



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Schlussbericht 9. November 2010

Stofflich-energetische Verwertung von KOMPOGAS-Presswasser durch hydrothermale Vergasung



PAUL SCHERRER INSTITUT



Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Biomasse
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Paul Scherrer Institut
Labor für Bioenergie und Katalyse
CH-5232 Villigen PSI
www.psi.ch

Kompogas AG
Flughofstr. 54
CH-8152 Glattbrugg
www.axpo-kompogas.ch

Autoren:

Frédéric Vogel, Paul Scherrer Institut, frederic.vogel@psi.ch
Vinzent Schild, Kompogas AG, vinzent.schild@axpo-kompogas.ch
Arno Ulli, Kompogas AG, arno.ulli@axpo-kompogas.ch

BFE-Bereichsleiter: Sandra Hermle

BFE-Programmleiterin: Sandra Hermle

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 154367 / 103313

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Abstract

In diesem Projekt wurde die Eignung eines neuartigen thermochemischen Verfahrens, der hydrothermalen Vergasung (HTV), für die vollständige Vergasung und Methanierung von KOMPOGAS-Presswasser, mit gleichzeitiger Rückgewinnung der Nährstoffe, evaluiert. Dieses Verfahren wird zurzeit am Paul Scherrer Institut (PSI) entwickelt.

Ziel war es, eine Aussage zum Gasertrag, zur Methanausbeute, zum kombinierten Verfahrenskonzept KOMPOGAS-HTV, zur Reduktion der spezifischen Treibhausgasemissionen, und zu den Kosten einer HTV-Anlage zu erhalten.

Die generelle Eignung der HTV für das Presswasser wurde anhand detaillierter Analysen an zwei Presswasser-Mustern untersucht. Das Presswasser erscheint gut pumpbar, sein tiefer organischer Gehalt und die Anwesenheit von Störstoffen (Schwefel, Sand) bedeuten jedoch nur eine bedingte Eignung für den HTV-Prozess. Die Abscheidung der Nährsalze wird aufgrund der Salzzusammensetzung als schwierig erachtet.

In Laborversuchen in einem Miniautoklaven am PSI wurde die Vergasbarkeit untersucht. Bis zu 85% des im Presswasser enthaltenen Kohlenstoffs konnten vergast werden. Die maximale Methanausbeute erreichte 0.125 kg CH₄/kg TS. Das sind 76% des im chemischen Gleichgewicht maximal erzielbaren Werts. Zusätzlich wurde zusammen mit der Firma Kompogas AG eine Abschätzung der Kosten für ein kombiniertes KOMPOGAS-HTV-Verfahren durchgeführt. Die Gestehungskosten des synthetischen Erdgases liegen im Bereich 0.16-1.0 Fr./kWh. Die Ergebnisse zeigen, dass die Vergasung von Presswasser nur zusammen mit einem Co-Substrat, das eine Entsorgungsgutschrift trägt, ökonomisch Sinn macht. Eine solche Möglichkeit bietet sich bei der ARA Falkenstein in Oensingen an. Daher wird empfohlen, eine spezifische Studie für diesen Standort durchzuführen.

Einleitung / Projektziele

Ausgangslage

Das KOMPOGAS-Verfahren wurde seit 1991 weltweit in über 30 Anlagen realisiert und produziert aus fester Abfallbiomasse die Produkte Biogas, Festdünger (Kompost) und Flüssigdünger (Presswasser).

Presswasser entsteht durch das Abpressen des feuchten Gärrests. Je Tonne Gärgut (Frischmasse) entstehen rund 450 kg überschüssiges Presswasser. Dieses enthält noch bedeutende Mengen organischen Materials sowie wertvolle Nährsalze. Heute wird Presswasser ohne weitere Aufbereitung als Naturdünger in der Landwirtschaft eingesetzt. Da in vielen Regionen Nordeuropas bereits ein Überangebot an Dünger besteht, stellt sich der Absatz zunehmend schwierig dar.

Energetischer Mehrgewinn

Da das Presswasser noch viel Organik enthält, wäre die Produktion von zusätzlichem Biogas wünschenswert. Eine höhere Gasausbeute wäre zum Beispiel durch eine längere Verweildauer im Fermenter realisierbar. Da nach rund 14 Tagen aber nur noch biologisch schwer abbaubare Organik vorhanden ist, macht dies aus Sicht des Kompogas-Gesamtprozesses nur wenig Sinn. Sehr interessant wäre es, die Organik im Presswasser in einem separaten Prozessschritt vollständig zu Biogas umzuwandeln und die Nährstoffe zurückzugewinnen. Dies würde einen bedeutenden Mehrwert für das Kompogas-Verfahren bedeuten. Erste Abklärungen lassen erwarten, dass Presswasser über ein Biogaspotenzial etwa vergleichbar mit Gülle verfügt.

Ökologischer Mehrgewinn

Das Presswasser gast während der Lagerung in Absetzbecken und nach dem Ausbringen aufs Feld weiter aus, ähnlich wie vergorene Gülle. Dadurch entstehen unerwünschte Emissionen von Methan, Ammoniak und Lachgas. Könnten diese Emissionen vermieden werden, würde sich die Gesamt-Ökobilanz der Biomassenutzung mit dem Kompogas-Verfahren weiter deutlich verbessern.

Weiter wäre es wünschenswert, den Dünger im Presswasser zu konzentrieren, um einerseits das Lager- und Transportvolumen zu verringern und andererseits die Anwendung zu vereinfachen.

Das PSI-Verfahren der katalytischen hydrothermalen Vergasung

Konkret soll die Eignung eines neuartigen thermochemischen Verfahrens, der katalytischen **hydrothermalen Vergasung (HTV)**, für die vollständige Vergasung und Methanierung des Presswassers, mit gleichzeitiger Rückgewinnung der Nährstoffe, evaluiert werden. Dieses Verfahren wurde am Paul Scherrer Institut (PSI) entwickelt und steht kurz vor dem Schritt in eine Pilotierung. Die Erkenntnisse des PSI wurden in mehreren wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht und in zwei Patentanmeldungen geschützt.



Bei der hydrothermalen Vergasung (HTV) wird der Biomassebrei kontinuierlich unter hohem Druck (ca. 300 bar) gepumpt und auf ca. 450°C erhitzt. Dadurch bleibt das Wasser immer flüssig und der Energiebedarf wird stark reduziert (keine Verdampfungswärme). Unter diesen Bedingungen werden die festen Biomassebestandteile verflüssigt, wobei die Salze nicht mehr löslich sind und ausfallen. Beim PSI-Verfahren können die Salze als konzentrierte Sole kontinuierlich aus dem Prozess ausgetragen werden. Die Organik wird zusammen mit Wasser als Reaktionspartner über einem Katalysator vollständig zu Methan, CO₂ und wenig Wasserstoff umgesetzt. Der Nettowirkungsgrad Biomasse-zu-Methan beträgt 60-70%.

Stand des HTV-Verfahrens

Ein wichtiger Meilenstein wurde Ende 2008 am PSI in der kontinuierlichen Laboranlage KONTI-2 (siehe Abbildung) erreicht: Eine Lösung mit 20% Glycerin und 1% Kaliumphosphat konnte kontinuierlich ohne Störungen zu einem methanreichen Gas umgewandelt werden, und das Salz konnte simultan als konzentrierte Lösung abgezogen werden. Zudem konnte der Vergasungsprozess auch *ohne* Beheizung des katalytischen Reaktors aufrecht erhalten werden. Dieses Ergebnis, obwohl mit einer Modelllösung erhalten, stellt das „Proof of Concept“ des PSI-Verfahrens dar und damit die Grundlage, um das Verfahren in einer Demonstrationsanlage im industriellen Massstab hochzuskalieren. Zu diesem Zweck hat das PSI, zusammen mit Schweizer Industriepartnern, im Juni 2010 die Spin-off-Firma Hydromethan AG gegründet. Diese Firma ist für die Pilotierung und Kommerzialisierung des HTV-Verfahrens verantwortlich, wobei das PSI als Forschungspartner eng mit der Firma zusammenarbeitet.

Bei positiven Ergebnissen aus diesem Projekt wäre es das Ziel, in einer zweiten Phase die HTV-Demonstrationsanlage auch mit KOMPOGAS-Presswasser zu betreiben.

Zurzeit wird am PSI das Verfahren für schwierigere Biomasse mit einem hohen Anteil an Stickstoff und Schwefel (Gülle, Algen, Klärschlamm) weiterentwickelt. Das BFE unterstützt diese Arbeiten im Rahmen des F&E-Projekts „Optimierung der Hydrolyse und Salzabtrennung bei der hydrothermalen Vergasung von Biomasse“.

Zu beantwortende Fragen

Ziel ist es in diesem Projekt, eine erste Aussage zu folgenden Fragen zu erhalten:

- Wie gut lässt sich das Presswasser hydrothermal zu Methan umsetzen?
- Welches Verfahrenskonzept KOMPOGAS-HTV würde am meisten Sinn machen (Aufkonzentrierung, Durchsatz, gemeinsame Gasaufbereitung, Rückführung des Wassers, etc.)?
- Um wie viel würden sich die spezifischen THG-Emissionen (g CH₄/kWh, g NH₃/kWh, g N₂O/kWh resp. als CO₂-Äquivalente ausgedrückt) der Kompogas-Herstellung durch den Wegfall des Presswassers reduzieren?
- Was wären die ungefähren Kosten einer solchen hydrothermalen Anlage für Presswasser?
- Gibt es zusätzliche nasse Biomasseströme, welche mit einem solchen kombinierten KOMPOGAS-HTV-Verfahren effizient zur Produktion von Biogas genutzt werden könnten?

Bei positiver Beantwortung dieser Fragen hat die hydrothermale Vergasung von KOMPOGAS-Presswasser (und anderer Gärreste) ein grosses Potential, die erste Anwendung für eine kommerzielle Umsetzung der hydrothermalen Vergasung zu werden.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Durchgeführte Arbeiten

Aus der Erfahrung mit anderen Biomassen wurde das Projekt in drei Arbeitspakete gegliedert:

- AP 1: Chemisch-analytische Charakterisierung des Presswassers in bezug auf organische und anorganische Hauptkomponenten und Störstoffe (Vergiftung des Katalysators, Korrosion von Anlagenteilen), und der Variabilität der Zusammensetzung.
- AP 2: Versuchsserie im Miniautoklaven zur Beurteilung des Gasertrags in der hydrothermalen Vergasung und zur Eingrenzung guter Prozessbedingungen.
- AP 3: Basierend auf den Ergebnissen aus AP 1 und AP 2, Berechnung von Massen- und Energiebilanzen und des Wirkungsgrads für den industriellen HTV-Prozess, sowie Schätzung der Gesteungskosten für das Methan und die Nährstoffe. Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer kombinierten KOMPOGAS-HTV-Anlage. Empfehlung für das weitere Vorgehen.

Für die Arbeitspakete 1 und 2 lag die Federführung beim PSI (F. Vogel), für Arbeitspaket 3 bei der Kompogas AG (V. Schild).

Vorgehen, Methoden

Probenahme

Für die Probenahme wurde die Kompogas-Anlage in Klingnau ausgewählt, weil sie in unmittelbarer Nähe des PSI liegt und weil der TS-Anteil zum Zeitpunkt der Probenahme im gewünschten Bereich von min. 15% lag. Es erfolgten zwei Probenahmen: am 8.12.2009 und am 23.4.2010.



Abb. 1: Presswasser-Auslaufrinne (rechts) und Absetzbecken der Anlage in Klingnau.

Das Presswasser wurde direkt aus der Auslaufrinne nach der Filterschnecke im noch warmen Zustand entnommen (siehe Abb. 1). Unmittelbar nach der Probenahme wurde das Presswassermuster (ca. 2.5 L) am PSI in kleinere Teilmuster von 100-200 mL abgefüllt und bis zur Verwendung bei -20°C tiefgefroren. Das Presswasser wurde nach dem Auftauen ohne weitere Vorbehandlung (Filtration, Zerkleinerung, etc.) für die Analysen und die Batchversuche verwendet. Ein tiefgefrorenes Muster wurde zum Analysenlabor AgroLab Swiss GmbH in Root (LU) geschickt.

Messmethoden

pH- und Leitfähigkeit: Diese Parameter wurden im unverdünnten Presswasser mit einem Handylab pH/LF 12 vom Schott-Instruments bei 22.6°C gemessen.

Dichte: Die Masse von 100 mL Presswasser wurde mit einer Mettler Analysenwaage bestimmt.

Wassergehalt: wurde mittels Karl-Fischer-Titration mit dem Coulometer 737 KF von Metrohm AG gemessen. Vorgehen:

- a) Eine abgewogene Menge Presswasser (nass) wurde in einem 100 ml Messkolben vorgelegt.
- b) Messkolben mit Methanol p.a. auf ca. 80 ml aufgefüllt. Anschliessend wurde der Inhalt des Messkolbens im Ultraschallbad bei 25°C während 12 Min. aufgelöst.
- c) Messkolben mit Methanol auf die Marke aufgefüllt. Feststoffe absetzen lassen.
- d) Ein Aliquot des Überstandes wurde in das Coulometer eingespritzt (4fach-Bestimmung). Der Wassergehalt des Methanols wurde als Nullwert abgezogen.

Trockensubstanz (TS) und Wassergehalt: wurden nach DIN EN 12879 bestimmt (4fach-Bestimmung).

Bemerkung: Die Wassergehaltsbestimmung nach dieser Methode erfasst alle bei 105°C flüchtigen Bestandteile, also auch Methanol, Ethanol, Essigsäure, etc. Daher wurde eine spezifische Wassergehaltsbestimmung nach Karl-Fischer durchgeführt, um den Anteil flüchtiger Organik zu bestimmen.

Glühverlust und -rückstand: wurden nach DIN EN 12880 bestimmt (Doppelbestimmung).

Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC): wurden nach DIN EN 1484 mit einem Vario TOC cube der Firma Elementar bestimmt. Bei den Feststoffproben wurde eine abgewogene Menge Trockensubstanz in eine Zinn-Kapsel eingefüllt und mit 5 Tropfen 1 N HCl angesäuert, um den Carbonat-Kohlenstoff auszutreiben. Danach wurde die Zinnkapsel verschlossen und der gesamte Kohlenstoffgehalt bestimmt.

Elementaranalyse (C H O N S P F Cl): Die Trockensubstanz wurde fein vermahlen. C,H,N wurden mit einem LECO CHN-900, O mit einem LECO RO-478, S mit einem LECO CHNS-932, P fotometrisch nach einem Druckaufschluss, F und Cl ionenchromatographisch nach einem Schöniger-Aufschluss an der ETH Zürich, Labor für Mikroelementaranalyse, bestimmt.

Für den Gesamt-Stickstoff-Gehalt wurde dem Wert aus der Elementaranalyse ein Wert für das bei der Trocknung der Probe verflüchtigte Ammonium zugeschlagen. Letzteres wurde im Kondensat einer bei ca. 105°C eingedampften Presswasserprobe bestimmt.

Kationen: Der Glührückstand wurde mit einer Säuremischung (HCl, HF, HNO₃) unter Druck in der Mikrowelle aufgeschlossen und mittels Ionenchromatographie (Na, K, Ca, Mg) resp. ICP-OES (alle anderen Kationen) bestimmt. Ammonium wurde kolorimetrisch mit einem Rundküvettest von Macherey-Nagel bestimmt.

Anionen: Chlorid wurde nach einer Soxhlet-Extraktion des nassen Presswassers mittels Ionenchromatographie bestimmt. Da dieser Wert deutlich über dem Wert aus der Elementaranalyse lag, wurde angenommen, dass sich ein Teil des Chlors beim Aufschluss für die Elementaranalyse verflüchtigt und somit der Analyse entzogen hat. Daher wurde der Wert aus der Soxhlet-Extraktion verwendet.

Im selben Extrakt wurden ebenfalls Nitrat, Sulfat, Phosphat und Thiosulfat bestimmt. Der Vergleich mit der Elementaranalyse führte jedoch zum Schluss, dass diese Anionen nicht quantitativ aus dem Presswasser extrahiert wurden und daher ein Minderbefund vorlag.

Aufheiz- und Vergasungsversuche im Batchreaktor

Diese Versuche wurden in einem bewährten Miniautoklaven mit einem Volumen von ca. 54 mL durchgeführt. Dieses System besteht aus Hochdruckteilen der Firma HiP (USA) und ist in Abb. 2 abgebildet. Die Ventile im oberen, kalten Teil ermöglichen die Entnahme des Produktgases nach der Reaktion. In der Mitte befinden sich ein Überdruckventil und ein Druckaufnehmer, der, zusammen mit dem am Boden des Reaktors angebrachten Thermoelement, über eine Datenerfassung kontinuierlich ausgelesen wird.

Für einen Versuch wird eine bekannte Menge Presswasser und Katalysator in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wird dann über eine Hochdruckverschraubung an den kalten Teil angeschraubt. Durch mehrmaliges Aufprägen und Entspannen von Argon (bei gewissen Experimenten war es Stickstoff) wird die eingeschlossene Luft entfernt. Dann wird ein Anfangsdruck von ca. 40 bar Argon aufgeprägt, was gleichzeitig als Lecktest dient. Ist das Reaktorsystem dicht, wird es in das vorgängig auf Reaktionstemperatur (siehe Tabelle im Anhang) aufgeheizte fluidisierte Sandbad getaucht. Nach der gewünschten Reaktionszeit wird das Reaktorsystem aus dem Sandbad herausgenommen und in einem Wasserbad abgeschreckt. Dadurch wird die Reaktion innerhalb weniger Sekunden gestoppt. Nach dem vollständigen Abkühlen wird das Produktgas vollständig in einen gasdichten Sack überführt. Mit einer gasdichten Spritze wird das entnommene Gasvolumen bestimmt. Mehrfacheinspritzungen von Gasproben in einen Gaschromatographen ergeben die genaue Gaszusammensetzung.



Abb. 2: Foto des Batchreaktors. Der dunkle, untere Teil wird jeweils in ein fluidisiertes Sandbad eingetaucht. Gesamte Höhe ca. 1 m.

Nach Entnahme des Produktgases wird der Reaktor abgeschraubt und über eine Vakuum-Membranfiltrationsapparatur entleert. Der Reaktorinhalt wird nacheinander mit Wasser, Hexan und Methanol gewaschen und die drei Extrakte aufbewahrt. Der verbleibende Filterkuchen wird bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Kohlenstoffgehalt der drei Extrakte wird mit einem Kohlenstoffanalysator vario TOC cube bestimmt. Für die beiden organischen Extrakte wird eine abgewogene Menge des Extrakts in einer Zinnkapsel eingedampft, die Kapsel verschlossen und der Kohlenstoffgehalt des Rückstands bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt des wässrigen Extrakts wurde ohne Zinnkapsel durch direktes Einspritzen einer verdünnten Lösung bestimmt.

Berechnung der Massen- und Energiebilanzen

Zur Berechnung der Massen- und Energiebilanzen der hydrothermalen Vergasung von Kompogas-Presswasser wurde am PSI ein Prozesssimulationsmodell verwendet, das mit der Software Aspen plus (Aspentech, USA) erstellt wurde.

Der Reaktor wurde als Gleichgewichtsreaktor modelliert. Das heisst, die Zusammensetzung der aus dem Reaktor austretenden Mischung entsprach der Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht bei der vorgegebenen Reaktortemperatur und -Druck. Es wurde somit angenommen, dass eine vorgegebene Katalysatorbelastung bei der bekannten Katalysatoraktivität genügt, um im echten Reaktor die maximal mögliche Methanausbeute zu erreichen.

Die Abscheidung der Salze und der Asche vor dem katalytischen Reaktor wurde als ideal angenommen. Alle Elemente ausser C, H, O_{org}, N, S wurden der Asche zugeordnet (siehe Tab. 3). Der Ascheanteil und die aus der hydrolysierten Organik gebildeten Komponenten NH₃ und H₂S wurden quantitativ abgetrennt. Zusätzlich wurden 17% resp. 31% (je nach Feedkonzentration, 15% resp. 25% TS) der Organik und des Wassers zusammen mit den Salzen und der Asche abgeschieden.

Ergebnisse

Arbeitspaket 1



Abb. 3: Presswassermuster aus der Kompogas-Anlage in Kling nau.

In Abb. 3 ist das Presswassermuster 2 aus der Kompogas-Anlage in Kling nau abgebildet. Es ist ein dunkelbrauner Schlamm, der nach Ammoniak riecht.

Tab. 1: Chemisch-physikalische Parameter der beiden Presswassermuster aus der Kompogas-Anlage in Kling nau. ar = „as received“; TR = Trockenrückstand¹

Parameter	Einheit	Basis	Muster 1		Muster 2		Mittel ^a
			PSI	AgroLab	PSI	AgroLab	
pH		ar	7.8*	7.6	8.2*	7.7	-
Dichte	g/cm ³	ar	1.06	-	1.09	-	-
Wassergehalt (DIN EN 12880)	%	ar	83.9	84.4	79.8	80.4	-
Wassergehalt (Karl-Fischer)	%	ar	83.8	-	79.3	-	-
Trockenrückstand (TR)	%	ar	16.1	15.6	20.2	19.6	13.4
Glührückstand	%	TR	53.7	54.4	61.9	65.1	54.3
Organische Substanz in TR	%	TR	46.3	45.6	38.1	34.9	45.7
Organischer TR	%	ar	7.5	7.1	7.7	6.8	6.1
Elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	ar	11.2*	-	14.0*	8.9	6.4
TOC (DIN EN 1484)	g/kg	TR	244	264	182	202	-
	g/kg	ar	40	-	39	-	-
DOC	g/kg	ar	6	-	6	-	-
TC (DIN EN 1484)	g/kg	TR	255	-	199	-	-
	g/kg	ar	41	-	41	-	-
Heizwert H _u (berechnet)	MJ/kg	TR	9.0	-	6.8	-	-
Brennwert H _o (berechnet)	MJ/kg	TR	9.7	-	7.4	-	-

* unverdünnt; ^a Mittelwert mehrerer Analysen durch Kompogas AG.

¹ Die Bestimmung erfolgte durch Eindampfen als Trockenrückstand. In diesem Bericht werden jedoch die Begriffe „Trockenrückstand“ (TR), „Trockensubstanz“ (TS) und „Trockenmasse“ (TM) synonym verwendet.

Die Heiz- und Brennwerte wurden mit der Korrelation von Channiwala und Parikh (2002) aus der Elementaranalyse der Trockensubstanz (Tab. 3) berechnet. Dabei wurde nur der organisch gebundene Sauerstoff berücksichtigt. Beim Kohlenstoff hingegen wurde der gesamte Kohlenstoff berücksichtigt.

Tab. 2: Vergleich der Analysenwerte für das Muster 1 und 2. n.b. = nicht bestimmt. * enthält auch den beim Trocknen als NH₃ verflüchtigten Stickstoff.

	Muster 1		Muster 2		Mittel ^a
	PSI	AgroLab	PSI	AgroLab	
	mg/g TS	mg/g TS	mg/g TS	mg/g TS	
Gesamt-N*	25	41	18	23	35
Gesamt-P	4.5	4.2	4.2	4.1	6.1
Gesamt-S	1.8	1.6	1.6	1.9	2.5
Ca	117	66	140	75	37
Mg	15	7	15	7	9
Na	13	n.b.	16	n.b.	n.b.
K	37	18	34	13	28

^a Mittelwert mehrerer Analysen durch Kompogas AG.

Differenzen zwischen den PSI- und den AgroLab-Analysen

Zusätzlich zu den Analysen, die wir selber am PSI durchgeführt haben, wurden die beiden Presswassermuster an das Labor *AgroLab* in Root geschickt. Kompogas lässt ihre Proben regelmässig bei *AgroLab* analysieren, und so dienen deren Werte als Validierung unserer Messungen. Die Differenzen bei den Parametern in Tab. 1 sind im allgemeinen klein. Die Abweichung beim organischen Kohlenstoff (TOC) ist wohl darauf zurückzuführen, dass *AgroLab* diesen Wert aus dem TS-Wert über einen Erfahrungswert berechnet und nicht direkt misst. Grössere Abweichungen ergaben sich bei den Werten für Gesamt-Stickstoff (vor allem beim Muster 1), und den Elementen Ca, K, Mg, siehe Tab. 2. Die Unterschiede bei der Gesamt-Stickstoffanalyse konnten nicht eruiert werden. Hier wären systematische Vergleiche zwischen der von *AgroLab* angewandten Kjeldahl-Methode und der Mikroelementaranalyse (durchgeführt von der ETH Zürich) nötig. Der Grund für die rund doppelt so hohen Alkali- und Erdalkalimetallwerte bei den PSI-Analysen sind ebenfalls nicht bekannt. In den Tabellen 1 und 2 sind ebenfalls die Mittelwerte der über einen längeren Zeitraum analysierten Muster der Anlage in Klingnau wiedergegeben.

Elementaranalyse

Um später eine aussagekräftige Bilanzierung der elementaren Stoffflüsse zu ermöglichen, wurde eine detaillierte Elementaranalyse des Presswassers durchgeführt (Tabelle 3). Dabei haben wir uns vorwiegend auf die Analyse der Trockensubstanz konzentriert, da die angewandten Analysenverfahren von trockenen (und zum Teil veraschten) Proben ausgehen. Das bei der Trocknung entweichende Ammoniak wurde separat bestimmt und entsprechend beim Stickstoff- und Wasserstoffgehalt berücksichtigt. Beim Sauerstoff wurde unterschieden zwischen organisch gebundenem und anorganischem Sauerstoff. Letzterer wurde aus der Berechnung der anorganischen Oxide erhalten und vom Gesamtsauerstoffgehalt abgezogen. Der Wert für Chlor wurde als einziger nicht aus der Elementaranalyse der Trockensubstanz erhalten sondern aus der ionenchromatographischen Analyse des Soxhlet-Extrakts. 4% der TS von Muster 1 resp. 5% der TS von Muster 2 konnten keinem Element zugeordnet werden. Neben den erwarteten vorwiegend organisch gebundenen Elementen C, H, O, N, S, P liegen grössere Anteile von Cl, Na, K, Mg und insbesondere Ca vor, was durch

den Kalkgehalt des Wassers erklärt werden kann. Weiter wurden Anteile > 1% von Al und Si gefunden, die höchstwahrscheinlich als Al_2O_3 und SiO_2 (Sand) vorliegen.

Während beim Sauerstoff nur der organisch gebundene Anteil für die Vergasungsreaktion betrachtet wurde, wurde beim Kohlenstoff angenommen, dass auch der anorganische Kohlenstoff (Carbonat) reagiert.

Tab. 3: Elementanalyse der Presswassermuster 1 und 2.

	Muster 1	Muster 2
	mg/g TS	mg/g TS
C (organisch gebunden)	251.7	198.8
C (anorganisch gebunden)	10.8	17.0
H _{total} (inkl. $\text{NH}_4\text{-H}$)	32.2	26.4
O (organisch gebunden)	214.8	209.5
O (anorganisch gebunden)	145.1	168.2
N _{total} (inkl. $\text{NH}_4\text{-N}$)	24.8	18.4
S	1.8	1.6
F	0.1	0.1
P	4.5	4.2
Cl	11.5	6.2
Subtotal	698.3	650.3
Na	13.3	16.5
K	37.3	34.3
Mg	15.0	14.8
Ca	116.6	140.1
Subtotal	880.5	855.9
Al	14.5	15.4
Fe	6.7	6.1
Si	59.5	70.9
Mn	0.5	0.0
Sb	0.3	0.0
Zn	0.1	0.2
Total	962.1	948.4
Unbekannt	37.9	51.6

Bewertung der Variabilität zwischen den Mustern

Die beiden Presswassermuster unterscheiden sich insbesondere durch den TS-Gehalt und das Verhältnis Organik/Anorganik, welches beim zweiten Muster kleiner ist. Der höhere Siliziumgehalt des zweiten Musters deutet auf einen höheren Sandanteil hin. Auch der Calcium- und der Carbonatgehalt ist im zweiten Muster deutlich höher. Interessanterweise ist der Chloridgehalt des zweiten Musters nur etwa halb so gross wie beim ersten Muster.

Der Schwefelgehalt, welcher primär für die Standzeit des Katalysators ausschlaggebend ist, liegt bei beiden Mustern im gleichen Bereich.

Das molare C:H:O-Verhältnis der Organik beträgt beim ersten Muster 1:1.54:0.64, beim zweiten 1:1.59:0.79. Das heisst, die Organik im zweiten Muster ist etwas höher oxidiert als im ersten Muster (höherer Anteil an Carbonsäuren?). Zusammen mit dem kleineren Organik/Anorganik-Verhältnis erklärt dies den tieferen Heizwert des zweiten Musters. Aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts des zweiten Musters ist dessen maximale Methanausbeute ebenfalls geringer als beim Muster 1.

Der Vergleich der Kohlenstoffwerte in Tab. 1, bezogen auf den TR und auf das nasse Presswasser („ar“), zeigt ebenfalls, dass sich die beiden Muster vor allem bezüglich des anorganischen Anteils unterscheiden: Wenn auf die nasse Probe bezogen, ist der TOC-Wert

beider Muster praktisch gleich. Wenn auf den Trockenrückstand bezogen, ist der TOC-Wert des zweiten Musters um 25% tiefer, was mit einer „Verdünnung“ der Organik durch z.B. Sand erklärt werden kann. Dies ist ebenfalls im Einklang mit den identischen DOC-Werten (also nach Filtration), welche durch einen unterschiedlichen Sandanteil nicht beeinflusst werden. Der um 19% höhere Si-Anteil im Trockenrückstand des zweiten Musters (Tab. 3) bestätigt diese Vermutung ebenfalls.

Qualitative Beurteilung der Eignung für die HTV

Pumpbarkeit	gut (breiig-flüssig, kein Absetzen, keine Fasern, kleine Partikel: $x_{50} = 20-30 \mu\text{m}$, keine Partikel $> 400 \mu\text{m}$)
Organikgehalt	tief (oTS ca. 7% FM)
Katalysatorgifte	Gehalt gering: Schwefelgehalt 0.2% TR
Maximale theoretische Methan-Ausbeute	tief (0.175 g/g TR für Muster 1; 0.136 g/g TR für Muster 2)
Abscheidbarkeit der Salze	Es liegen vermutlich vor allem Carbonate von Ca, Mg, Na, K vor mit einem geringeren Anteil an Chloriden und Phosphaten. Aus einer Ladungsbilanz dieser Salze folgt, dass noch weitere Anionen vorliegen müssen. In Frage kommen organische Anionen wie Acetat, Propionat, Oxalat etc. Im Presswasser überwiegen die sogenannten „Typ II“-Salze (wie CaCO_3), welche sich nicht als Sole abtrennen lassen. Inwiefern die vorhandenen Typ-I-Salze (wie CaCl_2 , NaCl , KCl , K_2CO_3) genügen, damit die Mischung abtrennbar wird, muss in separaten Versuchen bestimmt werden. Aufgrund der vorliegenden Analyse gehen wir von einer eher schlechten Abscheidbarkeit der Salze aus.
Korrosivität	mittel (pH approx. neutral, Chlorid 0.6-1.2%, 100 ppm Fluorid?)
weitere Störstoffe	Sand (Abrasion)

Arbeitspaket 2

Beurteilung der Koksbildung beim Aufheizen ohne Katalysator

In Abbildung 4 sind die Extrakte der Reaktionsprodukte nach einem typischen Aufheizversuch ohne Katalysator gezeigt. Diese Versuche simulieren die Aufheizphase im Wärmetauscher und im Salzabscheider vor dem katalytischen Reaktor (vergleiche Abb. 17). Alle drei Phasen sind stark gefärbt und teilweise trüb. In der Hexanphase erwartet man apolare Kohlenwasserstoffe (Alkane, Fettsäuren, etc.). Die Methanolphase extrahiert mässig polare, teerartige Stoffe (Phenole, Furane, etc.). Die Wasserphase enthält vorwiegend polare organische Stoffe (niedermolekulare Carbonsäuren, Aldehyde, Alkohole, Ketone, etc.) und Salze. Eine detaillierte Analyse der Inhaltsstoffe der verschiedenen Phasen wurde nicht durchgeführt.

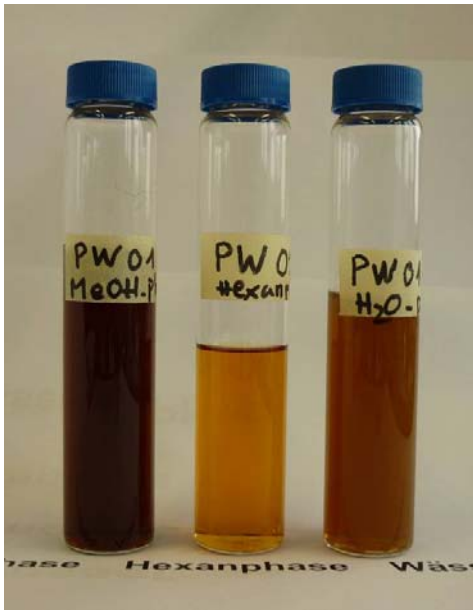


Abb. 4: Methanol-, Hexan- und Wasserphase des Aufheizversuchs PW-01 ($GE_C = 8\%$).

Die Verteilung des Kohlenstoffgehalts auf die einzelnen Phasen (Gas, Hexan/Methanol, Wasser, Feststoff) ist in Abb. 5 dargestellt. Bei 400°C und 10 min. Reaktionszeit wird weniger als 10% des Kohlenstoffs im Presswasser vergast. Bei 450°C und gleicher Reaktionszeit wird mehr als doppelt soviel Kohlenstoff vergast wie bei 400°C . Insgesamt ist der Kohlenstoffanteil im Gas aber klein (max. 25% bei 450°C). Das Gas besteht zum Grossteil aus CO_2 mit geringen Anteilen von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen (Ethan, Propan, Butan). Mit steigender Temperatur werden mehr Methan und höhere Kohlenwasserstoffe gebildet. H_2 wird ohne Katalysator und bei den kurzen Reaktionszeiten nicht gebildet. CO wurde nur im Versuch PW-05A nachgewiesen. Da aber bei diesen Aufheizversuchen Probleme mit der Gasanalytik bestanden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch in den Versuchen PW-01 bis PW-04 etwas CO gebildet wurde.

Sowohl die organischen als auch die wässrigen Phasen enthalten viel Kohlenstoff. Bei 450°C nimmt der Kohlenstoffanteil in den organischen Phasen etwas ab und derjenige in der Wasserphase zu. Dies könnte auch mit der erhöhten Gasproduktion (vor allem CO_2) und der Bildung von Carbonaten in der Wasserphase zusammenhängen. Der sehr hohe C-Gehalt der Wasserphase beim Versuch PW-04 ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einen Fehler zurückzuführen. Dieser Versuch muss wiederholt werden.

Eine der Kernfragen war die Bildung von Koks während dem Aufheizen. In Abb. 5 ist der nach den Versuchen als unlöslicher (fester) Kohlenstoff bestimmte Anteil zu sehen. Zu beachten ist hier, dass rund 4% des Kohlenstoffs im unvergasten Presswasser als Carbonat-Kohlenstoff vorliegen. Die Bildung von CO_2 während des Aufheizens führt zu einer zusätzlichen Bildung von Carbonaten. Unlösliche, ausgefallene Carbonate erscheinen ebenfalls in der festen Kohlenstofffraktion, sind aber kein Koks. Weitere Analysen des festen Rückstandes werden hierzu Aufschluss geben. Es ist bekannt, dass die Aufheizrate einen Einfluss auf die Bildung von Koks hat. Bei unseren Versuchen scheint es, dass bei hoher Aufheizrate die Koksbildung bei beiden Temperaturen tendenziell geringer ist, wobei die Unterschiede nicht sehr stark ausgeprägt sind. Alle nachfolgenden Vergasungsversuche wurden daher mit der hohen Aufheizrate durchgeführt, um die Koksbildung zu minimieren.

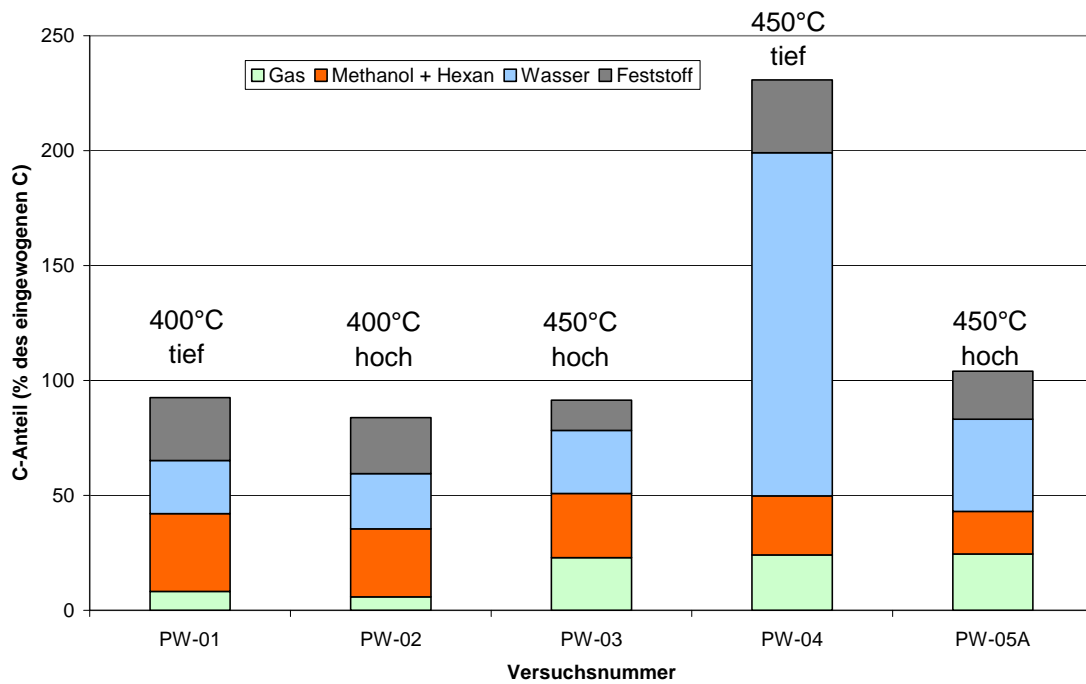


Abb. 5: Kohlenstoff-Bilanz (oder Wiederfindung) der Versuche ohne Katalysator. Tief/hoch = tiefe/hohe Heizrate.

Beurteilung der Vergasung und Methanbildung

In Abb. 6 sind die Extrakte der Reaktionsprodukte nach dem Vergasungsversuch PW-07B gezeigt. In diesem Versuch wurden die zweithöchste Kohlenstoffvergasung und die höchste Methanausbeute erreicht. Alle drei Phasen sind praktisch farblos und klar. Ein Grossteil des Kohlenstoffs in der Wasserphase wird durch Carbonate gebildet (z.B. von 18% bei PW-07B bis zu 87% bei PW-11).



Abb. 6: Methanol-, Hexan- und Wasserphase des Vergasungsversuchs PW-07B mit dem Ru/C-Katalysator ($GE_C = 82\%$).

In Abb. 7 sind die Extrakte der Reaktionsprodukte nach dem Vergasungsversuch PW-09 gezeigt. Dieser Versuch wurde bei den gleichen Bedingungen wie PW-07B, aber mit dem Ru/ZrO₂-Katalysator, durchgeführt. Alle drei Phasen sind gefärbt aber verglichen mit PW-01

relativ klar. Die Färbung deutet auf unvergast Organik hin, welche auch durch die relativ niedrige Kohlenstoffvergasung von 46% belegt wird.

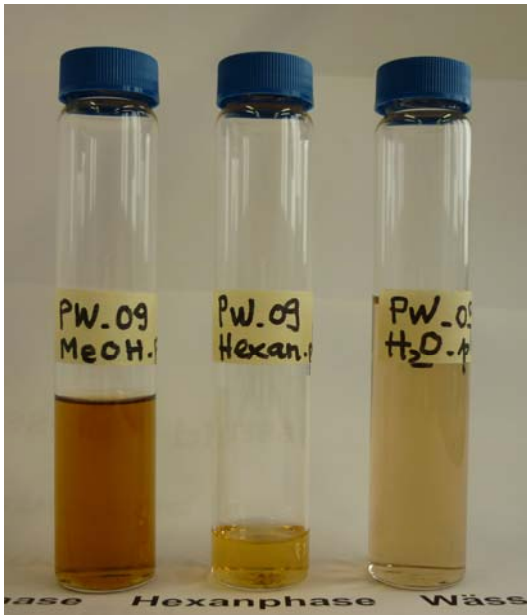


Abb. 7: Methanol-, Hexan- und Wasserphase des Vergasungsversuchs PW-09 mit dem Ru/ZrO₂-Katalysator (GE_C = 46%).

Vergleich von Ru/C mit Ru/ZrO₂



Abb. 8: Vergleich der Kohlenstoffvergasung von Ru/C und Ru/ZrO₂ bei 400°C und 450°C und sonst identischen Bedingungen (Feed-TS = 16.1%, Ru/S = 5.5, t = 60 min.).

In Abb. 8 sind die Kohlenstoff-Umsätze zu gasförmigen Produkten für beide Katalysatoren bei 400°C und 450°C dargestellt. Bei beiden Katalysatoren war der Umsatz bei 450°C höher als bei 400°C, aber selbst bei 450°C war der Umsatz mit Ru/ZrO₂ deutlich geringer als mit Ru/C bei 400°C. Der Ru/ZrO₂-Katalysator schnitt bei allen Bedingungen schlechter ab als Ru/C. Daher werden im folgenden nur die Trends mit dem Ru/C-Katalysator besprochen.

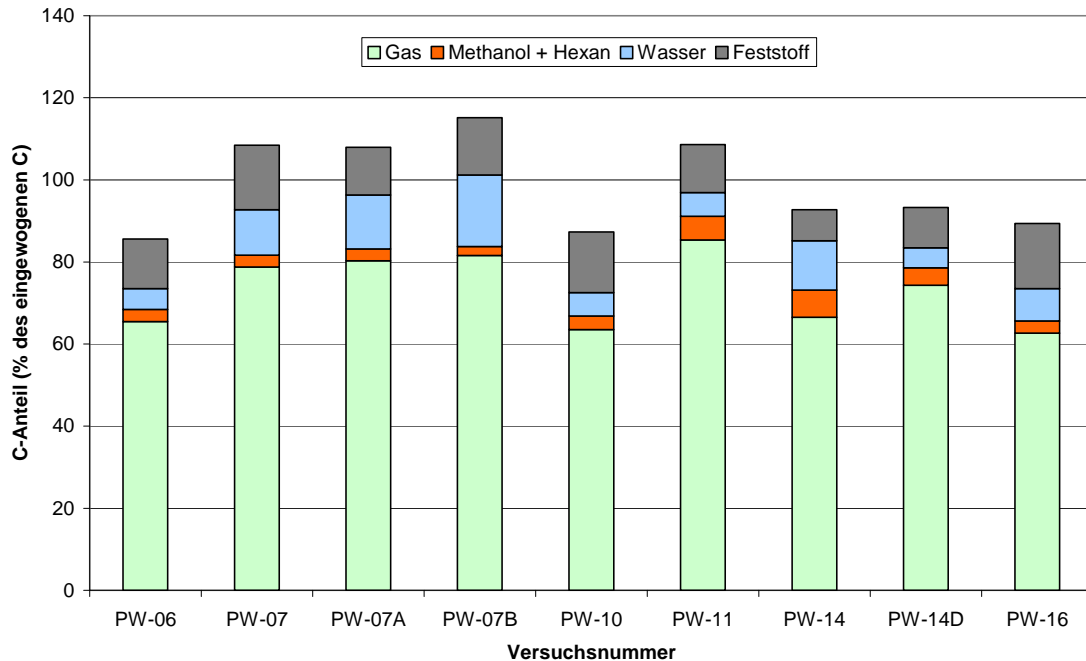


Abb. 9: Kohlenstoff-Bilanz (oder Wiederfindung) der Versuche mit Ru/C.

Nach den Versuchen mit Katalysator war generell weniger unlöslicher (fester) Kohlenstoff vorhanden als nach den Aufheizversuchen ohne Katalysator. Einzig der Versuch PW-08 mit Ru/ZrO₂ hatte einen ähnlich hohen festen Kohlenstoffgehalt wie ohne Katalysator. Wiederum muss beim festen Anteil in Abb. 9 beachtet werden, dass darin auch unlösliche Carbonate erfasst sind. Das Presswasser enthält rund 4% des Kohlenstoffs in Form von Carbonaten. Die festen Kohlenstoffanteile im Rückstand machen zwischen 8% und 16% des eingewogenen Kohlenstoffs aus. Wenn angenommen wird, dass Carbonate sich bei den hydrothermalen Bedingungen nicht zersetzen, enthält der feste Rückstand demnach 25-50% anorganischen Kohlenstoff. Nur 50-75% sind somit koksartigen Produkten zuzurechnen, entsprechend 4-12% des eingewogenen Kohlenstoffs. Möglicherweise sind durch das entstandene CO₂ noch mehr Carbonate ausgefallen, was den Anteil koksartiger Komponenten im festen Rückstand weiter verringern würde. Eine TIC/TOC-Analyse des festen Rückstandes wird hierüber Aufschluss geben. Diese war aber bis zum Abfassen dieses Schlussberichts nicht verfügbar.

Die geringere Koksbildung in Gegenwart des Katalysators kann zwei Gründe haben: Der Koks könnte in Gegenwart des Katalysators weiterreagiert haben oder der Katalysator könnte die Koks**bildung** reduziert haben. Diese Frage kann anhand der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden. Beides ist denkbar: Es könnte sein, dass der in Gegenwart des Katalysators gebildete Wasserstoff den Koks teilweise vergast („Hydrogasification“). Oder der Katalysator könnte niedermolekulare Koks**vorläufer**substanzen vergasen, bevor sie Koks bilden können.

Eine weitergehende Analyse des festen Rückstands wird zudem zeigen, ob der Koks primärer oder sekundärer Herkunft ist. Primär bedeutet aus pyrolysierten festen Biomassebestandteilen, sekundär bedeutet als Folgereaktion von gelösten Hydrolyseprodukten der Biomasse.

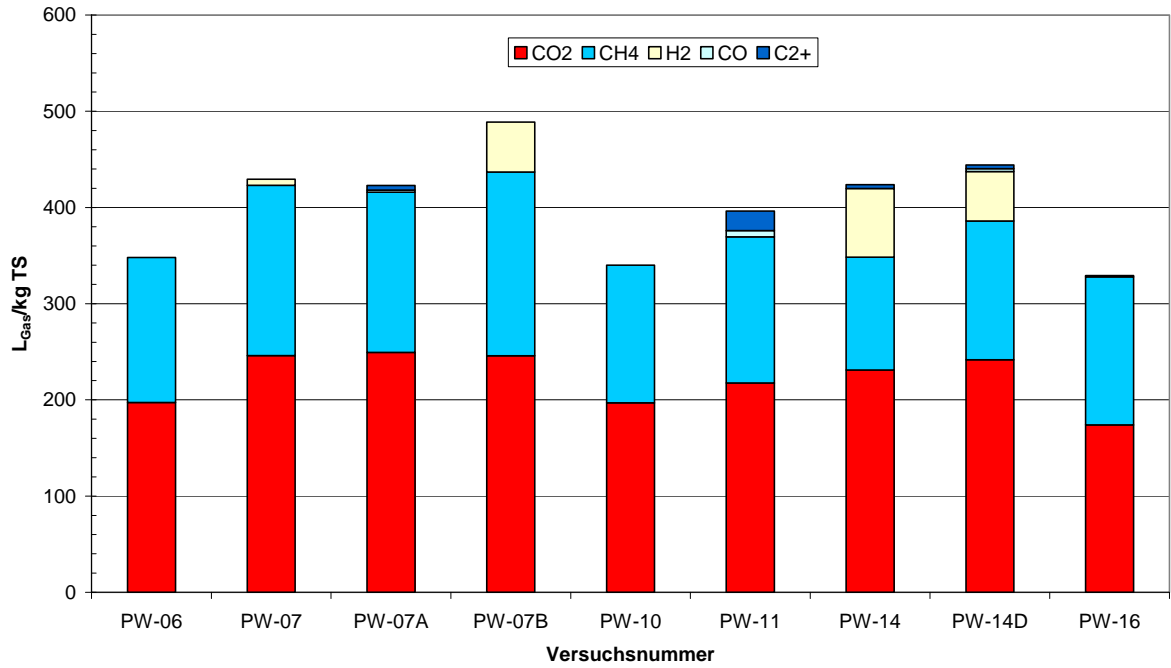


Abb. 10: Spezifische Gasbildung der Versuche mit Ru/C.

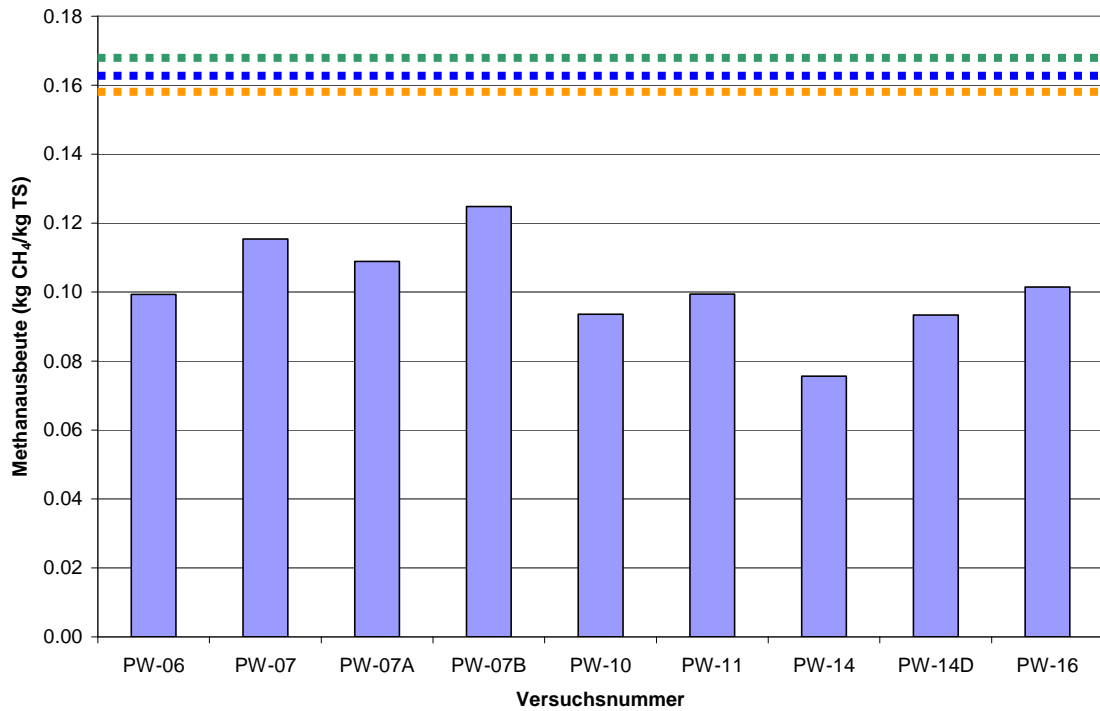


Abb. 11: Methanausbeuten der Versuche mit Ru/C. Die gestrichelten Linien bezeichnen die maximal mögliche Methanausbeute im Gleichgewicht bei 300 bar und einer Feedkonzentration von 16% (grün: 400°C; blau: 450°C; orange: 480°C).

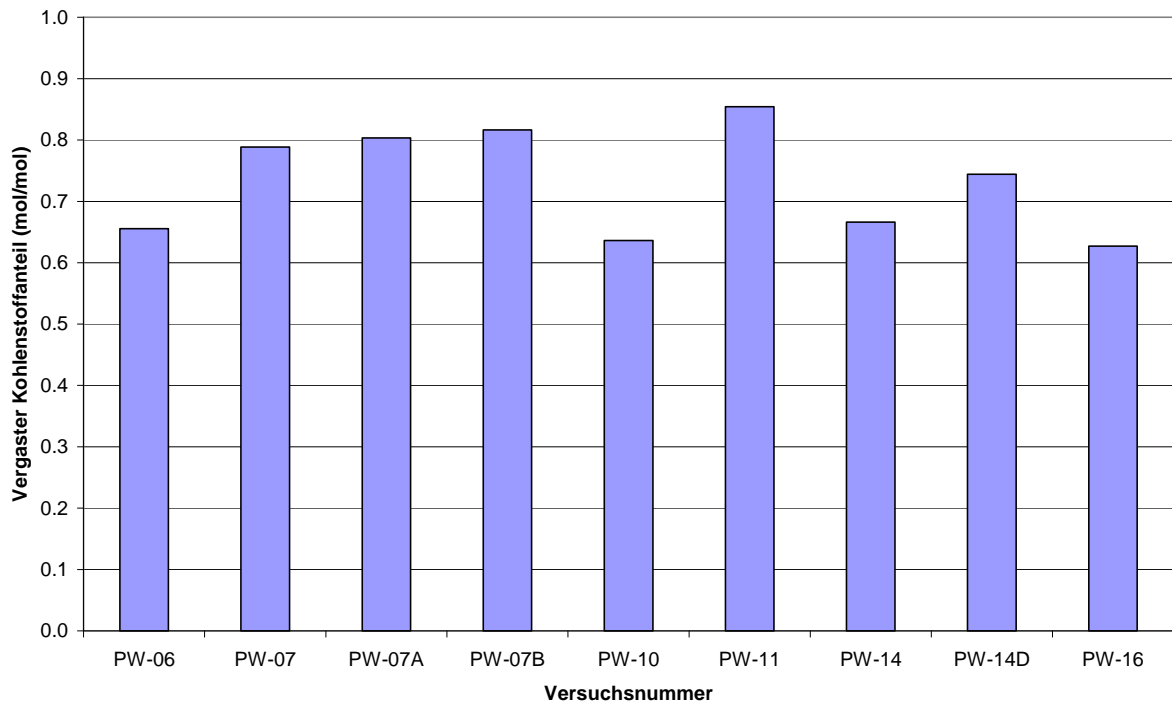


Abb. 12: Vergaster Anteil des eingesetzten Kohlenstoffs der Versuche mit Ru/C.

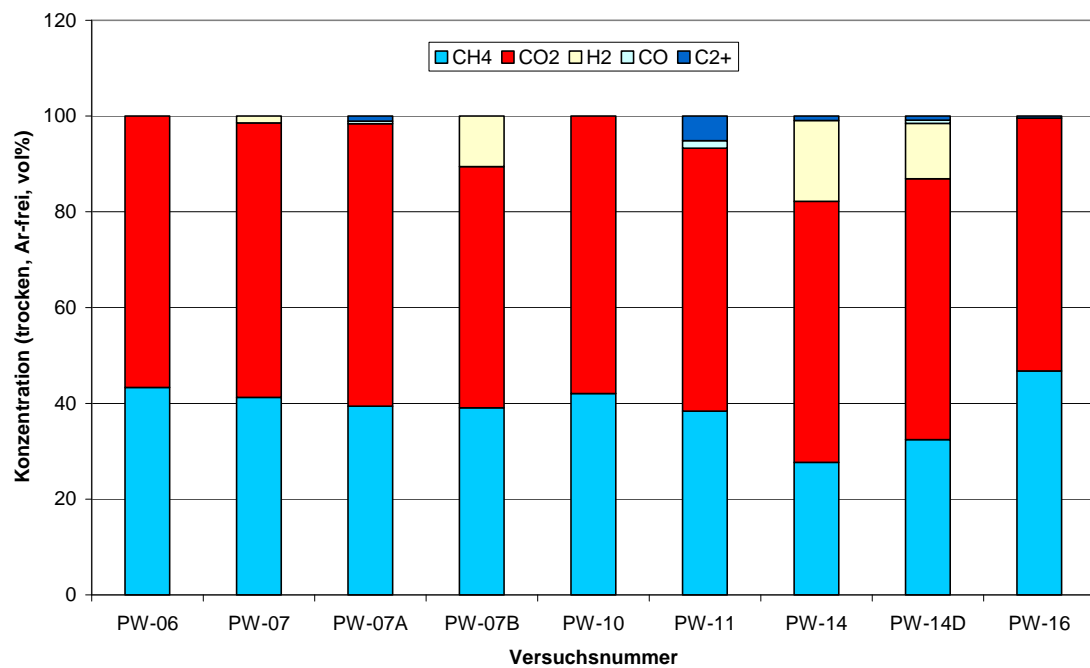


Abb. 13: Gaszusammensetzung (trocken, Ar-frei) der Versuche mit Ru/C.

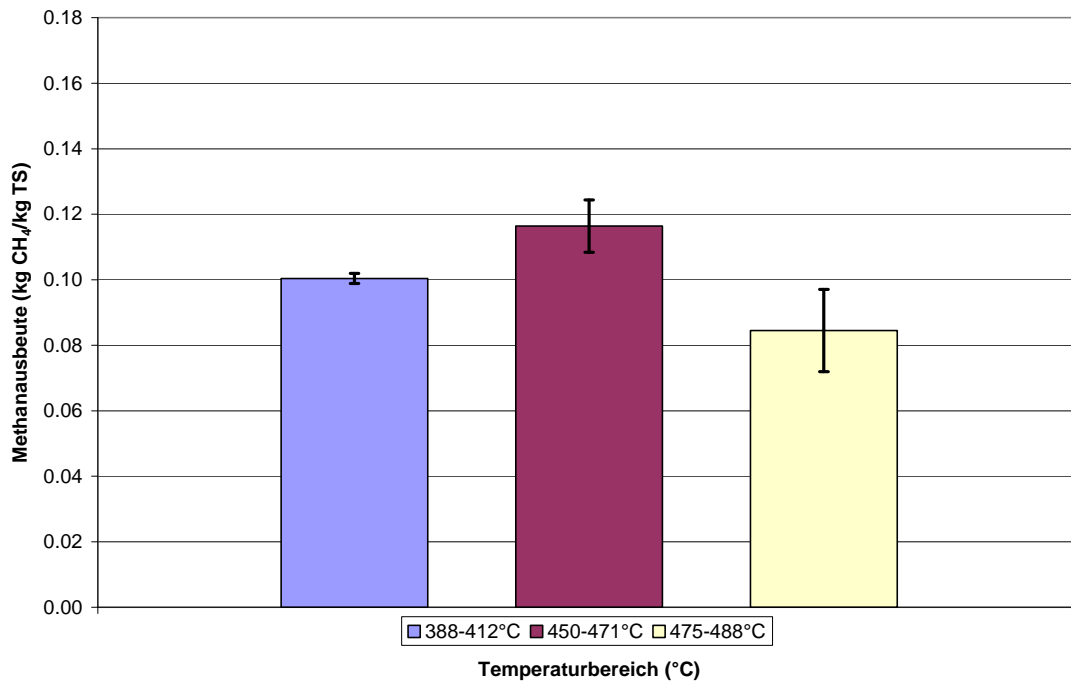


Abb. 14: Methanausbeute bei verschiedenen Temperaturen für Ru/C.

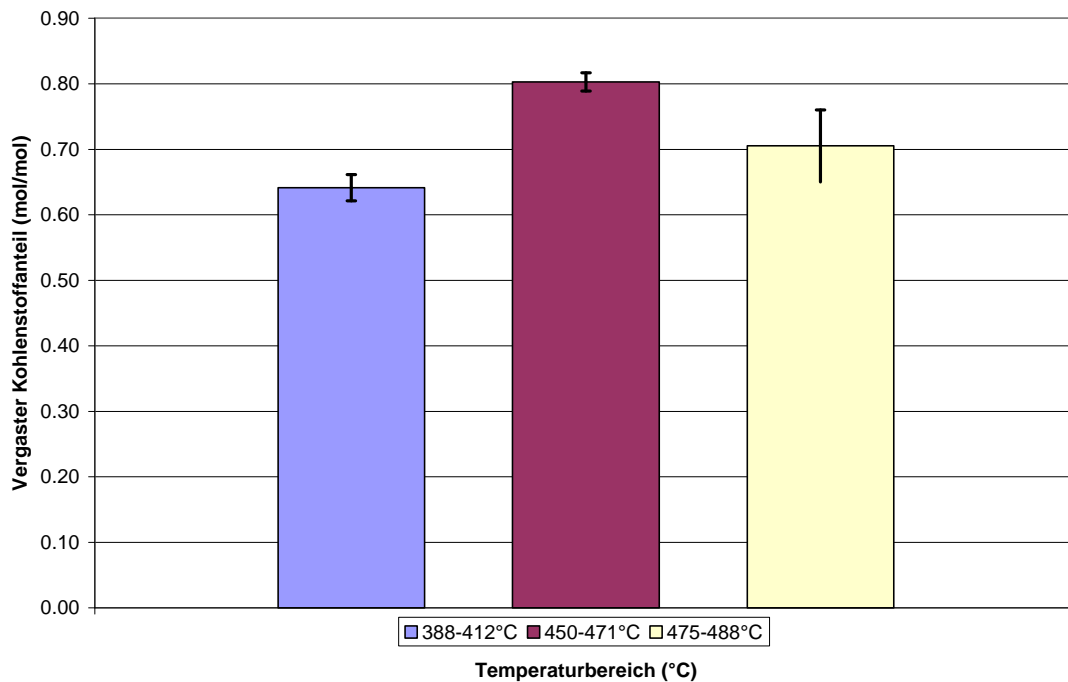


Abb. 15: Kohlenstoffvergasung in Abhängigkeit der Temperatur für Ru/C.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 480°C brachte keine Verbesserung. Der Kohlenstoff-Umsatz ging sogar leicht und die Methanausbeute deutlich zurück, siehe Abb. 14 und 15. Eine Erklärung dafür wird im nächsten Abschnitt gegeben. Der Rückgang der Methanausbeute ist zusätzlich durch eine Reduktion der Gleichgewichtsausbeute bei steigender Temperatur bedingt.

Analyse des Reaktionsverlaufs im Miniautoklaven

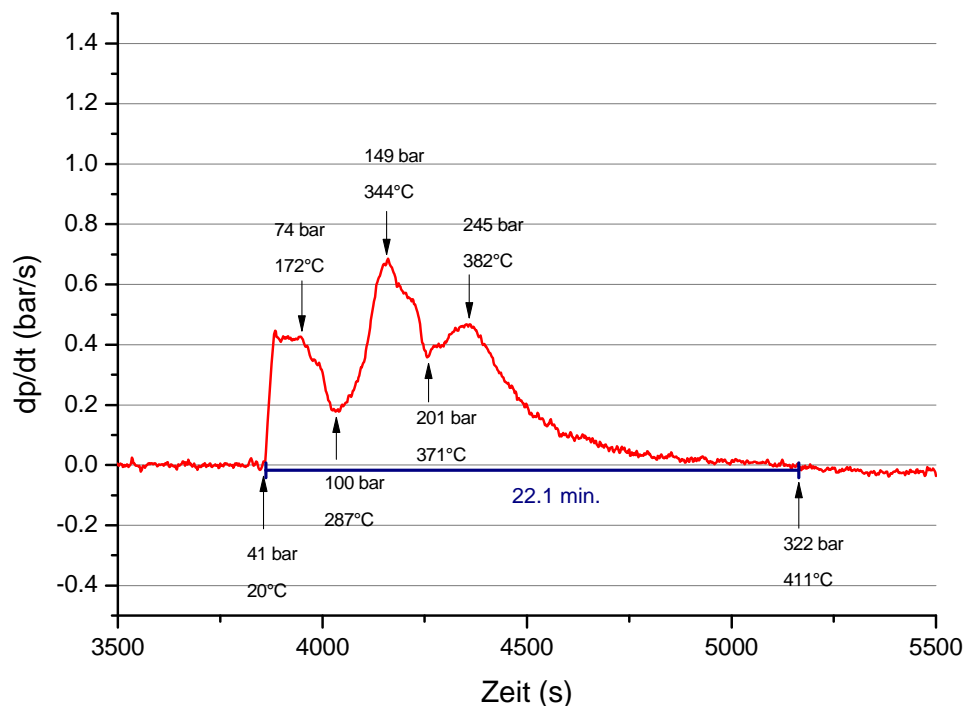


Abb. 16: Steigung des Druckverlaufs während des Versuchs PW-06.

Wie anhand der Grafik 16 dargestellt ist, läuft die Vergasung des Presswassers ziemlich schnell ab. Die zeitliche Änderung des Drucks im Reaktor, dp/dt , ist ein Mass für die „Heftigkeit“ der Vergasung. $dp/dt = 0$ (bei konstanter Temperatur) bedeutet, dass keine Vergasung mehr stattfindet. Im Versuch PW-06 änderte sich der Druck im Reaktor nach ca. 22 min. nach Versuchsstart nicht mehr. Dazwischen sind verschiedene Phänomene anhand der Druckänderung feststellbar. Das Eintauchen des Reaktors in das vorgeheizte Sandbad bewirkte einen sehr raschen Druckanstieg, der sich auf einen konstanten Wert von ca. 0.4 bar/s einpendelt. Dann nahm der Druckanstieg wieder ab bis auf einen Wert von 0.18 bar/s. An diesem Punkt nahm der Druckanstieg wieder zu bis zu einem Maximum von 0.68 bar/s. Dies schreiben wir der Gasbildung durch Decarboxylierung und vermutlich bereits der Vergasung zu CO , CO_2 , H_2 zu. Nun ging der Druckanstieg wieder zurück, vermutlich weil die Aufheizrate in der Nähe des kritischen Punktes kleiner wurde. Ab einer Temperatur von ca. 371°C nahm der Druckanstieg wieder zu, was einerseits mit dem Übergang ins überkritische Gebiet, andererseits auch mit zusätzlicher Gasbildung zusammenhängen könnte. Ab ca. 382°C nahm der Druckanstieg kontinuierlich bis auf Null ab. Das lässt sich mit einer abnehmenden Stärke der Vergasungsreaktionen oder/und dem Ablaufen der (langsameren) Methanierungsreaktion erklären. Da im Versuch PW-06 die Kohlenstoffvergasungseffizienz nur 68% betrug, könnte dies ein Indiz auf eine Deaktivierung des Katalysators oder auf das Vorhandensein von nicht vergasbaren Komponenten sein. Möglicherweise fallen ab ca. 382°C Salze aus und deaktivieren den Katalysator durch Ablagerung (Fouling). Denkbar ist bei diesen Temperaturen auch eine Bildung von Koks, der nicht vergasbar ist.

Dieser Verlauf erklärt auch, warum eine Verlängerung der Reaktionsdauer von 60 min. auf 120 min. (PW-10) keine höhere Gasausbeute ergeben kann: Die Reaktion ist bei 400°C bereits nach ca. 22 min. abgeschlossen. Eine längere Reaktionszeit könnte sogar negative Auswirkungen haben, indem aus unvergaster Organik nicht vergasbarer Koks gebildet wird (sekundäre Verkokung).

Der organische Anteil (bestimmt als Glühverlust) der festen Rückstände nach den Versuchen mit dem Ru/C-Katalysator macht noch 5-11% des organischen Anteils des Presswassers aus. Es liegt also noch unvergaste (feste) Organik vor.

Beurteilung der Vergasung

Der maximal erreichte Kohlenstoffumsatz zu gasförmigen Produkten, GE_C , beträgt 85% im Versuch PW-11. Theoretisch sind 100% möglich. Die Kohlenstoffbilanz (Abb. 9) gibt Aufschluss darüber, wo der nicht vergaste Kohlenstoff verblieben ist. Es sind dies vor allem in der wässrigen Phase gelöste Substanzen sowie Kohlenstoffverbindungen im festen Rückstand. Die in den beiden organischen Phasen gelösten Komponenten machen einen zusätzlichen, aber relativ kleinen Anteil des nicht vergasteten Kohlenstoffs aus. Einzig bei den Versuchen PW-11 und PW-14D ist dieser Anteil mit demjenigen in der wässrigen Phase vergleichbar.

Prinzipiell kommen folgende Gründe für eine unvollständige Vergasung in Frage:

- Deaktivierung des Katalysators durch verschiedene Ursachen: Vergiftung z.B. durch Schwefelkomponenten, Fouling (Ablagerungen: Salze, Korrosionsprodukte, Sand), Auslaugen von Ruthenium, Kohlenstoffbildung auf dem Ruthenium, Sintern des Rutheniums
- Vorliegen schwer vergasbarer (gelöster) Substanzen
- Vorliegen von nicht vergasbarem Koks
- Ungenügende Durchmischung von Katalysator und fluider Phase im Batchreaktor. Dadurch könnten sich Bereiche im Reaktor bilden, die gar nie mit dem Katalysator in Berührung kommen. Ebenfalls denkbar ist, dass ein Teil der gelösten Organik in den kalten, oberen Teil des Reaktors aufsteigt und sich so der Vergasung entzieht. Diese Effekte werden zurzeit im Rahmen eines anderen Projekts untersucht.
- In der wässrigen Phase gelöstes CO_2 (TIC) wurde nicht zur Gasphase gezählt. Dadurch würde sich der Anteil vergasteten Kohlenstoffs leicht erhöhen und der unvergaste Anteil in der Wasserphase leicht zurückgehen.

Das vor der Reaktion zugegebene Argon dient als Indikator für Lecks während des Versuchs und nach dem Versuch bei der Gasprobenahme. Die Wiederfindung des Argons lag immer über 100%, was ein Charakteristikum unseres Batchreaktors ist, da dies auch bei anderen Versuchsserien beobachtet wurde. Wiederfindungen im Bereich von 105-115% entsprechen daher einem leckfreien Versuch. Bei diesen Versuchen können folgende Ursachen für eine (zu) tiefe Kohlenstoffvergasung und Methanausbeute ausgeschlossen werden:

- Gasverluste während des Versuchs
- Gasverluste bei der Gasprobenahme
- Abweichungen bei der Bestimmung des entnommenen Gasvolumens

Obwohl bezüglich des Schwefelanteils als bekanntes Katalysatorgift ein Überschuss an Katalysator benutzt wurde (siehe Verhältnis von Ruthenium zu Schwefel, Ru/S, im Anhang), kann eine weitere Deaktivierung durch ausfallende Salze oder feine Sandpartikel eingetreten sein. Dies zeigt die beschränkte Aussagekraft von Batchexperimenten bei (stark) salz- und partikelhaltiger Biomasse wie dem Presswasser. In einem kontinuierlichen Versuch würden diese festen Anteile im Salzabscheider weitgehend abgeschieden, bevor das Fluid auf den Katalysator trifft. Auch das Problem der Durchmischung stellt sich in einem kontinuierlichen Versuch nicht, da wir einen Festbettreaktor unter (lokal) turbulenten Strömungsbedingungen benutzen.

Die typischen Merkmale einer Katalysator-Deaktivierung, wie hohe CO - und H_2 -Werte im Produktgas, fehlen bei diesen Versuchen. Da aber bei den Aufheizversuchen ohne Katalysator nach 10 min. ebenfalls kaum CO und H_2 gebildet wurde, ist diese Feststellung zu relativieren.

Auch die Frage, ob der feste Kohlenstoff als Folge (oder unabhängig von) einer Deaktivierung des Katalysators gebildet wurde, kann nicht beantwortet werden. Einen gewissen Hinweis, dass tatsächlich eine Deaktivierung des Katalysators stattgefunden haben muss, geben die gelösten Substanzen zusammen mit dem Reaktionsverlauf (Abb. 16): In Gegenwart eines noch aktiven Katalysators sollten diese gelösten Substanzen aus

der bisherigen Erfahrung einigermaßen vergasbar sein. Selbst bei schlecht vergasbaren Substanzen würde dp/dt einen leicht positiven Wert annehmen. Dies ist jedoch nicht der Fall, so dass von einer Katalysatordeaktivierung ausgegangen werden kann. Analysen der gebrauchten Katalysatoren sollten hierzu klareren Aufschluss ergeben.

Beurteilung der Methanbildung

Die maximale Methanausbeute beträgt 0.125 g/g TS und wurde bei 450°C im Versuch PW-07B erreicht. Das sind 71% der theoretisch maximalen Ausbeute (0.175 g/g TS) oder 76% der maximalen Ausbeute im chemischen Gleichgewicht bei 450°C und 300 bar (0.164 g/g TS). Folgende Gründe kommen für die geringere Ausbeute in Frage:

- Die unvollständige Vergasung (Gründe siehe oben).
- Abweichungen bei der Gasanalyse (Kalibration des Gaschromatographen). Hier zeigen die mit dem Flammenionisationsdetektor gemessenen Methankonzentrationen leicht höhere Werte.
- Vergiftung derjenigen aktiven Zentren auf dem Katalysator, auf welchen die Methanierung abläuft. Diese Hypothese würde zu den Versuchen PW-07B, PW-14 und PW-14D passen, welche noch unreaktierten Wasserstoff im Produktgas aufweisen.
- Eine Unsicherheit besteht ebenfalls bei der Berechnung der theoretisch maximalen Methanausbeute, da es nicht klar ist, ob das im Presswasser enthaltene Carbonat an der Methanierung teilnimmt. Wir haben angenommen, dass der Carbonat-Kohlenstoff ebenfalls methanisiert werden kann, was die maximal mögliche Methanausbeute erhöht.

Eine Fehlerrechnung müsste zudem zeigen, wie gross die Konfidenzintervalle der gemessenen Methanausbeuten tatsächlich sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die erreichten Vergasungs-Umsätze und Methanausbeuten mit dem Ru/C-Katalysator in Anbetracht der komplexen Mischung des Feeds und der Limitierungen des Batchreaktors (keine Salzabscheidung, keine aktive Durchmischung) als gut zu beurteilen sind.

Unterschiede zwischen Ru/C und Ru/ZrO₂.

In einer früheren Arbeit zur Vergasung von Glycerin fiel der Ru/ZrO₂-Katalysator durch eine deutlich höhere Toleranz gegenüber K₂SO₄ auf als Ru/C [Brandenberger, 2007]. Deshalb wurde diesem Katalysator auch eine bessere Performance mit echter Biomasse vorausgesagt. Bei allen Versuchen in dieser Arbeit schnitt der Katalysator Ru/ZrO₂ nun aber deutlich schlechter ab als der Ru/C (siehe Abb. 8). Hierfür kommen folgende Gründe in Frage:

- Geringere Dispersion des Rutheniums auf dem ZrO₂-Träger, was zu grösseren Ru-Kristalliten und infolgedessen zu einer geringeren Aktivität führt.
- Schlechtere Kontaktierung und/oder Durchmischung der fluiden Phase mit dem Katalysator infolge der höheren Dichte des Ru/ZrO₂.
- Ungünstigere Porenstruktur des Ru/ZrO₂, welche den Zugang der organischen Moleküle zu den aktiven Zentren erschwert.
- Insgesamt weniger aktive Zentren als beim Ru/C.
- Schnelle Deaktivierung des Ru/ZrO₂.

Um genauere Angaben machen zu können, sind detaillierte Analysen am frischen und gebrauchten Katalysator nötig, die wir im Anschluss an dieses Projekt im Hinblick auf eine wissenschaftliche Publikation in Angriff nehmen möchten.

Arbeitspaket 3

Verfahrensschema der HTV

Der am PSI entwickelte hydrothermale Vergasungs-Methanierungsprozess ist in Abb. 17 vereinfacht dargestellt. Die Biomasse mit einem TS-Gehalt von 15-30 Gew% wird, falls nötig, nass zerkleinert und mittels einer Hochdruckpumpe bei ca. 300 bar in den Reaktor gefördert. Dabei wird die Suspension auf 350-380°C vorgeheizt, was zur Hydrolyse und Aufspaltung der Biopolymere (Cellulose, Lignin, Proteine, Fette) führt. Vor der eigentlichen katalytischen Vergasung und Methanierung werden die störenden Salze und Katalysatorgifte aus dem Prozessstrom entfernt. Dies geschieht im Salzabscheider bei 400-450°C. Die benötigte Wärme wird durch heiße Rauchgase eines mit Produktgas gespeisten Brenners von aussen in den Salzabscheider eingebracht. Beim Eintritt ins überkritische Gebiet (ca. 400°C bei 300 bar) fallen die meisten Salze aus. Dadurch lässt sich eine weitgehende Abtrennung der Salze vor dem Katalysatorbett erreichen. Nach der katalytischen Reformierung der hydrolysierten Biomasse-Bestandteile zu CH_4 , CO_2 und H_2 wird das Wasser-Gas-Gemisch gekühlt und ein Teil der frei werdenden Wärme für die Vorwärmung des Feeds eingesetzt. Das Wasser wird abgetrennt und das Produktgas entspannt. Ein Teil des Produktgases kann zu Strom und Prozesswärme umgewandelt werden. Nach Abtrennung von CO_2 und H_2 erhält man Methan in Einspeisequalität. Benötigt man das Methan unter hohem Druck (bis ca. 280 bar), kann das CO_2 mittels einer Hochdruckwäsche aus dem Gasstrom herausgewaschen werden.

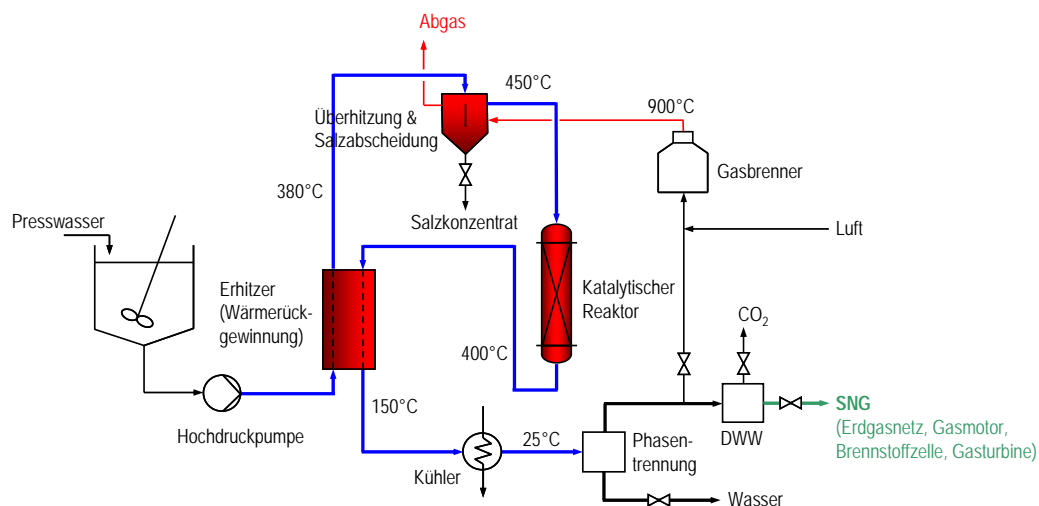


Abb. 17: Vereinfachtes Schema der hydrothermalen Vergasung (HTV) mit groben Temperaturangaben. Der Systemdruck beträgt 250-300 bar. In diesem Projekt wurde die Abtrennung des CO_2 nicht berücksichtigt, da die Endnutzung in einem BHKW erfolgen soll.

Verfahrenskonzept Kompogas-HTV

Ausgehend von einer Massenbilanz einer typischen Kompogasanlage (ähnlich der Kompogasanlage in Klingnau mit einer Kapazität von 20'000 t Frischmasse pro Jahr), wurde die Massenbilanz der kombinierten Kompogas-HTV-Anlage berechnet (siehe Abb. 18). Folgende Annahmen wurden getroffen:

- Bei einer Kompogasanlage erfolgt die Befeuchtung des Fermenterinputs mit zurückgeführtem Presswasser, das zum Teil mit Meteorwasser gemischt wird. Für die kombinierte Kompogas-HTV-Anlage erfolge die Befeuchtung nur mit Prozesswasser aus der HTV. Es bleibt zu untersuchen, wie sich die im Prozesswasser enthaltenen Restkomponenten der unvergasten Organik und der Salze auf den Fermentationsprozess auswirken.
- Der TS-Gehalt am Eintritt des Fermenters wird bei 28% gehalten (gleich wie bei der Kompogasanlage ohne HTV).

- Der TS-Anteil des zur Befeuchtung zurückgeführten Presswassers im Fall ohne HTV sei gegenüber der Fermentation inert, d.h. der Wegfall der zusätzlichen TS aus dem Presswasser führt nicht zu einer tieferen Biogasausbeute im Fermenter.
- Die Entwässerung der fermentierten Biomasse ergebe das gleiche Presswasser wie im Fall ohne HTV.

Durch den Wegfall der mit dem Presswasser zurückgeführten Trockensubstanz verkleinert sich die Raumbelastung des Fermenters. Dies führt wiederum zu einer leicht höheren Biogasausbeute im Fermenter. Der Puffertank zwischen Kompogas- und HTV-Anlage sei geschlossen resp. entlüftet. Es sind daraus keine Emissionen zu erwarten. Um die Massenbilanz über die HTV zu schliessen, wurden ebenfalls die Luft- und Abgasströme angegeben, welche sich aus der Verbrennung eines Teils des Produktgases ergeben, um die HTV-Anlage thermisch autark zu betreiben. Netto *entsteht* so wegen der Verbrennung von Methan über die ganze HTV-Anlage *Wasser*, obwohl der hydrothermale Vergasungsschritt netto *Wasser verbraucht*.

Die berechnete Zusammensetzung (Massenanteile) des Salzkonzentrats für den Basisfall (15% TS am Eintritt der HTV) ist wie folgt:

- 51.7% Wasser
- 43.7% Asche und Salze
- 4.6% Organik

In unserer Prozessmodellierung wurde angenommen, dass das Salzkonzentrat mit einem TS von 47% noch fliessfähig und somit einfach aus dem Prozess ausgeschleust werden kann. Es liegen keine Erfahrungen vor mit einem solchen Salzkonzentrat, das neben den Salzen und dem Wasser auch noch Organik und Asche (vor allem Sand) enthält. Um diesen wichtigen Punkt abzuklären, wäre eine Versuchskampagne in unserer kontinuierlichen Laboranlage KONTI-2 nötig.

Anmerkung: Bei der in Abb. 18 dargestellten Massenbilanz wurde das gesamte nach der Entwässerung anfallende Presswasser als Feed für die HTV betrachtet. Bei den Berechnungen in Tabelle 6 wurde von einem anderen Verfahrenskonzept ausgegangen: Die Befeuchtung des Fermenters erfolge weiterhin mit einem Teil des Presswasser (wie im Falle ohne HTV), und nur das überschüssige Presswasser gelange in die HTV. Dadurch stehen für die HTV nur ca. 50% der gesamten Presswassermenge zur Verfügung. Für den Fall, wo das gesamte Presswasser vergast würde, errechnen sich aufgrund der tieferen spezifischen Anlagenkosten tiefere Gestehungskosten für das Biomethan.

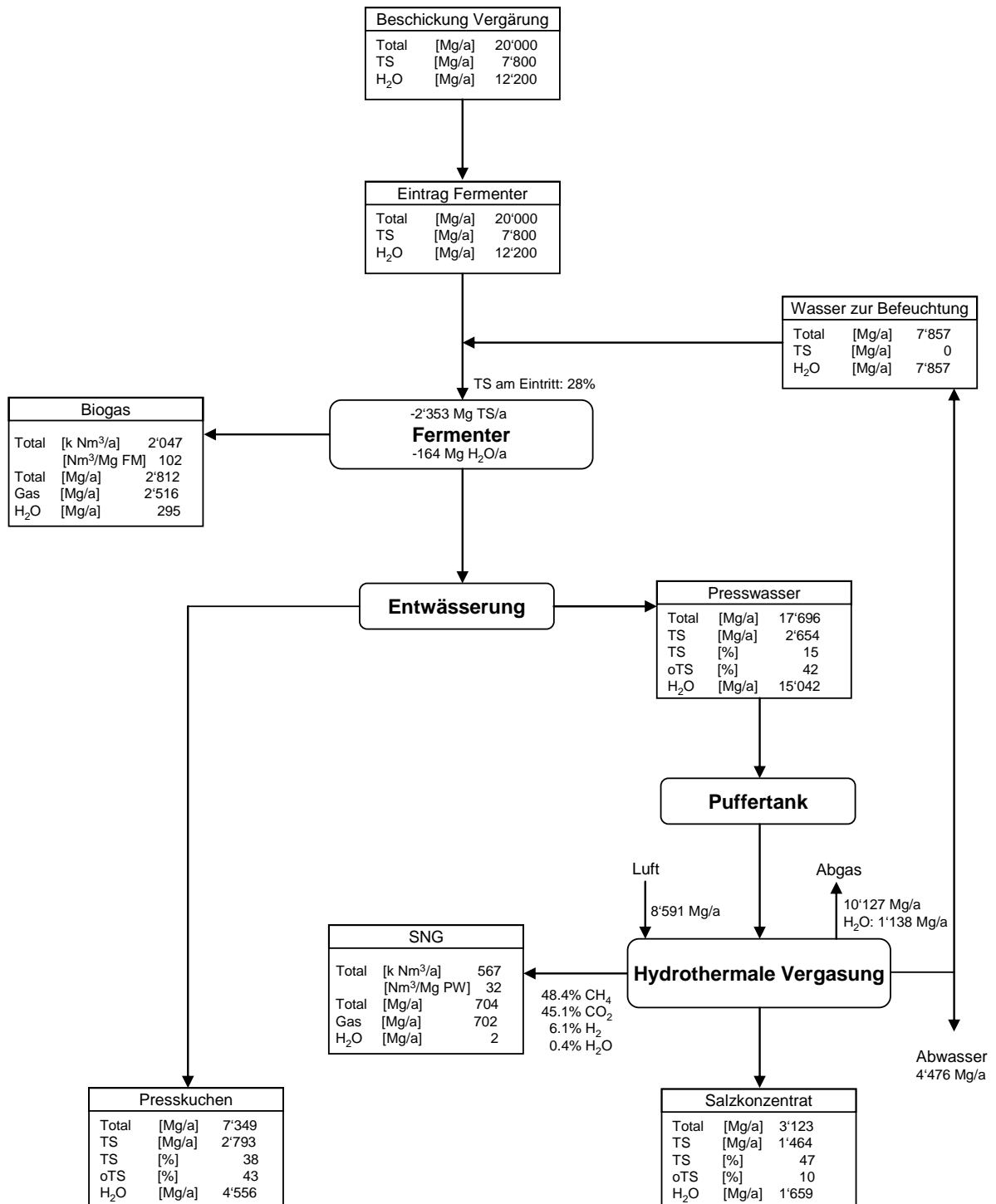


Abb. 18: Massenbilanz einer Kompogas-Anlage mit einem Jahresdurchsatz von 20'000 t Biomasse mit hydrothormaler Vergasung des Presswassers. Dargestellt ist der Basisfall, d.h. ohne Aufkonzentrierung des Presswassers (siehe Tabelle 5).

Nicht betrachtet wurde in diesem Projekt die weitergehende energetische Integration beider Anlagen. Denkbar ist die Beheizung des Fermenters über Abwärme aus der HTV sowie Einkoppelung von Abwärme aus dem BHKW in die HTV. Ebenfalls nicht betrachtet wurde die zusätzliche Stromproduktion mit Abwärme aus der HTV.

THG-Minderung

Anhand der Ökobilanz der Kompogas-Anlage in Otelfingen [Xpo, 2009] und der Ökobilanz der hydrothermalen Vergasung von Gülle [Luterbacher, 2007; 2009] wurden die THG-Emissionen abgeschätzt, wenn das Presswasser in der HTV vollständig vergast wird und die Nährsalze als anorganisches Konzentrat zurückgewonnen werden. Dabei wurde angenommen, dass der nachgelagerte Schritt des Transports des Nährsalzkonzentrats zum Kunden die gleichen THG-Emissionen verursacht wie für die Menge Presswasser mit gleichem Nährstoffinhalt. Es wurde zudem angenommen, dass die Ausbringung des Nährsalzkonzentrats aus der HTV keine THG-Emissionen verursache, da es nach entsprechender Aufarbeitung (insbesondere die Abtrennung der Restorganik) nur anorganische Nährstoffe enthält (N, P, K-Salze) und somit weder CO₂ noch CH₄ bilden kann.

Da im bilanzierten Zeitraum das Presswasser in Otelfingen gratis an die Kunden abgegeben wurde und die Allokation der Emissionen über den Preis erfolgte, wurden der Herstellung des Presswassers keine Emissionen alloziert. Für die Emissionen aus den Absatzbecken wurde eine Abschätzung für die Kompogas-Anlage in Oensingen herangezogen. Dort wurde allerdings nur das Methan quantifiziert (kein CO₂, NH₃, N₂O). Die angegebenen Emissionen beziehen sich auf das *gesamte* Presswasser, also auch auf den zur Befeuchtung zurückgeführten Teil.

Tab. 4: THG-Bilanz für 1 Tonne Presswasser mit 15% TS.

	Ohne HTV	Mit HTV
	g CO ₂ -Äquivalent	g CO ₂ -Äquivalent
THG-Emissionen aus Absatzbecken	14'000	0
THG-Emissionen aus HTV	0	~ 0
THG-Emissionen aus Transport	1'540	1'540
THG-Emissionen aus Ausbringung	12'400	0 / 12'400
Total	27'940	1'540 / 13'940
	100%	5.5% / 50%

In Tabelle 4 sind die Emissionen der beiden Varianten ohne/mit HTV einander gegenübergestellt. Die Daten aus [Luterbacher, 2007] für die HTV von Gülle² wurden wie folgt auf die HTV von Presswasser umgerechnet:

$$E_{PW} = E_G \cdot \frac{H_u(G)}{H_u(PW)} \cdot \frac{TS_G}{TS_{PW}} \cdot \frac{\eta_G^2}{\eta_{PW}^2} \quad (1)$$

Dabei sind E_{PW} und E_G die spezifischen THG-Emissionen pro MJ SNG aus Presswasser resp. aus Gülle, H_u(G) und H_u(PW) die Heizwerte von Gülle resp. Presswasser in MJ/kg TS, TS_G und TS_{PW} die Trockensubstanzgehalte der Gülle und des Presswassers, und η_G und η_{PW} die Netto-Prozesswirkungsgrade der HTV von Gülle resp. Presswasser. Die *absoluten* Emissionen einer HTV-Anlage wurden proportional dem Anlagendurchsatz und umgekehrt proportional dem Netto-Prozesswirkungsgrad angenommen. Durch diese Umrechnung wird den unterschiedlichen Heizwerten von Presswasser und Gülle sowie den unterschiedlichen Prozesswirkungsgraden Rechnung getragen. Ein ineffizienterer Prozess generiert somit mehr THG-Emissionen, da mehr Produktgas verbrannt werden muss und dadurch höhere Emissionen aus dem Brenner entstehen. Wird das SNG aus einem Einsatzstoff mit geringerem Heizwert gewonnen, wird für die Bereitstellung von SNG mit einem bestimmten

² Heizwert der Gülle, H_u(G): 16.3 MJ/kg TS. TS im Feed: 27%. Netto-Prozesswirkungsgrad η_G: 62%.

Energieinhalt ein höherer Durchsatz des Einsatzstoffes benötigt, was höhere absolute Emissionen zur Folge hat.

Luterbacher hatte für die HTV von Gülle zu aufbereitetem SNG spezifische Emissionen E_G von rund 0.11 kg CO₂-Äquivalent pro MJ SNG erhalten. Bei den hier betrachteten Anlagen wird das Rohgas nicht auf SNG-Qualität (96 vol% CH₄) aufbereitet, was zu deutlich tieferen THG-Emissionen durch den Wegfall von CO₂- und Methanverlusten bei der Gasaufbereitung führt. Eine weitere Reduktion gegenüber dem Stand von Luterbacher ist das Auffangen und Verbrennen der Abluft aus der Entspannung des Prozesswassers. Somit belaufen sich die THG-Emissionen noch auf rund 0.016 kg CO₂-Äquivalent pro MJ Rohgas. Mit Gleichung (1) auf das MJ Rohgas aus Presswasser umgerechnet, ergibt sich ein Wert E_{PW} von 0.1 kg CO₂-Äquivalent pro MJ Rohgas. Die weitere Umrechnung auf 1 Tonne Presswasser mit 15% TS ergibt einen Wert von 61.1 kg CO₂-Äquivalent pro Tonne Presswasser. Diese Emissionen stammen grösstenteils vom CO₂, das vom Prozessbrenner der HTV bei der Verbrennung von Produktgas entsteht. Zum Vergleich: Die Prozessmodellierung ergibt für das Brenner-Abgas einen Wert von rund 68 kg CO₂ pro Tonne Presswasser. Dieser Unterschied von 10% liegt innerhalb der Genauigkeit der THG-Abschätzung über die Umrechnung von Luterbachers Daten. Da bei der Ökobilanzierung nur biogenes CH₄, NH₃, N₂O, nicht aber biogenes CO₂ berücksichtigt wird, sind die CO₂-Emissionen aus der HTV für diese Betrachtung nicht relevant. Es verbleibt ein kleiner Anteil vom Bau der Anlage, der jedoch nicht quantifiziert werden kann. Die spezifischen THG-Emissionen aus der HTV sind daher praktisch Null.

Dadurch resultiert für den Fall mit HTV eine Nettoerduktion der THG-Emissionen, die vor allem vom Wegfall der Emissionen aus den Presswasser-Absetzbecken stammt. Selbst wenn angenommen wird, dass das aufbereitete Nährsalzkonzentrat aus der HTV bei der Ausbringung die gleichen THG-Emissionen verursacht wie das Presswasser, ergibt sich eine Nettoerduktion der THG-Emissionen von 50%. Die Vergasung von Presswasser macht daher aus ökologischer Sicht Sinn.

Luterbacher hat ebenfalls die Minderung der THG-Emissionen berechnet, die durch das nicht-Ausbringen von Gülle entsteht (weil hydrothermal zu SNG umgesetzt). Umgerechnet auf den Presswasserfall ergibt das einen Wert von 2.03 t CO₂-Äquivalent pro Tonne Presswasser, was rund 160mal höher ist als der von Kompogas berechnete Wert für die Anlage in Otelfingen.

Ökonomische Analyse

Für die ökonomische Analyse wurde die Nutzung des Biogases resp. SNG in einem BHKW angenommen. Dadurch entfällt eine Gasaufbereitung, wie sie für die Einspeisung in das Erdgasnetz nötig wäre (min. 96 vol% CH₄).

Basisfall

Dies ist eine realistische Schätzung für eine Erstanlage aus heutiger Sicht.

Optimierter Fall

Diese Annahmen würden in Folgeanlagen erreicht werden, die mit einer Kompogasanlage voll integriert sind.

- Höhere Feedkonzentration der HTV
- Höhere Verfügbarkeit der Anlage
- Längere Lebensdauer
- Halbierte Katalysatorkosten, durch Recycling oder tiefere Ru-Preise

- Reduzierter zusätzlicher Personalbedarf, weil Synergie mit bestehender Betriebsmannschaft genutzt werden kann.
- Reduzierte Unterhaltskosten wegen Lerneffekten
- Halbierte Gemeinkosten, weil Werbung, Administration etc. zusammengelegt werden kann.
- Erlös für das Nährsalzkonzentrat eingerechnet.

Tab. 5: Annahmen für die Abschätzung der SNG-Gestehungskosten für einen Standort in der Schweiz.

	Basisfall	Optimierter Fall
Feedkonzentration HTV	15% TS	25% TS
Jährliche Betriebsstunden (Verfügbarkeit)	7'000 h (80%)	8'000 h (91%)
Kapitalzinssatz	5%	5%
Wirtschaftliche Lebensdauer	10 Jahre	15 Jahre
Kosten elektrischer Strom	0.11 Fr./kWh	0.11 Fr./kWh
Personalkosten	69'000 Fr./Personenjahr	69'000 Fr./Personenjahr
Katalysatorkosten	552 Fr./kg	276 Fr./kg
Personalbedarf	5 Personenjahr/Jahr	3 Personenjahr/Jahr
Unterhaltskosten	5% der Anlagekosten	3% der Anlagekosten
Gemeinkosten	50% der Personalkosten	25% der Personalkosten
Erlös für das Nährsalzkonzentrat	0 Fr./t	32 Fr./t ³

Anlagenprofile

Anlage 1: Kompogas-Anlage in Klingnau (20'000 t/Jahr Gärreste, 9'000 t/Jahr Presswasser)

Anlage 2: Kombinierte Klärschlamm-Presswasser-Vergasung bei der ARA Falkenstein. 7'000 t/Jahr Presswasser + 8'740 t/Jahr Klärschlamm (Frischschlamm vor der Faulung, entwässert auf 15% TS).

Anlage 3: Presswasservergasung bei SwissFarmerPower (SFP) in Inwil (37'700 t/Jahr Presswasser). Annahme: TS-Gehalt 15%. Zusammensetzung gleich wie Muster aus Klingnau.

³ abgeschätzt nur anhand des Stickstoffgehalts mit Fr. 1.50 pro kg N.

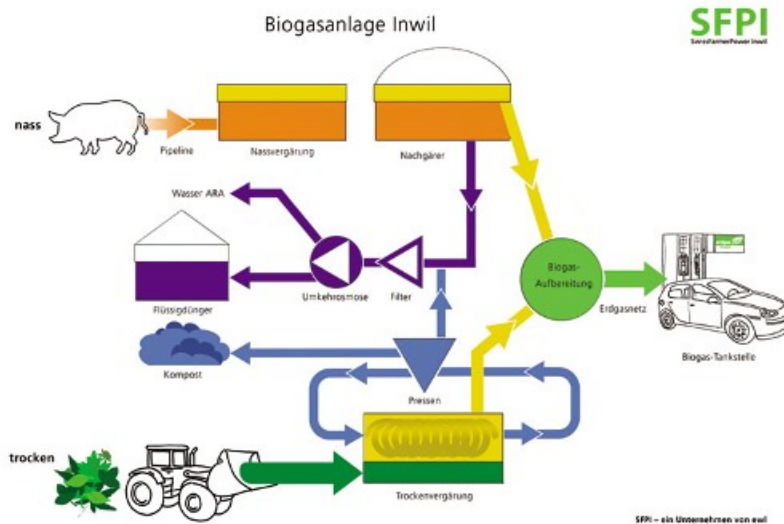


Abb. 19: Vereinfachtes Schema der Stoffflüsse bei der Biogasanlage SFP in Inwil.

Anlage 4: Optimierte Variante: Kompogasanlage maxi (100'000 t/Jahr Gärreste, 45'000 t/Jahr Presswasser).

Tab. 6: Vergleich der 4 Anlagen, jeweils für die beiden Fälle „Basis“ und „optimiert“ (vgl. Tab. 5).

		Anlage 1		Anlage 2		Anlage 3		Anlage 4	
Biomassedurchsatz	t/Jahr	20'000		14'000		61'000		100'000	
Biogasproduktion	m _n ³ /Jahr	2.0 Mio.		1.5 Mio.		3.0 Mio.		10.0 Mio.	
Presswasseranfall	t TS/Jahr	1'350		1'050		5'655		6'750	
Klärschlammanfall ⁴	t TS/Jahr	-		1'311		-		-	
Durchsatz HTV	t/h	1.3	0.7	2.2	1.2	5.4	2.8	6.4	3.4
Netto-Wirkungsgrad HTV	%, Basis H _u	43	45	49	48	45	43	44	45
Gasproduktion HTV	m _n ³ /Jahr	0.294 Mio.	0.306 Mio.	0.748 Mio.	0.737 Mio.	1.27 Mio.	1.23 Mio.	1.48 Mio.	1.55 Mio.
Nährstoffkonzentrat*	t/Jahr	1'573	1'702	2'604	2'847	6'377	7'335	7'795	8'430
Investitionskosten HTV	MFr.	4.9	5.3	5.5	6.0	7.4	7.9	8.1	8.5
Betriebskosten ⁵ HTV	MFr./Jahr	1.5	1.0	1.6	1.1	2.1	1.4	2.3	1.5
Erlös Nährstoffkonzentrat	kFr./Jahr	0	54	0	91	0	235	0	270
Gestehungskosten Gas ⁶	Fr./m _n ³	5.0	3.0	2.2	1.34	1.68	0.95	1.56	0.8
	Fr./kWh	1.0	0.6	0.43	0.27	0.33	0.19	0.31	0.16

* Die Verwendung als hochwertiger Dünger bedingt eine weitere Aufarbeitung (z.B. Abtrennung der Restorganik), die hier nicht berücksichtigt wurde.

⁴ Nur Frischschlamm (Daten: 2009), mittlerer Glühverlust 76%, entwässert auf 15% resp. 25% TS. Es wurde angenommen, dass der organische Anteil die gleiche Elementarzusammensetzung hat wie das Presswasser.

⁵ Inkl. Annuität

⁶ Der Erlös für die Nährstoffe wurde in diesen Kosten berücksichtigt.

Gasproduktion und Gaszusammensetzung

Durch die HTV des Presswassers können je nach Anlage zusätzlich 15-50% der Gasmenge aus dem Fermenter erzeugt werden. Die Anlage 3 erzeugt jährlich beispielsweise 1.9 Mio. m³ aufbereitetes Biogas (Methangehalt ca. 96 vol%), respektive ca. 3 Mio. m³ Rohbiogas⁷ und aus dem Presswasser könnten nochmals ca. 1.2 Mio m³ Rohgas erzeugt werden.

Die Zusammensetzung des Rohgases aus der HTV-Anlage (siehe Tab. 7) enthält weniger Methan (ca. 48 vol%) als Biogas und einen zusätzlichen Anteil Wasserstoff (4-6 vol%). Durch Herauswaschen des CO₂ könnte der Methangehalt erhöht werden, wobei aber auch der Wasserstoffgehalt ansteigen würde. Die kalorischen Werte der Rohgase sind mit den Werten für nicht aufbereitetes Biogas vergleichbar.

Tab. 7: Berechnete Rohgaszusammensetzungen der verschiedenen Anlagen, jeweils für die beiden Fälle „Basis“ und „optimiert“ (vgl. Tab. 5).

		Anlage 1		Anlage 2		Anlage 3		Anlage 4	
CH ₄	Vol%	48.5	48.3	48.6	48.2	48.5	48.3	48.5	48.3
CO ₂	Vol%	44.9	47.0	45.7	47.4	44.9	47.0	44.9	47.1
H ₂	Vol%	6.1	4.3	5.3	4.0	6.1	4.2	6.1	4.2
H ₂ O	Vol%	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4
CO	ppmv	503	610	520	707	503	600	502	606
Dichte	kg/m _n ³	1.24	1.28	1.25	1.28	1.24	1.28	1.24	1.28
Heizwert H _u	MJ/m _n ³	18.1	17.8	18.0	17.8	18.1	17.8	18.1	17.8
	MJ/kg	14.6	13.9	14.4	13.8	14.6	13.9	14.6	13.9
Wobbe-Index (unterer)	MJ/m _n ³	18.5	17.9	18.3	17.8	18.5	17.9	18.5	17.9

Netto-Prozesswirkungsgrad

Dieser bewegt sich bei den Anlagen, die nur mit Presswasser gefahren werden, zwischen 43 und 45%. Die kleinen Unterschiede entstehen durch die Veränderung des Salzentnahmestroms. Für die Co-Vergasung von Presswasser und ungefaultem Klärschlamm (Anlage 2) beträgt der Wirkungsgrad 5 Prozentpunkte mehr. Der Hauptgrund dafür ist der höhere Organikanteil des Klärschlammes gegenüber dem Presswasser.

Es fällt weiter auf, dass die höhere Feedkonzentration von 25% TS nicht in einen höheren Prozesswirkungsgrad umgesetzt werden kann, da bei der höheren Feedkonzentration aufgrund des hohen Anorganikanteils der Salzentnahmestrom vergrößert werden muss (31% vs. 17% des Feedstromes).

Der minimale Prozesswirkungsgrad von ca. 60% für einen wirtschaftlichen Anlagenbetrieb wird bei keiner Anlage erreicht. Gründe:

- Der hohe Anorganikanteil
- Die (im vorliegenden Prozessschema) fehlende Wärmerückgewinnung aus der Salzschlacke
- Der Verlust an Organik über die Salzschlacke

Daher bringt die Aufkonzentrierung praktisch nichts punkto Wirkungsgrad, da ein entsprechend höherer Salzschlacken-Massenstrom ausgeschleust werden muss (31% vs. 17%). Ein höherer Wirkungsgrad von Einsatzstoffen mit einem hohen Salz- und Aschegehalt kann nur durch eine Anpassung des Prozesses erreicht werden.

⁷ Annahme: Methangehalt im Rohgas 60 vol%

Ein höherer Prozesswirkungsgrad führt zudem direkt zu einer Reduktion der THG-Emissionen, da bei einem effizienteren Prozess weniger Produktgas zur Bereitstellung der Prozesswärme verbrannt werden muss.

Anlage- und Betriebskosten

Aufgrund der relativ kleinen Presswassermengen (resp. höheren Betriebsstunden bei den optimierten Varianten) sind die Durchsätze der HTV-Anlagen 1, 2, 3-opt und 4-opt unterhalb des für einen wirtschaftlichen Betrieb anzustrebenden Mindestdurchsatzes von ca. 4-5 t/h. Zum Vergleich: Die geplante Pilot- und Demonstrationsanlage soll einen Durchsatz von 1 t/h haben.

Die Aufkonzentrierung führt zwar zu einer kleineren Anlage, diese kostet aber aufgrund der teuren Aufkonzentrierung trotzdem mehr als die grössere Anlage ohne Aufkonzentrierung. Die kleinere Anlage hat aber tiefere Betriebskosten.

Empfehlung: Presswasser nicht aufkonzentrieren, sondern Zuschlagstoff mit hohem Organikanteil zumischen (z.B. Sägemehl).

Gestehungskosten des Gases

Diese liegen zwischen CHF 1.0/kWh bei der ungünstigsten Anlage 1-basis und 0.16 CHF/kWh bei der günstigsten Konfiguration der Anlage 4-opt. Die angestrebten Kosten von ca. 0.07 CHF/kWh können auch im günstigsten Fall nicht erreicht werden. Weitere Modellrechnungen mit veränderten Parameterwerten zeigen, dass solch tiefe Gestehungskosten nur mit substantiellen Erlösen aus der Annahme der Biomasse und dem Nährsalzkonzentrat erreicht werden können.

Diesbezüglich erscheint die Anlage 2 (Vergasung von Presswasser und Klärschlamm) am erfolgversprechendsten, wenn für den Klärschlamm eine Entsorgungsgutschrift in die Berechnungen einbezogen wird. Beträgt diese min. 1'242 CHF/t Klärschlamm-TS (Basisfall) resp. 751 CHF/t Klärschlamm-TS (optimierter Fall), so kann das Rohgas zu Nullkosten hergestellt werden. Die thermische Entsorgung von entwässertem Schlamm (inklusive Transport zur Entsorgungsanlage) kostete gemäss einer Erhebung des BAFU im Jahr 2001 zwischen 608 CHF/ t TS im Zementwerk und 802 CHF/ t TS in einer KVA [Laube, 2004]. Somit liegt die zu erzielende Entsorgungsgutschrift zumindest für den optimierten Fall innerhalb dieser Bandbreite.

Folgerungen

- Koks wurde beim Aufheizen gebildet und lag nach den Vergasungsexperimenten in geringerer Menge vor. Der Einfluss der Versuchsparameter auf die Koksbildung ist nicht eindeutig.
- Ru/C schnitt bei allen Versuchsbedingungen deutlich besser ab als Ru/ZrO₂.
- Eine Temperatur von 450°C ergab einen höheren Kohlenstoff-Umsatz und eine höhere Methanausbeute. Bei 480°C gingen beide Parameter wieder zurück.
- Eine Verdoppelung der Reaktionszeit von 60 min. auf 120 min. bewirkte keine erhöhte Vergasung (bei 400°C).
- Die maximal erreichbaren Werte für den Kohlenstoff-Umsatz (100%) und die Methanausbeute (ca. 0.16 kg CH₄/kg TS bei 450°C und 16% TS) konnten im Rahmen dieses Projekts nicht erreicht werden.
- Die Gestehungskosten für das SNG betragen Fr. 1.0/kWh bis Fr. 0.16/kWh. Ein wirtschaftlicher Betrieb nur mit Presswasser erscheint mit Kompogasanlagen in der Schweiz nicht machbar.

- Die Co-Vergasung von Presswasser mit Klärschlamm oder Kompogas-Festdünger erscheint als eine ökonomisch interessante Alternative und sollte weiter verfolgt werden.

Empfehlungen für weitere Untersuchungen und Abklärungen

Aus ökonomischer Sicht erscheint ein Konzept gemäss der Anlage 2 mit der Co-Vergasung von Klärschlamm und Presswasser (ARA Falkenstein in Oensingen) als erfolgversprechendster Weg. Aus Sicht der weiteren Verfahrensentwicklung sind folgende Punkte zu vertiefen:

Analytik, Forschung

- Untersuchung des festen Rückstandes auf primären und sekundären Koks zum Verständnis und zur Minimierung der Koksbildung.
- Weitergehende Untersuchungen der gebrauchten Katalysatoren, um deren Alterung zu beurteilen.
- Weitere Batchversuche mit Optimierung der Versuchsbedingungen zur Erreichung einer möglichst vollständigen Vergasung.
- Fraktionierte Analyse des Presswassers nach van Soest bezüglich der Strukturpolymere Cellulose, Hemicellulose, Lignin sowie der Extrahierbaren und der Restasche.
- Messung des unteren und oberen Heizwerts der Presswassermuster zum Vergleich mit den berechneten Werten (beeinflusst die Berechnung des Wirkungsgrades).
- Messung der Wärmetönung beim Aufheizen des Presswassers (Hydrolyse ohne Katalysator). Dieser Wert ist wichtig für die Prozesssimulation und beeinflusst die Berechnung des Wirkungsgrades stark.
- Salzabscheideversuche mit einer Modelllösung, die den gemessenen Salzgehalten entspricht.
- Einen Kurzzeitversuch (ca. 6 h) auf der kontinuierlichen Anlage KONTI-2. Dadurch könnten einige der Annahmen überprüft werden, z.B. die Abtrennbarkeit und die Zusammensetzung der Salzschlacke. Ein Förderaggregat für Schlämme wird für diese Anlage ab ca. Mitte 2011 zur Verfügung stehen.

Kostenschätzung

- Verbesserte Kostenschätzung für die Anlagekosten in Abhängigkeit vom Durchsatz für einen spezifischen Feed und Standort.

Anlagentechnik

- Überarbeitung des Verfahrenskonzepts für salz- und aschereiche Biomassen: Abtrennung und Rezyklierung der Organik aus der Salzschlacke.

Falls in einem Folgeprojekt weitere Abklärungen hinsichtlich der Umsetzung gemacht werden sollen, wird empfohlen, auch den Umsetzungspartner des PSI für die HTV-Technologie, die Hydromethan AG, einzubeziehen.

Danksagung

Folgende Personen haben zu diesem Projekt beigetragen:

M. Schubert, A. Schuler, H. Zöhrer, J. Müller, M. Brandenberger, S. Brütsch (alle PSI); M. Schneider (ETHZ); M. Josic (AgroLab GmbH).

Abkürzungen

AP	Arbeitspaket
ar	as received
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BAFU	Bundesamt für Umwelt
BHKW	Blockheizkraftwerk
DOC	Dissolved Organic Carbon
E_G	spezifische THG-Emissionen pro MJ SNG für Gülle
EN	Euronorm
E_{PW}	spezifische THG-Emissionen pro MJ SNG für Presswasser
η	thermischer Wirkungsgrad
F	Filtrat
FM	Frischmasse
GE_C	Carbon Gasification Efficiency
H_o	Brennwert
HTV	Hydrothermale Vergasung
H_u	Heizwert
ICP	Inductively coupled plasma
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
n.b.	nicht bestimmt
OES	Optical emission spectroscopy
oTS	organische Trockensubstanz
p	Druck
PW	Presswasser
SFP	Swiss Farmer Power
SNG	Synthetic Natural Gas
TC	Total Carbon
THG	Treibhausgas
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz (wird hier synonym für Trockenrückstand und Trockenmasse verwendet)
TR	Trockenrückstand
TM	Trockenmasse

Referenzen

Brandenberger, M. Catalyst Dissolution and Biomass Gasification Studies under Hydrothermal Conditions, Master thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007.

Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002 **81**, 1051-1063.

Laube, A.; Vonplon, A. 2004: Klärschlamm Entsorgung in der Schweiz – Mengen- und Kapazitätserhebung. Umwelt-Materialien Nr. 181, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern, 47 Seiten.

Luterbacher, J. S.; Fröling, M.; Vogel, F.; Maréchal, F.; Tester, J. W. Hydrothermal gasification of waste biomass: Process design and life cycle assessment. *Environ. Sci. Technol.* 2009 **43** (5), 1578-1583.

Luterbacher, J. S. Process Development and Environmental Systems Analysis of a Catalytic Hydrothermal Methane Production Process, Master thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007.

Umweltdeklaration Kompogas Anlage Otelfingen, 2009, gültig bis 24.8.2012, Axpo AG, Parkstrasse 23, CH-5401 Baden.



Anhang

Vers. Nr.	Heizrate	PW	H ₂ O _{PW}	TS _{PW}	Feed-TS	m ₀ (Kat)	Kat.	Ru/S	m ₀ (Kat)/m ₀ (TS)	p ₀ (N ₂)	p ₀ (Ar)	Max. Temp.	Max. Druck	Vers. Zeit
		[g]	[g]	[g]	[%]	[g]		[Mol/Mol]	[g/g]	[bar]	[bar]	[°C]	[bar]	[Min.]
PW-01	tief	19.000	15.938	3.062	16.1	0.000	-	0.000	0.000	40.00	0.00	390-392	302-308	10
PW-02	hoch	17.812	14.941	2.871	16.1	0.000	-	0.000	0.000	40.00	0.00	397-400	304-314	10
PW-03	hoch	5.800	4.865	0.935	16.1	0.000	-	0.000	0.000	40.00	0.00	450-454	287-292	10
PW-04	tief	5.848	4.905	0.943	16.1	0.000	-	0.000	0.000	40.00	0.00	450-458	285-287	10
PW-05A	hoch	6.087	5.106	0.981	16.1	0.000	-	0.000	0.000	41.50	0.00	450-472	281-302	10
PW-06	hoch	10.020	8.405	1.615	16.1	2.460	Ru/C	5.359	1.523	0.00	40.67	400-412	287-322	60
PW-07	hoch	5.060	4.244	0.816	16.1	1.230	Ru/C	5.306	1.508	0.00	40.87	451-456	268-278	60
PW-07A	hoch	5.501	4.614	0.887	16.1	1.334	Ru/C	5.293	1.505	0.00	40.77	454-471	280-300	60
PW-07B	hoch	5.569	4.671	0.898	16.1	1.351	Ru/C	5.295	1.505	0.00	40.87	450-457	287-297	60
PW-08	hoch	10.079	8.455	1.624	16.1	2.461	Ru/ZrO ₂	5.329	1.515	0.00	40.00	400-406	294-300	60
PW-09	hoch	6.034	5.061	0.973	16.1	1.476	Ru/ZrO ₂	5.339	1.518	0.00	40.38	450-455	289-301	60
PW-10	hoch	10.091	8.465	1.626	16.1	2.460	Ru/C	5.321	1.513	0.00	40.28	399-401	296-316	120
PW-11	hoch	10.115	8.485	1.630	16.1	4.025	Ru/C	8.685	2.469	0.00	40.20	399-403	296-313	60
<i>PW-12 [*]</i>	<i>hoch</i>	<i>1.600</i>	<i>1.342</i>	<i>0.258</i>	<i>2.6</i>	<i>0.394</i>	<i>Ru/C</i>	<i>5.375</i>	<i>1.528</i>	<i>0.00</i>	<i>41.21</i>	<i>401-402</i>	<i>294-302</i>	<i>60</i>
<i>PW-13 [*]</i>	<i>hoch</i>	<i>1.671</i>	<i>1.402</i>	<i>0.269</i>	<i>2.7</i>	<i>0.395</i>	<i>Ru/ZrO₂</i>	<i>5.160</i>	<i>1.467</i>	<i>0.00</i>	<i>40.20</i>	<i>399-402</i>	<i>291-295</i>	<i>60</i>
PW-14	hoch	4.544	3.812	0.732	16.1	1.100	Ru/C	5.284	1.502	0.00	39.80	480-488	276-277	60
PW-14A	hoch	5.120	4.295	0.825	16.1	1.219	Ru/C	5.197	1.477	0.00	40.28	480-482	281-284	60
PW-14D	hoch	5.404	4.533	0.871	16.1	1.330	Ru/C	5.372	1.527	0.00	40.32	475-483	300-309	60
<i>PW-15</i>	<i>hoch</i>	<i>5.423</i>	<i>4.549</i>	<i>0.874</i>	<i>16.1</i>	<i>1.330</i>	<i>Ru/ZrO₂</i>	<i>5.353</i>	<i>1.522</i>	<i>0.00</i>	<i>41.02</i>	<i>480-492</i>	<i>284-294</i>	<i>60</i>
PW-16	hoch	10.039	8.421	1.618	16.1	2.460	Ru/C	5.349	1.520	0.00	40.67	388-393	297-300	60

Kursive Versuche wurden nicht in die Auswertung einbezogen (schlechte Kohlenstoffbilanzen). [*] Presswasser mit 8.4 g Wasser verdünnt.