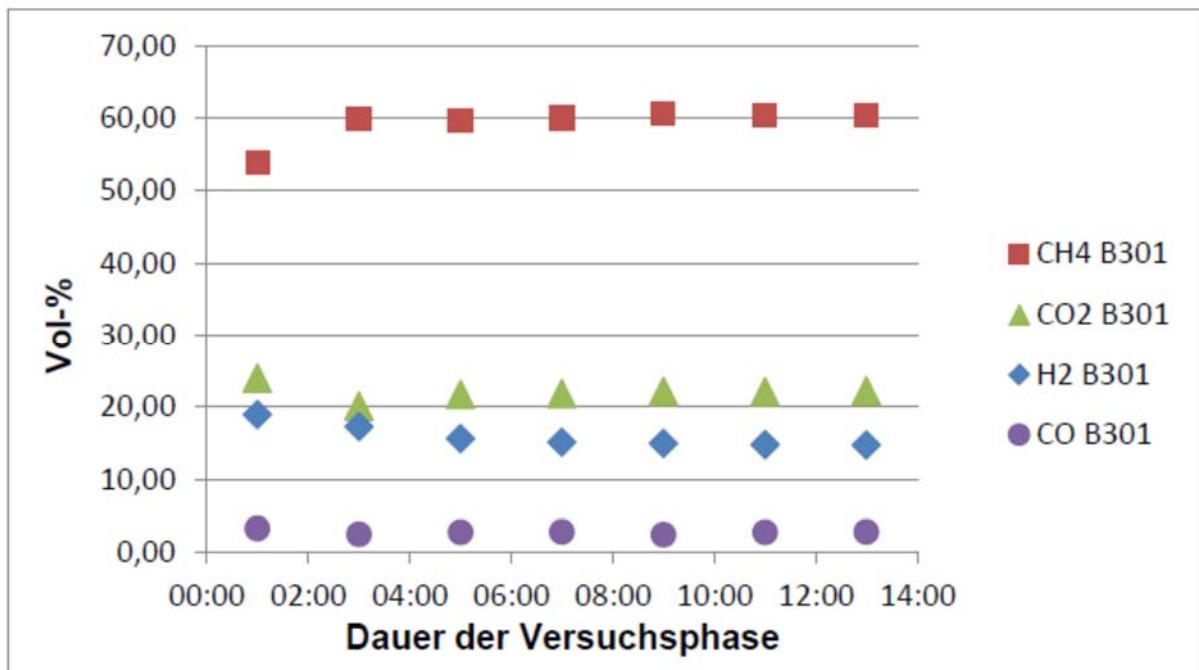


Abbildung 6: Zusammensetzung des Produktgases (Probenahmestelle B301) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

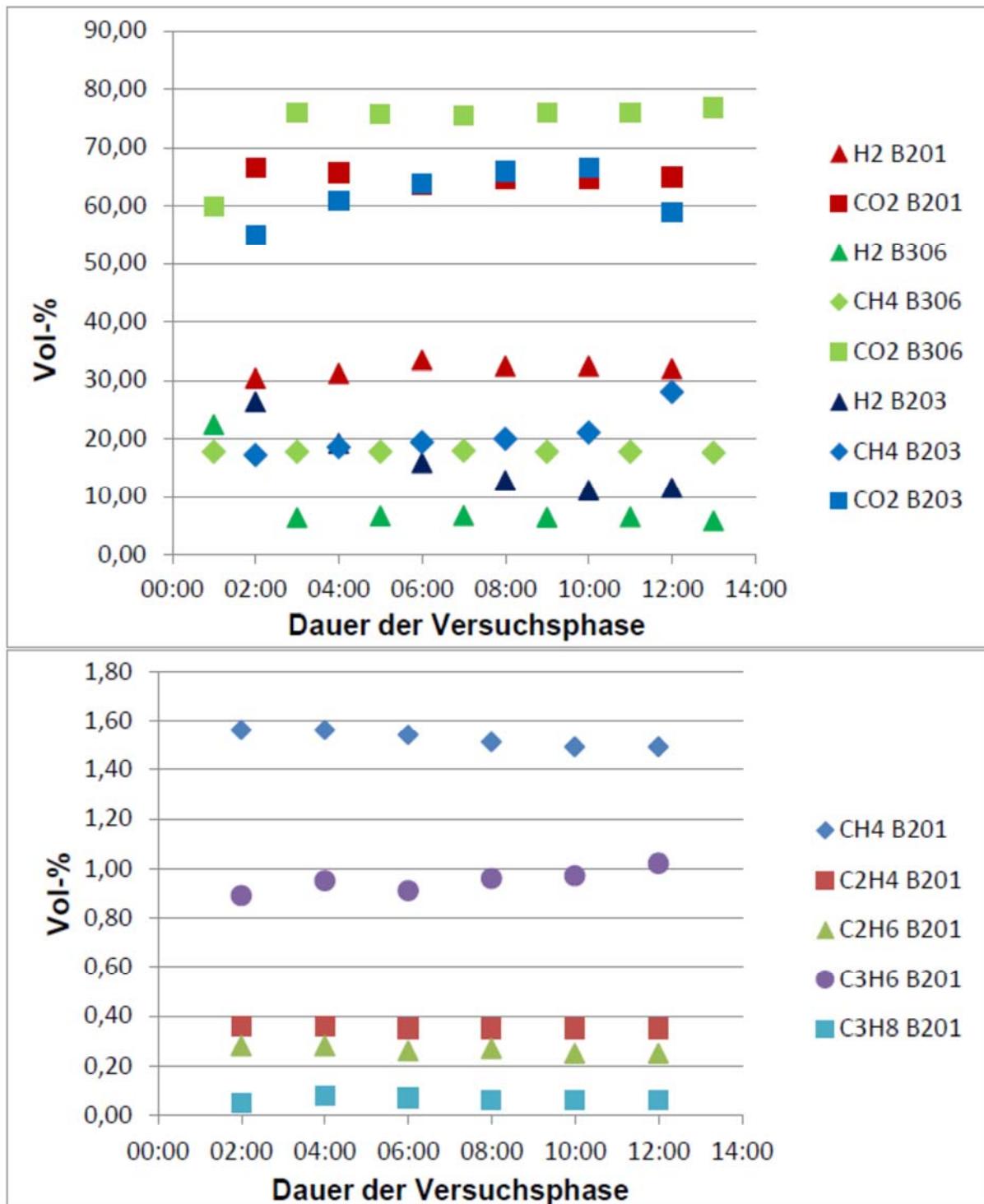


Abbildung 7: Zusammensetzung der Schwachgase des Salzabscheiderabzugs (B201), des Abwassers (B306) und des Reaktorumschlagsabzugs (B203) in Abhängigkeit von der Zeit.

In Abbildung 8 ist die Verteilung des Kohlenstoffs während der Versuchsphase mit Glycerin dargestellt. 61 % des Kohlenstoffs wurden in der Gasphase wiedergefunden. 10 % des Kohlenstoffs wurden bereits vor der Einleitung des Feeds in den Reaktor am Sumpfabzug des Salzabscheiders aus dem 20/32

Prozess ausgeschleust und somit nicht vergast, was einen negativen Einfluss auf den Vergasungsumsatz zur Folge hat. Die Salze konnten mit Hilfe des Salzabscheiders erfolgreich abgetrennt werden. Im Salzkonzentrat, welches am Sumpf des Salzabscheiders abgetrennt wurde (s. Abbildung 2, Position 2), konnten die Elemente Phosphor zu 93 % und Kalium zu 85 % wieder gefunden werden, welche zuvor dem Feed in Form von K_2HPO_4 zugegeben wurden.

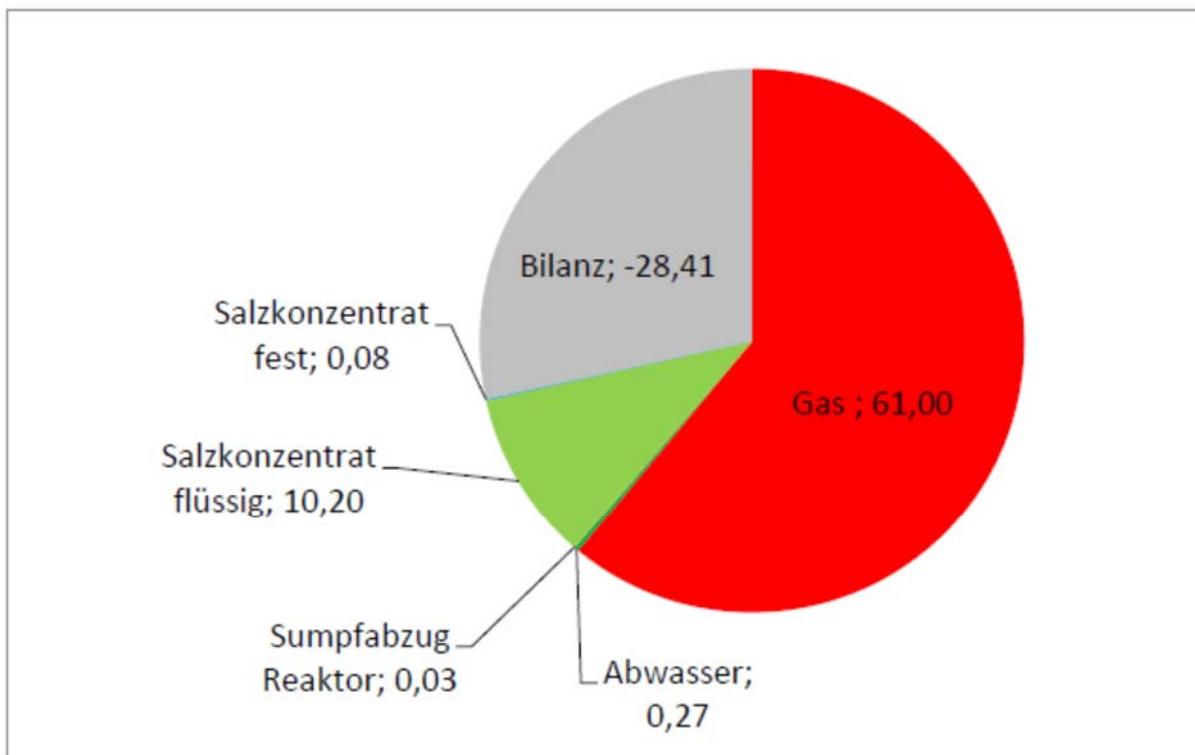


Abbildung 8: Kohlenstoffverteilung in % während der stationären Phase der Glycerin-Versuchsphase.

Ergebnisse der Versuchsphase mit Gärresten

Die Betriebsbedingungen der Versuchsphase mit Gärresten sind Tabelle 1 zu entnehmen, während die Ergebnisse dazu in Tabelle 3 enthalten sind. Abbildung 9 zeigt die mittlere Zusammensetzung des Produktgases sowie des insgesamt entstandenen Gases (Produktgas plus alle Schwachgase, gewichtet mit den jeweiligen Volumenströmen).

Versuchsdauer	13,4	h
Gesamtmenge Feed	334,3	kg
TC-Masse im Feed	8,9	kg
TOC-Gehalt der TS des Feeds	400	mg/g
TNb-Gehalt der TS des Feeds	31,3	mg/g
mittlerer Abwasserfluss	20,5	kg/h
mittlerer Salzkonzentratfluss	2,5	kg/h



mittlerer Durchfluss Reaktorsumpfabzug	1,4	kg/h
TOC-Konzentration		
Abwasser	218	mg/kg
Salzkonzentrat flüssig	6421	mg/kg
Salzkonzentrat fest	173400	mg/kg
Sumpfabzug Reaktor	270	mg/kg
TNb-Konzentration		
Abwasser	2460	mg/kg
Salzkonzentrat flüssig	1231	mg/kg
Salzkonzentrat fest	< 1,0	mg/kg
Sumpfabzug Reaktor	2117	mg/kg
Gasproduktion		
Produktgas	0,61	Nm ³ /h
alle Gase	0,74	Nm ³ /h
Kaltgaswirkungsgrad	0,62	
Umsätze und Bilanzen		
C-Vergasungsumsatz	45,8	%
TOC-Umsatz	90,4	%
Massenbilanz	100*	%
C-Bilanz (TC)	62,6	%
N-Bilanz	107,5	%

Tabelle 3: Ergebnisse der Versuchsphase mit Gärresten. *Entspricht 100%, da die Abwassermenge nicht gemessen wird, sondern auf 100% berechnet wird.

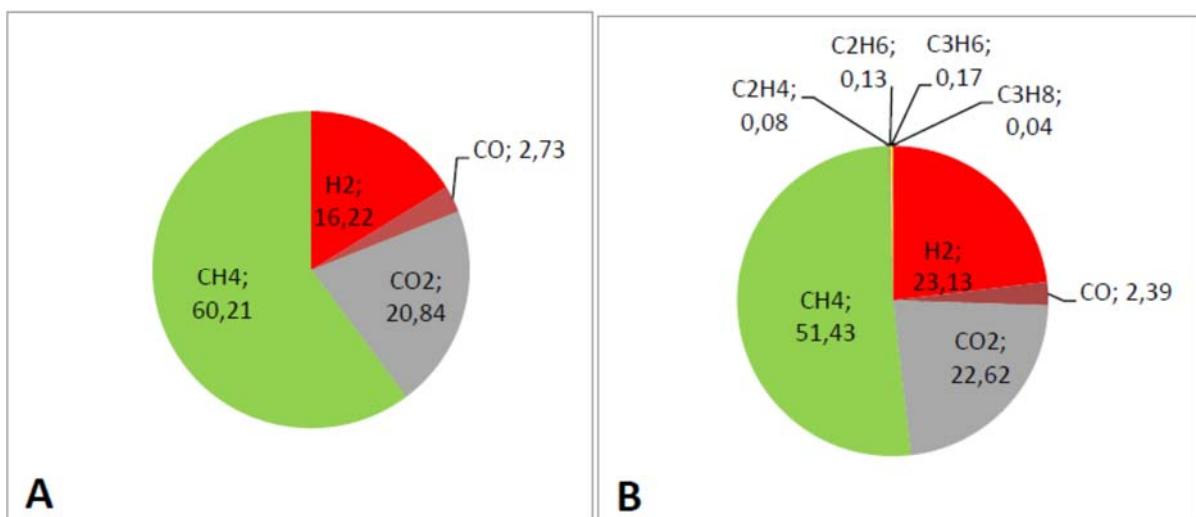


Abbildung 9: Zusammensetzung des Produktgases (A) und des Gesamtgases (B) der Versuchsphase mit Gärresten in Vol.-%.

In Abbildung 10 ist die Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Verlauf zeigt, dass sich nach zwei Stunden noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte. Erst nach 4 h ergaben sich relativ konstante Werte. Ab diesem Zeitpunkt blieben die Konzentrationen der einzelnen Gase bis zum Ende der Versuchsphase mit Gärresten nahezu konstant. Gleichermaßen gilt für die Konzentrationen des Schwachgases vom Abwasser (siehe Abbildung 11). Somit wurde auch nach über 13 h stabilem Betrieb mit Gärresten keine Aktivitätsabnahme des Katalysators festgestellt.

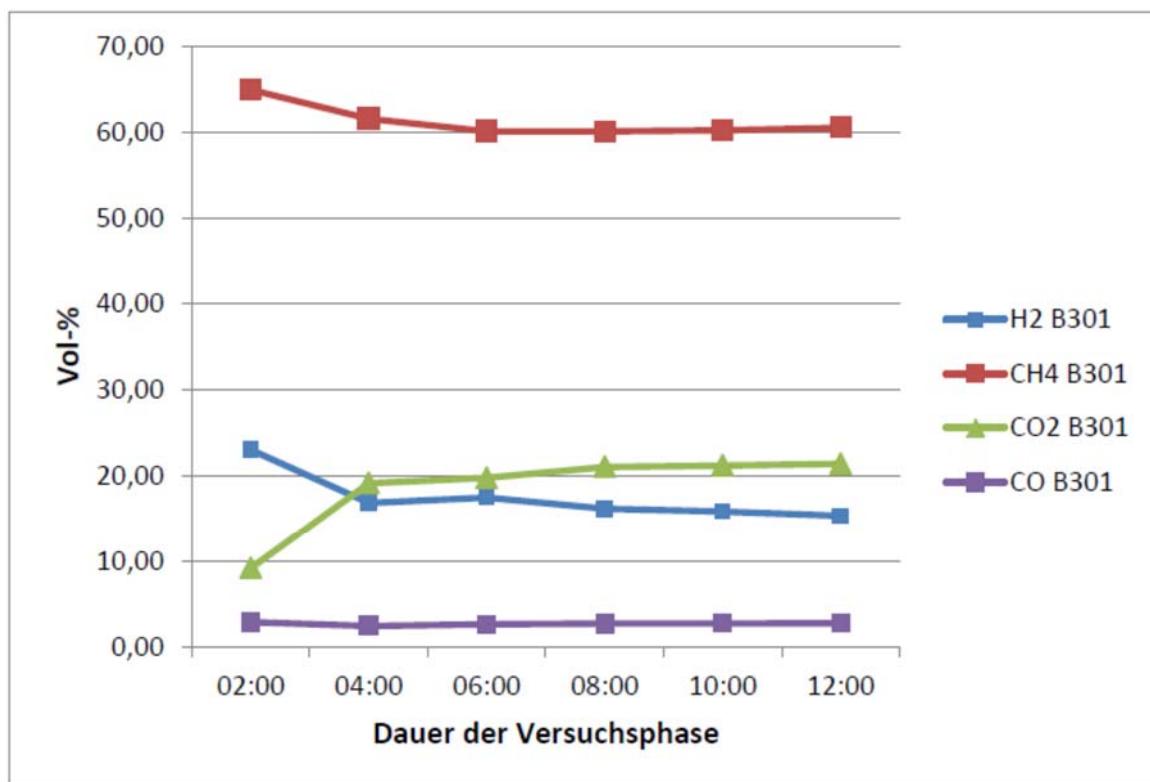


Abbildung 10: Zusammensetzung des Produktgases (B301) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

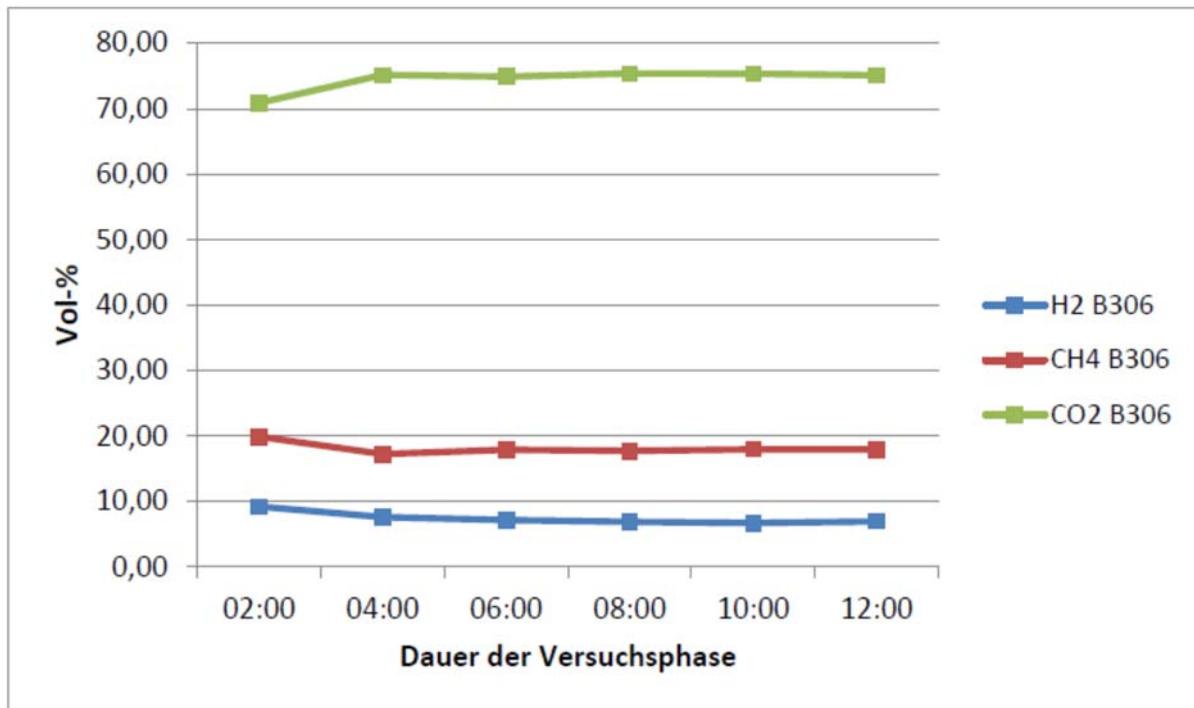


Abbildung 11: Zusammensetzung des Schwachgases des Abwassers (B306) in Abhängigkeit von der Zeit.

In Abbildung 12 ist die Verteilung des Kohlenstoffs während der Versuchsphase mit Gärresten dargestellt. 46 % des Kohlenstoffs wurden in der Gasphase wiedergefunden. Wie zuvor bei der Versuchsphase mit Glycerin wurden ca. 10 % des Kohlenstoffs bereits vor der Einleitung des Feeds in den Reaktor am Sumpfabzug des Salzabscheiders aus dem Prozess ausgeschleust und somit nicht vergast. Dies hat einen negativen Einfluss auf den Vergasungsumsatz zur Folge. Es wird angenommen, dass sich die Kohlenstoffbilanz aufgrund der Bildung von Teeren und Koks, welche sich in der Anlage ablagern können, nicht geschlossen werden konnte. Allerdings wurden nach dem Abfahren und Öffnen der Anlage keine nennenswerten kohlenstoffhaltigen Ablagerungen vorgefunden. Auch bei der Versuchsphase mit Gärresten wurde die Effizienz des Salzabscheiders bestätigt. Die Elemente Ca, Mg, Fe und Al wurden beispielsweise zu 73 bis 75 % abgetrennt. Phosphor wurde zu 85 % und Silizium zu 51 % im Salzkonzentrat wiedergefunden.

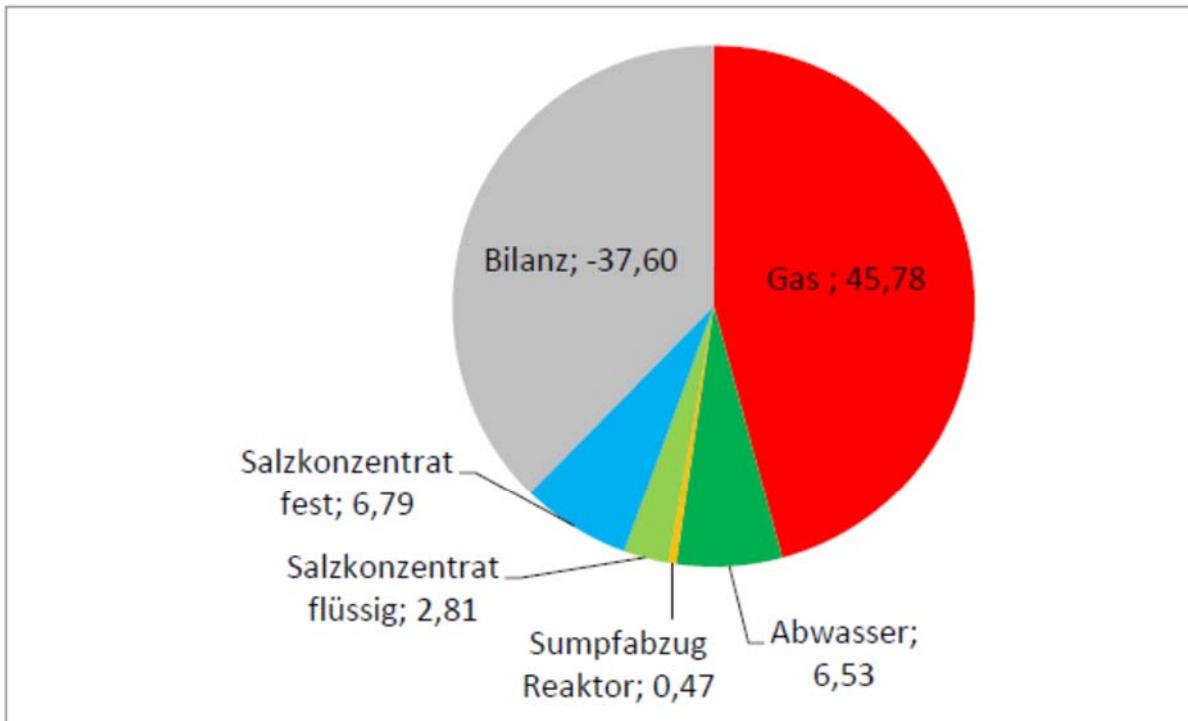


Abbildung 12: Kohlenstoffverteilung in % während der stationären Phase der Gärreste-Versuchsphase.

Ergebnisse der Versuchsphase mit Ethanol

Die Betriebsbedingungen der Versuchsphase mit Ethanol sind Tabelle 1 zu entnehmen, während die Ergebnisse dazu in Tabelle 4 enthalten sind. Abbildung 13 zeigt die mittlere Zusammensetzung des Produktgases sowie des insgesamt entstandenen Gases (Produktgas plus alle Schwachgase, gewichtet mit den jeweiligen Volumenströmen).

Versuchsdauer	6,7	h
Gesamtmenge Feed	166,8	kg
TC-Masse im Feed	4,3	kg
TOC-Gehalt des Feeds	26	mg/g
mittlerer Abwasserfluss	18,9	kg/h
mittlerer Salzkonzentratfluss	3,6	kg/h
mittlerer Durchfluss Reaktorsumpfabzug	1,5	kg/h
TOC-Konzentration		
Abwasser	20	mg/kg
Salzkonzentrat flüssig	14730	mg/kg
Sumpfabzug Reaktor	276	mg/kg
Gasproduktion		
Produktgas	1,09	Nm ³ /h

alle Gase	1,28	Nm ³ /h
Kaltgaswirkungsgrad	0,91	
Umsätze und Bilanzen		
C-Vergasungsumsatz	85,4	%
TOC-Umsatz	91,7	%
Massenbilanz	100*	%
C-Bilanz (TC)	94,0	%

Tabelle 4: Ergebnisse der Versuchsphase mit Ethanol. *Entspricht 100%, da die Abwassermenge nicht gemessen wird, sondern auf 100% berechnet wird.

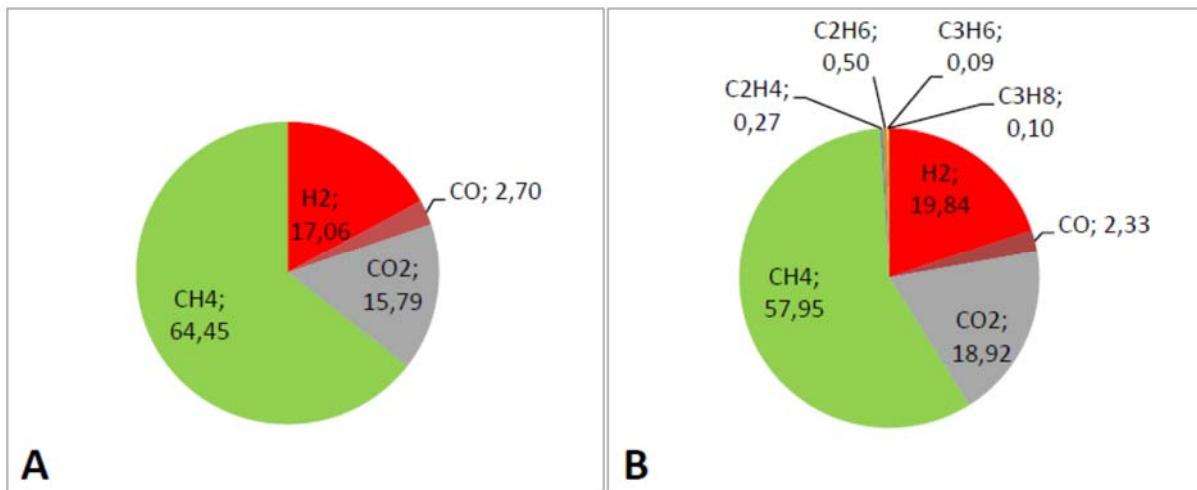


Abbildung 13: Zusammensetzung des Produktgases (A) und des Gesamtgases (B) der Versuchsphase mit Ethanol in Vol.-%.

In Abbildung 14 ist die Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Verlauf zeigt, dass sich nach 2,7 h noch nicht ganz ein Gleichgewicht eingestellt hatte. Es wurden zu wenig Proben genommen, um eine genaue Aussage treffen zu können. Allerdings waren ab 5,7 h bis 7,7 h Betrieb mit Ethanol die Konzentrationen der einzelnen Gase nahezu konstant. Das Gleichgewicht hat sich vermutlich nicht erst nach 5 h und 40 min eingestellt, allerdings wurden zwischen 2,7 h und 5,7 h Betriebszeit mit Ethanol keine weiteren Produktgasproben genommen. Bei Betrachtung der Zusammensetzung des Schwachgases des Abwassers in Abbildung 15 ist zu sehen, dass sich die Gaskonzentrationen nach 40 min deutlich von denen nach 2,7 h und 5,7 h unterscheiden, wobei die Konzentrationen der beiden letzteren Zeiten nahezu identisch sind. Dies spricht ebenfalls dafür, dass sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht einstellt. Auch die Daten der Abbildung 14 und Abbildung 15 deuten wie bei den Versuchsphasen zuvor nicht auf eine Aktivitätsabnahme des Katalysators hin.

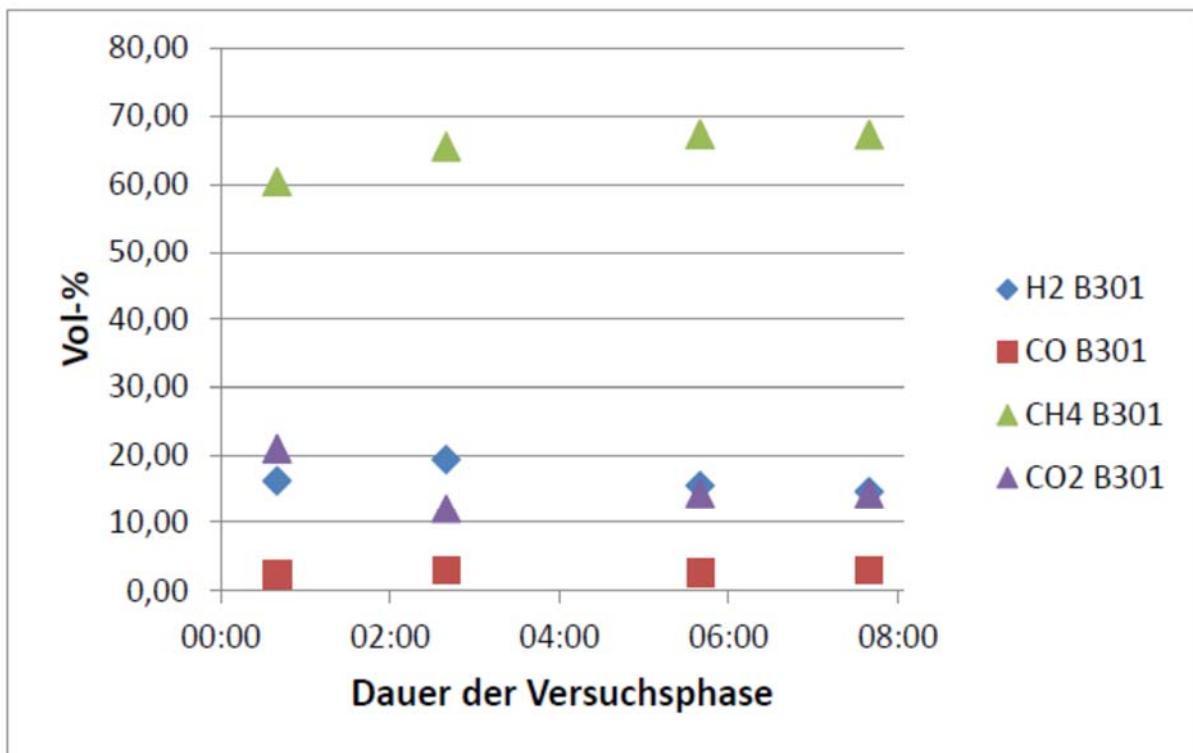


Abbildung 14: Zusammensetzung des Produktgases (B301) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

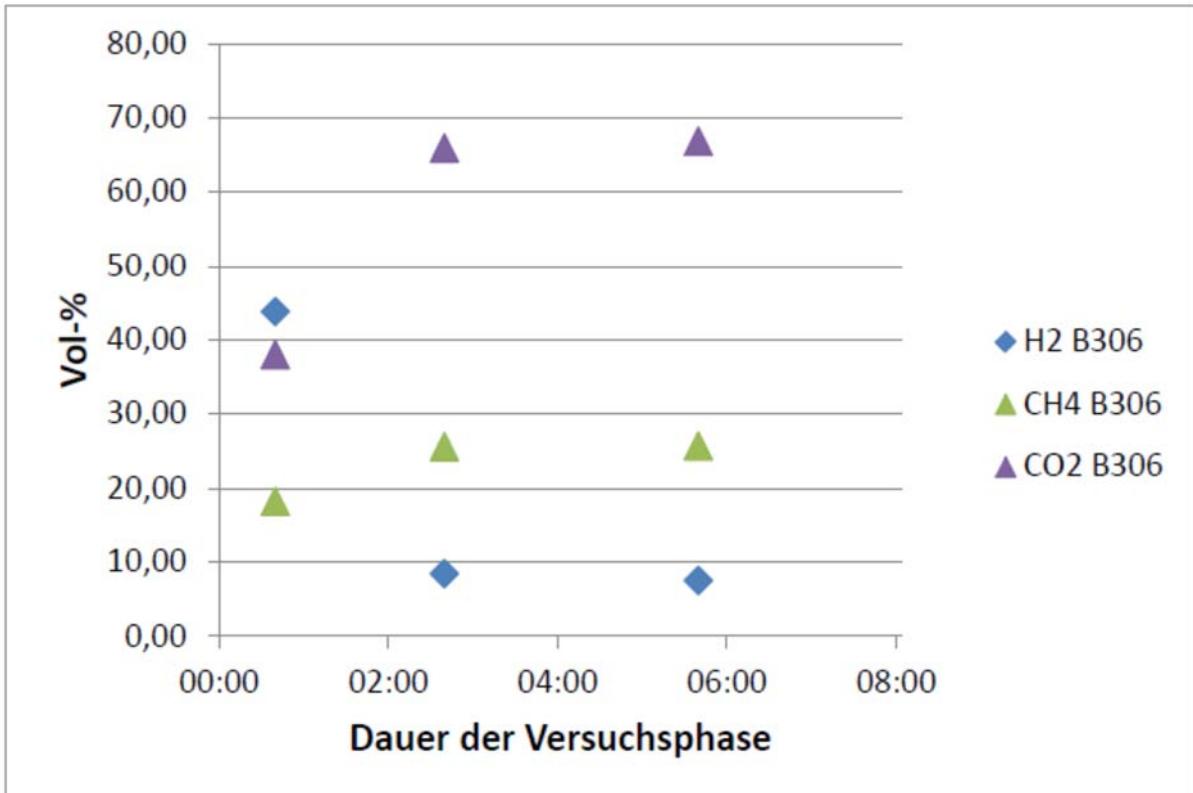


Abbildung 15: Zusammensetzung des Schwachgases des Abwassers (B306) in Abhängigkeit von der Zeit.



Die Kohlenstoffbilanz der Versuchsphase mit Ethanol konnte zu 94 % geschlossen werden (siehe Abbildung 16). 85 % des Kohlenstoffs wurden in der Gasphase wiedergefunden. 8 % des Kohlenstoffs wurden bereits vor der Einleitung des Feeds in den Reaktor am Sumpfabzug des Salzabscheiders aus dem Prozess ausgeschleust.

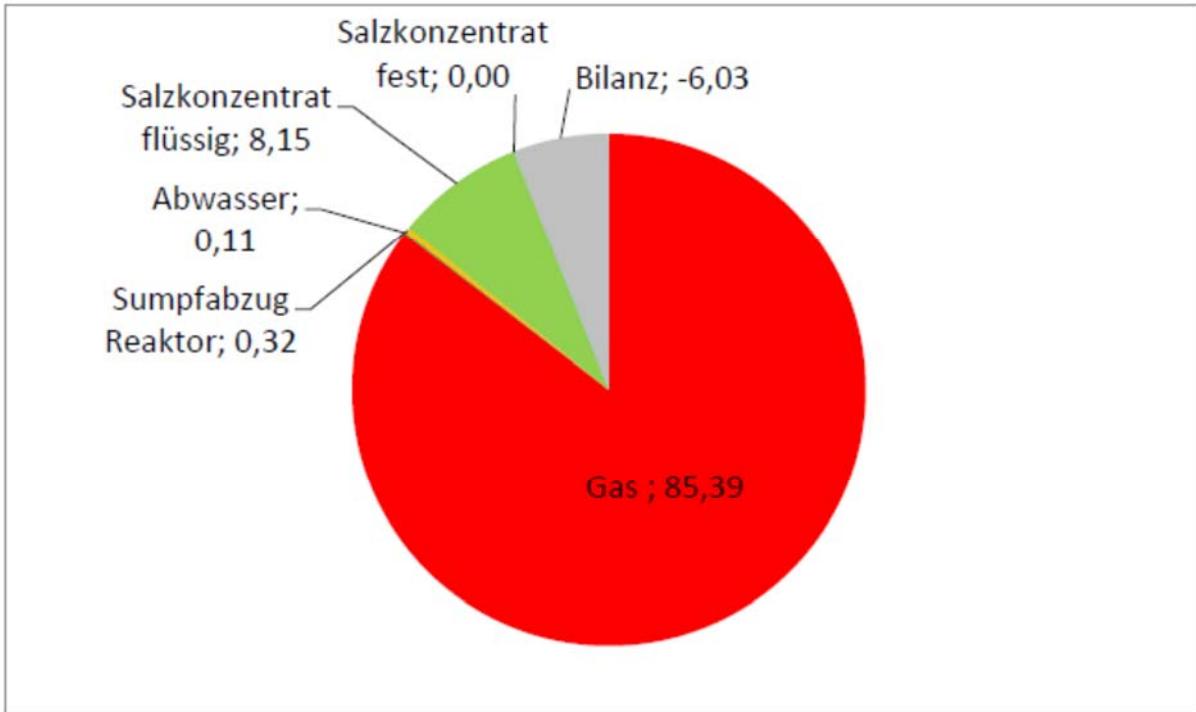


Abbildung 16: Kohlenstoffverteilung in % während der stationären Phase der Ethanol-Versuchsphase.



Diskussion / Würdigung der Ergebnisse / Erkenntnisse

Auslegung und Herstellung des Salzabscheiders

Die bei der Auslegung des Salzabscheiders angenommenen Temperaturen im Apparat wurden in den Versuchen erreicht. Dies bestätigt die zum Teil relativ groben Annahmen, welche wegen unbekannter Stoffdaten und Strömungsverhältnisse während der Auslegung gemacht worden waren. Auch die erhoffte Strömungsführung wurde durch die Abscheidung der Salze im Salztopf bestätigt. Dadurch konnte der nachfolgende Katalysator erfolgreich vor Salzablagerungen geschützt werden. Die von der ZHAW durchgeführte Strömungssimulation sagte eine interne Rezirkulation der Strömung voraus. Konkret sollte in einigen Bereichen die Strömung wie vorgesehen nach unten, in anderen Bereichen diese aber nach oben zurück in den Feedverteilraum strömen. Dieses Verhalten konnte anhand der in den Versuchen gemessenen Temperaturen und Stoffströme nicht bestätigt werden. Eine weitere Abweichung von den Auslegungsdaten ergab sich beim Salztopf. Die darin aufgefangenen Salze sollten durch die Kühlung des Salztopfes mit Wasser auf einer Temperatur von ca. 300°C gehalten werden. Auch beim kleinsten Kühlwasserdurchsatz stieg die Temperatur im Salztopf jedoch nicht über 100°C. Offenbar sind die thermischen Verhältnisse im Salztopf noch nicht genügend gut bekannt und müssen im Hinblick auf eine Skalierung weiter untersucht werden. Für den Betrieb der Anlage stellt dies aber kein grundsätzliches Problem dar.

Material- und fertigungsseitig hat der Salzabscheider alle Vorgaben erfüllt und während der Versuche keinerlei Leckagen aufgewiesen. Eine detaillierte Untersuchung des Apparats am PSI oder bei KA-SAG steht allerdings noch aus, sobald er vom KIT zurück ans PSI geliefert wird.

Schwefelfänger und Katalysator

Nach dem erfolgreichen Dauerversuch mit Algen im August 2014 in einer mobilen Laboranlage des PSI stellt die Pilotkampagne am KIT mit Gärresten den zweiten Härtetest des katalytischen HTV-Verfahrens dar. Zudem ist es die weltweit erste Pilotkampagne mit einem Durchsatz von 25 kg/h an Gärresten und einem katalytischen HTV-Verfahren. Die ausgezeichnete Prozessstabilität war ein herausragendes Merkmal dieser Kampagne. Die minutiose Aufbereitung des Feeds hat sicher wesentlich zu dieser hohen Prozessstabilität beigetragen. Das Schwefelfänger-Material hat bewiesen, dass es auch unter hydrothermalen Bedingungen den Schwefel weitgehend aus dem Prozessstrom entfernen kann und nicht durch Teere und Koks beeinträchtigt wird. Der Katalysator konnte dank der effizienten vor-gelagerten Stufen (Salzabscheidung und Schwefelfänger) optimal arbeiten und ein Produktgas mit einem hohen Methananteil erzeugen. Etwas unerwartet sind die gegenüber von Laborversuchen (Zöhrer et al., 2013; 2014) erhöhten CO-Werte im Produktgas.



Schlussfolgerungen

- Das am PSI in den letzten 10 Jahren entwickelte katalytische hydrothermale Vergasungsverfahren hat den ersten Test im Pilotmassstab erfolgreich bestanden (entspricht TRL 6). Dieser Meilenstein ebnet den Weg für die Planung und den Bau einer Demoanlage im industriellen Massstab (ca. 1 t/h nasse Biomasse).
- Das Design des neuen Salzabscheider-Prototyps hat sich als richtig und zuverlässig erwiesen. Die Salze konnten zu einem grossen Teil wie erwartet abgeschieden und aus dem Prozessstrom ausgeschleust werden. Der Apparat zeigte keinerlei Anzeichen von Verstopfungen oder Leckagen.
- Die eingesetzte Kombination von Schwefelfänger und Ruthenium-Katalysator ist in der Lage, auch komplexe Biomassegemische, konkret Gärreste aus einer Biogasanlage, praktisch vollständig zu einem methanreichen Gas umzuwandeln.
- Die Zusammenarbeit mit den Kollegen am KIT war sehr erfolgreich. Durch ihre Bereitschaft, das PSI-Verfahren in ihrer Pilotanlage zu realisieren und zu testen, konnten mit einem vernünftigen finanziellen und personellen Aufwand seitens PSI Pilotversuche mit Gärresten durchgeführt werden. Dadurch wurde die Entwicklung des Verfahrens in den Demomassstab erheblich beschleunigt.



Ausblick, nächste Schritte nach Projektabschluss

Die wissenschaftlichen Ergebnisse der Pilotkampagne sollen in einer wissenschaftlichen Zeitschrift (z.B. Biomass & Bioenergy) zusammen mit den Kollegen am KIT veröffentlicht werden. Im Rahmen des Kompetenzzentrums SCCER BIOSWEET wird die weitere Umsetzung des HTV-Verfahrens vorangetrieben. In einer Technologieevaluation mittels einer Multikriterienanalyse schnitt das HTV-Verfahren sehr gut ab. Für die weitere Umsetzung müssen innert nützlicher Frist Investoren gefunden werden, welche die für eine Demoanlage benötigte Finanzierung aufbringen. Unser Partner Hydromethan AG ist im Gespräch mit potentiellen Standorten und Investoren.

Der Salzabscheider-Prototyp wird demnächst vom KIT wieder ans PSI zurücktransportiert. Nach Rückkehr des Salzabscheidens am PSI wird dieser von KASAG auf mögliche Korrosionsschäden oder Abnutzungserscheinungen untersucht. Am PSI soll der Apparat in einen geplanten Teststand eingebaut werden, der im Rahmen der Energy System Integration Platform (ESI) errichtet wird. Weiterhin ist geplant, diesen Teststand in einer zweiten Phase (ab 2017) zu einer vollwertigen Pilotanlage für das katalytische Verfahren des PSI aufzurüsten. Mit dieser Anlage könnten beispielsweise Kundenversuche gefahren werden, bevor ein wesentlich teurerer Versuch auf der zu errichtenden Demoanlage gefahren wird.



Referenzen

Boukis, N.; Galla, U. Vorrichtung und Verfahren zur Abscheidung von anorganischen Feststoffen aus einer wässrigen Lösung, Deutsches Patent- und Markenamt, Patent 10 2005 037 469, 20.08.2007.

Zöhrer, H.; De Boni, E.; Vogel, F. Hydrothermal processing of fermentation residues in a continuous multistage rig – operational challenges for liquefaction, salt separation, and catalytic gasification, *Biomass & Bioenergy* 2014 65(6), 51-63.

Zöhrer, H.; Vogel, F. Hydrothermal catalytic gasification of fermentation residues from a biogas plant, *Biomass & Bioenergy* 2013 53(6), 138-148.