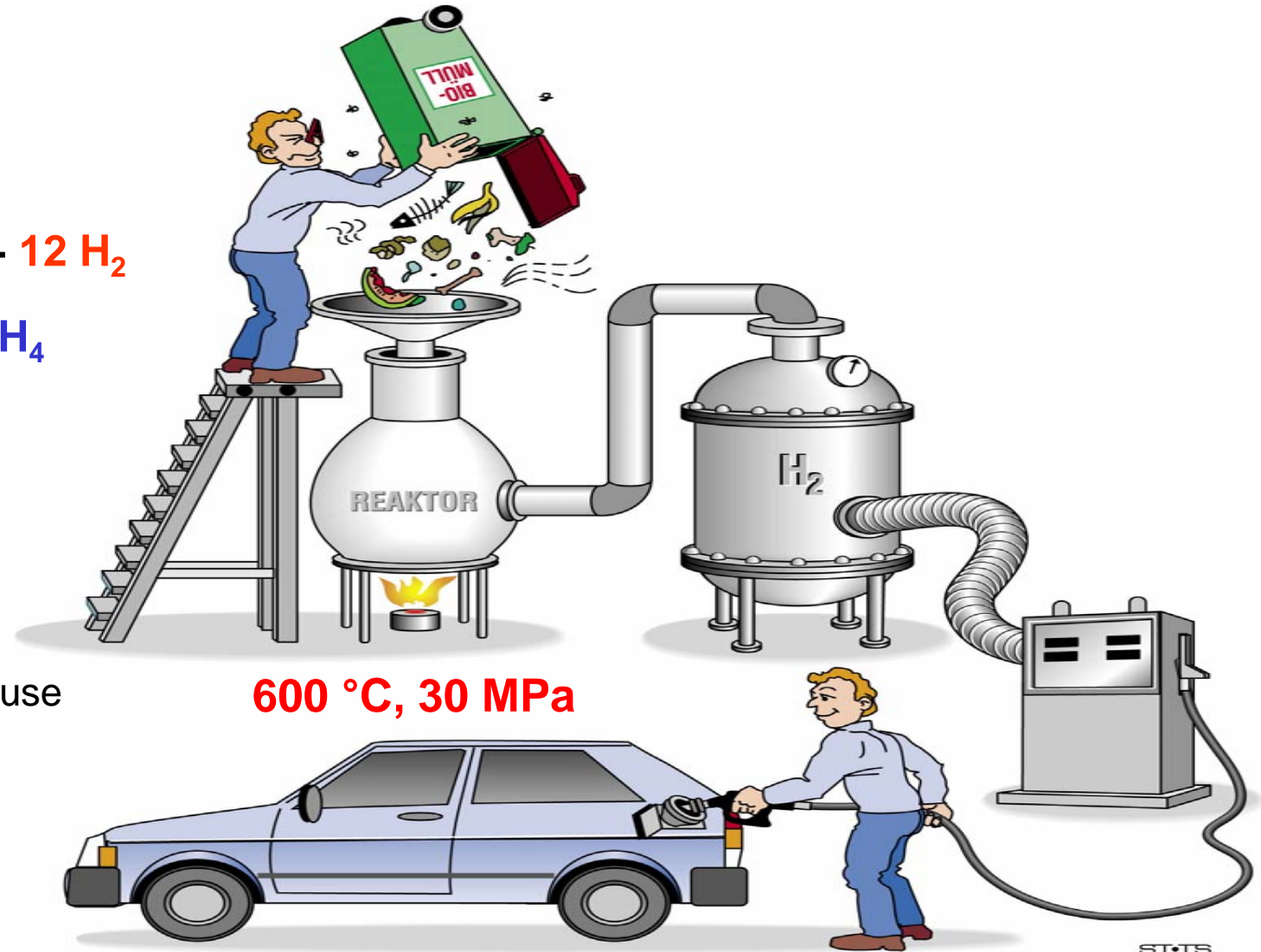
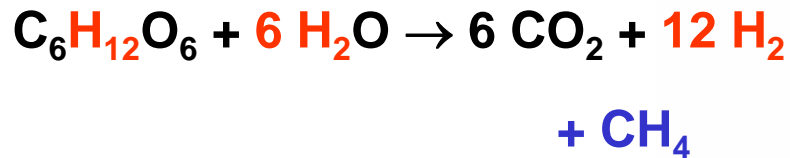
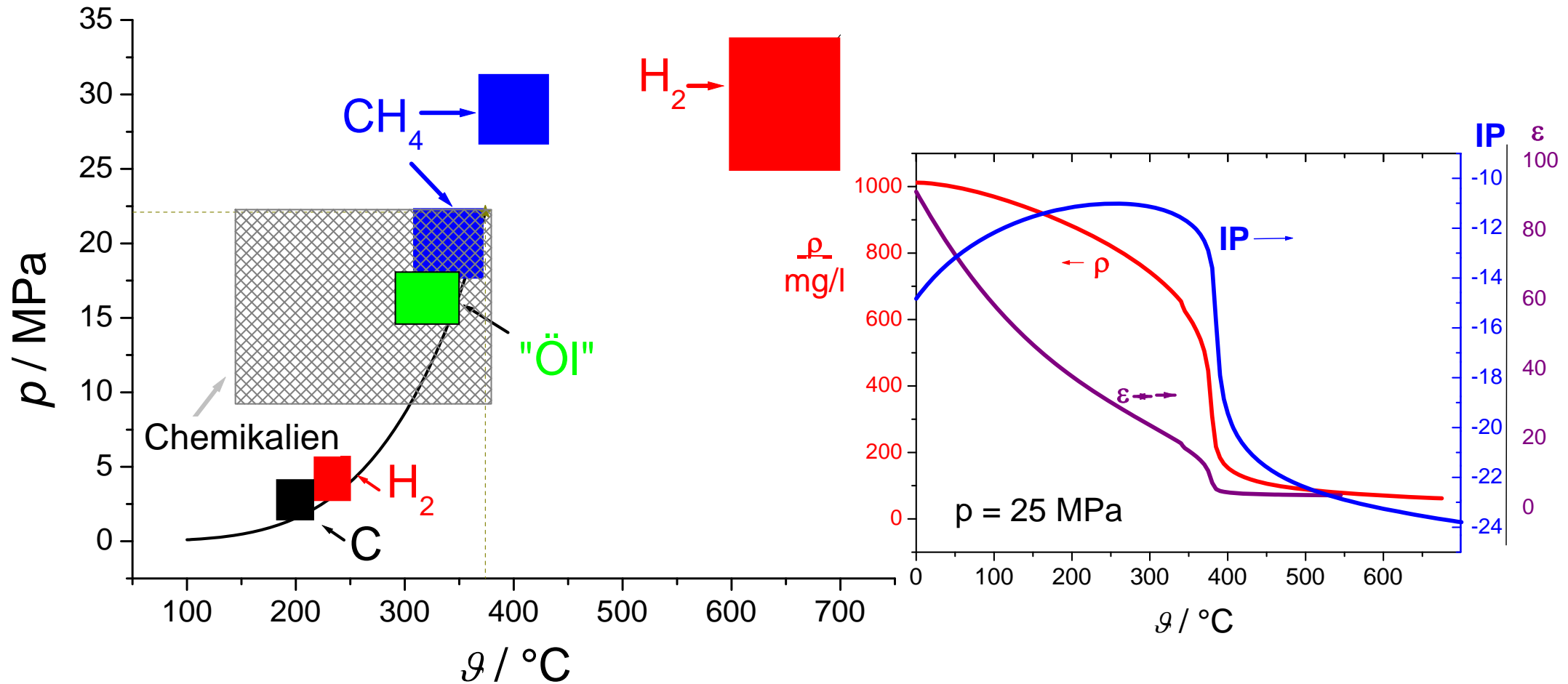


# Salze bei der hydrothermalen Vergasung – Chancen und Herausforderung



Priv. Doz. Dr. habil. Andrea Kruse  
ITC-CPV



A. Kruse, E. Dinjus; *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 39, 362.

A. Kruse, E. Dinjus; *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 41, 361.

A. Kruse; *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* **2008**, 2, 415.

- Wenig **Teer** und (kein) **Koks**
- Hohe **H<sub>2</sub>**-Ausbeute, wenig **CO**
- **H<sub>2</sub>** unter Druck
- **CO<sub>2</sub>** ist unter Druck **leicht abtrennbar**
- **Hohe Raum-Zeit-Ausbeute**
- **Keine Trocknung** „nasser Biomasse“ notwendig
- **Anorganische Bestandteile** sind nicht flüchtig

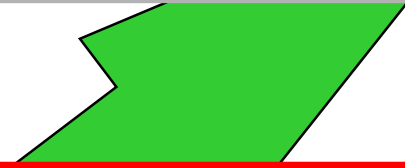
# „Nasse“ Biomasse



## Wasserstoff



Technische Umsetzung

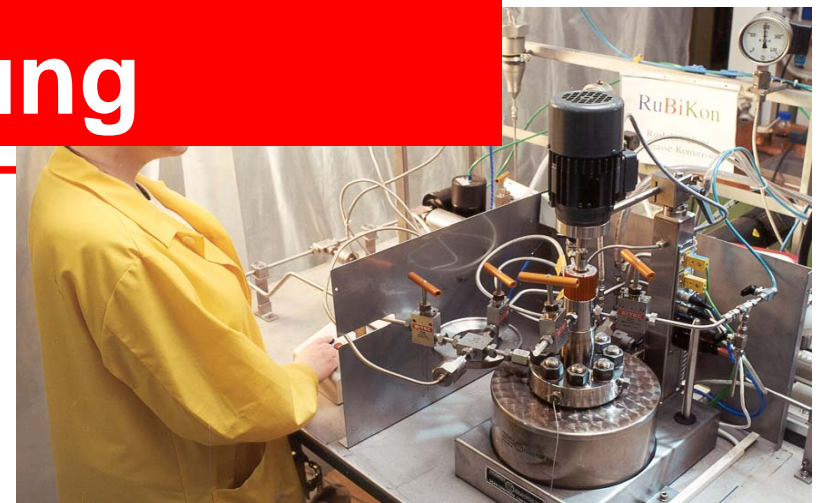


Verfahrenstechnik

Salze in der hydrothermalen Vergasung



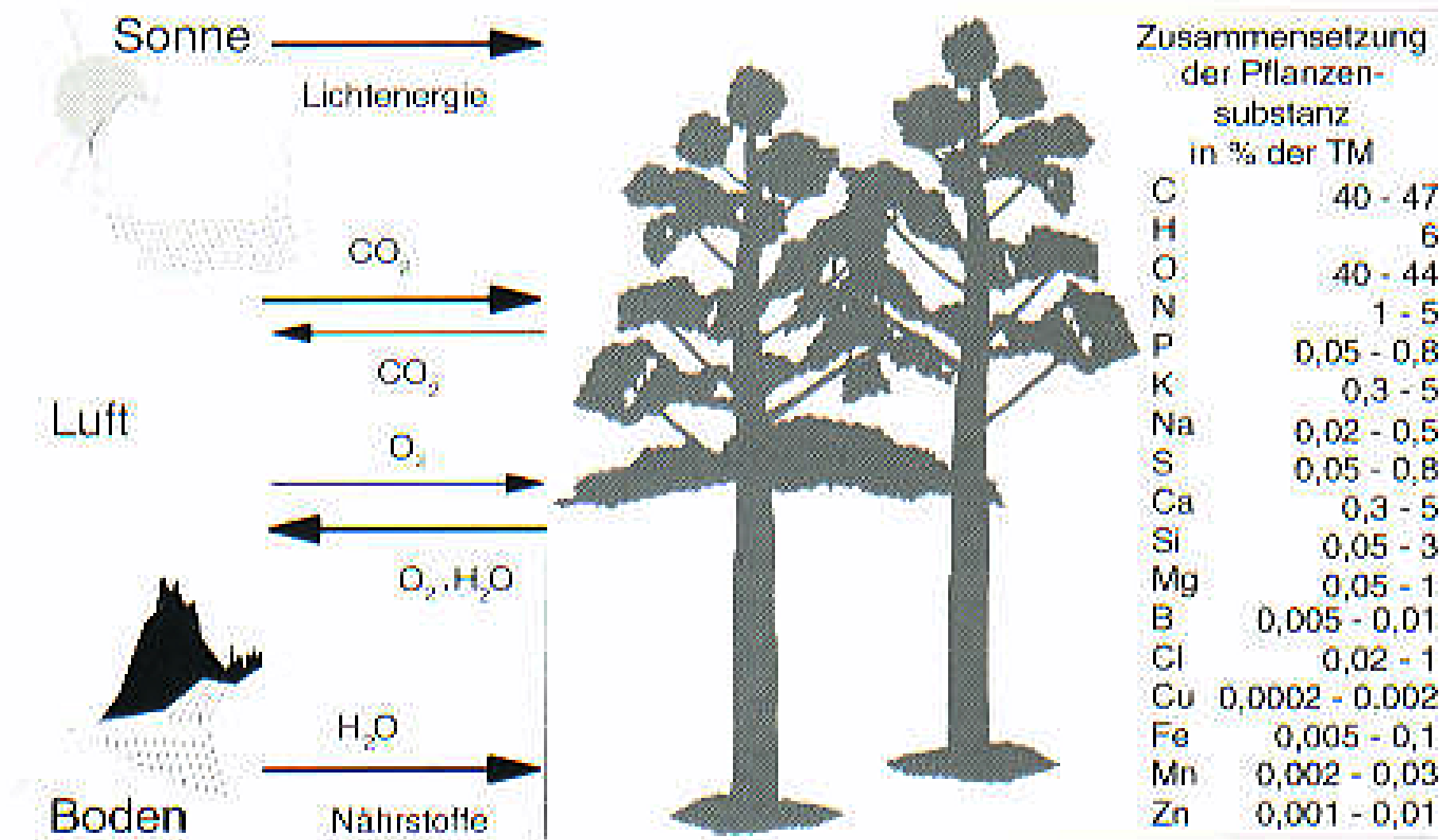
Thermodynamik



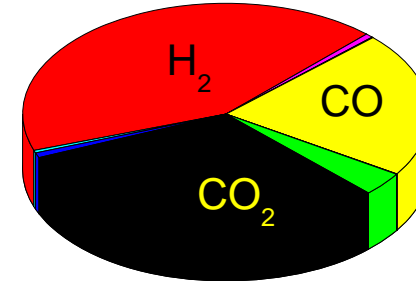
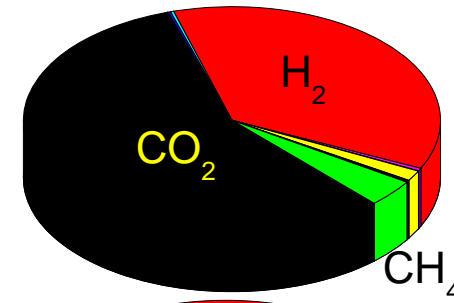
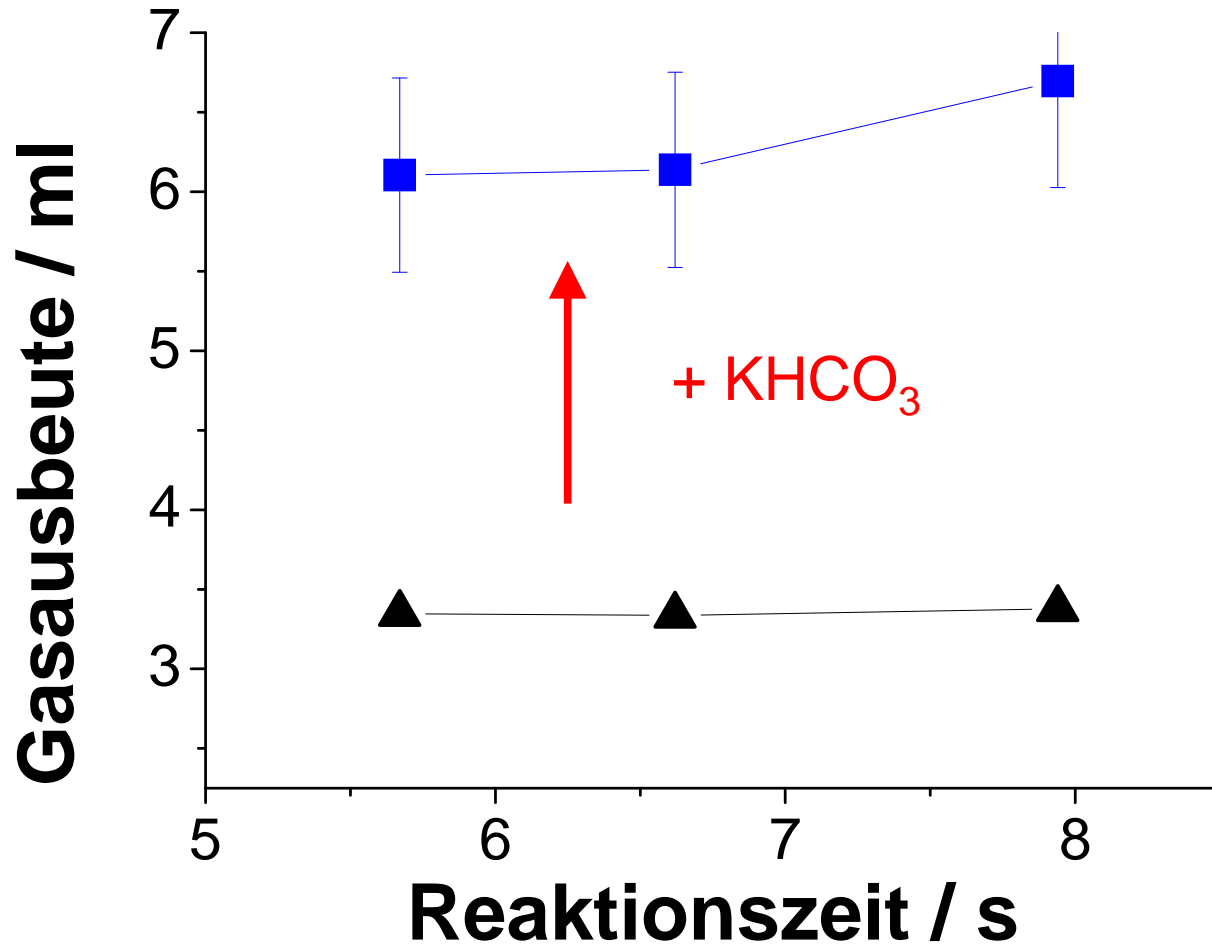
## Salze bei der hydrothermalen Biomasse-Vergasung:

- kommen aus der Biomasse
- sind notwendige Katalysatoren
- fallen im überkritischen Bereich aus

# Zusammensetzung von Pflanzen

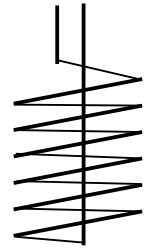


Quelle: Kaltschmitt, Hartmann (2001) S. 36 u. 40



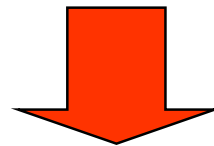
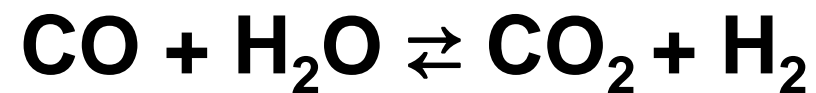
500 °C, Glucose:  
 —■— + KHCO<sub>3</sub>  
 —▲— ohne Zusätze

2% (g/g) Glucose,  
 0,2 % (g/g) KHCO<sub>3</sub>,  
 25 MPa



A. Kruse, P. Maniam, F. Spieler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 87.

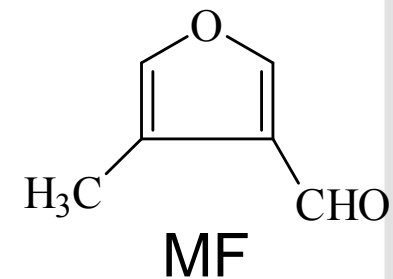
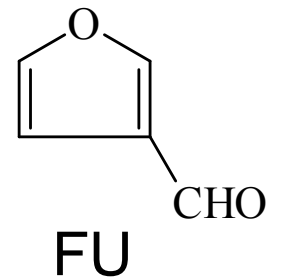
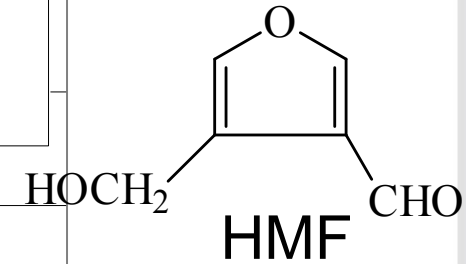
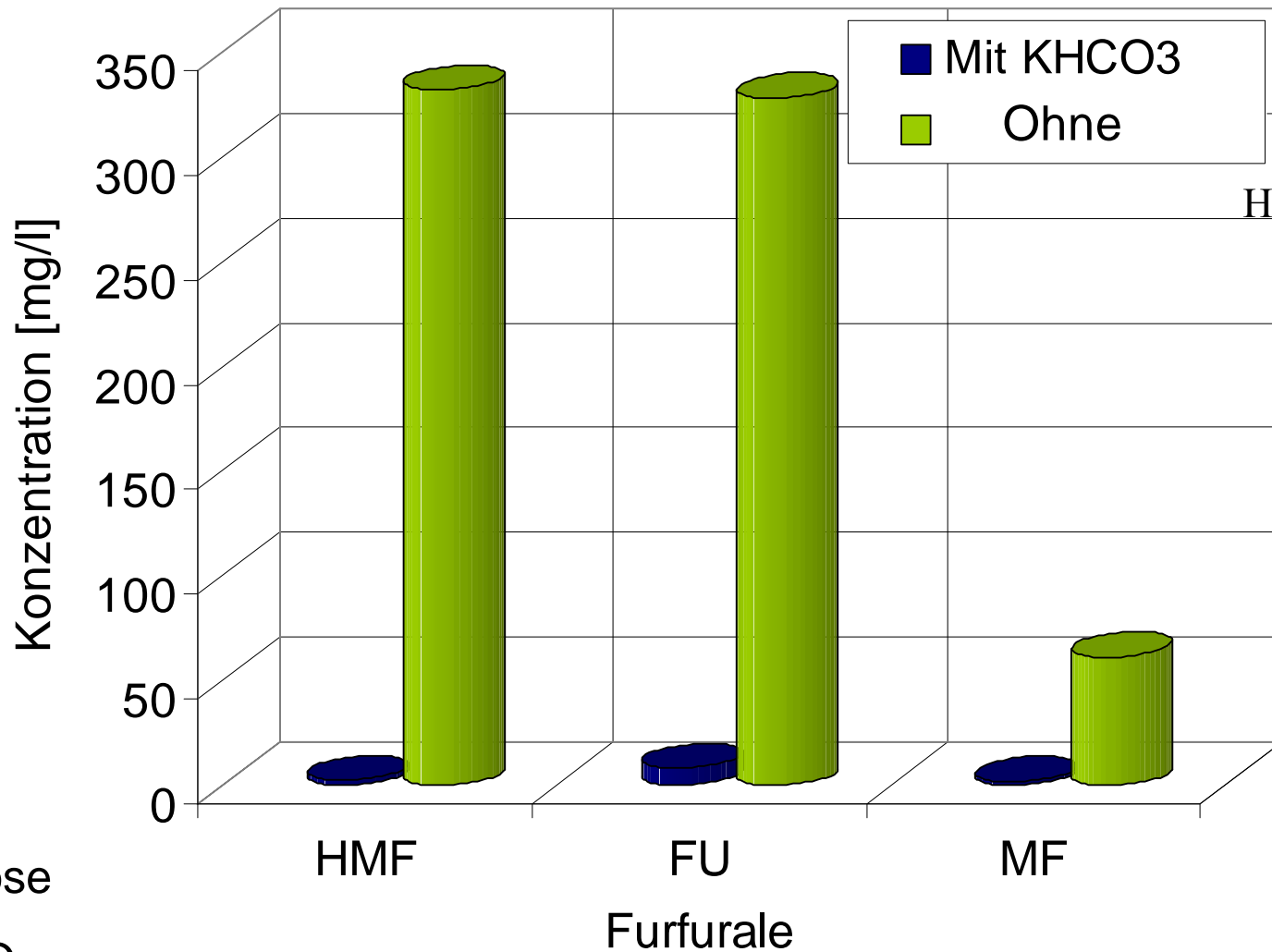
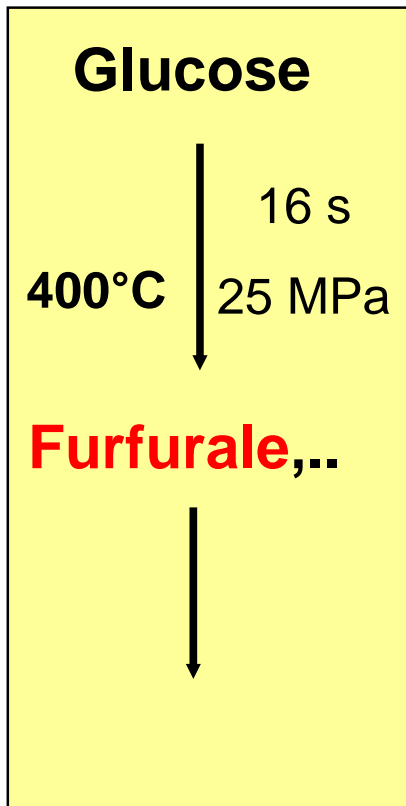
# Alkalisalze **katalysieren** die Wassergas-Shift-Reaktion



**Bereitstellung von „aktivem Wasserstoff“.**



# Verminderung der Furfuralkonzentration durch $\text{KHCO}_3$



1,5 % (g/g) Glucose

0,2 % (g/g)  $\text{KHCO}_3$

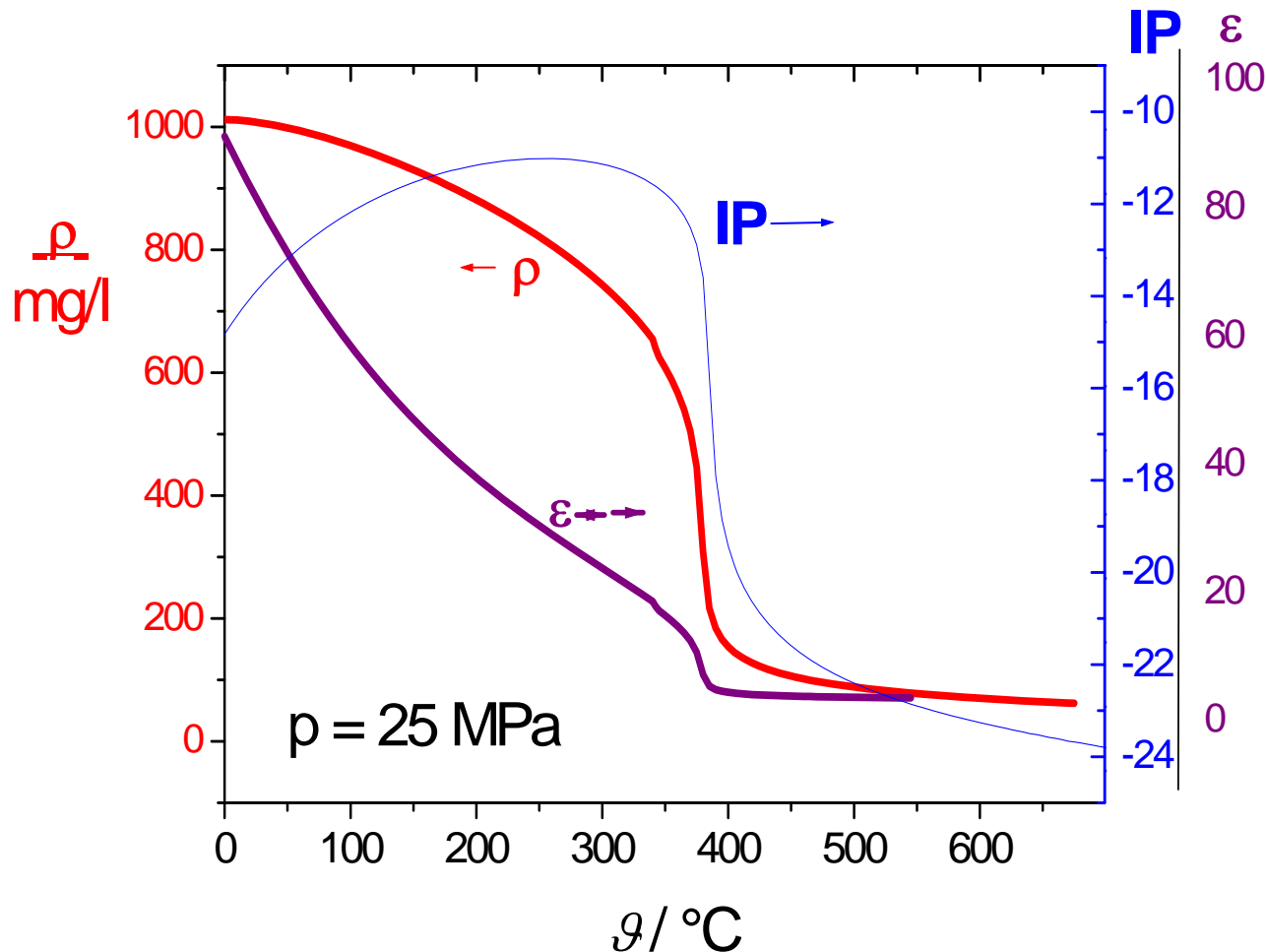
Rohrreaktor

A. Sinağ, A. Kruse, V. Schwarzkopf; *Engineering in Life Sciences* 2003, 3, 469.

## Salze bei der hydrothermalen Biomasse-Vergasung:

- kommen aus der Biomasse
- sind notwendige Katalysatoren
- fallen im überkritischen Bereich aus

# Salz-Ausfall im überkritischen Wasser



Kawasaki, S. I., Oe, T., Itoh, S., Suzuki, A., Sue, K., Arai, K. *The Journal of Supercritical Fluids*. **2007**, 42, 241.

## Salze bei der hydrothermalen Biomasse-Vergasung:

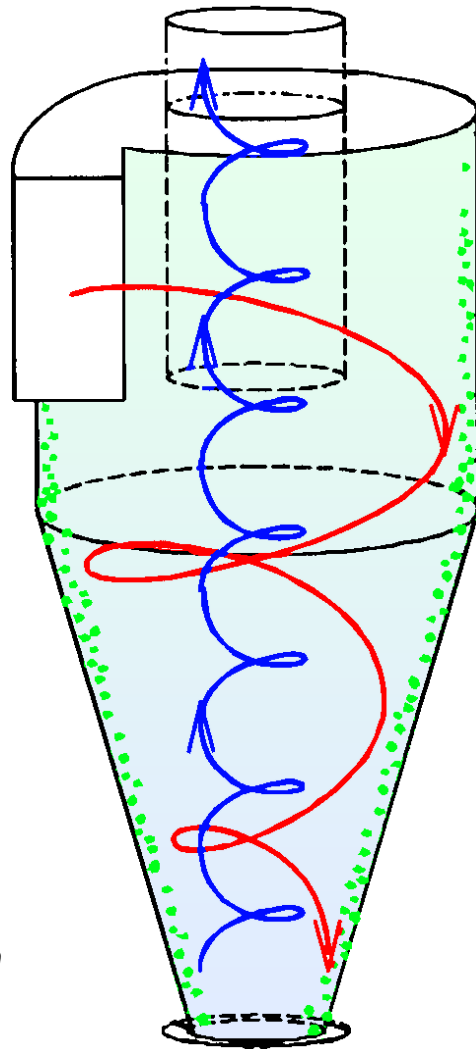
- kommen aus der Biomasse
- sind notwendige Katalysatoren
- fallen im überkritischen Bereich aus

**Gefahr von  
Verstopfung**

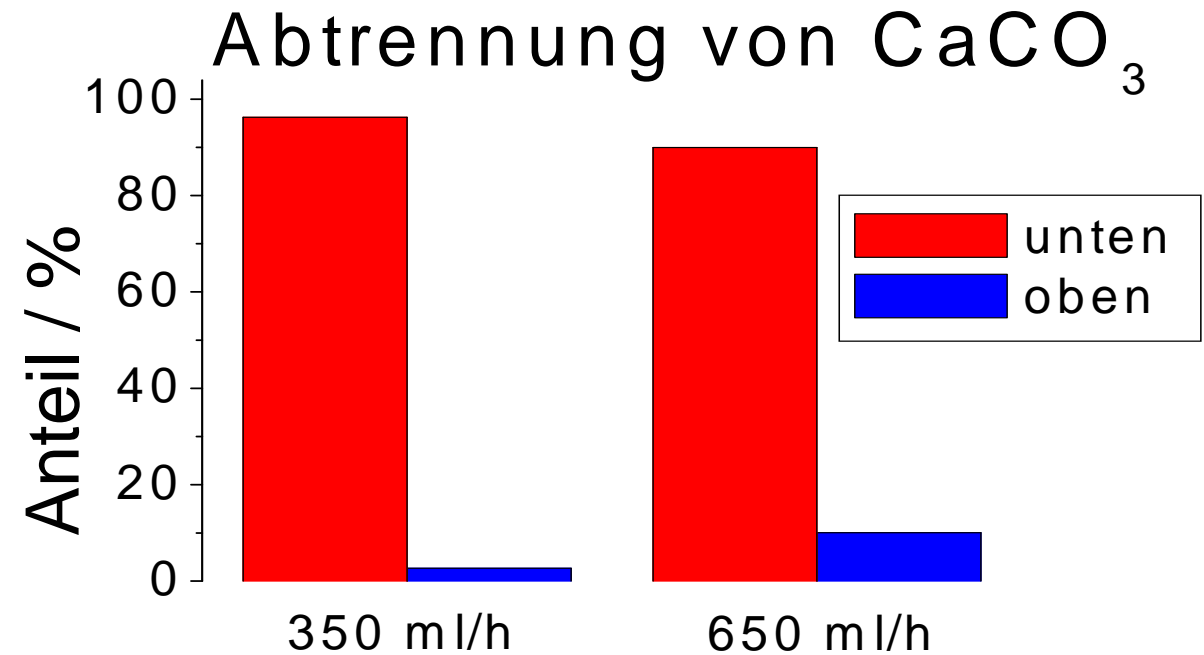
**Chance zur Abtrennung:**

- Schließung des Nährstoffkreislaufes
- Rückgewinnung anorgan. Bestandteile (Bsp. Papierindustrie)

# Lösungsansatz 1: Hydrothermaler Zyklon

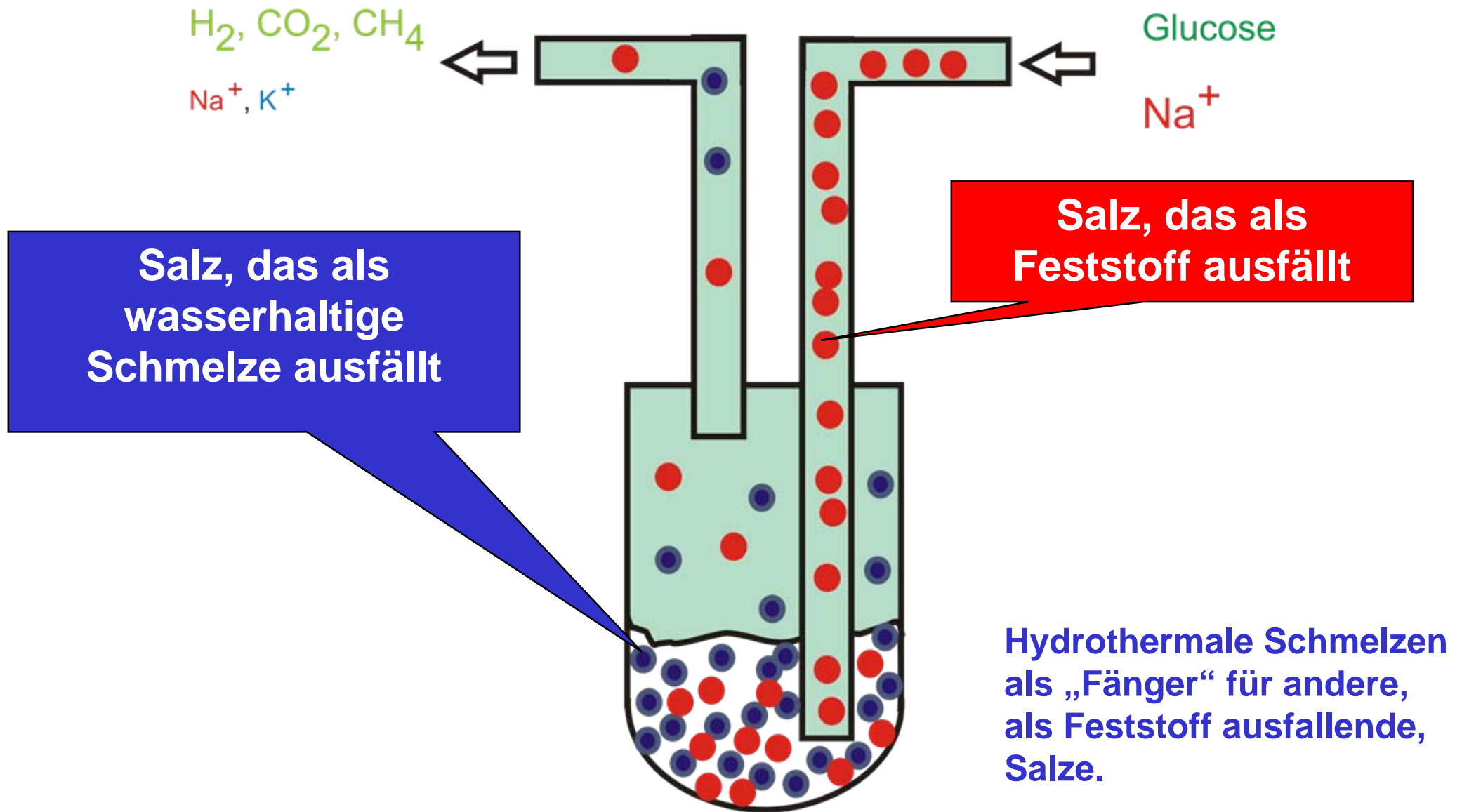


Gaszyklon

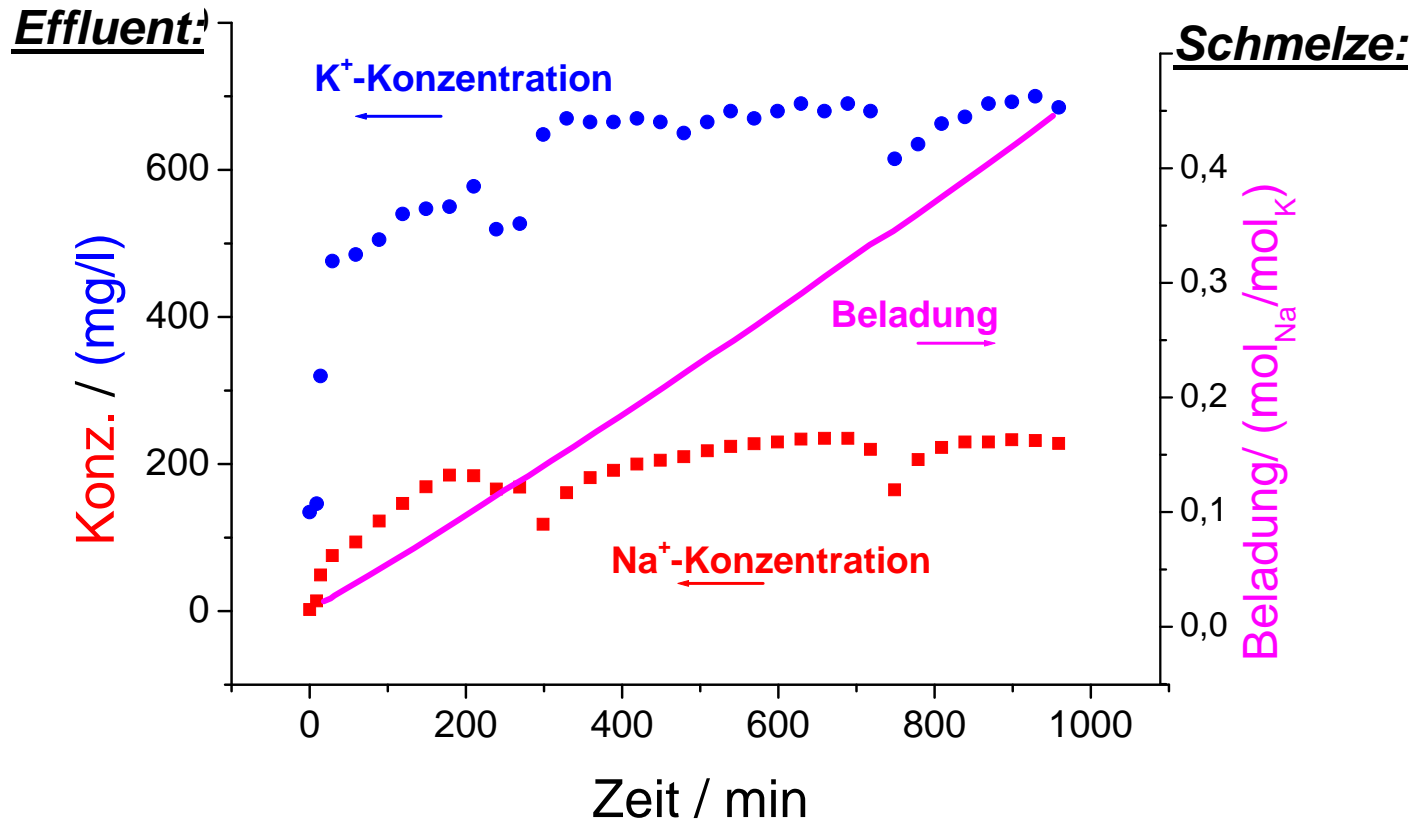


Ca. 390 °C, 28 MPa

# Lösungsansatz 2: Hydrothermale Schmelze



## Salzrückhaltung in einer hydrothermalen Schmelze



**Schmelze:** Eine vorgelegte hydrothermale Schmelze (425 °C, 28 MPa) aus  $\text{KHCO}_3$  fängt  $\text{NaHCO}_3$  aus einer  $\text{NaHCO}_3$  / Glucose-Lösung ab: Die **Beladung** steigt, aber die Konzentrationen im Effluent bleiben annähernd konstant. Die Glucose wird vergast.

**Na-Salz** kann nicht mehr zur Verstopfung führen.

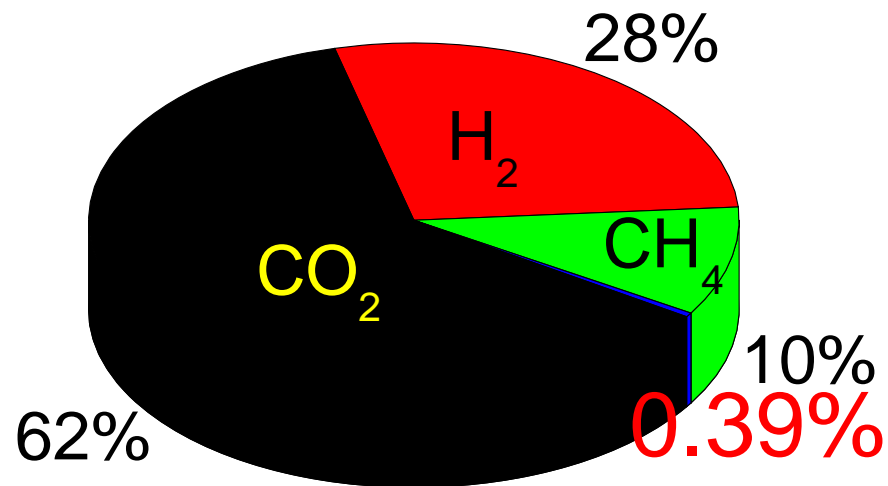
**Zyklon:** Partikelgröße wesentlich

**Hydrothermale Schmelze:** Art des Salze wesentlich

**Abtrennung von Salzen vereinfacht die  
Prozessführung.**



Die Katalyse der Wassergas-Shift-Reaktion findet statt.



CO < 1 % (I/I)

Aber:

Schmelze ist schwarz:  
Unerwünschte  
Koksbildung verstärkt.

500 °C, 28 MPa, Glucose  
KHCO<sub>3</sub> - Schmelze

- Salzabtrennung mit Zyklon und hydrothermaler Schmelze möglich.
- Hydrothermale Schmelze:
  - Starke Katalyse der (erwünschten) Wassergas-Shift-Reaktion
  - Optimierungsbedarf: Unerwünschte Koksbildung verstärkt

**Lässt sich bei der hydrothermalen Vergasung (ohne Schmelze) vollständig unterdrücken.**

**Warum nützt wenig und schadet viel Salz ?**

# Unerwünschte Reaktion: Koksbildung

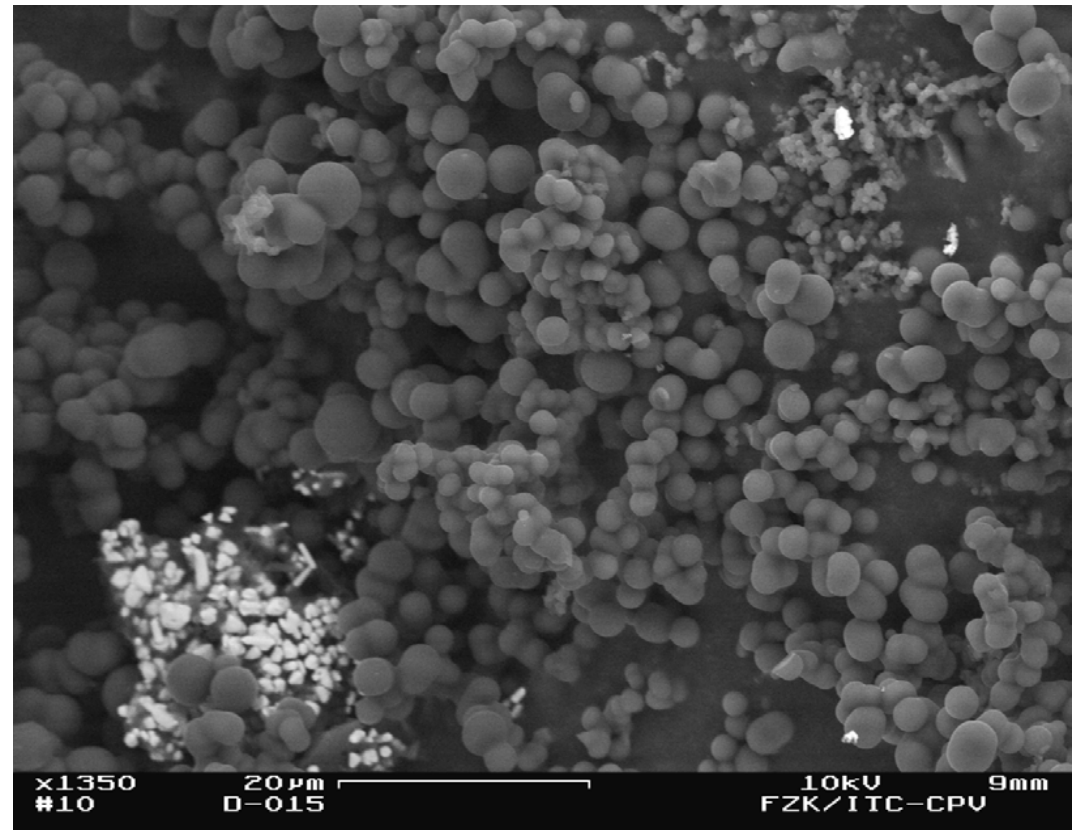
- Salze in „trockener“ Vergasung:
  - erhöhte Koksbildung (1);
  - Polymerisation von Levoglucosan wird gefördert (2)
- Hydrothermale Carbonisierung (Bild aus (3)):
  - Salze als Keime (4)
  - Polymerisation von Hydroxymethylfurfural (4)

(1) Richards, G. N., Zheng, G. C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **1991**, 21, 133.

(2) Kawamoto, H., Yamamoto, D., Saka, S. *Journal of Wood Science*. **2008**, 54, 242.

(3) Karayildirim, T., Sinag, A., Kruse, A. *Chemical Engineering & Technology*. **2008**, 31, 1561.

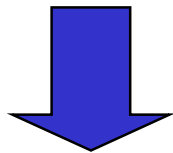
(4) Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S. H., Müller, J. O., Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4205.



# Ausblick:

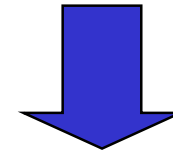
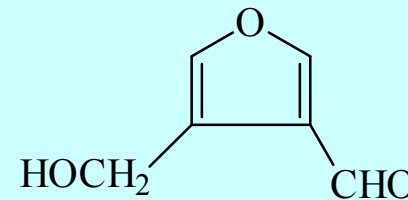
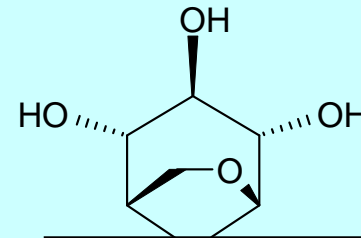
Levoglucosan und Hydroxymethylfurfural sind Zwischenprodukte.

Was polymerisiert?



Polymerisation verhindern

**Ziel: Schließung des Nährstoffkreislaufes**



ng der  
schung

# Zusammenfassung:

## Salze bei der hydrothermalen Biomasse-Vergasung:

- kommen aus der Biomasse
- sind notwendige Katalysatoren
- fallen im überkritischen Bereich aus

**Ziel: Schließung des Nährstoffkreislaufes**

