



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

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

BIOGENES METHAN DURCH HYDROTHERMALE VERGASUNG VON BIOMASSE

Schlussbericht

Ausgearbeitet durch

Martin Schubert, Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI, martin.schubert@psi.ch

Dr. Frédéric Vogel, Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI, frederic.vogel@psi.ch

cpe.web.psi.ch

Impressum

Datum: 19. September 2007

Im Auftrag des Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm Biomasse

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

BFE-Projektleiter: Bereichsleiter, bruno.guggisberg@bfe.admin.ch

Projektnummer: 100131/150163

Bezugsort der Publikation: www.energieforschung.ch

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

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
Zusammenfassung.....	2
Abstract.....	3
Résumé.....	4
1. Ausgangslage.....	5
2. Ziel der Arbeit.....	5
3. Lösungsweg und experimentelles Vorgehen.....	5
3.1. Absatzweise betriebene Laboranlage (Hydro-Batch).....	6
3.2. Langzeittests der Katalysatoren mit KONTI 1.....	7
3.3. KONTI 2 – Prozessdemonstrationsanlage (PDU).....	8
4. Ergebnisse und Diskussion.....	9
4.1. Absatzweise betriebene Laboranlage (Hydro-Batch).....	9
4.1.1. Holzvergasungsversuche.....	9
4.1.2. Holzverflüssigungsversuche.....	10
4.2. Langzeitstabilitätstest der Katalysatoren in KONTI 1.....	12
4.2.1. Synthetisches Flüssigholz als Feed.....	12
4.2.2. Identifizierung eines stabilen Katalysators.....	13
4.3 Prozessdemonstrationsanlage KONTI 2.....	18
4.3.1 Vergasungsversuche mit Ethanol.....	18
5. System- und Lebenszyklusanalyse.....	19
6. Schlussfolgerungen und Ausblick.....	20
Symbolverzeichnis.....	21
Referenzen.....	22
Publikationen.....	24
Anhang A.....	26

Zusammenfassung

Während Holz bereits durch konventionelle thermische Verfahren energetisch genutzt wird (vorwiegend durch Verbrennung), stellen insbesondere Hofdünger, Gülle, und Klärschlamm ein nahezu ungenutztes Energiepotenzial dar (Schweizer Güllenutzung 2003: 0.4%). Hier jedoch liefern aufgrund des hohen Wassergehalts konventionelle Gasphasenverfahren einen zu tiefen Wirkungsgrad (Feuchtigkeit wird energetisch aufwändig verdampft). Als Alternative bietet sich die hydrothermale Vergasung an: Der Wassergehalt der Biomasse dient als Reaktionsmedium, welches unter hohem Druck um 30 MPa und erhöhter Temperatur als überkritisches Fluid vorliegt und apolare Eigenschaften besitzt. Teer-Vorläufersubstanzen, die bei der konventionellen Vergasung zu Problemen führen, können so gelöst und vergast werden. Aufgrund der fehlenden Verdampfungswärme oberhalb des kritischen Druckes (22.1 MPa) sind hohe thermische Wirkungsgrade möglich (65-70%). Die in der Biomasse enthaltenen Nährsalze (Gülle: ca. 20 Ma.-% der Trockenmasse, TM) können aufgrund ihrer stark reduzierten Löslichkeit in überkritischem Wasser abgeschieden und für Düngezwecke weiterverwendet werden. Mit der energetischen Nutzung geht also eine stoffliche einher.

Ziel des Projekts am PSI war es, ein katalytisches Verfahren zu entwickeln, das die Vergasung nasser Biomasse zu synthetischem Naturgas (SNG) in einer kontinuierlichen Anlage im Labormassstab demonstriert (Biomassedurchsatz 1 kg/h, liefert bei 40 Ma.-% TM ca. 400 L_{SNG}/h, was einer thermischen Brennleistung von 2 kW_{th} entspricht). Verschiedene Katalysatoren wurden ausgewählt (kommerzielle und selbst synthetisierte) und auf ihre Stabilität im hydrothermalen Medium und auf ihre Salzverträglichkeit (am Beispiel Sulfat) getestet und charakterisiert.

Skelettartige Nickelkatalysatoren sowie Ru/Kokosnuss-Aktivkohle (Ru/C) wiesen eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Vergasung von Holz auf, wobei die maximal mögliche Methanausbeute von 0.33 g_{CH₄}/g_{Holz} erreicht wurde.

Als hydrothermal langzeitstabil erwies sich jedoch nur Ru/C. Hierbei wurde eine konstante Produktgaszusammensetzung im Gleichgewicht über eine Versuchsdauer von 220 h bei hohen Katalysatorbelastungen erreicht. Die Salzverträglichkeit dieses Katalysators ist jedoch sehr gering, was auf eine chemische Vergiftung des katalytisch aktiven Metalls zurückzuführen war. Daher müssen die in der Biomasse vorhandenen Salze vor dem katalytischen Reaktor abgetrennt werden.

In der aufgebauten Prozessdemonstrationsanlage wurden Versuche zur kontinuierlichen Salzabscheidung durchgeführt, wobei sich herausstellte, dass die kontinuierliche Abscheidung möglich ist, jedoch stark vom Phasenverhalten des Salzes abhängt.

Ein Vergasungsversuch mit einem Palmöl-Pyrolysekondensat wurde in der Prozessdemonstrationsanlage durchgeführt. Dieser Versuch musste aufgrund der Verstopfung des Salzabscheiders mit Koks abgebrochen werden. Der gebildete Koks konnte durch Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid entfernt werden. Massnahmen, um diese Koksbildung zu unterdrücken, wurden erarbeitet.

Abstract

While wood is already being converted to energy by conventional thermal methods (gasification with subsequent methanation), dung, manure, and sewage sludge represent types of biomass whose energy potential remains largely untapped (present energetic use of manure in Switzerland: 0.4%). Conventional gas phase processes suffer from a low efficiency due to the high water content of the feed (enthalpy of vaporization). An alternative technology is the hydrothermal gasification: the water contained within the biomass serves as reaction medium, which at high pressures of around 30 MPa and elevated temperatures turns into a supercritical fluid that exhibits apolar properties. Under these conditions, tar precursors, which cause significant problems in conventional gasification, can be solubilized and gasified. The need to dry the biomass prior to gasification is obsolete, and as a consequence high thermal process efficiencies (65-70%) are possible. Due to their low solubility in supercritical water, the inorganics that are present in the biomass (up to 20 wt% of the dry matter of manure) can be separated and further used as fertilizer. The biomass is thus not only converted into an energy carrier, but it allows valuable substances contained in the biomass to be extracted and re-used.

The aim of this project at PSI was to develop a catalytic process that demonstrates the gasification of wet biomass to synthetic natural gas (SNG) in a continuously operating plant on a laboratory scale (process demonstration unit, throughput 1 kg/hr, which yields about 400 L_{SNG}/hr with a thermal heating power of 2 kW_{th} for a feed concentration of 40 wt%).

Skeletal nickel catalysts as well as ruthenium supported on coconut carbon showed excellent activity and selectivity towards the gasification of wood. Methane yields of 0.33 g_{CH₄}/g_{wood} were achieved corresponding to the theoretical maximum value.

In fact, only Ru/C was found to be stable without deactivation over a period of 220 h on stream. Even at high space velocities the gas composition was within the thermodynamic equilibrium.

Despite its long term stability and activity the tolerance of the Ru/C catalyst towards sodium sulfate was poor resulting in poisoning of the catalyst within a few hours.

Experiments for the continuous removal of salts from supercritical water were conducted in the built up process demonstration unit. Salt separation turned out to be possible but depends very much on the phase behavior of the salts.

A preliminary gasification test of real biomass was also executed in the process demonstration unit but had to be stopped due to plugging of the salt separator with coke. The coke could be removed by wet oxidation with hydrogen peroxide. The formation of coke and its avoidance will be studied in the next future.

Résumé

Tandis que le bois est utilisé énergétiquement avec des procédés conventionnels (primairement par combustion), les biomasses comme le purin et les boues d'épuration représentent un potentiel énergétique pratiquement inutilisé (utilisation du purin en Suisse 2003: 0.4%). Pour ces biomasses à haute teneur en eau les procédés conventionnels en phase gazeuse ont des rendements trop petits (l'évaporation de l'eau demande beaucoup d'énergie). La gazéification hydrothermale se présente comme alternative: l'eau contenue dans la biomasse sert de médium réactionnel qui, sous une pression de 30 MPa et à une température élevée, existe comme fluide supercritique non-polaire. Les précurseurs des goudrons, qui posent des problèmes lors de la gazéification conventionnelle, peuvent être solubilisés et gazéifiés. Comme la chaleur de vaporisation ne se manifeste pas au dessus de la pression critique (22.1 MPa), des rendements thermiques considérables (65-70%) peuvent être obtenus. Les nutriments (sels) contenus dans la biomasse (purin: env. 20% de la matière sèche) peuvent être séparés du fluide supercritique dû à leur solubilité fortement réduite dans ce milieu, pour être réutilisés comme engrais. L'utilisation énergétique est donc complémentée par une utilisation matérielle de la biomasse.

Le but du projet au PSI était de développer un procédé catalytique démontrant la gazéification hydrothermale en gaz naturel synthétique (SNG) de biomasse à forte teneur en eau dans une installation de laboratoire opérée en continu (débit en biomasse de 1 kg/h, donne env. 400 L_{SNG}/h à 40% de matière sèche, ce qui correspond à 2 kW_{th}). Différent catalyseurs ont été sélectionnés (des types commerciaux et des types synthétisés au PSI), et ensuite testés et caractérisés envers leur stabilité en milieu hydrothermal et pour leur tolérance envers les sels (prenant comme exemple le sulfate).

Les catalyseurs nickel squelettiques et le Ruthénium sur du charbon activé issu de noix de coco (Ru/C) présentaient une haute activité et une haute sélectivité pour la gazéification de sciure de bois, atteignant le rendement de méthane maximal de 0.33 g_{CH₄}/g_{bois}.

Seul Ru/C s'est avéré stable en milieu hydrothermal. Une composition constante des gaz, correspondant à l'équilibre thermodynamique, a été atteinte pendant un test de 220 h avec des charges du catalyseur (WHSV) considérables. La tolérance de ce catalyseur envers le sulfate de sodium était très petite, ce qui est dû à l'empoisonnement chimique des sites actifs du catalyseur par le sulfate. De ce fait, les sels présents dans la biomasse doivent être séparés *avant* le réacteur catalytique.

L'installation de démonstration du procédé a servi à étudier la séparation continue des sels. On a trouvé que la séparation continue est possible mais qu'elle dépend fortement du comportement des phases du sel en question.

Un test de gazéification d'un condensat issu de la pyrolyse des résidus de palmiers a dû être interrompu à cause d'un blocage du séparateur des sels par du coke. Ce coke a pu être éliminé par une oxydation humide de H₂O₂. Des mesures pour supprimer la formation de coke ont été élaborées.

1. Ausgangslage

In einer kürzlich vom BFE in Auftrag gegebenen Studie [1] wird auf das grosse, weitgehend ungenutzte energetische Potential von Hofdüngern hingewiesen. Im Jahre 2003 betrug der gesamte Hofdüngeranfall (Mist + Gülle) 2.8 Mio t TS¹, was einem Energieinhalt von 43 PJ entspricht². Die Vergärung von Hofdüngern lieferte 2004 rund 93 TJ an Energie in Form von Biogas, was nur 0.2% des gesamten Energiepotentials der Hofdünger darstellt [2]. Bei der Vergärung fallen zudem grössere Mengen an nicht vergärbarem Restschlamm an. Ein weiteres Problem der Düngung mit Gülle sind die Stickstoffemissionen.

Hofdünger stellen eine wichtige biogene, erneuerbare Nährstoffquelle dar. Deshalb muss neben der effizienten energetischen Nutzung der Biomasse unbedingt auch die stoffliche Nutzung mitberücksichtigt werden [3]. Der Eintrag an Stickstoff (N) und Phosphor (P) in den Pflanzenbau über die Hofdünger betrug in der Schweiz 1996 rund 144'000 t N und 22'000 t P [4]. Würden die Hofdünger nur energetisch genutzt, müssten diese Mengen an Stickstoff und Phosphor in Form von Kunstdünger eingebracht werden. Der Energieeinsatz zur Produktion von Kunstdünger ist sehr hoch: 45 GJ pro Tonne N und 29 GJ pro Tonne Phosphor [5].

Die praktisch ausschliessliche Verwertung unbehandelter Hofdünger in der Landwirtschaft erzeugt grosse Probleme im Bereich der *Lufthygiene* (Ammoniak-Emissionen), des *Klimaschutzes* (Emission der Treibhausgase Ammoniak und Lachgas) und des *Gewässerschutzes* (Ausschwemmung von Phosphat und Nitrat aus den Böden in die Gewässer). Ein akutes Problem stellen in der Schweiz die landwirtschaftlichen Stickstoffemissionen dar. Rund zwei Drittel des über die Hofdünger eingebrachten Stickstoffs gelangen in die Luft oder in die Gewässer. 1994 wurden 96'000 t N emittiert, etwa die Hälfte davon als Ammoniak [6].

Neuere Untersuchungen zeigen ebenfalls einen zunehmend negativen Einfluss der Gülledüngung auf die *Lebensmittelhygiene* (Viren, Antibiotika-Rückstände [7], möglicherweise auch Prionen, welche über die Gülle auf die Felder und potentiell in die Nahrungsmittel gelangen können). Diese Probleme existieren nicht generell, sondern sind oft regional oder lokal akzentuiert. Beim Klärschlamm als Dünger wurde die Gefährdung der Lebensmittelhygiene erkannt und daher ist dessen Ausbringung in der Landwirtschaft seit 2005 verboten. Es ist wahrscheinlich, dass die Anforderungen an die Güllequalität für die landwirtschaftliche Nutzung in Zukunft steigen werden.

Aus diesem Grunde hat sich das Labor für Energie und Stoffkreisläufe am Paul Scherrer Institut (PSI) das Ziel gesetzt, auf dem Gebiet der effizienten energetischen und stofflichen Nutzung der Hofdünger einen signifikanten Beitrag durch die Erforschung und Entwicklung neuer Verfahren und Konzepte zu leisten. Mit dem Konzept INNOMANURE soll Gülle (und andere organische Abfälle) vollständig in Naturgas umgewandelt und gleichzeitig die Nährsalze in konzentrierter Form zurückgewonnen werden können.

2. Ziel der Arbeit

Ziel des Projekts am PSI war es, ein katalytisches Verfahren zu entwickeln, das die Vergasung nasser Biomasse zu synthetischem Naturgas (SNG) in einer kontinuierlichen Anlage im Labormassstab demonstriert (Biomassedurchsatz 1 kg/h, liefert bei einem oTS³ von 40 Ma.-% ca. 200 L/h Methan, was einer thermischen Brennleistung von 2 kW_{th} entspricht). Die Anlage sollte idealerweise Feststoffsuspensionen fördern können.

3. Lösungsweg und experimentelles Vorgehen

Der technische Ansatz besteht in der Vergasung der nassen Biomasse unter Druck (ca. 30 MPa) bei Temperaturen von 350-450°C in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wobei die Biomasse praktisch vollständig zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt werden kann. Ein solcher hydrothermaler Prozess macht energetisch Sinn, da die nasse Biomasse nicht getrocknet werden muss und die Förderung eines Schlamms auch bei hohen Drücken nur wenig Energie braucht.

Von zentraler Bedeutung für eine erfolgreiche hydrothermale Produktion von Methan ist der Katalysator. Daher wurden zunächst verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung bei der hydrothermalen Vergasung von Holz in einer absatzweise betriebenen Laboranlage untersucht [9]. Die drei Erfolg

¹ Trockensubstanz

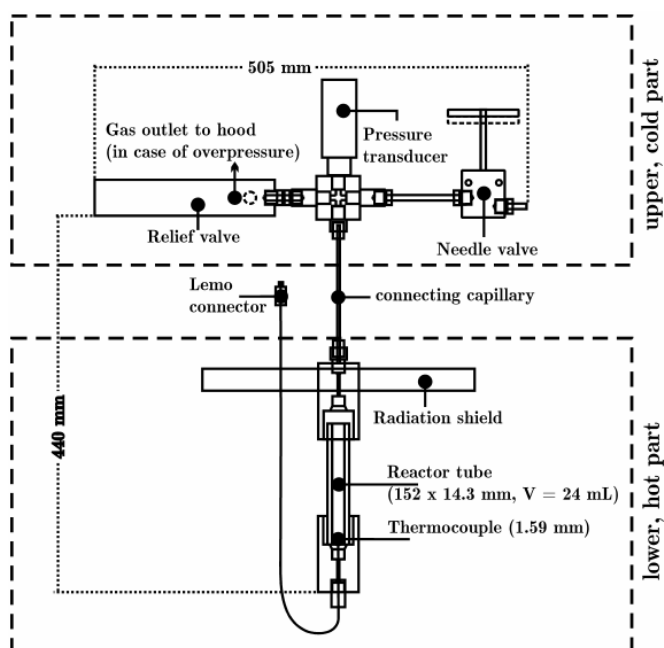
² Bezogen auf H_u

³ organische Trockensubstanz

versprechenden Katalysatoren wurden anschliessend in einer kontinuierlichen Laboranlage (KONTI 1) bei der Vergasung von synthetischen Holz (flüssiges Modellholz) auf ihre hydrothermale Langzeitstabilität in Dauerversuchen bis zu 200 h getestet [20]. Um die technische Durchführbarkeit der hydrothermalen Erzeugung von SNG mit simultaner Abtrennung der in der Biomasse enthaltenen Salze zu demonstrieren, wurde parallel zur Suche nach einem geeigneten Katalysator eine kontinuierliche Laboranlage zur Vergasung von Biomasse (KONTI 2, Durchsatz ca. 1 kg/h) aufgebaut. Auf Grundlage der durch die KONTI 2 erhaltenen Daten soll eine Pilotanlage (mit einem Durchsatz von mind. 100 kg/h) ausgelegt werden können. Im Folgenden wird auf die einzelnen Projektabschnitte genauer eingegangen.

3.1. Absatzweise betriebene Laboranlage (Hydro-Batch)

Eine Skizze der Batchanlage ist in Figur 1 dargestellt. Der Hochdruckteil des Reaktors wurde aus Standardteilen der Firma HiP (High Pressure Equipment Company, USA) erstellt. Der Reaktor selbst besteht aus Edelstahl 316 mit einem Volumen von 24 ml. Bei Experimenten mit Biomasse, die korrosive Salze enthält, wurde in das Stahlrohr ein Titanliner (Titan, grade 5) eingeführt, wodurch das effektive Volumen auf ca. 18 ml sank.



Figur 1: Skizze des Batch-Reaktors, aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 50.

Mit dieser Batchanlage wurden Holzvergasungsversuche durchgeführt, bei denen verschiedene Katalysatoren (siehe Tab. 1) auf ihre Eignung für die hydrothermale Vergasung zu Methan und Kohlendioxid getestet wurden.

Katalysator	Hersteller
Ni-Skelettkatalysator 2800	Hersteller A
Ni-Skelettkatalysator 2800 Ni / 0.25% Ru	Hersteller A
Ni-Skelettkatalysator 6800	Hersteller A
Ni-Skelettkatalysator	Hersteller B
Ni-Skelettkatalysator/Mo Tabletten	Hersteller B
5% Ru/aktiv-C _{Pulver}	Aldrich
3% Ru/C _{Granulat}	Aldrich
7% Ru/Graphit _{500 m2/g, Pulver}	PSI
7% Ru/Kokosnuss-C _{Pulver}	PSI
1% Ru/TiO ₂	Degussa
2% Ru/Kokosnuss-C _{Granulat}	Engelhard

Tabelle 1: Zur Vergasung von Holz getestete Katalysatoren

Dabei wurden jeweils ~10 Ma.-% trocken gemahlenes Holz, Katalysator im Verhältnis Holz/Katalysator ~2 (granuläre Katalysatoren: Verhältnis 1:1) und entmineralisiertes Wasser verwendet. Die Reaktionszeit betrug jeweils etwa 55 min. bei max. 33 MPa und 400°C. In Tab. 2 sind die Prozessbedingungen für die einzelnen Versuche zusammengefasst. Die Ergebnisse gibt Tab. 4 im Abschnitt 4. Ergebnisse und Diskussion wieder.

Versuch	Katalysator	w_{wood} (Ma.-%)	$m_{\text{wood}}/m_{\text{cat}}$	T_{max} (°C)	p_{end} (Mpa)	$t(T<374^{\circ}\text{C})$ (min)	$t(T>374^{\circ}\text{C})$ (min)	Heiz- rate (K/min)
HB400R2C	Hersteller A Ni-Skelettkatalysator 2800 Ni 0.25% Ru	9.7	2.25	405	32.5	9	42	49.7
HB400R3A	Hersteller A Ni-Skelettkatalysator 6800	9.8	1.30	406	32.2	7	47	48.0
HB400R4A	Hersteller B Ni-Skelettkatalysator Ni	9.4	1.58	404	32.8	9	43	39.0
HB400R5A	Hersteller B Ni-Skelettkatalysator/Mo	9.7	1.58	409	32.8	9	43	56.3
HB400RCA	Aldrich 5% Ru/Aktivkohle (frisch)	9.4	2.05	404	32.5	7	45	44.8
HB400RCB	Aldrich 5% Ru/Aktivkohle (nach Versuch HB400RCA)	8.9	2.06	407	29.1	7	45	45.2
HB400RCD	Aldrich 5% Ru/Aktivkohle (zweimal benutzt: HB400RCA, dann HB400RCB)	6.8	2.06	403	29.8	N/D	45	N/D
HB400RGA	~7% Ru/Graphit (500 m ² /g), PSI	9.7	2.06	406	31.5	6	45	53.6
RuTi1	Degussa 1% Ru/TiO ₂	9.1	0.94	405	28.5	7	52	54
SE-R14-A	Engelhard 2% Ru/Kokosnuss-C _{Granulat}	9.4	1.90	410	31.6	7	86	54.6
SE-R14-B	Engelhard 2% Ru/Kokosnuss-C _{Granulat} , vermörsert	7.9	1.93	407	30.8	7	85	48.6
SE-R14-C	Engelhard 2% Ru/Kokosnuss-C _{Granulat}	9.1	0.96	407	32.6	6	86	56.3

Tabelle 2: Versuchsbedingungen bei der Vergasung von Holz zur Auswahl eines geeigneten Katalysators

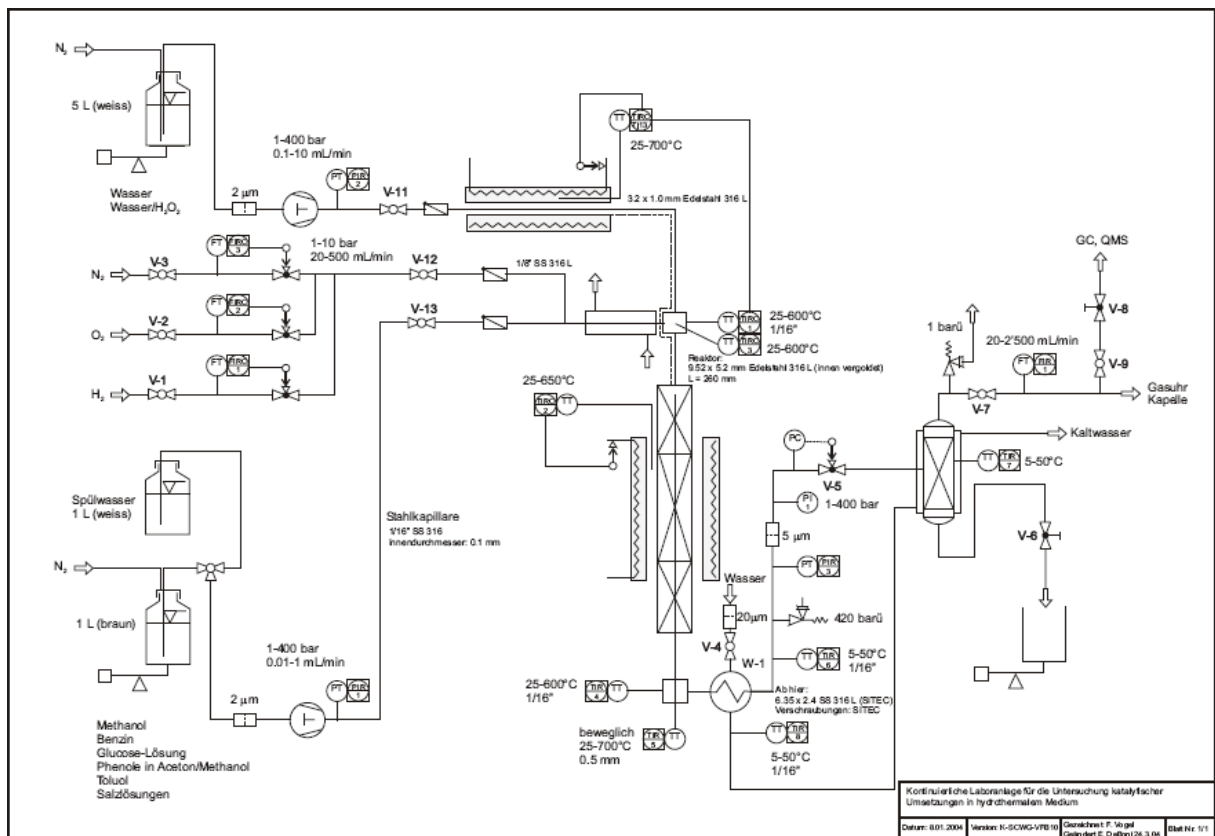
Als weitere wichtige Versuchsreihe wurden insgesamt 12 Holzverflüssigungsversuche (nassgemahlenes Fichtenholz) in der Batchanlage durchgeführt. Um in der Prozessdemonstrationsanlage (PDU) Verstopfungen zu vermeiden sowie eine simultane Salzabtrennung zu gewährleisten, muss sichergestellt sein, dass sich die Biomasse im Erhitzer bis zum Eintritt in den Salzabscheider vollständig verflüssigen lässt. Diese Versuchsreihe sollte darüber Aufschluss geben, wie der Erhitzer der PDU ausgelegt werden muss, um eine bestmögliche Verflüssigung im kontinuierlichen Prozess zu erzielen. Über die Analyse der Zusammensetzung des verflüssigten Holzes konnte so ausserdem eine flüssige Modelholzlösung hergestellt werden, die als Modelbiomasse für die Langzeitkatalysatortests Verwendung fand.

Die entsprechenden Versuchsparameter sowie die Ergebnisse sind in Tab. 5 im Abschnitt 4. Ergebnisse und Diskussion angegeben.

3.2. Langzeittests der Katalysatoren mit KONTI 1

Die hydrothermale Langzeitstabilität der Erfolg versprechenden Katalysatoren wurde in einer kontinuierlichen Laboranlage (Figur 2) getestet. Die Förderung ist hier über HPLC-Pumpen gewährleistet. Daher konnten keine feststoffhaltigen Edukte gepumpt werden, weshalb als Biomasse flüssige Modellschubstanzen, wie Ethanol oder flüssiges Modellholz, verwendet wurden.

Für jeden Versuch wurde die Anlage mit entionisiertem Wasser angefahren, bis sich ein stationärer Zustand bei dem gewünschten Druck und der gewünschten Temperatur einstellte.



Figur 2: Fließschema der kontinuierlichen Laboranlage KONTI 1 für Langzeituntersuchungen an Katalysatoren.

Vier Katalysatoren wurden in der kontinuierlichen Apparatur auf ihre hydrothermale Langzeitstabilität hin getestet. Einen Überblick über die jeweiligen Reaktionsparameter gibt Tab. 3.

Katalysator	Edukt	W _{org} (Ma.-%)	WHSV (g _{org} /(g _{Kat, tr.} h)) ⁴	P (MPa)	T (°C)	Versuchsdauer (h)
Ni-Skelettkatalysator 2800 Ni	SLW	17.5	4.4	30	400/ 425/ 450	17/ 24/ 11
Ni-Skelettkatalysator 2800 Ni/Ru	SLW	20	2.3	30	400	22/ 46/ 52
1% Ru/TiO ₂	EtOH	30	35.1/ 35.2/ 18.5	30	455/ 345/ 400	26/ 24/ 23
2% Ru/Kokosnuss-C-Granulat	SLW	20	1.56 – 22	30	400 – 500	220

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen bei den Langzeitstabilitätstests

SLW: synthetic liquefied wood (flüssiges Modellholz, siehe Abschnitt 4.2.1.), EtOH: Ethanol

WHSV: weight hourly space velocity (Katalysatorbelastung)

3.3. KONTI 2 – Prozessdemonstrationsanlage (PDU)

Das Verfahrensfliessbild (siehe Figur A1 im Anhang A) und die Funktionsweise lassen sich vereinfacht folgendermassen beschreiben: Die Biomasse wird aus dem Behälter B1 über zwei Pumpen, eine Vorpumpe P1 und eine Hochdruckpumpe P2 in den Erhitzer gefördert. Optional könnte die Biomasse noch mit entionisiertem Wasser aus dem Behälter B2 verdünnt werden. Die Pumpe P2 baut den gewünschten Druck, 25-30 MPa, auf. Im Erhitzer erfolgt das Aufwärmen auf etwa 300 °C, wodurch bereits grosse Biomoleküle in kleinere Substanzen gespalten werden. Dies erleichtert die spätere katalytische Vergasung. Nach dem Erhitzer wird der Strom weiter auf überkritische Bedingungen (ca. 420-450°C und 30 MPa) rasch erhitzt. Im Salzabscheider (F1) werden die in der Biomasse enthaltenen Salze ausgefällt, bevor die (nun nahezu salzfreie) Biomasse im Reaktor (C1) katalytisch umgesetzt wird. Der Produktstrom wird anschliessend in zwei Wasserkühlern (W2, W3) auf ca. 50 °C abgekühlt

⁴ WHSV ist die Katalysatorbelastung, im weiteren wird die gebräuchliche Einheit h⁻¹ verwendet

und über zwei Ventile auf Umgebungsdruck entspannt, bevor im Phasentrenner die Produktgase (hauptsächlich CO₂, CH₄, sowie wenig H₂) vom Wasser getrennt werden. Anschliessend wird der Gastrom getrocknet (Kühlung auf ca. 0 °C) und die entstandene Gasmenge mit Hilfe einer Gasuhr gemessen. Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgt on-line mittels Gaschromatographie (GC-TCD und GC-FID). Mit einer Fackel werden die brennbaren Gase aus dem Produktgas entfernt, bevor es in die Abluft gegeben wird.

Zum Test der prinzipiellen Funktionsweise dieser Anlage wurden erste Vergasungsversuche mit Ethanol-Wasser-Gemischen der Konzentration 5, 10, 20 und 40 Ma.-% Ethanol bei 400 °C (im Reaktor) und 30 MPa gefahren. Die Fördermenge betrug jeweils 1 kg/h. Folgende Reaktionsgleichung lässt sich für die Vergasung von Ethanol angeben:



4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Absatzweise betriebene Laboranlage (Hydro-Batch)

4.1.1. Holzvergasungsversuche

Eine Zusammenstellung der Holzvergasungsversuche an verschiedenen Katalysatoren liefert Tab. 4.

Versuch	DOC (mg/L)	TC auf Rück- stand (mg/g _{res}) oder Ma.-%**	GE* (%)	X _{DOC} (%)	Y _{Gas} (L _{Gas} /g _{Holz})	CH ₄ (vol%)	C ₂ H ₆ (vol%)	CO ₂ (vol%)	H ₂ (vol%)	CO (vol%)	Y _{CH₄} (g _{CH₄} /g _{Holz})
HB400R2C	1460	20.8	95	98.0	0.96	52	N/D	35	12	0.2	0.37
HB400R3A	1470	18.4	94	97.3	0.99	49	N/D	37	13	0.6	0.36
HB400R4A	120	20.7	96	98.9	0.99	50	N/D	38	12	0.2	0.37
HB400R5A	2700	21.0	86	98.0	0.76	41	N/D	44	15	0.0	0.23
HB400RCA	1830	N/A	93	97.1	0.63	48	N/D	44	7	0.6	0.22
HB400RCB	2300	N/A	95	97.3	0.48	30	N/D	53	15	1.5	0.14
HB400RCD	4640	85.1**	90	89.6	0.61	20	N/D	52	27	1.3	0.09
HB400RGA	8390	83.1**	75	87.1	0.54	28	N/D	52	19	0.9	0.11
RuTi1	6360	76.4	53	90.8	0.59	34	N/D	56	10	< 0.1	0.13
SE-R14-A	1390	96.6**	81	98.4	0.68	47	1.7	50	2	0.7	0.23
SE-R14-B	810	96.6**	89	98.6	0.75	42	2.1	49	7	0.8	0.24
SE-R14-C	610	94.2**	91	98.9	0.81	48	0.2	45	6	0.8	0.29

Tabelle 4: Ergebnisse der Holzvergasungsversuche an verschiedenen Katalysatoren

** effektiver TOC in Ma.-% anstatt mg/g_{residue}. GE* = Kohlenstoff-Vergasungs-Effizienz, auf 100%

C-Bilanz normiert, X_{DOC} = 1 - (Rest-Kohlenstoff in wässriger Phase / Kohlenstoff im Feed),

Y_{Gas} = Totale Gas-Ausbeute, Y_{CH₄} = Methangas-Ausbeute

Es ist ersichtlich, dass die Ni-Skelettkatalysatoren 2800/0.25%Ru (HB400R2C), 6800 (HB400R3A) und diejenigen von Hersteller B (HB400R4A) sehr gute Vergasungskatalysatoren darstellen. Der Ni-Skelettkatalysator 6800 lieferte leicht mehr CO und wies eine etwas geringere Kohlenstoff-Vergasungseffizienz auf. Der Ni-Skelettkatalysator von Hersteller B lag in Tablettenform vor und wurde vor dem Versuch im Mörser zerkleinert. Ein Ni-Skelettkatalysator, stabilisiert durch Molybdän (HB400R5A), eignet sich weniger, mit einer Vergasungseffizienz von 86%, mehr Kohlenstoff im wässrigen Rückstand und reduzierter Methanausbeute.

Eine Alternative zu den Ni-Skelettkatalysatoren stellen Ruthenium/C Katalysatoren dar, die üblicherweise als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Die Tatsache, dass sich Ru/C Katalysatoren relativ gut regenerieren lassen [13], relativieren die hohen Anfangskosten, verursacht durch das Edelmetall. Das Biomasse-Vergasungsexperiment HB400RCA (5% Ru/Aktivkohle, Aldrich) zeigt einen leicht erhöhten Kohlenstoffgehalt im wässrigen Rückstand, etwas verminderte Kohlenstoff-Vergasungseffizienz und kleinere Methanausbeute im Vergleich zu den Ni-Skelettkatalysatoren. Jedoch ist das Methan/Wasserstoffverhältnis sehr hoch. Um die Stabilität zu eruieren, ohne den Katalysator in der kontinuierlich arbeitenden Laboranlage zu testen (er liegt als Pulver vor, was einen zu grossen Druck-

abfall im System erzeugen würde), wurde der gebrauchte Katalysator nach Analyse zweimal wiederverbenutzt (HB400RCB, HB400RCD).

Vergleicht man den Rest-Kohlenstoffgehalt in Lösung fällt auf, dass dieser zunimmt. Ebenso sinken Vergasungs-Effizienz und Methangasausbeute. Hinzu kommt ein Selektivitätsverlust. Dieses System ist also nicht stabil in hydrothermalem Milieu. Der Rest-Kohlenstoffgehalt auf dem Katalysator ist nicht einfach zu bestimmen, da man selektiv trennen müsste zwischen Träger-Kohlenstoff und Kohlenstoff aus Rückständen.

Von der Firma Timcal wurden vier verschiedene Graphit-Pulver zur Verfügung gestellt, mit unterschiedlichen Oberflächen ($100 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$). Gemäss [14] wurde mittels anionischem Depositionsverfahren von K_2RuCl_5 und Reduktion mit H_2 ein 7%Ru/Graphit Katalysator hergestellt. Dieser wurde ebenfalls getestet, allerdings lag seine Vergasungsfähigkeit weit unter den Erwartungen.

Die Vergasung von Holz mithilfe des 2% Ru/Kokosnuss- $\text{C}_{\text{Granulat}}$ Katalysators ist in den Versuchen SE-R14-A bis C dokumentiert. Es ist ersichtlich, dass die Aktivität bei gleicher Katalysatormenge kleiner ist als bei einem Ni-Skelettkatalysator. Dies ist kein Problem an sich, besteht ein Ni-Skelettkatalysator grösstenteils aus aktivem Metall, während bei Katalysatoren aus Edelmetall auf Kohlenstoff der Grossteil der Masse durch den Träger ausgemacht wird. Das Zermörsern des granulären Ru/Kokosnuss-C Katalysators (Experiment SE-R14-B) hatte keinen entscheidenden Einfluss auf die Vergasungsprodukte oder deren Bildungsrate. Da der Katalysator bei gleicher Masse jedoch weniger aktiv war als ein Ni-Skelettkatalysator, wurde – um nicht sehr lange Reaktionszeiten in Kauf nehmen zu müssen – die eingesetzte Menge im Versuch SE-R14-C gegenüber SE-R14-A verdoppelt. Dabei wurde ersichtlich, dass der Katalysator sich sehr gut für die Vergasung von Biomasse eignet (niedriger DOC der Restlösung, wünschenswerte Gaszusammensetzung), die gebildete Gasmenge jedoch leicht unter der eines Ni-Skelettkatalysators liegt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Ni-Skelettkatalysatoren 2800 Ni, 2800 Ni/Ru sowie 2% Ru/Kokosnuss- $\text{C}_{\text{Granulat}}$ (2 Ma.-% Ru, im Weiteren als Ru/C bezeichnet) für die Langzeitstabilitätstests ausgewählt.

4.1.2. Holzverflüssigungsversuche

Die Konzentration an Holz betrug für diese Versuche jeweils 10 Ma.-%. Bei zwei Versuchen wurde Zinkoxid zugesetzt, wobei $m_{\text{ZnO}}/m_{\text{Holz}} = 1.4$, um dessen Einfluss auf die Verflüssigung zu untersuchen. Die entsprechenden Versuchsbedingungen sowie die visuellen Beobachtungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Versuch	T_{max} (°C)	Aufheizzeit bis T_{max} (min)	Haltezeit bei T_{max} (min)	Zusatzstoff	Beobachtung wässrige Phase	Beobachtung methanolische Phase
HB 240V01	240	6	120	–	Transparent, goldgelb	Hellgelb
HB300V02	300	7	10	–	Inhomogen, dunkelgelb	Sehr dunkel, gelbgrünlich
HB300V03	300	8	23	–	Inhomogen, dunkelgelb	Transparent, rötlich
HB315V01	315	8	10	–	Bräunlich, rötlich, feine Partikel	Milchig, dunkel, rötlich
HB330V01	330	8	13	–	Gelb, dunkle suspendierte Partikel	Dunkelgrün, feine Partikel
HB330V02	330	10	4	–	Kupferfarben, braune Partikel	Milchig braun, dunkel Partikel
HB330V03	330	10	21	–	gelb, dunkle suspendierte Partikel	Dunkel gelbgrün, feine Partikel
HB350V01	350	6	0	–	Kupferfarben, feine suspendierte Partikel	Dunkelbraun
HB350V02	350	6	7	–	Kupferfarben, feine suspendierte Partikel	Dunkelbraun

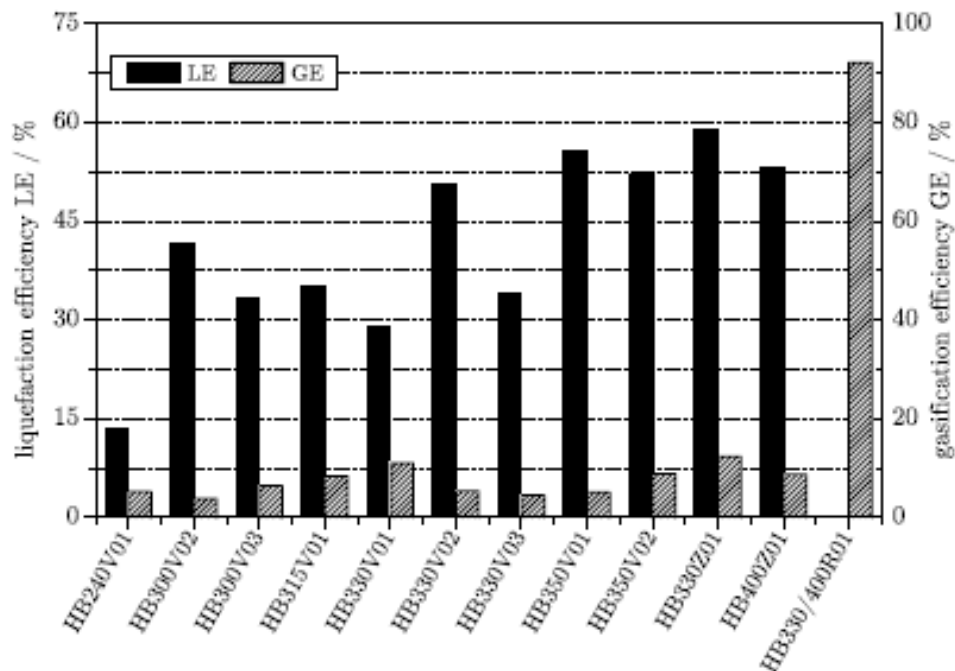
HB330Z01	330	9	12	ZnO	Braun, golden, transparent	Dunkelbraun
HB400Z01	400	10	40	ZnO	Gelb	Hellbraun
HB330/400R01	330/400	8/11	13/19	-/Ni-Skelettkatalysator 2800/Ru	Klar, transparent	Klar, transparent

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen und visuelle Beobachtungen bei den Holzverflüssigungsversuchen

Idealerweise sollte der meiste Kohlenstoff aus dem Holz verflüssigt werden und daher als gelöster organischer Kohlenstoff in der wässrigen Phase oder zumindest als Holzteer (gelöst in der methanolischen Phase) vorliegen. Als Mass für die Verflüssigung wurde die Verflüssigungseffizienz (liquefaction efficiency, LE) eingeführt:

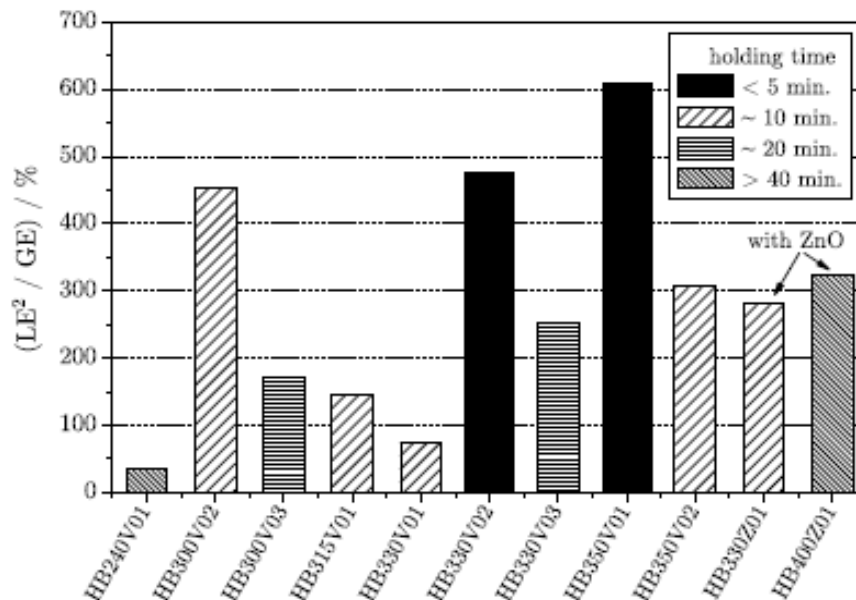
$$LE = \frac{n_{C,H_2O} + n_{C,Teer}}{n_{C,feed}} \quad (2)$$

In Figur 4 sind zu den jeweiligen Versuchen die Verflüssigungs- sowie die Vergasungseffizienzen gegenübergestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei allen Versuchen (ausser bei HB330/400R01) viel weniger Kohlenstoff vergast als verflüssigt wurde.



Figur 4: Verflüssigungseffizienz (LE, schwarze Balken) und Vergasungseffizienz (GE, gestreifte Balken) der Holzverflüssigungsversuche aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 230.

Bei allen Verflüssigungsversuchen bestand das Produktgas zu mehr als 90 Vol.-% aus CO₂ und etwa 5 bis 10 Vol.-% CO, ausser bei den Experimenten mit ZnO. Hier wurden bei 330°C 4 Vol.-% CO und 2 Vol.-% H₂ gebildet und bei 400°C 6 Vol.-% CO, 10 Vol.-% CH₄ und 19 Vol.-% H₂. ZnO katalysiert also nicht nur die Verflüssigung sondern auch die Vergasung. Der optimale Arbeitsbereich für die Verflüssigung ergibt sich aus dem gewichteten Verhältnis LE/GE mit der Verflüssigungseffizienz selbst. Daher dient LE²/GE (vergleiche Figur 5) als Zielgrösse, um die Verflüssigung zu beschreiben.



Figur 5: Gewichtetes Verhältnis von Verflüssigung zu Vergasung LE^2/GE der Holzverflüssigungsexperimente, aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 232

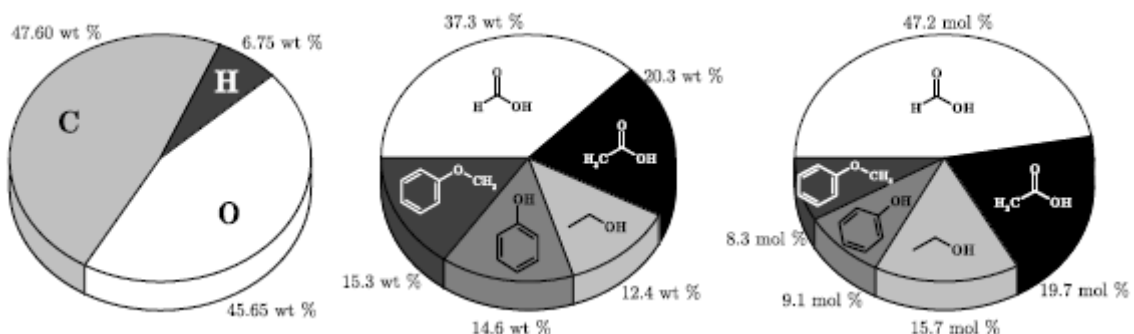
Wie aus Figur 5 ersichtlich ist, begünstigen kurze Verweilzeiten sowie schnelle Aufheizphasen die Verflüssigung (siehe HB350V01 in Figur 5), was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [15]. Allerdings bildete sich bei dem Versuch HB350V01 auch ein Holzkohlenrückstand. Es ist nicht klar, ob solche Holzkohlepartikel im kontinuierlichen Prozess gut vergast werden oder ob sie über den Salzabscheider ausgeschleust würden. Daher muss die Biomasseverflüssigung in der PDU noch verifiziert werden. Generell sollte aber ein Temperaturbereich zwischen 330 und 350 °C als Erhitzertertemperatur im kontinuierlichen Prozess gewählt werden. Versuch HB330/400R01 (siehe Figur 4) zeigt sehr gut, dass nichtkatalysierte Verflüssigung und katalysierte Vergasung in zwei getrennten Schritten durchgeführt werden kann. Dies ist auch in der PDU der Fall. Für dieses Experiment wurde zunächst eine Verflüssigung analog HB330V01 vorgenommen, danach wurde dieses verflüssigte Holz mit dem Ni-Skelettkatalysator 2800 versetzt und konnte bei 400 °C nahezu vollständig vergast werden. Die Methanausbeute war etwa gleich mit der aus den einstufigen Prozessen (Verflüssigung und Vergasung in einem Schritt).

Auf Grundlage dieser Versuche erfolgte die Auslegung des Erhitzers für die Prozessdemonstrationsanlage [16].

4.2. Langzeitstabilitätstest der Katalysatoren in KONTI 1

4.2.1. Synthetisches Flüssigholz als Feed

Als Edukt für die Vergasungsversuche in der kontinuierlichen Anlage KONTI 1 diente synthetisches Flüssigholz (synthetic liquefied wood, im Folgenden SLW) als Modellbiomasse. Durch einen Ni-katalysierten Holzverflüssigungsversuch bei 300 °C konnten mittels HPLC-Analyse die im verflüssigten, hydrolysierten Holz enthaltenen Hauptbestandteile identifiziert und eine vereinfachte Stöchiometrie für Holz, nämlich $CH_{1.69}O_{0.72}$, angegeben werden [17]. Daraufhin wurde das flüssige Modellholz mit dem gleichen Gehalt an aromatischen Verbindungen sowie dem gleichen C:H:O-Verhältnis wie Holz aus fünf organischen Verbindungen (siehe Figur 6) hergestellt.



Figur 6: Links: C, H, O Zusammensetzung von hydrolysiertem Holz und synthetischen Modellholz (SLW). Mitte: Massenanteile an Ameisensäure, Essigsäure, Ethanol, Phenol und Anisol im SLW. Rechts: Molenanteile, aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 85

Diese Modellholzmischung wies ein ähnliches Vergasungsverhalten wie das echte Fichtenholz auf [10] [16][20].

4.2.2. Identifizierung eines stabilen Katalysators

Folgende Resultate wurden für die verschiedenen Katalysatoren bei der Vergasung von SLW entsprechend der in Tab. 3 des Abschnitts 3.2 genannten Bedingungen erhalten.

Ni-Skelettkatalysator 2800

Am Anfang des Experiments entsprach die Gaszusammensetzung etwa der Gleichgewichtszusammensetzung: 50 Vol.-% CH₄, 48 Vol.-% CO₂ sowie 3 Vol.-% H₂. Dieser Katalysator deaktivierte jedoch recht rasch (beginnende Deaktivierung bereits nach etwa 3 h), was sich in einer Änderung der Gaszusammensetzung hin zu mehr Wasserstoff (mehr als 30 Vol.-% nach 50 h) und weniger Methan (ca. 25 Vol.-% nach 50 h) zeigte. Die CO-Konzentration betrug jederzeit weniger als 0.1 Vol.-%.

Der Grund für die Deaktivierung dieses Katalysators ist im fortschreitenden Sintern der katalytisch aktiven Ni-Kristallite zu suchen.

Ni-Skelettkatalysator 2800 Ni/Ru

Wegen der raschen Deaktivierung des Ni-Skelettkatalysators 2800 wurde als nächstes ein Ni-Skelettkatalysator getestet, der mit Ruthenium dotiert war. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Zudotieren von Ruthenium das Sintern der Nickelphase erschwert und dadurch die Katalysatorstabilität erhöht. Elliott und Mitarbeiter [19] dotierten Ruthenium in Konzentrationen von 1-5 Ma.-% zum Nickel. Gemessen am Preis des Rutheniums sollte dessen Zudotierung kleiner sein, da sonst auch ein geträgerter Rutheniumkatalysator verwendet werden könnte. Für diese Versuchsreihe wurde ein Nickelkatalysator ausgewählt, der mit 0.25 Ma.-% Ru dotiert war.

Trotz der Dotierung mit Ru deaktivierte auch dieser Katalysator relativ schnell. Anfangs war die Gaszusammensetzung auch hier nahe der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung, verschob sich jedoch mit fortschreitender Versuchsdauer in Richtung mehr Wasserstoff (ca. 30 Vol.-%) und weniger Methan (ca. 30 Vol.-%). Der Umsatz lag anfangs bei nahezu 100%, sank jedoch bis auf ca. 40% innerhalb von 50 h.

Elementanalyse des Reaktionswassers mittels ICP zeigte keine Nickelauswaschungen. Damit ist Leaching als Grund für den Umsatzrückgang nicht anzunehmen. Durch Röntgenstrukturanalyse des frischen und des gebrauchten Katalysators wurde Sintern des Nickels und damit Verlust an aktiver Metalloberfläche als primärer Deaktivierungsgrund identifiziert.

1 Ma.-% Ru/TiO₂

Aufgrund des raschen Sinterns der Nickelkatalysatoren wurde für die weiteren Untersuchungen ein Edelmetallsystem, geträgertes Ruthenium, eingesetzt, zunächst 1 Ma.-% Ru/TiO₂ (Degussa), wobei der Träger in der Rutil-Modifikation vorlag, die nach Erkenntnis aus der Literatur in hydrothermalen Milieu stabil ist [19].

Dieser Katalysator wies bei Holzvergasungsversuchen nur eine mässige Aktivität auf (vgl. Tab. 4 im Abschnitt 4.1.1). Im Unterschied zu den vorhergehenden Untersuchungen wurde hier Ethanol als Modellbiomasse verwendet, da der Fokus hier bei der Untersuchung der hydrothermalen Stabilität dieses Katalysatorsystems, speziell des Rutheniums als katalytisch aktive Komponente, lag und weniger beim Vergleich seines Verhaltens gegenüber realer Biomasse.

Für dieses Katalysatorsystem wurde ebenfalls Deaktivierung festgestellt (Umsatzrückgang von 97.8% auf 90.1% innerhalb von 5 h bei 455 °C). Doch aufgrund der Temperaturprofile zu verschiedenen Betriebszeiten (für dieses System ein Hotspot, der sich von der Mitte des Katalysatorbetts ans Ende verschiebt sowie mit der Zeit etwas abflacht; dem gegenüber ein konstantes Temperaturprofil über die Zeit beim Ni-Skelettkatalysator) scheint Sinterung als Deaktivierungsgrund unwahrscheinlich. Veränderungen des Trägermaterials in Gegenwart von Wasserstoff könnten für diese Erscheinungen verantwortlich sein, so dass der Träger Schichten bildet, die teilweise die Rutheniumkristallite bedecken, was zu einer Verminderung der Aktivität führen würde⁵. Die Gaszusammensetzung lag von Anfang an (ca. 65 Vol.-% CH₄, 22 Vol.-% CO₂, 13 Vol.-% H₂ und 1 Vol.-% CO) nicht bei der erwarteten Gleichgewichtszusammensetzung von ca. 75 Vol.-% CH₄ und 25 Vol.-% CO₂.

Physiko-chemische Charakterisierung des frischen Katalysators hinsichtlich der Metaldispersion auf dem Träger, der Metalloberfläche bezogen auf den Metallgehalt und bezogen auf die Katalysatormas-

⁵ Nach Angaben des Katalysatorherstellers können solche Veränderungen des Trägers in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen über 300 °C stattfinden

se, der Rutheniumkristallitgrösse [20] sowie der spezifischen Oberfläche (BET) ergaben folgende Werte (Tab. 6).

Grösse	Dispersion D^a	S^a	A_S^a	Kristallitgrösse l^a	S_{SET}^b
Wert	0.25	135 m ² /g _{Ru}	1.35 m ² /g _{Kat}	3.6 nm	9.44 m ² /g _{Kat}

Tabelle 6: Werte der Katalysatorcharakterisierung von Ru/TiO₂. a: gemessen mit O₂-Chemisorption. b: gemessen mit N₂-Physisorption

Ein weiterer Grund für die nur mässige Aktivität des Ru/TiO₂ Katalysators ist sicher bei der recht geringen Dispersion (Verhältnis von Oberflächenrutheniumatomen zu gesamtem Ruthenium) und der damit verbundenen geringen spezifischen Metalloberfläche bezogen auf die Katalysatormasse A_S sowie der relativ grossen Rutheniumkristallite zu suchen. Offenbar wird eine Mindestgrösse an aktiver Metalloberfläche A_S benötigt, die von der Metallbeladung sowie von der Dispersion D abhängt. Ein anderes Trägermaterial könnte diese Ergebnisse verbessern. Daher wurde im Weiteren ein auf Kosnuss-Aktivkohle geträgerter Rutheniumkatalysator untersucht.

2 Ma.-% Ru/C

Dieser Katalysator lieferte schon bei der Holzvergasung im Batchreaktor sehr gute Ergebnisse (siehe Versuche SE-R14-A bis C in Tab. 5 im Abschnitt 4.1.1). Die physiko-chemische Charakterisierung des frischen Katalysators lieferte hohe Werte hinsichtlich der Dispersion und der spezifischen Metalloberfläche (siehe Tab. 7).

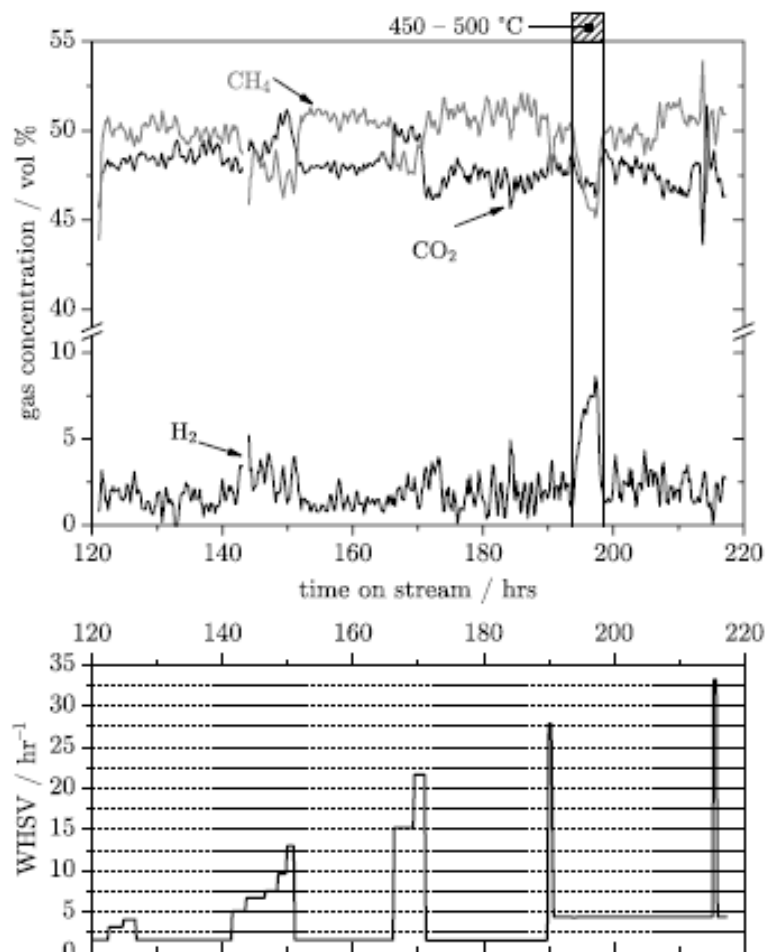
Grösse	Dispersion D^a	S^a	A_S^a	Kristallitgrösse l^a	S_{SET}^b
Wert	> 0.95	550 m ² /g _{Ru}	11.0 m ² /g _{Kat}	0.9 nm	890 m ² /g _{Kat}

Tabelle 7: Werte der Katalysatorcharakterisierung von Ru/C. a: gemessen mit O₂-Chemisorption. b: gemessen mit N₂-Physisorption

Der über die O₂-Chemisorption erhaltene Wert für die durchschnittliche Rutheniumpartikelgrösse von 0.9 nm stimmt sehr gut mit der Kristallitgrösse von 0.7-1 nm überein, die aus den HAADF-STEM Aufnahmen abzulesen sind.

In einer ersten Messkampagne über 120 h mit einer recht geringen Katalysatorbelastung von 1.56 h⁻¹ wurde keine Deaktivierung beobachtet.

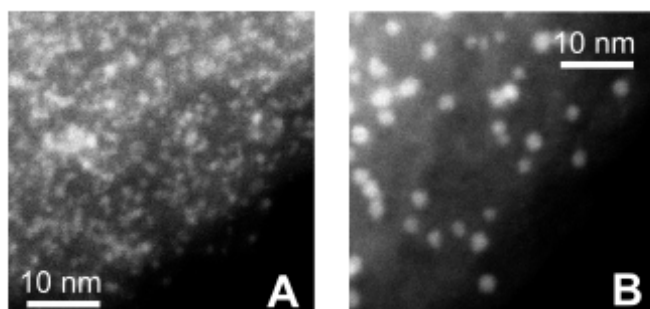
Nach diesem erfolgreichen 120 h Dauerversuch wurde ein weiterer 100 h Versuch durchgeführt, ohne den Katalysator zu wechseln. Dabei sollte der Einfluss verschiedener Katalysatorbelastungen auf Umsatz und Gaszusammensetzung untersucht werden (siehe Figur 7).



Figur 7: Die Gaszusammensetzung bei der SLW-Vergasung über Ru/C (oben) war nahezu unabhängig von der Katalysatorbelastung (unten) bis hin zu Belastungen von 22 h⁻¹. Bei 193 h time on stream wurde die Temperatur von 400 °C auf 450 °C und 500 °C erhöht. Druck 30 MPa, CO jeweils < 0.1 Vol.-%. Aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 185

Die Gaszusammensetzung (ca. 50 Vol.-% CH_4 , 47–48 Vol.-% CO_2 und 2–3 Vol.-% H_2 , CO jeweils < 0.1 Vol.-%) war nahezu unabhängig von der Katalysatorbelastung und entsprach der Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei einer Katalysatorbelastung über 7 h⁻¹ wurde ein leichter Rückgang in der Methankonzentration beobachtet, doch selbst bei einer Katalysatorbelastung von 22 h⁻¹ betrug die Methankonzentration im Produktgas 47–48 Vol.-%. Die Änderung in der Gaszusammensetzung bei höherer Temperatur hin zu etwas mehr Wasserstoff stimmt mit thermodynamischen Berechnungen überein. Der Kohlenstoffumsatz, gemessen über den im Produktwasserstrom gelösten organischen Kohlenstoff, war die ganze Zeit über > 99.9%.

Anhand der Ergebnisse ist klar, dass dieser Katalysator die gewünschte hydrothermale Stabilität aufweist. HAADF-STEM Aufnahmen zeigen zwar, dass auch bei diesem Katalysatorsystem das aktive Metall etwas sintert (Kristallitgrösse betrug ca. 2–3 nm nach 220 h Reaktion in hydrothormaler Umgebung, verglichen mit 0.7–1.0 nm des frischen Katalysators, vgl. Figur 8), jedoch ist dieses Phänomen nach Angaben des Herstellers (Engelhard) für dieses System weniger stark ausgeprägt und stoppt bei einer gewissen Kristallitgrösse, die offenbar noch keinen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat.



Figur 8: HAADF-STEM Aufnahmen des frischen Katalysators, Kristallitgrösse 0.7-1.0 nm (links) sowie nach 220 h Reaktion in hydrothormaler Umgebung, Kristallitgrösse 2-3 nm (rechts), aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 187

Im Reaktionswasser konnte kein Ruthenium nachgewiesen werden. Die geringere Anzahl der Rutheniumpartikel in Aufnahme B von Figur 8 korrespondiert daher sehr gut mit der Volumenzunahme durch Sintern.

Dieser Ru/C Katalysator zeigte eine exzellente Langzeitstabilität hinsichtlich Vergasung und Methanierung. Da Biomasse jedoch eine Vielzahl gelöster anorganischer Substanzen enthält, die potentielle Katalysatorgifte sein können und der Salzabscheider in der Demonstrationsanlage nie alle Salze vollständig entfernen wird, wurde als nächstes das Verhalten dieses Katalysators gegenüber Natriumsulfat untersucht.

Natriumsulfattoleranz des 2 Ma.-% Ru/C Katalysators

Zur Untersuchung der Natriumsulfattoleranz sowie zur Klärung der Interaktion des Sulfats mit dem Katalysator wurden insgesamt 23 Versuche mit SLW bzw. mit Ethanol als Feed gefahren.

Dabei wurde ein deutlicher Aktivitäts- sowie Selektivitätsrückgang des Katalysators festgestellt, wenn dem Feed Natriumsulfat zugesetzt worden war [16][20].

Diese Vergiftungserscheinungen des Katalysators müssen auf das Sulfat-Ion des Natriumsulfats zurückzuführen sein. Analyse des frischen und gebrauchten Katalysators eines 220 h Versuchs mit SLW ohne Natriumsulfat ergab, dass Natrium in der Kohlenstoffmatrix des Katalysators vorhanden ist, jedoch dessen Konzentration nach dem Dauerversuch um Grössenordnungen niedriger war. Während der Reaktion muss Natrium aus dem Träger an den aktiven Metallzentren vorbei ausgespült worden sein ohne die Katalysatoraktivität zu beeinträchtigen.

Identifikation des Deaktivierungsmechanismus durch Sulfat

Nach dem Rückgang der Aktivität des Ru/C Katalysators durch Zugabe von Natriumsulfat im Feed stellte sich die Frage nach dem Deaktivierungsmechanismus. Im Grunde sind vier Wege denkbar:

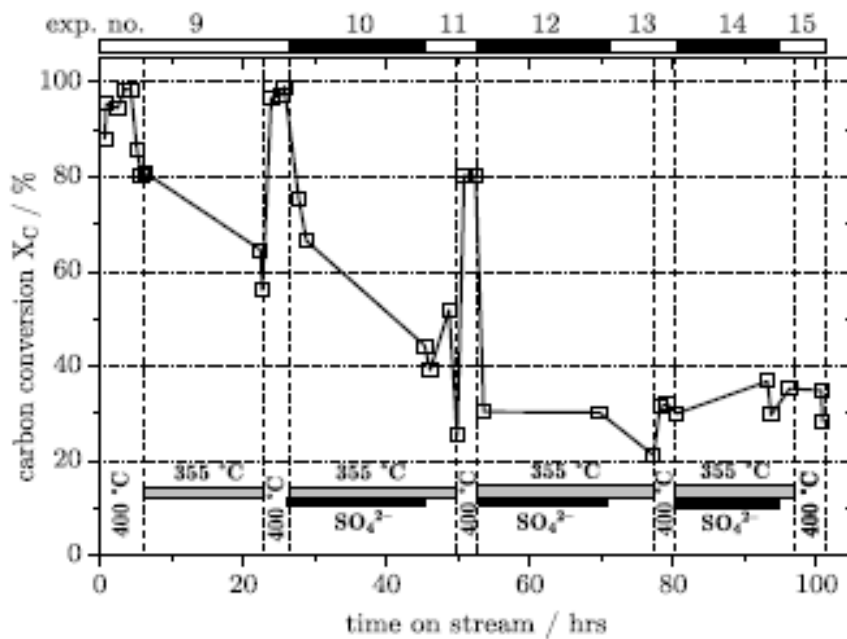
- (i) Deaktivierung durch Rutheniumaustrag: Ru wird in hydrothermale Wasser gelöst und dadurch aus dem System entfernt.
- (ii) Verlust an aktiver Oberfläche: Ru wird gelöst, fällt aber in unmittelbarer Nähe wieder aus. Dadurch werden grössere Kristallite gebildet, mit der Folge, dass die aktive Oberfläche stark abnimmt.
- (iii) Natriumsulfat fällt als Salz aus und blockiert so physikalisch den Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren.
- (iv) Ruthenium und Sulfat (oder die in Lösung vorliegende Schwefelspezies) gehen eine irreversible Bindung ein. Das aktive Zentrum ist so maskiert.

Entsprechende systematische Versuche wurden durchgeführt, um diese Hypothesen zu stützen oder zu entkräften.

Hypothese (i) konnte entkräftet werden, indem frischer Katalysator in den Reaktor geladen und während rund 50 h ein Vergasungsexperiment durchgeführt wurde. Dabei wurden rund 75'000 mol Kohlenstoff pro mol Ruthenium vergast. In den früheren Dauerversuchen waren es jedoch über 100'000 mol C, ohne Deaktivierungszeichen. Die darauf folgende Beigabe von Sulfat führte zu einem Rückgang der Aktivität. Zudem wurde in der wässrigen Produktphase kein Ruthenium gefunden (bestimmt mittels ICP-OES).

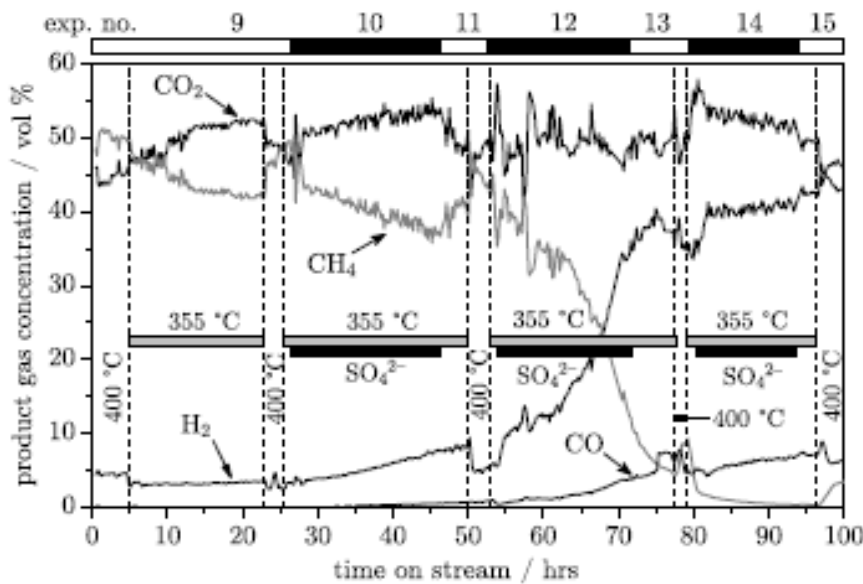
Hypothese (ii) konnte ebenfalls entkräftet werden. Zwar findet tatsächlich eine Sinterung statt, jedoch ist das Wachstum nach einem anfänglichen Sintern gestoppt. Die Partikel vergrösserten sich von ca. 0.7 – 1 nm auf ca. 2 – 3 nm. Dieser Prozess tritt jedoch von Anfang an in hydrothermale Milieu auf. Die Sinterung sollte also bereits einen stabilen Wert erreicht haben, bevor mit der Sulfatzugabe begonnen wurde.

Um **Hypothese (iii)** zu stützen oder zu verwerfen, wurde die Konzentration von anfänglich 40 mg Na₂SO₄ / kg Feed (40 ppm) auf 8 ppm reduziert. Ebenso wurde die Temperatur auf ~355 °C gesenkt. Die Löslichkeit von Natriumsulfat in reinem Wasser beträgt bei 25 MPa und 400 °C rund 100 ppm, während sie bei 25 MPa und 355 °C dann bereits 5 wt% beträgt [21], also um Faktor 500 grösser ist. Zuerst wurde bei 355 °C gearbeitet und über Nacht die Anlage betrieben (Kohlenstoffumsatz X_C ~60%, exp. no. 9). Am Morgen wurde die Temperatur wieder auf 400 °C erhöht. Dabei stieg der Kohlenstoffumsatz wieder auf nahezu 100 %, wie erwartet. Die Temperatur wurde dann jeweils wieder auf 355 °C gesenkt und nun Sulfat zugegeben (8 ppm). Nach der ersten Nacht (exp. no. 10) stieg der Umsatz noch auf 80%, nach der zweiten Nacht (exp. no. 12) und dritten Nacht (exp. no. 14) jedoch blieb er stabil bei ca. 27%. Dies entspricht dem Wert, den man auch ohne Katalysator erwarten kann (Ameisensäure zerfällt unkatalytisch in CO und H₂O oder CO₂ und H₂). Das Verhalten ist in Figur 9 dargestellt.



Figur 9: Kohlenstoffumsatz bei der Vergasung von SLW mit 8 ppm Na_2SO_4 . Der Kohlenstoffumsatz betrug ca. 60 % bei 355 °C und 100 % bei 400 °C (ohne Sulfat). Nach Exp. Nr. 10 betrug der Umsatz bei 400 °C nur noch 80 %, nach Exp. Nr. 12 nur noch 27 %, was dem erwarteten Umsatz ohne Katalysator wegen des unkatalytischen Ameisensäurezerfalls entspricht. Aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 206

Die Produktgaszusammensetzung veränderte sich von der anfänglichen Zusammensetzung, die dem chemischen Gleichgewicht entsprach hin zu der Zusammensetzung, die auch in entsprechenden Blindversuchen (nicht katalysierte, kontinuierliche Vergasung von SLW in der KONTI 1 [16]) gemessen wurde (siehe Figur 10).



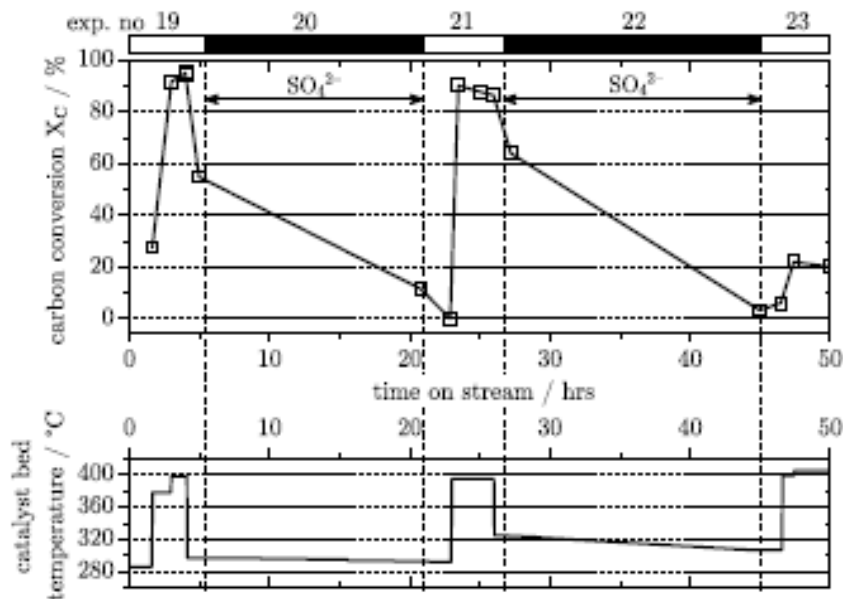
Figur 10: Effekt der Katalysatordeaktivierung auf die Produktgaszusammensetzung. Als Referenz dient jeweils die Gaszusammensetzung bei 400 °C. Die Gaszusammensetzung bei 400 °C nach ca. 25 h ist die gleiche wie zwischen 0 und 4 h Versuchsdauer bei 400 °C. Bereits nach dem ersten Sulfatzklus ist ein Rückgang der Methankonzentration feststellbar. Aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 207

Eine physikalische Blockade der aktiven Rutheniumkristallite kann bei diesen Versuchen ausgeschlossen werden, da die Löslichkeit von Natriumsulfat unter diesen Bedingungen etwa 1000 Mal höher ist als die zugegebene Natriumsulfatmenge. Daher ist die Hypothese (iv) die einzige, die mit allen Beobachtungen vereinbar ist.

Um die **Hypothese (iv)** zu bestätigen, wurde die Anlage mit frischem Katalysator beschickt und bei 200 °C eine Natriumsulfatlösung der Konzentration 40 ppm (keine Organik) gefördert. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels einem Schott HandyLab Gerät am Austritt des Reaktors gemessen (nach dem Kühler, bei 25 °C). Die Leitfähigkeit stieg nach einer Totzeit von ca. 30 Minuten auf den Wert der Sulfatlösung an und sank nach dem Umschalten auf reines Wasser wieder auf den Wert von Wasser.

Nach dieser Behandlung wurde ein Vergasungsversuch (mit Biomasse) durchgeführt. Die Aktivität des Katalysators war erhalten geblieben. Demnach hat Sulfat nur dann einen deaktivierenden Effekt, wenn gleichzeitig Biomassevergasung stattfindet. Diese These wurde in weiteren Versuchen bestätigt, die in Figur 11 zusammengefasst sind.

Dazu wurde zunächst bei einer Temperatur von 290 °C nur eine Natriumsulfatlösung gefördert, gefolgt von einer Vergasung von Ethanol ohne Sulfat bei 400 °C (exp. no 19). Danach wurde die Temperatur im Reaktor erneut auf 290 °C verringert und eine Ethanol/Sulfat-Lösung vergast (exp. no 20). Bei nachfolgender Vergasung von Ethanol (ohne Sulfat) bei 400 °C war keine Deaktivierung des Katalysators aufgrund des vorhergehenden Schrittes festzustellen (exp. no 21). Der Kohlenstoffumsatz war > 90%. Anschliessend wurde bei 320 °C Ethanol/Sulfat vergast (exp. no 22). Bei der darauffolgenden sulfatfreien Ethanolvergasung bei 400 °C betrug der Kohlenstoffumsatz nur noch 20% (exp. no 23).



Figur 11: Kohlenstoffumsatz (oben) und durchschnittliche Temperatur des Katalysatorbetts (unten). Nach der ersten Ethanol/Sulfat-Behandlung bei 290 °C war der Umsatz noch nahezu vollständig. Die Ethanol/Sulfat-Vergasung bei 320 °C führte zur Vergiftung des Katalysators, erkennbar am geringen Umsatz in exp. no 23. Aus Waldner, M. H., Dissertation 2007, ETH No. 17100, Seite 210

Es ist daher ersichtlich, dass erst bei Biomassevergasung, die eine Mindesttemperatur von ca. 320 °C voraussetzt, eine allmähliche Deaktivierung stattfindet.

Der Grund hierfür liegt darin, dass die Biomasse bei deren Abbau durch Ru^(IV) oxidiert wird, welches dabei zu Ru^(II) reduziert wird [22]. Ru^(II) wird dann selbst durch die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff wieder zu Ru^(IV) oxidiert. In diesem Zyklus existieren vermutlich auch andere Oxidationsstufen, so auch Ru^(III), das mit Sulfat stabile Komplexe eingehen kann [23]. Dadurch werden die Rutheniumkristallite durch das gelöste Sulfat maskiert und stehen nicht mehr für den Biomasseabbau zur Verfügung, was gleichbedeutend ist mit einem Verlust an aktiver Oberfläche, die so allmählich gegen Null geht. Prinzipiell ist aber auch eine Vergiftung durch eine andere Schwefelspezies denkbar [16][24]. Untersuchungen mittels XPS am vergifteten Katalysator ergaben, dass die vorliegende Schwefelspezies Sulfat ist. Da der Transfer der Katalysatorproben vom Reaktor zum Messgerät nicht sauerstofffrei vorgenommen werden konnte, ist möglicherweise an Ruthenium gebundenes Sulfid zu Sulfat oxidiert.

4.3 Prozessdemonstrationsanlage KONTI 2

4.3.1 Vergasungsversuche mit Ethanol

Bei dieser ersten Testkampagne nach dem Fertigstellen der Anlage zeigte sich recht schnell, dass der Phasentrenner sowie der Reaktor für die katalytische Abgasnachbehandlung für die Produktgasmen-gen zu klein ausgelegt waren. Im Phasentrenner konnte das Wasser nicht mehr ausreichend vom Produktgas abgetrennt werden (bereits bei 5 Ma.-% EtOH, Produktgasmenge ca. 50 l/h), was zum Zufrieren und damit zur Verstopfung des nachgeschalteten Gaskühlers führte. Im Reaktor für die Abgasnachbehandlung kam es aufgrund der grossen Produktgasmenge bei 40 Ma.-% EtOH zur starken

Überhitzung, was die Zerstörung des Oxidationskatalysators zur Folge hatte. Daraufhin wurde der Phasentrenner und die Abgasnachbehandlung revidiert. Das Abgas wird nun in einer Fackel verbrannt.

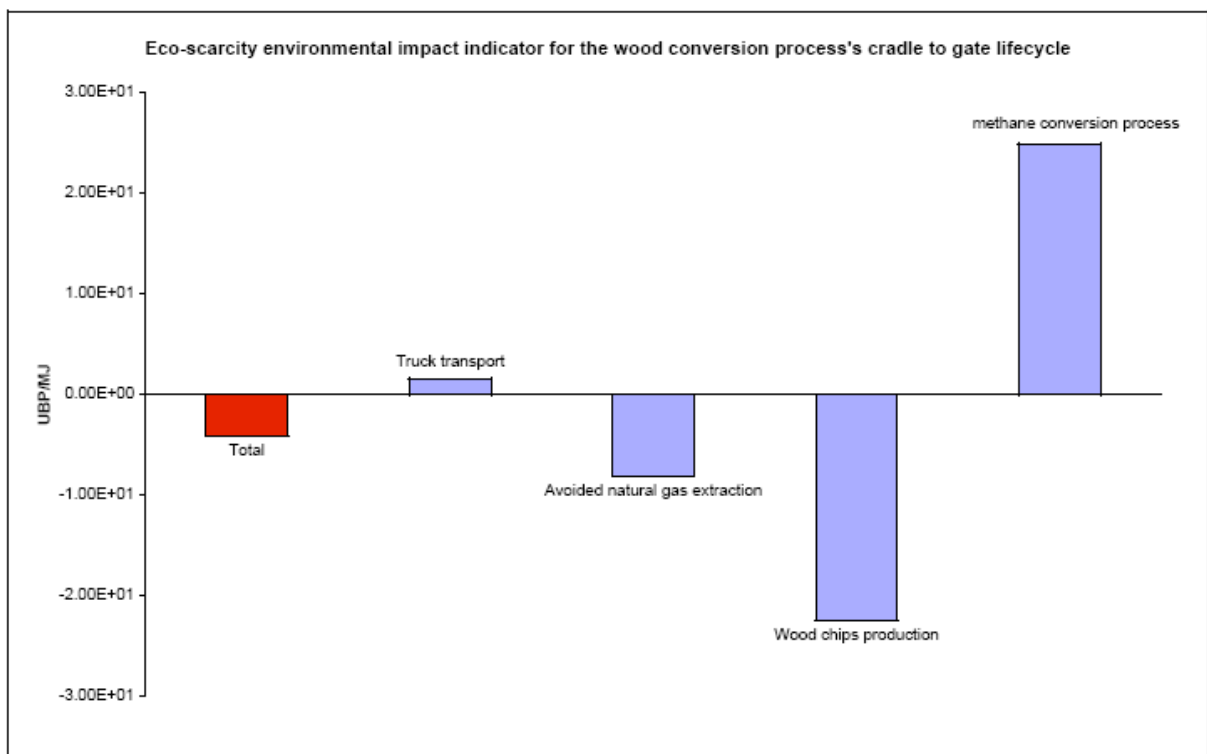
Die Gaszusammensetzungen dieser Versuche, jeweils ca. 70 Vol.-% CH_4 , 28 Vol.-% CO_2 , < 2 Vol.-% H_2 , kein CO, entsprachen dem chemischen Gleichgewicht (eine Gaszusammensetzung von 75 Vol.-% CH_4 und 25 Vol.-% CO_2 , wie sie Gl. 1 vermuten lässt, wird aus thermodynamischen Gründen nicht erreicht). Der Kohlenstoffumsatz war jeweils ca. 100%. Bei dem Versuch mit 40 Ma.-% Ethanol lässt sich eine genaue Zusammensetzung jedoch wegen operationeller Probleme nicht angeben.

5. System- und Lebenszyklusanalyse

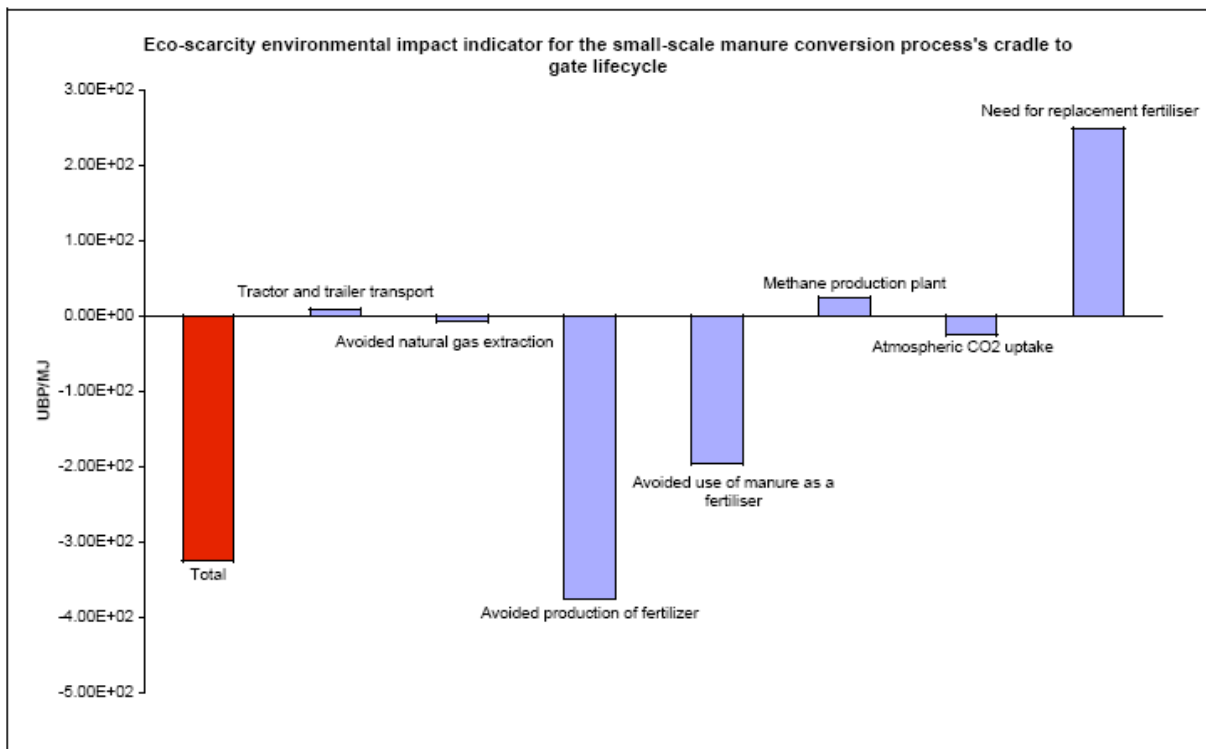
Eine System- und Lebenszyklusanalyse für den hydrothermalen SNG-Prozess wurde im Rahmen einer Masterarbeit [28] erstellt, betreut durch die EPFL, das PSI und das Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Als mögliche Feeds wurden Gülle und Holz evaluiert. Der Wirkungsgrad für eine Anlage zur Produktion von SNG aus Gülle mit einer Leistung von 8 MW_{th} beträgt demnach 62%, für eine Anlage (50 MW_{th}), in der Holz als Feed verwendet wird, sogar 71%.

Auf Grundlage dieser Annahmen sowie unter Einbeziehung aller Emissionen von der anfallenden Biomasse bis zum produzierten synthetischen Naturgas (SNG), wurde der Einfluss solcher Vergasungsanlagen auf die Umwelt bestimmt. Als Mass dienen sogenannte Umweltbelastungspunkte (UBP). Die totale Anzahl der Umweltbelastungspunkte ergibt sich dabei durch Aufsummieren der einzelnen Schritte. Die Umweltbelastungspunkte für eine hydrothermale Vergasung von Holz und Gülle zeigen Figur 12 und Figur 13 (jeweils normiert auf 1 MJ SNG)



Figur 12: Umweltbelastungspunkte für die hydrothermale Holzvergasung, normiert auf 1 MJ SNG



Figur 13: Umweltbelastungspunkte für die hydrothermale Vergasung von Gülle, normiert auf 1 MJ SNG

Je kleiner (negativer) die UBP ist desto umweltschonender ist ein Prozess. Wenn die UPB kleiner als 0 sind, dann ist der Prozess ökologisch sinnvoll (effektive Vermeidung und Einsparung von Emissionen).

Wie in beiden Grafiken zu sehen ist, werden sowohl durch die hydrothermale Vergasung von Holz als auch durch die hydrothermale Vergasung von Gülle effektiv umweltbelastende Emissionen eingespart. Dieser Effekt ist bei Gülle grösser, da durch den angewandten Prozess die Gülle nicht mehr direkt als Dünger eingesetzt wird (starke Ammoniakemissionen und hoher Nitratreintrag ins Grundwasser). Durch den Prozess werden die in der Biomasse enthaltenen Nährsalze in konzentrierter Form zurück gewonnen und stehen somit als hochwertiger Dünger zur Verfügung.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

- Fichtenholz kann mit Ni-Skelettkatalysatoren sowie mit geträgerten Rutheniumkatalysatoren, speziell Ru/Kokosnuss-Aktivkohle vollständig hydrothermal vergast werden, wobei das Produktgas die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht – hauptsächlich Methan und CO₂ – und die Methanausbeute der thermodynamisch möglichen entspricht.
- Ni-Skelettkatalysatoren und 2% Ru/C weisen eine hohe Aktivität sowie Selektivität auf, wobei sich nur der Rutheniumkatalysator als ausreichend langzeitstabil erwies.
- Der Rutheniumkatalysator wird durch Sulfate vergiftet. Bereits nach wenigen Stunden tritt eine komplette Deaktivierung ein. Der Abscheidegrad für Sulfate muss daher sehr hoch sein.
- Kontinuierliche Salzabscheidung aus überkritischem Wasser ist möglich, hängt aber von der Natur des Salzes ab. Typ I Salze sind gut abtrennbar, Typ II Salze nicht.
- Die Vergasung von echtem Biomassefeed (Palmöl-Pyrolysekondensat) in der Prozessdemonstrationsanlage führte zur Verstopfung des Salzabscheiders durch Salze und/oder durch Koks. Die genauen Ursachen dafür sind noch nicht geklärt, sollen aber in einem weiterführenden Projekt genauer untersucht werden. Zwischenzeitlich werden daher andere Flüssigbiomassen als Feed evaluiert.
- Eine System- und Ökobilanzanalyse ergab, dass die hydrothermale Vergasung von Gülle und Holz hohe thermische Wirkungsgrade erreicht und ökologisch grundsätzlich sinnvoll ist.

Symbolverzeichnis

Nachfolgend sind die verwendeten physikalischen Grössen mit ihren Einheiten aufgeführt, geordnet nach ihrem Erscheinen im Text.

Symbol	Bezeichnung	Einheit
w	Massenanteil	Ma.-%
m	Masse	g, kg
T	Temperatur	°C
p	Druck	MPa, bar
WHSV	Weight hourly space velocity, (Katalysatorbelastung)	$\text{g}_{\text{org}}/(\text{g}_{\text{Katalysator}}\cdot\text{h})$, kurz h^{-1}
DOC	Dissolved organic carbon, (gelöster organischer Kohlenstoff)	mg/L
TC	Total carbon, (Gesamtkohlenstoff)	mg/L, mg/kg
TOC	Total organic carbon, (gesamter organischer Kohlenstoff)	mg/L, mg/kg
GE	Gasification efficiency, (Kohlenstoff-Vergasungseffizienz); $GE = n_{\text{C, gas}}/n_{\text{C, feed}}$	%, wenn auf 100 % normiert
X _C	Kohlenstoffumsatz, $X_{\text{C}} = 1 - (\text{Rest-Kohlenstoff in wässriger Phase} / \text{Kohlenstoff im Feed})$	%, wenn auf 100 % normiert
Y _{Gas}	Produzierte Gasmenge bezogen auf die Einwaage - Gesamtgasausbeute	$\text{L}_{\text{Gas}}/\text{g}_{\text{Holz}}$
Y _{CH₄}	Produzierte Methanmenge bezogen auf die Einwaage - Methanausbeute	$\text{g}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{Holz}}$
LE	Liquefaction efficiency, (Holz-Verflüssigungseffizienz); $LE = (n_{\text{C, H}_2\text{O}} + n_{\text{C, Teer}})/n_{\text{C, feed}}$	%, wenn auf 100 % normiert
Symbol	Bezeichnung	Einheit
t	Zeit	s
D	Dispersion	1
S	Spezifische Metalloberfläche bezogen auf die Metallmenge	$\text{m}^2/\text{g}_{\text{Ru}}$
A _S	Spezifische Metalloberfläche bezogen auf die Katalysatormasse	$\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$
S _{BET}	Spezifische Oberfläche	m^2/g

Referenzen

- [1] Oettli, B.; Blum, M.; Peter, M.; Schwank, O.; Bedniaguine, D.; Dauriat, A.; Gnansounou, E.; Chételat, J.; Golay, F.; Hersener, J.-L.; Meier, U.; Schleiss, K. **Potentiale zur energetischen Nutzung von Biomasse in der Schweiz**. BFE, Dezember 2004.
- [2] Kaufmann, U. **Schweizerische Statistik der erneuerbaren Energien 2004**, BFE, August 2005.
- [3] Hersener, J.-L.; Meier, U. **Vergleich von Energieumwandlungsverfahren für Gülle (ENKON)**. Arbeitsgemeinschaft ARGE ENKON, im Auftrag des BFE, Programm Biomasse, Schlussbericht, Dezember 2002.
- [4] Cumby, T., Scotford, I. **Recycling Organic Solids in Agriculture (ROSA)**. EU Concerted Action: FAIR-CT97-3779. Meeting 1, Sweden, 24-25 September 1998.
- [5] Maurer, M.; Schwegler, P.; Larsen, T. A. **Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery**. Water Science & Technology, 48 (1): 2003, 37-46.
- [6] Hersener, J.-L.; Meier, U.; Dinkel, F. **Ammoniakemissionen aus Gülle und deren Minderungsmaßnahmen**, BFE, April 2002.
- [7] Haller, M. Y.; Müller, S. R.; McArdeall, C. S.; Alder, A. C.; Suter, M. J.-F. **Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry**. Journal of Chromatography, 952: 2002, 111-120.
- [8] Waldner, M.H.; Vogel, F. **Catalytic Hydrothermal Gasification of Woody Biomass**. In: Proceedings 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, May 10-14, 2004.
- [9] Waldner, M.H.; Vogel, F. **Hydrothermale Vergasung von nasser Biomasse zu Methan**. 13. Symposium Energie aus Biomasse — Biogas, Flüssigkraftstoffe, Festbrennstoffe, Poster Session, Kloster Banz, Bad Staffelstein, Germany, November 25-26, 2004.
- [10] Waldner, M.H.; Vogel, F. **Continuous Catalytic Hydrothermal Gasification of Synthetic Liquefied Wood to Synthetic Natural Gas at High Feed Concentrations**, In: Proceedings 14th European Biomass Conference and Exhibition, Paris, France, October 17-21, 2005.
- [11] Peterson, A.A.; Waldner, M.H.; Vogel, F.; Tester, J.W.; Fröling, M. **Fuels from Biomass: Use of Neutron Radiography to Improve the Design of a Salt Separator in Supercritical Water Biomass Conversion**. AGS Annual Meeting, poster session, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/ MA, USA, March 20-23, 2005.
- [12] Peterson, A.A.; Waldner, M.H.; Vogel, F.; Tester, J.W. **Methane and Nutrient Salts from Waste Biomass: Development of a Catalytic Conversion Process in Supercritical Water**. Energy Technologies for a Sustainable Future ETSF 5, Energy and Large Research Facilities, Poster Session, Villigen PSI, Switzerland, June 9-10, 2005.
- [13] Persönliche Mitteilung des Katalysator-Herstellers, 2007.
- [14] Hoffer, B.W.; Crezee, E.; Mooijman, P.R.M.; van Langeveld, A.D.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. **Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose**, Catalysis Today, 35, 2003, 79-80.
- [15] Yoshida, T.; Oshima, Y. **Partial oxidative and catalytic biomass gasification in supercritical water: A promising flow reactor system**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (15), 2004, 4097-4104.
- [16] Waldner, M. H., **Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass for the Production of Synthetic Natural Gas**, Dissertation 2007, ETH No. 17100.
- [17] Waldner, M. H.; Vogel, F. **Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (13), 2005, 4543-4551.
- [18] Vogel, F.; Waldner, M. H.; Rouff, A. A.; Rabe, S.; **Synthetic Natural Gas from Biomass by Catalytic Conversion in Supercritical Water**, Green Chemistry, 9, 2007, 616-619.
- [19] Elliott, D.C.; Hart, T.R.; Neuenschwander, G.G. **Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 8. Improved catalysts for hydrothermal gasification** Industrial & Engineering Chemistry Research. 45, 2006, 3776-3781.
- [20] Waldner, M.H.; Krumeich, F.; Vogel, F. **Synthetic Natural Gas by Hydrothermal Gasification of Biomass. Selection Procedure Towards a Stable Catalyst and its Sodium Sulfate Tolerance**. Journal of Supercritical Fluids 43 (1), 2007, 91-105.
- [21] Armellini, F. J. **Phase Equilibria and Precipitation Phenomena of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Sub- and Supercritical Water**, Dissertation Massachusetts Institut of Technology, 1993.
- [22] Park, K.C.; Tomiyasu, H. **Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water**, Chem. Commun., 2003, 694-695.
- [23] dos Santos Silva, H. A.; McGarvey, B.R.; de Almeida Santos, R.H.; Bertotti, M.; Mori, V.; Franco, D.W. **Sulfate as a ligand in ruthenium(II) and (III) amines**, Can. J. Chem. 79, 2001, 679-687.
- [24] Elliott, D.C.; Neuenschwander, G.G.; Phelps, M.R.; Hart, T.R.; Zacher, A.H.; Silva, L.J.; **Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 6. Demonstration of catalytic gasification for chemical manufacturing wastewater cleanup in industrial plants**. Industrial & Engineering Chemistry Research. 38(3), 1999., 879-883.
- [25] Rumyantsev, Y. N. **Selection of Mineralizers in the Hydrothermal Synthesis and Growth of Crystals** Sov. Phys. Crystallogr., 22 (5), Sept.-Oct. 1977.
- [26] Baierlein, H. **Zur Löslichkeit von Salzen in überkritischem Wasserdampf**, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1983.

- [27] Lee, S.-H.; Park, K.C.; Mahiko, T; Sekizawa, K.; Izumizaki, Y.; Tomiyasu, H. ***Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls based on the redox reactions promoted by nitrate and nitrite salts***, Journal of Supercritical Fluids, 39, 2006, 54-62.
- [28] Luterbacher, J. ***Process Development and Environmental Systems Analysis of a Catalytic Hydrothermal Methane Production Process***, Masterarbeit EPFL (CH) / MIT (USA) 2007.

Publikationen

Nachfolgend ist die Liste der im Zuge dieser Arbeit entstandenen Publikationen aufgeführt.

Patente

Patent application PCT 05021601.9 / EP05021601 (2005-10-04) **“Verfahren zur Erzeugung von Methan und Methanhydrat aus Biomasse” (Process for the production of methane and methane hydrate from biomass)**, Paul Scherrer Institut, Inventors: F. Vogel, M.H. Waldner, T.-B. Truong, E. De Boni, S. Stucki, 2005.

Artikel (peer-reviewed)

Waldner, M.H.; Vogel, F. **Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification**. Ind. Eng. Chem. Res. 2005 44 (13), 4543-4551.

Vogel, F.; Waldner, M.H.; **Catalytic Hydrothermal Gasification of Woody Biomass at High Feed Concentrations**. Proceedings “Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion STCBC”, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), Vol. 2, 1001-1012, CPL Press, March 2006.

Vogel, F.; Waldner M.H.; Rouff, A.A.; Rabe, S. **Synthetic Natural Gas from Biomass by Catalytic Conversion in Supercritical Water**. Green Chemistry , 9, 2007, 616-619.

Waldner, M.H.; Krumeich, F.; Vogel, F.; **Synthetic Natural Gas by Hydrothermal Gasification of Biomass. Selection Procedure Towards a Stable Catalyst and its Sodium Sulfate Tolerance**. J. Supercritical Fluids 43 (1), 2007, 91-105.

Andere Artikel

Vogel, F.; Waldner, M.H.; **Methan aus nasser Biomasse. Hydrothermale Vergasung forst- und landwirtschaftlicher Biomassen**. Gas Wasser Abwasser gwa, 5/2004, 327-335.

Conference Proceedings (Posters und Vorträge)

Waldner, M.H.; Vogel, F. **Catalytic Hydrothermal Gasification of Woody Biomass**. In: Proceedings 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, May 10-14, 2004.

Waldner, M.H.; Vogel, F. **Catalytic Hydrothermal Gasification of Woody Biomass and Manure at High Feed Concentrations**. Seminars at the National Renewable Energy Laboratory, Golden/CO, and the Pacific Northwest National Laboratory, Richland/WA, USA, August 25 & 27, 2004.

Waldner, M.H.; Vogel, F. **Hydrothermale Vergasung von nasser Biomasse zu Methan**. 13. Symposium Energie aus Biomasse — Biogas, Flüssigkraftstoffe, Festbrennstoffe, Poster Session, Kloster Banz, Bad Staffelstein, Germany, November 25-26, 2004.

Peterson, A.A.; Waldner, M.H.; Vogel, F.; Tester, J.W.; Fröling, M. **Fuels from Biomass: Use of Neutron Radiography to Improve the Design of a Salt Separator in Supercritical Water Biomass Conversion**. AGS Annual Meeting, poster session, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/ MA, USA, March 20-23, 2005.

Peterson, A.A.; Waldner, M.H.; Vogel, F.; Tester, J.W. **Methane and Nutrient Salts from Waste Biomass: Development of a Catalytic Conversion Process in Supercritical Water**. Energy Technologies for a Sustainable Future ETSF 5, Energy and Large Research Facilities, Poster Session, Villigen PSI, Switzerland, June 9-10, 2005.

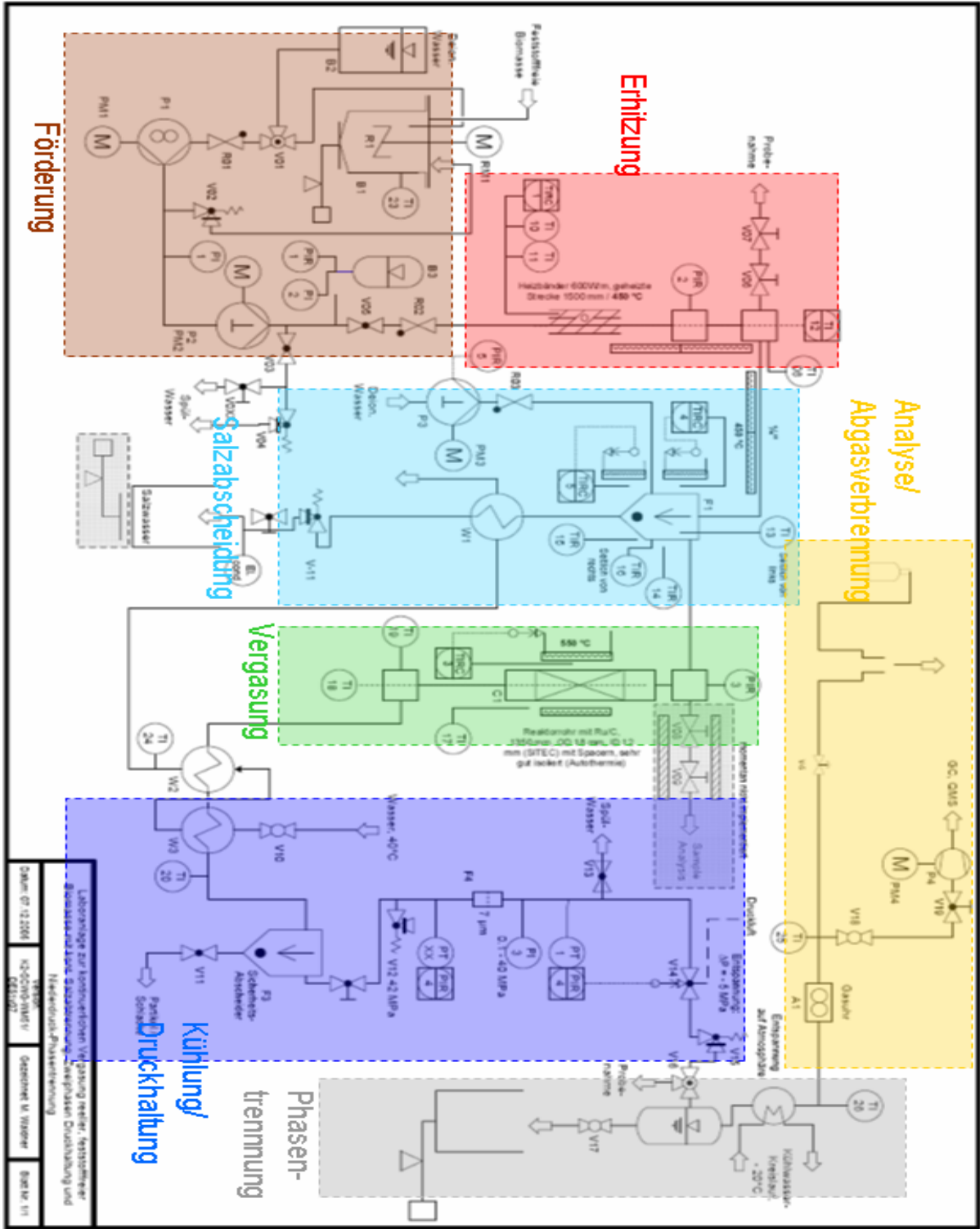
Vogel, F.; Waldner, M.H.; De Boni, E.; **Efficient Production of Synthetic Natural Gas from Biomass by Hydrothermal Gasification**. In: Proceedings Joint 20th AIRAPT — 43rd EHPRG Conference on Science and Technology of High Pressure, ISBN 3-923704-49-6, Karlsruhe, Germany, June 27-July 1, 2005.

Waldner, M.H.; Vogel, F. **Continuous Catalytic Hydrothermal Gasification of Synthetic Liquefied Wood to Synthetic Natural Gas at High Feed Concentrations**, In: Proceedings 14th European Biomass Conference and Exhibition, Paris, France, October 17-21, 2005.

Vogel, F.; Waldner, M.H.; **Scientific Challenges Towards an Efficient Hydrothermal Biomass Gasification Process**, 3rd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering, Poster Session, Erlangen, Germany, May 10-12, 2006.

Vogel, F.; Waldner, M.H.; Rouff, A.A.; Rabe, S.; **Green Synthetic Natural Gas from Biomass by Catalytic Conversion in Supercritical Water**. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2006, 51 (2).

Anhang A



Figur A1: Fließschema der Laboranlage KONTI 2 zur hydrothermalen Vergasung feststofffreier, nasser Biomasse