



Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

www.mep.tno.nl

T 055 549 34 93
F 055 549 32 01
info@mep.tno.nl

TNO-rapport

R 2004/217

**Vervolg GAIPOH
(Green and Inexpensive Production of
Hydrogen)**

Datum	juni 2004
Auteurs	Ir. Drs. K.E. Jap a Joe, MTD
Projectnummer	34946
Trefwoorden	Biomassa Suiker Waterstof Methaan CO ₂ afvangen
Bestemd voor	Novem/NEO

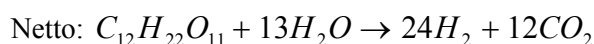
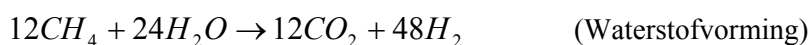
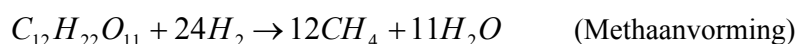
Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst. Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

Samenvatting

Dit rapport beschrijft de resultaten van het deelproject GAIPOH II (Green And Inexpensive Production of Hydrogen) dat is uitgevoerd in het kader van NOVEM/NEO. Bij dit onderzoek gaat het om de productie van waterstof uit biomassa via de volgende procesroute:



Bij de waterstofvorming zal het evenwicht naar rechts worden getrokken door CO₂ te binden aan CaO. Met dit concept is naar schatting een hoog energetisch rendement te behalen: maximaal 85%. Dit rendement wordt bepaald door de energieopbrengst uit de gevormde waterstof minus benodigde reactie warmte.

Om te bepalen of deze reacties voldoende snel verlopen is reeds een project uitgevoerd met subsidie van NOVEM/NEO (GAIPOH I). Door verschillende oorzaken is GAIPOH I niet tot het voorziene punt gevorderd. Daarom is dit vervolgproject geïnitieerd (GAIPOH II), ook met subsidie van NOVEM/NEO.

Van de waterstofvorming en de binding van CO₂ is al het een en ander bekend uit de literatuur. Van de methaanvorming is echter nog maar weinig bekend. GAIPOH II heeft zich daarom gericht op deze reactie.

Een thermodynamische analyse van dit systeem geeft aan dat de hoogste methaanopbrengst te bereiken is met een overmaat aan waterstof. Bij een H₂/suiker verhouding van 1000 mol/mol en reactietemperaturen tot ongeveer 600 °C, ligt het evenwicht richting methaan. Onder deze omstandigheden is de reactie exotherm (~ - 1500 kJ/mol suiker) en is het energetisch rendement dat maximaal haalbaar is veelbelovend: 90%.

Uit experimenten met twee modelstoffen voor biomassa (suiker en cellulose) is echter gebleken dat het evenwicht onder deze omstandigheden niet wordt bereikt: er werd weinig methaan gevormd. Blijkbaar verliep de reactie niet snel genoeg.

Mogelijk kan er meer methaan worden gevormd bij een langere verblijftijd. Vervolgonderzoek zal zich dus moeten richten op het effect van verblijftijd. Daarnaast zal gezocht moeten worden naar mogelijkheden om de reactiesnelheid te verhogen, bijvoorbeeld door verhoging van temperatuur en druk of door verlaging van de activeringsenergie met behulp van een katalysator.

Inhoudsopgave

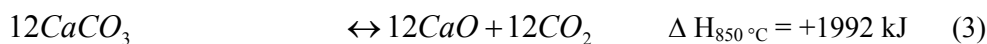
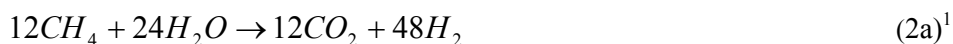
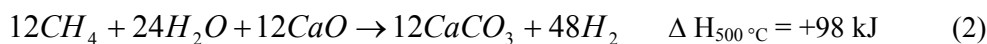
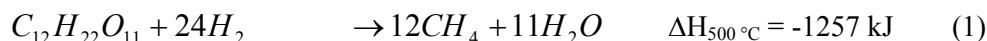
Samenvatting	2
1. Inleiding	4
2. Problemen en oplossingsrichtingen	6
2.1 Problemen met de oude opstelling.....	6
2.2 Oplossingsrichtingen	7
3. Thermodynamische analyse.....	8
3.1 Uitgangspunten.....	8
3.2 Evenwicht bij een stoichiometrische voeding	9
3.3 Evenwicht bij een overmaat aan waterstof	12
3.4 Conclusies.....	16
4. Mogelijke zijreacties	18
5. Experimenten	19
5.1 Opstelling	19
5.2 Resultaten	21
5.3 Discussie.....	25
6. Conclusies en aanbevelingen	26
6.1 Vervolgonderzoek	27
Referenties.....	29
7. Verantwoording	30

Bijlagen

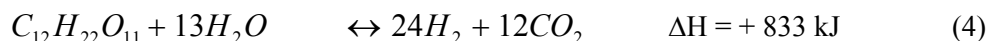
Bijlage 1	Verslag denksessie
Bijlage 2	Blokschema TGA opstelling

1. Inleiding

TNO-MEP heeft een project geïnitieerd onder de naam GAIPHO (Green And Inexpensive Production Of Hydrogen). Het uiteindelijke doel van dit project is te onderzoeken in hoeverre de (grootschalige) productie van waterstof uit biomassa technisch en economisch haalbaar is volgens de onderstaande reactievergelijkingen:



Netto:



De verwachting is dat de eerste twee reacties rond de 500 – 600 °C zullen optreden. De gegeven enthalpiën zijn gebaseerd op berekeningen en/of schattingen [3].

Gegeven de calorische waarde van waterstof (238 kJ/mol), wordt met dit concept 5712 kJ/mol suiker aan energie geproduceerd. Hiervoor is minimaal 833 kJ/mol suiker aan energie nodig. Het maximaal haalbare energetisch rendement van dit concept is dus vrij hoog: 85%.

Het GAIPHO project bestaat uit een vijftal fasen, te weten:

1. Het maken van een opstelling voor experimenten met waterstof
2. Uitvoeren van experimenten
3. Opstellen van een PFD
4. Technisch-economische evaluatie
5. Rapportage

NOVEM/NEO heeft in 2003 subsidie verleend voor het uitvoeren van fase 1 en een deel van fase 2 van dit project. Dit NEO-onderzoek genaamd GAIPHO (Green And Inexpensive Production Of Hydrogen) is afgerond in augustus 2003. Dit onderzoek zal verder aangeduid worden met GAIPHO I. De doelstelling van GAIPHO I was

¹ Reactie 2a is een combinatie van twee reacties, te weten:

Steam reforming: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$

Water-gas shift: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

bepalen of de verschillende reacties voldoende snel verlopen bij de verwachte reactietemperatuur (500 – 600 °C). Bij dit onderzoek is gebleken dat de primaire reacties die nodig zijn voor de vorming van waterstof uit biomassa inderdaad optreden. Door diverse oorzaken is het onderzoek toen echter niet gevorderd tot het eerder voorziene punt: het is niet gelukt reactiesnelheden te bepalen. Daarom is door TNO opnieuw een subsidieaanvraag ingediend bij NOVEM/NEO voor vervolgonderzoek onder de naam ‘Vervolg GAIPOH’. Voor de duidelijkheid zal dit onderzoek verder worden aangeduid met GAIPOH II. Het doel van GAIPOH II is de installatie en procesvoering zodanig te veranderen dat wél bepaald kan worden of de verschillende reacties voldoende snel verlopen. Dit rapport beschrijft de in GAIPOH II behaalde resultaten.

Voor GAIPOH II is allereerst een denksessie georganiseerd om te komen tot nieuwe oplossingen voor de procesvoering. De knelpunten van GAIPOH I en de resultaten van de denksessie staan beschreven in Hoofdstuk 2. Als gevolg van de denksessie is de focus van GAIPOH II verlegd van aanpassingen in de procesvoering naar ‘proof of principle’. Daarom is een thermodynamische analyse uitgevoerd om de ligging van het evenwicht te bepalen (Hoofdstuk 3) en is onderzoek verricht naar mogelijke zijreacties (Hoofdstuk 4). Daarnaast is een aantal experimenten uitgevoerd met suiker en cellulose. De resultaten hiervan staan in Hoofdstuk 5. In Hoofdstuk 6 staan de conclusies en aanbevelingen.

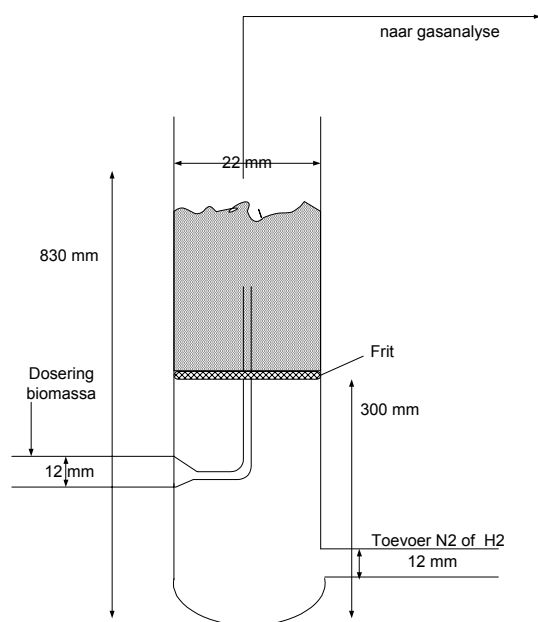
2. Problemen en oplossingsrichtingen

Uit het GAIPOH I project had moeten blijken of reacties 1 t/m 3 voldoende snel verlopen. Door verschillende oorzaken is het onderzoek echter niet zover gevorderd [3]. Deze oorzaken worden in dit hoofdstuk kort toegelicht. Daarnaast worden de oplossingsrichtingen die zijn voortgekomen uit de denksessie toegelicht.

2.1 Problemen met de oude opstelling

In GAIPOH I is onderzoek gedaan naar de haalbaarheid van de procesroute (reacties 1 t/m 4) door middel van experimenten in een verticale buisreactor (zie Figuur 2.1). In deze opstelling is CaO gebruikt als bedmateriaal met stikstof en/of waterstof als fluïdisatiemedium. Poedersuiker is gebruikt als modelstof voor biomassa. Bij het uitvoeren van de experimenten waren wat problemen met de fluïdisatie van CaO. Wel kan geconcludeerd worden dat de binding van CO₂ aan CaO waarschijnlijk voldoende snel verloopt om deze manier van evenwichtsverschuiving te kunnen toepassen.

Het grootste probleem bleek echter de dosering van de poedersuiker. Dosering met behulp van waterstof via het doseerpunt verliep zeer problematisch: de suiker werd nauwelijks meegenomen door de waterstofstroom.



Figuur 2.1 De oude opstelling.

Op diverse manieren is vervolgens geprobeerd de suiker via het doseerpunt in de buisreactor te krijgen (o.a. met behulp van een cycloon en een ejecteur), echter zonder resultaat. Hierdoor konden de continue metingen, die nodig zijn voor het bepalen van de kinetiek en het opstellen van massa- en energie balansen, niet worden uitgevoerd.

Uiteindelijk is de suiker handmatig van boven af gedoseerd. Hierbij werd de toevoer van het fluïdisatiemedium kortstondig stopgezet, om te voorkomen dat de suiker direct weer met het opstijgende fluïdisatiemedium meegevoerd zou worden. Bij deze experimenten karamelliseerde de suiker snel tegen de bovenwand van de buis. Er is toen echter wél CH_4 en CO_2 gemeten. Dit is een indicatie dat een deel van de suiker wel gereageerd heeft en dat reacties 1 en 2a verlopen.

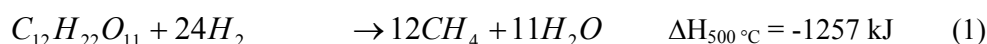
2.2 Oplossingsrichtingen

Om te komen tot een goede oplossing voor deze problemen, is binnen het vervolgonderzoek, GAIPOH II, een denksessie belegd met verschillende experts binnen TNO-MEP op het gebied van reactorontwerp, fluïdisatie, biomassa, en waterstof uit biomassa. Een verslag van de denksessie is opgenomen in Bijlage 1. Uit de denksessie zijn verschillende nuttige oplossingsrichtingen gekomen, met name op het gebied van reactor type en soort voeding. Echter, voor het maken van massa- en energiebalansen t.b.v. de PDF, is primair inzicht in het verloop van de reacties nodig. Reactorkeuze komt pas daarna aan de orde. Daarom is ervoor gekozen om te starten met ‘proof of principle’: onderzoek gericht op het ontsluiten van reactiemechanisme, met als doel antwoord te kunnen geven op de vraag: verlopen de gewenste reacties snel en selectief genoeg? Daartoe is besloten tot de volgende aanpak:

- 1) Een thermodynamische analyse om de ligging van het evenwicht te bepalen.
- 2) Literatuuronderzoek naar mogelijke zijreacties.
- 3) Experimenten met behulp van een TGA-DSC gekoppeld aan gasanalyse-apparatuur.

3. Thermodynamische analyse

Voor de vorming van waterstof uit biomassa zijn globaal gezien twee reacties nodig: 1) vorming van methaan uit biomassa en 2) omzetting van methaan in waterstof. Van stap 2 is al bekend dat de reacties verlopen [4,5,6]. De grootste onzekerheid omtrent het gewenste reactiemechanisme is dus de omzetting van biomassa in methaan met behulp van waterstof (reactie 1).



Om te onderzoeken of deze omzetting in principe mogelijk is, is het thermodynamisch evenwicht van de reactie onderzocht met modelstof suiker.

3.1 Uitgangspunten

Bij de reactie van biomassa met waterstof kunnen door zijreacties mogelijk ook andere componenten dan CH_4 en H_2O ontstaan, zoals CO , CO_2 en lange koolstofketens (zie Hoofdstuk 4). Over de precieze samenstelling van deze koolstofketens kunnen geen uitspraken worden gedaan. Daarom zijn deze componenten niet meegenomen in de analyse. Met het ontstaan van CO en CO_2 is echter wel rekening gehouden.

Bij de analyse is uitgegaan van twee situaties: a) een stoichiometrische voeding van suiker en waterstof en b) een voeding met een overmaat waterstof. Om de invloed van druk te kunnen bepalen, is de analyse uitgevoerd voor verschillende drukken (1, 5, en 25 bara).

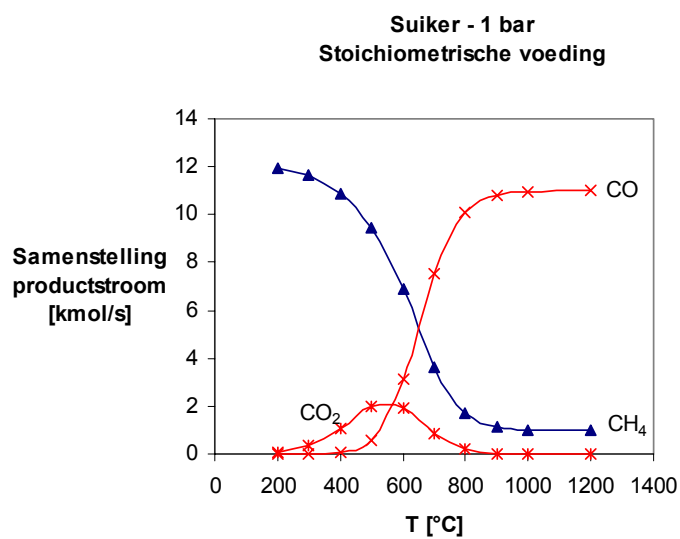
De berekeningen zijn uitgevoerd met het computerprogramma Aspen Plus® versie 10.1-0. Daarbij is gebruik gemaakt van het reactormodel RGIBBS dat speciaal geschikt is voor het bepalen van thermodynamische evenwichten van reacties. Dit model bepaalt het evenwicht door middel van het minimaliseren van de Gibbs vrije energie, zonder dat daarbij rekening wordt gehouden met specifieke reactievergelijkingen. De evenwichtssamenstelling wordt dus bepaald onafhankelijk van de reactie vergelijkingen.

Bij de analyse tot en met 5 bar is gebruik gemaakt van het thermodynamische model SOLIDS. Dit model is bedoeld voor toepassingen met vaste stoffen bij lage druk. Het model maakt gebruik van de ideale gaswet voor de dampfase. Bij 25 bar is het thermodynamische model SR-Polar (een uitbreiding van het Redlich-Kwong-Soave model) gebruikt. Dit model is geschikt voor apolaire en polaire componenten in combinatie met lichte gassen. Aspen Plus maakt gebruik van een database waarin de eigenschappen van de meeste componenten zijn opgenomen. Alleen van suiker waren de vormingsenthalpie en vrije Gibbs energie voor vorming (bij 298 K

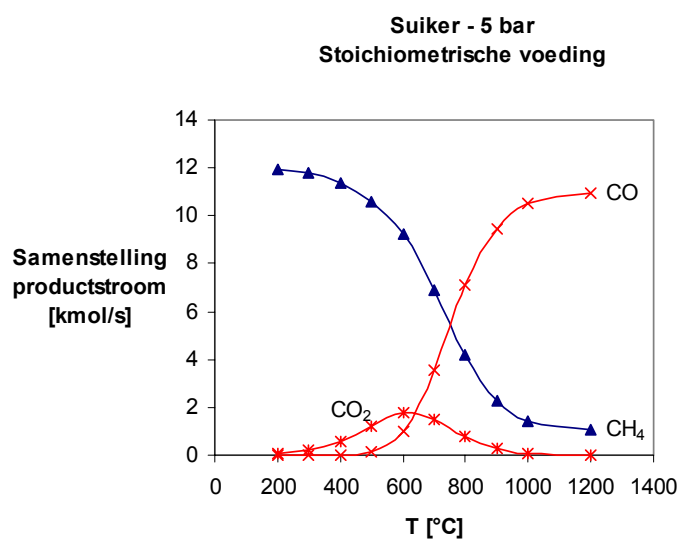
en 1 bar) nog onbekend. Hiervoor zijn de volgende waarden gebruikt: $\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -2222 \text{ kJ/mol}$ en $\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -1543 \text{ kJ/mol}$ [7].

3.2 Evenwicht bij een stoichiometrische voeding

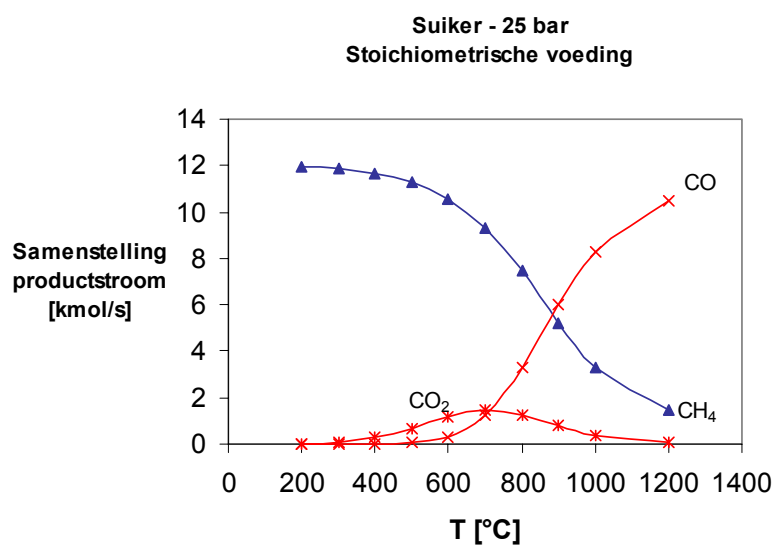
Om de ligging van het evenwicht bij een stoichiometrische voeding te kunnen bepalen, is uitgegaan van een voeding bestaande uit 1 kmol/s suiker en 24 kmol/s waterstof. Er zou dus maximaal 12 kmol/s aan methaan gevormd kunnen worden. In Figuren 3.1-3 staat de evenwichtssamenstelling van de componenten CH_4 , CO_2 , en CO in de productstroom, bij verschillende drukken. Duidelijk is dat bij 1 bar het evenwicht tot ongeveer 400 °C richting methaan ligt. Tot die temperatuur wordt slechts een kleine hoeveelheid CO_2 gevormd en nauwelijks CO. De vorming van CO_2 bereikt een maximum bij ongeveer 500 °C. De vorming van CO neemt echter steeds meer toe. Bij ongeveer 650 °C wordt evenveel CO als methaan gevormd. Bij hogere temperaturen verschuift het evenwicht steeds meer richting CO en wordt minder methaan en CO_2 gevormd. Bij 1000 °C ligt het evenwicht richting de vorming van CO in plaats van methaan. Bij hogere drukken ligt het verloop in samenstelling analoog, zij het dat het evenwicht tot een hogere temperatuur richting methaan ligt. Het punt waarop evenveel CO als methaan gevormd worden ligt bij 5 bar rond 750 °C en bij 25 bar rond 900°C.



Figuur 3.1



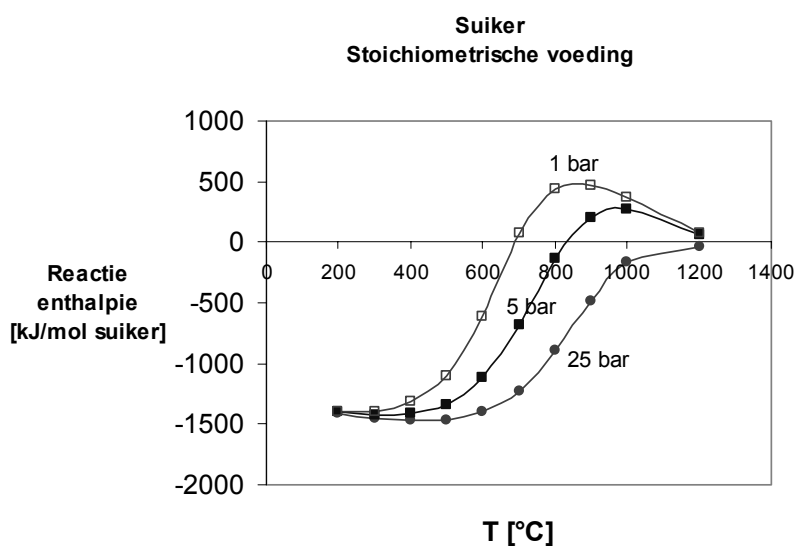
Figuur 3.2



Figuur 3.3

Uit een energiebalans blijkt dat bij 200 °C energie vrijkomt bij de reactie (zie Figuur 3.4). Bij een toenemende temperatuur komt steeds minder energie vrij en moet op een bepaald moment zelfs energie toegevoerd worden. Deze stijging in reactie-enthalpie (van exotherm naar endotherm) komt overeen met een toename in CO. Bij 500 °C en 1 bar is de reactie enthalpie ongeveer –1100 kJ/mol. Dit komt redelijk overeen met de oorspronkelijk geschatte waarde(-1257 kJ/mol). Op dit punt wordt nog voornamelijk methaan gevormd.

Als de reactie stoichiometrisch zou worden uitgevoerd is de reactie-enthalpie dus exotherm (ongeveer –1100 kJ/mol bij 500 °C en 1 bar).



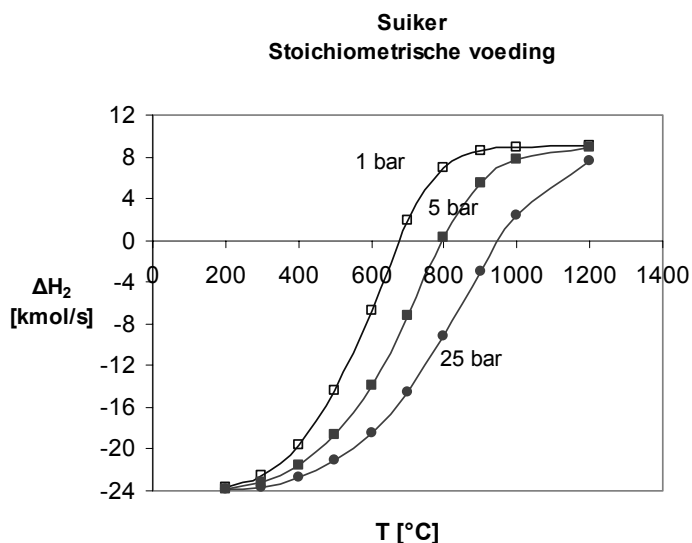
Figuur 3.4

Bij de analyse is ook het verloop in waterstofverbruik in kaart gebracht. Dit verbruik (ΔH_2) is uitgedrukt als het verschil is tussen de uitgaande waterstofstroom en de waterstofvoeding:

$$\Delta H_2 = \text{waterstof uit} - \text{waterstof in} \quad (5)$$

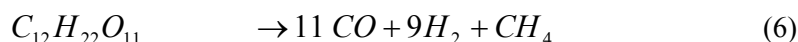
Bij een volledig verbruik van waterstof (waterstof uit = 0) is $\Delta H_2 = -24$ kmol/s. Als geen waterstof verbruikt wordt is $\Delta H_2 = 0$ kmol/s.

In Figuur 3.5 staat het waterstofverbruik bij een stoichiometrische voeding voor verschillende drukken.



Figuur 3.5

Uit Figuur 3.5 blijkt dat er steeds minder waterstof verbruikt wordt naarmate de temperatuur stijgt (en de methaanvorming afneemt), van -24 kmol/s bij 1 bar en 200 °C, tot 0 kmol/s bij 1 bar en ~ 700 °C. Bij alle drukken wordt echter na een bepaald punt waterstof *gevormd* in plaats van verbruikt. Bij 1 bar en 1000 °C wordt zelfs 9 kmol/s aan waterstof gevormd. Het evenwicht ligt bij hogere temperaturen dus richting de vorming van waterstof en CO. Blijkbaar is het ook mogelijk om in één stap waterstof te maken:

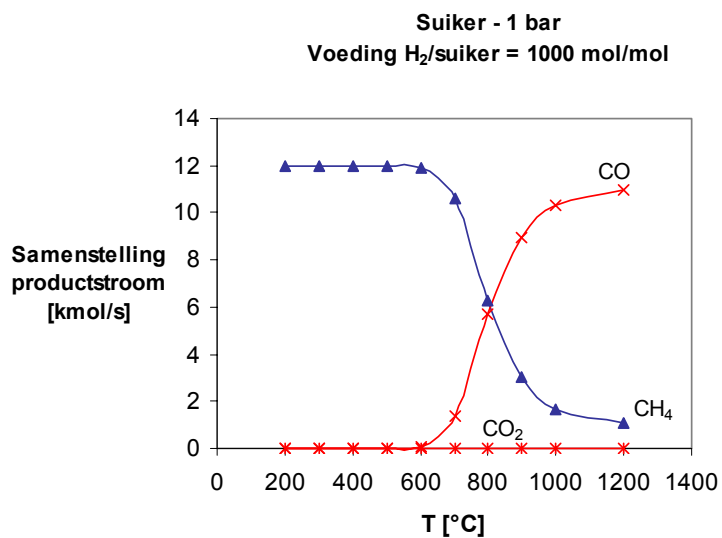


Uit Figuur 3.4 blijkt dat deze reactie bij 1000 °C endotherm is (ongeveer 370 kJ/mol suiker). Mogelijk zou dus waterstof gevormd kunnen worden via een ‘directe’ route, zonder gebruik van water en CaO, zoals bij de procesroute die is voorgesteld in dit project (reacties 1 t/m 4). Het belangrijkste nadeel van deze directe route is echter dat er beduidend minder waterstof kan worden gevormd: slechts 9 mol H_2 /mol suiker, ten opzichte van 24 mol H_2 /mol suiker via de ‘indirecte’ route zoals in dit project is voorgesteld. Het waterstofrendement van deze route is dus beduidend lager. Daarom is ervoor gekozen om verder te gaan met de indirecte route zoals voorgesteld in dit project.

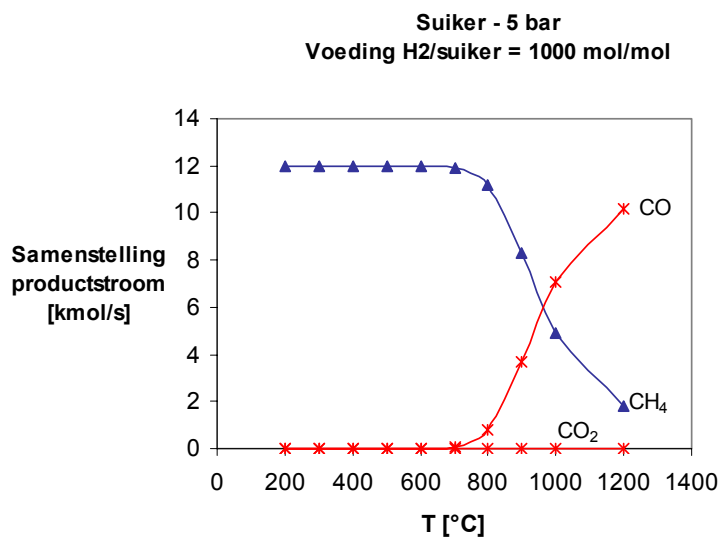
3.3 Evenwicht bij een overmaat aan waterstof

De thermodynamische analyse is ook uitgevoerd voor een voeding met een overmaat aan waterstof. Hierbij is uitgegaan van een voeding met 1 kmol/s suiker en 1000 kmol/s waterstof (H_2 /suiker = 1000 mol/mol). De profielen voor de verschillende componenten liggen onder deze omstandigheden behoorlijk anders (zie Figuren 3.6-8). Bij 1 bar wordt tot 600 °C selectief methaan gevormd, daarboven begint de CO-vorming ten koste van de methaanvorming. Er wordt nog nauwelijks CO_2

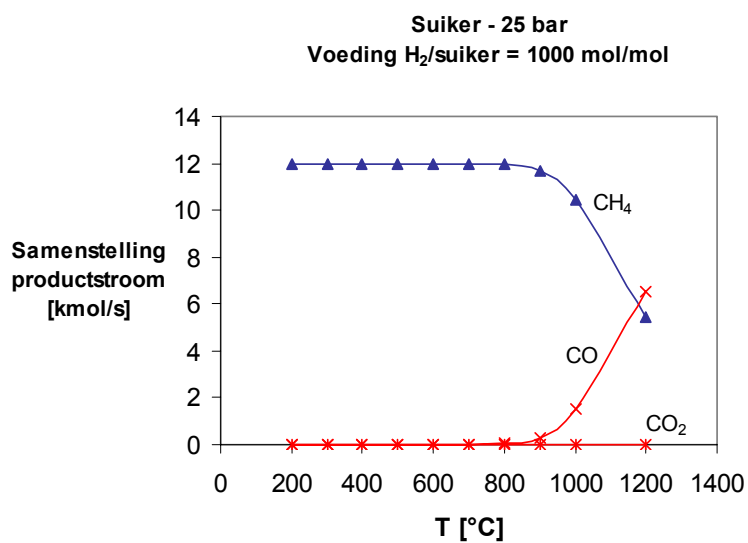
gevormd. Hetzelfde geldt voor hogere drukken: het evenwicht ligt sterk richting methaan, tot een omslagpunt bereikt wordt waarop evenveel CO als methaan wordt gevormd. Dit punt ligt bij hogere druk steeds bij een hogere temperatuur: 1 bar - 800 °C, 5 bar – ongeveer 950 °C en 25 bar – ongeveer 1200 °C.



Figuur 3.6

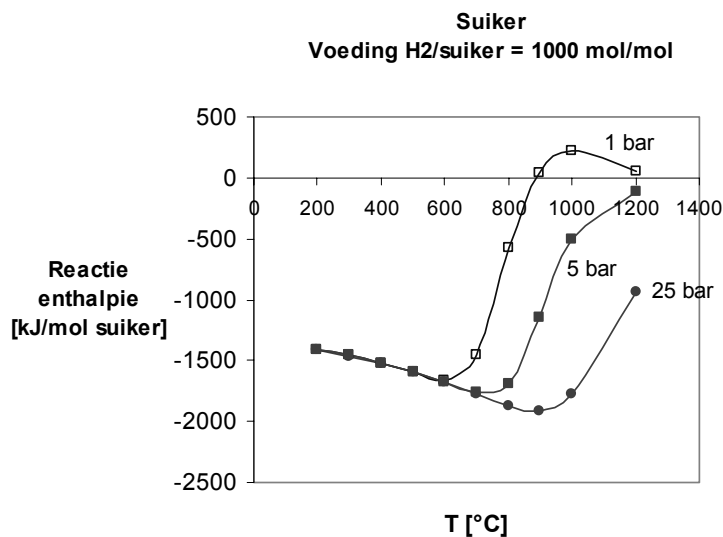


Figuur 3.7



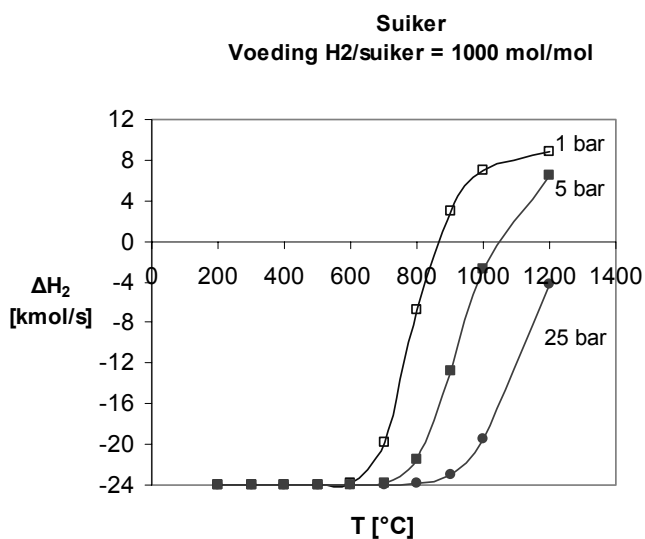
Figuur 3.8

Dat bij een overmaat aan waterstof het evenwicht tot hogere temperaturen richting de vorming van methaan ligt, blijkt ook uit de energiebalans (zie Figuur 3.9). Tot ongeveer 900 °C is de reactie exotherm, ongeacht de druk. Zodra de CO-vorming toeneemt, stijgt ook de reactie-enthalpie.



Figuur 3.9

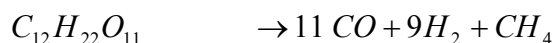
Voor de volledigheid is in Figuur 3.10 het waterstofverbruik bij de verschillende drukken weergegeven. Ook hier begint bij 1 bar op een gegeven moment (~850 °C) waterstofvorming. Bij hogere drukken wordt dit punt pas boven de 1000 °C bereikt.



Figuur 3.10

3.4 Conclusies

Uit de thermodynamische analyse blijkt dat het ook mogelijk is om waterstof te vormen via een ‘directe’ route, waarbij niet eerst methaan wordt gevormd:



Deze directe route heeft echter een groot nadeel vergeleken met de ‘indirecte’ route zoals voorgesteld in dit project. Er kan beduidend minder waterstof mee gemaakt worden: slechts 9 mol H₂/mol suiker, ten opzichte van 24 mol H₂/mol suiker volgens de indirecte route. Daarom is ervoor gekozen om verder te gaan met de procesroute zoals voorgesteld in dit project.

Voor de productie van waterstof uit biomassa via de GAIPOH route (reactie 1 t/m 4) is het dus essentieel dat de biomassa wordt omgezet in methaan en niet in CO en H₂. Uit de thermodynamische analyse blijkt dat de omzetting van biomassa daarom het beste in een overmaat waterstof kan worden uitgevoerd. Om te garanderen dat er voldoende methaan kan ontstaan moet het proces verder verlopen bij temperaturen lager dan 600°C (bij 1 bar) of 850°C (25 bar).

Onder deze omstandigheden is de reactie exotherm (~ -1500 kJ/mol suiker). Deze waarde is groter dan initieel was ingeschat (-1257 kJ/mol suiker). Hierdoor neemt de overall reactie-enthalpie voor de productie van waterstof af van +833 kJ/mol naar +590 kJ/mol. Het energetisch rendement dat maximaal haalbaar is, stijgt dan van 85% naar 90 %¹. Dit is veelbelovend.

De waarde van de reactie-enthalpie van reactie 1 zal geverifieerd moeten worden met behulp van experimenteel onderzoek. Hierop zal nader worden ingegaan in Hoofdstuk 5.

Bedreigingen voor evenwicht

De thermodynamische analyse geeft aan dat het mogelijk is om biomassa om te zetten in methaan als de procescondities goed gekozen worden. Dat is een noodzakelijke voorwaarde voor de productie van waterstof, maar nog niet een voldoende voorwaarde. Het is namelijk mogelijk dat de thermodynamische evenwichtstoestand in de praktijk nooit bereikt wordt. Er zijn twee belangrijke bedreigingen voor het proces denkbaar die kunnen verhinderen dat het systeem het thermodynamisch evenwicht bereikt. Deze zijn:

- 1) Ongewenste nevenreacties: als er snelle reacties optreden die leiden tot het onttrekken van stoffen aan het systeem (b.v. doordat deze neerslaan), kan daardoor de samenstelling van het systeem en dus ook de ligging van het evenwicht verstoord worden.

¹ Uitgaande van de calorische waarde van waterstof van 238 kJ/mol

- 2) Reactiekinetiek: als de reacties te langzaam verlopen, zal het systeem wel zijn evenwichtstoestand bereiken, maar dan zal dat zo lang duren dat het proces geen waarde heeft in een industriële toepassing.

De volgende twee hoofdstukken zullen nader ingaan op deze bedreigingen.

4. Mogelijke zijreacties

De reacties die gewenst zijn voor de productie van waterstof staan reeds genoemd in de inleiding. Naast deze reacties kunnen echter mogelijk andere reacties optreden, die de waterstofopbrengst nadelig kunnen beïnvloeden. Om te inventariseren welke (eventueel ongewenste) zijreacties kunnen optreden is literatuuronderzoek verricht naar de mogelijke reacties van de grondstoffen bij verhoging van de temperatuur.

Suiker

Bij het verhitten van suiker treedt karamellisering op. Naar verwachting zal dit effect ook optreden bij verhitting in waterstof. Uit literatuuronderzoek [1] en navraag bij experts [2] blijkt echter dat er van karamellisering weinig bekend is met betrekking tot kinetiek, reactiemechanisme, en gevormde producten. Mogelijk kunnen lange koolstofketens ontstaan. Duidelijk is echter wel dat karamellisering een verschijnsel is dat alleen optreedt bij pure suiker.

Biomassa

Bij gebruik van echte biomassa, waarin verschillende componenten zitten, zullen bij verhitting eerder zgn. Maillard reacties (bruiningsreacties) optreden i.p.v. karamellisering. Maillard reacties vormen een cascade van complexe organische reacties zoals eliminatie, aldolcondensatie, oxidatie, en reductie [1]. Ook van deze reacties is echter geen informatie beschikbaar die gebruikt kan worden om in te schatten welke zijreacties precies kunnen optreden en welke bijproducten gevormd kunnen worden, laat staan bij verhitting in waterstof.

Overig

Bij reacties 1 en 2 zijn onder andere de componenten CH₄, H₂, en CO₂ betrokken. Deze componenten kunnen, afhankelijk van de omstandigheden, ook nog deelnemen aan de CO₂-reforming reactie [4]:



Deze reactie hoeft echter niet per definitie nadelig te zijn. Als de heenreactie optreedt neemt de waterstofproductie toe. Als de terugreactie optreedt wordt CO₂ afgevangen en kan CH₄ verder reageren tot waterstof.

Conclusies

Zowel bij suiker als bij biomassa is bij temperatuurverhoging een reeks van reacties te verwachten. Waarschijnlijk zullen deze reacties ook optreden bij temperatuurverhoging in waterstofrijke atmosfeer. Over het precieze verloop van deze reacties en de producten die gevormd worden is echter weinig bekend.

5. Experimenten

Uit de thermodynamische analyse is gebleken dat het evenwicht van reactie 1 bij een overmaat aan waterstof tot ongeveer 600 °C richting de vorming van methaan ligt. Om inzicht te krijgen in de kinetiek en de reactie-enthalpie van deze reactie zijn verschillende experimenten uitgevoerd met poedersuiker en cellulose (naaldhoutpulp met een polymerisatiegraad van 1500- 2500). In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de resultaten van deze experimenten.

5.1 Opstelling

Voor de experimenten is gebruik gemaakt van een TGA-DSC apparaat, waarvan de uitgang gekoppeld is aan gasanalyse-apparatuur (o.a. CH₄- IR spectrometers). Met de TGA-DSC kunnen nauwkeurig gewichtsveranderingen en veranderingen in energie (zoals reactie-enthalpieën) worden gemeten. Bijkomend voordeel is dat bij de TGA-DSC waterstof over de biomassa wordt geleid. Doseringsproblemen zoals bij de buisreactor zullen zich dus niet voordoen. Gekozen is voor continue gasanalyse-apparatuur, zodat naast het gewicht en de warmteflow, ook de concentraties continu gemeten worden. Hierdoor zijn snelle reacties goed te volgen. De opstelling is te zien in Figuren 5.1-2. Bijlage 2 bevat een blokschema van de opstelling.



Figuur 5.1 De complete opstelling: gasanalyse-apparatuur + TGA.



Figuur 5.2 Links het TGA apparaat, rechts uitvergroot de weegarm.

Veiligheid

Omdat er bij deze experimenten gewerkt wordt met brandgevaarlijk waterstof, is het van belang de veiligheidssituatie van de experimenten goed in kaart te brengen. De voornaamste bedreiging die van deze opstelling uit gaat, is een waterstoflekage gevolgd door ontsteking van de ontstane waterstofwolk. Om de kans op lekkage te minimaliseren, is de meetapparatuur zoveel mogelijk aan elkaar gekoppeld door middel van metalen leidingen. Daardoor ligt de grootste kans op het optreden van een lekkage nu bij de verbindingen tussen leidingen en apparatuur. Alle verbindingen zijn daarom na het opleveren van de opstelling op lekdichtheid getest. Deze lektesten zijn herhaald na elke verandering in de opstelling (zie Bijlage 2 'Werkvoorschrift'). Verder zijn alle de experimenten uitgevoerd onder continu toezicht. Op deze manier kan bij een eventueel lek direct ingegrepen worden, zodat de uitstroom van waterstof beperkt blijft.

Naast de kans op lekkage zijn er nog andere bedreigingen tijdens het uitvoeren van de experimenten. Als bij het starten van de waterstoftoevoer de opstelling niet zuurstof vrij is, kan een explosie optreden. Om dit te voorkomen is de opstelling uitgerust met een zuurstofmeter. Vóór het starten van de waterstoftoevoer is steeds gespoeld met stikstof totdat de zuurstofconcentratie in het systeem zich beneden de laagste waarde van de zuurstofmeter bevond (0.3 vol%). Ter vergelijking: de onderste explosiegrens van waterstof (onder atmosferische condities) is 4 vol%.

Hetzelfde principe geldt voor het beëindigen van experimenten: als bij het einde van een experiment de TGA wordt geopend, kan zuurstof in contact komen met waterstof. Om dit te voorkomen is de opstelling vóór het openen van de TGA steeds gespoeld met stikstof totdat de waterstofconcentratie zich beneden de laagste waarde van waterstofmeter bevond (0.1 vol%).

Het mengsel dat uit de opstelling komt, is afgevoerd naar de buitenlucht. Om te voorkomen dat aan de uitlaat een explosief mengsel ontstaat, is de afvoer bijgemengd met een zodanige hoeveelheid stikstof, dat de concentratie waterstof in de afvoer maximaal 25 % van de onderste explosiegrens bedroeg (= max. 1 vol %).

Bouw van de opstelling en duur van de experimenten

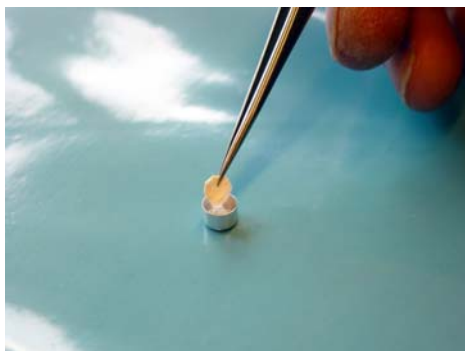
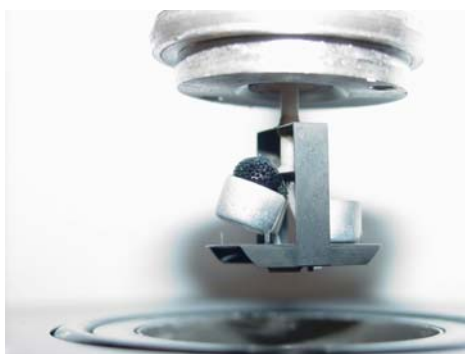
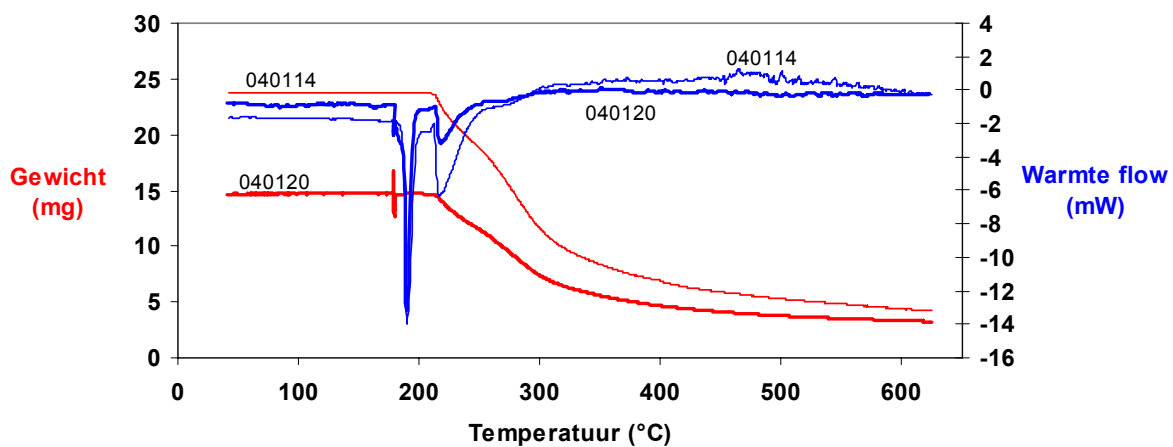
Het aan elkaar koppelen van de TGA en de gasanalyse-apparatuur bleek niet zo makkelijk en heeft uiteindelijk beduidend meer tijd gekost dan op voorhand ingeschat. In plaats van de geplande 2 dagen, was de doorlooptijd ruim anderhalve week. Het probleem was dat de TGA drukloos hoort te werken, terwijl de gasanalyse-apparatuur enige voordruk nodig heeft om goed te kunnen werken. Daarnaast bleek de zuurstofmeter niet te werken in combinatie met de andere gasanalyse-apparatuur. Daarom is de zuurstofmeter uiteindelijk vervangen door een ander type dat wel bleek te werken.

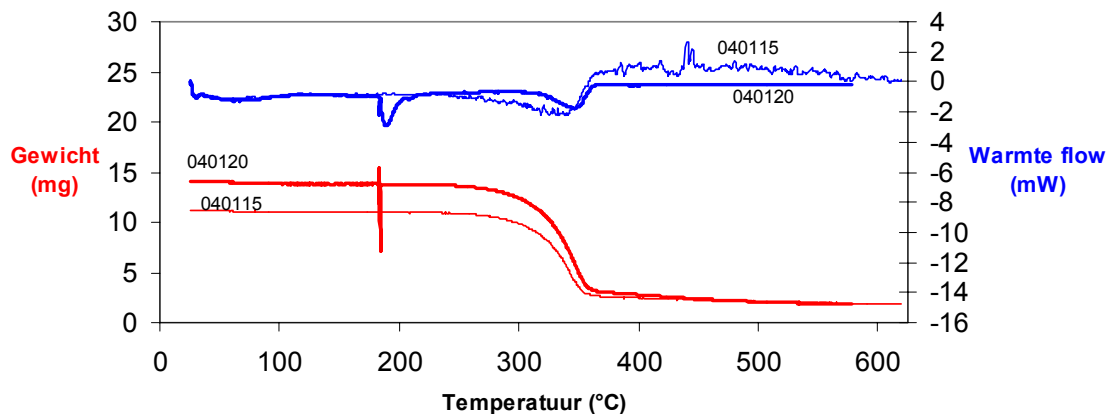
Nadat de opstelling was opgeleverd, is een dode-tijd meting verricht. Deze heeft ongeveer een halve dag gekost. Vervolgens zijn in totaal vijf experimenten uitgevoerd: drie experimenten met suiker (waarvan 1 mislukt), en twee met cellulose. Deze experimenten hebben elk ongeveer een halve dag werkdag gekost.

5.2 Resultaten

Initieel zijn twee experimenten uitgevoerd: één met suiker (040114) en één met cellulose (040115). Bij beide experimenten is geen methaan gemeten. Daarom is besloten de experimenten te herhalen (040120 suiker en 040120 cellulose) zonder gebruik te maken van de continue gasanalyse-apparatuur. In plaats daarvan is de resulterende gasstroom afgevangen en apart geanalyseerd op alkanen en alkenen (C1- C6) en op aanwezigheid van alcoholen (indicatief).

In Figuur 5.3 zijn de verkoolde resten van de uitgangsstoffen te zien. Na de experimenten met suiker was de TGA van binnen zwaar beroet. Bij de cellulose experimenten was de aanslag echter beperkt. In Figuur 5.4-5 staan de resultaten van de experimenten met respectievelijk suiker en cellulose.

**Cellulose voeding vóór experiment****Cellulose resten experiment 040115****Suiker resten experiment 040114***Figuur 5.3 Verkoolde resten.**Figuur 5.4 Verloop van de experimenten met suiker.*



Figuur 5.5 Verloop van de experimenten met cellulose.

Duidelijk is dat de experimenten goed overeenkomen. Bij de tweede set van experimenten is het moment van aankoppelen van de gaszak voor monsternamen te herkennen aan de plotselinge scherpe piek in de gewichtsmeting. Bij cellulose is op dat moment ook een extra piek in de warmteflow te zien.

Figuur 5.4 laat een gewichtsafname zien, die begint bij ongeveer 200 °C. Bij cellulose begint de afname rond 300 °C. Aan de warmteflow te zien, treden er dan endotherme reacties op. Deze zijn het heftigst bij suiker.

Bij experiment 040114 met suiker is overigens de gewichtsmeting niet representatief. Na het openen van de TGA bleek dat onder in de oven nog een bolletje restmateriaal lag, wat dus niet meegewogen is. In Tabel 5-1 staan de werkelijke start- en eindgewichten, en de waterstoftoevoer.

Tabel 5.1 Experimentele gegevens.

Experiment	040114 Suiker	040115 Cellulose	040120 Suiker	040120 Cellulose
Waterstoftoevoer 9[ml/min]	20	20	20	20
Bemonsteringstijd [min]	*	*	93	80
Initieel gewicht [mg]	23.7	11.2	14.7	13.8
Resterend gewicht [mg]	14.3	1.7	3.9	1.8
Verbruikt (%)	40	85	73 %	87%

* Continue gasanalyse-apparatuur in gebruik

De analyse-resultaten van de monsters staan in Tabel 5.2. Uit deze resultaten blijkt dat er wel wat methaan gevormd is, zij het op ppm niveau. Daarnaast is er voornamelijk ethaan, etheen, en propen gevormd. Ook is er wat aceton, ethyleen oxide (of acetaldehyde) en propyleenoxide (of propionaldehyde) gevormd.

Tabel 5.2 Analyse resultaten.

Analyse resultaten* [ppm]	040120 Suiker	040120 Cellulose
Methaan	220	169
Ethaan	14.1	14.4
Etheen	12	14.5
Acetyleen	< 1	< 1
Propaan	2.3	3.1
Propeen	7.3	8.9
i-Butaan	< 1	< 1
n-Butaan	< 1	< 1
i-Pentaaan	< 1	< 1
n-Pentaaan	< 1	< 1
n-Hexaan	< 1	< 1
Indicatieve resultaten		
Methanol	aangetroffen (<5 ppm)	aangetroffen (<5 ppm)
Ethanol	aangetroffen (<5 ppm)	aangetroffen (<5 ppm)
Ethyleenoxide of acetaldehyde (?)	mogelijk aanwezig (>5 ppm)	mogelijk aanwezig (>5 ppm)
Propyleenoxide of propionaldehyde (?)	mogelijk aanwezig (>5 ppm)	mogelijk aanwezig (>1 ppm)
Aceton	aangetroffen (>5 ppm)	aangetroffen (>5 ppm)
i-Propanol	aangetroffen (<5 ppm)	<5 ppm
n-Propanol	aangetroffen (<5 ppm)	<5 ppm

* In beide monsters zijn bij de analyse op alkanen/alkenen twee hoge niet-geïdentificeerde pieken waargenomen, na de n-hexaan piek.

5.3 Discussie

De experimenten zijn uitgevoerd bij atmosferische druk met een overmaat aan waterstof. Volgens de thermodynamische analyse zou onder deze omstandigheden het evenwicht tot 600 °C richting de vorming van methaan liggen. Bovendien zou de reactie exotherm moeten zijn.

Uit de resultaten blijkt dat er juist endotherme reacties optreden (bij suiker rond de 200 °C, bij cellulose rond de 350 °C). Het evenwicht wordt niet bereikt: de gevormde hoeveelheid methaan is zeer laag. Bij experiment 040120 met suiker bijvoorbeeld, had er maximaal ~6100 ppm methaan gevormd kunnen worden (uitgaande van volledige omzetting van de suiker naar methaan). Er is echter maar 220 ppm (= 4%) gevormd. Hierdoor kan geen uitspraak gedaan worden over de grootte van reactie-enthalpie van reactie 1.

Blijkbaar verloopt reactie 1 dermate langzaam dat het evenwicht niet bereikt is. Mogelijk kan het evenwicht wel bereikt worden bij een langere verblijftijd. Om het effect van de verblijftijd te kunnen bepalen, zullen vervolggexperimenten uitgevoerd moeten worden waarbij de verblijftijd wordt gevarieerd. Als een toename van de verblijftijd echter niet leidt tot een toename in methaanproductie, zal onderzoek moeten worden verricht naar mogelijkheden om de reactie te versnellen.

Een mogelijkheid om de reactie te versnellen is te werken onder hogere temperatuur. Om dan toch nog voldoende methaan te blijven vormen, zal dan ook onder hogere druk gewerkt moeten worden (zie Figuren 3.6-8). Optimale procescondities liggen in dat geval rond de 850 °C en 25 bar.

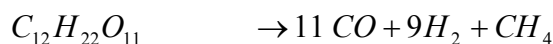
Mogelijk wordt de lage reactiesnelheid veroorzaakt door een hoge activeringsenergie. In dat geval zal onderzoek moeten worden verricht naar verlaging van de activeringsenergie met behulp van een katalysator.

6. Conclusies en aanbevelingen

Doel van dit onderzoek was bepalen of reactie 1 t/m 3 van het GAIPOH concept voldoende snel verlopen. Uit de open literatuur is bekend dat reacties 2 en 3 verlopen. De grootste onzekerheid betreft dus het verloop van reactie 1. Daarom ligt bij dit onderzoek de focus op reactie 1 (de vorming van methaan uit biomassa). Om te kunnen bepalen of reactie 1 voldoende snel verloopt, zijn een thermodynamische analyse en verscheidene experimenten uitgevoerd.

Ligging van het evenwicht

Uit de thermodynamische analyse blijkt dat onder atmosferische druk en bij temperaturen vanaf ongeveer 1000 °C het evenwicht van reactie 1 richting de vorming van *waterstof* en CO ligt. Blijkbaar is het ook mogelijk om waterstof te vormen via een ‘directe’ route, waarbij niet eerst methaan wordt gevormd:



Deze directe route heeft echter een aantal nadelen, vergeleken met de ‘indirecte’ route zoals voorgesteld in dit project. De belangrijkste daarvan is dat er beduidend minder waterstof mee gemaakt kan worden: slechts 9 mol H₂/mol suiker, ten opzichte van 24 mol H₂/mol suiker volgens de indirecte GAIPOH route. Daarom is ervoor gekozen om verder te gaan met de GAIPOH procesroute.

Voor de productie van waterstof uit biomassa via de GAIPOH route (reactie 1 t/m 4) is het dus essentieel dat de biomassa wordt omgezet in methaan en niet in CO en waterstof. Uit de thermodynamische analyse blijkt dat de omzetting van biomassa daarom het beste in een overmaat waterstof kan worden uitgevoerd. Om te garanderen dat er voldoende methaan kan ontstaan, moet het proces verder verlopen bij temperaturen lager dan 600°C (bij 1 bar) of 850°C (25 bar). Onder deze omstandigheden is de reactie exotherm (~ -1500 kJ/mol brandstof).

Dit is meer dan initieel was ingeschat. Hierdoor wordt de overall reactie-enthalpie van reacties 1 t/m 4 lager: +590 kJ/mol in plaats van +833 kJ/mol. Hierdoor stijgt het energetisch rendement dat maximaal haalbaar is van oorspronkelijk 85 % naar 90 %. Dit is veelbelovend.

Er zijn echter twee belangrijke bedreigingen voor het proces denkbaar die kunnen verhinderen dat het systeem het thermodynamisch evenwicht bereikt. Deze zijn: a) ongewenste nevenreacties en b) een te lage reactiesnelheid.

Nevenreacties

Uit literatuuronderzoek is gebleken dat temperatuurverhoging zowel bij suiker als bij biomassa een reeks van reacties kan veroorzaken. Waarschijnlijk zullen deze

reacties ook optreden in waterstofrijke atmosfeer. Over het precieze verloop van deze reacties en de producten die dan gevormd worden is echter weinig bekend.

Reactiesnelheid

Er zijn experimenten uitgevoerd met modelstoffen suiker en cellulose, in een overmaat aan waterstof en bij temperaturen tot 600 °C. Bij deze experimenten werd het evenwicht echter niet bereikt: er is weinig methaan gevormd. Blijkbaar is de reactiesnelheid van reactie 1 te laag. Mogelijk kan de methaanopbrengst verhoogd worden door een langere verblijftijd. Vervolgonderzoek zal zich dus moeten richten op het effect van verblijftijd.

Als een langere verblijftijd geen hogere methaanopbrengst tot gevolg heeft, zal onderzoek moeten worden gedaan naar mogelijkheden om de reactiesnelheid te verhogen. Eén mogelijkheid om de reactie te versnellen is te werken bij hogere temperatuur. Om dan toch nog voldoende methaan te blijven vormen, zal dan ook onder hogere druk gewerkt moeten worden. Optimale procescondities liggen in dat geval rond de 850 °C en 25 bar.

Mogelijk wordt de lage reactiesnelheid veroorzaakt door een hoge activeringsenergie. In dat geval zal onderzoek moeten worden verricht naar verlaging van de activeringsenergie met behulp van een katalysator.

6.1 Vervolgonderzoek

Uit GAIPOH I is gebleken dat de reacties (1 t/m 3) die nodig zijn om waterstof te maken volgens dit concept kunnen verlopen. Ook is gebleken dat het uitvoeren van experimenten met biomassa en waterstof zeer complex is, met name het doseren van de biomassa.

Uit GAIPOH II is gebleken dat een maximaal energetisch rendement van 90% haalbaar is, mits het thermodynamische evenwicht van reactie 1 (methaanvorming) richting de vorming van methaan ligt. Onder atmosferische condities tot 600 °C is dit ook het geval. Experimenten hebben echter aangetoond dat de reactiesnelheid onder deze condities erg laag is.

Het verloop van reactie 1 is cruciaal voor de productie van waterstof volgens het GAIPOH-concept. Vervolgonderzoek zal zich daarom ook richten op het versnellen van deze reactie. Hiervoor is experimenteel onderzoek nodig. Omdat gebleken is dat deze experimenten uitermate complex zijn, is het aan te bevelen het onderzoek te beperken tot modelstof suiker.

Uit de ervaringen met de experimenten tot nu toe, kan een aantal eisen worden geformuleerd, waaraan de experimentele opstelling zal moeten volden. Ten eerste zal de opstelling zodanig moeten zijn dat uit de meetgegevens de reactiesnelheid en

de reactie-enthalpie bepaald kunnen worden. Ten tweede moeten doseerproblemen worden vermeden (zowel met suiker als met andere typen biomassa). Ten derde zal de opstelling flexibel moeten zijn, waardoor het effect van condities zoals verblijftijd, druk en temperatuur snel en gemakkelijk bepaald kan worden. Ook zal de opstelling geschikt moeten zijn voor eventueel gebruik van een katalysator.

Als bewezen is dat met suiker een acceptabele reactiesnelheid bereikt kan worden, kan op basis van deze resultaten een tentatief PFD voor het overall proces worden opgesteld. Hierdoor wordt meer duidelijkheid verkregen over de technisch-economische haalbaarheid van het GAIPOH concept. Als de resultaten hiervan positief zijn, kan vervolgens ook experimenteel onderzoek worden verricht met andere typen biomassa, zoals cellulose, hout en dergelijke.

Referenties

- [1] Richardson, Ph. (ed.), Thermal technologies in food processing, CRC Press, 2001
- [2] Gesprek met voedingsmiddelen technoloog ir. H.J. Meijer, TNO-MEP, d.d. 2-12-2003.
- [3] Temmink, ir H.M.G. ‘GAIPOH (Green And Inexpensive Production Of Hydrogen)’, TNO-rapport R 2003/355, augustus 2003.
- [4] Qin, D. et al., ‘Comparison of partial oxidation and steam-CO₂ mixed reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals, Journal of Catalysis, Vol. 159, 1996, p. 140-149.
- [5] Yong, Z. et al., ‘Adsorption of Carbondioxide at high temperature – a Review’, Separation and Purification Technology, Vol. 26, 2002, p. 195-205.
- [6] Hufton, J.R. et al., ‘Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production’, Separations, Vol. 45, No. 2, 1999, p. 248-256.
- [7] Atkins, P.W.; ‘Physical Chemistry’, 5th ed., 1994.

7. Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

Novem/NEO

Namen en functies van de projectmedewerkers:

Ir. Drs. K.E. Jap a Joe, MTD

Ing. H.J.B. Averink

Prof. Dr. Ir. G. Brem

Ir. A.I. van Berkel

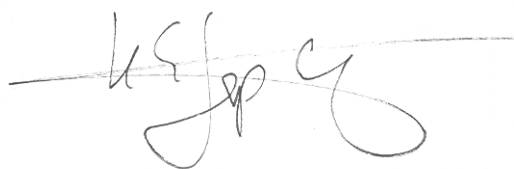
Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

-

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

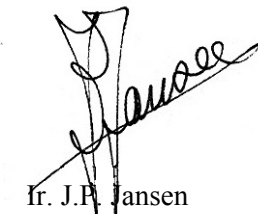
1 oktober 2003 – 1 juni 2004

Ondertekening:



Ir. Drs. K.E. Jap a Joe, MTD
projectleider

Goedgekeurd door:



Ir. J.P. Jansen
afdelingshoofd

Bijlage 1 Verslag denksessie



Aan
Aanwezigen

Van
K.E. Jap a Joe

Aanwezig
ES: R. Berends, A. van Berkel, G. Bos, G. Brem, J. Gerrits, M. Jansen, K. Jap a Joe, B. Meddeler, H. Temmink, J. Zeevalkink
PT: E. Goetheer, N. ten Asbroek
PA: Z. Hornstra, G. Kraaijveld

Afwezig

Kopie aan
J. Reijnders (Novem)

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

www.mep.tno.nl

T 055 549 34 93
F 055 541 98 37
info@mep.tno.nl

Onderwerp

Datum
28 oktober 2003

Onze referentie
/ /

Doorkiesnummer
055 549 3253

Denksessie Vervolg GAIPOH

De denksessie wordt begonnen met een korte introductie van het door de Novem gesubsidieerde GAIPOH project. Doel van het project was de productie van waterstof uit biomassa. Daartoe zijn een aantal reacties gewenst (zie Bijlage 1). Bij de uitvoering van het GAIPOH project waren twee experimentele knelpunten, te weten: fluïdisatie van CaO (voor het afvangen van CO₂) en fluïdisatie van de biomassa (poedersuiker). Door deze problemen is de oorspronkelijke planning (waaronder een PFD opstellen) niet gehaald.

Inmiddels heeft de Novem subsidie verleend voor het vervolg van het project (Vervolg GAIPOH). Om het project tot een goed einde te kunnen brengen is het noodzakelijk dat de experimentele knelpunten worden opgelost. Om daar frisse ideeën voor op te doen is de brainstorm belegd. Bij de brainstorm is gefocust op drie onderwerpen:

- contact tussen de verschillende fasen (vast, gas)
- andere (typen) biomassa
- beïnvloeding van het evenwicht

Onderstaand worden de ideeën die daarbij naar voren zijn gekomen opgesomd.

Contact tussen de verschillende fasen

- fluïdized bed van suiker
- directe injectie in het bed d.m.v. een schroef
- gepakt bed van suiker
- twee reactoren: één voor de vergassing van de biomassa, de tweede voor de vorming van waterstof uit methaan (één reactor heeft als voordeel optimaal gebruik van de vrijgekomen reactiewarmte)

Datum

28 oktober 2003

Onze referentie**Blad**

2/2

Nederlandse Organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk
onderzoek / Netherlands Organisation
for Applied Scientific Research



- mengen bij lage temperatuur, daarna pas op temperatuur brengen
- entrained flow reactor (EFR): mini EFR kan gebouwd worden
- multiflow reactor (MFR)
- TGA-DSC aan GC koppelen voor proof of principle, beide reacties apart: eerst met suiker en waterstof, vervolgens het reactiemengsel met CaO
- 100% waterstof nodig?
- vast (koud) bed, waterstof voorverwarmd er doorheen sturen (evt. opgemengd met N₂ op warmtecapaciteit te verhogen): eigen warmte benutten
- flash droger
- concentrische fluid beds: warmte die vrijkomt bij de ene reactie gebruiken voor de andere
- sproeitoren (poeder met gas omlaag laten stromen ipv omhoog)
- gebruik van een katalysator (om reacties te versnellen)
- reactie in ionic liquids (vloeibare zouten): voordeel goed contact tussen fasen
- reactie in vloeibaar metaal
- PSA/TSA

Andere typen biomassa

- natte biomassa, vb. suikeroplossing (toch water nodig voor reactie)
- papier (cellulose)
- vloeibare biomassa: ethanol, glycerol
- actieve kool
- melasse
- bagasse
- suiker met andere deeltjesgrootte (fijner?)
- lignine
- glucose
- gasvormige biomassa (vb. ethanol damp)
- houtchips
- tweede reactie testen met langere C-ketens dan CH₄ (C₂, C₃, C₄?)

Beïnvloeding van het evenwicht

- CO₂ afvangen met Toshiba LiZr o.i.d.
- CO₂ afvangen met monoethyleenamine (MEA kan niet tegen hoge T)
- CO₂ afscheiden mbv membraan (op dit moment niet haalbaar)
- water overmaat (voorkomt ook koolvorming)
- H₂ binden aan metaalhydride (z.a. in brandstofcellen) – probleem: hoge T.

Overige opmerkingen:

- welke nevenreacties kunnen optreden (cokes? caramelisering? bij caremelisering ontstaat ook H₂?)
- waar ligt het evenwicht?
- in de literatuur is veel info bekend over de reactie van methaan met water naar waterstof en CO₂, ook van het afvangen van CO₂ met CaO. Kinetiek?

Bijlage 2 Blokschema TGA opstelling

Blokschema opstelling

