



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

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

Optimierung der Hydrolyse und Salzabtrennung bei der hydrothermalen Vergasung von Biomasse

Schlussbericht 22. April 2013

Ausgearbeitet durch

Johnannes Müller, PSI
Johannes.mueller@psi.ch

Frédéric Vogel, PSI
Frederic.vogel@psi.ch

Impressum

Datum: 22. April 2013

Im Auftrag des Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm Biomasse & Holzenergie

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen

Postadresse: CH-3003 Bern

Tel. +41 31 322 56 11, Fax +41 31 323 25 00

www.bfe.admin.ch

Sandra Hermle, sandra.hermle@bfe.admin.ch

BFE-Projektnummer: 102301

Bezugsort der Publikation: www.energieforschung.ch

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

Abstract

Der PSI-Prozess der hydrothermalen Vergasung (300 bar, 300-500°C) ermöglicht die Umsetzung von nasser Biomasse zu synthetischem Erdgas (SNG) ohne vorhergehende Trocknung. Um die Vergasung nasser Biomasse in einem kontinuierlichen Prozess durchzuführen, ist es notwendig anorganische Salze auszuschleusen und die Koksbildung zu unterdrücken, um eine Verstopfung der Anlage zu verhindern. Ziel des Projektes „Optimierung der Hydrolyse und Salzabtrennung bei der hydrothermalen Vergasung von Biomasse“ war die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen untereinander und mit anorganischen Salzen im wässrigen (hydrothermalen) Medium. Der Schwerpunkt lag auf der Optimierung der Salzabscheidung im überkritischen Bereich, der Analyse der Koksbildung und der Unterdrückung der Koksbildung.

In Batchversuchen konnte gezeigt werden, dass das Substrat Glycerin im unterkritischen Milieu zur Teer- und Koksbildung neigt, wobei die höchsten Ausbeuten beider Produktgruppen bei Reaktionstemperaturen von 350-370°C und Verweilzeiten von 15-60 Minuten gemessen wurden. Überkritische Bedingungen und die Zugabe von NaOH unterdrückten die Teer- und Koksbildung. Der molare Kohlenstoffgehalt des stabilen Endproduktes Koks variierte zwischen 51.5 und 56% und nahm mit steigender Reaktionstemperatur und Verweilzeit zu. Parallel dazu nahm der Sauerstoffgehalt ab. Die Struktur des Kokes wurde durch 2-3 µm grosse Hohlkugeln bestimmt, die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen miteinander verknüpft oder verbacken waren. Der Koks enthielt funktionelle Gruppen wie Aldehyd-, Ether- und Alkoholfunktionen und zeigte teilweise aromatische Eigenschaften.

In kontinuierlichen Versuchen konnte durch Druckerniedrigung, Temperaturerhöhung im Salzabscheider und baulichen Veränderungen am Salzabscheider der Salzabscheidegrad erhöht werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Salzkonzentration, die Temperatur im Erhitzer und die Verweilzeit im Salzabscheider nur minimalen oder keinen Einfluss auf den Abscheidegrad hatten. Bei ternären Salzmischungen konnte eine selektive Abscheidung von Salzen (Neukombination von Ionen) beobachtet werden.

Untersuchungen an verschiedenen Rohglyzerin-Mustern ergaben, dass ihr Reaktionsverhalten sehr stark von ihrer genauen chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Versuchen mit Modellsubstanzen konnte eine Rohglyzerinlösung erfolgreich kontinuierlich katalytisch vergast werden, bei simultaner Salzabscheidung.

Projektziele

Nasse Biomasse wie Hofdünger bietet in der Schweiz ein grosses Energiepotential, welches aber bisher nur im geringen Umfang effizient genutzt werden kann. Ein im Rahmen des Vorgängerprojektes („Biogenes Methan durch hydrothermale Vergasung von Biomasse“) am Labor für Energie- und Stoffkreisläufe entwickeltes Verfahren zeigt einen Lösungsweg zur effektiven Nutzung dieses erneuerbaren Ausgangsstoffes [1]. Auf Basis der hydrothermalen Vergasung wird Biomasse in vielseitig nutzbares Methangas und (nicht-fossiles) CO₂ umgewandelt, und gleichzeitig werden die im Ausgangsstoff enthaltenen Nährsalze in konzentrierter Form zurückgewonnen. Ein bisher nur ansatzweise gelöstes Problem stellt dabei die Abtrennung der in der Biomasse enthaltenen Salze und deren unerwünschte chemische Reaktionen mit den organischen Komponenten dar, die zur Koksbildung und Verstopfung der Anlage führen können.

Im Rahmen des Projektes soll anhand der Umsetzung verschiedener organischer Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Salzen untersucht werden, welche chemischen Vorgänge bei der Verflüssigung der Biomasse und der anschliessenden Salzabscheidung ablaufen. Daraus gewonnene Erkenntnisse sollen dazu dienen, die Koksbildung zu unterdrücken, die Abtrennungsrate der Nährsalze zu erhöhen und somit den kontinuierlichen Vergasungsprozess insgesamt zu optimieren.

Zwischenziele

- **Umsetzung biomasserelevanter anorganischer Salze mit verschiedenen organischen Molekülen und mit Biomasse** (Fichtenholz, Mikroalgen) im Batchreaktor und in der kontinuierlichen Anlage, Analyse der Reaktionsprodukte, Identifizierung von Abbaukomponenten und Beobachtung der sekundären Koksbildung*.

*Sekundäre Koksbildung: Bildung von Koks durch Zusammenlagerung/Weiterreaktion von Abbauprodukten der Edukte untereinander. Im Gegensatz zur primären Verkokung (durch Abspaltung kleiner Moleküle wie H₂O, CO₂ aus der Ausgangssubstanz) wird das Kohlenstoffgerüst des Koks neu aufgebaut.

- **Erstellung eines kinetischen Modells für die Koksbildung** auf Basis der Ergebnisse aus den Versuchen unter Punkt 1, Entwicklung von Methoden (Prozessführung, Zuschlagsstoffe) zur Vermeidung der Koksbildung.
- **Untersuchung der Salzabscheidung** durch Bestimmung der Verweilzeit im Salzabscheider, Variation der Temperatur, der Geometrie und der Beheizung des Salzabscheiders.
- **Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse** in der kontinuierlichen Apparatur Konti-2 unter Berücksichtigung des vollständigen hydrothermalen Vergasungsprozesses.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Die durchgeführten Arbeiten lassen sich in drei Teilbereiche untergliedern:

- a) Hydrothermale Umsetzung von Modelllösungen (Glyzerin, Glukose) im Batchreaktor unter Variation der Verweilzeit, Temperatur und Konzentration, Analyse der Produktmischung im Hinblick auf Gas-, Teer- und Koksbildungstendenzen und Charakterisierung von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Abbauprodukten, Entwicklung einer Aufarbeitungsmethode für Produktmischungen
- b) Kontinuierliche Versuche zur Salzabscheidung in der Versuchsanlage Konti-2 mit verschiedenen binären und ternären Modellsalzlösungen, Variation der Parameter Druck, Temperatur, Salzkonzentration, Verweilzeit und Tauchrohrlänge im Salzabscheider
- c) Charakterisierung von zwei verschiedenen Rohglyzerin-Mustern (Abfallprodukte aus der kommerziellen Biodieselherstellung), Untersuchung der Reaktionseigenschaften in Batchversuchen und kontinuierlichen Versuchen (Konti-2, simultane Salzabscheidung und katalytische Vergasung) unter Anwendung der unter Punkt a) und b) erworbenen Kenntnisse

a) Hydrothermale Umsetzung von wässrigen Glyzerin- und Glukoselösungen im Batchreaktor

1. Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung

Es wurden die Substrate Glyzerin und Glukose in einem Konzentrationsbereich zwischen 10 und 30 m-% umgesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 300 und 420°C variiert und die Verweilzeit betrug zwischen 15 und 120 Minuten. Der Versuchsdruck wurde nicht variiert und lag bei rund 30 MPa mit einer Schwankungsbreite von ± 3 MPa. Auf Grund der Selbstvergasung nahm der Versuchsdruck während der Versuchsdauer zu. Dieser Effekt trat aber erst ab Reaktionstemperaturen $> 370^\circ\text{C}$ merklich in Erscheinung.

Zuerst wurde der Versuchsreaktor mit der benötigten Menge an Substrat befüllt und verschlossen. Die Substrateinwaage wurde mit steigender Reaktionstemperatur erniedrigt um einen konstanten Reaktionsdruck (unter Reaktionsbedingungen) von 30 MPa zu erzielen. Anschliessend wurde der Reaktor mit der Versuchsapparatur verbunden, dreimal mit Argon gespült um die vorhandene Luft zu entfernen, und danach mit dem gewünschten Argondruck beaufschlagt. Die Zugabe des inerten Schutzgases Argon sollte das Verdampfen des wässrigen Substrates während des Aufheizens vermindern und zur Einstellung des gewünschten Reaktionsdruckes von 30 MPa beitragen. Des Weiteren diente die Argonzugabe als Lecktest (vor dem Versuch), und die Berechnung der Argonwiederfindung (nach dem Versuch) als Kontrolle der Dichtigkeit während der Versuchsdauer. Danach wurde der Reaktor ins vorgeheizte, fluidisierte Sandbad abgesenkt und auf die geplante Reaktionstemperatur erhitzt, was rund 5 Minuten dauerte. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Reaktor aus dem Sandbad gehoben und in kaltem Wasser abgekühlt. Danach wurde das Reaktionsgas in einen Gassack abgelassen, der Reaktor geöffnet und der Inhalt entleert.

2. Aufarbeitungsmethode und Analytik

Zur Aufarbeitung der Produktmischung, aber auch für die Auftrennung komplexer Substratlösungen, wurde die in **Abb. 1** dargestellte, neuartige Methode entwickelt und publiziert [2]. Als Produktphasen erhält man je eine gasförmige, feste (Koks), wässrige (wasserlösliche Produkte), methanolische (Teere) und hexanische (unpolare Produkte) Phase. Diese Phasen sind in sich homogen und lassen sich separat analysieren und quantifizieren.

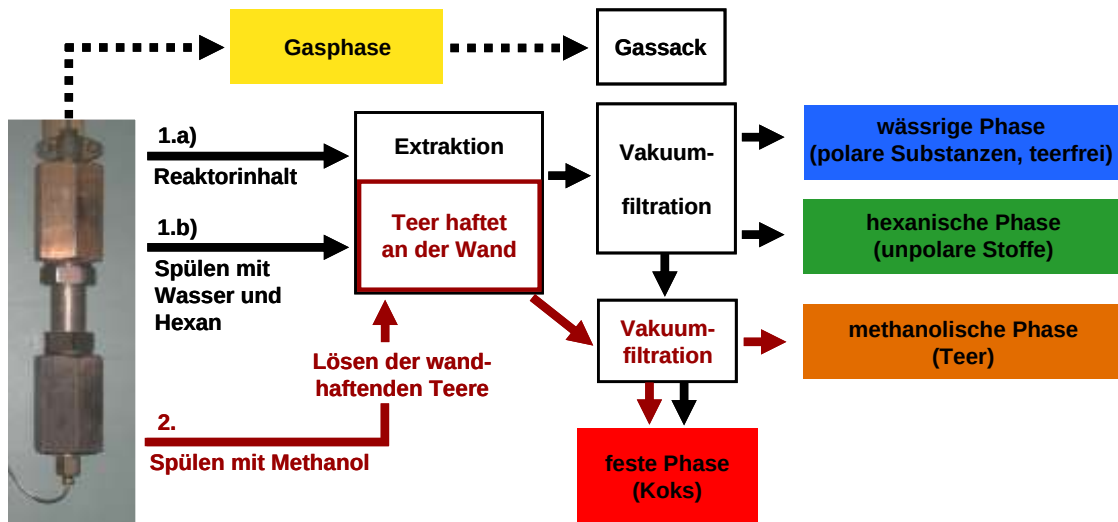


Abb. 1: Aufarbeitungsschema für komplexe Edukt- und Produktmischungen aus der hydrothermalen Umsetzung.

Die Gasphase wurde mit GC (Gaschromatographie), die methanolische und hexanische Phase mittels Kohlenstoffanalysator (TC) und GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektroskopie) und die wässrige Phase mittels TC und HPLC (High Performance Liquid Chromatography) untersucht. Der Koks wurde mittels TC, Elementaranalyse, SEM (Scanning Electron Microscopy) und FTIR (Infrarot-Spektroskopie) untersucht.

3. Versuchsergebnisse

Glyzerinumsatz

Den Glyzerinumsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit, der Reaktionstemperatur und der Glyzerinkonzentration im Substrat zeigt **Abb. 2**.

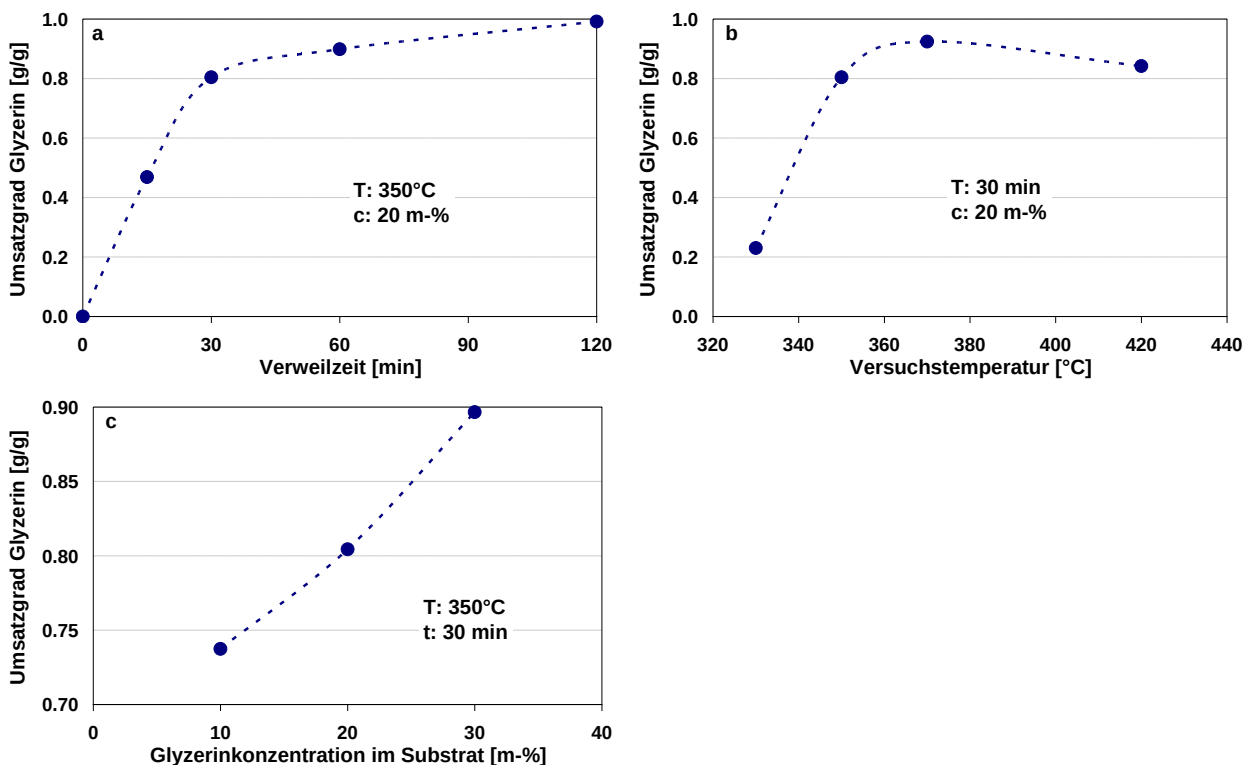


Abb. 2: Umsatzgrad von Glycerin in Abhängigkeit von der Verweilzeit (a), der Versuchstemperatur (b) und der Glyzerinkonzentration im Substrat (c), p: 30 MPa.

Der Glycerinumsatz steigt zuerst linear mit der Verweilzeit an **Abb. 2a**), bis er 80% (bei 30 Minuten) erreicht und nimmt danach mit fortschreitender Verweilzeit nur noch langsam zu. Daraus lässt sich schliessen, dass der Glycerinabbau durch Reaktionsprodukte gehemmt werden könnte, sobald diese in ausreichend hoher Konzentration vorliegen.

Betrachtet man die Entwicklung des Glycerinumsatzes über der Temperatur, zeigt sich, dass der Umsatz mit steigender Temperatur stark zunimmt, bis zu Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes von Wasser (374°C) und mit weiter steigender Temperatur wieder zurückgeht (**Abb. 2b**). Das lässt auf eine Änderung im Abbaumechanismus schliessen, die mit dem Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Bereich von Wasser einhergeht. Mehrere Forschungsgruppen veröffentlichten Resultate, die einen Wechsel von einem ionischen Abbaumechanismus unter subkritischen Bedingungen zu einem freien radikalischen Abbaumechanismus unter überkritischen Bedingungen nahelegen. Eine weitere Erklärung könnte die Reaktion zwischen einem Abbauprodukt von Glycerin und einem Glycerinmolekül sein, die nur unter subkritischen Bedingungen stattfindet und dort zu einer Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit führt. Die zweite Annahme (Reaktion mit einem Abbauprodukt) würde auch gut die Beobachtung erklären, dass der Glycerinumsatz mit steigender Substratkonzentration zunimmt (**Abb. 2c**).

Abbauprodukte in der Gasphase und den drei flüssigen Phasen bei Glycerinsubstrat

Die gasförmigen Reaktionsprodukte unter subkritischen Bedingungen sind fast ausschliesslich CO₂ und CO. Unter überkritischen Bedingungen kommen noch CH₄, H₂ und längerkettige Kohlenwasserstoffe hinzu (C₂H₆, C₃H₈ und C₄H₁₀ in abnehmender Menge). Die wässrige Phase enthält neben nicht umgesetzten Glycerin hauptsächlich Acetaldehyd, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure und Acetone. Glykolsäure und Acetaldehyd dominieren unter subkritischen Bedingungen und ihre Konzentration nimmt mit steigender Reaktionstemperatur und zunehmender Verweilzeit ab. Essigsäure und Propionsäure sind stabile Endprodukte des hydrothermalen Abbaus von Glycerin.

In der methanolischen und der hexanischen Phase konnten mittels GC-MS nur wenige, niedermolekulare Verbindungen identifiziert werden. In der methanolischen Phase wurden vor allem sauerstoffhaltige Aromaten wie substituierte Kresole und Phenole, und Benzaldehyd gefunden, während in der hexanischen Phase sauerstofffreie Aromaten wie substituierte Toluene, Cyclohexane und Naphthalene dominierten.

Tendenzen in der Teer- und Koksbildung

Einen Überblick über die untersuchten Reaktionsparameter (Temperatur, Druck, Konzentration und Substrat) und die dabei gebildeten Koksmengen gibt **Abb. 3**. Die Abhängigkeit der gebildeten Koksmengen von der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit sind in **Abb. 4a** und **b** im Detail aufgetragen.

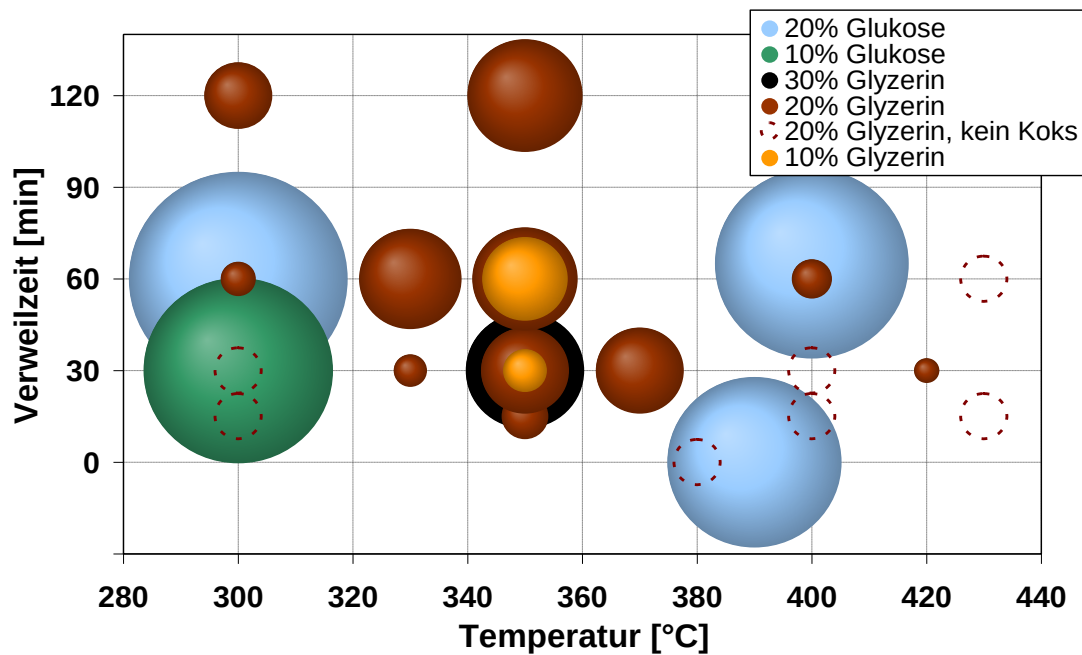


Abb. 3: Darstellung der gebildeten Kohlenstoffmenge (Fläche der Kugeln entspricht der Kohlenstoffmenge im Koks in % der Kohlenstoffmenge im Substrat) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Anhand von **Abb. 3** ist zu sehen, dass Glukose zu einer deutlich stärkeren Koksbildung neigt als Glyzerin, und eine massive Koksbildung bereits während der Aufheizphase (Verweilzeit 0 min) auftritt. Weil dadurch die Effekte aus Aufheiz- und Verweilzeit für die Glukose nicht getrennt werden können, wird im weiteren Verlauf des Textes ausschliesslich die Koksbildung aus Glyzerin diskutiert. Während der Aufheizphase von Glyzerin tritt keine Koksbildung und nur ein minimaler Abbau von Glyzerin auf.

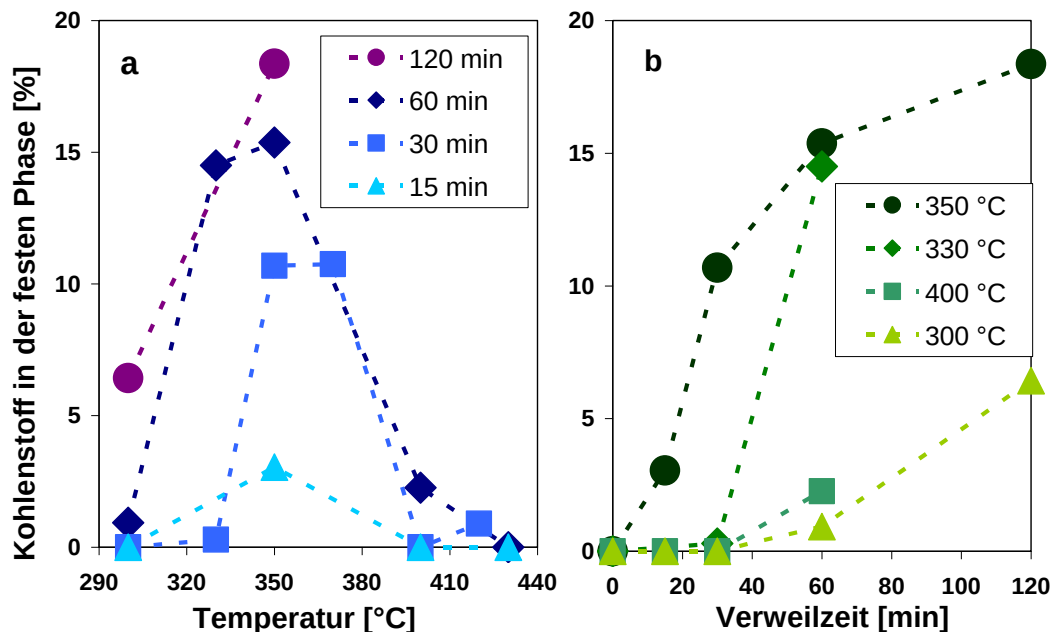


Abb. 4: Kohlenstoffanteil in der festen Phase (Koks) in % der Kohlenstoffmenge im Substrat über der Reaktionstemperatur **a** und der Verweilzeit **b**.

Der Koksanteil an der Produktkohlenstoffverteilung nimmt mit steigender Reaktionstemperatur zu, durchläuft ein Maximum bei ca. 370°C und verschwindet nahezu vollständig unter überkritischen Temperaturen ($T \geq 374^\circ\text{C}$). Dieser Trend ist bei allen untersuchten Verweilzeiten zu beobachten. Des Weiteren nimmt die gebildete Koks menge mit zunehmender Verweilzeit zu, wobei die Koks bildung erst zeitverzögert einsetzt. Die Länge der Zeitverzögerung hängt von der

Reaktionstemperatur ab und erreicht ihr Minimum bei 350-370°C. Die Koks Zunahme mit der Verweilzeit indiziert, dass der gebildete Koks unter diesen Bedingungen ein (meta)-stabiles Endprodukt der Reaktion darstellt.

Die Abhängigkeit der gebildeten Teermenge (Kohlenstoff in der methanolischen Phase) in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur ist in **Abb. 5 a** und **b** dargestellt.

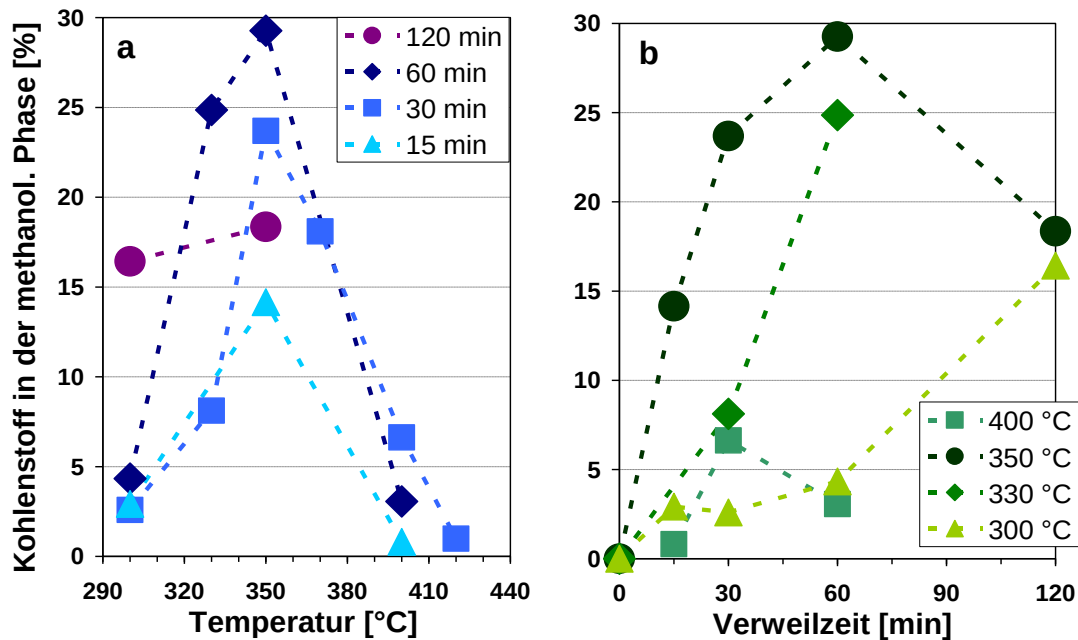


Abb. 5: Kohlenstoffanteil in der methanolischen Phase (Teer) in % der Kohlenstoffmenge im Substrat über der Reaktionstemperatur **a** und der Verweilzeit **b**.

Der Kohlenstoffgehalt in der Methanolphase nimmt ebenfalls mit steigender Reaktionstemperatur zu, durchläuft aber bereits bei ca. 350°C ein Maximum (C-Gehalt im Koks bei 370°C) und geht unter überkritischen Bedingungen auf sehr geringe Werte zurück. Im Gegensatz zur Koksbildung durchläuft die Teerbildung mit steigender Verweilzeit ein Maximum, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Daraus folgt, dass Teere ein Zwischenprodukt der Umsetzung von Glycerin sind und mit zunehmender Verweilzeit zu stabilen Produkten wie Koks oder Gasen umgesetzt werden.

Abbauschema für Glycerin

Auf Grundlage aller Messdaten wurde ein Abbauschema von Glycerin für unter- und überkritische Bedingungen erstellt, siehe **Abb. 6**.

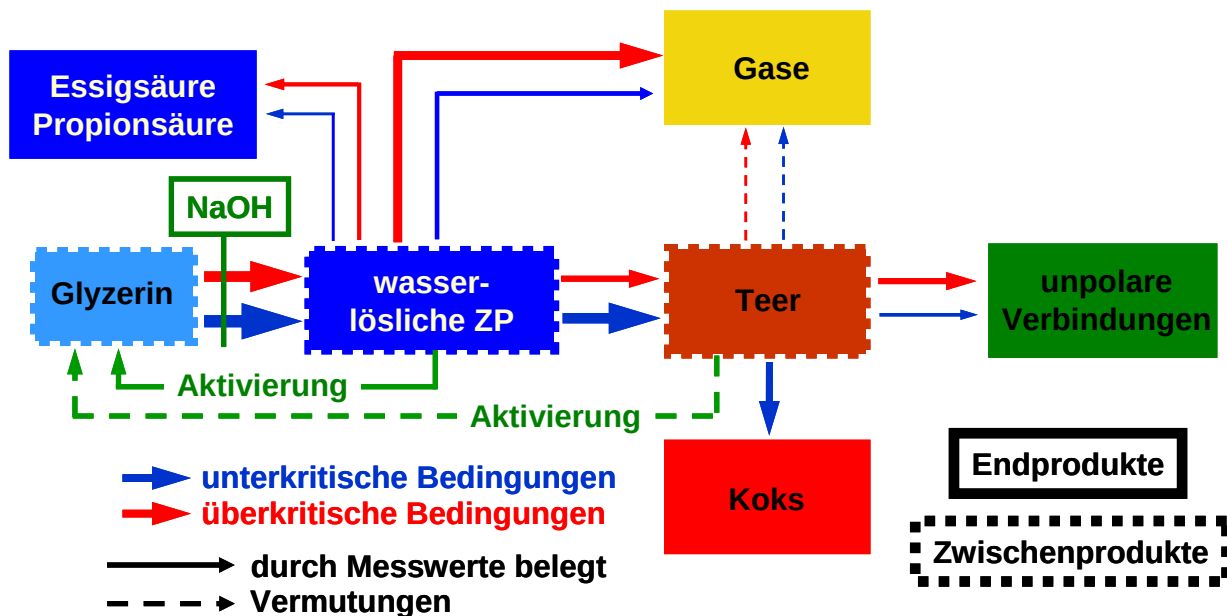


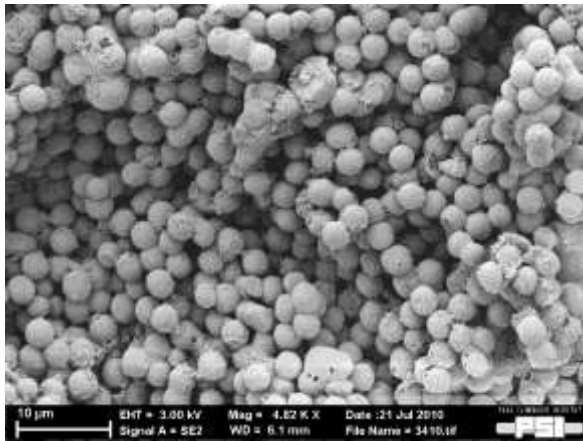
Abb. 6: Abbauschema von Glycerin für unter- und überkritische Bedingungen, Stärke der Pfeile symbolisiert die relative Geschwindigkeit und die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung, ZP: Zwischenprodukte.

Bei unterkritischen Bedingungen läuft bevorzugt die Bildung von Teer, Koks und wasserlöslichen Zwischenprodukten (Acetaldehyd, Glykolsäure) ab, währenddessen bei überkritischen Bedingungen die Bildung von Gasen, unpolaren Verbindungen und stabilen, wasserlöslichen Verbindungen (Essig- und Propionsäure) dominiert. Die Zugabe von geringen Mengen Natriumhydroxid zum Substrat unterdrückt die Teer- und Koksbildung und verlangsamt den Glycerinabbau stark (innerhalb der untersuchten Verweilzeit von 30 Minuten). Aufgrund der Abbaukinetik von Glycerin, **Abb. 2**, vermuten wir, dass bereits gebildete wasserlösliche Zwischenprodukte und Teere den Glycerinabbau beschleunigen.

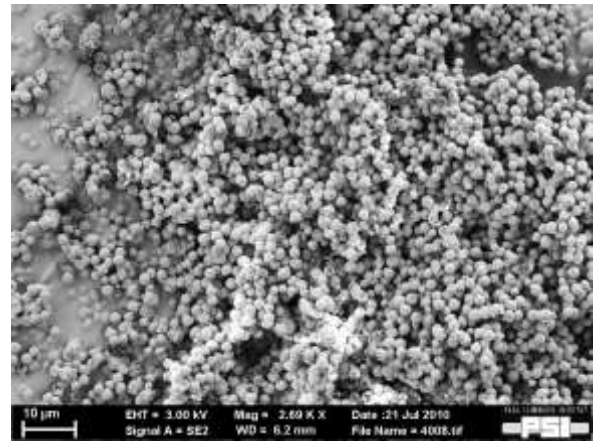
Kokscharakterisierung

Der entstandene Koks besteht aus ca. 3 µm grossen Hohlkugeln, die, in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Verweilzeit, miteinander zu filigranen Netzwerken verbunden oder zu massiveren Strukturen verbacken sind, siehe **Abb. 7**.

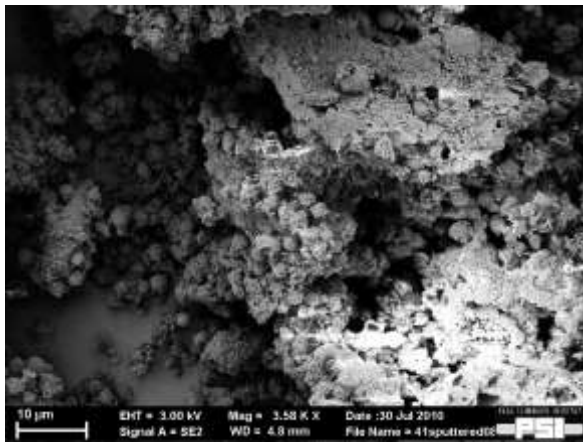
Mit steigender Reaktionstemperatur nahm die Interaktion zwischen den einzelnen Kokskugeln zu. Während die Kugeln bei 300°C lediglich „verklebt“ waren und in ihrer Struktur noch deutlich sichtbar, nahm die Verbackung bei 330 und 350°C deutlich zu. Es bildete sich eine feste Matrixstruktur, bei der die einzelnen Kugeln nur noch teilweise erkennbar waren. Der bei einer Temperatur von 400°C gefundene Koks zeigte eine andere Struktur. Hier waren keinerlei kugelige Grundstrukturen zu erkennen und der Koks wirkte im SEM Bild eher wie ein keramisches, poröses Material. Da bei Versuchstemperaturen von $\geq 400^\circ\text{C}$ nur sehr wenig oder gar kein Koks auftrat, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Koks während des Aufheizens auf 400°C entstand und danach stark degradiert wurde. Die Verweilzeit hatte keinen vergleichbaren Einfluss auf die Koksstruktur.



20 % Glycerin, 120 min, 300 °C, 4820x



20 % Glycerin, 65 min, 330 °C, 2690x



20 % Glycerin, 65 min, 350 °C,
3580x

Abb. 7: SEM-Aufnahmen (Elektronenmikroskop) verschiedener Koksproben aus Versuchen mit Glycerin Feed.

Die Elementaranalyse des Kokes ergab, dass der Kohlenstoffgehalt des Kokes mit zunehmender Verweilzeit von 52.1 mol-% (15 min, 350°C) auf 55.8 mol-% (120 min, 350°C) zunahm, **Abb. 8**. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte ebenfalls zu einer Zunahme des Kohlenstoffgehaltes, von 51.5 mol-% (300°C, 120 min) auf 55.8 mol-% (350°C, 120 min). Parallel dazu konnte eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes beobachtet werden. Der Gehalt an Wasserstoff blieb nahezu unverändert und zeigte keinen Trend.

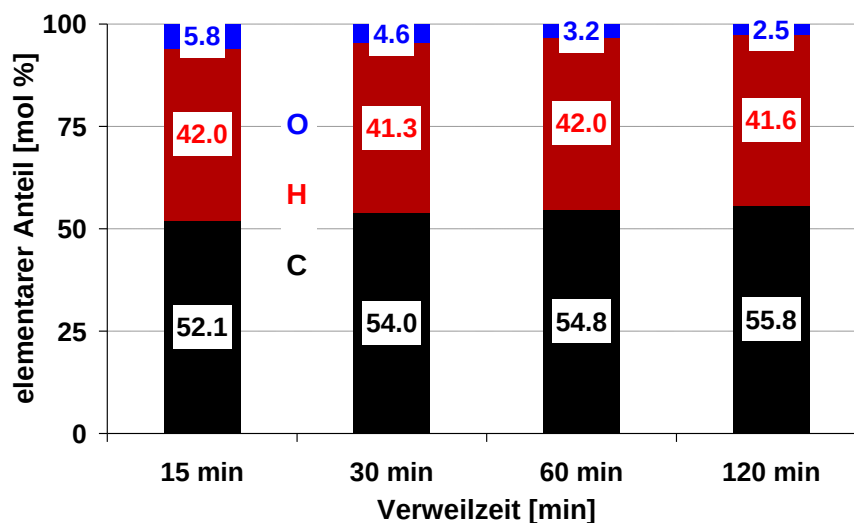


Abb. 8: Elementare Zusammensetzung des Kokes in Abhängigkeit von der Verweilzeit, T: 350°C, p: 30 MPa, 20 m-% Glycerin.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Koks funktionelle Gruppen wie aromatische Ethergruppen, aromatische C-H und C=C Bindungen, sowie Aldehydgruppen (HC=O) und Alkoholgruppen (C-OH) enthält. Mit zunehmender Verweilzeit und Reaktionstemperatur nahm der aromatische Charakter des Kokes zu und der Oxidationsgrad (Anzahl der C-OH und C=O Gruppen) ab, **Abb. 9**.

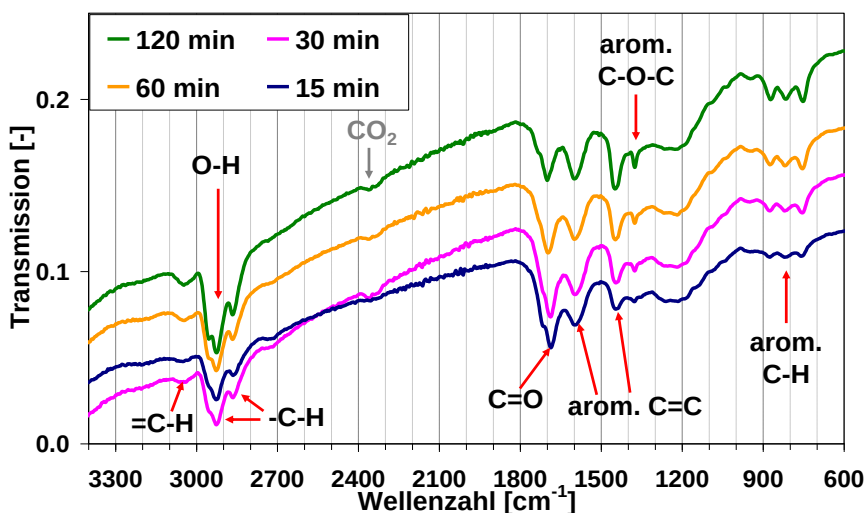


Abb. 9: FTIR-ATR Spektrum des Kokes bei unterschiedlichen Verweilzeiten, T: 350°C, p: 30 MPa, 20 m-% Glyzerin.

Zugabe von NaOH zum Glyzerinsubstrat

Durch die Zugabe von geringen Mengen NaOH zum Substrat konnte die Koksbildung vollständig unterdrückt werden, **Abb. 10**, und die Glyzerinabbaurate stark verlangsamt werden. Nach der Reaktion war nahezu der gesamte Kohlenstoff in der wässrigen Phase gelöst. Die zugegebene Menge an NaOH (2 mol-% vs. 0.12 mol-%) war sehr gering und ein 20facher Konzentrationsunterschied in der NaOH Zugabe führte zu keinen messbaren Unterschieden in der Kohlenstoffverteilung über die Produktphasen.

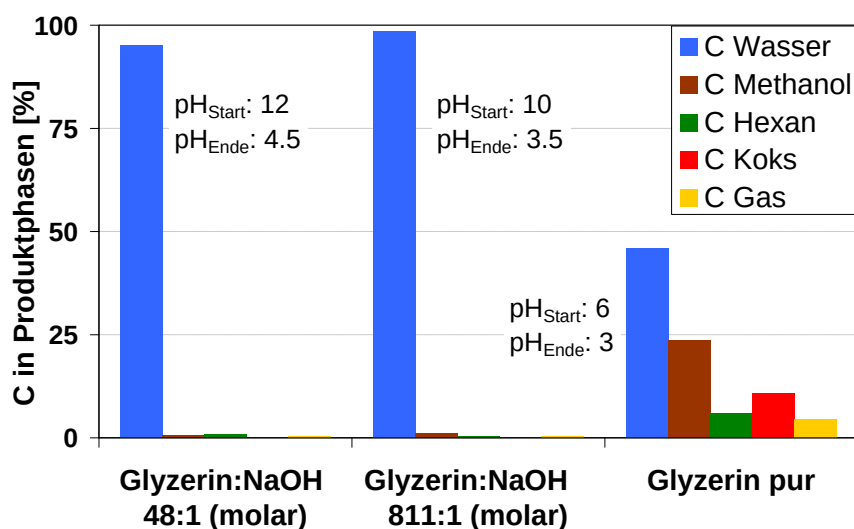


Abb. 10: Kohlenstoffverteilung über die Produktphasen bei Zugabe von NaOH zum Substrat, p: 30 MPa, T: 350°C, t: 30 min, 20 m-% Glyzerin.

Höchstwahrscheinlich hat der pH Wert einen großen Einfluss auf den Beginn der Abbaureaktionen von Glyzerin und ein alkalischer pH Wert verhindert die Initiation der Abbaureaktionen. Es ist interessant zu sehen, dass der pH Wert nach der Reaktion immer in den sauren Bereich abgesunken war und in einer vergleichbaren Größenordnung lag, egal wie viel NaOH zum

Substrat zugegeben wurde. Das bedeutet, dass es auch unter Zugabe von NaOH zu Abbaureaktionen kommt, die zu einem Verbrauch von OH^- Ionen führen (Bildung von Carbonsäuren).

b) Kontinuierliche Salzabscheidung in der Anlage Konti-2 unter Variation der Betriebsparameter und Substratlösungen

1. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Alle kontinuierlichen Versuche wurden in der Versuchsanlage Konti-2 durchgeführt, ein Schema der Anlage und eine Übersicht über die verwendeten Versuchsparameter sind in **Abb. 11** dargestellt.

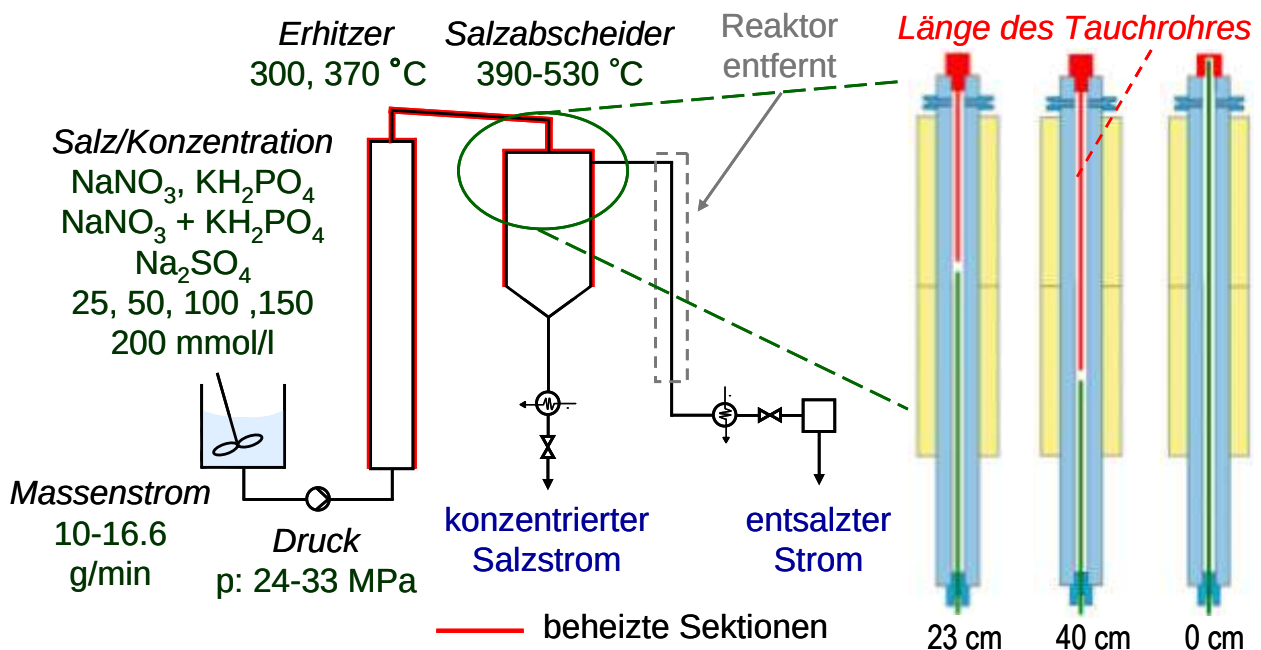


Abb. 11: Aufbau der Versuchsanlage Konti-2, Versuchsparameter.

Ein Foto der Anlage ist in **Abb. 12** gezeigt. Während der Salzabscheidungsversuche war der Reaktor entfernt und durch eine Edelstahlkapillare ersetzt.

Ein Foto und ein detailliertes Funktionsschema des Salzabscheiders ist in **Abb. 13** abgebildet.

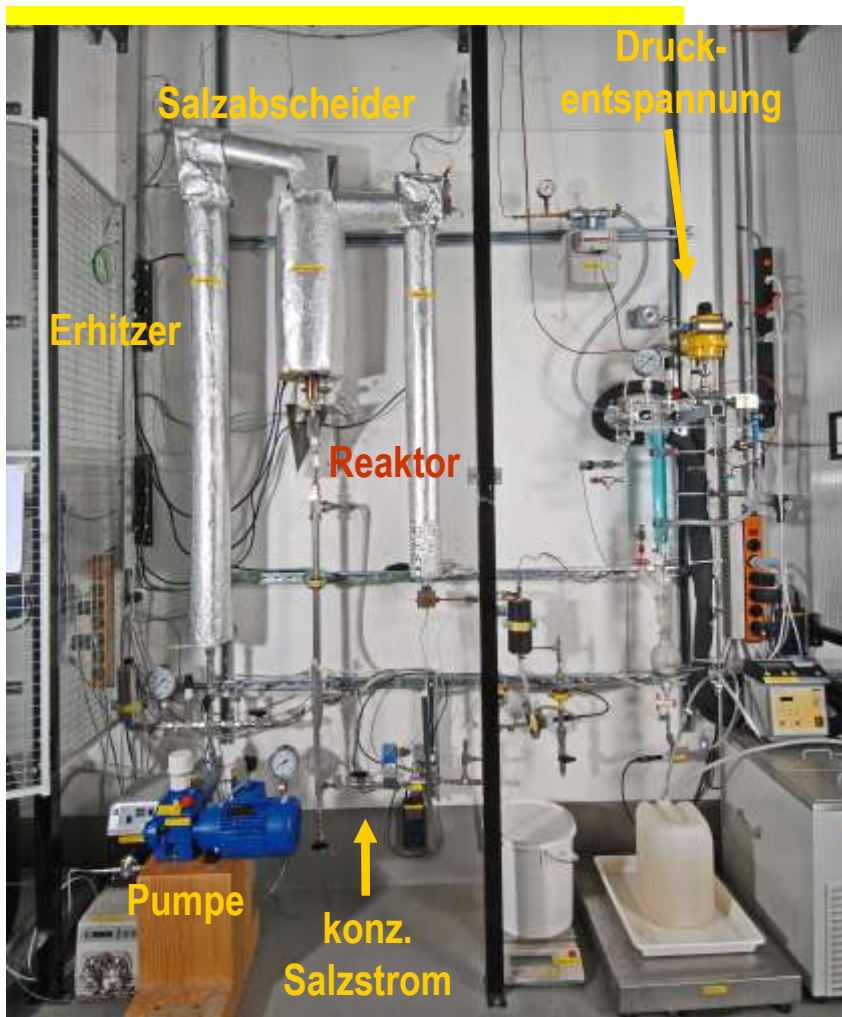


Abb. 12: Kontinuierliche Versuchsanlage Konti-2, für die Salzabscheidungsversuche wurde der Reaktor entfernt.

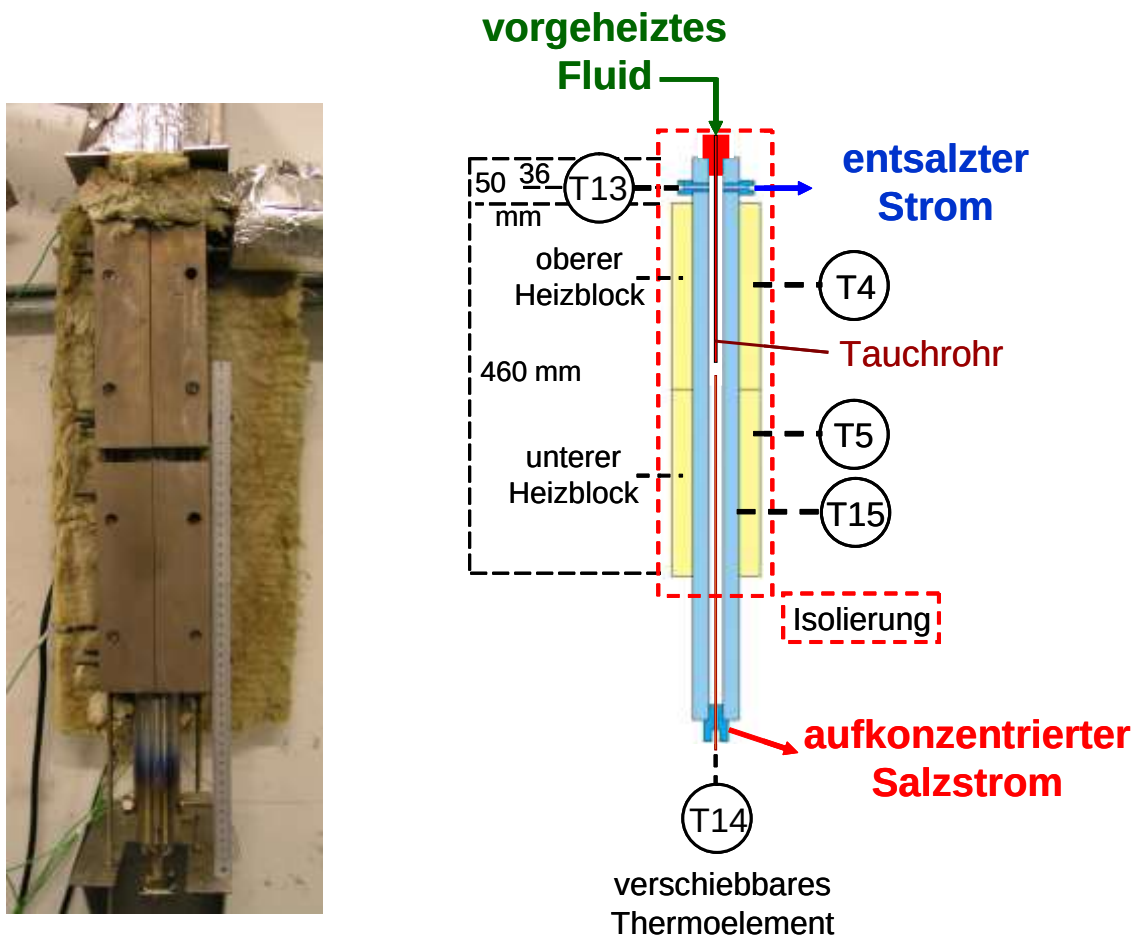


Abb. 13: Foto des abisolierten Salzabscheiders (links) und Funktionsschema des Salzabscheiders (rechts).

Vor Beginn des Experimentes wurde die Anlage unter Druck und Pumpen von Reinstwasser auf die gewünschten Versuchsbedingungen gebracht. Dann wurde auf das gewünschte Substrat umgestellt. Sobald stationäre Bedingungen eintraten (on-line gemessene Leitfähigkeiten des entsalzten und aufkonzentrierten Fluidstromes waren konstant), wurde je eine Probe von jedem Produktstrom entnommen und ein Temperaturprofil im Salzabscheider gemessen. Danach wurde der Temperatur-Sollwert im Salzabscheider erhöht und wieder bis zur Stationarität gewartet.

An einem Versuchstag wurden nur die Salzabscheidereinstellungen verändert, da es bei Veränderung anderer Parameter sehr lange dauert bis die Anlage wieder im Gleichgewicht ist. Nach Beendigung des Versuches wurde die Anlage mit Reinstwasser gespült und abgekühlt. Die Konzentrationen der gelösten Salze in den Proben wurden mittels Ionenchromatographie und Emissionsspektroskopie gemessen.

Es wurde ein Standardparametersatz für alle Versuche definiert, der immer nur um einen oder zwei Parameter verändert wurde um den Einfluss dieses Faktors auf die Effizienz der Salzabscheidung zu ermitteln. Die Standardparameter sind:

Druck:	30 MPa
Sollwert des Erhitzers:	300°C
Sollwert des Salzabscheiders:	410, 440, 470, 500, 530°C
Salzkonzentration im Substrat:	100 mmol/l
Tauchrohlänge:	23 cm
Massenstrom Substrat:	16.7 g/min
Massenstrom des aufkonzentrierten Salzstroms:	1.9 g/min

Die Temperaturprofile im Salzabscheider unter Standardbedingungen, gemessen mit dem verschiebbaren Thermoelement (T14 in **Abb. 13**), zeigt **Abb. 14**.

Die Maximalwerte im Fluid werden jeweils am Ende der beheizten Strecke erreicht (47 cm) und sind zwischen 7°C (Sollwert 390°C) und 12°C (Sollwert 530°C) niedriger als die Sollwerte. Je höher der Sollwert der Heizelemente eingestellt ist, desto „bauchiger“ (ausgeprägtes Temperaturmaximum) zeigt sich das gemessene Temperaturprofil im Salzabscheider.

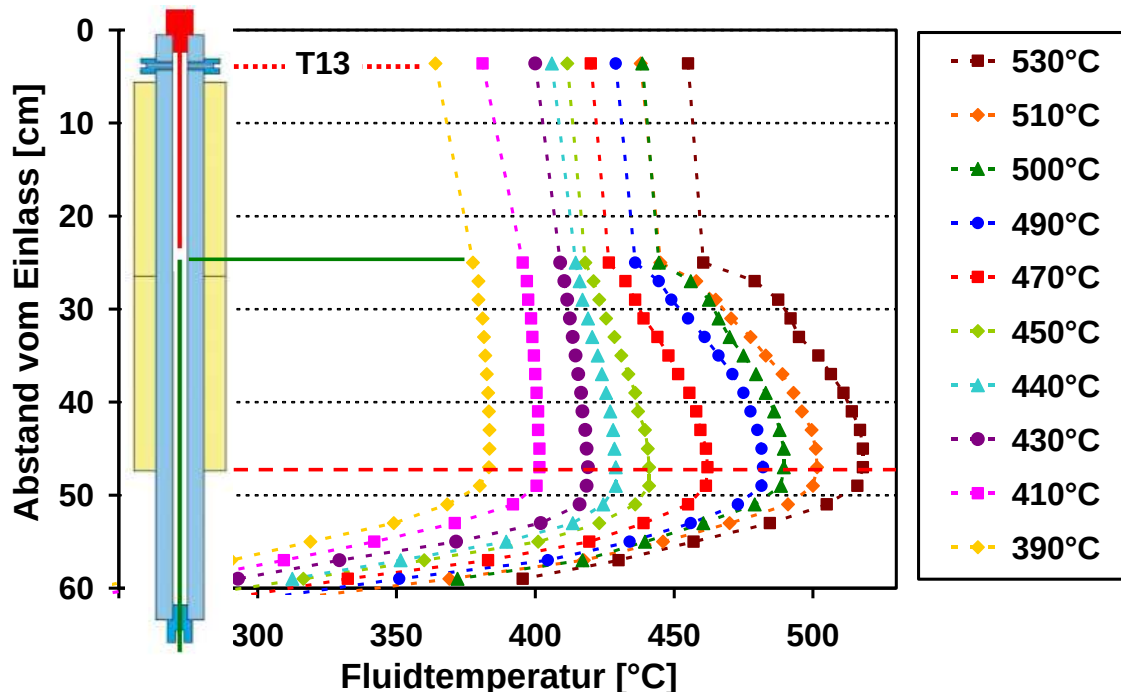


Abb. 14: Temperaturprofile im Salzabscheider, Ist-Werte, Angaben in der rechten Spalte: Sollwerte der Salzabscheiderheizung.

2. Versuchsergebnisse – Binäre Salzlösungen

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Versuche mit NaNO_3 in Wasser (Typ 1 Salz – scheidet sich als flüssiges Salz ab) und K_2SO_4 in Wasser (Typ 2 Salz – scheidet sich als festes Salz ab) durchgeführt. Während die Änderung von Versuchsparametern einen grossen Einfluss auf die Abscheidung und die Ausschleusung von NaNO_3 hatte, liess sich bei K_2SO_4 Salzlösungen nur die Abscheidung beeinflussen. Eine Beeinflussung (Verbesserung) der Ausschleusung gelang nicht und das Salz blieb immer als Feststoff an der Salzabscheiderwand haften.

Druckeinfluss

Mit steigendem Anlagendruck (24 – 33 MPa) nimmt die Salzabscheidungseffizienz stark ab, wie **Abb. 15** zeigt. Dieser Effekt zeigt sich besonders im Bereich zwischen 400 und 500°C und liegt in der Dichtezunahme des Fluids mit steigendem Druck begründet (eine höhere Dichte erhöht die Löslichkeit des Salzes). Gleichzeitig ist der Abbildung zu entnehmen, dass eine steigende Salzabscheidertemperatur zu steigenden Abscheidungseffizienzen führt.

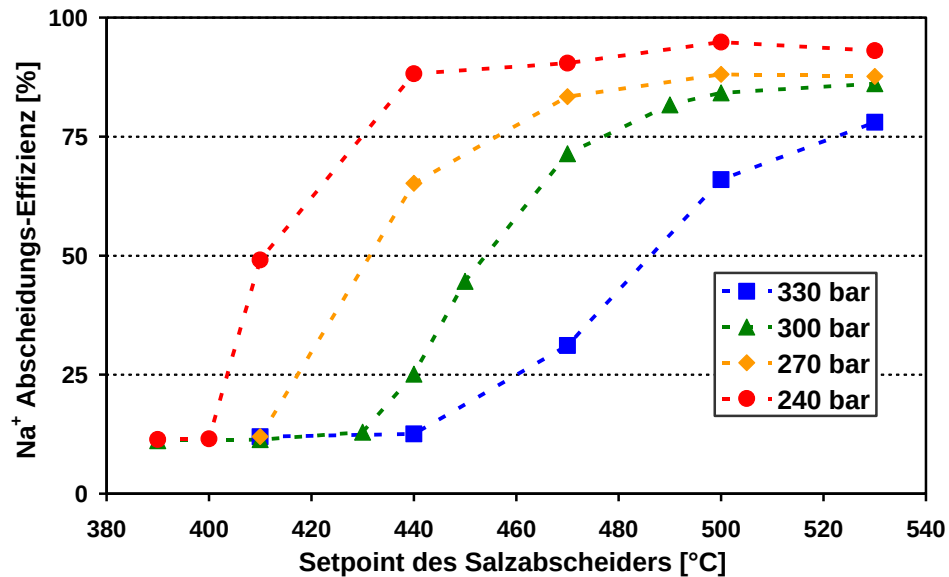


Abb. 15: Abscheidungs-effizienz von Na-Ionen in Abhängigkeit von der Sollwert-Temperatur des Salzabscheiders und des Anlagendrucks.

Einfluss der Salzkonzentration im Substrat

Die Abhängigkeit der Restsalzmenge im entsalzten Fluidstrom von der Salzkonzentration in der Ausgangslösung ist in **Abb. 16** dargestellt. Ab einer Sollwert-Temperatur von ca. 480°C hat die Salzkonzentration in der Ausgangslösung keinen Einfluss auf die Restsalzmenge im entsalztem Fluidstrom, d.h. die Effizienz der Salzabscheidung wird nur von der spezifischen Löslichkeit des Salzes unter diesen Bedingungen bestimmt (Thermodynamik) und nicht von Stoff- und Wärmetransporteffekten oder der Geschwindigkeit der Keimbildung, etc. (kinetische Einflüsse). Möglicherweise beeinflusst die Salzkonzentration im Substrat die Abscheideeffizienz bei niedrigeren Salzabscheidertemperaturen (siehe Temperatursollwert 440°C, Kurve 200 und 150 mmol/kg im Vergleich). Diese Temperaturen sind für die hydrothermale Prozessführung aber nicht relevant.

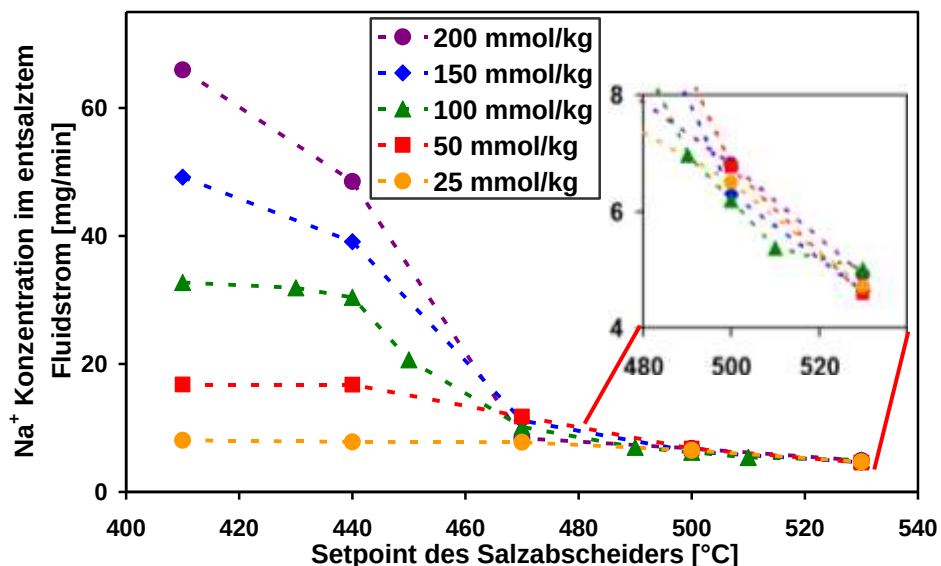


Abb. 16: Restnatriummenge im entsalzten Fluidstrom in Abhängigkeit von der Sollwert-Temperatur des Salzabscheiders und der Salzkonzentration in der Ausgangslösung.

Einfluss der Tauchrohrlänge

Ein weiterer variiertes Einflussparameter ist die Länge des Tauchrohres, durch das das vorgeheizte Fluid in den Salzabscheider strömt. Es wurden Tauchrohre mit den Längen 40, 23, 10 und 0 cm

(kein Tauchrohr) verwendet, die dazugehörigen Salzabscheidungseffizienzen werden in **Abb. 17** gezeigt. Ab 23 cm hat die Länge des verwendeten Tauchrohres keinen Einfluss auf die Salzabscheideeffizienz. Bei der Verwendung eines 10 cm Tauchrohres geht der Abscheidegrad leicht und bei der Verwendung keines Tauchrohres (0 cm) sehr stark zurück.

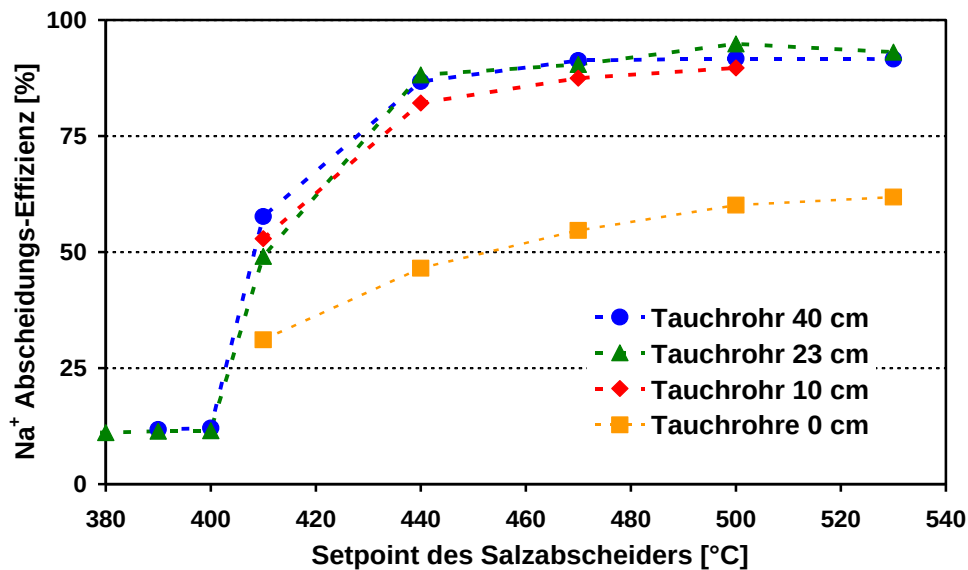


Abb. 17: Abscheidungseffizienz von Na-Ionen in Abhängigkeit von der Sollwert-Temperatur des Salzabscheiders und der Länge des verwendeten Tauchrohres.

Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass bei der Verwendung von kurzen oder keinen Tauchrohren Kurzschlussströmungen im Salzabscheider auftreten und das salzhaltige Fluid direkt vom Einlass zum Auslass fließt, ohne den heißen Salzabscheider zu durchströmen.

Einfluss der Erhitzertemperatur und der Durchflussrate

Die Variation der Erhitzertemperatur (300 und 370°C) und der Durchflussrate (10 und 16.7 g/min, bei unverändertem Temperaturprofil im Salzabscheider) hatte keinen oder nur minimalen Einfluss auf die Effizienz der Salzabscheidung. Um ein annähernd gleichartiges Temperaturprofil bei veränderter Durchflussmenge im Salzabscheider zu erzeugen, wurde die Beheizung des Erhitzers und des Salzabscheiders solange angepasst, bis das Temperaturprofil unter veränderter Durchflussrate dem bei der Standarddurchflussrate entsprach.

Charakterisierung der Strömungsverhältnisse im Salzabscheider

Um die Position im Salzabscheider zu ermitteln, die entscheidend für die Salzabscheideeffizienz ist, wurde die gemessene Salzkonzentration im entsalztem Fluidstrom einer Fluidichte zugeordnet (gemessene Salzkonzentration im Fluidstrom = Salzlöslichkeit bei Dichte ρ aus Literaturdaten). Diese Dichte wurde einer Position im Salzabscheider zugeordnet (Dichte wird bestimmt von Druck und Temperatur, der ermittelten Temperatur kann über das gemessene Temperaturprofil eine Position (cm) im Salzabscheider zugeordnet werden). Dabei zeigte sich, dass die Effizienz der Salzabscheidung nicht von der höchsten Temperatur am Ende der beheizten Zone bestimmt wird, sondern von einer Position 4-7 cm unterhalb des Tauchrohrendes für ein 10 und 23 cm Tauchrohr und direkt am Tauchrohrende bei einem 40 cm Tauchrohr. Erklärungsansatz: der vorgeheizte Fluidstrom verlässt das Tauchrohr als kompakter Strahl, der sich erst 4-7 cm unterhalb des Tauchrohrendes aufzulösen beginnt, wobei ein Teil des Stromes weiter nach unten strömt (zu höheren Temperaturen) und ein anderer Teil seine Richtung wechselt und nach oben strömt, in Richtung des Auslasses zum Reaktor (zu niedrigeren Temperaturen). Deshalb ist die höchste Temperatur die vom gesamten Fluidstrom erreicht wird entscheidend für die Effizienz der Salzabscheidung, und diese liegt 4-7 cm unterhalb des Tauchrohrendes. Um die Salzabscheidung bei reduziertem oder gleichbleibendem Heizwärmeeintrag entscheidend zu verbessern, muss man dafür sorgen, dass die heißeste Stelle im Salzabscheider an der Position liegt, an der über die Effizienz der Salzabscheidung entschieden wird.

Abscheidung von Typ 2 Salzen

Wie weiter oben bereits erwähnt, konnten die Typ 2 Salze nicht aus der Anlage ausgeschleust werden und führten deshalb zur Verstopfung der Anlage. Um die Position und Art der Verstopfung zu ermitteln, wurde eine Verstopfung mit dem Typ Salz Na_2SO_4 herbeigeführt und anschliessend die Anlage entspannt und abgekühlt. Durch das schlagartige Entspannen der Anlage bei hoher Temperatur verdampfte das Wasser und die abgeschiedenen Salze konnten sich beim Abkühlen nicht zurücklösen. Nach dem Abkühlen wurde der Salzabscheider aufgeschraubt und die Salzablagerungen mittels einer eingeführten Stethoskopkamera fotografiert, siehe **Abb. 18**.

Das abgeschiedene Salz lagerte sich durchgängig an der Wand des Salzabscheiders ab und bildete eine feste, geschlossene Schicht. Das führte zu einem verminderten Wärmeeintrag durch die Wand des Salzabscheiders in das Fluid, was zu sinkenden Fluidtemperaturen mit der Dauer des Versuches führte (gemessen mit dem verschiebbaren Thermoelement). Ab einem gewissen Zeitpunkt, abhängig von der Salzkonzentration im Substrat, der Temperatur und des Druckes, werden die Verstopfungen so massiv, dass kein Fluid mehr durch den Salzabscheider fließen kann und die Anlage blockiert wird. Unter Umständen kann die Salzabscheidung auch bereits im Tauchrohr auftreten, was auf Grund des geringeren Durchmessers schneller zu einer Verstopfung führt.

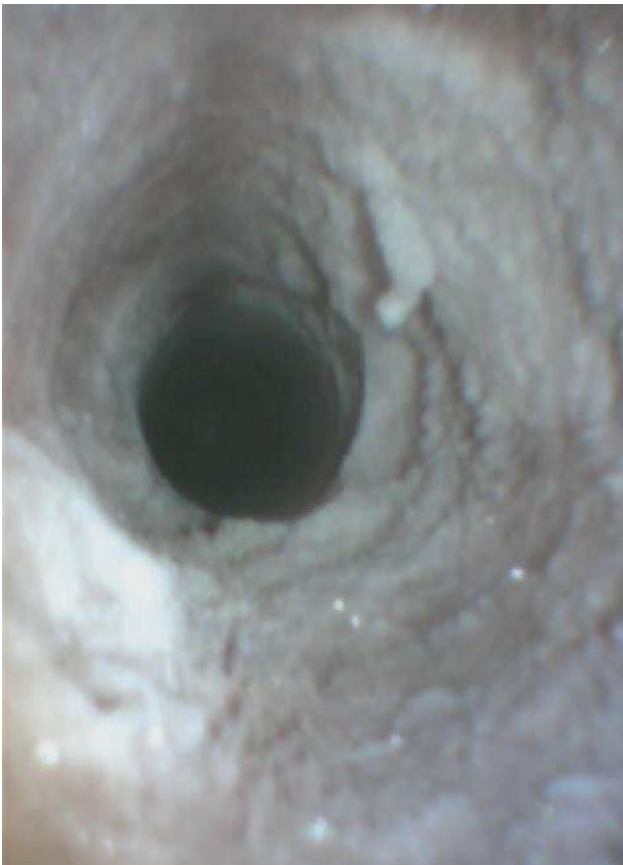


Abb. 18: Na_2SO_4 Ablagerungen im Salzabscheider, Aufnahme wenige Zentimeter unterhalb des Tauchrohrendes.

3. Versuchsergebnisse – Ternäre Salzlösungen

Bei der Verwendung von ternären Salzlösungen, im betrachteten Fall eine Mischung von zwei Typ 1 Salzen in Wasser (NaNO_3 und KH_2PO_4), traten interessante und teils unerwartete Effekte auf. Da sich die gelösten, freien Ionen der beiden vorliegenden Salze während der Abscheidung im Rahmen ihrer spezifischen Löslichkeiten neu kombinierten, wurden unterschiedliche Salzmischungen im aufkonzentrierten und entsalzten Fluidstrom nachgewiesen, siehe **Abb. 19**. Dabei kam es zur Ausbildung von starken Unterschieden im pH-Wert.

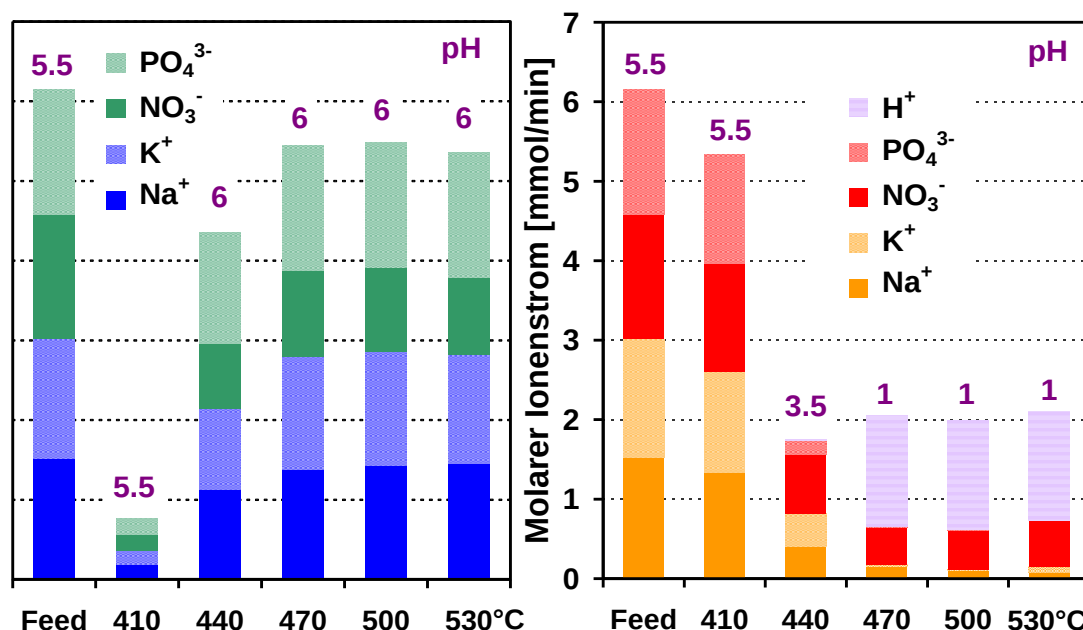


Abb. 19: Molarer Ionenstrom im aufkonzentrierten Fluidstrom (linkes Bild) und im entsalzten Fluidstrom (rechtes Bild) in Abhängigkeit von der Sollwert-Temperatur des Salzabscheiders (x-Achse), die Säule Feed entspricht dem molaren Ionenstrom im Substrat.

Während die Ionen Na⁺, K⁺ und PO₄³⁻ bevorzugt abgeschieden wurden und sich im aufkonzentrierten Fluidstrom anreicherten (**Abb. 19, linke Seite**), blieben H⁺ und NO₃⁻ auf Grund ihrer vergleichsweise hohen Löslichkeiten vermehrt im entsalzten Fluidstrom zurück (**Abb. 19, rechte Seite**) und reicherten sich dort an. Auf Grund der fehlenden Kationen Na⁺ und K⁺ im entsalzten Strom und der zunehmenden Menge an H⁺ kam es zur Absenkung des pH Wertes von 5.5 (Feed) auf 1 durch Bildung von Salpetersäure HNO₃. Dieses Phänomen kann zu erhöhter Korrosion und anderen, unerwünschten Effekten führen.

c) Charakterisierung und Umsetzung von Rohglyzerin

1. Charakterisierung

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei Rohglyzerin-Muster, Abfallstoffe der Biodieselerstellung, von zwei verschiedenen Produktionsanlagen und -methoden analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass sich beide Proben sehr stark in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Eine Übersicht gibt **Tab. 1**.

Tab. 1: Zusammensetzung der verwendeten Rohglyzerin-Muster.

	Rohglyzerin 1 [m-%]	Rohglyzerin 2 [m-%]
Wassergehalt	10.2	19.1
Glyzerin	18.7	74.0
Methanol	10.7	0
Fettsäuren, Seifen, Ester	52.3	wenig
Asche	5.9	6.9
Schwefel (wasserfrei)	0.17	3.3
Phosphor (wasserfrei)	0.05	0.4
pH	9.5	4.5

Rohglyzerin 1 besteht zum überwiegenden Teil aus freien Fettsäuren, verseiften Fettsäuren und Fettsäureestern und nur zu rund einem Drittel aus Glycerin und Methanol. Es enthält geringe Mengen an Schwefel und Phosphor und hat einen hohen pH Wert von 9.5. Im Gegensatz dazu besteht Rohglyzerin 2 nahezu ausschliesslich aus Glycerin und enthält nur vernachlässigbare Mengen an Fettsäuren und Methanol. Weiterhin enthält es grössere Mengen an Schwefel, bedeutsam für die katalysierte Umsetzung, und Phosphor und hat einen pH von 4.5.

2. Batchexperimente

In den durchgeführten, unkatalysierten Batchexperimenten verhielt sich Rohglyzerin 2 nahezu wie reines Glycerin (siehe Abschnitt a), **Abb. 20**. Es trat eine vergleichbare, leicht erhöhte Neigung zur Teer- und Koksbildung auf. Durch Zugabe von NaOH konnte die Teer- und Koksbildung reduziert werden, **Abb. 21**. Der gebildete Koks zeigte vergleichbare Eigenschaften wie der Koks aus Versuchen mit reinem Glycerin, war aber mit den Heteroatomen Schwefel und Stickstoff angereichert und die einzelnen Kugeln waren stärker miteinander verbacken.

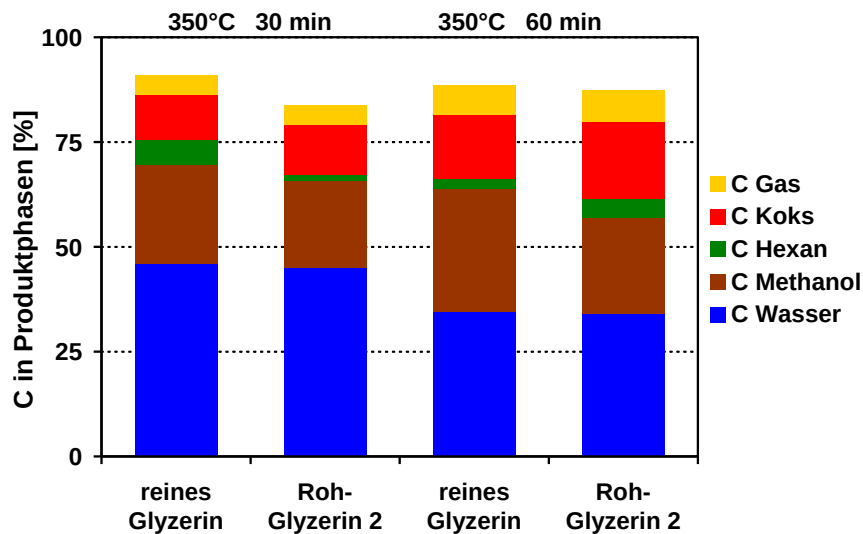


Abb. 20: Kohlenstoffverteilung über die Produktphasen für reines Glycerin und Rohglyzerin 2, 20 m-% Glycerin, p: 30 MPa.

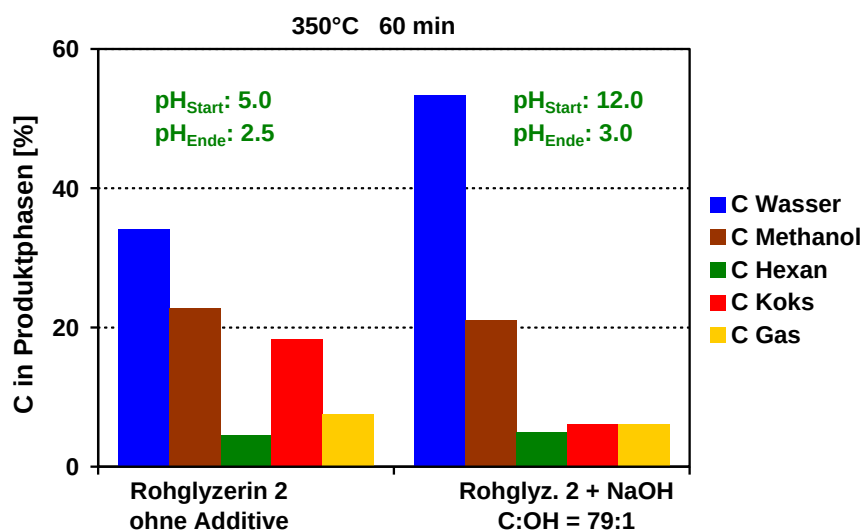


Abb. 21: Kohlenstoffverteilung über die Produktphasen für Rohglyzerin 2 ohne Additive und Rohglyzerin 2 + NaOH, 20 m-% Glycerin, p: 30 MPa.

Das Produktgas aus unkatalysierten Versuchen war nahezu frei von CO (im Gegensatz zu Versuchen mit reinem Glycerin), da durch die enthaltenen Salze die Wassergas-Shift-Reaktion (Umwandlung von CO zu CO₂) stark beschleunigt wurde, **Abb. 22**.

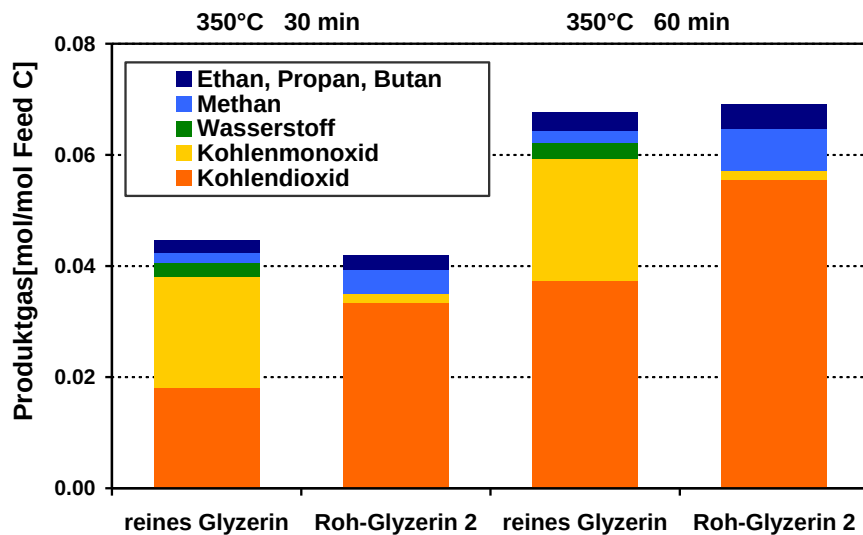


Abb. 22: Produzierte Gasmenge in mol/mol eingesetztem Kohlenstoff von reinem Glyzerin und Rohglyzerin 2, 20 m-% Glyzerin, p: 30 MPa.

Im Gegensatz dazu verhielt sich Rohglyzerin 1 sehr reaktionsträge. Es konnte nur eine geringfügige Veränderung der Ausgangszusammensetzung registriert werden. Es trat keine Teer- und Koksbildung, und nur eine vernachlässigbare Vergasung auf.

Beide Rohglyzerin-Muster liessen sich mit Hilfe eines Ruthenium-Aktivkohle Katalysators erfolgreich im Batchversuch vergasen.

3. Versuche zur kontinuierlichen Salzabscheidung und Vergasung

Mit beiden Rohglyzerin-Mustern wurden kontinuierliche Vergasungsversuche in der Konti-2 durchgeführt.

Rohglyzerin 1 konnte erfolgreich über einen längeren Zeitraum (ca. 6 h) katalytisch vergast werden. Parallel dazu gelang die Abscheidung und Ausschleusung von den im Substrat enthaltenen Salzen über den Salzabscheider. In **Abb. 11** ist eine vergleichende Darstellung dieses Versuches und eines älteren Versuches [3] mit identischem Substrat dargestellt. Durch Anwendung der im Kapitel a und b beschriebenen neuen Erkenntnisse konnte eine deutliche Verbesserung der Salzabscheidungseffizienz erzielt werden.

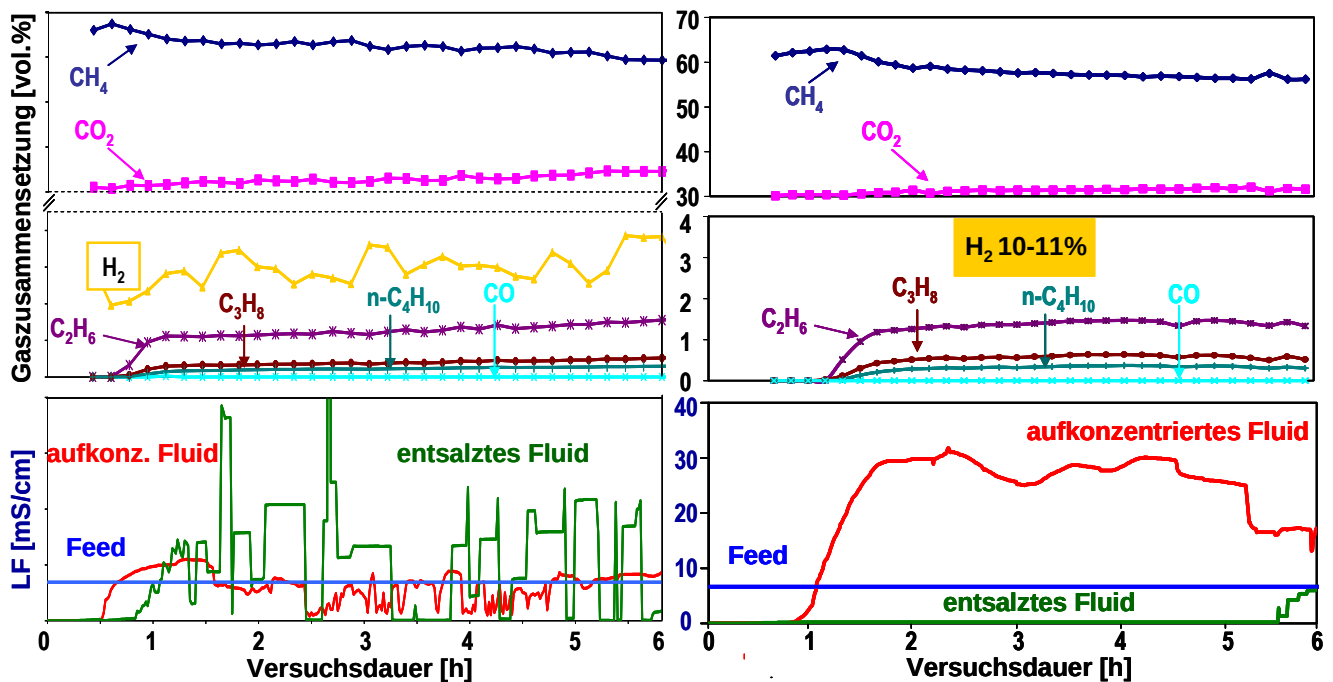


Abb. 23: Vergleichende Darstellung eines älteren Vergasungsversuches (links) und des optimierten Vergasungsversuches (rechts), Zeile 1 und 2 zeigen die Produktgaszusammensetzungen und Zeile 3 zeigt die Leitfähigkeiten des Substrates (Feed) und des entsalzten und des aufkonzentrierten Fluidstromes über der Versuchsdauer, LF: Leitfähigkeit.

Während bei dem älteren Versuch (linke Seite) keine Salzanreicherung im aufkonzentriertem Fluid erzielt werden konnte, stieg die Leitfähigkeit im aufkonzentriertem Fluid des optimierten Versuches (rechte Seite) auf das vierfache der Substratleitfähigkeit an, und die Leitfähigkeit des entsalzten Fluids nahm stark ab. Das zeigt, dass Salze effektiv abgetrennt und ausgeschleust werden konnten.

In beiden Versuchen konnte ein methanreiches Produktgas nahe an der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung erzeugt werden.

Der hohe Schwefelgehalt von Rohglyzerin 2 konnte mit dem Salzabscheider am Reaktoreintritt nur ungenügend reduziert werden. Dadurch kam es zu einer schnellen Vergiftung des Katalysators und der Versuch musste nach kurzer Zeit beendet werden.

Nach beiden Versuchen wurden die verwendeten Katalysatoren gründlich mittels Gassorptionsmethoden (Chemisorption, Physisorption, Wasserstoffadsorption) und elektronenmikroskopischen Methoden untersucht.

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff an frischen und an in der Konti-2 eingesetzten Ru/C Katalysatoren sind in **Abb. 24** dargestellt. Die „Neu“ benannte Probe ist ein frischer, unbenutzter Katalysator, während die mit „Probe“ beschrifteten Katalysatoren während der Vergasung von Rohglyzerin 1 oder 2 in der Konti-2 eingesetzt waren. Das Katalysatorbett wurde nach dem Versuch getrocknet und entnommen und in je fünf Proben aufgeteilt, die mit aufsteigenden Nummern beschriftet wurden. Probe 1 wurde am Einlass des Reaktors entnommen, und Probe 5 am Auslass.

Bei den Versuchen mit Rohglyzerin 1 war die Oberfläche des gebrauchten Katalysators um rund 30% kleiner als die Oberfläche des unbenutzten Katalysators. Je weiter die Probenahmestelle vom Reaktoreinlass entfernt war, desto mehr näherte sich die Oberfläche des verwendeten Katalysators wieder der des frischen Katalysators an. Auf den SEM Aufnahmen dieses Katalysators wurden nur punktuelle Ablagerungen von verschiedenen Salzen und Korrosionsprodukten gefunden.

Bei dem zur Rohglyzerin 2 Vergasung verwendeten Katalysator zeigte sich ein deutlich anderes Bild. Die Oberfläche des gebrauchten Katalysators war um mehr als 90% kleiner als die des frischen Katalysators. Die Abnahme der Katalysatoroberfläche war erst in der fünften Probe, am

Ende des Katalysatorbettes, deutlich geringer (Oberflächenabnahme um rund 60%). Das deutet auf einen vollständigen Verschluss aller Mikro- und Mesoporen des Katalysators hin.

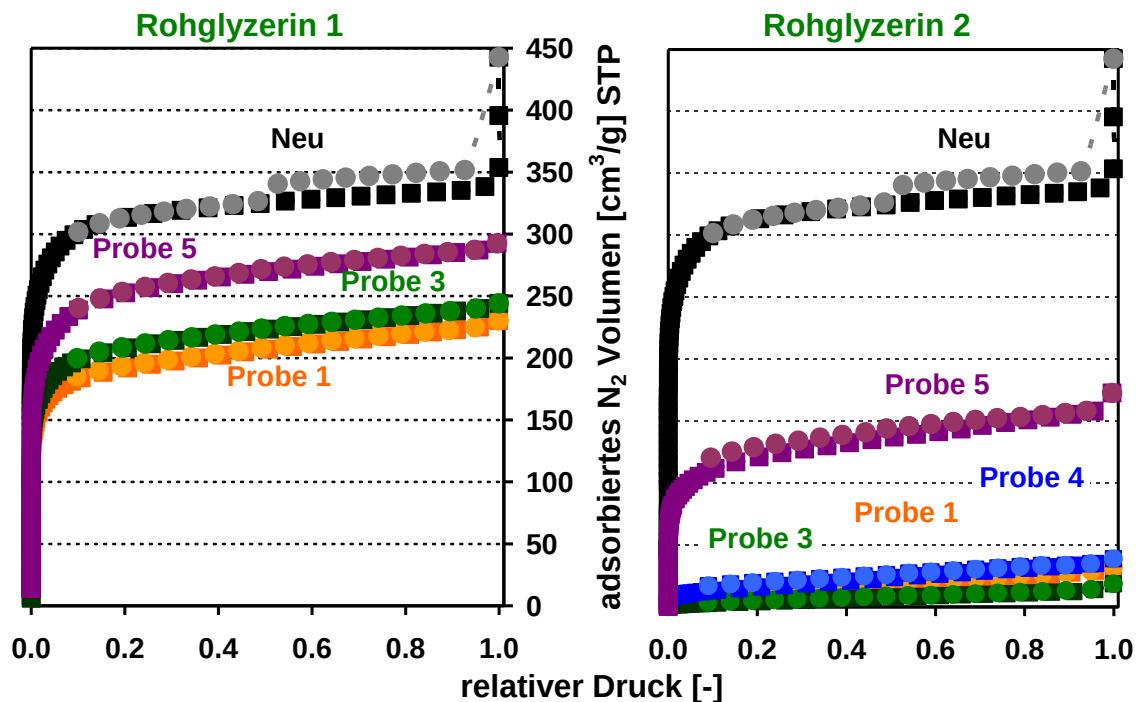


Abb. 24: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff an Ru/C Katalysatoren, Neu: ungebrauchter Katalysator, Probe: im Konti-2 Versuch verwendeter Katalysator.

Auf den SEM Bildern des Katalysators der Rohglyzerin 2 Vergasung zeigte sich, dass der Katalysator vollständig mit einer geschlossenen Koksschicht überzogen war, **Abb. 25**. Das führte dazu, dass die Poren des Katalysators vollständig verschlossen wurden und dadurch die Oberfläche drastisch reduziert wurde. Zum Vergleich ist in **Abb. 26** ein SEM Bild des frischen Katalysators abgebildet, worauf die Strukturen des Trägermaterials (Kokosnuss-Holzkohle) deutlich zu erkennen sind.

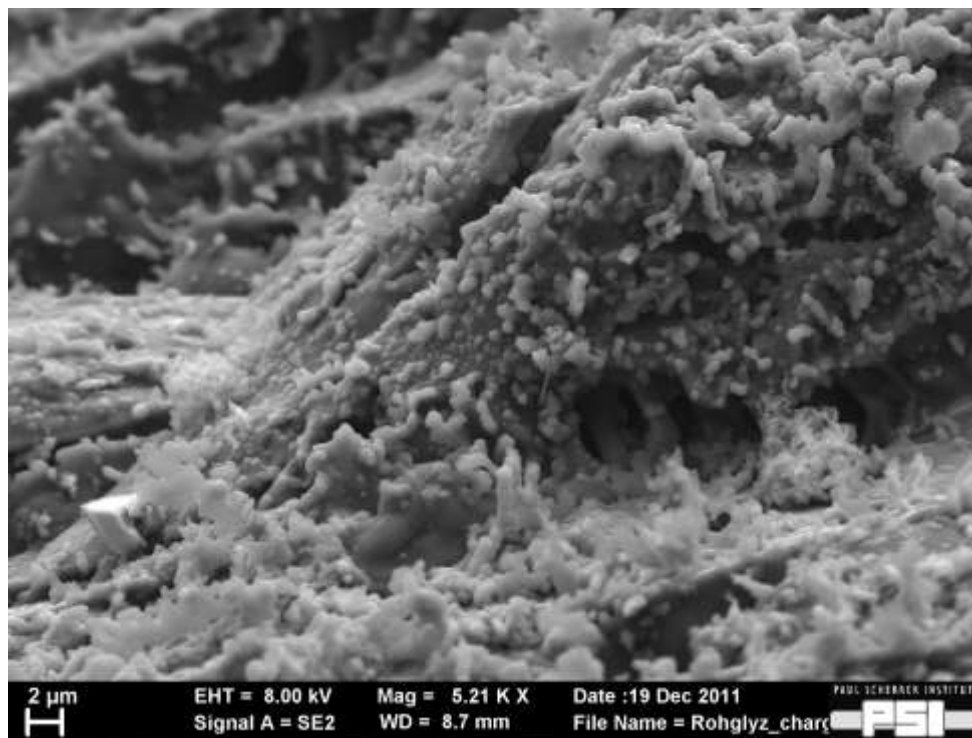


Abb. 25: Oberfläche des gebrauchten Ru/C Katalysators der Rohglyzerin 2 Vergasung, SEM Aufnahme.

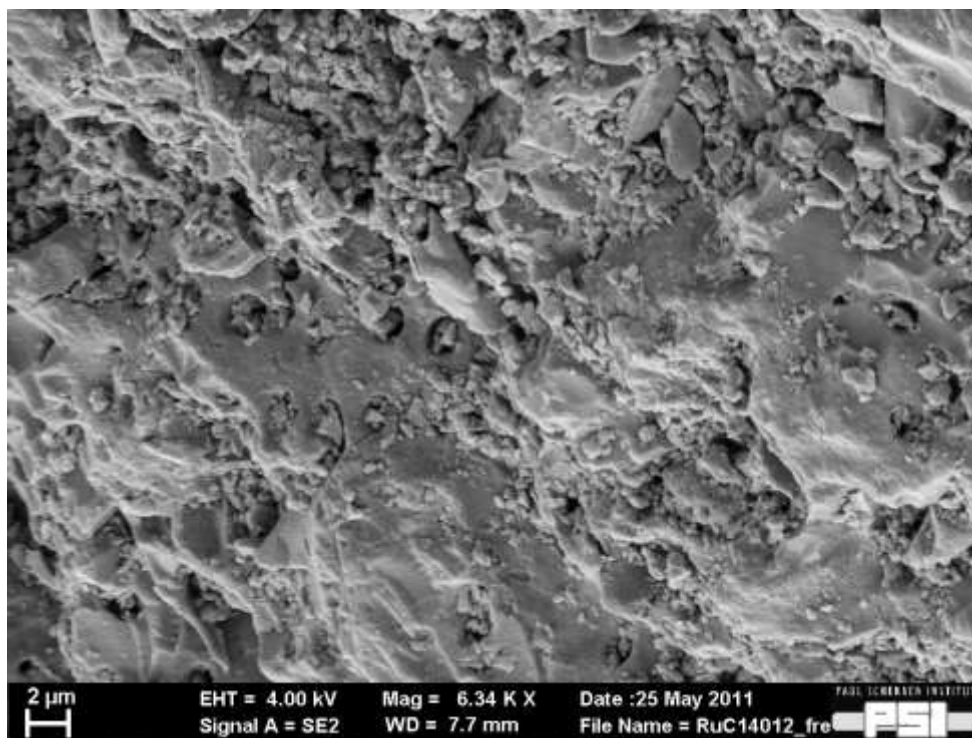


Abb. 26: Oberfläche des frischen Ru/C Katalysators, SEM Aufnahme.

d) Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass die Substrate Glyzerin und Glukose in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zur sekundären Koksbildung neigen. Dabei war die Neigung zur Koksbildung bei Glukose deutlich stärker ausgeprägt und erfolgte bereits bei kürzeren Verweilzeiten und niedrigeren Reaktionstemperaturen.

Die höchsten Koksbildungsraten bei der hydrothermalen Umsetzung von Glyzerin traten bei Reaktionstemperaturen zwischen 350 und 370°C und Verweilzeiten zwischen 30 und 60 Minuten auf. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (300-350°C) verschob sich die höchste Koksbildungsrate zu längeren Verweilzeiten. Unter überkritischen Bedingungen wurde keine oder vernachlässigbare Koksbildung beobachtet. Des Weiteren nahm die Tendenz zur Koksbildung mit steigender Glyzerinkonzentration im Substrat (10-30 m-%) zu.

Teerartige Produkte konnten als Kokspräkursoren identifiziert werden. Sie traten unter den Versuchsbedingungen als Zwischenprodukte in hoher Konzentration auf und ihre höchste Bildungsrate lag der höchsten Koksbildungsrate vorweg (die Bildungsraten waren bei kürzeren Verweilzeiten höher und nahmen mit längeren Verweilzeiten ab).

Durch die Zugabe von Natronlauge zum Substrat konnte die Koksbildung unterbunden werden. Parallel dazu nahm auch die Umsetzung von Glyzerin stark ab.

Der gebildete Koks war ein stabiles Endprodukt unter den Versuchsbedingungen und unlöslich in den Lösungsmitteln Hexan, Methanol, Aceton und Toluol. Er bestand aus einer Matrix miteinander verbackener Kügelchen (Durchmesser rund 2 µm) und wies hohe Kohlenstoffgehalte auf, die mit steigender Verweilzeit zunahmen.

Weitere getestete Substrate zeigten keine Neigung zur Teer- und Koksbildung. Dies waren Phenol, Hydrochinon, Ethylenglykol und langkettige Kohlenwasserstoffe.

Analog zu den Batchversuchen mit reinem Glyzerin wurden Versuche mit zwei realen Substraten, verschiedene „Rohglyzerine“ aus der Biodieselherstellung, durchgeführt. Ein Rohglyzerin bestand hauptsächlich aus Glyzerin und enthielt grössere Anteile an Heteroelementen wie Schwefel, Phosphor und anderen. In den Batchversuchen verhielt es sich weitestgehend wie reines Glyzerin, mit einer leicht erhöhten Neigung zur Teer- und Koksbildung. Auch hier konnte die Teer- und Koksbildung durch den Zusatz von basischen Salzen wie NaOH oder KH_2PO_4 stark reduziert, wenn auch nicht vollständig unterdrückt werden. Das zweite Glyzerin bestand nur zu rund einem Drittel aus Glyzerin und Methanol und enthielt dafür grosse Anteile an freien Fettsäuren, Fettsäureestern und Fettsäuresalzen. Bei der hydrothermalen Umsetzung im Batchreaktor verhielt es sich weitgehend inert. Es konnte keine Teer- und Koksbildung beobachtet werden.

Alle drei Substrate (Glyzerin und beide Rohglyzerine) liessen sich im Batchversuch mit Hilfe eines Ru/C Katalysators vergasen.

Aus diesen Versuchen konnte geschlossen werden, dass sich alle drei getesteten Substrate in der kontinuierlichen Versuchsanlage Konti-2 über einem Ru/C Katalysator vergasen lassen sollten. Entscheidend war es aber darauf zu achten, dass die Verweilzeit unter koksfördernden Bedingungen möglichst minimiert wurde (schnelle Aufheizen) und zusätzlich durch Zugabe von Additiven (basische Salze) zurückgedrängt wurde.

Zum Erreichen der Projektziele war die Entwicklung einer universellen Methode zur Auftrennung von komplexen Eduktmischungen (Rohglyzerin) und Produktmischungen notwendig. Die reproduzierbare Auftrennung der Stoffgemische war entscheidend für die Quantifizierung des gebildeten Teeres und Kokes, aber auch für die Bestimmung von Heteroatomen und Salzen, und diente zudem der Vergleichbarkeit verschiedener Versuche und Versuchsmethoden. Durch die Entwicklung eines Extraktionsverfahrens basierend auf den Lösungsmitteln Hexan und Methanol konnte diese Fragestellung erfolgreich gelöst werden.

Zur Verbesserung der kontinuierlichen Salzabscheidung wurden Salzabscheideversuche mit reinen Salzlösungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Salzabscheiderate durch eine Erniedrigung des Anlagendruckes, durch Erhöhung der Salzabscheidertemperatur und durch die Verwendung eines mittellangen Tauchrohres entscheidend verbessert werden konnten. Durch die Zusammensetzung der Salzlösungen konnte die selektive Abscheidung eines oder mehrerer Ionen erreicht werden.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurden die Anlagenparameter für die kontinuierliche Vergasung von Rohglyzerinen festgelegt (niedriger Anlagendruck von 27 MPa, hohe Salzabscheidertemperaturen von 500°C (Sollwert) und ein Tauchrohr mit einer Länge von 10 cm).

Das „glyzerinarmen Rohglyzerin“ konnte infolge der optimierten Anlagenparameter, im Gegensatz zu früheren Versuchen, über mehrere Stunden erfolgreich umgesetzt werden. Ein Teil des enthaltenen Salzes konnte kontinuierlich aus dem Salzabscheider abgezogen werden und die Zusammensetzung des Produktgases entsprach annähernd dem thermodynamischen Gleichgewicht.

Auf Grund der unvollständigen Abscheidung von enthaltenem Schwefel kam es zu einer schleichenden Vergiftung und Desaktivierung des Katalysators mit fortschreitender Versuchsdauer. Parallel dazu trat eine fortschreitende Verengung des Salzabscheiderquerschnittes durch Ablagerung von festem Typ 2 Salz auf.

Die nach dem Versuch erfolgte Charakterisierung des Katalysators bestätigte die Schwefelvergiftung, insgesamt zeigte sich der Katalysator aber noch in einem guten Zustand (geringe Abnahme der Oberfläche).

Das „glyzerinreiche Rohglyzerin“ erwies sich als deutlich anspruchsvolleres Substrat im Hinblick auf unseren Prozess. Im Gegensatz zum ersteren Rohglyzerin enthielt es sehr viel mehr Salze, insbesondere schwefelhaltige Verbindungen, und neigte zudem stark zur Koksbildung. Infolgedessen musste der Vergasungsversuch nach zwei Stunden Versuchsdauer abgebrochen werden. Zu Beginn des Versuches gelang sowohl die Abscheidung und Ausschleusung von Salz am Salzabscheider, als auch die Produktion eines Reaktionsgases mit einer Zusammensetzung nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. Nach kurzer „time on stream“ trat aber eine starke Desaktivierung des Katalysators und eine Verstopfung der Anlage auf.

Die Analyse des Katalysators nach dem Versuch ergab, dass das aktive Ruthenium nahezu vollständig vergiftet war, zusätzlich waren die Katalysatorkörner aus dem ersten Drittel des Katalysatorbettes mit einer undurchlässigen Koksschicht überzogen. Auch die Verstopfung der Anlage wurde durch Koksablagerungen zwischen Salzabscheider und Reaktor verursacht.

Fazit: Obwohl einige Probleme im Rahmen des hydrothermalen Vergasungsprozesses gelöst werden konnten, sind noch einige Schwierigkeiten zu überwinden. Die Salzabscheidung konnte verbessert werden, ist aber noch nicht gut genug um den Katalysator dauerhaft und ausreichend vor Katalysatorgiften (vor allem Schwefelverbindungen) zu schützen. Auch das Problem der Koksbildung konnte noch nicht abschliessend gelöst werden. Allerdings gab es grosse Fortschritte bei der Identifikation von Parametern die die Koksbildung fördern und erste Ansätze zur Koksunterdrückung durch Zugabe von Additiven. Wichtige Erkenntnisse konnten auch aus der Umsetzung der beiden Rohglyzerine gewonnen werden. Von entscheidender Bedeutung ist die vorherige intensive Charakterisierung und Testung der Rohbiomasse, bevor sie im Rahmen des Prozesses vergast wird. Es zeigte sich, dass Biomassen gleicher Herkunft (Rohglyzerine) eine stark divergierende Zusammensetzung aufweisen können und sich im Prozess sehr unterschiedlich verhalten können.

Ausblick

Koksbildung

Ein weiteres Screening von Additiven mit dem Ziel die Koksbildung dauerhaft zu unterdrücken ist notwendig. Durch die Zugabe von basischen Salzen konnte zwar die Koksbildung verlangsamt werden, aber durch die Bildung von sauren Abbauprodukten während der Glyzerindegradation wurde dieser Effekt im Laufe der Verweilzeit aufgehoben.

Auch die Optimierung der Anlagenparameter zur Reduktion der Verweilzeit unter koksfördernden Bedingungen sollte fortgesetzt werden, ist aber nur noch im begrenztem Umfang möglich, da die Prozessparameter nur geringfügig verändert werden können (Wärmerückgewinnung, Wirkungsgrad, technische Anforderungen).

Eine weitere Möglichkeit könnte auch die Suche nach einem „Verflüssigungskatalysator“ sein, der die Koksbildung im Salzabscheider unterdrückt und die Umwandlung von organisch gebundenen Heteroelementen in abtrennbare Salze fördert.

Salzabscheidung

Ein Umbau des Salzabscheiders, bzw. die Anfertigung eines neuen Modells, konnte im Rahmen dieses Projektes noch nicht realisiert werden. Es wurden aber Überlegungen zum Neudesign angestellt und im Rahmen einer Hochschulkoooperation wurde der Salzabscheider auch mathematisch simuliert. Vor allem wäre es von grosser Wichtigkeit die Erkenntnis einfließen zu lassen, dass die Position der höchsten Temperatur im Salzabscheider nicht mit der Position zusammenfällt, die den Abscheidegrad determiniert. Falls es in einem neuartigen Modell gelingt diese beiden Positionen an einer Stelle zusammenzuführen, könnte der Salzabscheidegrad bei gleichem oder geringerem Heizenergiebedarf deutlich erhöht werden.

Weiterhin müsste dem Problem der Verstopfung durch abgeschiedene, feste Salze entgegengewirkt werden. Das könnte eventuell durch einen grösseren Innendurchmesser des Salzabscheiders im Bereich der Ablagerungen realisiert werden.

Optimierung des Katalysators und der Katalysatorregeneration

Die Verbesserung des verwendeten Katalysatorsystems war nur am Rande Thema dieses Projektes. Es konnten Daten zur Art der Vergiftung und Desaktivierung des Katalysators gewonnen werden.

Aktuell gibt es ergänzende Projekte in unserer Arbeitsgruppe, die sich einerseits mit der detaillierten Chemie der Wechselwirkungen zwischen Ruthenium und Schwefel und Modellbiomasse beschäftigen (spektroskopische Untersuchungen) und andererseits Untersuchungen, die sich der Suche nach einem neuen Katalysatorsystem (unterschiedliche aktive Metalle und Katalysatorträger) und der Regenerierbarkeit eines vergifteten Katalysators oder desaktivierten Katalysators widmen (oxydative Regenerierung, Spülen mit unter- und überkritischem Wasser, etc.).

Veröffentlichungen

Konferenzvorträge

J.B. Müller, M. Dennerlein, F. Vogel, *Investigation on continuous salt separation under supercritical water conditions*, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Prag, **2010**.

J.B. Müller, M. Dennerlein, F. Vogel, *Hydrothermal gasification of wet biomass for SNG production: Optimization of salt separation and preheating*, 8th European Congress of Chemical Engineering ECCE- ProcessNet Jahrestagung, Berlin, **2011**.

J.B. Müller, Promotionsvortrag, *Hydrothermal gasification of wet biomass for SNG production: Optimization of salt separation and preheating*, Villigen-PSI, **2011**.

Konferenzposter

J.B. Müller, F. Vogel, *Hydrothermal Treatment of Glycerol and Phenol in a Batch Reactor - Investigation of Tar and Coke formation-*, BioSNG09, Zürich, **2009**.

J.B. Müller, F. Vogel, *Hydrothermal SNG production from wet biomass - Understanding and inhibition of coke formation*, 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, **2011**.

Publikationen

J.B. Müller, *Hydrothermal Gasification of Biomass – Investigations on Coke Formation and Continuous Salt Separation with Pure and Real Substrates*, Dissertation ETH Zürich No 20458, Zürich, **2012**.

J.B. Müller, F. Vogel, *Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration*, The Journal of Supercritical Fluids, 70, 126-136, **2012**.

J.B. Müller, F. Vogel, *Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Characterization of coke, kinetic of glycerol degradation*, **in Arbeit**.

J.B. Müller, M. Dennerlein, F. Vogel, *Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Influence of pressure, temperature, feed concentration, residence time and geometry of the salt separator*, **in Arbeit**.

J.B. Müller, M. Schubert, F. Vogel, *Characterization and hydrothermal treatment of crude glycerols. Coke formation, catalytic gasification and salt separation*, **in Arbeit**.

Anmerkung: Bei Publikationen mit der Anmerkung „in Arbeit“ können sich der Publikationstitel und die Autoren noch ändern.

Literaturverzeichnis

[1] F. Vogel, M.H. Waldner, T.-B. Truong, E. De Boni, S. Stucki, *Verfahren zur Erzeugung von Methan und Methanhydrat aus Biomasse (Process for the production of methane and methane hydrate from biomass)*, Patent, **2005**.

[2] J.B. Müller, F. Vogel, *Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration*, Journal of Supercritical Fluids, 70, 126-136, **2012**.

[3] M. Schubert, *Catalytic hydrothermal gasification of biomass - salt recovery and continuous gasification of glycerol solutions*, Dissertation ETH Zürich No. 19039, Zürich, **2010**