



Energy research Centre of the Netherlands

BioGG

Substituut aardgas (SNG) uit biomassa

**L.P.L.M. Rabou, A. van der Drift, C.M. van der Meijden,
B.J. Vreugdenhil, A. Bos, C. Lievens, R. Smit, R.W.R. Zwart (ECN)
J. Winkelman (RUG), R.P. Balegedde Ramachandran (UT)**

Verantwoording

Dit eindrapport is het resultaat van de samenwerking van het Energie onderzoek Centrum Nederland (ECN), de Rijks Universiteit Groningen (RUG) en de Universiteit Twente (UT) in het project BioGG. Dit project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken in het kader van de regeling Energie Onderzoek Subsidie: lange termijn (EOS LT). Bij ECN is dit project geregistreerd als project 7.5312 en deels betaald uit de programmasubsidie.

Project gegevens

Project nummer	EOS LT 03013
Project titel	BioGG
Penvoerder	ECN
Medeaanvragers	RUG, UT en Haldor Topsøe
Project periode	Januari 2006 tot december 2008

Abstract

The Dutch government aims at a 20% share of renewables in the Dutch energy consumption by 2020. Bio-SNG (Substitute Natural Gas from biomass, also called Green Gas) is important to reach that goal. The technology is at the stage of research and development. The BioGG project, a co-operation between the Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Twente University (UT) and Groningen University (RUG), is aimed at the development of bio-SNG technology using the MILENA allothermal gasification concept developed by ECN.

ECN performed experiments using a 25 kW_{th} gasifier, gas cleaning and methanation reactors at atmospheric pressure. The producer gas composition was determined for gasification temperatures from 750°C to 900°C. Various amounts of steam were added and sand, olivine and iron ore used as bed materials. Gas cleaning research focused on the removal of organic sulfur compounds and unsaturated and aromatic hydrocarbons from the producer gas. An analysis of industrial processes shows that the use of solid absorbents for Cl and S removal may be the preferred technology up to 100 MW_{th} size.

UT developed a computer model of the gasification process. The model predicts incomplete conversion of small particles, due to short residence times. For large particles the model predicts incomplete conversion because of slow heating. According to the experiments the overall conversion is more complete than the model predicts. The difference may be due to the neglect of particle interactions in the model.

RUG developed a computer model of the methanation process. The model allows to design the optimum reactor configuration when the reaction parameters are known for the range of conditions occurring.

The project was concluded with a 200 hours test to assess the progress made. Most components performed satisfactorily. The catalyst for the conversion of the aromatic hydrocarbon catalyst ceased functioning quickly, probably due to malfunctioning of the steam supply during the first day of the test.

Results of the project have been presented at many meetings and conferences. Information about the technology can be found at <http://www.ecn.nl/en/bkm/products-services/leaflets/> and <http://www.milenatechnology.com/>.

Inhoud

Lijst van tabellen	4
Lijst van figuren	4
Samenvatting	6
1. Inleiding	9
2. Doelstelling	11
3. Werkwijze	12
4. Resultaten	13
4.1 Taak A: vergassing	13
4.1.1 Experimenteel onderzoek vergassing (ECN)	13
4.1.2 Computermodel allotherme vergassing (UT)	18
4.2 Taak B: Groen Gas productie	25
4.2.1 Katalysator selectie (ECN)	25
4.2.2 Reactor technologie (RUG)	30
4.2.3 Bouw SNG reactor	32
4.3 Taak C: gas reiniging en opwerking	32
4.3.1 Productgas conditionering op laboratoriumschaal	32
4.3.2 Reiniging en opwerking op commerciële schaal	35
4.3.2.1 Verwijdering van Cl	35
4.3.2.2 Verwijdering van S	36
4.3.2.3 Verwijdering van CO ₂	38
4.4 Taak D: systeem integratie studie	39
4.5 Taak E: laboratorium schaal test faciliteit	43
4.5.1 Aanpassing laboratorium test faciliteit	43
4.5.2 Duurtest SNG productie	44
4.6 Taak F: pilot schaal	48
4.7 Taak G: sociale aspecten	53
4.8 Taak H: rapportage, kennis verspreiding en projectbeheer	54
5. Discussie	57
6. Conclusie en aanbevelingen	58
Referenties	59
Uitvoering van het project	61

Lijst van tabellen

Tabel 4.1	<i>Verdeling C uit hout over verschillende producten bij Milena vergasser.</i>	14
Tabel 4.2	<i>Parameters voor simulatie van het gedrag van deeltjes in de ECN 25 kW MILENA fluïde bed vergasser.</i>	22
Tabel 4.3	<i>Samenstelling gas bij de SNG-reactoren aan het begin van de duurtest in 2006.</i>	28
Tabel 4.4	<i>Samenstelling gas bij de SNG-reactoren tegen het einde van de duurtest in 2006.</i>	29
Tabel 4.5	<i>Karakteristieken van technieken voor S-verwijdering.</i>	37
Tabel 4.6	<i>Rendement van SNG productie uit hout via EF, CFB en MILENA vergassing.</i>	41
Tabel 4.7	<i>Concentraties in ppm van C_4H_4S en H_2S.</i>	47
Tabel 4.8	<i>Ontwerpgegevens van de MILENA vergassers op lab- en pilotschaal.</i>	51
Tabel 4.9	<i>Leden begeleidingsgroep BioGG project.</i>	54

Lijst van figuren

Figuur 2.1	<i>Schematische weergave van de verwachte ontwikkeling van een Groen Gas systeem tot een schaal van 10 MW_{th}.</i>	11
Figuur 4.1	<i>Schema van de MILENA allotherme vergasser (links) en foto van de uitvoering op laboratoriumschaal (rechts).</i>	13
Figuur 4.2	<i>Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als koolmonoxide (CO) of kooldioxide (CO₂) vrijkomt.</i>	15
Figuur 4.3	<i>Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als methaan (CH₄) vrijkomt.</i>	15
Figuur 4.4	<i>Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als etheen (C₂H₄) vrijkomt.</i>	15
Figuur 4.5	<i>Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als ethaan (C₂H₆) vrijkomt.</i>	16
Figuur 4.6	<i>Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing in char terechtkomt.</i>	16
Figuur 4.7	<i>Aandeel zware teer verbindingen in totaal aan teer.</i>	16
Figuur 4.8	<i>Temperatuur waarbij de samenstelling van het productgas overeenkomt met watergas shift evenwicht.</i>	17
Figuur 4.9	<i>Snelheid van 1 mm biomassa deeltje als functie van gassnelheid en positie in riser.</i>	19
Figuur 4.10	<i>Snelheid van biomassa deeltjes met verschillende diameter als functie van positie in riser bij een constante gassnelheid van 3 m/s.</i>	19
Figuur 4.11	<i>Gemiddelde opwarming (rode lijn) en opwarming in verschillende lagen van een 0,7 mm biomassa deeltje met 8% vocht in een gasstroom van 3 m/s.</i>	20
Figuur 4.12	<i>Afzonderlijke stappen in het model voor biomassa vergassing.</i>	21
Figuur 4.13	<i>Gassnelheid in de riser voor verschillende biomassa voedingsdebieten.</i>	22
Figuur 4.14	<i>Gemiddelde opbrengst (rode lijnen) aan char, gas en pyrolyseproducten (tar) en opbrengst uit verschillende lagen (blauwe lijnen) van een 0,4 mm biomassa deeltje als functie van de verblijftijd in de riser.</i>	23
Figuur 4.15	<i>Gemiddelde opbrengst (rode lijnen) aan char, gas en pyrolyseproducten (tar) en opbrengst uit verschillende lagen (blauwe lijnen) van een 1,2 mm biomassa deeltje als functie van de verblijftijd in de riser.</i>	24
Figuur 4.16	<i>Schema van een installatie voor de productie van SNG uit biomassa.</i>	25
Figuur 4.17	<i>Activiteit van verschillende katalysatoren voor de productie van CH₄ uit biomassa productgas bij atmosferische druk.</i>	27
Figuur 4.18	<i>SNG testopstelling met vijf reactoren, leidingen en afsluiters. Alle onderdelen zijn voorzien van verwarming en isolatie.</i>	27
Figuur 4.19	<i>Positie van de thermokoppels in een SNG-reactor, die in dit voorbeeld tot 160 mm is gevuld met katalysator. De pijl geeft de stroomrichting van het gas.</i>	28
Figuur 4.20	<i>Drukval over de SNG-reactoren tijdens de duurtest in 2006.</i>	29

Figuur 4.21	<i>Temperatuur en concentraties tussen centrum en oppervlak van een katalysator deeltje, uitgedrukt als verschil met of verhouding tot de waarden in omringend gas.</i>	30
Figuur 4.22	<i>Snelheid waarmee CO, CO₂ en CH₄ worden omgezet of gevormd in een katalysator deeltje als functie van de afstand vanaf het centrum tot het oppervlak.</i>	30
Figuur 4.23	<i>Snelheid van reacties 4.5, 4.6 en 4.8 in een katalysator deeltje als functie van de afstand van het centrum tot het oppervlak.</i>	31
Figuur 4.24	<i>Verband tussen inlaat temperatuur, optimale hoeveelheid katalysator en uitlaat CH₄ concentratie voor 1 tot 4 adiabatiscche reactoren in serie.</i>	32
Figuur 4.25	<i>Grenslijnen voor roetvorming bij 1 bar druk in CHO-diagram.</i>	33
Figuur 4.26	<i>Toepassingsgebied van technieken voor S-verwijdering (ontleend aan [12]).</i>	37
Figuur 4.27	<i>Schema voor SNG productie uit biomassa op basis van MILENA vergasser.</i>	40
Figuur 4.28	<i>Productiekosten van SNG uit biomassa als functie van de grootte van de installatie bij verschillende biomassa prijzen.</i>	42
Figuur 4.29	<i>Schema van laboratorium installatie voor SNG productie.</i>	43
Figuur 4.30	<i>Samenstelling productgas na de Olga teer verwijdering. Verticale lijnen geven onderbrekingen van de test aan.</i>	45
Figuur 4.31	<i>Samenstelling productgas na de HDS reactor.</i>	46
Figuur 4.32	<i>Samenstelling productgas na tweede SNG reactor.</i>	48
Figuur 4.33	<i>Schets van het MILENA pilotschaal systeem.</i>	49
Figuur 4.34	<i>Aankomst reactor vat MILENA pilot vergasser bij ECN.</i>	52
Figuur 4.35	<i>Officiële in gebruikstelling 800 kW MILENA vergasser door minister Cramer.</i>	53
Figuur 4.36	<i>Beoordeling van verschillende vormen van duurzame energie door respondenten op enquête.</i>	53
Figuur 4.37	<i>Leden van de IEA Bioenergy Task 33 werkgroep Biomass Gasification op bezoek bij ECN in oktober 2007.</i>	55

Samenvatting

De Nederlandse regering streeft volgens het werkprogramma Schoon en Zuinig naar 20% duurzame energie in 2020. Een belangrijke rol is daarbij weggelegd voor Groen Gas. Dat is te produceren via vergisting van natte reststromen of via vergassing van droge biomassa. Groen Gas via de tweede route heet ook wel bio-SNG, waarbij SNG staat voor Substitute (of Synthetic) Natural Gas. Het potentieel van bio-SNG is groter dan dat van Groen Gas via vergisting, maar de technologie is nog in het stadium van onderzoek en ontwikkeling. Het BioGG project heeft als einddoel de introductie van een systeem dat bio-SNG produceert met een energetisch rendement van 75%. Dit rapport beschrijft de eerste fase van het onderzoeks- en ontwikkelingstraject.

Het project is uitgevoerd door het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN), in samenwerking met de Universiteit Twente (UT) en de Rijks Universiteit Groningen (RUG). Uitgangspunt van het onderzoek is het gebruik van allotherme vergassing, op basis van het door ECN ontwikkelde MILENA concept. Bij een allotherme vergasser wordt de voor het proces benodigde warmte van buitenaf toegevoerd. Bij de MILENA vergasser gebeurt dat door zand of een ander bedmateriaal te verwarmen in een verbrandingsreactor, het zand te transporteren naar de vergassingsreactor en na afkoeling terug te voeren naar de verbrandingsreactor. De koolstof (char) die uit biomassa overblijft bij de vergassing dient als brandstof voor de verbrandingsreactor. Aan de verbrandingsreactor kan eventueel extra brandstof worden toegevoerd, bijvoorbeeld teer die uit het productgas wordt verwijderd.

Productgas uit een biomassa vergasser is niet direct bruikbaar als vervanger van aardgas. Daarvoor moet productgas gereinigd worden en moeten de brandbare componenten in het gas worden omgezet in methaan (CH_4), het hoofdbestanddeel in aardgas. Het zo verkregen "ruwe SNG" moet worden opgewerkt tot aardgas kwaliteit. Daarvoor moet het in elk geval gedroogd worden en ontdaan van kooldioxide (CO_2). Voor injectie in het landelijke transportnet moet het ook op hoge druk gebracht worden.

Het experimentele onderzoek in deze eerste fase is beperkt tot het vergassingsproces, de gasreiniging en de productie van methaan op laboratorium schaal en bij atmosferische druk. Daarnaast is een studie uitgevoerd naar commercieel beschikbare technieken voor gasreiniging en opwerking. Daarbij is ervan uitgegaan dat bij grootschalige implementatie installaties zullen worden gebouwd op een schaal van 100 MW_{th} tot 1000 MW_{th}.

Vergassing

Bij ECN zijn uitgebreide testen uitgevoerd met de laboratorium schaal MILENA vergasser die werkt met ongeveer 5 kg/uur (= 25 kW_{th}) biomassa voeding. Bij die testen is de temperatuur in de vergasser gevarieerd van 750°C tot 900°C. Het bedmateriaal in de vergasser was zand, olivijn, of een mengsel van zand en ijzererts. De meeste testen zijn uitgevoerd met hout als brandstof, een paar met gras pellets. Aan de vergasser is 0,5 tot 2 kg/uur stoom toegevoerd, wat neerkomt op 10% tot 40% van de hoeveelheid brandstof.

Hoe hoger de temperatuur in de vergasser, des te groter het deel van de biomassa dat wordt omgezet in gas. De fractie koolstof die char vormt daalt van ongeveer 12% bij 775°C tot 8% bij 875°C. Met deze char kan een deel van de warmte geproduceerd worden die nodig is voor het vergassingsproces. Over het traject van 775°C tot 875°C nemen de concentraties CH_4 en etheen (C_2H_4) af met ongeveer 10% en stijgen die van benzeen (C_6H_6) en acetyleen (C_2H_2) met 30%. De concentraties ethaan (C_2H_6) en toluen (C_7H_8) dalen met 60% tot 80%. De totale hoeveelheid teer (zware koolwaterstoffen) verandert niet veel, maar het aandeel van zware verbindingen met minstens 16 C-atomen stijgt van 5% tot 12%.

Katalytisch actieve bedmaterialen als olivijn en ijzererts kunnen de hoeveelheid teer in het productgas met 30% tot 50% reduceren. Ook van CH_4 en andere lichte koolwaterstoffen nemen de concentraties iets af. Verder zorgen de katalytisch actieve materialen er vooral voor dat de verhouding waterstof (H_2)/koolmonoxide (CO) in het gas dicht bij de waarde komt die op basis van thermodynamisch evenwicht verwacht mag worden.

De UT heeft een computermodel ontwikkeld van het vergassingsproces in een allotherme vergasser. Het model beschrijft de hydrodynamica van deeltjes in een gasstroom, de opwarming van biomassa deeltjes en de productie van gas. Volgens het model worden kleine deeltjes te snel uit de ECN laboratorium schaal vergasser geblazen om voldoende op te warmen. Bij grote deeltjes wordt het oppervlak wel heet genoeg maar het centrum niet. Het model voorspelt daarom dat de omzetting in productgas minder volledig is dan bij de experimenten is vastgesteld. De discrepantie tussen theorie en praktijk duidt op een onderschatting van de warmteoverdracht naar of van de verblijftijd van biomassa deeltjes in de vergasser. Dat laatste kan het gevolg zijn van het verwaarlozen van botsingen tussen biomassa deeltjes en bedmateriaal.

Gasreiniging

De gasreiniging omvat in eerste instantie het verwijderen van stof, teer en verbindingen van zwavel (S) en chloor (Cl). Ter bescherming van de katalysatoren voor de productie van CH_4 moeten ook onverzadigde en aromatische koolwaterstoffen worden omgezet in verzadigde lichte koolwaterstoffen of H_2 en CO . Naar aanleiding van resultaten uit een in 2006 uitgevoerd project is het onderzoek vooral gericht op het afbreken van organische S-verbindingen, met name thiofeen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) en het omzetten van de ongewenste koolwaterstoffen. Met behulp van een commerciële katalysator is $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ af te breken, maar de reacties vergen een hogere temperatuur en langere verblijftijd dan gebruikelijk. Dat kan te wijten zijn aan de traagheid van reacties bij atmosferische druk. Verder onderzoek is nodig naar het gedrag bij verhoogde druk.

Productgas uit de MILENA vergasser bevat naast $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ook zwaardere organische S-verbindingen. Met behulp van nieuw ontwikkelde meettechnieken is vastgesteld dat een deel daarvan tegelijk met teer wordt verwijderd door het OLGA systeem. De belangrijkste zwaardere component die na OLGA overblijft is dibenzothiofeen ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$). De concentratie daarvan is kleiner dan 1 ppm, maar hoger dan de 0,1 ppm die als bovengrens wordt opgegeven ter bescherming van de katalysatoren voor de productie van CH_4 . Deze component verdient dus aandacht bij het vervolg onderzoek.

De onverzadigde koolwaterstoffen C_2H_2 en C_2H_4 worden grotendeels omgezet in C_2H_6 door de katalysator die bedoeld is voor het afbreken van $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Het restant wordt omgezet in een voor dat doel geselecteerde katalysator.

Met thermodynamische berekeningen is vastgesteld hoe kan worden voorkomen dat koolstof wordt gevormd op de katalysatoren voor de productie van CH_4 . Bij testen met productgas uit een ander type vergasser is geconstateerd dat in het "veilige" gebied de katalysator voor het omzetten van de aromatische koolwaterstoffen C_6H_6 en C_7H_8 prima blijft werken gedurende 200 uur. Op basis daarvan is besloten vóór de betreffende katalysator extra stoom toe te voegen aan productgas uit de MILENA vergasser. Helaas is die voorziening uitgevallen tijdens de duurtest die aan het einde van het project is uitgevoerd om de gemaakte vorderingen te kunnen aantonen. De katalysator heeft slechts korte tijd gewerkt naar behoren. Desondanks bleek het mogelijk een test van 200 uur uit te voeren, waarbij de eerste katalysator voor CH_4 productie wel enige degradatie vertoonde maar geen tekenen van verstopping door koolstof zoals bij een test van 70 uur in een voorgaand project.

Uit een studie naar commerciële technieken voor verwijdering van Cl- en S-verbindingen is gebleken dat de in het laboratorium gebruikte methode met vaste absorbentia een goede keus blijft tot een schaal van 100 MW. Dat beeld kan eventueel veranderen als dit deel van de

reiniging wordt gecombineerd met het verwijderen van CO₂. Dat heeft alleen zin als voor die stap de H₂/CO-verhouding in het gas op de gewenste waarde wordt gebracht in een shiftreactor. In die reactor reageren CO en H₂O tot H₂ en CO₂.

Methanisering

De RUG heeft een computer model ontwikkeld voor een methaniseringsreactor of een serie van reactoren. Daarmee kan de optimale configuratie worden berekend die in het kleinste volume de gewenste samenstelling van het gas kan realiseren. Voor dit model zijn gegevens nodig over de activiteit van de gebruikte katalysator over het hele bereik in temperatuur en samenstellingen dat in de reactoren voorkomt. Omdat deze gegevens nog niet beschikbaar waren kon het model niet gebruikt worden voor het ontwerpen van een nieuwe SNG testinstallatie. In plaats daarvan is de bestaande installatie uitgebreid, verder geautomatiseerd en beveiligd om langdurige testen te kunnen uitvoeren zonder permanent toezicht.

De vernieuwde installatie is gebruikt voor een test waarbij de SNG reactoren in totaal 180 uur in bedrijf zijn geweest. Andere onderdelen zijn 10 tot 20 uur langer in bedrijf geweest. Kort na het begin van de test is de toevoer van stoom door storingen uitgevallen. Waarschijnlijk daardoor is de katalysator voor het omzetten van aromatische koolwaterstoffen in korte tijd zijn activiteit kwijt geraakt. Na enkele aanpassingen heeft de rest van de installatie goed gefunctioneerd.

Opwerking tot aardgas kwaliteit

De belangrijkste stap in de opwerking van "ruw SNG" tot aardgas kwaliteit is het verwijderen van CO₂. Dat kan gebeuren vóór of na de reactoren die CH₄ produceren. In het eerste geval is een extra reactor nodig om via de shiftreactie te zorgen voor voldoende H₂ in het productgas. Eventueel kan de verwijdering van CO₂ worden gecombineerd met de verwijdering van S-verbindingen. Voor het verwijderen van CO₂ na de CH₄-productie kunnen dezelfde technieken gebruikt worden als voor het opwerken van stortgas en biogas uit vergisting.

Economie

De productiekosten van bio-SNG worden in belangrijke mate bepaald door de kosten van biomassa. Op basis van kostenschattingen voor installaties van 10 MW tot 1000 MW is berekend dat met lokale biomassa van 2 €/GJ de productkosten bij een 100 MW installatie 12 €/GJ (0,38 €/m³) bedragen. Bij een 1000 MW installatie en met biomassa van 4 €/GJ daalt de kostprijs tot 10,3 €/GJ (0,33 €/m³).

Kennisverspreiding

Om meer bekendheid te geven aan bio-SNG en de daarvoor benodigde technologie zijn naast de algemene website <http://www.ecn.nl/bkm> van de ECN unit Biomassa, Kolen en Milieu-onderzoek ook twee specifieke websites gemaakt: <http://www.milenatechnology.com/> over de MILENA vergasser en www.ecn.nl/groengas/ over Groen Gas. Resultaten van het project zijn jaarlijks besproken met vertegenwoordigers van 17 partijen in de begeleidingsgroep. Resultaten zijn ook gerapporteerd op diverse conferenties, op bijeenkomsten van de IEA werkgroep Biomass Gasification en ter publicatie aangeboden aan technisch-wetenschappelijke tijdschriften. Ter gelegenheid van de officiële ingebruikstelling van de 800 kW MILENA vergasser door minister Cramer is het bio-SNG onderzoek gepresenteerd aan ruim 70 vertegenwoordigers van bedrijfsleven, instellingen voor onderzoek en onderwijs, en van de overheid.

1. Inleiding

Biomassa vergassing biedt unieke mogelijkheden om een bijdrage te leveren aan vergroening van de energievoorziening. Biomassa is via vergassing en een katalytisch proces om te zetten in methaan (of in een mengsel met voornamelijk methaan), het hoofdbestanddeel van aardgas. Het eindproduct kan op de markt gebracht worden als Groen Gas of bio-SNG (SNG = Substitute / Synthetic Natural Gas). In die vorm kan energie uit biomassa beschikbaar komen op elke gewenste schaal, plaats en tijd. Er zijn geen aanpassingen nodig bij gebruikers en geen nieuwe voorzieningen om emissies te beperken. Nederland ontwikkelt zich dankzij zijn gunstige ligging en sterke positie als producent, importeur en exporteur van aardgas tot Europese "gasrotonde". Dat biedt uitstekende mogelijkheden om Groen Gas uit biomassa te ontwikkelen, op de markt te brengen en toe te passen.

Nederland heeft ambitieuze doelen gesteld voor duurzame energie. De regering streeft volgens het werkprogramma Schoon en Zuinig naar 20% duurzame energie in 2020 [1]. Een belangrijke rol is daarbij weggelegd voor Groen Gas. Volgens de Innovatieagenda Energie zou dat in 2020 tussen 8% en 12% van het verbruik aan aardgas moeten dekken [2]. Een klein deel daarvan is te realiseren via vergisting van natte reststromen. Het grootste deel zal moeten komen uit vergassing van droge reststromen en van geïmporteerde biomassa. Vanwege het beperkte aanbod en de hoge prijs van deze biomassa is een hoog rendement bij de omzetting naar Groen Gas van groot belang. Het vergassingsproces zelf is daarbij de belangrijkste bepalende factor.

Vergassing kan plaats vinden onder uiteenlopende condities. Bij relatief lage temperatuur ($<1000^{\circ}\text{C}$) ontstaat *productgas*, bij hoge temperatuur ($>1300^{\circ}\text{C}$) *syngas*. Productgas bevat veel koolwaterstoffen. Samen kunnen die 50% of meer van de energetische waarde van het gas uitmaken. Syngas bevat hoofdzakelijk H_2 en CO als brandbare en CO_2 en H_2O als inerte bestanddelen. Steenkool is niet erg reactief en kan daarom alleen bij hoge temperatuur vergast worden. Biomassa is veel reactiever en kan ook bij lagere temperatuur vergast worden. Dat levert productgas en vergt minder warmte dan de omzetting in syngas.

Productgas en syngas zijn niet geschikt als directe vervanger van aardgas. Daarvoor wijken de eigenschappen te ver af. Dat is op te lossen door de brandbare componenten om te zetten in methaan met behulp van katalysatoren. Daardoor daalt de verbrandingswaarde van het gas. Het verschil komt vrij als warmte die eventueel te benutten is voor de productie van elektriciteit. Bij productgas is het verlies in verbrandingswaarde kleiner dan bij syngas omdat productgas al veel koolwaterstoffen bevat.

Voor gebruik in een katalytisch proces moeten productgas en syngas intensief gereinigd worden. Het "ruwe SNG" na de omzetting in methaan moet nog worden opgewerkt. Het eindproduct is Groen Gas dat qua verbrandingswaarde en verbrandingseigenschappen niet te onderscheiden is van aardgas¹. Groen Gas kan via de bestaande infrastructuur worden getransporteerd en gedistribueerd. Gebruikers merken geen enkel verschil tussen Groen Gas en aardgas uit fossiele bronnen.

Bij directe vergassing met lucht komt N_2 uit de lucht in het productgas terecht. Vergassing met O_2 en indirecte of allotherme vergassing leveren productgas waar (praktisch) geen N_2 in zit. Er is dan geen lastige en dure stap nodig om N_2 uit het eindproduct Groen Gas te verwijderen. Andere voordelen van allotherme vergassing zijn het hoge koud-gas rendement en het grote aandeel "direct" Groen Gas. Het koud-gas rendement is de verhouding tussen de

¹ Ruw SNG bevat veel H_2O en CO_2 , een kleine hoeveelheid H_2 en een minieme fractie CO . Deze componenten moeten volledig of grotendeels verwijderd worden om Groen Gas te krijgen van aardgas kwaliteit. Het gas moet dan nog worden voorzien van de gebruikelijke geurstof en op de juiste druk gebracht voor injectie in het aardgasnet.

verbrandingswaarde van productgas of syngas en die van de oorspronkelijke brandstof. Met "direct" Groen Gas is bedoeld het aandeel koolwaterstoffen.

Vanwege de voordelen die allotherme vergassing biedt, staat dat proces centraal in dit project. Verder omvat het project onderzoek naar de benodigde gasreiniging, de omzetting van productgas in ruw SNG met behulp van katalysatoren, systeemanalyse om de optimale configuratie te bepalen van een commerciële installatie, de bouw van een test faciliteit op laboratoriumschaal en het uitvoeren van testen daarmee.

De structuur van dit rapport is voorgeschreven door SenterNovem voor projecten in het EOS Lange Termijn (LT) programma. Het tweede hoofdstuk geeft de doelstellingen van dit project, het derde hoofdstuk de onderverdeling in taken, zoals vermeld in het projectvoorstel. Hoofdstuk 4 beschrijft de resultaten per taak. Hoofdstuk 5 bevat een discussie, hoofdstuk 6 conclusies en aanbevelingen.

2. Doelstelling

Einddoel

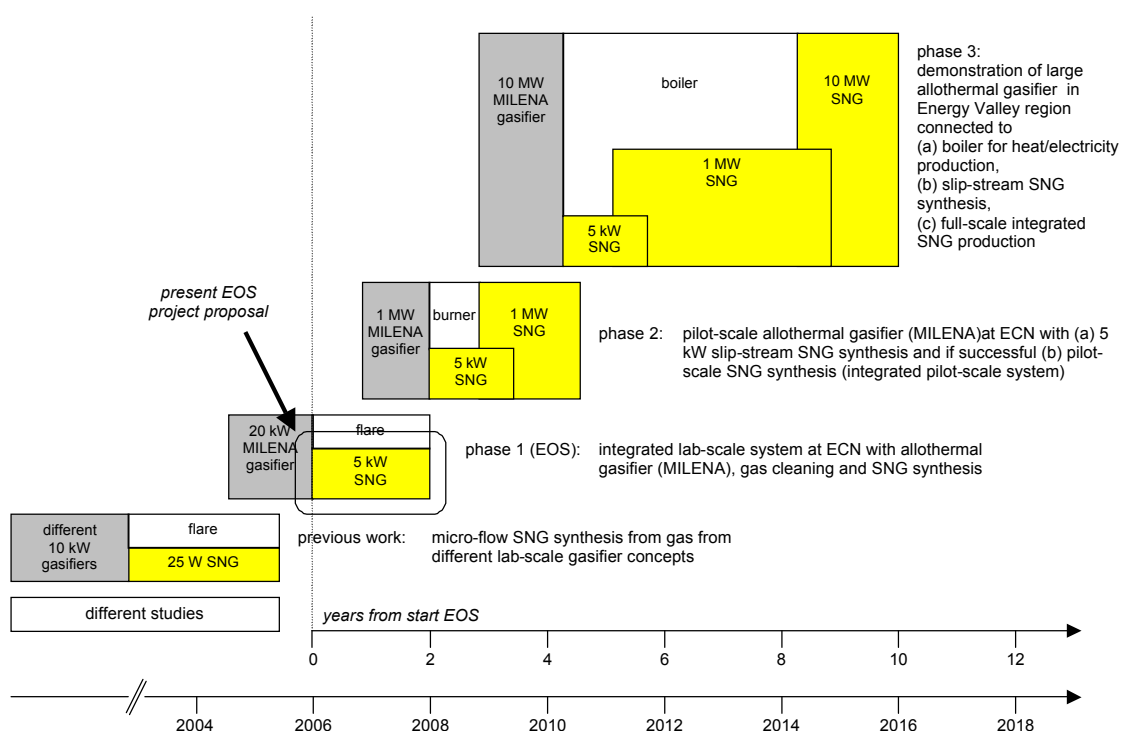
Het einddoel van de BioGG ontwikkeling is de introductie van een systeem dat uit biomassa Groen Gas produceert met 75% energetisch rendement.

Doel huidige project (fase 1)

Het resultaat van het huidige project is een integrale faciliteit op laboratorium schaal om 5 kW Groen Gas uit biomassa te produceren. Daarvoor zullen een bestaande allotherme vergasser en installaties voor gasreiniging worden beproefd en een computer model worden gemaakt om het onderzoek te ondersteunen. Verder zal er uitgebreid onderzoek worden verricht naar de synthese van Groen Gas om een optimale configuratie van systeemcomponenten te vinden.

Vervolg (fase 2 en 3)

Het is de bedoeling in een vervolg op het huidige project de schaal te vergroten in de richting van commerciële installaties. Figuur 2.1 laat zien welke stappen en welk tijdschema voorzien werden in 2005, toen het voorstel voor het huidige project werd ingediend. Fase 3 zou moeten resulteren in de bouw van een demonstratie installatie, bijvoorbeeld in de Energy Valley regio.



Figuur 2.1 Schematische weergave van de verwachte ontwikkeling van een Groen Gas systeem tot een schaal van 10 MW_{th}.

Lange termijn (fase 4)

Een commerciële installatie zal geheel of gedeeltelijk op verhoogde druk werken. In de beginfase van het onderzoek is werken op atmosferische druk aantrekkelijker, maar in de loop van de ontwikkeling moet de stap naar verhoogde druk gemaakt worden. Aansluitend op de stappen in het schema van Figuur 2.1 is daarom een fase 4 voorzien. Dan wordt een demonstratie installatie gebouwd die werkt bij verhoogde druk en die dient als opstap naar een commerciële installatie.

3. Werkwijze

Het project is opgedeeld in 8 taken die hieronder kort worden beschreven.

Taak A: vergassing.

Deze taak is gericht op verdere ontwikkeling en verbetering van allotherme vergassing. ECN voert experimenten uit met een vergasser op laboratorium schaal, dat wil zeggen met ongeveer 25 kW biomassa input. UT ontwikkelt een rekenmodel om het proces te kunnen optimaliseren.

Taak B: Groen gas productie

Dit behelst de katalytische omzetting van productgas in ruw SNG. Het werk omvat het karakteriseren van katalysatoren door ECN, een studie naar de optimale reactortechnologie door RUG, de bouw van een test installatie en het uitvoeren van testen daarmee door ECN. Haldor Topsøe is bij deze taak betrokken als leverancier van het TREMP proces voor de productie van methaan uit kolengas.

Taak C: gas reiniging en opwerking

ECN voert onderzoek uit aan de gasreiniging die nodig is om componenten uit productgas te verwijderen die de katalysatoren aantasten. Een ander onderdeel van deze taak is een studie naar de mogelijkheden om ruw SNG op te werken tot Groen Gas.

Taak D: systeem integratie studie

ECN en UT voeren een technische en economische evaluatie uit van complete systemen om biomassa om te zetten in Groen Gas.

Taak E: laboratorium schaal test faciliteit

ECN bouwt in samenwerking met RUG een integrale test faciliteit op laboratorium schaal en voert daar een duurttest mee uit.

Taak F: pilot schaal

ECN ontwerpt een allotherme vergasser op pilot schaal, dat wil zeggen met ongeveer 1 MW biomassa input. Bij deze taak hoort ook overleg met partijen die als partner bij de volgende fase betrokken kunnen zijn.

Taak G: Sociale aspecten

In dit project blijft het werk beperkt tot een samenvatting van relevante informatie over sociale aspecten.

Taak H: rapportage, kennis verspreiding en project beheer

ECN treedt op als coördinator van het project, organiseert bijeenkomsten van de klankbordgroep en verzorgt de uitwisseling van informatie. Alle partners verzorgen een deel van de rapportage en leveren bijdragen aan de kennisverspreiding via presentaties op conferenties en artikelen in gerenommeerde tijdschriften.

4. Resultaten

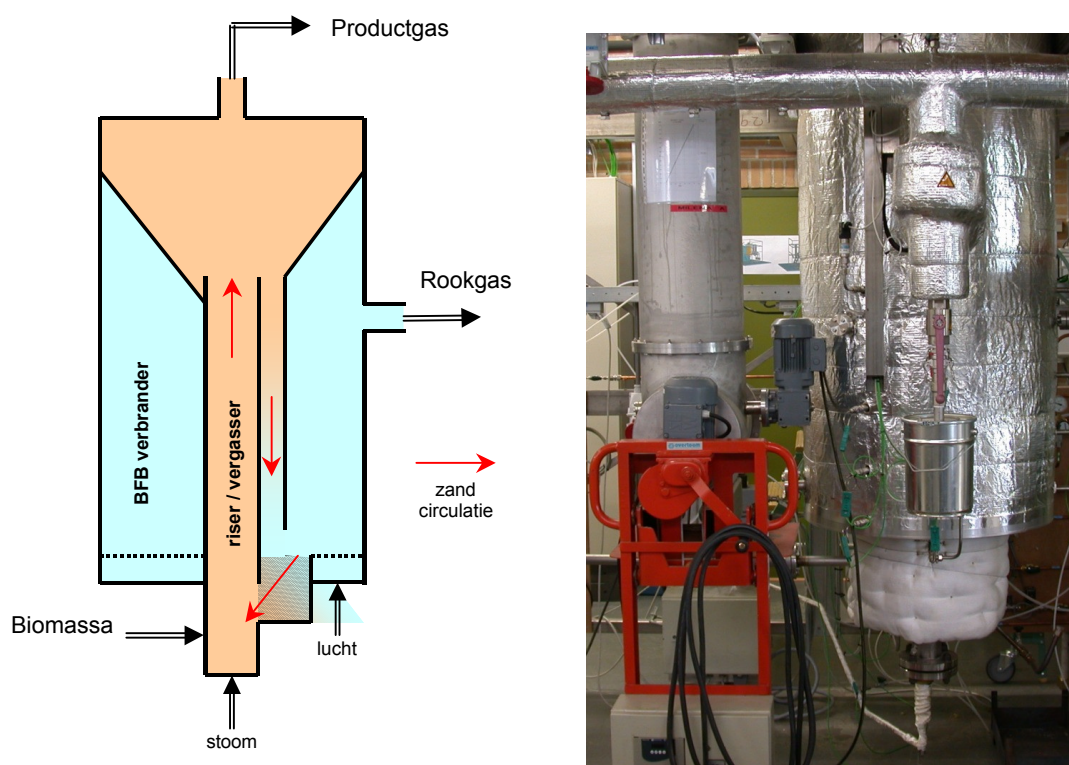
4.1 Taak A: vergassing

4.1.1 Experimenteel onderzoek vergassing (ECN)

Experimentele installatie

Testen zijn uitgevoerd met de laboratoriumschaal (ca. 25 kW) MILENA allotherme vergasser van ECN (zie Figuur 4.1). De vergasser heeft gescheiden zones voor vergassing en verbranding. Zand (of een ander bedmateriaal) zorgt voor transport tussen beide zones. De toevoer van stoom in de vergassingszone en van lucht in de verbrandingszone zorgt voor wervelbedcondities, waarin het zand zich gedraagt als een vloeistof. De foto rechts in Figuur 4.1 toont rechts de vergasser en links een voedingsbunker.

Biomassa wordt toegevoerd aan de vergassingszone en verhit door contact met heet zand. Uit de biomassa ontstaan daarbij productgas en char, dat is een soort houtskool. Stoom en productgas blazen zand en char via de riser omhoog. In de rustkamer vallen zand en char uit het productgas. Via de downcomer komen zand en char in de verbrandingszone. Daar verbrandt char met lucht en wordt het zand verhit, zodat het weer warmte kan toevoeren aan de vergassingszone.



Figuur 4.1 *Schema van de MILENA allotherme vergasser (links) en foto van de uitvoering op laboratoriumschaal (rechts).*

Het zandbed fungeert als afdichting tussen de vergassings- en verbrandingszone. Afhankelijk van het drukverschil tussen beide zones kan een beetje productgas in de verbrandingszone terechtkomen of een beetje lucht in de vergassingszone. Onder normale condities bevat het productgas hooguit een paar procent N_2 uit de verbrandingslucht. Om te voorkomen dat productgas via de brandstof voedingsschroef naar buiten lekt wordt daar tegendruk gecreëerd met inert schutgas (N_2 of CO_2).

In principe levert verbranding van char precies de hoeveelheid warmte die nodig is voor de vergassingsreacties. Als er warmte tekort is, daalt de temperatuur. Er blijft dan meer char over, die extra warmte kan leveren. Als er warmte over is stijgt de temperatuur. Er blijft dan minder char over, die minder warmte kan leveren. Het proces is dus zelfregulerend.

Bij de laboratorium installatie is ondanks een dikke laag isolatiemateriaal het warmteverlies relatief groot. De vergasser is daarom voorzien van uitwendige verwarming en van een mogelijkheid om extra brandstof toe te voeren aan de verbrandingszone. Die maken het mogelijk de temperatuur in de vergasser vrij te kiezen.

Testresultaten

Er zijn vele testen uitgevoerd om te bepalen hoe de samenstelling van het productgas afhangt van verschillende parameters. Gevarieerd zijn o.a. de temperatuur in de vergasser, het bedmateriaal en de verhouding stoom/brandstof. Zoals hierboven vermeld is de temperatuur geregeld door uitwendige verwarming en toevoer van methaan aan de verbrandingszone. De gebruikte bedmaterialen zijn zand, olivijn en ijzererts. De laatste twee zijn katalytisch actief dankzij de aanwezigheid van ijzer met wisselende waardigheid². Van olivijn zijn twee soorten gebruikt, afkomstig uit Oostenrijk en Noorwegen. IJzererts is gebruikt in een mengsel met zand.

Tenzij anders vermeld zijn testen uitgevoerd met beuken snippers van 0,7 tot 2,5 mm als brandstof. Enkele testen zijn uitgevoerd met pellets van gras en met beuken snippers van 0,5 tot 1,0 mm. De gebruikte brandstoffen bevatten 8% tot 10% vocht. Omdat brandstoffen die in de praktijk gebruikt zullen worden beduidend meer vocht bevatten is bij de testen meer stoom toegevoegd dan het voor het vergassingsproces nodig is.

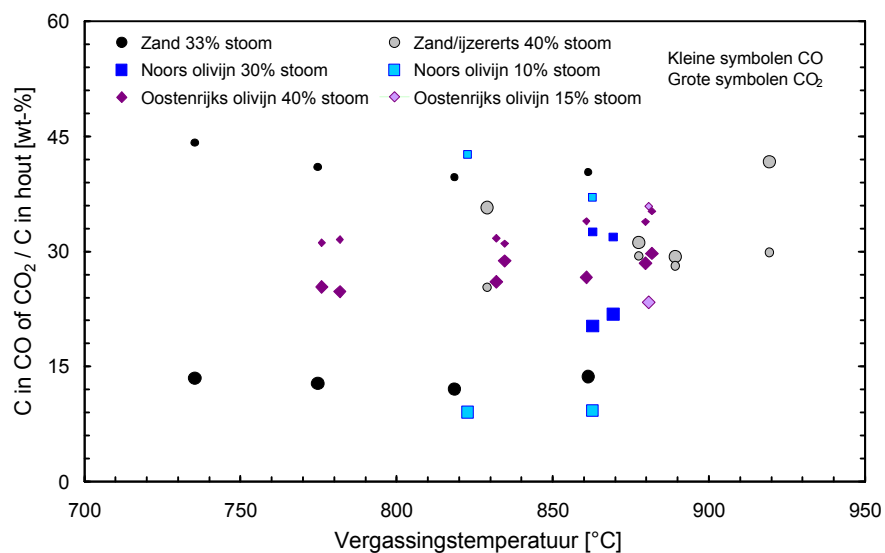
Op basis van analyses van de ingaande biomassa en van het uitgaande productgas en rookgas zijn massabalansen opgesteld voor de belangrijkste elementen. Tabel 4.1 vat de resultaten samen voor koolstof. Voor enkele producten geven Figuur 4.2 tot en met Figuur 4.6 meer details. De temperatuur bij vergassing heeft maar een beperkt effect op de verdeling van C over de verschillende producten. De temperatuur heeft ook weinig effect op de hoeveelheid teer, maar Figuur 4.7 laat zien dat bij hogere temperatuur het aandeel zware teer flink toeneemt.

Tabel 4.1 *Verdeling C uit hout over verschillende producten bij Milena vergasser.*

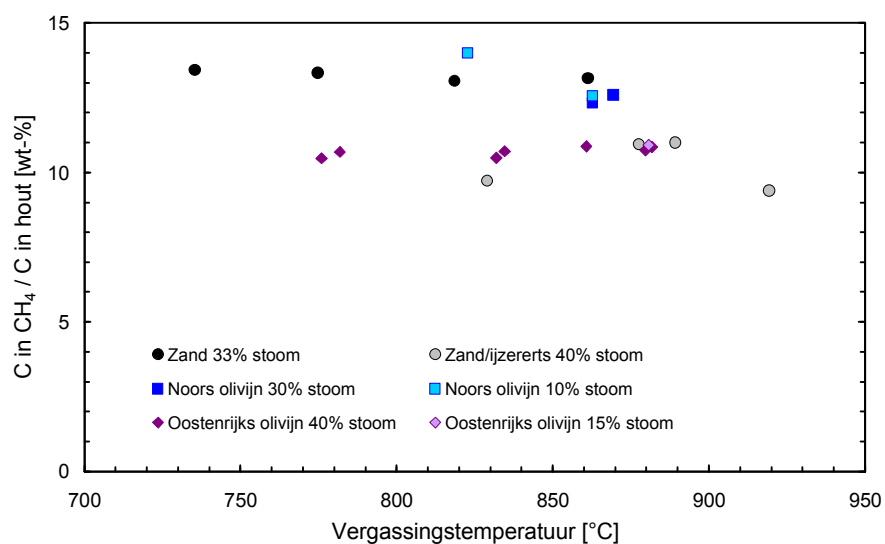
Product	C in product / C in hout [%]	Effect hoge temperatuur	Effect katalytische activiteit
CO + CO ₂	50 - 65	Gering	Minder CO, meer CO ₂
CH ₄	10 - 14	Lichte daling	Minder CH ₄
C ₂ H ₄	10	Lichte daling	Gering
Char	10	Lichte daling	Gering
Teer	5	Gering	Minder teer
C ₆ H ₆	4 - 7	Duidelijke stijging	Gering
C ₂ H ₂	0,5 - 1	Lichte stijging	Gering
C ₂ H ₆	0 - 1,5	Sterke daling	Gering
C ₇ H ₈	0,5 - 1,5	Duidelijke daling	Gering

² De ijzer atomen in olivijn en ijzererts worden in de verbrandingszone geoxideerd tot Fe³⁺ en in de vergassingszone gereduceerd tot Fe²⁺. Zo wordt in de verbrandingszone zuurstof gebonden die in de vergassingszone wordt afgestaan. Een deel daarvan breekt koolwaterstoffen af, de rest oxideert H₂ en CO in productgas tot H₂O en CO₂. Dat laatste is niet te onderscheiden van oxidatie door lucht die tussen het bedmateriaal meekomt uit de verbrandingszone.

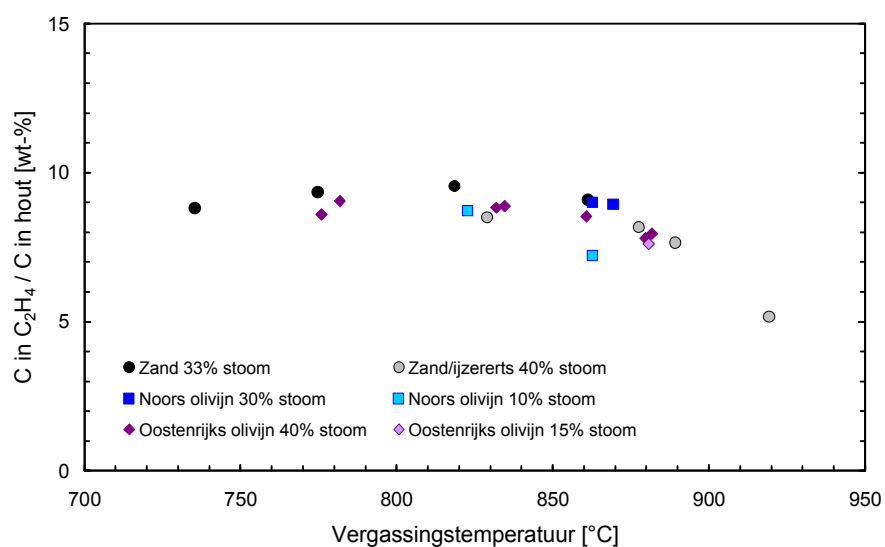
Alleen ijzer dat gemakkelijk zuurstof kan uitwisselen met het omringende gas draagt bij aan de katalytische activiteit. Om die activiteit te bevorderen krijgt olivijn een thermische voorbehandeling vóór gebruik als bedmateriaal. Door cyclische oxidatie en reductie tijdens gebruik kan in de loop van de testen de toegankelijkheid van ijzer, en daarmee de katalytische activiteit, verder toenemen. Testen bij verschillende temperaturen zijn bewust niet in oplopende of aflopende volgorde uitgevoerd om het effect van de temperatuur afzonderlijk te kunnen bepalen.



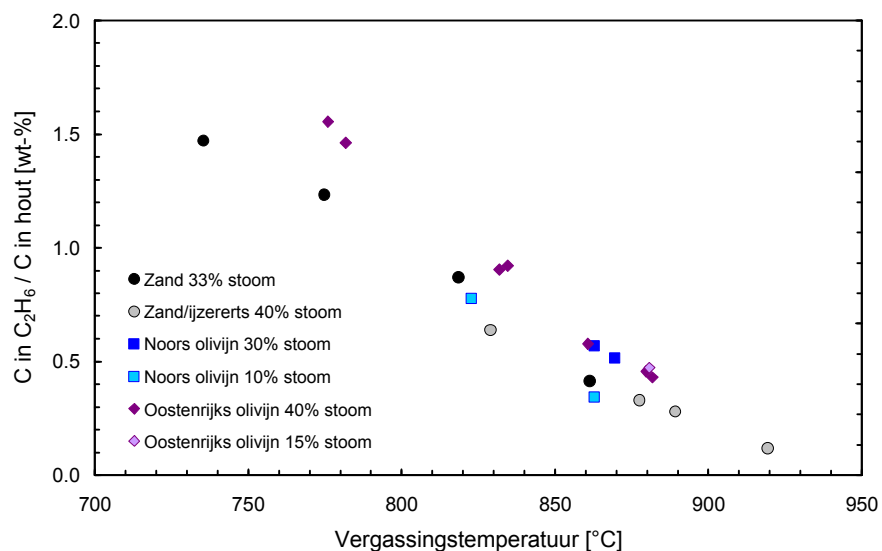
Figuur 4.2 Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als koolmonoxide (CO) of kooldioxide (CO₂) vrijkomt.



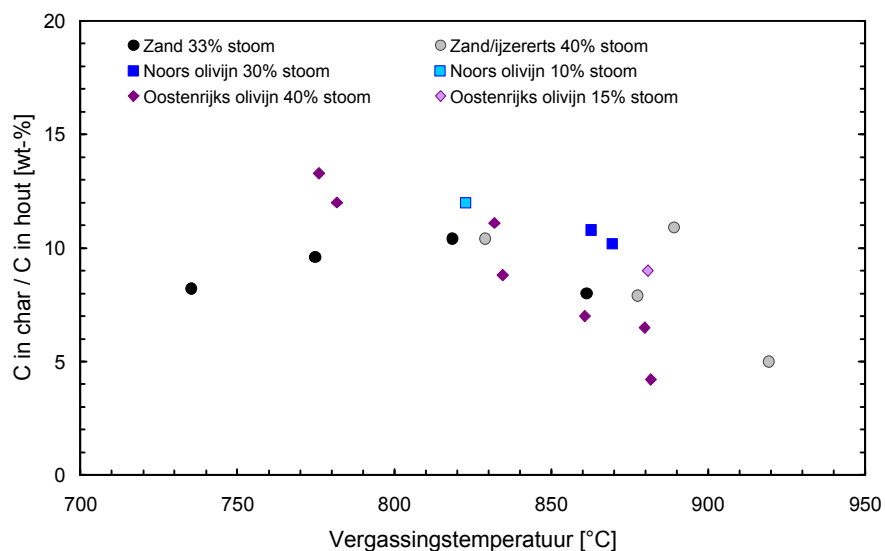
Figuur 4.3 Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als methaan (CH₄) vrijkomt.



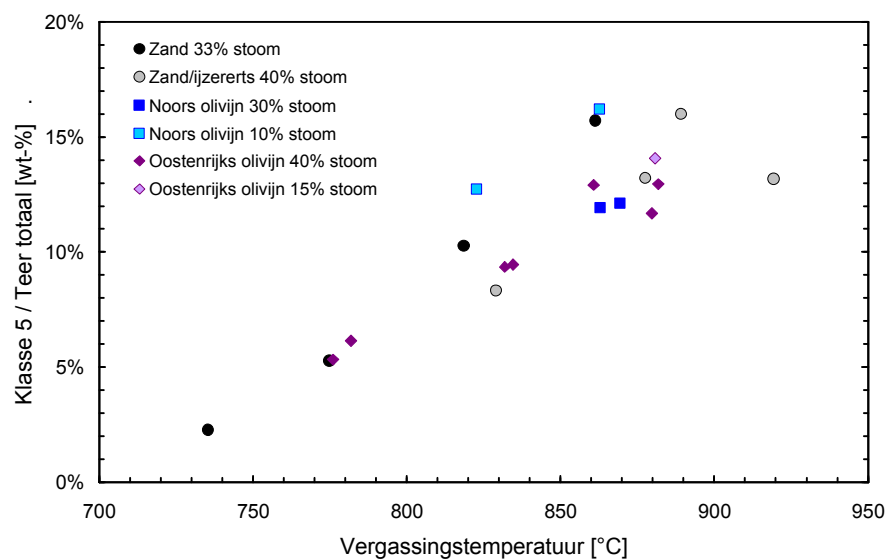
Figuur 4.4 Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als etheen (C₂H₄) vrijkomt.



Figuur 4.5 Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing als ethaan (C_2H_6) vrijkomt.

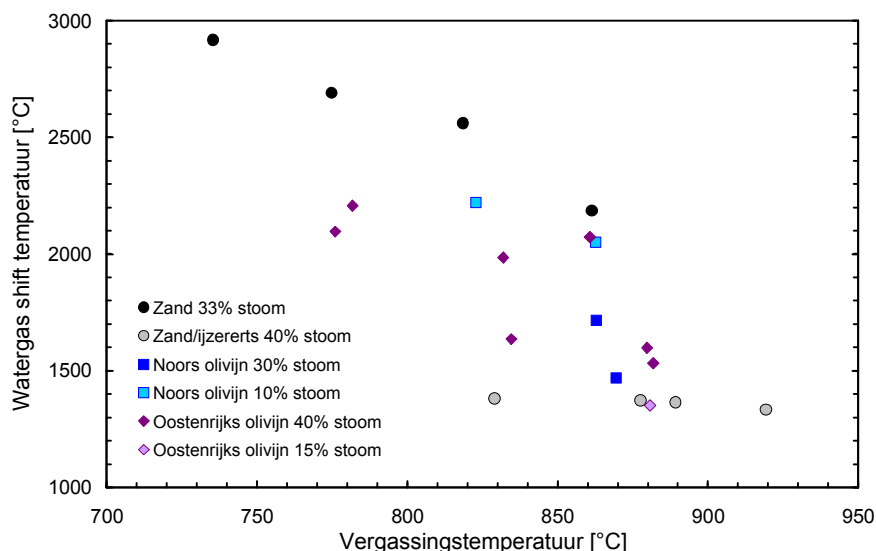


Figuur 4.6 Aandeel koolstof uit hout dat bij vergassing in char terecht komt.



Figuur 4.7 Aandeel zware teer verbindingen in totaal aan teer.

De CO/CO₂-verhouding hangt sterk af van het bedmateriaal en van de hoeveelheid stoom. Bij gebruik van zand komt drie keer meer CO dan CO₂ vrij. Oostenrijks olivijn levert bijna evenveel CO₂ als CO en zand met ijzererts zelfs meer CO₂ dan CO. Dat is vooral het gevolg van het beter benaderen van thermodynamisch evenwicht bij de watergas shiftreactie dankzij de katalytische activiteit van olivijn en ijzererts. Figuur 4.8 laat zien dat bij katalytisch actieve materialen de watergas shift temperatuur, dat is de temperatuur die bij thermodynamisch evenwicht de gemeten samenstelling zou opleveren, maar weinig hoger is dan de temperatuur in de vergasser. Bij een niet katalytisch actief materiaal als zand is er een groot verschil.



Figuur 4.8 *Temperatuur waarbij de samenstelling van het productgas overeenkomt met watergas shift evenwicht.*

Op basis van de CO/CO₂-verhouding (zie Figuur 4.2) lijkt Noors olivijn niet erg katalytisch actief. Figuur 4.8 maakt duidelijk dat de hoeveelheid stoom het beeld vertekent. Met 30% stoom is Noors olivijn net zo actief als Oostenrijks olivijn. Met 10% stoom is Noors olivijn misschien iets minder actief dan Oostenrijks olivijn, maar duidelijk actiever dan zand.

Zoals verwacht doen de katalytisch actieve materialen in aanwezigheid van stoom de hoeveelheid teer afnemen, maar ook de hoeveelheid CH₄ daalt. Voor andere producten zijn de verschillen klein.

De afmetingen van de houtsnippers hebben geen significant effect op de resultaten voor de belangrijkste componenten in het gas. De hoeveelheid teer lijkt wel iets groter bij kleine deeltjes. Dat is te verklaren door de snellere opwarming van kleine deeltjes, waardoor ontgassing anders verloopt en de opbrengst aan char wat afneemt. Bij een grootschalige installatie zal juist gebruik gemaakt worden van grotere deeltjes. Volgens de uitgevoerde testen zal dat leiden tot iets hogere char opbrengst en iets lagere hoeveelheid teer. Het effect is dan niet groter dan dat van een beperkte wijziging van de vergassingstemperatuur.

Praktische brandstoffen bevatten deeltjes waarvan de afmetingen variëren binnen een bepaald bereik. Ook qua vorm zijn de deeltjes niet allemaal gelijk. Dat maakt het lastig om op basis van de uitgevoerde testen te voorspellen wat het resultaat zal zijn voor een grootschalige vergasser die zal werken met veel grotere deeltjes. Om daar beter inzicht in te krijgen is een model ontwikkeld dat in paragraaf 4.1.2 wordt besproken.

Experimenten met gras zijn uitgevoerd bij relatief lage temperatuur om de kans op agglomeratie te beperken³. Een test met zand als bedmateriaal bij 760°C moest binnen een paar uur worden afgebroken. Met olivijn als bedmateriaal bij 750°C was na 6 uur nog geen agglomeratie merkbaar. Dat kan te danken zijn aan de kleinere afmeting van de olivijn deeltjes. Daardoor is er meer oppervlak om as op af te zetten. Dan duurt het langer om een laag af te zetten die voldoende dik is om deeltjes aan elkaar te plakken. Opmerkelijk genoeg was er tussen beide testen nauwelijks verschil in samenstelling van het gas. Olivijn was dus niet actief als katalysator voor de watergas shift reactie. Dat kan liggen aan de lage temperatuur, maar is ook te verklaren als de afzetting van as de toegankelijkheid van ijzer beperkt.

Gras bevat veel meer chloor dan hout. Het risico op corrosie neemt daardoor toe. Na afloop van de relatief korte testen met gras was er al duidelijk een afzetting gevormd op het metalen binnenwerk van de vergasser. Aan dat materiaal worden hoe dan ook al hoge eisen gesteld. Het moet voldoende sterkte bezitten bij 900°C, bestand zijn tegen een oxiderende atmosfeer in de verbrandingszone en tegen een reducerende atmosfeer in de vergassingszone, en bestand tegen erosie door bedmateriaal. Materialen die aan deze eisen voldoen zijn niet per definitie ook geschikt voor brandstoffen met een hoog chloor gehalte, zoals gras en stro. Dat aspect verdient afzonderlijk aandacht. Onderzoek en ontwikkeling zijn voorlopig gericht op het gebruik van hout als brandstof.

4.1.2 Computermodel allotherme vergassing (UT)

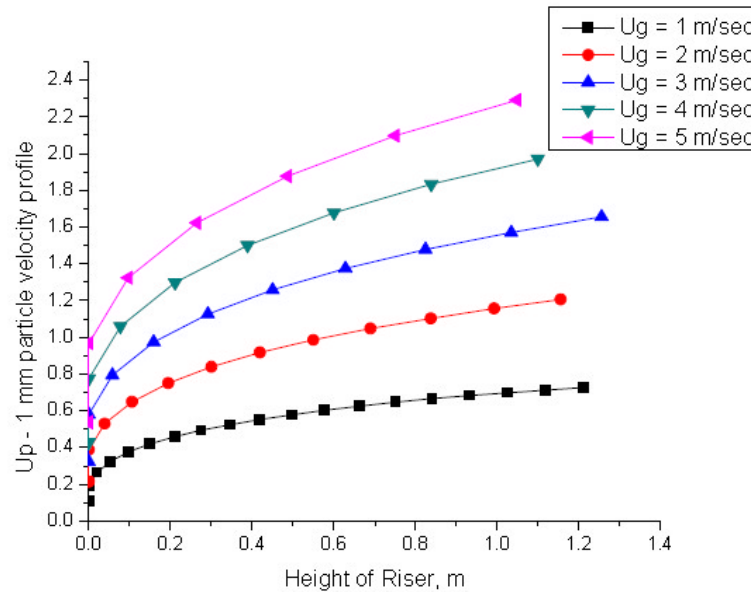
Bij UT is een computer model ontwikkeld van allotherme vergassing. Het model lost een aantal gekoppelde vergelijkingen op die de volgende processen beschrijven: het hydrodynamische gedrag van deeltjes in een gasstroom, de warmteoverdracht naar biomassa deeltjes en de productie van gas uit biomassa. Het model en resultaten ervan zijn door UT uitgebreid gerapporteerd [3]. Deze paragraaf bevat een samenvatting. Het volledige rapport is te verkrijgen bij de auteur (R.P.BalegeddeRamachandran@tnw.utwente.nl). Bij de ontwikkeling van het model is uitgegaan van eerder door anderen ontwikkelde modellen. Waar mogelijk zijn resultaten vergeleken met experimentele gegevens. Bronverwijzingen zijn te vinden in de uitgebreide rapportage door UT.

Hydrodynamica en verblijftijd

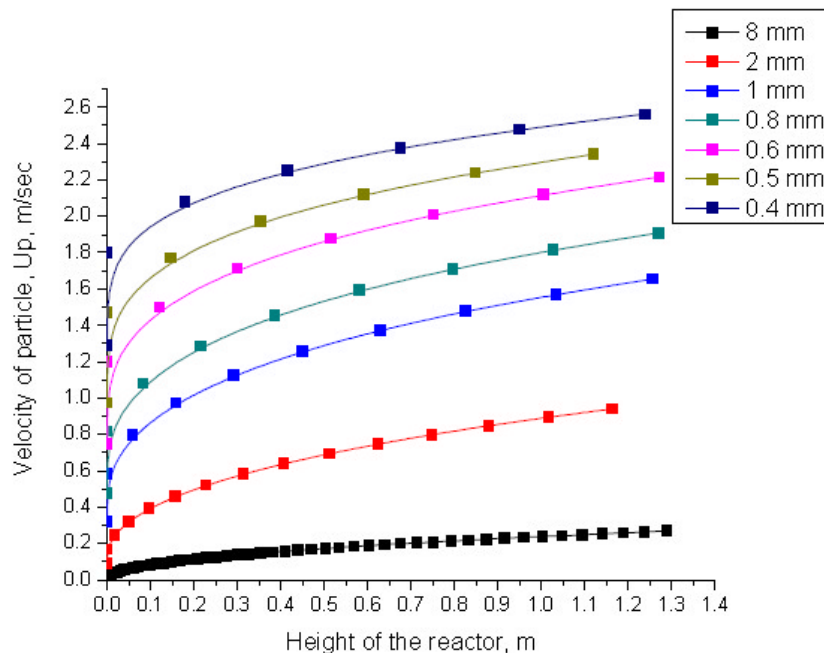
In de ECN MILENA vergasser worden biomassa deeltjes gevoed aan een fluïde bed van zand of ander bedmateriaal. Het bed wordt in beweging gebracht door stoom en/of inert gas. In een gasstroom ondervindt een deeltje een wrijvingskracht die evenredig is met het kwadraat van het verschil in de snelheden van het gas en van het deeltje. Voor de berekening is hierbij uitgegaan van bolvormige deeltjes. Botsingen met andere biomassa deeltjes of bedmateriaal zijn buiten beschouwing gelaten.

Onder in de riser is voor de meeste deeltjes de opwaartse wrijvingskracht kleiner dan de neerwaartse zwaartekracht. Daarom kan zich daar een relatief dicht bed bevinden waarin de deeltjes maar langzaam omhoog bewegen. Zodra de biomassa deeltjes voldoende opgewarmd zijn komen er waterdamp, gas en teer vrij. Daardoor neemt de gassnelheid toe en dus ook de opwaartse wrijvingskracht. Als de gassnelheid gelijk is aan de terminale valsnelheid van een deeltje, is de wrijvingskracht precies in evenwicht met de zwaartekracht. Vanaf dat punt ondervindt het deeltje een netto kracht omhoog en wordt het meegesleurd door de gasstroom. Figuur 4.9 laat zien hoe de snelheid van een biomassa deeltje van 1 mm zou toenemen bij constante gassnelheden van 1 tot 5 m/s. Figuur 4.10 laat het effect zien van de deeltjesgrootte bij een constante gassnelheid van 3 m/s.

³ Agglomeratie is het aan elkaar plakken van de deeltjes van het bedmateriaal. Dat heeft tot gevolg dat het bedmateriaal moeilijker of niet meer stroomt, waardoor het warmtetransport van de verbrandingszone naar de vergassingszone stopt. De as die bij vergassing van gras overblijft kan, eventueel via reactie met het bedmateriaal, een glasachtige verbinding opleveren met een relatief laag smeltpunt.



Figuur 4.9 Snelheid van 1 mm biomassa deeltje als functie van gassnelheid en positie in riser.



Figuur 4.10 Snelheid van biomassa deeltjes met verschillende diameter als functie van positie in riser bij een constante gassnelheid van 3 m/s.

De snelheid die de deeltjes in de gasstroom krijgen en de hoogte van de vergassingsreactor (riser) bepalen de verblijftijd van de biomassa deeltjes. Omgekeerd bepaalt de verblijftijd welk deel van de biomassa wordt omgezet en dus ook de gassnelheid. Het computermodel beschrijft dit via gekoppelde vergelijkingen voor hydrodynamisch gedrag, opwarming en ontgassing.

Warmteoverdracht en opwarming

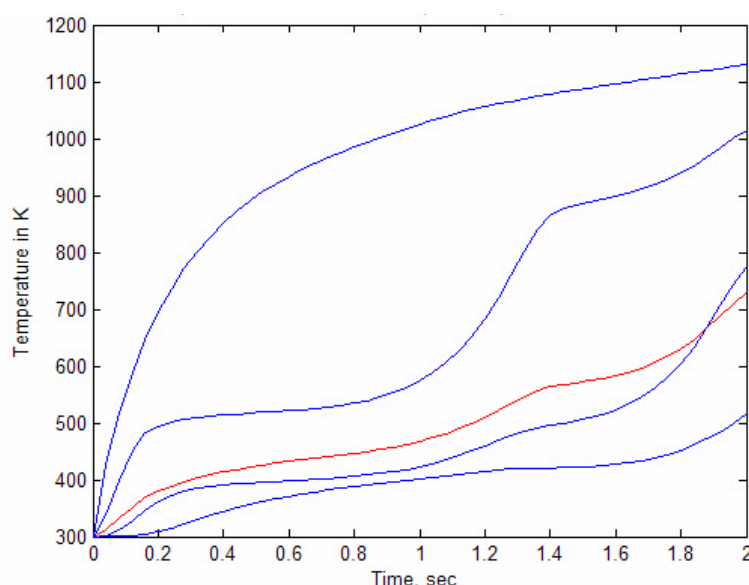
Er is een 1-dimensionaal model ontwikkeld om de gekoppelde warmteoverdracht naar een biomassa deeltje beschrijven. Daarbij zijn onder meer de volgende benaderingen gemaakt:

- Een deeltje wordt benaderd met een vlakke plaat die een dikte L heeft.
- Warmteoverdracht van omgeving naar de vlakke plaat is via straling en convectie vanuit een omgeving met een temperatuur T_s naar een zwart oppervlak met temperatuur T_o . De

temperatuur T_s is constant (1150 K - 1200 K), de temperatuur T_o begint op 300 K en verandert tijdens het proces.

- Warmteoverdracht in het deeltje is uitsluitend via geleiding in axiale richting.
- De temperatuur en samenstelling van het deeltje veranderen alleen in axiale richting.
- Uit het deeltje komt gas vrij met de temperatuur van de omgeving.
- De dikte L verandert niet tijdens vergassen. De soortelijke dichtheid neemt daarom af met $1/(1 - \text{omzettinggraad})$.
- Andere eigenschappen veranderen niet tijdens opwarmen en vergassen.

Bij kleine deeltjes hoeft warmte die is opgenomen door het oppervlak maar over een kleine afstand naar binnen te worden getransporteerd. Daardoor blijft het verschil in temperatuur tussen oppervlak en centrum klein. Bij grotere deeltjes warmt het oppervlak duidelijk sneller op dan het centrum. Endotherme reacties, zoals het verdampen van aanhangend water, kunnen een plateau in de opwarmcurve veroorzaken zoals te zien in Figuur 4.11. Het warmtetransport naar dieper liggende lagen wordt daardoor vertraagd.

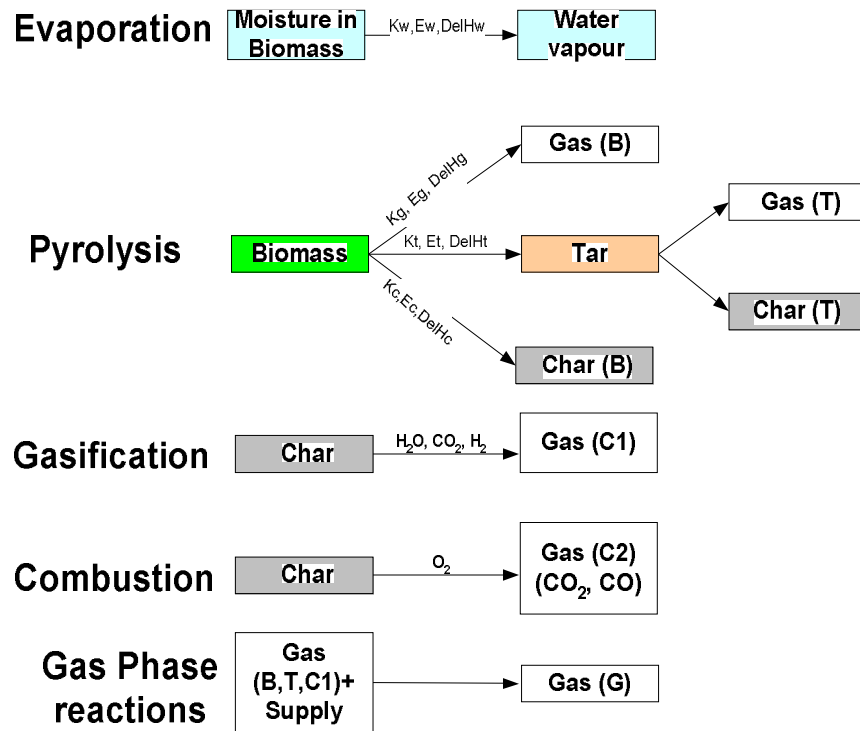


Figuur 4.11 Gemiddelde opwarming (rode lijn) en opwarming in verschillende lagen van een 0,7 mm biomassa deeltje met 8% vocht in een gasstroom van 3 m/s.

Productie van gas

Biomassa vergassing kan worden opgedeeld in vijf afzonderlijke stappen als weergegeven in Figuur 4.12. Het model beschrijft de eerste vier stappen. De vijfde stap, gas fase reacties, is wel relevant voor de samenstelling van het uiteindelijke productgas, maar voorlopig buiten beschouwing gelaten. De vierde stap, verbranding, vindt bij de ECN MILENA vergasser plaats in een afzonderlijke reactor. Voor het vergassingsproces is die stap niet relevant, maar voor het ontwerp van de bijbehorende verbrandingsreactor wel. De eerste drie stappen overheersen bij oplopende temperaturen de productie van gas uit biomassa. Rond 373 K verdampt aanhangend water. Bij verdere verhitting komt tot 473 K vooral chemisch gebonden water vrij. Tussen 553 K en 773 K komen gas en teer vrij door pyrolyse reacties. Wat overblijft is char die pas bij temperaturen boven 1073 K via reacties met H_2O , CO_2 en H_2 gas kan vormen⁴.

⁴ In het kader van dit model staat de term char voor het product dat overblijft na volledig ontgassen van biomassa. Bij het experimentele onderzoek staat de term char voor het restant dat niet in gas wordt omgezet. Dat kan ook biomassa zijn die niet ver genoeg is opgewarmd om volledig te ontgassen.



Figuur 4.12 Afzonderlijke stappen in het model voor biomassa vergassing.

De productie van gas, teer en char uit een biomassa deeltje met massa m_b is in het model gelijk gesteld aan $k_i m_b$ (i = gas, teer of char). Daarbij is elke reactieparameter k_i beschreven met een Arrhenius vergelijking van het type

$$k_i = k_{i,0} \exp(-E_i/RT) \quad (4.1)$$

waarbij E_i de activeringsenergie is. Ook de verdamping van water is met een dergelijke formule beschreven. Resultaten van het model met waarden van parameters die door verschillende auteurs zijn gepubliceerd zijn vergeleken met de schaarse beschikbare meetgegevens. Op basis daarvan is gekozen voor parameters die zijn gepubliceerd door Chan e.a. [4] voor gas, teer en char. Voor verdamping van water zijn gegevens van Bryden e.a. [5] gebruikt.

De char die wordt geproduceerd kan in principe reageren met stoom volgens de reactie



De char kan ook reageren met CO_2 volgens de reactie



Een derde reactie die kan optreden is



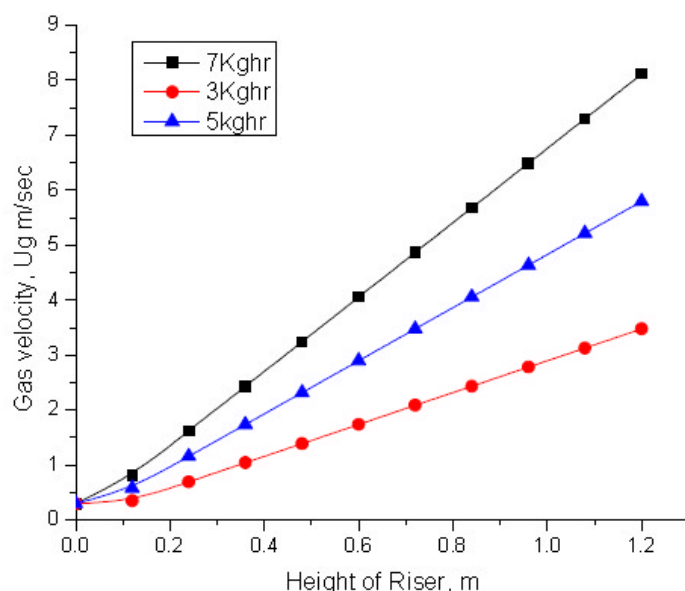
Bij de condities in de MILENA vergasser verloopt reactie (4.2) het snelst. Afhankelijk van de gebruikte reactieparameters vergt de volledige omzetting van char tot gas een verblijftijd van 1 tot 30 minuten bij 1273 K voor een 0,5 mm deeltje. Gezien de korte verblijftijd van char in de MILENA vergassingszone kunnen de reacties (4.2), (4.3) en (4.4) verwaarloosd worden.

Overige uitgangspunten en resultaten

Parameters die zijn gebruikt voor het modelleren van de ECN MILENA vergasser staan vermeld in Tabel 4.2. Het model berekent de positie, snelheid, temperatuur en massa van een deeltje in kleine tijdstappen. De beginsnelheid van een deeltje is nul. De beginsnelheid van het gas is bepaald door het debiet aan stoom en/of inert gas. Door vergassing neemt de hoeveelheid gas toe en dus ook de gassnelheid langs de as van de reactor. Figuur 4.13 laat dat zien voor verschillende hoeveelheden biomassa voeding.

Tabel 4.2 *Parameters voor simulatie van het gedrag van deeltjes in de ECN 25 kW MILENA fluïde bed vergasser.*

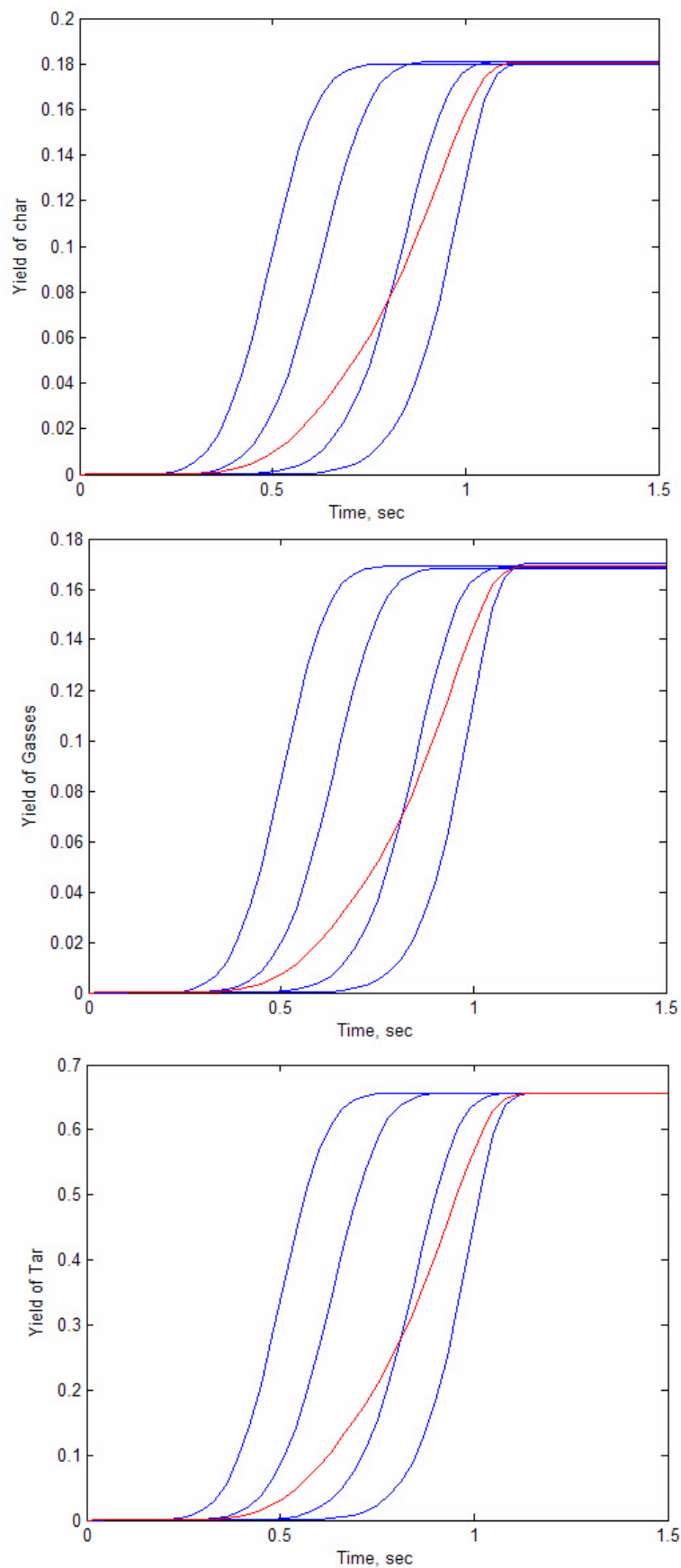
Hoogte vergasser (riser)	1,2 m
Diameter vergasser (riser)	0,036 m
Temperatuur vergasser	1200 K
Beginsnelheid gas	0,3 m/s
Voedingsdebiet biomassa (hout)	5 kg/uur
Soortelijke dichtheid biomassa (hout)	600 kg/m ³



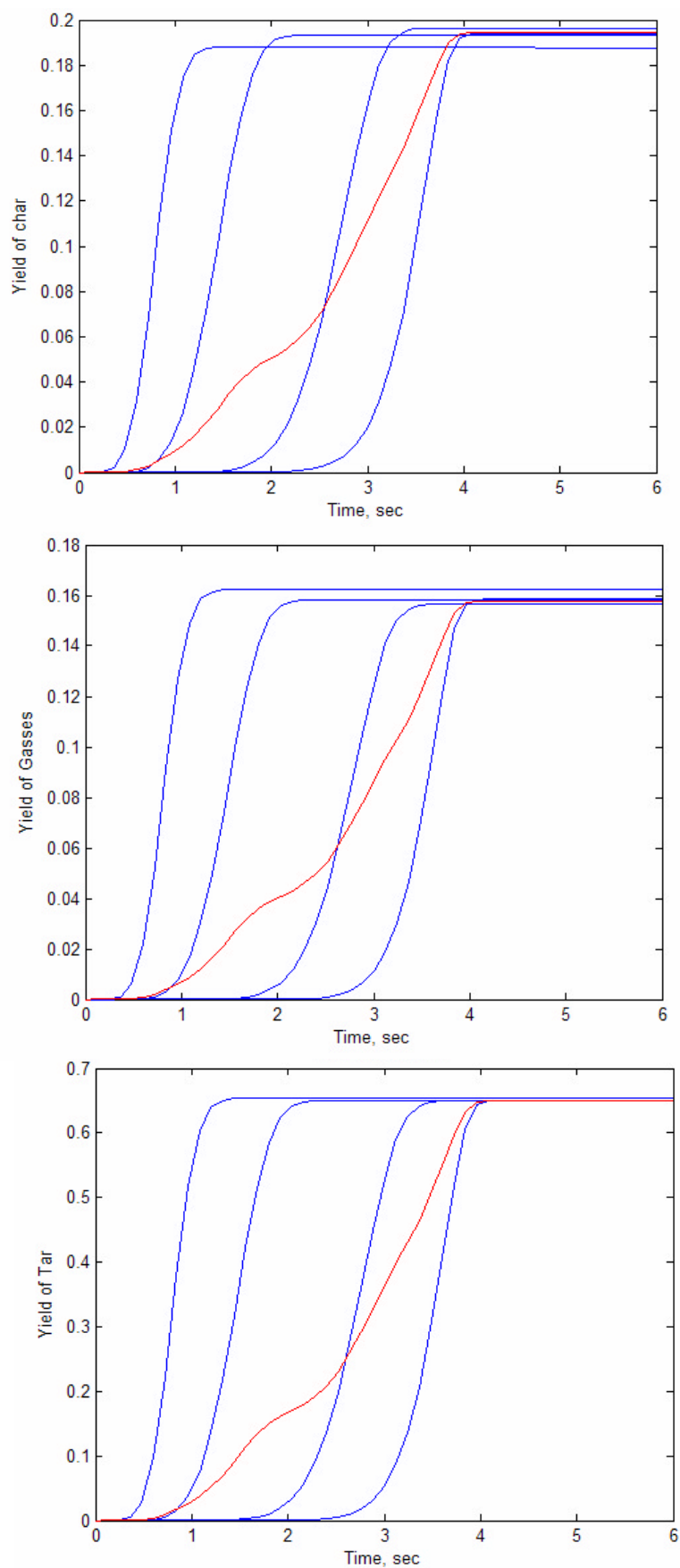
Figuur 4.13 *Gassnelheid in de riser voor verschillende biomassa voedingsdebieten.*

Heel kleine deeltjes komen direct in beweging en volgen snel de gasstroom. Zij verlaten de reactor in korte tijd en krijgen weinig tijd om op te warmen. Vanwege de kleine afmetingen dringt de opgevangen warmte snel door naar binnen en blijft de temperatuur praktisch homogeen. Grote deeltjes blijven eerst in het bed en hebben daardoor veel tijd om op te warmen en te ontgassen. Uiteindelijk verliezen ze zoveel massa dat de zwaartekracht kleiner wordt dan de wrijvingskracht. Het restant van het deeltje wordt dan alsnog door de gasstroom meegesleurd de reactor uit. Vanwege de grotere afmetingen dringt de opgevangen warmte minder snel door naar binnen. Het oppervlak warmt daarom sneller op dan het centrum (zie Figuur 4.11).

Als gevolg van het verschil in opwarmingsnelheid vinden de pyrolyse reacties bij een groot deeltje plaats bij een lagere temperatuur dan bij een klein deeltje. Daardoor is ook de samenstelling van de producten iets anders. Kleine deeltjes leveren iets meer gas en iets minder char (zie Figuur 4.14 en Figuur 4.15).



Figuur 4.14 Gemiddelde opbrengst (rode lijnen) aan char, gas en pyrolyseproducten (tar) en opbrengst uit verschillende lagen (blauwe lijnen) van een 0,4 mm biomassa deeltje als functie van de verblijftijd in de riser.



Figuur 4.15 Gemiddelde opbrengst (rode lijnen) aan char, gas en pyrolyseproducten (tar) en opbrengst uit verschillende lagen (blauwe lijnen) van een 1,2 mm biomassa deeltje als functie van de verblijftijd in de riser.

Volgens het model zijn de verblijftijden in een 1,2 m hoge riser voor de meeste deeltjes onvoldoende lang om volledige ontgassing mogelijk te maken. Voor een 0,7 mm deeltje zou daarvoor bij een gemiddelde gassnelheid van 3 m/s de riser 5 m hoog moeten zijn.

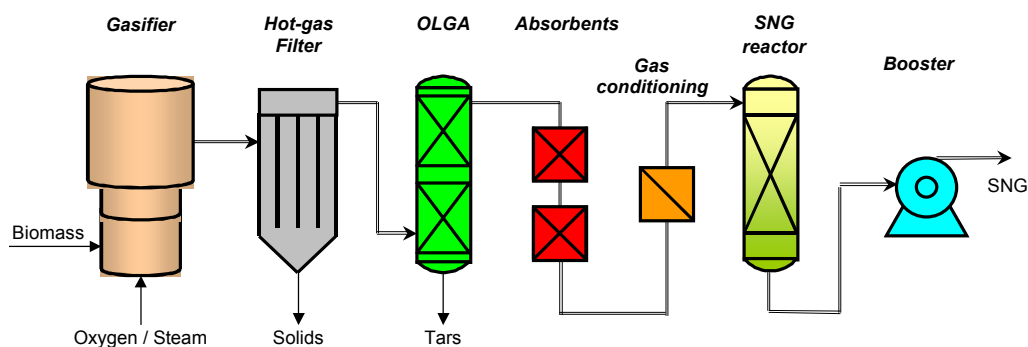
De resultaten van het model zijn lastig te vergelijken met metingen, omdat altijd gewerkt wordt met deeltjes van verschillende grootte. Toch zijn er wel enkele voorzichtige conclusies te trekken.

- Volgens het model is bij voldoende lange verblijftijden een char opbrengst te verwachten van 18% tot 20% (zie Figuur 4.14 en Figuur 4.15). Uit de ECN experimenten volgt dat ongeveer 10% van de koolstof in char terecht komt (zie Figuur 4.6). Omdat droge biomassa ongeveer 50% koolstof bevat correspondeert de gemeten hoeveelheid char dus met 5% van de hoeveelheid biomassa. Kennelijk onderschat het model het gewichtsverlies boven 500°C. Volgens de metingen wordt alleen al tussen 775°C en 875°C van de koolstof 4% extra omgezet in gas. Misschien lopen de reacties (4.2), (4.3) en (4.4) sneller dan het model aangeeft, of de verblijftijd van deeltjes in de vergassingszone is langer.
- De ECN experimenten worden uitgevoerd bij een gassnelheid van minstens 5 m/s. Volgens het model zouden dan deeltjes kleiner dan 0,4 mm zonder noemenswaardige omzetting uit de vergasser geblazen worden, terwijl iets grotere deeltjes niet warm genoeg worden om volledig te ontgassen. De experimentele resultaten laten vrijwel volledige omzetting zien. Dit duidt erop dat het model de warmteoverdracht onderschat of de wrijvingskracht op de deeltjes overschat. De warmteoverdracht zou onderschat kunnen worden omdat de bijdrage van convectie niet goed bekend is of omdat de gebruikte benadering het oppervlak onderschat. De wrijvingskracht zou overschat kunnen zijn omdat de bij testen gebruikte biomassa deeltjes houtsnippers zijn die een kleiner frontaal oppervlak kunnen hebben dan de bolvormige deeltjes in het model. Ook het verwaarlozen van krimp van deeltjes tijdens ontgassing kan bijdragen tot een iets te hoge wrijvingskracht in het model. Het model houdt ook geen rekening met botsingen tussen deeltjes onderling en met bedmateriaal. Op deze punten zou het model verbeterd kunnen worden.
- Het model geeft aan dat het verstandig is bij opschaling de riser hoog te maken om biomassa deeltjes voldoende verblijftijd te geven voor volledige omzetting.

4.2 Taak B: Groen Gas productie

4.2.1 Katalysator selectie (ECN)

Voor het omzetten van productgas uit vergassing van biomassa naar Groen Gas (= bio-SNG) zijn meerdere stappen nodig. Schematisch is dat weergegeven in Figuur 4.16 die is ontleend aan het eindrapport over een voorgaand project [6]. De verschillende stappen tussen vergasser en SNG reactor dienen voor het verwijderen van componenten in productgas die de katalysator in de SNG reactor hinderen of deactiveren: stof, teer, gasvormige verbindingen van Cl en S, onverzadigde en aromatische koolwaterstoffen. Die stappen zijn het onderwerp van taak C (zie sectie 4.3). Deze paragraaf behandelt de SNG reactor en de katalysator die daarin gebruikt wordt voor het omzetten van schoon productgas in ruw SNG, dat is een mengsel van CH_4 , CO_2 en H_2O met eventueel een restant H_2 en CO .



Figuur 4.16 Schema van een installatie voor de productie van SNG uit biomassa.

Voor de productie van CH₄ uit syngas (een mengsel van CO en H₂) worden katalysatoren gebruikt met Ni als actieve component. De samenstelling van syngas wordt gewoonlijk afgestemd op een H₂/CO-verhouding van iets meer dan 3 om zo volledig mogelijke omzetting naar CH₄ te bereiken bij de reactie



De dubbele pijl in vergelijking (4.5) geeft aan dat er sprake is van een evenwichtsreactie. De samenstelling van het eindproduct hangt af van de condities: bij hoge druk en lage temperatuur verschuift het evenwicht naar rechts. Het is daarom gebruikelijk de reactie uit te voeren bij een druk van 20 tot 30 bar. De reactor wordt bij voorkeur gekoeld om de warmte af te voeren die bij de reactie naar CH₄ vrijkomt.

Bij biomassa productgas is de H₂/CO-verhouding gewoonlijk tussen 1 en 2. De benodigde 3:1 verhouding is te verkrijgen via de watergas shift reactie



Ook hier is sprake van een evenwichtsreactie. Het evenwicht schuift naar rechts bij lagere temperatuur. In het systeem kan een aparte reactor worden opgenomen om via reactie (4.6) extra H₂ te produceren. De reactie kan ook verlopen in de methaniseringsreactor. Per saldo is het resultaat dan de som van de reacties (4.5) en (4.6)



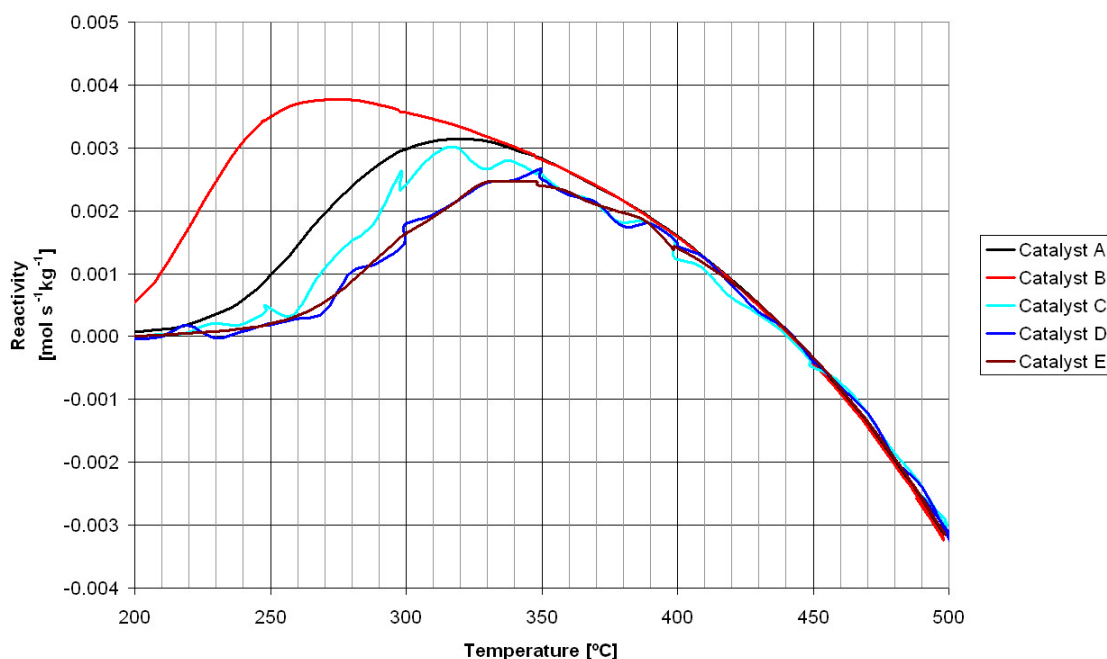
Als in een voorafgaande shift reactor de H₂/CO-verhouding te groot is geworden blijft er na de methanisering volgens vergelijking (4.5) een restant H₂ over. Volgens vergelijking (4.6) kan dat met CO₂ via omgekeerde shift weer CO opleveren. Per saldo is het resultaat dan



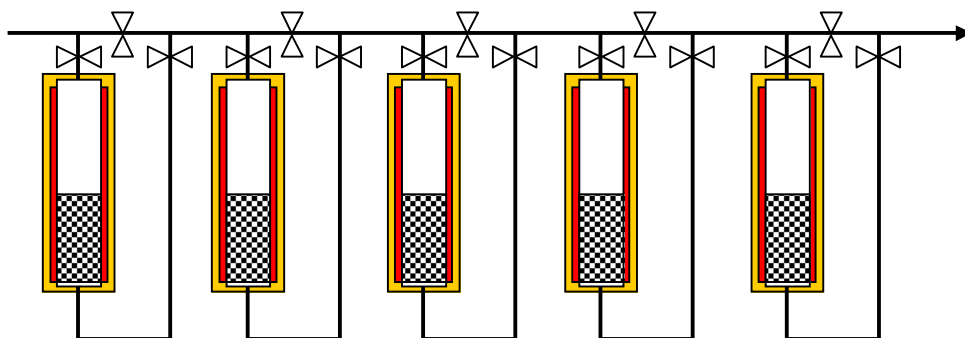
Hoewel de productie van CH₄ via vergelijking (4.5) of (4.8) beter verloopt bij hoge druk, is dat geen vanzelfsprekende keuze voor de productie van SNG uit biomassa. Om te beginnen, is vergassing van biomassa op hoge druk lastig. Vanwege de lage energiedichtheid van biomassa is bij het voeden van de brandstof onder druk relatief veel inert gas nodig. Bij allotherme vergassing zijn de voor fluïdisatie benodigde gassnelheid en de warmteoverdracht tussen bedmateriaal en biomassa beperkende factoren. Vergassen bij atmosferische druk en na reiniging comprimeren van het productgas is mogelijk, maar vergt relatief veel energie vanwege het grote aandeel H₂O en CO₂ in het gas. Vooraf verwijderen van die componenten is een optie die bij de systeemstudie (taak D) aan de orde komt.

Bij het onderzoek naar katalysatoren voor methanisering is voorlopig uitgegaan van bedrijf bij atmosferische druk in productgas met veel H₂O en CO₂. Voor de selectie van een katalysator zijn testen uitgevoerd in een zogenaamde microflow opstelling. Daarbij is gas uit flessen gebruikt om een constante samenstelling van het productgas te kunnen garanderen. Dankzij het kleine debiet aan gas is het mogelijk de activiteit als functie van de temperatuur te meten onder isotherme condities. Figuur 4.17 geeft het ook al eerder gerapporteerde resultaat voor verschillende commerciële katalysatoren [6]. Boven 350°C verloopt de reactie in alle gevallen tot thermodynamisch evenwicht. Katalysator B bereikt het evenwicht al bij 275°C en vertoont activiteit vanaf ongeveer 200°C.

Katalysator B is gebruikt voor de eerste experimenten met biomassa productgas uit de ECN MILENA vergasser. Een schema van de daarbij gebruikte opstelling met vijf reactoren is gegeven in Figuur 4.18. Met behulp van afsluiters zijn de reactoren afzonderlijk in te schakelen of buiten bedrijf te stellen. De hele installatie is geïsoleerd en verwarmd om warmteverlies te beperken en te compenseren. De verwarming is per reactor en leidingdeel apart in te stellen.



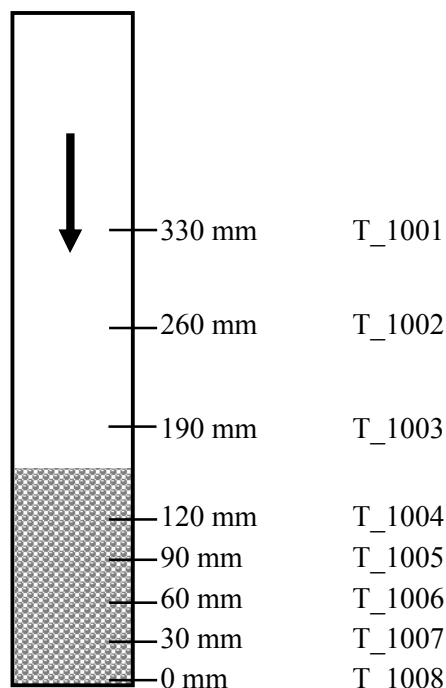
Figuur 4.17 Activiteit van verschillende katalysatoren voor de productie van CH_4 uit biomassa productgas bij atmosferische druk.



Figuur 4.18 SNG testopstelling met vijf reactoren, leidingen en afsluiters. Alle onderdelen zijn voorzien van verwarming en isolatie.

De eerste twee reactoren zijn gevuld met een katalysator die onverzadigde en aromatische koolwaterstoffen omzet in methaan of syngas. De laatste drie reactoren zijn gevuld met Ni katalysator. De reactoren zijn deels gevuld en elk voorzien van acht thermokoppels (zie Figuur 4.19) om het temperatuur-verloop te kunnen volgen. Na enkele inleidende testen, waarover eerder is gerapporteerd [6], is een duurtest van 70 uur uitgevoerd met productgas uit de ECN MILENA vergasser (zie Figuur 4.1). Teer is verwijderd met de OLGA installatie. Chloor en zwavel zijn verwijderd met commerciële absorbentia in de SACHA installatie. Aan het gas is een kleine hoeveelheid Ar toegevoegd om het debiet te kunnen bepalen. Na SACHA is ook wat H_2 toegevoegd om de katalysatoren te beschermen bij eventuele storingen. Tabel 4.3 geeft de samenstelling⁵ van het gas aan het begin van de test. Tabel 4.4 geeft het resultaat ruim twee dagen later.

⁵ Omdat het gas voor de analyse eerst wordt gedroogd, is de gemeten samenstelling altijd op droge basis. Het vochtgehalte is in een aantal gevallen apart gemeten, berekend uit de massabalans of uit de hoeveelheid water die condenseert bij afkoeling van het gas tot 5°C.



Figuur 4.19 Positie van de thermokoppels in een SNG-reactor, die in dit voorbeeld tot 160 mm is gevuld met katalysator. De pijl geeft de stroomrichting van het gas.

Tabel 4.3 Samenstelling gas bij de SNG-reactoren aan het begin van de duurtest in 2006

		Uitgang SACHA ¹	Ingang SNG2	Ingang SNG3	Ingang SNG4	Ingang SNG5	Uitgang SNG5
H ₂	%	22,7	37,8	36,5	22,4	8,9	3,5
CO	%	33,2	16,4	9,5	2,8	0,3	0,1
CH ₄	%	11,4	9,5	14,9	25,5	34,7	37,8
CO ₂	%	19,6	28,1	33,0	41,6	46,3	47,4
N ₂	%	6,1	4,6	4,4	5,7	6,8	7,5
Ar	%	3,1	2,4	2,3	2,9	3,6	3,8
C ₂ H ₂	%	0,1	0,0	-	-	-	-
C ₂ H ₄	%	4,1	0,8	-	-	-	-
C ₂ H ₆	%	0,2	1,1	0,0	-	-	-
C ₆ H ₆	ppm	7370	5150	125	70	-- ²	-- ²
C ₇ H ₈	ppm	515	325	-	-	-- ²	-- ²
Som	%	101,3	101,2	100,8	101,0	100,6	100,1

¹ Gas aan de ingang van SNG1 is een mengsel van ongeveer 0,94 Nm³/uur droog productgas uit SACHA en 0,030 Nm³/uur H₂.

² Meetgegevens voor benzeen en toluen op deze posities zijn niet betrouwbaar omdat ze zijn verstoord door voorafgaande metingen aan gas met hoge concentraties van deze componenten.

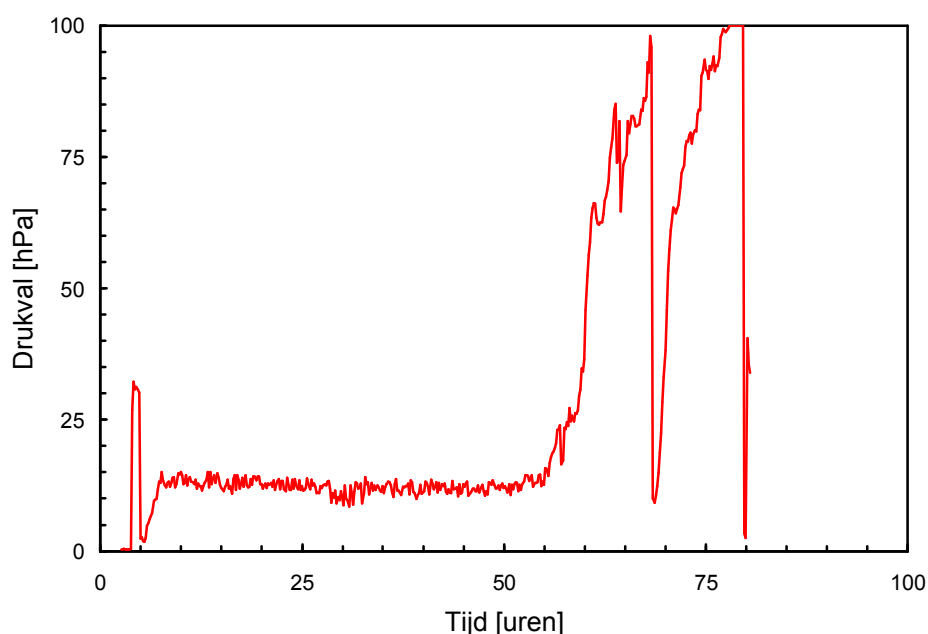
Alleen in het begin van de test verwijdert de eerste reactor alle onverzadigde en aromatische koolwaterstoffen. De resultaten in Tabel 4.3 na ongeveer 10 uur laten zien dat 20% van de hoeveelheid C₂H₄ en 60% tot 70% van de hoeveelheden C₆H₆ en C₇H₈ worden doorgelaten. Op dat moment worden die nog verwijderd door de tweede reactor. Ruim twee dagen later is ook de katalysator in de tweede reactor nauwelijks actief meer (zie Tabel 4.4). De activiteit van de Ni katalysator in de derde, vierde en vijfde reactor lijkt niet aangetast. Maar korte tijd later begon de drukval over de SNG reactoren snel toe te nemen (zie Figuur 4.20). Uitschakelen van de derde reactor deed de drukval even dalen tot de oorspronkelijke waarde, maar daarna weer snel oplopen. Bij controle achteraf bleken de derde en vierde reactor verstopt door afzetting van koolstof.

Tabel 4.4 Samenstelling gas bij de SNG-reactoren tegen het einde van de duurtest in 2006.

		Uitgang SACHA ¹	Ingang SNG2	Ingang SNG3	Ingang SNG4	Ingang SNG5	Uitgang SNG5
H ₂	%	24,5	33,3	36,3	23,4	7,8	2,6
CO	%	31,1	20,7	14,4	3,0	0,2	0,0
CH ₄	%	10,9	9,3	9,2	24,1	34,7	39,9
CO ₂	%	20,2	24,2	29,2	39,8	45,6	46,8
N ₂	%	5,3	4,8	4,6	5,4	6,3	6,4
Ar		3,8	4,0	3,8	4,3	5,1	5,1
C ₂ H ₂	%	0,3	0,0	-	-	-	-
C ₂ H ₄	%	4,1	3,3	1,1	-	-	-
C ₂ H ₆	%	0,2	0,4	2,3	-	-	-
C ₆ H ₆	ppm	6530	5290	4940	220	-- ²	-- ²
C ₇ H ₈	ppm	370	265	240	10	-- ²	-- ²
Som	%	101,0	100,5	101,3	100,0	99,5	100,9

¹ Gas aan de ingang van SNG1 is een mengsel van ongeveer 0,94 Nm³/uur droog productgas uit SACHA en 0,030 Nm³/uur H₂.

² Meetgegevens voor benzeen en toluen op deze posities zijn niet betrouwbaar omdat ze zijn verstoord door voorafgaande metingen aan gas met hoge concentraties van deze componenten.



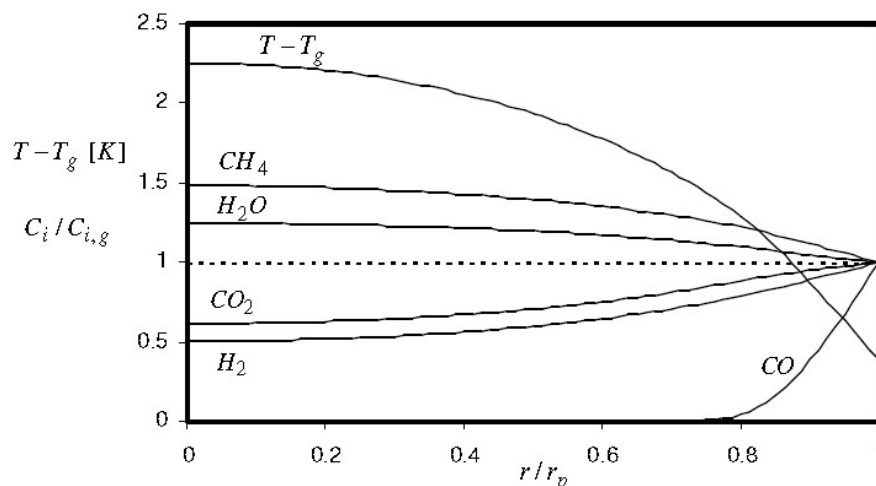
Figuur 4.20 Drukval over de SNG-reactoren tijdens de duurtest in 2006.

Oorspronkelijk was het de bedoeling ook het Haldor Topsøe proces te testen met schoon productgas. Aanvankelijk leek het daarvoor voldoende om de productgasreiniging verder te verbeteren. In de loop van het project werd duidelijk dat Haldor Topsøe daarvoor geen opstelling of katalysator ter beschikking wilde stellen. Eerst leek de reden dat Haldor Topsøe geen test wenste zonder volledige zeggenschap over samenstelling en reiniging van het productgas. Later werd als reden opgegeven dat de productie van SNG uit biomassa niet past in de strategie van Haldor Topsøe.

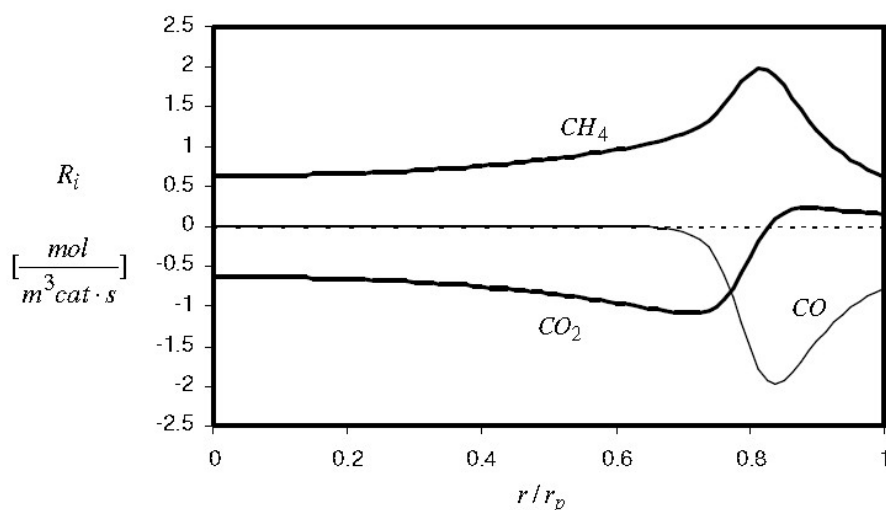
4.2.2 Reactor technologie (RUG)

Bij RUG is een studie uitgevoerd naar de technologie voor een methaniseringsreactor. Er is een computermodel opgesteld om te kunnen komen tot een optimale configuratie. In het model is voorlopig gebruik gemaakt van door anderen gepubliceerde reactieparameters. Er worden nog metingen uitgevoerd om de reactieparameters te bepalen voor de katalysator en condities die gebruikt worden bij ECN. Met die gegevens kan de reactor geoptimaliseerd worden⁶. Het computermodel en eerste resultaten zijn door RUG gerapporteerd [7]. Deze paragraaf bevat alleen een samenvatting.

Voor de beschrijving van een adiabatise methaniseringsreactor is een 1-dimensionaal heterogeen model opgesteld. Het model kan 1-dimensionaal zijn omdat alleen variaties langs de as van de reactor van belang zijn. Variaties loodrecht op de as van de reactor, bijvoorbeeld door warmteverlies, zijn buiten beschouwing gelaten. Het model is heterogeen omdat massa en energie transport in de katalysator expliciet in beschouwing worden genomen. Daarbij gaat het met name om warmtegeleiding, diffusie van componenten in katalysator deeltjes, uitwisseling van massa en energie tussen het katalysator oppervlak en het gas, en massa en energie transport in het gas. Figuur 4.21 laat zien hoe volgens het model in een katalysator deeltje met straal r_p de samenstelling van het gas en de temperatuur veranderen ten opzichte van die in het omringende gas.



Figuur 4.21 *Temperatuur en concentraties tussen centrum en oppervlak van een katalysator deeltje, uitgedrukt als verschil met of verhouding tot de waarden in omringend gas.*

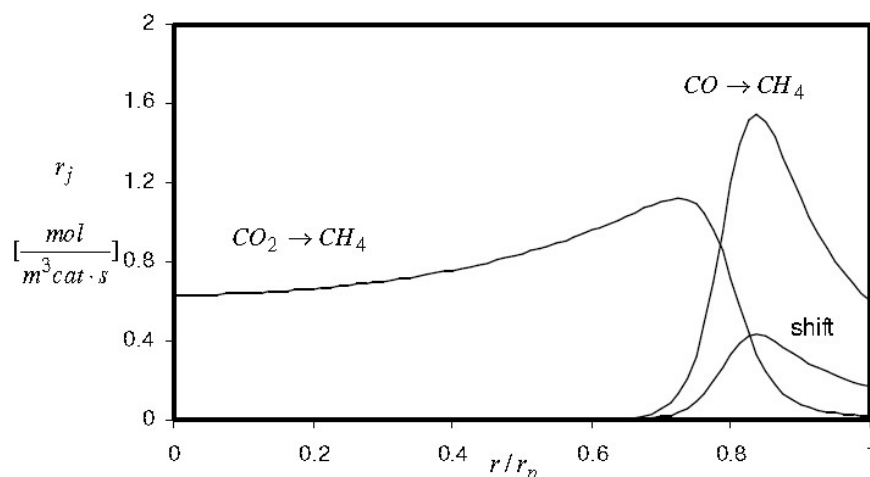


Figuur 4.22 *Snelheid waarmee CO , CO_2 en CH_4 worden omgezet of gevormd in een katalysator deeltje als functie van de afstand vanaf het centrum tot het oppervlak.*

⁶ Resultaten worden in de tweede helft van 2009 gepubliceerd in een master's thesis en ook verwerkt in een artikel.

Aan het oppervlak van het deeltje is de samenstelling van het gas gelijk aan die van het gas in de omgeving. Dat geeft aan dat transport in het gas niet een beperkende factor is. De CO-concentratie neemt vanaf het oppervlak snel af door omzetting naar CH₄ volgens reactie (4.5) en door de shiftreactie (4.6). Verder naar binnen nemen de CH₄ en H₂O concentraties nog toe dankzij de reactie tussen CO₂ en H₂ volgens vergelijking (4.8). De omzetting en vorming van CO, CO₂ en CH₄ is nog duidelijker te zien in Figuur 4.22.

Dankzij de warmte die vrijkomt door de methanisering is de temperatuur in het deeltje hoger dan die in het gas. De temperatuurgradiënt in het deeltje en het temperatuurverschil aan het oppervlak maken warmtetransport naar buiten en warmteoverdracht naar het gas mogelijk.



Figuur 4.23 Snelheid van reacties 4.5, 4.6 en 4.8 in een katalysator deeltje als functie van de afstand van het centrum tot het oppervlak.

Voor het optimaliseren van een reactor is de productiesnelheid R_{V,CH_4} van CH₄ in volume V van belang. Het reactorvolume dat nodig is om het CH₄-debiet te doen toenemen is te berekenen met behulp van de formule

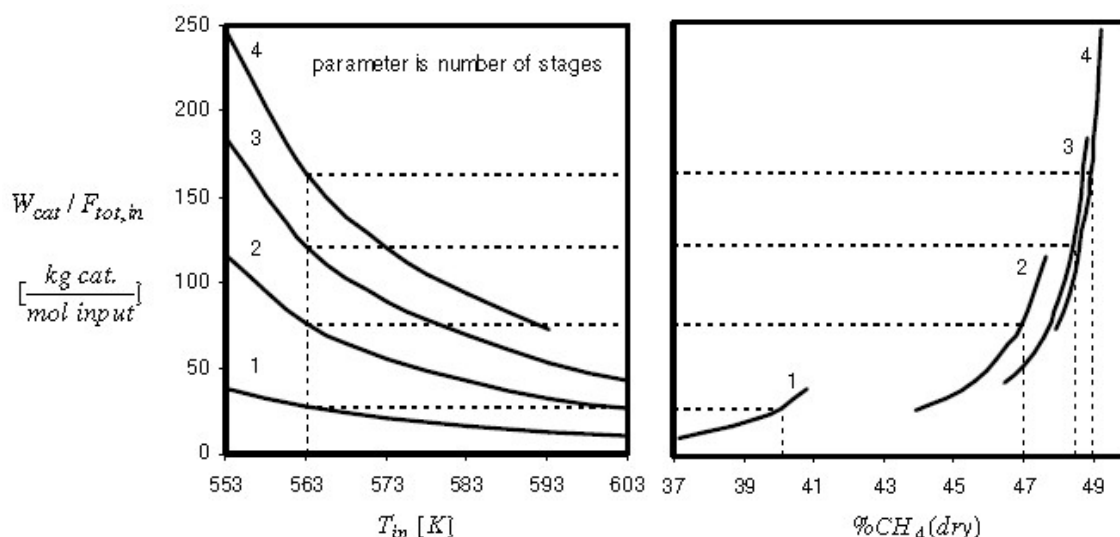
$$V_{col} = \int_{F_{CH_4}^{in}}^{F_{CH_4}^{out}} \frac{1}{R_{V,CH_4}} dF_{CH_4} \quad (4.8)$$

Het volume wordt optimaal benut als de partiële afgeleide naar de temperatuur $\partial V_{col} / \partial T = 0$. Dit levert de volgende vergelijking voor optimale benutting van een enkele reactor

$$\int_{F_{CH_4}^{in}}^{F_{CH_4}^{out}} \frac{1}{(R_{V,CH_4})^2} \frac{\partial R_{V,CH_4}}{\partial T} dF_{CH_4} = 0 \quad (4.9)$$

In de praktijk worden meerdere reactoren in serie gebruikt met tussentijdse koeling. Dan is een extra voorwaarde nodig om te bepalen hoever gekoeld moet worden voor een optimaal resultaat. Die voorwaarde is dat de productiesnelheid aan de inlaat van de volgende reactor gelijk wordt aan de productiesnelheid aan de uitlaat van de voorgaande reactor.

Als de activiteitsparameters van de katalysator bekend zijn kan met behulp van bovenstaande vergelijkingen berekend worden hoe de katalysator optimaal benut kan worden. Een voorbeeld van een resultaat voor 1 tot 4 adiabatiscche reactoren is te zien in Figuur 4.24. In de linkerhelft is af te lezen hoeveel katalysator nodig is bij een bepaalde inlaat temperatuur met 1 tot 4 reactoren. In de rechterhelft is af te lezen welke CH₄ concentratie met 1 tot 4 reactoren te bereiken is. De stippellijnen in Figuur 4.24 geven aan hoe dat te doen bij een inlaat temperatuur van 563 K.



Figuur 4.24 Verband tussen inlaat temperatuur, optimale hoeveelheid katalysator en uitlaat CH₄ concentratie voor 1 tot 4 adiabatiscche reactoren in serie.

De berekeningen zijn uitgevoerd voor een druk van 7 bar en een bepaalde samenstelling van het productgas met gebruik van gepubliceerde gegevens voor de activiteit van een katalysator. Zodra die gegevens bekend zijn voor de condities bij ECN kan met het bij RUG ontwikkelde model een optimale configuratie berekend worden.

4.2.3 Bouw SNG reactor

Oorspronkelijk was het de bedoeling bij ECN een SNG reactor te bouwen volgens een door RUG aanbevolen ontwerp. De in 2006 uitgevoerde duurtest maakte duidelijk dat de gasreiniging en gasconditionering nog verbeterd moeten worden. Dat kan onder meer betekenen dat meer stoom moet worden gebruikt. De samenstelling van het productgas zou daardoor flink kunnen veranderen. In het licht daarvan was het voorbarig een nieuwe opstelling te bouwen. In plaats daarvan is de bestaande opstelling aangepast om langdurig en onbemand bedrijf mogelijk te maken. De aangepaste opstelling is aan het einde van het project gebruikt om de vorderingen bij de gasreiniging en gasconditionering te testen. Dit onderwerp komt verder aan de orde in sectie 4.5.

4.3 Taak C: gas reiniging en opwerking

Volgens het projectplan zou deze taak gericht zijn op het identificeren van commerciële of semi-commerciële techniek voor het reinigen van productgas en opwerken van het gas na methanisering tot Groen Gas van aardgas kwaliteit. De duurtest aan het einde van het voorgaande project (zie ook het einde van paragraaf 4.2.1) heeft duidelijk gemaakt dat nog onvoldoende duidelijk was aan welke eisen de reiniging van productgas moet voldoen. Daarom is besloten daar meer aandacht aan te besteden dan aan opwerking van het gas na methanisering tot aardgas kwaliteit.

4.3.1 Productgas conditionering op laboratoriumschaal

De duurtest aan het einde van het voorgaande project toonde aan dat de katalysator die aromatische en onverzadigde koolwaterstoffen moest omzetten snel deactiveert en dat de Ni

katalysator door koolstof verstopt raakt. Uit een ander ECN project is duidelijk geworden dat de volgende factoren een rol kunnen spelen en nader onderzoek verdienen [8]:

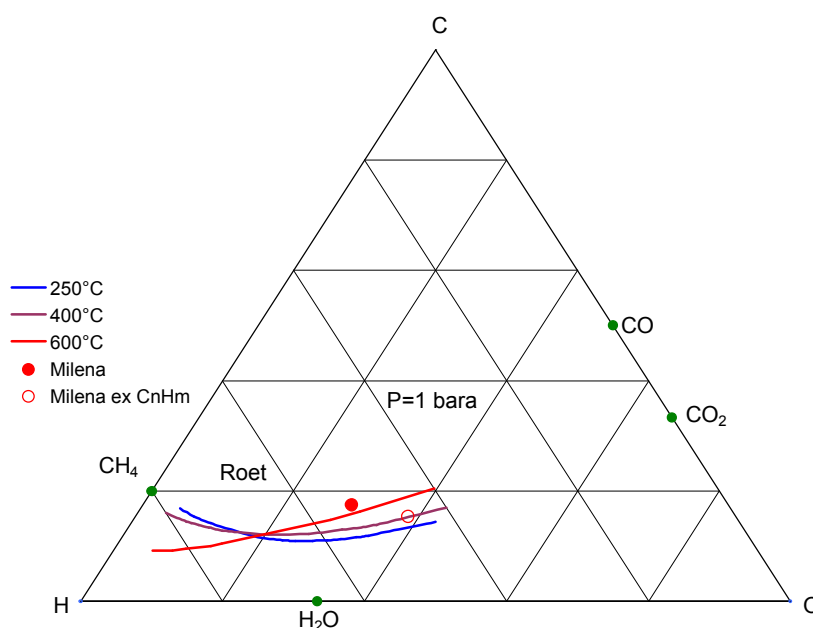
- Stoom in productgas
- Onverzadigde koolwaterstoffen
- Organische S-verbindingen

Deze factoren kunnen elk apart of gezamenlijk de oorzaak zijn van de problemen met de katalysatoren. Hieronder worden ze apart besproken.

Stoom in productgas

Uit een gasmengsel met verbindingen van C, H en O kan onder bepaalde condities elementair koolstof (roet) gevormd worden. Met thermodynamische berekeningen zijn de theoretische grenzen voor roetvorming te bepalen. Figuur 4.25 geeft het resultaat bij een druk van 1 bar voor drie verschillende temperaturen. Er zijn ook twee punten aangegeven voor de samenstelling van MILENA productgas uit hout met 25% vocht bij gebruik van 5% stoom. Het punt "Milena" ligt in het gebied waar bij temperaturen onder 600°C roet zal ontstaan als thermodynamisch evenwicht bereikt wordt. Het punt "Milena ex CnHm" ligt op de grenslijn bij 400°C. Dit punt is getoond om aan te geven wat er gebeurt als reacties met koolwaterstoffen te traag verlopen om een rol te spelen. Dan zou pas roet kunnen worden gevormd bij afkoelen tot onder 400°C.

Deze resultaten geven aan dat onder 400°C roet kan worden gevormd uit CO via de Boudouard reactie, dat is de omkering van vergelijking 4.3. Bij hogere temperaturen kan roet ontstaan door afbraak van koolwaterstoffen, zoals de omkering van vergelijking 4.4 aangeeft voor CH₄. Of er in de praktijk roet gevormd wordt hangt af van de snelheid van reacties. Bij de katalysatoren moet zeker met roetvorming rekening worden gehouden.



Figuur 4.25 Grenslijnen voor roetvorming bij 1 bar druk in CHO-diagram.

Toevoegen van stoom aan het gas kan helpen om de vorming van roet tegen te gaan. In het diagram van Figuur 4.25 schuiven de punten voor MILENA productgas dan in de richting van het punt H₂O. Meer stoom in het vergassingsproces is nadelig voor het koud-gas rendement. Beter is het de warmte die vrijkomt bij afkoelen van het productgas te gebruiken om stoom te maken. Stoom of water zou direct na de vergasser geïnjecteerd kunnen worden, maar dat resulteert in een hoger water dauwpunt, wat het moeilijker maakt teer uit het productgas te verwijderen. Injectie van stoom na de teerverwijdering lijkt de meest aantrekkelijke optie. Bij de SNG duurtest waarover in paragraaf 4.5.2 wordt gerapporteerd is stoom toegevoegd na de HDS reactor.

Onverzadigde koolwaterstoffen

Uit de praktijk is bekend dat onverzadigde koolwaterstoffen als C_2H_2 en C_2H_4 minder stabiel zijn en eerder roet opleveren dan verzadigde koolwaterstoffen als CH_4 en C_2H_6 . Daarom is gezocht naar een mogelijkheid om de onverzadigde verbindingen in verzadigde om te zetten via hydrogenering. Katalysatoren als Pd en Pt kunnen de gewenste reacties al bij lage temperatuur op gang brengen. Omdat ze gevoelig zijn voor S-verbindingen in het gas kunnen ze pas na de S-verwijdering worden ingezet. Op basis van testen met een gasmengsel uit flessen is een katalysator geselecteerd voor gebruik in de eerste SNG reactor tijdens de afsluitende duurtest.

Ook aromatische koolwaterstoffen als C_6H_6 en C_7H_8 en enkele lichte teer verbindingen die niet helemaal door Olga verwijderd worden, kunnen gemakkelijk roet vormen. Om de Ni katalysatoren daar tegen te beschermen wordt een pre-reformer katalysator toegepast die de aromatische koolwaterstoffen kan omzetten. Bij de duurtest aan het einde van het voorgaande project raakte deze katalysator snel zijn activiteit kwijt. In het kader van een ander project is dezelfde katalysator gebruikt om aromatische koolwaterstoffen te verwijderen uit productgas waarvan de samenstelling overeenkomt met een punt op de $400^\circ C$ grenslijn in Figuur 4.25. De katalysator vertoonde geen tekenen van degradatie over een periode van 200 uur en verwijderde daarbij o.a. 2000 ppm C_6H_6 uit $0,3 \text{ Nm}^3/\text{uur}$ productgas⁷. Op basis hiervan is besloten ook voor SNG testen een werkpunt te zoeken op de $400^\circ C$ grenslijn in het CHO-diagram.

Organische S-verbindingen

De SACHA gasreiniging is ontworpen voor het verwijderen van Cl, H_2S en COS met behulp van commerciële absorbentia. De goede werking daarvan is bij eerdere testen bewezen. Maar daarbij is ook gebleken dat MILENA productgas andere organische S-verbindingen bevat. Het gaat onder meer om C_4H_4S (thiofeen), CH_4S (methylthiol of methylmercaptaan) en C_2H_6S (ethylthiol of ethylmercaptaan). De SACHA gasreiniging verwijdert de thiolen, maar C_4H_4S wordt pas op de Ni katalysator afgebroken tot H_2S en gebonden.

Bij de ontzwaveling van olieproducten worden HDS (HydroDeSulfurization) katalysatoren op basis van NiMoS of CoMoS gebruikt om organische S-verbindingen af te breken tot H_2S en koolwaterstoffen. Dit gebeurt gewoonlijk bij een druk van ongeveer 30 bar en een temperatuur van ongeveer $350^\circ C$. Wij hebben testen uitgevoerd bij atmosferische druk. Op aanraden van de leverancier is daarvoor materiaal gebruikt dat niet vooraf is gesulfideerd.

Al snel bleek, dat tot een temperatuur van $400^\circ C$ het materiaal niet of nauwelijks actief is voor de gewenste reacties. Wel vertoont het materiaal enige activiteit voor de watergas shift reactie en voor hydrogenering van C_2H_2 en C_2H_4 . Nadat de verwarming van de HDS reactor was aangepast konden testen bij hogere temperatuur uitgevoerd worden. Door toenemende activiteit voor watergas shift en hydrogenering komt zoveel warmte vrij dat de temperatuur van de katalysator stijgt tot ongeveer $550^\circ C$. Daarbij wordt 3 ppm C_4H_4S volledig verwijderd.

Bij een volgende test is gewerkt met ongeveer half zo veel katalysator en het dubbele debiet. Uit gas met ruim 10 ppm C_4H_4S wordt dan ongeveer 70% verwijderd. De uitgevoerde testen geven aan dat voor volledige afbraak van C_4H_4S de verhouding tussen actueel gasvolume in ltr/uur en het met katalysator gevulde volume in de orde van 150 of minder moet zijn.

Productgas uit biomassa vergassing kan ook zwaardere verbindingen als C_6H_6S (thiofenol), C_8H_6S (benzothiofeen, BT), $C_{12}H_8S$ (dibenzothiofeen, DBT) en varianten daarop bevatten. Deze verbindingen kunnen door de Olga teerverwijdering worden verwijderd, maar op voorhand is niet zeker of daarmee de gewenste concentratie van 0,1 ppm of minder kan worden bereikt. Met de eerder gebruikte analysetechniek zijn de meeste van deze verbindingen niet aan te tonen. Daarom is geprobeerd een nieuwe meetmethode te ontwikkelen. De afsluitende duurtest is benut om twee verschillende methoden uit te proberen.

⁷ Dit is het debiet op basis van droog gas. Het gas bevatte ongeveer 18% vocht.

BT en DBT blijken aantoonbaar in productgas aanwezig te zijn. De concentraties worden voorlopig geschat op 3 tot 5 ppm voor BT en 0,5 tot 1 ppm voor DBT. Varianten met een of twee (m)ethyl zijgroep(en) zijn gevonden in 10 tot 100 keer kleinere concentraties. De Olga teerverwijdering lijkt van BT 99% te absorberen en van DBT 30% tot 70%.

Deze eerste analyse resultaten voor zwaardere organische S-verbindingen maken duidelijk dat verder onderzoek nodig is naar de aanwezigheid van complexe S-verbindingen en naar de mogelijkheden om ze te verwijderen. Anders is niet te garanderen dat de S-concentratie in schoon productgas onder de grenswaarde van 0,1 ppm blijft die nodig is voor de gewenste lange levensduur van de katalysatoren voor methaan productie.

4.3.2 Reiniging en opwerking op commerciële schaal

De gasreiniging dient ter bescherming van de katalysatoren die productgas omzetten in methaan. Met opwerking zijn alle processen bedoeld die nodig zijn om het product na methanisering te laten voldoen aan de specificaties die gelden voor injectie in het aardgas netwerk.

De eerste stappen in de gasreiniging zijn stof- en teerverwijdering. Stof kan grotendeels worden verwijderd met een cycloon. Teer en het restant stof kunnen dan worden verwijderd met de ECN Olga technologie die door Technisch Bureau Dahlman [9] op de markt wordt gebracht. ECN en Dahlman werken samen aan de optimalisatie en bredere inzetbaarheid van deze technologie. Dat wordt hier niet verder besproken. Voor een systeem configuratie waarbij een katalysator vóór de teerverwijdering wordt geschakeld moet mogelijk een andere oplossing gekozen worden voor het verwijderen van stof tot een niveau dat acceptabel is voor de katalysator. Ook dat komt hier niet aan de orde.

De volgende stappen in de gasreiniging dienen Cl en S te verwijderen tot een niveau van 0,1 ppm of lager. Ook componenten als HCN, meer complexe N-verbindingen als pyridine en quinoline, fosfor en sporenelementen kunnen de levensduur van katalysatoren beperken. Tot welk niveau de concentratie daarvan beperkt moet worden, en of dat gerichte reiniging vraagt, is nog niet duidelijk. Daarom komt alleen de verwijdering van Cl en S hier meer uitgebreid aan de orde.

De methaniseringsreactie (4.5) levert CH_4 en H_2O in een mengsel dat ook CO_2 en een restant H_2 bevat. Opwerking is nodig om uit dat mengsel Groen Gas te produceren dat voldoet aan de specificaties voor injectie in het aardgas netwerk. Water kan grotendeels worden verwijderd door het gas te koelen. Het restant water kan worden verwijderd door cryogeen koelen of met een droogmiddel. Het restant H_2 kan eventueel met behulp van een katalysator selectief worden geoxideerd en als H_2O worden verwijderd. Voor levering aan een regionaal net is dat momenteel niet nodig [10]. Als CO_2 is verwijderd vóór de methanisering kan de restconcentratie direct voldoende laag zijn. Anders moet CO_2 worden verwijderd tot een concentratie in de orde van 1%. Alleen technieken daarvoor worden in deze paragraaf in meer detail beschreven.

4.3.2.1 Verwijdering van Cl

De hoeveelheid Cl in schoon hout is gemiddeld ruim een factor 10 lager dan in grasachtige gewassen. De keuze van de brandstof kan dus een groot effect hebben op de hoeveelheid Cl die moet worden verwijderd. Een deel van de Cl komt terecht in de verbrandingsas van de vergasser. Het restant komt als HCl of als vluchtig zout terecht in het productgas. Bij afkoelen van het productgas kan het zout condenseren op stof en tegelijk daarmee worden afgevangen. Het restant Cl moet vóór de katalysatoren worden verwijderd uit het productgas.

In het laboratorium worden commerciële absorbentia gebruikt met NaO als werkzame stof om Cl te binden. In principe kan die techniek ook op commerciële schaal worden toegepast. Eventueel kan dit gebeuren vóór de Olga teerverwijdering op een temperatuur die voldoende hoog is om teercondensatie te voorkomen en voldoende laag om geen vluchtige zouten door te laten.

Het is ook mogelijk Cl uit productgas af te vangen door wassen met water. Aan het water kan een basische stof, bijvoorbeeld NaOH, worden toegevoegd om Cl te binden. Hiermee kan de Cl concentratie tot een paar ppm worden verminderd. Om de gewenste concentratie van 0,1 ppm te halen is een "guard bed" nodig met een vast absorbens zoals in het laboratorium gebruikt wordt. Het guard bed beschermt de katalysatoren ook tegen storingen in het hoofdsysteem.

Een aantal technieken voor het verwijderen van S-verbindingen werkt met een oplosmiddel dat ook Cl kan binden. Vaak zal dan, afgezien van het guard bed, geen apart systeem nodig zijn voor het verwijderen van Cl.

4.3.2.2 Verwijdering van S

Grasachtige gewassen bevatten gemiddeld 2 keer zoveel S als schoon hout. Het verschil is dus veel minder groot dan voor Cl. Schoon hout bevat gemiddeld 2 keer meer S dan Cl. Grasachtige gewassen bevatten gemiddeld 3 keer meer Cl dan S. Net als bij Cl kan S deels terecht komen in de verbrandingsas van de vergasser. De rest komt voornamelijk als H_2S in het productgas. Andere verbindingen die in productgas voorkomen zijn COS, C_4H_4S (thiofeen), CH_4S en C_2H_6S (thiolen), C_6H_6S (thiofenol) en varianten op thiofeen met extra methyl- of ethylgroepen of benzeenringen.

In het laboratorium worden commerciële absorbentia gebruikt met ZnO als werkzame stof om H_2S te binden. Door toevoeging van niet nader omschreven oxiden kan het absorbens met ZnO ook COS en thiolen uit het gas verwijderen. Voor de verwijdering van thiofenen zijn deze absorbentia niet zonder meer geschikt. Daarvoor is een HDS katalysator nodig die de thiofenen omzet in H_2S . Bij onderzoek aan regeneratieve absorbentia is verwijdering van thiofenen gerapporteerd, maar dat is nog geen commercieel proces [11].

Op grote schaal kan dezelfde techniek worden toegepast, maar kunnen andere technieken voordeliger worden. Ook dan blijven absorbentia vaak een rol spelen als guard bed, om zeer lage restconcentraties te realiseren en om de katalysatoren te beschermen tegen storingen in het hoofdsysteem.

De volgende technieken zijn beschikbaar voor het verwijderen van S-verbindingen.

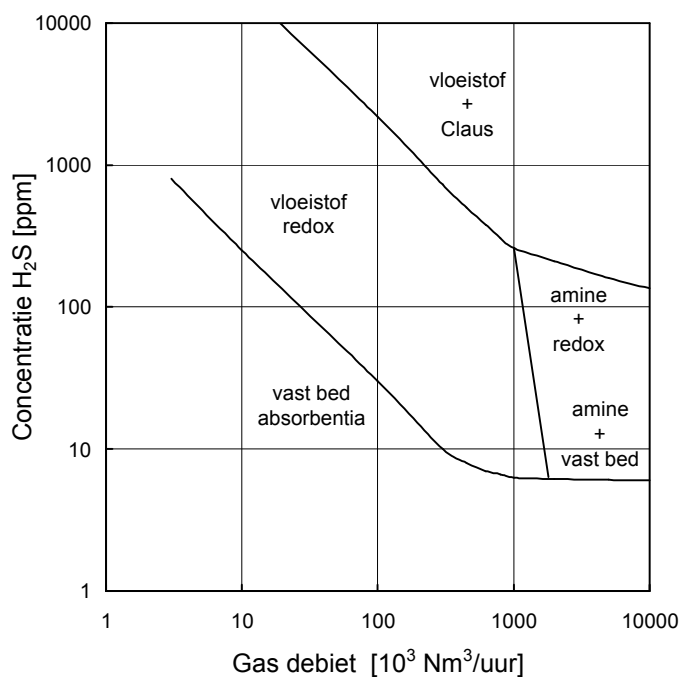
1. Absorptie door absorbentia op basis van FeO of ZnO. Het absorbens wordt gewoonlijk als chemisch afval afgevoerd, maar regeneratie is ook mogelijk.
2. Fysische absorptie in organische oplosmiddelen bij een druk van minstens 20 bar. Het oplosmiddel wordt geregenereerd door het te verhitten of door de druk te verlagen. Voorbeelden zijn het Rectisol en Selexol proces. Daarna wordt gewoonlijk het Claus proces gebruikt om elementair S te produceren.
3. Absorptie in een alkalische oplossing of met amine, gevolgd door opwerking tot elementair S via het Claus proces.
4. Oxidatie in een vloeistof met bijvoorbeeld ijzeroxide of ijzercyanide, gevolgd door reductie met lucht tot elementair S. Dit wordt toegepast in het SulFerox proces.
5. Adsorptie aan zeolieten of actieve kool.
6. Biologische verwijdering, bijvoorbeeld zoals ontwikkeld door Paques.

In principe kunnen ook membranen worden toegepast, maar de scheiding van componenten is vooralsnog onvoldoende. Enkele karakteristieken van de hierboven genoemde technieken zijn samengevat in Tabel 4.5. Bij de processen die met oplosmiddelen werken (2, 3, 4 en 6) is de werkt temperatuur (ruim) onder het waterdauwpunt van productgas. Die processen onttrekken daarom water aan het productgas of vereisen dat het water in een voorgaande stap wordt verwijderd. Ook zeolieten (5) kunnen water onttrekken aan het productgas. Het hangt van de volgende stappen in het SNG proces af of het verwijderen van water een voor- of nadeel is.

Tabel 4.5 *Karakteristieken van technieken voor S-verwijdering.*

Techniek ¹	Voordelen	Nadelen	Effect op CO ₂	Effect op org-S
1	Weinig afhankelijk van druk Ruime beschikbaarheid absorbentia	Afval Produceert bij regeneratie S-rijk gas	Selectief voor H ₂ S	Voor COS en thiolen beschikbaar, onzeker voor thiofenen
2	Veel toegepast Oplosmiddel goed te regenereren Verwijdert ook HCN en Hg	Vergt hoge druk Verwijdert ook koolwaterstoffen Hoog energieverbruik of duur oplosmiddel	Verwijdert ook CO ₂	Verwijdert alle organische S-verbindingen
3	Relatief eenvoudig Veel toegepast	Corrosie Vergt veel warmte voor regeneratie	Kan H ₂ S selectief verwijderen, maar met amine ook CO ₂	Met amine deels, met K ₂ CO ₃ ook sporen
4	Kan S direct in elementaire vorm leveren	Veel ruimte nodig Lage kwaliteit S	Selectief voor H ₂ S	Ook voor thiolen, niet voor COS
5		Produceert bij regeneratie S-rijk gas	Kan selectief zijn voor H ₂ S, maar kan ook CO ₂ verwijderen	Ook mogelijk voor organische S-verbindingen
6	Milde condities Beperkte kapitaalkosten	Onzeker of techniek werkt voor productgas	Selectief voor H ₂ S	Onbekend

¹ Zie tekst voor omschrijving.



Figuur 4.26 *Toepassingsgebied van technieken voor S-verwijdering (ontleend aan [12]).*

De keuze tussen de verschillende technieken hangt onder andere af van de hoeveelheid S die moet worden verwijderd. Figuur 4.26 geeft een indruk van het toepassingsgebied van een aantal technieken. Het is niet precies duidelijk welke criteria zijn gebruikt om de grenzen te bepalen. Voor toepassing van het Claus proces (2, 3) is de ondergrens gelegd bij een S-productie van ongeveer 5 ton/dag. Voor het redox proces (4) komt de gegeven ondergrens neer op een S-productie van ongeveer 100 kg/dag. Waarschijnlijk is dat ook de ondergrens waarbij een regeneratief proces met vast absorbens aantrekkelijk wordt. Zonder hergebruik wordt bij die grens minstens 300 kg/dag aan afval geproduceerd.

Productgas uit de MILENA vergasser bevat ongeveer 100 ppm H_2S wanneer onbehandeld hout de brandstof is. Met andere brandstoffen kan de H_2S concentratie een stuk hoger zijn. Op basis daarvan zouden met schoon hout als brandstof vaste absorbentia voor S-verbindingen het meest geschikt zijn tot een debiet van 20.000 Nm^3/uur . Dat komt neer op een schaal van 100 MW. Bij verdere opschaling komt eigenlijk alleen het SulFerox proces in aanmerking. De situatie ligt anders als S-verwijdering wordt gecombineerd met CO_2 -verwijdering. Dan komt ook het gebruik van amines of van het Rectisol of Selexol proces in aanmerking.

4.3.2.3 Verwijdering van CO_2

Volgens de specificaties voor levering aan een regionaal aardgasnet mag Groen Gas hooguit 6% CO_2 bevatten [10]. Om te kunnen voldoen aan de vereiste Wobbe index moet de concentratie lager zijn. Omdat productgas ongeveer 20% CO_2 bevat moet dat ergens in het productieproces verwijderd worden. Dat kan gebeuren als een van de laatste stappen, na de methanisering, of in een stap vóór de methanisering. Beide mogelijkheden worden hier toegelicht.

CO_2 verwijdering na methanisering

Als na de methanisering eerst H_2 en H_2O zijn verwijderd bevat het gas ongeveer gelijke hoeveelheden CH_4 en CO_2 . In dat opzicht lijkt het op stortgas en op biogas uit vergisting. Technieken die daarbij worden toegepast om CO_2 te verwijderen zijn daarom ook voor gas uit methanisering bruikbaar. Informatie daarover is onder andere te vinden in rapporten van IEA Bioenergy [13] en het Platform Nieuw Gas [14].

Bijna alle processen voor CO_2 -verwijdering vereisen gas op een druk van 5 tot 10 bar. Alleen absorptie in een amine oplossing kan bij atmosferische druk plaatsvinden. Dat proces heeft als voordeel een laag CH_4 -verlies. Een nadeel is dat regeneratie van het oplosmiddel veel warmte kost. Bij SNG is dat minder belangrijk dan bij biogas, omdat de SNG productie veel warmte levert. Het regeneratieproces kan gebruik maken van relatief lage kwaliteit warmte die toch niet efficiënt te gebruiken is voor de productie van elektriciteit via een stoomcyclus.

CO_2 verwijdering vóór methanisering

Verwijderen van CO_2 uit productgas vóór methanisering heeft alleen zin als ook een shift reactor in het systeem wordt opgenomen. Anders bevat het productgas niet genoeg H_2 om te voorkomen dat de methaniseringskatalysator via reactie (4.7) weer CO_2 produceert. Als de shift reactie plaatsvindt bij relatief lage temperatuur wordt teveel H_2 gevormd. Dat kan gunstig zijn om een restant CO_2 via vergelijking (4.8) om te zetten. Gebruikelijk is om slechts een deelstroom van het productgas door de shift reactor te leiden. De grootte van de deelstroom wordt dan afgestemd op de gewenste hoeveelheid H_2 .

Als voor de shiftreactie een zogenaamde zure katalysator wordt gebruikt die bestand is tegen S, kunnen CO_2 en S in één proces worden verwijderd na de shift reactor. Dat kan bijvoorbeeld met het Rectisol, Selexol of een amine proces (zie paragraaf 4.3.2.2). In feite worden toch meerdere stappen toegepast om H_2S en CO_2 te scheiden. Of dat aantrekkelijk is hangt weer af van de schaal die nodig is om S uit H_2S te produceren⁸.

⁸ Het is ook mogelijk H_2S en CO_2 niet te scheiden maar samen ondergronds op te slaan. Dat zal de acceptatie van ondergrondse CO_2 -opslag niet bevorderen. Bij de Dakota Gas installatie, die SNG uit bruinkool produceert, worden H_2S en CO_2 naar een andere locatie getransporteerd en geïnjecteerd in een olieveld om de productie te verhogen.

Als een katalysator wordt gebruikt die niet bestand is tegen S moet dat eerst worden verwijderd. Omdat voor de shiftreactie H_2O nodig is en een temperatuur van ongeveer 300°C is het niet aantrekkelijk voor het verwijderen van S een proces te gebruiken waarbij het productgas ver wordt gekoeld en gedroogd. Het ligt voor de hand dan te kiezen voor een vast absorbens op basis van ZnO .

4.4 Taak D: systeem integratie studie

De verschillende onderdelen in een installatie voor de productie van SNG uit biomassa via vergassing zijn niet los van elkaar te optimaliseren. De beste condities voor het ene onderdeel kunnen leiden tot problemen bij een ander onderdeel. Zo werkt de OLGA teerverwijdering efficiënter voor gas met een laag vochtgehalte, terwijl dat bij de katalysatoren ongewenst is vanwege het risico op vorming van koolstof. De schakeling van verschillende stappen in het proces en de condities waarbij die stappen worden uitgevoerd kunnen grote gevolgen hebben voor het rendement en de kosten van het systeem.

De systeem integratie studie moet de wisselwerking tussen de proces stappen duidelijk maken en leiden tot een optimaal systeem. Daarbij moet niet uit het oog worden verloren dat optimaal in technisch opzicht iets anders kan betekenen dan optimaal in economisch opzicht. In dit stadium is nog geen definitieve keuze voor een bepaald systeem mogelijk. Er ontbreken nog te veel gegevens over de procescondities en over de kosten van onderdelen op de beoogde schaal. De systeem integratie studie kan alleen de richting aangeven voor de technische ontwikkeling en duidelijk maken welke aanvullende informatie nodig is.

Vergassingstechnologie

Het SNG onderzoek bij ECN gaat uit van de MILENA technologie voor vergassing en de OLGA technologie voor teerverwijdering. Om de keus voor die technologieën te onderbouwen is een studie uitgevoerd waarin het ECN concept is vergeleken met systemen voor SNG productie op basis van twee andere typen vergasser. Over deze studie is een artikel geschreven dat is aangeboden ter publicatie [15]. Hier volgt een korte samenvatting daarvan.

Uitgangspunt van de studie is de productie van SNG uit droog hout op 1 GW_{th} schaal (brandstof input). Vergeleken zijn systemen op basis van drie vergassingstechnologieën:

1. Entrained Flow (EF) vergassing met O_2 bij 30 bar en 1300°C .
2. Circulating Fluidised Bed (CFB) vergassing met O_2 op 10 bar en 850°C .
3. Indirecte vergassing met gebruik van lucht en MILENA technologie op atmosferische druk en 870°C ⁹.

Geen van deze technologieën is op deze schaal met hout als brandstof bewezen. Wel is er verschil in het stadium van ontwikkeling:

- EF drukvergassing van kolen is commercieel op deze schaal. Covergassing van kolen en biomassa is bewezen met een klein aandeel biomassa. Onderzoek loopt naar covergassing met 30% tot 40% hout. Voor bedrijf op 100% biomassa is een voorbehandeling nodig. In de studie is uitgegaan van torrefactie, een proces dat nog in ontwikkeling is.
- CFB drukvergassing van hout met lucht is gedemonstreerd op 18 MW schaal. De installatie wordt omgebouwd voor gebruik van O_2 .
- Indirecte vergassing van hout op atmosferische druk is gedemonstreerd op basis van Silvagas en FICFB technologie op respectievelijk 50 MW en 8 MW schaal. De MILENA technologie is nog in ontwikkeling en wordt binnenkort getest op 0,8 MW schaal.

Bij de vergelijking is steeds uitgegaan van hout met 15% vocht als brandstof. Er is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van dezelfde technologie voor de gasreiniging en voor de omzetting van syngas of productgas in SNG. Warmte die vrijkomt bij afkoelen van syngas of productgas

⁹ Deze relatief hoge temperatuur volgt uit de veronderstelling dat teer uit het productgas wordt verwijderd en teruggevoerd naar de MILENA combustor.

Tabel 4.6 Rendement van SNG productie uit hout via EF, CFB en MILENA vergassing¹⁰.

Proces stap	EF	CFB	MILENA
Torrefactie	93% ¹	nvt	nvt
Vergassing	77,4%	74,9%	81,1%
Shift+Methanisering	73,9%	85,6%	87,5%
Totaal naar SNG	53,2%	64,1%	70,9%
E-productie/verbruik ²	1,9%	-5,3%	-3,1%
Netto systeem	55,1%	58,8%	67,8%

¹ Dit rendement is op basis van de onderste verbrandingswaarden van de ingaande en geproduceerde brandstof. Het elektriciteitsverbruik van het proces is nog niet goed bekend en voorlopig gesteld op 1%.

² Netto productie of verbruik van elektriciteit is omgerekend naar extra opbrengst of verbruik van SNG. Daarbij is aangenomen dat SNG met 60% rendement kan worden omgezet in elektriciteit met behulp van een STEG installatie.

Het systeem op basis van EF vergassing kan uit de vrijkomende warmte meer elektriciteit produceren dan het systeem vraagt voor o.a. O₂-productie en compressie. De andere twee concepten vragen meer elektriciteit dan uit de vrijkomende warmte te produceren is. Voor een eerlijker vergelijking van de systemen is daarom aangenomen dat de benodigde elektriciteit wordt geproduceerd uit SNG met een rendement van 60%. Voor het EF systeem is het overschot aan elektriciteit op dezelfde manier omgerekend naar een besparing aan SNG. Door deze correctie komt het EF systeem qua rendement dichterbij de andere twee, maar wordt het voordeel van het MILENA systeem op het beste presterende alternatief alleen maar groter.

Optimalisatie MILENA systeem

Het in Tabel 4.6 gepresenteerde rendement is gebaseerd op het gebruik van hout met 15% vocht als brandstof. Dat is een reële waarde voor houtpellets of voor hout uit recycling, maar een lage waarde voor vers hout. Bij oogsten bevat dat ongeveer 50% vocht. Via drogen aan lucht kan het vochtgehalte dalen tot 25%. Als hout met 25% vocht wordt gebruikt daalt het rendement met 1,5% ten opzichte van het resultaat bij 15% vocht. Maar als er restwarmte beschikbaar is om het hout te drogen kan het rendement (op LHV basis) zelfs met 1,5% stijgen.

Bij de berekeningen is uitgegaan van een vochtgehalte van ongeveer 55% in productgas voor methanisering. Ongeveer de helft van het vocht wordt na OLGA toegevoegd (zie het systeem schema in Figuur 4.27). Als een hoger vochtgehalte nodig is om de vorming van koolstof te voorkomen blijft er minder stoom over om elektriciteit te produceren en daalt het rendement. Het effect blijft beperkt zolang er voldoende stoom van relatief lage kwaliteit beschikbaar is.

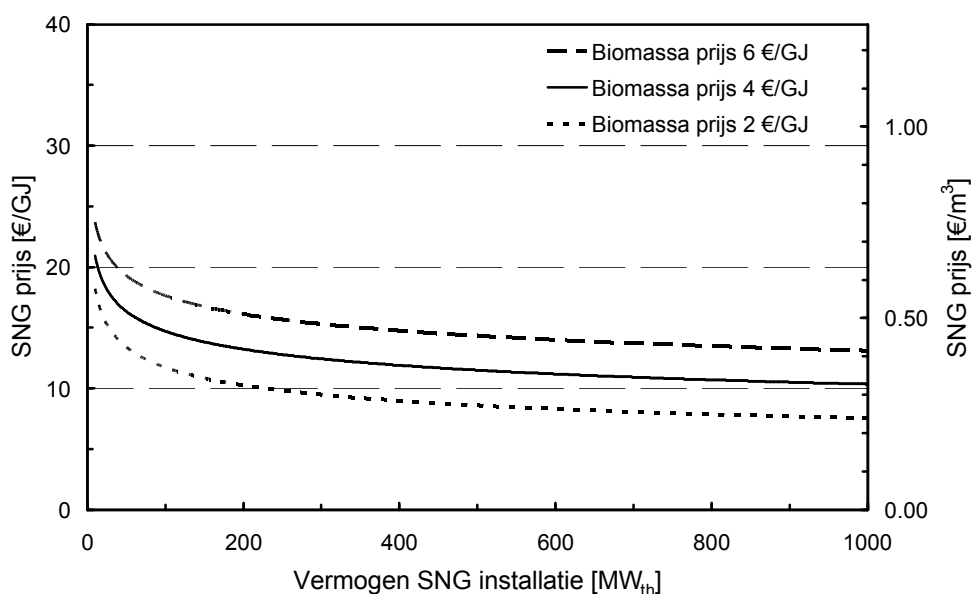
In het schema van Figuur 4.27 is de afkoeling van het productgas voor een deel benut om verbrandingslucht voor MILENA voor te verwarmen. Daarvoor is een warmtewisselaar nodig tussen lucht en brandbaar productgas. Uit praktische en veiligheidsoverwegingen kan het zinvol zijn een andere oplossing te kiezen. Een van de mogelijkheden is injectie van een waternevel. De afkoeling van productgas wordt dan direct gebruikt voor de productie van stoom die voor de methanisering nodig is. De verbrandingslucht kan worden verwarmd met rookgas uit de MILENA naverbrander. Het systeem levert dan iets minder hoogwaardige stoom en iets meer laagwaardige stoom voor de productie van elektriciteit. Het hogere vochtgehalte in productgas maakt de gasreiniging iets minder effectief en leidt tot een groter gasvolume dat moet worden gecomprimeerd en dus tot een iets hoger verbruik van elektriciteit. Per saldo daalt het systeemrendement iets, maar de besparing op een warmtewisselaar voor productgas en het vermijden van daaraan gerelateerde problemen kan deze optie economisch aantrekkelijk maken.

¹⁰ Het rendement is berekend op basis van de onderste verbrandingswaarde (LHV) van hout met 15% vocht en de LHV van droog gas.

Voorlopig is aangenomen dat water en CO₂ na de methanisering worden verwijderd. Het is ook mogelijk dat te doen vóór de methanisering. Als het gas pas na de CO₂-verwijdering wordt gecomprimeerd bespaart dat elektriciteit, omdat het gasvolume dan kleiner is. Wel moet eerst in een shift reactor zoveel extra H₂ worden geproduceerd dat de methanisering via reactie (4.5) kan verlopen. Voor de shift reactor zijn weer minstens twee opties beschikbaar: er kan gebruik gemaakt worden van een "zure" katalysator die bestand is tegen S-verbindingen of van een katalysator die voorafgaande verwijdering van S-verbindingen vereist. Na een zure katalysator kunnen desgewenst CO₂ en S-verbindingen worden verwijderd in één stap (zie Tabel 4.5).

Economie

Zoals in het rapport over het voorgaande project al is gemeld vormt de prijs van biomassa een belangrijke factor in de uiteindelijke prijs van uit biomassa geproduceerd SNG [6]. Figuur 4.28 toont de totale productiecosten op basis van de geschatte investeringskosten voor installaties met een vermogen (biomassa input) van 10 MW tot 1000 MW. Als lokale biomassa beschikbaar is voor een prijs van 2 €/GJ (ongeveer 30 €/ton) kan op een schaal van 100 MW bio-SNG geproduceerd worden voor ongeveer 12 €/GJ (0,38 €/m³). Bij een biomassa prijs van 4 €/GJ is een installatie van 400 MW nodig om dezelfde productiecosten te halen. Bij een 1000 MW installatie (met grootschalige import van biomassa) kan bij een biomassa prijs van 4 €/GJ de bio-SNG productieprijs dalen tot 10,3 €/GJ (0,33 €/m³).



Figuur 4.28 *Productiecosten van SNG uit biomassa als functie van de grootte van de installatie bij verschillende biomassa prijzen.*

Volgens de werkgroep Groen Gas [16] zou de grootschalige productie van Groen Gas via vergisting van GFT 0,46 tot 0,71 €/m³ kosten. Bij covergisting van reststromen zou het conversieproces 0,15 tot 0,17 €/m³ kosten, maar dat is exclusief de kosten voor de reststromen. In de SDE regeling 2009 is het basisbedrag voor Groen Gas uit GFT vergisting gesteld op 0,465 €/m³ en voor Groen Gas uit covergisting op 0,583 €/m³. Voor gas uit waterzuivering of stortgas is het basisbedrag 0,218 €/m³ [17].

Voor zover nu te bezien, zullen de productiecosten van bio-SNG lager worden dan die van Groen Gas via vergisting en hoger dan die van Groen Gas uit waterzuivering of stortgas. De route via vergassing heeft als voordeel het grotere potentieel, als grootschalige import van biomassa op verantwoorde wijze mogelijk is. Een ander voordeel is dat CO₂ wordt afgescheiden op voldoende grote schaal om die CO₂ op te slaan in bijvoorbeeld een leeg gasveld. Daarmee kan de CO₂-reductie bijna worden verdubbeld. Vooralsnog is dat een optie die in de maatschappij duidelijk weerstand oproept. Als CO₂-opslag geaccepteerd wordt, komt het

prijsverschil tussen bio-SNG en fossiel aardgas neer op een CO₂-reductieprijs van ongeveer 60 €/ton. Zonder CO₂-opslag wordt dat ongeveer 110 €/ton. In beide gevallen scoort bio-SNG duidelijk beter dan 2^e generatie bio-brandstoffen en zon-PV. Met CO₂-opslag is CO₂-reductie via bio-SNG even duur als via grootschalige windenergie op zee [18], zonder CO₂-opslag is de bio-SNG optie duurder.

Conclusie

De systeem studie laat zien dat met behulp van een MILENA vergasser biomassa is om te zetten in SNG met een rendement van 71%. Als het verbruik aan elektriciteit in rekening wordt gebracht is het resultaat ongeveer 3% lager. Bij gebruik van verse (natte) biomassa kan het rendement een paar procent hoger zijn. Andere vergassingstechnologieën leveren een systeem rendement (inclusief verrekening van elektriciteit) van 55% tot 59%.

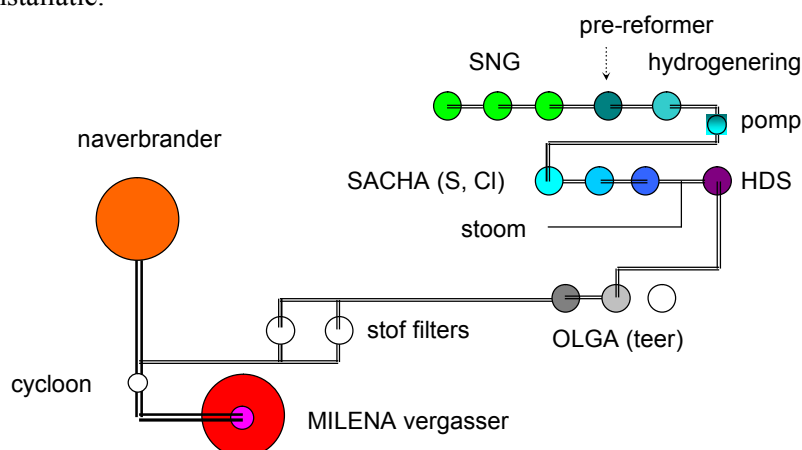
Uit praktische overwegingen kan het nodig of gewenst zijn onderdelen anders uit te voeren dan in de systeem studie is aangenomen. Het rendement zal daardoor iets lager uitvallen. De technische ontwikkeling is nog niet zo ver gevorderd dat de voordelen van een hoger rendement economisch kunnen worden afgewogen tegen die van een mogelijk hogere betrouwbaarheid.

4.5 Taak E: laboratorium schaal test faciliteit

Zoals vermeld in paragraaf 4.2.3 is geen volledig nieuwe installatie gebouwd, maar is de bestaande test opstelling aangepast. Dat omvat het verbeteren van de productgas reiniging en het geschikt maken van de installatie voor langduriger testen en onbemand bedrijf. Er zijn geen onderdelen toegevoegd om het product na de methaniseringsreactoren op te werken tot aardgas kwaliteit.

4.5.1 Aanpassing laboratorium test faciliteit

De eerste aanpassing van de laboratorium installatie betreft het toevoegen van een HDS reactor om organische S-verbindingen om te zetten in H₂S dat vervolgens in een al bestaande reactor met een commercieel absorbens wordt verwijderd. Na de nieuwe reactor is een voorziening aangebracht om stoom toe te voegen aan het productgas en zo de vorming van koolstof te onderdrukken. Meer details zijn te vinden in sectie 4.3. De eerste SNG reactor is gevuld met een katalysator om C₂H₄ te hydrogeneren tot C₂H₆. De andere SNG reactoren zijn gevuld met dezelfde katalysator als voorheen. De tweede reactor dient C₆H₆ en C₇H₈ om te zetten, de laatste drie reactoren vormen CH₄. Figuur 4.29 geeft een overzicht van de onderdelen van de aangepaste installatie.



Figuur 4.29 Schema van laboratorium installatie voor SNG productie.

De tweede aanpassing betreft voorzieningen om de gasanalyse langduriger en ononderbroken te kunnen bedrijven. In de eerste plaats is dat een voorziening om continu condenswater af te voeren uit de gasdroger die vóór de gasanalyse is geschakeld. Verder is bij de micro-GC's

overgeschakeld van een He/H₂ drager gas uit een kleine voorraadcilinder naar puur He uit het laboratorium leidingnet. Dat heeft als nadeel dat de H₂-concentratie niet meer betrouwbaar met de micro-GC's te meten is. De H₂-concentratie is alleen nog gemeten met een aparte detector die kruisgevoelig is voor andere componenten in het gas. Ook voor CH₄, CO en CO₂ zijn gegevens beschikbaar van aparte detectoren. Die zijn alleen gebruikt ter controle van de goede werking van de micro-GC's.

De derde aanpassing betreft een mogelijkheid om de gasanalyse automatisch te kunnen schakelen tussen tien posities bij de gasconditionering en methanisering. Daarvoor is een computergestuurde schakelkraan aangeschaft en geïnstalleerd en zijn er verwarmde leidingen aangelegd van de verschillende posities naar de schakelkraan en de gasanalyse. Voor de besturing van de schakelkraan is een programma geschreven dat het mogelijk maakt een vaste procedure te volgen of handmatig een meetpositie te kiezen.

Andere aanpassingen waren vooral nodig om de veiligheid te kunnen garanderen bij onbemand bedrijf. Alle SNG reactoren zijn voorzien van een overdrukventiel met afvoer via een waterslot naar buiten. Bij een eventuele verstopping kan de overdruk in de reactoren nu niet verder oplopen dan tot de ca. 50 mbar waarbij de overdrukventielen openen. Op de overdrukleiding is bij elke SNG reactor een thermokoppel gemonteerd. Als de daar gemeten temperatuur stijgt boven een in te stellen alarmwaarde, omdat er continu heet gas via de overdrukleiding wordt afgevoerd, schakelt het besturingsprogramma de booster pomp uit die productgas voor de SNG reactoren aanzuigt. Het programma schakelt de booster pomp ook uit als de voordruk te laag wordt of als door een alarm in een ander deel van de installatie de MILENA vergasser gestopt is. Dat voorkomt dat lucht wordt aangezogen door de SNG reactoren. Door oxidatie van de katalysatoren zouden de reactoren anders oververhit kunnen raken. Voor extra veiligheid wordt aan de SNG reactoren continu een kleine hoeveelheid H₂ toegevoerd.

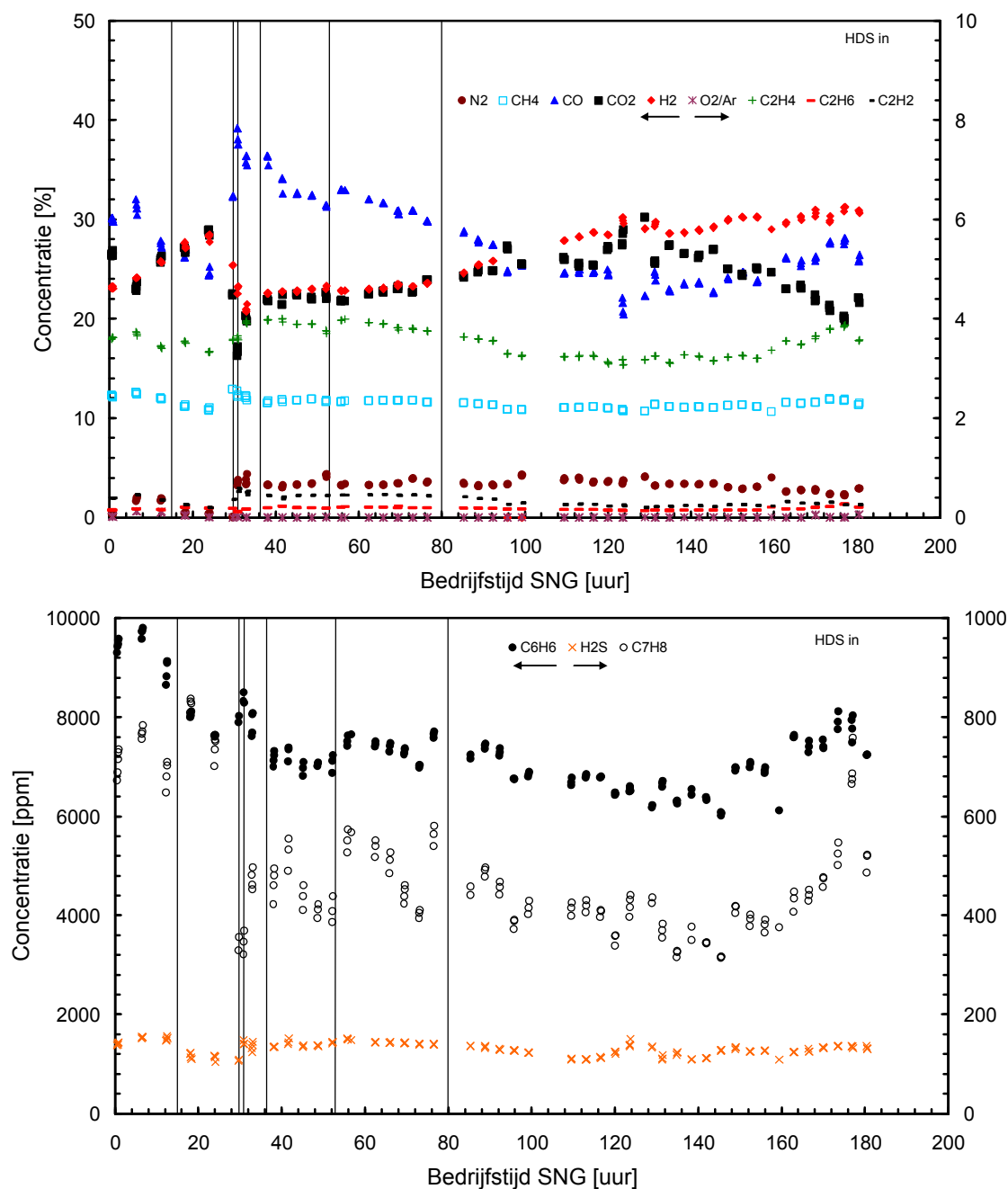
4.5.2 Duurtest SNG productie

Kort voor het einde van het project is in november 2008 een duurtest uitgevoerd om te kunnen bepalen hoeveel voortgang is geboekt sinds de duurtest van twee jaar eerder waarvan enkele resultaten zijn besproken in paragraaf 4.2.1.

Voor de duurtest is een brandstof gebruikt met een laag vochtgehalte. Er is op gewichtsbasis 15% stoom toegevoegd om het gebruik van brandstof met ongeveer 20% vocht te simuleren. Van het geproduceerde gas is een deelstroom van gemiddeld 0,7 Nm³/uur (op droge basis) door de Olga teerverwijdering geleid en door de HDS reactor. Na de HDS reactor is extra stoom toegevoegd om het vochtgehalte van het gas te verhogen tot ruim 50% en zo de vorming van roet in de SNG reactoren te voorkomen. Aan het gas is 0,042 Nm³/uur Ar toegevoegd om het debiet te kunnen bepalen. Ook is 0,012 Nm³/uur H₂ toegevoegd om de SNG reactoren onder reducerende condities te houden als de toevoer van productgas zou stoppen door bijvoorbeeld het uitvallen van de vergasser.

Het eerste deel van de duurtest is geplaagd door storingen. Deels waren die het gevolg van vervuiling in de installatie, deels kwamen ze voort uit aangebrachte wijzigingen bij de gasreiniging, gasconditionering en SNG reactoren. In deze periode zijn de reactoren met Ni katalysator 36 uur in bedrijf geweest, verdeeld over 4 perioden van 15, 15, 1 en 5 uur. Een deel van deze 36 uur is minder stoom toegevoerd dan gewenst. De stoomtoevoer bij de MILENA vergasser was 4 uur defect en de stoomtoevoer bij de gasreiniging gedurende 16 uur. Hierdoor zijn condities opgetreden waarbij roet kan zijn gevormd op de katalysatoren.

Omdat onderdelen van de installatie tijdens opstart en herstart een voor een in bedrijf worden genomen is de totale bedrijfstijd van verschillende onderdelen niet gelijk. De katalysatoren voor omzetting van koolwaterstoffen zijn 7 uur langer in bedrijf geweest, de S en Cl verwijdering 13 uur langer. De OLGA teerverwijdering en MILENA vergasser zijn nog langer in bedrijf geweest.

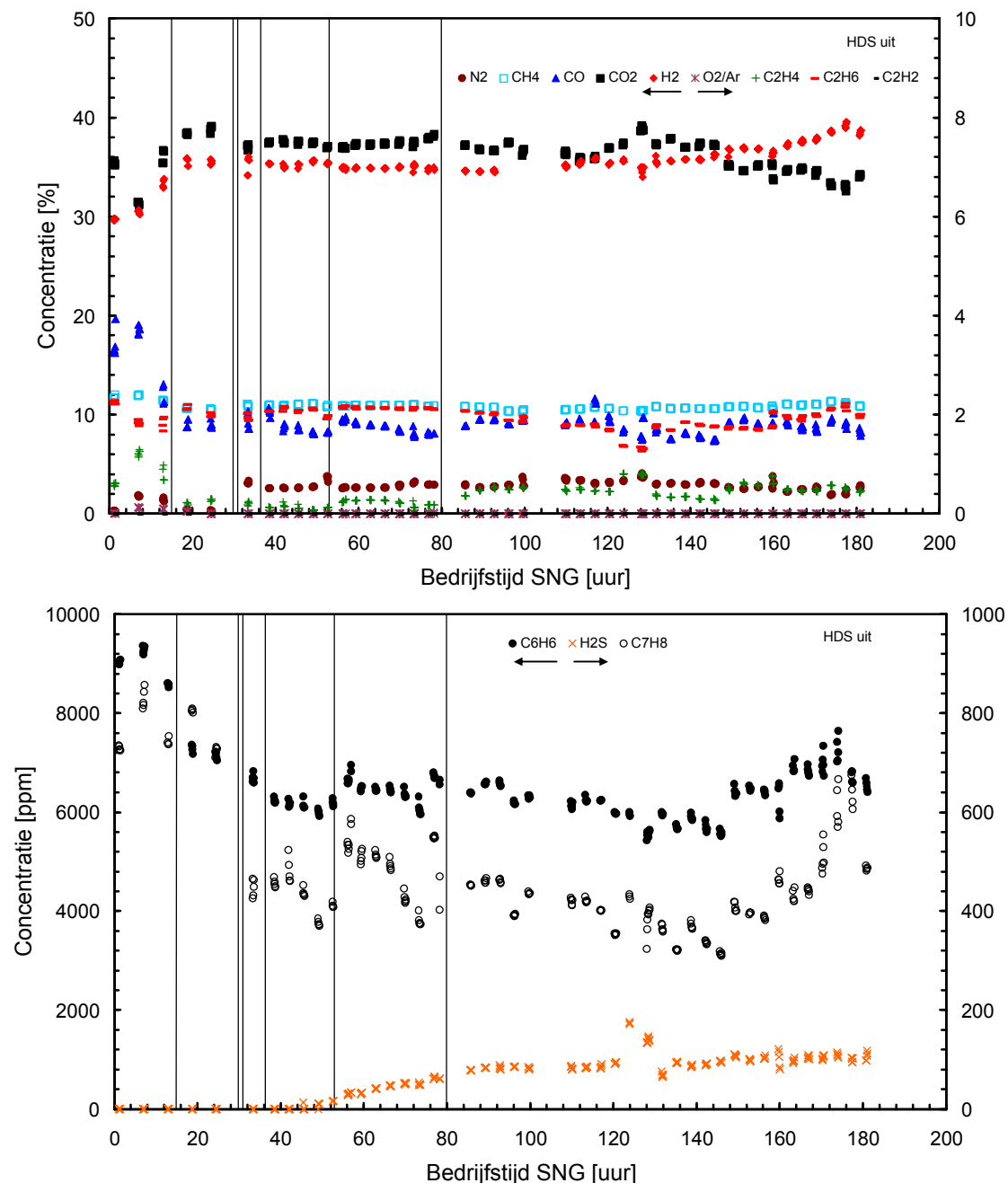


Figuur 4.30 *Samenstelling productgas na de Olga teer verwijdering¹¹. Verticale lijnen geven onderbrekingen van de test aan.*

Na 30 uur bedrijf van de Ni katalysatoren is het bedmateriaal in de MILENA vergasser vervangen. Omdat vers bedmateriaal in het begin katalytisch minder actief is en meer stof oplevert raakte de cycloon na de MILENA vergasser snel verstopt door teer en stof. Besloten is de cycloon te verwijderen, omdat de installatie toch nog een heetgasfilter bevat voor stofverwijdering. Ook bij de inlaat van OLGA is het leidingwerk aangepast om de kans op verstopping te verkleinen. Na deze aanpassingen verliep de rest van de duurtest praktisch zonder problemen. De MILENA vergasser is nog een uur uit bedrijf geweest om gaslekkage bij de voedingsbunker te verhelpen en een paar minuten door storing bij een druksensor. Verder is de test een of twee keer per dag kort onderbroken om stof weg te blazen uit de leiding naar het heetgasfilter.

¹¹ De concentraties C₆H₆ en C₇H₈ zijn het meest gevoelig voor het schakelen van de gasanalyse tussen verschillende punten. Daardoor nemen de gemeten waarden toe in de tijd tijdens elke meetperiode van een half uur.

Tijdens het tweede deel van de duurtest zijn de reactoren met Ni katalysator 147 uur in bedrijf geweest. De andere katalysatoren en S en Cl verwijdering zijn 4 tot 6 uur langer in bedrijf geweest. In totaal zijn de SNG reactoren tijdens de duurtest 183 uur in bedrijf geweest. Figuur 4.30 geeft de samenstelling van het productgas na de Olga teerverwijdering. Uit vergelijking met metingen direct na de vergasser blijkt dat Olga ongeveer 15% van C_6H_6 en 30% tot 40% van C_7H_8 verwijdert.



Figuur 4.31 Samenstelling productgas na de HDS reactor.

Het verwisselen van het bedmateriaal na 30 uur leidt tot meer CO en minder H_2 en CO_2 . In de loop van de tijd wordt het bedmateriaal katalytisch actiever en verschuift de samenstelling weer naar minder CO en meer H_2 en CO_2 . Uit de massabalans is berekend dat het vochtgehalte in het gas daalt van 30% na 40 uur tot 24% na 140 uur. Het droog gas volume neemt in die periode met ongeveer 10% toe¹². De CH_4 concentratie daalt een paar procent, maar de totale hoeveelheid

¹² Als de shift reactie (vergelijking 4.6) meer H_2 produceert neemt het volume droog gas toe bij gelijk blijvend volume nat gas. De in droog gas gemeten concentraties van niet bij de shift reactie betrokken gassen dalen daardoor.

neemt iets toe. De hoeveelheid C_2H_4 daalt ongeveer 10% en de hoeveelheid C_2H_2 halveert. Tussen 122 en 128 uur is de vergasser bedreven met veel stoom. Dat levert vooral minder CO en meer CO_2 . Na 160 uur is het vergassingsproces verstoord. Door een tekort aan bedmateriaal lekt productgas naar de verbrandingszone. Daar stijgt de temperatuur, maar omdat het warmtetransport verslechtert, daalt de temperatuur in de vergassingszone. Dat is ook te zien aan de samenstelling van het productgas, met name aan de stijging van de hoeveelheid C_7H_8 .

Figuur 4.31 geeft de samenstelling van het productgas na de HDS reactor. Vergelijking met Figuur 4.30 maakt duidelijk dat de HDS katalysator de shift reactie bevordert. De katalysator verwijdert C_2H_4 en C_2H_2 vrijwel volledig en zet ze grotendeels om in C_2H_6 . De concentraties CH_4 , C_6H_6 en C_7H_8 dalen iets door verdunning als gevolg van de shift reactie. Dankzij de shift activiteit van de HDS katalysator is de samenstelling van het gas voor de methanisering vrijwel constant.

De eerste 50 uur verwijdert de HDS reactor H_2S . Daarna loopt de H_2S concentratie aan de uitlaat op tot waarden vergelijkbaar met die aan de inlaat. Kennelijk is de katalysator na 80 tot 100 uur volledig gesulfideerd¹³. De nageschakelde SACHA S-verwijdering voorkomt dat H_2S de SNG katalysatoren bereikt. De concentraties van verschillende S-verbindingen zijn een aantal keren nauwkeurig bepaald. Tabel 4.7 geeft een overzicht van de resultaten voor C_4H_4S (thiofeen) en H_2S .

Tabel 4.7 Concentraties in ppm van C_4H_4S en H_2S .

Tijd [uur]	C_4H_4S HDS in	C_4H_4S HDS uit	C_4H_4S SACHA uit	H_2S SACHA in	H_2S SACHA uit
15	13,9	1,5	1,4	<0,1	0,4
57	16,7	1,4	3,6	32	0,7
78	14,7	3,1	2,8	55	0,2
105	14,9	3,0	6,2	76	0,2
124	10,4	3,9	4,5	118	0,4

De resultaten laten zien dat H_2S wordt verwijderd tot een niveau onder 1 ppm¹⁴. Dat geldt niet voor C_4H_4S , waarvan enkele ppm worden doorgelaten. Op basis van voorafgaande testen (zie paragraaf 4.3.1) zou twee tot drie keer meer katalysator nodig zijn geweest voor volledige verwijdering van C_4H_4S . Dat is met de beschikbare installatie niet te realiseren. De resultaten suggereren dat de verwijdering van C_4H_4S langzaam slechter wordt. De schommelingen in de resultaten zijn te groot om dat met zekerheid vast te kunnen stellen, maar omdat de temperatuur in de reactor geleidelijk daalt, zou afnemende activiteit niet onverwacht zijn. In gas aan de ingang van de HDS reactor zijn ook methyl- en ethylmercaptaan gevonden in concentraties van 0,2 tot ruim 1 ppm. Deze verbindingen worden volledig verwijderd door de gasreiniging.

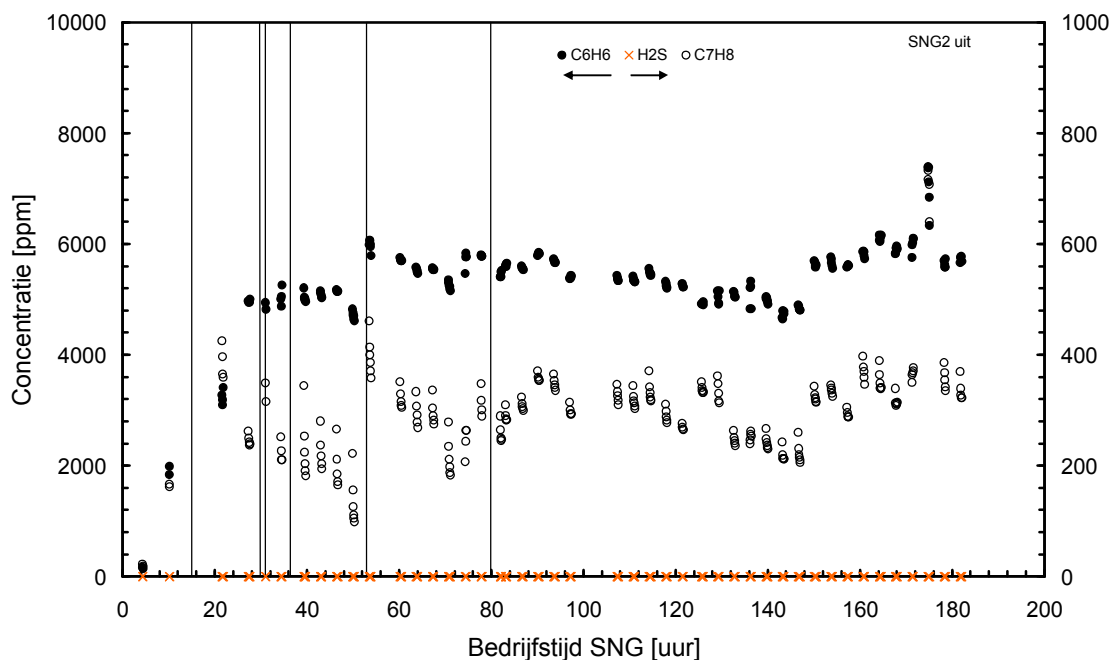
Na de HDS reactor bevat het gas nog een kleine hoeveelheid C_2H_4 . In de eerste SNG reactor wordt dat restant volledig omgezet in C_2H_6 . De tweede SNG reactor dient C_6H_6 en C_7H_8 om te zetten. Resultaten van de gasanalyse in Figuur 4.32 laten zien dat na 30 uur de katalysator niet meer actief is. Gezien het resultaat tijdens voorafgaande testen (zie paragraaf 4.3.1) is de katalysator kennelijk gedeactiveerd door onbedoeld bedrijf met weinig stoom. Bij een volgende test zal dat voorkomen moeten worden.

De drie SNG reactoren met Ni katalysator hebben de hele periode goed gefunctioneerd. Anders dan bij de duurtest waarover eerder is gerapporteerd (zie Figuur 4.20) is de drukval over de reactoren constant gebleven. De eerste van de drie reactoren vertoont wel tekenen van minder

¹³ Zoals eerder vermeld is de HDS katalysator bijna 20 uur langer in bedrijf geweest dan de SNG reactoren. De extra bedrijfstijd is vooral gerealiseerd tijdens de eerste 50 uur van de SNG duurtest.

¹⁴ De gemeten concentraties onder 1 ppm kunnen een artefact zijn, veroorzaakt door restanten H_2S die in de apparatuur kunnen achterblijven na metingen met hogere concentraties.

activiteit. Tot 100 uur bedrijfstijd worden daarin C_6H_6 en C_7H_8 volledig verwijderd, daarna lopen de concentraties geleidelijk op naar ruim 1000 ppm en 100 ppm. Ook C_2H_6 wordt in het begin wel omgezet maar aan het einde niet meer helemaal. Omdat de andere twee reactoren die verbindingen alsnog verwijderen verandert de samenstelling van het gas aan de uitgang van de installatie niet of nauwelijks.



Figuur 4.32 Samenstelling productgas na tweede SNG reactor.

De afsluitende duurtest heeft het volgende duidelijk gemaakt:

- De verwijdering van C_4H_4S met een HDS katalysator is mogelijk, maar vergt een groter reactorvolume.
- De HDS katalysator brengt het gas op watergas shift evenwicht.
- De HDS katalysator verwijdert C_2H_4 en C_2H_2 vrijwel volledig en zet die verbindingen grotendeels om in C_2H_6 .
- De katalysator voor het hydrogeneren van C_2H_4 tot C_2H_6 werkt goed.
- De katalysator voor het omzetten van C_6H_6 en C_7H_8 verliest nog steeds snel activiteit bij lage concentratie H_2O in het gas.
- De drie reactoren met Ni katalysator doorstaan een duurtest van bijna 200 uur prima, al is wel een zeker verlies aan activiteit te zien bij de eerste reactor. Of de verbetering te danken is aan het beter verwijderen van de S-verbindingen, aan het volledig verwijderen van C_2H_4 en C_2H_2 of aan de grotere hoeveelheid stoom in het gas is nog niet te zeggen.

4.6 Taak F: pilot schaal

Achtergrond

De eerste voorontwerpen voor de MILENA vergasser stammen uit 1998. Op dat moment was ECN nog druk bezig met onderzoek naar biomassa vergassing in een circulerend wervelbed (CFB). Dat heeft uiteindelijk geleid tot een duurtest van 700 uur bij ECN met de BIVKIN vergasser, gasreiniging en gasmotor [19] en in de marktintroductie van de technologie door HoSt [20]. In het laboratorium is tegelijkertijd gewerkt aan de ontwikkeling van de MILENA technologie.

Net als de eerder ontwikkelde Silvagas [21] en FICFB [22] processen, belooft het MILENA concept een meer volledige benutting van de brandstof en gas met een aanzienlijk hogere calorische waarde. Dit is inherent aan de indirecte vergassing, met ruimtelijke scheiding van de processen die warmte vragen en die warmte leveren en met warmtetransport door circulerend

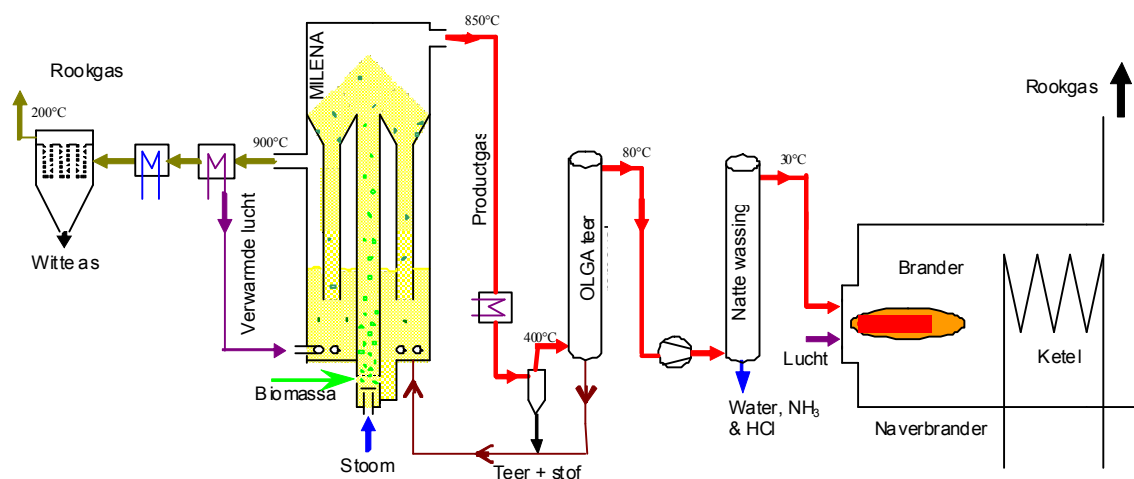
bedmateriaal. Dit bedmateriaal kan zand zijn of een katalytisch actief materiaal als olivijn. De drie concepten verschillen in de wijze van processcheiding, procescondities en realisatie van het warmtetransport.

In elke uitvoeringsvorm wordt biomassa verhit in een wervelbed met stoom als fluïdisatiegas. Door pyrolyse en reacties met stoom wordt de biomassa omgezet in productgas en een vast koolstofrijk restant (char). De char wordt in een tweede wervelbed verbrand met lucht. Warmte uit de verbranding van char wordt door circulerend bedmateriaal getransporteerd naar het eerste wervelbed waar voor de pyrolyse warmte nodig is. Anders dan bij directe vergassing, zoals in BIVKIN, komt N_2 uit de verbrandingslucht niet in het productgas terecht. Omdat de char in overmaat lucht volledig kan verbranden blijft alleen as over uit de biomassa.

Ontwerpproces pilot schaal vergasser

Het ontwerp van de pilot schaal MILENA is een iteratief proces geweest. Uitgangspunt bij de ontwikkeling van de technologie is dat het ontwerp op commerciële schaal realiseerbaar moest zijn. De eerste MILENA ontwerpen zijn daarom gemaakt voor een schaal van 10 MW_{th} . De daarbij voorziene toepassing was een WKK eenheid. Het geproduceerde gas moest verstoekt gaan worden in een gasmotor. Uitgangspunt voor het voorontwerp van de pilot installatie van ongeveer 1 MW_{th} is de uitvoeringsvorm die was voorzien voor de 10 MW_{th} vergasser. De pilot installatie is dus een "down-scaling" van een installatie op commerciële schaal.

De "basic" en "detailed" engineering van de MILENA pilot plant zijn gedaan door ECN. Binnen ECN is een rekenmodel ontwikkeld voor biomassa vergassing. Dit model is gebruikt voor het bepalen van de massa en energiebalans. De afdeling Engineering en Services (E&S) heeft van het MILENA ontwerp een 3D CAD model gemaakt en dit weer uitgewerkt tot constructie tekeningen. Industriële partijen zijn geraadpleegd tijdens de "detailed engineering" van de MILENA. Gouda Vuurvast is geraadpleegd voor het ontwerp van de vuurvaste bemetseling. HoSt is een opdracht verstrekt om constructietechnische adviezen te geven. Stork Thermeq is geraadpleegd over de benodigde aanpassingen aan de brander waarin het geproduceerde productgas verbrand moest worden. Dahlman is benaderd voor de benodigde aanpassingen aan de OLGA installatie die gebruikt wordt voor het reinigen van het MILENA productgas. Op basis van het door de afdeling E&S opgestelde tekeningenpakket zijn bij verschillende leveranciers offertes aangevraagd voor de bouw en montage van de reactor. HoSt & Klaas Zijlstra Metaalbewerking hebben de reactor gebouwd en gemonteerd. De vuurvaste bemetseling is geleverd door Gouda Vuurvast.



Figuur 4.33 *Schets van het MILENA pilotschaal systeem.*

De pilot schaal MILENA vervangt de BIVKIN vergasser die sinds 1996 in gebruik was. Deze vergasser was gekoppeld aan een gaskoeler, gasreiniging (OLGA + Gasreip), naverbrander en

gasmotor. De gasmotor is verwijderd, omdat dit geen onderzoeksonderwerp meer is. Testen hebben aangetoond dat het gas toegepast kan worden in een aangepaste gasmotor als het gas voldoende gereinigd is [19]. Het geïntegreerde BIVKIN / OLGA systeem heeft als basis gediend voor het MILENA / OLGA systeem. Een schets van het MILENA / OLGA pilotschaal systeem is gegeven in Figuur 4.33. Een groot aantal onderdelen is hergebruikt om de kosten voor de nieuwe MILENA faciliteit beperkt te houden.

Biomassa deeltjes (meestal hout) worden via een doseereenheid en cellensluis gevoed aan de vergasser. De biomassa komt in de vergassingsreactor (de riser) die gefluïdiseerd wordt met een kleine hoeveelheid stoom. Via gaten in de riser wordt opgewarmd bedmateriaal uit de verbrandingsreactor (combustor) toegevoerd. Het bedmateriaal verhit de biomassa tot een temperatuur waarbij de biomassa grotendeels in gas wordt omgezet. Het bedmateriaal koelt hierbij af. Bij het ontwerp is ervan uitgegaan dat het bedmateriaal met een temperatuur van 925°C in de riser komt en daar afkoelt tot 850°C.

Het vrijkomende productgas, voornamelijk CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ en hogere koolwaterstoffen, zorgt voor een verticale gassnelheid van ongeveer 6 m/s. Deze snelheid zorgt voor het verticale transport van het bedmateriaal naar de rustkamer. In de rustkamer worden de vaste deeltjes (bedmateriaal en char) gescheiden van het gas. Het gas verlaat de reactor aan de bovenkant.

Bedmateriaal en char komen via twee downcomers in de combustor die is uitgevoerd als Bubbling Fluidized Bed (BFB). Lucht dient als fluïdisatie medium en voor de verbranding van de char. De vrijkomende warmte zorgt voor opwarming van het circulerende bedmateriaal. De rookgassen verlaten de reactor. Het opgewarmde bedmateriaal wordt via de onderkant weer toegevoerd aan de riser.

Uit de MILENA vergasser komen dus rookgas en productgas. Het rookgas wordt gekoeld tot ongeveer 200°C. Een deel van de vrijkomende warmte wordt gebruikt om de verbrandingslucht naar de combustor op te warmen. Het rookgas wordt gereinigd met een doekenfilter. Verdere reiniging is naar verwachting niet nodig om aan emissie-eisen voor verbranding van schone biomassa te voldoen.

De stookgassen worden gekoeld tot 300°C – 400°C. Een cycloon zorgt voor verwijdering van een groot deel van het stof dat met het gas is meegevoerd uit de riser. Het resterende stof en de teer worden verwijderd in de OLGA gasreiniging. Teer kan teruggevoerd worden naar de combustor. Een natte scrubber is aanwezig om water uit te condenseren en een groot deel van de HCl en NH₃ te verwijderen. Na de scrubber wordt het gas licht in druk verhoogd en kan het gas naar de naverbrander of een eventuele andere toepassing.

Keuze schaalgrootte en ontwerpgegevens

De volgende uitgangspunten / wensen zijn gehanteerd bij het bepalen van de schaal:

1. Brandstofdeeltjes die ook commercieel als brandstof gebruikt worden, moeten gevoed kunnen worden (bijvoorbeeld houtchips, houtpellets en kippenmest).
2. De installatie moet autotherm bedreven kunnen worden (dus geen extra toevoer van warmte).
3. De bestaande productgaskoeler en gasreiniging (cycloon, OLGA en Gasreip) moeten hergebruikt worden.

Een voedingssysteem van de BIVKIN vergasser is hergebruikt voor de MILENA vergasser. De ervaring heeft geleerd dat met dit systeem biomassa gevoed kan worden die door een zeef valt van 15 x 15 mm. Met dit systeem kon een debiet van 90 kg/h stabiel gevoed worden. Deze waarde is aangehouden als minimum brandstof debiet. Voor een commerciële vergasser zou het wenselijk zijn om nog grotere deeltjes te kunnen voeden, maar de voorbereiding van brandstof tot een deeltjesgrootte van 15 x 15 mm is ook haalbaar voor een installatie op commerciële schaal.

Het warmteverlies neemt verhoudingsgewijs af bij toenemende grootte van een installatie. Op labschaal is het te verwachten warmteverlies enkele tientallen procenten. Door elektrische verwarming van de reactorwand kan dat tot vrijwel nul gereduceerd worden. Deze compensatie van het warmteverlies is voor een pilot schaal installatie niet aantrekkelijk. Het benodigde elektrische vermogen zou relatief groot worden. Het warmteverlies van de BIVKIN installatie bedroeg ongeveer 5% van de thermische input. De ervaring heeft uitgewezen dat desondanks procescondities ingesteld kunnen worden die representatief zijn voor de commerciële schaal. Een warmteverlies van 5% is dus acceptabel voor een CFB vergasser.

Het berekende warmteverlies van de MILENA vergasser is lager dan dat van de BIVKIN vergasser. Dat is te danken aan de integratie van het circulatiesysteem voor bedmateriaal (de downcomer) in de behuizing van de vergasser. Een CFB vergasser kent een uitwendig circulatiesysteem en dus in principe een hoger warmteverlies. Bij een indirecte vergasser moet het warmteverlies gecompenseerd worden door meer warmte in de combustor te ontwikkelen. Dit is eenvoudig te realiseren door in de combustor aardgas bij te stoken. Verwacht wordt dat dit op het overall proces weinig invloed heeft. Het warmteverlies was dus geen argument om een grotere schaal dan de 500 kW_{th} van BIVKIN te kiezen.

De bestaande gasreiniging is gedimensioneerd op het debiet aan productgas dat de BIVKIN vergasser produceert. Voor vrijwel alle onderdelen is het gasdebiet de parameter die de dimensies van het onderdeel bepaalt. Bij voorkeur moet het gasdebiet dus zo min mogelijk veranderen. Bij gelijke verticale snelheid in BIVKIN en MILENA is dat te realiseren door de diameter van de MILENA riser gelijk te kiezen aan de diameter van de BIVKIN vergasser. Vanwege de hogere calorische waarde van MILENA productgas neemt daarbij het nominale vermogen toe van 500 kW_{th} tot 800 kW_{th} biomassa input. Tabel 4.8 geeft een overzicht van de ontwerpgegevens van de pilot en labschaal MILENA vergassers.

Tabel 4.8 *Ontwerpgegevens van de MILENA vergassers op lab- en pilotschaal.*

		Lab	Pilot
Thermische input (HHV basis)	[kW]	30	800
Biomassa debiet	[kg/h]	5 - 6	160
Stoom naar vergasser	[kg/h]	0,1 - 2	19
Riser diameter	[m]	0,036	0,2
Combustor diameter	[m]	0,25	0,8
Reactor hoogte	[m]	2	8
Aantal downcomers	[-]	1	2
Combustor temperatuur	[°C]	925	925
Bedrijfsdruk	[bara]	1,1	1,1
Warmteverlies	[kW]	0 ¹⁵	~30
Geschat circulatiedebiet bedmateriaal	[kg/h]	150	6300
Productgas volume nat	[Nm ³ /h]	6	174
Teer en BTX naar combustor	[kW]	0	55 ¹⁶
Verbrandingswaarde (HHV) nat gas excl. teer	[MJ/Nm ³]	13	13
Verbrandingswaarde (HHV) droog gas excl. teer	[MJ/Nm ³]	18	18

Gekozen is voor de terugvoer van bedmateriaal en char via twee downcomers. In de labschaal opstelling wordt gebruik gemaakt van één downcomer. Door meerdere downcomers toe te passen wordt de char beter verdeeld in de combustor en wordt de constructie van de rustkamer symmetrisch. Het symmetrisch houden van de constructie is gunstig voor de mechanische belastingen. Het verdelen van de char over het bed wordt niet gezien als noodzaak. Ten opzichte van bijvoorbeeld wervelbed verbrandingsinstallaties is de verdeling van de brandstof (in dit

¹⁵ Tot nul gereduceerd door toepassing van elektrische verwarming van de reactorwand.

¹⁶ In eerste instantie gesimuleerd met methaan.

geval char) al vele malen beter. Toch is gekozen voor meerdere downcomers, omdat op (zeer) grote schaal de verdeling van de brandstof mogelijk wel belangrijk gaat worden en het constructietechnisch eenvoudiger is.

Belangrijke verschillen met de situatie bij BIVKIN zijn het verhoogde teergehalte en de veel hogere calorische waarde van het productgas. Uitgezocht is of de bestaande gasreiniging (OLGA) geschikt is om dit gas met het hogere teergehalte te verwerken. Verwacht wordt dat het teerdauwpunt na OLGA toeneemt, als de installatie niet aangepast wordt. Dit zou niet tot operationele problemen moeten leiden bij de nu voorziene toepassing.

Realisatie, opstart en officiële opening

Eind 2007 zijn de onderdelen van de MILENA pilot vergasser bij ECN aangekomen (zie Figuur 4.34) en gemonteerd. De vergasser is in de zomer van 2008 voor het eerst in vergassingsmodus bedreven. De eerste resultaten laten zien dat het proces volgens verwachting presteert. De gassamenstelling was vergelijkbaar met de gemeten samenstelling na de labschaal vergasser.



Figuur 4.34 Aankomst reactor vat MILENA pilot vergasser bij ECN.

De bestaande naverbrander bleek niet geschikt voor het verbranden van MILENA productgas. De brander was speciaal ontwikkeld voor BIVKIN productgas. Verbranding daarvan vergt relatief weinig verbrandingslucht. MILENA productgas heeft een veel hogere calorische waarde en vergt bijna twee keer zoveel verbrandingslucht per Nm^3 productgas. Het ontwerp van de brander is daarop aangepast in overleg met de oorspronkelijke leverancier (Stork Thermeq). De ketel is vervangen door een groter exemplaar, geschikt voor het toegenomen rookgasdebiet.

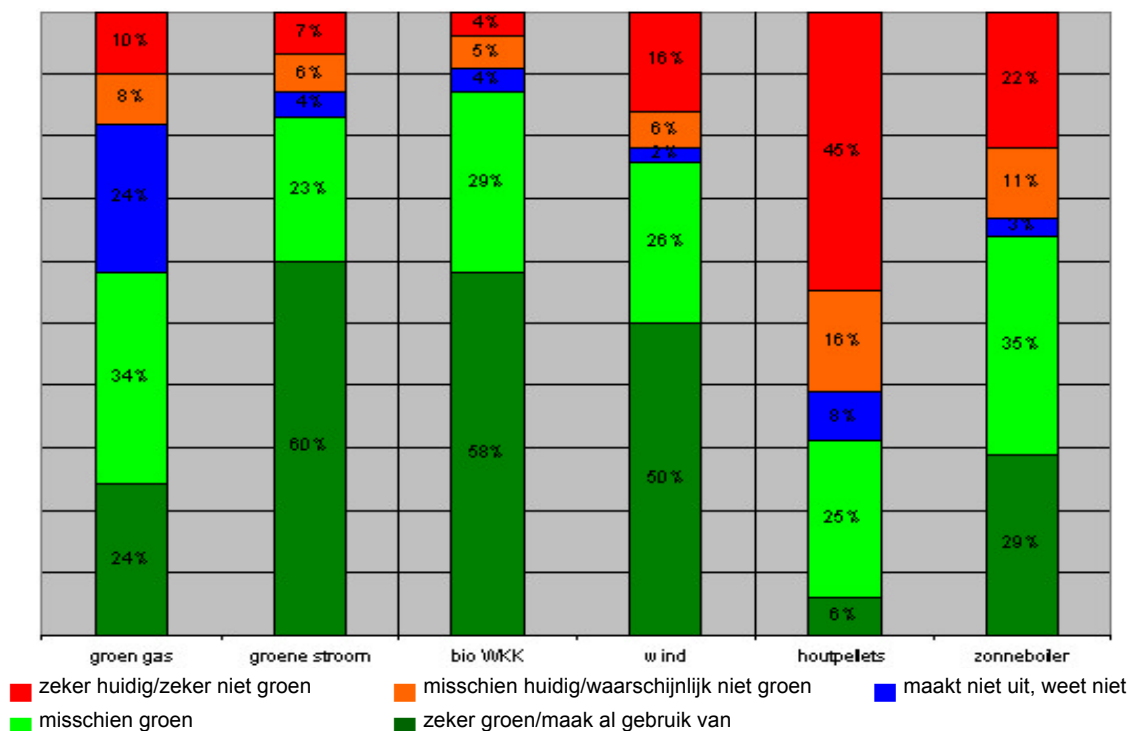
De MILENA pilot vergasser is op 4 september 2008 officieel in gebruik gesteld door Minister Cramer (zie Figuur 4.35). Na de eerste testreeks werden mechanische problemen geconstateerd, een modificatie was noodzakelijk. Naar verwachting is de gemodificeerde opstelling begin 2009 weer beschikbaar voor verdere testen.



Figuur 4.35 Officiële in gebruikstelling 800 kW MILENA vergasser door minister Cramer.

4.7 Taak G: sociale aspecten

In het kader van een ander project [23] is onderzocht hoe SNG uit biomassa in vergelijking tot enkele andere vormen van duurzame energie in Nederland wordt gewaardeerd. Dat is gedaan via een enquête onder 4200 personen, van wie er bijna 600 hebben gereageerd. Uit het resultaat bleek onder andere dat groen gas minder bekend was, ongeveer even positief werd beoordeeld als zonneboilers en veel minder negatief dan kachels met houtpellets (zie Figuur 4.36).



Figuur 4.36 Beoordeling van verschillende vormen van duurzame energie door respondenten op enquête.

Als groen gas even duur is als aardgas geeft een meerderheid de voorkeur aan groen gas. Op basis daarvan zou groen gas hetzelfde marktaandeel kunnen halen als groene elektriciteit. Maar de prijs bleek een grote rol te spelen. Als groen gas 10% duurder zou worden zou de meerderheid slinken tot een aandeel van 36%. De overheid kan dus een belangrijke rol spelen bij de introductie van Groen Gas via een prijsbeleid of via een verplichting tot bijmenging.

Sinds de enquête is gehouden is groen gas zeker bekender geworden, mede dankzij de inzet van de Werkgroep Groen Gas en het door die werkgroep uitgebrachte visie document [16]. In 2008 is in de media veel aandacht geweest voor de negatieve gevolgen die het gebruik van biomassa kan hebben op de voedselvoorziening. Groen Gas via vergassing kan in dat opzicht positief scoren, omdat niet voor consumptie geschikte houtachtige biomassa en droge reststromen kunnen worden benut. Wel moet ervoor worden gewaakt dat de benodigde biomassa wordt geproduceerd op duurzame wijze met aandacht voor de sociale gevolgen. Om dat te kunnen beoordelen zijn in Nederland intussen criteria ontwikkeld [24]. Ook in Europese verband wordt aan dergelijke criteria gewerkt. De acceptatie van groen gas is zeker ook gebaat bij certificering als garantie van duurzame oorsprong. Daar wordt aan gewerkt door Gasunie [25].

4.8 Taak H: rapportage, kennis verspreiding en projectbeheer

In het kader van het BioGG project is veel aandacht besteed aan het introduceren en promoten van bio-SNG als tweede generatie Groen Gas. Dat is onder andere gebeurd via bijdragen aan de Energie Transitie in het Platform Groene Grondstoffen en de werkgroep Groen Gas. Om meer bekendheid te geven aan het onderwerp en om de informatie meer toegankelijk te maken zijn naast de algemene website <http://www.ecn.nl/bkm> van de ECN unit Biomassa, Kolen en Milieuonderzoek ook twee specifieke websites gemaakt: <http://www.milenatechnology.com/> over de MILENA vergasser en www.ecn.nl/groengas/ over Groen Gas.

De voortgang van het BioGG project is in 2006, 2007 en 2008 gepresenteerd aan en besproken met vertegenwoordigers van bedrijven en organisaties die een rol kunnen spelen bij de implementatie van de Groen Gas technologie. Tabel 4.9 geeft de namen van de bedrijven en organisaties en hun vertegenwoordigers in de begeleidingsgroep die bij minstens een van de jaarlijkse bijeenkomsten aanwezig zijn geweest.

Tabel 4.9 *Leden begeleidingsgroep BioGG project.*

Bedrijf / Organisatie	Vertegenwoordiger	Bedrijf / Organisatie	Vertegenwoordiger
Actemium	R. van der Veen	Grontmij	R. van Hedel
CNG net	E. Büthker	Holland Innovatie	H. Meeske
Cogas	R. van Hutten	KNV	S. Huiberts
Dahlman	J.W. Köneman	Mecon	H. Hendriksen
Delta	J. Maas	NOGEPA	B. van Mannekes
Eneco	A. Schram	SenterNovem	J. Reijnders
	R. Buwalda	Technip Benelux	I. Risseuw
Energy Valley	P. Cnubben	Teesing	G. Wulff
Gasunie	U. Vermeulen	Werkgroep Groen Gas	M. Dumont
			J. Wempe

De voortgang van het onderzoek is gepresenteerd op diverse conferenties en op bijeenkomsten van de IEA werkgroep Biomass Gasification (zie ook Figuur 4.37). Hier onder volgt een (onvolledige) lijst van bijdragen:

A. van der Drift: *SNG for heat production, the Dutch point of view*. Biomass-Gasification for an efficient provision of electricity and fuels - state of knowledge 2006, Leipzig, 28 februari 2007, rapport ECN-M--07-070.

A. van der Drift: *Groen aardgas via vergassing*. Presentatie op minisymposium Groen Gas, Maarssen, 28 juni 2007, rapport ECN-M--07-069.

A. van der Drift: *Development of substitute natural gas in the Netherlands*. Natural Gas Substitution from Biomass - a review of the situation, Güstrow, 26-27 augustus 2008, rapport ECN-M--08-064.

A. van der Drift: *Status of biomass gasification*. EraNet Bioenergy Gasification Conference, Amsterdam, 27 oktober 2008, rapport ECN-L--09-012.

C.M. van der Meijden, C.M., A. van der Drift, A., B.J. Vreugdenhil: *Experimental results from the allothermal biomass gasifier MILENA*. 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlijn, 7-11 mei 2007, rapport ECN-M--08-083.

C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, B.J. Vreugdenhil, A. van der Drift, R.W.R. Zwart, L.P.L.M. Rabou: *Production of Bio-Methane by gasification*. Natural Gas Vehicles Conference, Rio de Janeiro, 3-5 juni 2008, rapport ECN-M--08-084.

C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, A. van der Drift, B.J. Vreugdenhil: *The 800 KWth Allothermal Biomass Gasifier MILENA*. 17th European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, 2-6 juni 2008, rapport ECN-M--08-054.

C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, B.J. Vreugdenhil, A. van der Drift, R.W.R. Zwart: *Production of Bio-CNG by gasification*. International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, 29 September - 2 oktober, 2008.

R.W.R. Zwart: *2nd generation biogas: bioSNG*. Biofuels Conference, Berlijn, 29-30 oktober 2008, rapport ECN-M--08-086.



Figuur 4.37 Leden van de IEA Bioenergy Task 33 werkgroep Biomass Gasification op bezoek bij ECN in oktober 2007.

Het werk in het kader van het BioGG project en verwante projecten heeft ook geleid tot twee artikelen die zijn aangeboden ter publicatie aan technisch-wetenschappelijke tijdschriften. Het betreft:

C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, B.J. Vreugdenhil, A. van der Drift: *Scale-up of the MILENA biomass gasification process*. International Journal of Chemical Reactor Engineering.

C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, L.P.L.M. Rabou: *Entrained Flow and Fluidized Bed Gasification of biomass to produce sustainable Synthetic Natural Gas (SNG)*. Biomass & BioEnergy

Op 4 september 2008 is de 800 kW MILENA vergasser officieel in gebruik gesteld door minister Cramer (zie Figuur 4.35). Ter gelegenheid daarvan is het bio-SNG onderzoek gepresenteerd aan ruim 70 vertegenwoordigers van bedrijfsleven, instellingen voor onderzoek en onderwijs, en van de overheid.

Een belangrijk doel van de publiciteit rondom het SNG onderzoek was het aantrekken van bedrijven en organisaties die willen deelnemen in een consortium om SNG technologie op de markt te zetten. Sinds 2008 zijn inderdaad enkele partijen serieus met elkaar aan het overleggen om zo'n consortium te vormen. Het streven is om in 2012 bij de Huisvuilcentrale (HVC) Alkmaar een WKK demonstratie installatie in bedrijf te nemen met een 10 MW MILENA vergasser, Olga teerverwijdering en gasmotor. Drie jaar later moet een 50 MW vergasser in gebruik genomen worden met een SNG demonstratie installatie. In december 2008 heeft minister van der Hoeven HVC Alkmaar bezocht en daar over dit onderwerp gesproken. Het HVC traject is ook opgenomen in de InnovatieAgenda Energie.

5. Discussie

Groen Gas dat via vergassing uit biomassa kan worden gemaakt biedt een prima mogelijkheid om op meer duurzame manier te voorzien in de grote vraag naar warmte. Groen Gas kan ook prima worden ingezet in de chemie, bij de productie van elektriciteit en voor transport. Omdat gebruik kan worden gemaakt van houtachtige biomassa en droge reststromen is er geen directe concurrentie met de voedselvoorziening. Voor indirecte concurrentie en negatieve sociale consequenties kan worden gewaakt door het hanteren van de criteria die zijn opgesteld voor duurzaamheid van biomassa.

Vanwege de relatief hoge prijs en beperkte beschikbaarheid van biomassa is het rendement bij toepassing als energiedrager van groot belang. Dat geldt zeker voor Nederland, dat bij grootschalige inzet van biomassa voor energie niet zal ontkomen aan import uit het buitenland. In dit rapport is getoond dat het rendement van biomassa naar SNG bij gebruik van MILENA technologie ongeveer 70% kan zijn, terwijl alternatieven 10% tot 15% lager uitkomen. Dat rechtvaardigt de ontwikkeling van deze technologie, ook al zijn de alternatieven in een verder stadium van ontwikkeling.

Als de gebruikte biomassa op duurzame wijze is geproduceerd is Groen Gas via vergassing een klimaatneutrale brandstof, afgezien van het gebruik van fossiele brandstoffen bij het verbouwen, oogsten en transporteren van de biomassa. Het SNG proces biedt de mogelijkheid zelfs een stap verder te gaan en CO₂ aan de atmosfeer te onttrekken. Dat kan als de CO₂ die in het proces als een (vrijwel) pure stroom vrijkomt wordt opgeslagen in de bodem. Een eerste berekening laat zien dat SNG uit biomassa daarmee een van de goedkopere opties wordt om de CO₂-emissie te reduceren. De haken en ogen die vastzitten aan CO₂-opslag zijn in dit rapport niet behandeld.

Bij de vergelijking van technologieën is uitgegaan van een schaal van 1000 MW. Die schaal past bij een situatie waarbij biomassa per schip wordt aangevoerd uit het buitenland. Voorlopig is de technologie nog niet zo ver ontwikkeld. Het is daarom realistischer de aandacht eerst te richten op installaties van ongeveer 100 MW. Die kunnen waarschijnlijk gebruik maken van reststromen die momenteel in Nederland beschikbaar zijn.

In een later stadium zullen de voor- en nadelen van grootschalige import van biomassa moeten worden afgewogen tegen die van import van hernieuwbare energiedragers die in de landen van oorsprong uit biomassa worden geproduceerd. Voor SNG kan dat via transport onder hoge druk door een aardgasleiding en in de vorm van vloeibaar gas. De optimale transportmodus en de optimale afmeting van een SNG installatie zijn in dit rapport niet aan de orde gekomen.

6. Conclusie en aanbevelingen

Volgens het projectvoorstel is het einddoel van de BioGG ontwikkeling de introductie van een systeem dat uit biomassa Groen Gas produceert met een energetisch rendement van 75%. Op basis van de huidige inzichten is een rendement van 70% meer realistisch.

Het huidige project heeft veel kennis opgeleverd over de werking van de allotherme vergasser (MILENA) en over de gasreiniging. Er zijn computer modellen opgesteld van de vergassings- en methaniseringsprocessen. Deze modellen kunnen helpen bij de opschaling van de vergasser en bij het ontwerp van de methaniseringsreactor. Het model dat de vergasser beschrijft vertoont nog te grote verschillen met de metingen om direct bruikbaar te zijn. Het model lijkt de opwarmingsnelheid of de verblijftijd van deeltjes en reacties bij hoge temperatuur te onderschatten. Dat kan te maken hebben met het verwaarlozen van de interactie tussen deeltjes (biomassa en bedmateriaal) onderling. Het model zou op dat punt verbeterd moeten worden.

Er is een faciliteit gebouwd om op laboratoriumschaal "ruw SNG" uit biomassa te produceren. De opwerking tot Groen Gas van aardgaskwaliteit is nog niet gerealiseerd. Dat wordt pas relevant als de methanisering op verhoogde druk wordt uitgevoerd. In de systeemstudie zijn verschillende configuraties geïdentificeerd voor een integraal systeem op commerciële schaal. Voor een gefundeerde keus tussen de verschillende opties is extra informatie nodig. Dat betreft met name de mogelijkheden om de shift reactie uit te voeren vóór of na S-verwijdering, de prestatie van HDS katalysatoren bij atmosferische en verhoogde druk, de beste positie in het proces om productgas op druk te brengen en de bruikbaarheid van commercieel beschikbare technieken voor reiniging en opwerking op relatief kleine schaal. Het beantwoorden van deze vragen vergt in een aantal gevallen een installatie waarin experimenten onder verhoogde druk kunnen worden uitgevoerd. Voor de voortgang van de ontwikkeling verdient het realiseren van zo'n installatie daarom prioriteit.

De experimentele resultaten in dit rapport laten zien dat er goede vorderingen zijn geboekt, ook al blijven er nog vragen open. De omzetting van C_2H_2 (acetyleen) en C_2H_4 (etheen) in C_2H_6 (ethaan) of methaan en syngas werkt goed. Daarmee lijkt de eerder geconstateerde vorming van koolstof in de methaniseringskatalysatoren verdwenen of tenminste sterk verminderd. De omzetting van hogere koolwaterstoffen als benzeen en toluen geeft nog steeds problemen. Verdere testen zijn nodig om te bevestigen dat de waargenomen snelle deactivering van de katalysator te wijten is aan problemen met de stoom toevoer. Daarna moeten het veilige werkgebied bepaald worden en de consequenties voor de integrale installatie.

De ontwikkeling is in een stadium gekomen dat de betrokkenheid van industriële partners onmisbaar wordt om van het "ideale" proces in het laboratorium te komen tot een werkend concept. Dat zou op een schaal van 10 MW tot 50 MW moeten worden gedemonstreerd. Oorspronkelijk was voorzien dat Haldor Topsøe daarbij een belangrijke rol zou spelen als leverancier van technologie voor methanisering. Helaas heeft die partij zich teruggetrokken. Daar staat tegenover dat vele partijen in de begeleidingsgroep zich betrokken hebben getoond bij het onderzoek. Enkele daarvan zijn met ECN actief bezig een consortium te vormen dat moet leiden tot de bouw van een demonstratie installatie bij HVC Alkmaar.

Referenties

- [1] J.M. Cramer, M.J.A. van der Hoeven, C.P. Vogelaar, C.M.P.S. Eurlings, G. Verburg, J.C. de Jager en F.C.G.M. Timmermans: *Nieuwe energie voor het klimaat, werkprogramma schoon en zuinig*. September 2007, ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- [2] M.J.A. van der Hoeven, J.M. Cramer: *Innovatieagenda energie*. Juli 2008, ministerie van Economische Zaken.
- [3] R.P. BaledgeddeRamachandran: *Modelling of Biomass Gasification Process*. Rapport UT, 2008.
- [4] W.C.R. Chan, M. Kelbon en B.B. Krieger: *Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle*. Fuel 64 (1985), 1505-1513.
- [5] K.M. Bryden, M.J. Hagge: *Modelling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle*. Fuel 82 (2003), 1633-1644.
- [6] R.W.R. Zwart, H. Boerrigter, E.P. Deurwaarder, C.M. van der Meijden en S.V.B. van Paasen: *Production of synthetic natural gas (SNG) from biomass*. Rapport ECN-E-06-018, 2006.
- [7] J.G.M. Winkelman: *Adiabatic packed bed reactors for methanation*. Rapport RUG, oktober 2008.
- [8] L.P.L.M. Rabou, F.A.C.W. Arts, H.A.J. van Dijk: *Katalytische gasconditionering. Voorbehandeling biomassa productgas voor de productie van synthetisch aardgas*. Rapport ECN-CX--07-063 (niet openbaar).
- [9] Zie www.dahlman.nl
- [10] Directie Toezicht Energie: *Aansluit- en transportvoorwaarden Gas-RNB, versie 12 september 2008*.
- [11] B. Turk en J. Schlather: *Novel technology platform for warm gas clean-up: progress from the field testing with coal derived syngas*. 2nd international Freiberg conference on IGCC & XtL technologies, mei 2007.
- [12] P.J.H. Carnell en C. Woodward: *Gas and liquids sweetening to meet today's process and environmental requirements*. ICI Katalco. Zie ook <http://www.gazintegral.com/sulferox/sulferox.htm>
- [13] M. Persson, O. Jonsson en A. Wellinger: *Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection*. IEA Bioenergy task 37, 2006.
- [14] Platform Nieuw Gas: *Van biogas naar Groen Gas. Opwaarderings technieken en leveranciers*. www.creatieve-energie.nl
- [15] C.M. van der Meijden, H.J. Veringa, L.P.L.M. Rabou: *Entrained Flow and Fluidized Bed Gasification of biomass to produce sustainable Synthetic Natural Gas (SNG)*. Aangeboden ter publicatie aan Biomass & BioEnergy.
- [16] Werkgroep Groen Gas: *Vol Gas Vooruit*. Visiedocument, december 2007. www.senternovem.nl/energietransitieng/werkgroepen/groen_gas/
- [17] Tarieven SDE 2009. www.senternovem.nl/sde
- [18] B.W. Daniëls, L.W.M. Beurskens, Y.H.A. Boerakker, H.C. de Coninck, A.W.N. van Dril, R. Harmsen, H. Jeeninga, P. Kroon, P. Lako, H.M. Londo, M. Menkveld, A.J. Seebregts, G.J. Stienstra, C.H. Volkers, H.J. de Vries, J.R. Ybema, J.C.M. Farla: *Verkenning klimaatdoelstellingen en energiebesparing 2020. Analyses met het optiedocument energie en emissies 2005*. Rapport ECN-C--05-106.
- [19] F. Verhoeff, S.V.B. van Paasen, L.P.L.M. Rabou, R. emmen, R. Buwalda, H. Klein Teeselink: *700 hours duration test with integral 500 kW biomass gasification system*. Proceedings 15th International Biomass Conferenc and Exhibition, Berlijn, 7-11 mei 2007, p.895-900.
- [20] Zie www.host.nl.

- [21] M.A. Paisley, H.F. Feldmann, H.R. Appelbaum: *Development of a high throughput gasifier to produce a medium BTU gas from wood*. Contribution to the Southeastern Regional Biomass Symposium, Atlanta, 27-29 november 1984.
- [22] T. Fleck, H. Hofbauer, R. Rauch, G. Veronik: *The FICFB gasification process*. Proceedings IEA Bioenergy Meeting, Banff, mei 1996, p. 1016-1025.
- [23] A. van der Drift, J. van Doorn, E. Derijcke, J. Uitzinger: *Warmte uit biomassa. Vergelijking van de opties BioWK, kachel en SNG*. Rapport ECN-E--07-001.
- [24] Projectgroep Duurzame productie van biomassa: *Criteria voor duurzame biomassa productie*. Rapport Task Force Energietransitie, juli 2006.
- [25] Zie www.nvnederlandsegasunie.nl/nl/certificeren.htm en www.energieprijzen.nl/index.php/component/content/article/55-groen-gascertificaten-komen-in-2009

Uitvoering van het project

- Problemen die zich hebben voorgedaan en de wijze waarop deze zijn opgelost.

Een belangrijke tegenvaller was het feit dat Haldor Topsøe niet meer actief betrokken wil zijn bij de ontwikkeling van bio-SNG. Voor het onderzoek heeft dat geen directe nadelige gevolgen, maar een positieve betrokkenheid van Haldor Topsøe zou de marktimplementatie van bio-SNG technologie gemakkelijker maken. De hoop is nu gevestigd op de betrokkenheid van een groot bedrijf dat wil helpen de technologie verder te ontwikkelen en te leveren voor de demonstratie installaties, als deelnemer in het daarvoor te vormen consortium. Gesprekken hierover zijn gaande.

De reiniging van productgas bleek veel omvattender en complex dan gedacht toen het projectvoorstel werd opgesteld. Extra aandacht is daarom besteed aan het afbreken van organische S-verbindingen en de conversie van aromatische koolwaterstoffen. In tegenstelling tot Haldor Topsøe bleken vertegenwoordigers van Südchemie en Johnson Matthey wel bereid mee te denken over het oplossen van deze problemen.

- Toelichting op wijzigingen in het projectplan.

De studie naar de mogelijkheden om ruw SNG op te werken tot Groen Gas van aardgas kwaliteit is beperkt. Dat is gedaan om tijd vrij te maken voor het verbeteren van de reiniging van productgas.

In het projectvoorstel was beloofd dat een integrale test faciliteit zou worden gerealiseerd op laboratorium schaal. Uiteindelijk is dat beperkt tot het aanpassen van de bestaande installatie om die geschikt te maken voor langduriger testen zonder permanent toezicht. De reden daarvoor is enerzijds dat RUG niet op tijd beschikte over de benodigde katalysator gegevens om een nieuwe reactor te kunnen ontwerpen, en anderzijds, dat intussen duidelijk was geworden dat die reactor op druk zou moeten worden bedreven maar vanwege de benodigde veiligheidsvoorzieningen niet op tijd gerealiseerd zou kunnen worden.

In het projectplan was beloofd dat een ontwerp zou worden gemaakt van een 1 MW vergasser. Op dit punt is de ontwikkeling sneller gegaan dan verwacht, met als resultaat dat in september 2008 de vergasser officieel in gebruik is gesteld.

- Toelichting op verschillen tussen begroting en werkelijk gemaakte kosten.

ECN heeft minder kosten voor materialen gemaakt dan begroot. Dat heeft vooral te maken met de uitvoering van de nieuwe opstelling voor SNG productie. Daarvoor zijn minder nieuwe onderdelen aangekocht maar meer uren besteed aan het veranderen en aanpassen van de bestaande installatie. Mede als gevolg daarvan zijn meer persoonsuren aan het project besteed dan begroot. De verdeling van die uren over verschillende categorieën is ook iets anders uitgevallen. Over het geheel genomen is hoger gekwalificeerd personeel ingezet dan oorspronkelijk verwacht.

RUG heeft hogere kosten gemaakt voor personeel dan begroot. Er zijn minder kosten gemaakt voor materialen en hulpmiddelen, maar extra kosten voor apparatuur.