

TKI-GAS POWER-TO-GAS PROJECT

Integratie van Power-to-Gas in de biogasproductieketen

TKI Gas – TKI 01015

Report No.: GCS.15.R.25479, Rev. 0

Document No.: 25479

Date: 30-05-2015



Projectnaam:	TKI-Gas Power-to-Gas project	DNV GL Oil & Gas
Rapporttitel:	Integratie van Power-to-Gas in de biogasproductieketen	Gas Consulting & Services
Klant:	TKI Gas – TKI 01015	Energieweg 17
Contactpersoon:	Harm Vlap	9743 AN
Datum:	30-05-2015	Groningen
Projectnr.:	78100073	Tel: +31 50 700 9700
Organisatie unit:	GCS/GQT	Geregistreerd: 09080262
Rapportnr.:	GCS.15.R.25479, Rev. 0	
Documentnr.:	25479	

Doelstelling:

The objective of this study is to theoretically demonstrate to what extent methanation technology is or could be made suitable for biogas upgrading.

Opgesteld door:

Geverifieerd door:

Goedgekeurd door:



Lukas Grond
Engineer Asset Risk Management



Harm Vlap
Senior Technical Consultant Green Gases



Johan Knijp
Head of Section Gas Quality & Transition



Johan Holstein
Technical Consultant Green Gases

Copyright © 2015, KEMA Nederland B.V., Arnhem, Nederland. Alle rechten voorbehouden.

Het is verboden om dit document op enige manier te wijzigen, het opsplitsen in delen daarbij inbegrepen. In geval van afwijkingen tussen een elektronische versie (bijv. een PDF bestand) en de originele door KEMA verstrekte papieren versie, prevaleert laatstgenoemde.

KEMA Nederland B.V. en/of de met haar gelieerde maatschappijen zijn niet aansprakelijk voor enige directe, indirecte, bijkomstige of gevolgschade ontstaan door of bij het gebruik van de informatie of gegevens uit dit document, of door de onmogelijkheid die informatie of gegevens te gebruiken.

De inhoud van dit rapport mag slechts als één geheel aan derden kenbaar worden gemaakt, voorzien van bovengenoemde aanduidingen met betrekking tot auteursrechten, aansprakelijkheid, aanpassingen en rechtsgeldigheid.

SAMENVATTING

In de toekomst zal ons energiesysteem een transitie ondergaan naar een systeem, dat gebaseerd is op duurzame en hernieuwbare energiebronnen met een intermitterend karakter. Bij de introductie van meer intermitterende duurzame bronnen is de onbalans tussen vraag en aanbod niet zonder meer eenvoudig te ondervangen. Om duurzame energieproductie, voornamelijk elektriciteitsproductie, zo optimaal mogelijk te faciliteren, wordt gezocht naar mogelijkheden om de overmaat aan duurzame energieproductie alternatief in te zetten of op te slaan. Als alternatief voor deze conventionele opslagmethoden zoals batterijen of valmeren, kan Power-to-Gas (P2G) een rol spelen door elektriciteit om te zetten in gas: waterstof. Bij P2G wordt gebruik gemaakt van elektrolyse, dat een methode is om watermoleculen te ontleden in waterstof en zuurstof met behulp van elektriciteit. In de Nederlandse methaaneconomie kan het des te effectief zijn om waterstof met koolstofdioxide te converteren naar methaan. Het methaan kan dienen als aardgassubstituut en kan een (deels) groene oorsprong hebben.

Aardgassubstituut kan anderzijds worden gewonnen uit biomassa, door de anaerobe afbraak van organisch materiaal. Deze wijze van de productie van "groengas" wordt breed toegepast en kent zijn eigen karakteristieken in de biogasproductieketen. De productieketen van Power-to-Gas systemen is dusdanig anders en bevat significant andere technologieën. Daarom is in dit werkpakket middels deskresearch onderzocht of de productieketens van biogasproductie en Power-to-Gas technisch te integreren zijn om synergievoordelen ten aanzien van ketenefficiëntie, koolstofdioxiderecycling en kosten. Deze rapportage gaat in op de vraag in welke mate methaniseringstechnologie geschikt is om biogasopwerking uit te voeren.

Het gebruik van methaniseringstechnologie voor de opwerking van biogas naar aardgaskwaliteit, kan conventionele biogasopwerkingstechnologie overbodig maken, afhankelijk van de toegepaste technologie. Er zijn specifieke verschillen tussen het chemisch katalyseproces en het biologisch katalyseproces.

DNV GL concludeert dat een nikkelkatalysator niet kan worden toegepast voor methanisering van onbehandeld biogas vanwege de concentraties H_2S en zuurstof die voor kunnen komen in ruw biogas. Beide componenten hebben een sterk deactiverend effect op het reactieve nikkel. De zuurstoftolerantie van nikkelkatalysatoren is lager dan de zuurstoftolerantie volgens de invoedingsspecificaties voor invoeding van productgas in het gasnetwerk. In het algemeen kan worden gesteld dat de zuiverheid van het koolstofdioxidegas dat dient als koolstofbron voor chemische methanisering een belangrijke voorwaarde is voor het proces.

Biologische methanisering lijkt een robuuste technologie in termen van tolerantie voor componenten die aanwezig kunnen zijn in onbehandeld biogas (en waarschijnlijk ook een aantal soorten verbrandingsgassen). Daarmee lijkt biologische methanisering goed in staat te zijn onbehandeld biogas als koolstofbron voor het methaniseringsproces (Power-to-Gas) te kunnen gebruiken. Echter, op dit moment is er onvoldoende informatie beschikbaar om uitsluitsel te kunnen geven over de effecten van sporencomponenten in biogas op de effectiviteit en efficiëntie van methanogene archaea als biologische katalysator voor Power-to-Gas doeleinden.

Daarnaast is er nog zeer weinig praktijkervaring opgedaan met biologische methanisering in de Power-to-Gas keten, laat staan met toepassing van deze technologie voor geïntegreerde opwerking van biogas. Om gefundeerde uitspraken te kunnen doen over de toepasbaarheid van biologische methanisering en de mogelijkheden voor het gebruik van onbehandeld biogas als koolstofbron voor het methaniseringsproces, fundamenteel onderzoek naar de effecten van specifieke componenten (BTX, fluor- en chloorcomponenten, siloxanen, etc) en praktijkonderzoek zijn nodig. Daarnaast zal de technologische integratie van deze technologieën onder realistische condities moeten worden gevalideerd.

EXECUTIVE SUMMARY

In the future our energy system will see a transition to a system that is based on sustainable and renewable energy sources of an intermittent nature. When more intermittent sustainable sources are introduced, the imbalance between supply and demand is no longer easy to absorb. In order to facilitate sustainable energy production and electricity production in particular in the best possible way, we are looking for opportunities to use and/or store the excess of sustainable energy production. As an alternative to conventional storage methods such as batteries or pump accumulation stations, Power-to-Gas (P2G) can play a role by converting electricity into gas - hydrogen. P2G uses electrolysis - a method to decompose water molecules into hydrogen and oxygen by means of electricity. In the Dutch methane economy it could be even more effective to convert hydrogen together with carbon dioxide into methane. This methane can serve as a natural-gas substitute and could have a partly green origin.

A natural-gas substitute can also be obtained from biomass by means of the anaerobic breakdown of organic matter. This 'green gas' production method is applied widely and has its own characteristics in the biogas production chain. The production chain of Power-to-Gas systems is completely different and contains significantly different technologies. Based on desk research DNV GL studied whether the production chains of biogas production and Power-to-Gas could be integrated from a technical point of view. Integration of these systems is expected to achieve synergies in terms of chain efficiency, carbon dioxide recycling and costs. More specifically, this report elaborated on the question to what extent methanation technology is suitable for performing biogas upgrading.

The use of methanation technology to upgrade biogas to natural-gas quality could make conventional biogas upgrading technology superfluous, depending on the technology that is used. There are specific differences between the chemical catalysis process and the biological catalysis process.

DNV GL found that the use of nickel catalyst (chemical methanation) is not applicable for untreated biogas because of the concentrations of H₂S and oxygen that may occur in raw biogas. Both components have a strong deactivating effect on reactive nickel. The oxygen tolerance of nickel catalysts is lower than the oxygen tolerance according to the gas grid injection specifications. In general it can be stated that the purity of the carbon dioxide supply gas, serving as the carbon source for chemical methanation, is an important condition for the process.

Biological methanation appears to be a viable technology in terms of tolerance for components that may be present in untreated biogas (and possibly in a number of types of flue gases). This would make biological methanation capable of using untreated biogas as the carbon source for the methanation process (Power-to-Gas). However, at the moment there is insufficient information available to be specific about the effects of trace elements in biogas on the effectiveness and efficiency of methanogenic archaea as biological catalyst for Power-to-Gas purposes.

Furthermore, there is very little practical experience with biological methanation in the Power-to-Gas chain, let alone the application of this technology for integrated upgrading of biogas. In order to make qualified statements about the applicability of biological methanation and the possibilities of using untreated biogas as the carbon source for the methanation process, fundamental research to the effects of specific components on catalyst material and practical studies must be carried out. Also practical validation of these technological integrations in operational environments is required.

AFKORTINGENLIJST

Afkorting	Beschrijving
BTX	Benzeen, Tolueen, Xyleen
CH ₄	Methaan
CO	Koolstofmonoxide
Co	Cobalt
CO ₂	Koolstofdioxide
D4, D5	Siloxanen
Fe	Ijzer
GC	Gaschromatograaf
HCN	Blauwzuur
H ₂	Waterstof
H ₂ O	Water
H ₂ S	Waterstofsulfide / zwavelwaterstof
Ir	Iridium
KAT	Katalysatoroppervlak
kJ	KiloJoule
N ₂	Stikstof
Ni	Nikkel
NH ₃	Ammoniak
O ₂	Zuurstof
P2G	Power-to-Gas
Pd	Palladium
Pt	Platina
R-F	Fluorverbindingen
R-Cl	Chloorverbindingen
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
THT	Tetrahydrothiofeen, ruikstof dan aan (aard)gas wordt toegevoegd voor geurherkenning
ΔH	Vormingswarmte of enthalpie

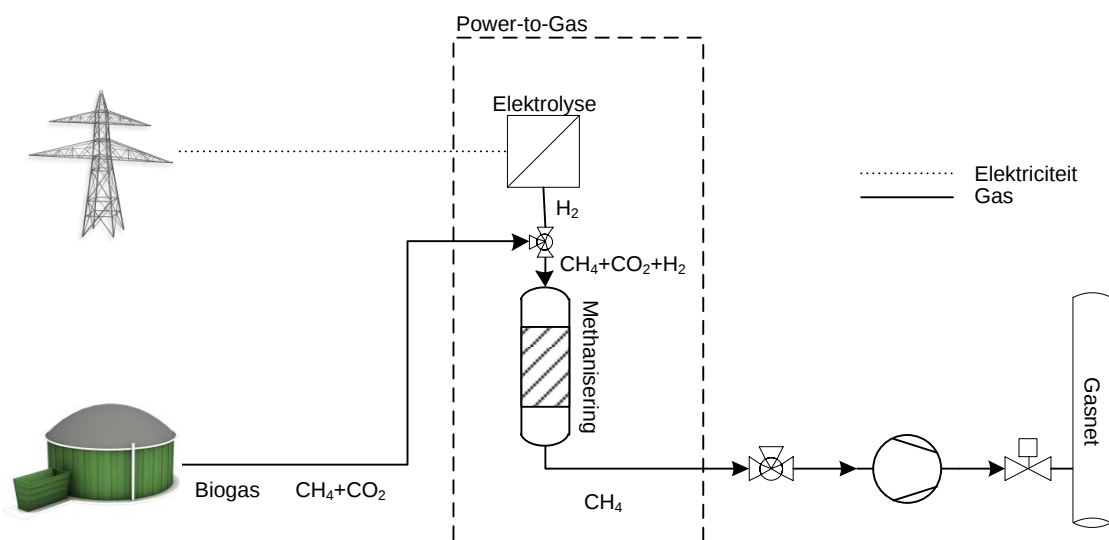
INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING.....	II
EXECUTIVE SUMMARY	III
AFKORTINGENLIJST	IV
INHOUDSOPGAVE	V
1	INLEIDING..... 1
1.1	Doel 2
1.2	Scope, definitie en aanpak 2
2	CONVENTIONELE BIOGASKETEN 3
2.1	Biogasproductie 3
2.2	Biogaszuivering 4
2.3	Biogasopwaardering 5
2.4	Invoeding 5
3	METHANISERING 6
3.1	Chemisch katalyseproces 6
3.2	Biologische katalysator 12
4	GELIJKTIJDIGHEID VAN STROMEN..... 17
5	CONCLUSIES..... 19
6	POTENTIEEL VERVOLGONDERZOEK 20
7	REFERENTIES..... 22

1 INLEIDING

In de toekomst zal ons energiesysteem een transitie ondergaan naar een systeem, dat gebaseerd is op duurzame en hernieuwbare energiebronnen. Hernieuwbare energiebronnen zijn vooral van conventionele fossiele energiebronnen te onderscheiden door hun lage levenscyclus koolstofemissies en hun intermitterend karakter.

Bij de introductie van meer intermitterende duurzame bronnen is de onbalans tussen vraag en aanbod niet zonder meer eenvoudig te ondervangen. Om duurzame energieproductie, voornamelijk elektriciteitsproductie, zo optimaal mogelijk te faciliteren, wordt gezocht naar mogelijkheden om de overmaat aan duurzame energieproductie alternatief in te zetten of op te slaan. Als alternatief voor deze conventionele opslagmethoden zoals batterijen of valmeren, kan Power-to-Gas (P2G) een rol spelen door elektriciteit om te zetten in waterstof. Bij P2G wordt gebruik gemaakt van elektrolyse, dat een methode is om watermoleculen te ontleden in waterstof en zuurstof met behulp van elektriciteit. Het waterstof, dat bij elektrolyse vrijkomt, kan op diverse manieren worden aangewend. Echter, afhankelijk van de gaskwaliteit in het net en het type gebruikers, dat vanuit het net worden beleverd, is de maximale hoeveelheid waterstof gelimiteerd. Mede omdat de huidige (gas)infrastructuur is ingericht op het gebruik van methaan, dat grotendeels het hoofdbestanddeel vormt van het huidige aardgas in Nederland, is de directe toepassing van waterstof niet zonder meer mogelijk. Daarom kan het effectiever zijn om waterstof met koolstofdioxide te converteren naar methaan. Het tijdens dit methaniseringsproces gevormde methaan kan dienen als aardgassubstituut en kan een (deels) groene oorsprong hebben. Aardgassubstituut kan anderzijds worden gewonnen uit biomassa, door de anaerobe afbraak (vergisting) van organisch materiaal. Het geproduceerde biogas bevat te veel kooldioxide om direct als aardgassubstituut te kunnen inzetten. Tijdens een nageschakelde opwerkingstechniek wordt het surplus aan kooldioxide uit het biogas verwijderd, waardoor het resulterende gas ('groengas') wel als aardgassubstituut kan worden ingezet. Deze wijze van de productie van "groengas" wordt reeds breed toegepast en kent zijn eigen karakteristieken in de biogasproductieketen.



Figuur 1: Systeemconfiguratie van de hypothese



Er bestaat nu de hypothese dat het Power-to-Gas- en het vergistingsproces kunnen worden geïntegreerd, door het surplus aan kooldioxide uit het biogas in te zetten in het methaniseringsproces, zie Figuur 1. Hierdoor is conventionele biogasopwerking overbodig en kan optimaal gebruik gemaakt worden van de energie- en massastromen uit beide processen, waarbij zoveel mogelijk kringlopen kunnen worden gesloten. Onder energiestromen vallen primair de productie van waterstof uit zonne- en windenergie, de productie van methaan uit biomassa en het hergebruik van warmte uit het methaniseringsproces in het vergistingsproces. Met massastromen wordt in dit geval voornamelijk gekeken naar (her)gebruik van kooldioxide en water.

Bij de huidige investeringskosten voor elektrolyse lijkt de business case op dit moment niet positief, maar het ontwikkelingsperspectief en de marktontwikkeling van de technologie bieden uitzicht op een sterke kostenreductie. Uit de eindrapportage van het TKI project "Exploring the role of Power-to-Gas in the future Dutch energy system" [1] dat Power-to-Gas in een toekomstig energiesysteem met verregaande emissiereductiedoelstellingen een robuuste rol heeft.

De meeste onderzoeken ondersteunen de technische potentie van Power-to-Gas en ondersteunen daarmee de behoefte aan vervolgonderzoek naar systeemintegratie van Power-to-Gas systemen met aanverwante (duurzame) energiesystemen, teneinde synergievoordelen te kunnen bewerkstelligen.

1.1 Doel

Het doel van dit onderzoek is om theoretisch aan te tonen in welke mate de methaniseringstechnologie geschikt is –of kan worden gemaakt– om biogasopwerking mee uit te voeren. Deze kennis is relevant voor het optimaliseren van bestaande biogasopwerkingssystemen en voor het definiëren van de randvoorwaarden voor systeemintegratie met Power-to-Gas om de productiekosten (in termen van financiële- en energetische parameters) van duurzame aardgasvervangers omlaag te kunnen brengen. De toepassing van methanisering voor de opwerking van biogas is onderzocht, omdat naar verwachting de systeemintegratie van Power-to-Gas systemen met bestaande biogasinstallaties synergievoordelen kan hebben ten aanzien van ketenefficiëntie, koolstofdioxiderecycling en wellicht ook ten aanzien van de ketenkosten van biogasopwerking.

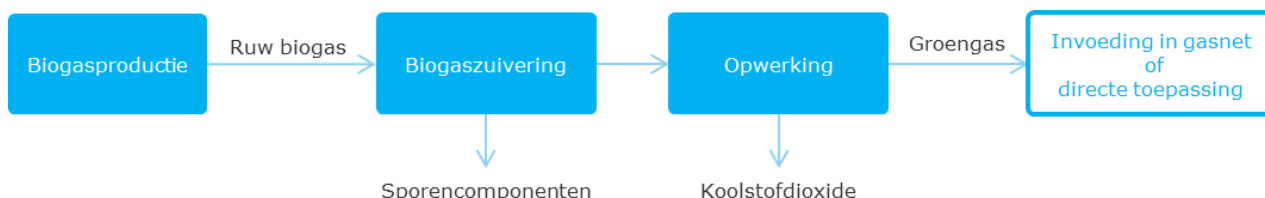
1.2 Scope, definitie en aanpak

In dit onderzoek is vastgesteld wat de invloed is van de in het (onbehandelde) biogas aanwezige gasvormige componenten op het methaniseringsproces. Hierbij is er vanuit gegaan dat het syntheseproces van kooldioxide en waterstof naar methaan wordt bewerkstelligd op basis van een chemisch katalyseproces of op basis van een biologisch katalyseproces.

In de studie is onderzocht wat het effect is van biogascomponenten op de chemische- en biologische katalysator en welke knelpunten er zijn voor integratie van biogasproductie met methanisering.

2 CONVENTIONELE BIOGASKETEN

De conventionele biogasproductieketen bestaat uit de biogasproductie, biogaszuivering, de opwerking van biogas naar aardgaskwaliteit en de invoeding in het gasnet of toepassing anderszins.



Figuur 2: Conventionele biogasketen

Ieder van deze stappen is in navolgende paragrafen verder beschouwd.

2.1 Biogasproductie

Biogas wordt geproduceerd door de anaerobe afbraak van organisch materiaal (ook wel 'fermentatie' of 'vergistingproces'). De samenstelling van biogas is sterk afhankelijk van de biomassa die wordt gefermenteerd en kan daardoor sterk variëren. Naast de hoofdbestanddelen methaan en kooldioxide bestaat het gasmengsel meestal ook uit tal van andere gasvormige componenten ('onzuiverheden'), waarvan een aantal corrosief of giftig kunnen zijn of destructieve effecten kunnen hebben op bewerkings- en eindgebruikersapparatuur. Tabel 1 geeft de gemiddelde samenstelling van biogas weer, gebaseerd op een ruim aantal biogasmetingen die door DNV GL zijn uitgevoerd. Incidenteel voorkomende extreme waarden zijn buiten beschouwing gelaten.

Tabel 1: Typische gassamenstelling van ruw biogas

	Componenten	Concentratierange
Hoofdcomponenten	Methaan (CH_4)	50 - 60 mol%
	Koolstofdioxide (CO_2)	40 - 50 mol%
	Stikstofgas (N_2)	1 - 3 mol%
	Zuurstof (O_2)	0,1 - 0,5 mol%
	Waterstof (H_2)	0,1 - 1,5 mol%
	Waterdamp (H_2O)	1 - 7 mol%
	Koolstofmonoxide (CO)	0 - 1 mol%
Sporencomponenten	Ammoniak (NH_3)	0 - 308 ppm(mol)
	Zwavelwaterstof (H_2S)	20 - 850 ppm(mol)
	Terpenen	0 - 500 ppm(mol)
	Benzeen, Tolueen, Xyleen (BTX)	0 - 7 ppm(mol)
	Blauwzuur (HCN)	0 - 0,003 ppm(mol)
	Fluorverbindingen (R-F, incl. HF)	0 - 1,3 ppm(mol)
	Chloorverbindingen (R-Cl, incl. HCl)	0,1 - 5 ppm(mol)
	Siloxanen (D4 & D5)	0 - 3,4 ppm(mol)

2.2 Biogaszuivering

In de eerste stap van de conventionele biogasketens wordt het biogas ontdaan van de belangrijkste onzuiverheden. Deze eerste zuiveringsstap is essentieel om verdere opwerking van biogas mogelijk te maken, omdat de meest gangbare opwerkingstechnieken of nadelig worden beïnvloed door of niet in staat zijn deze onzuiverheden te verwijderen. Biogaszuivering wordt in de praktijk meestal gedaan door middel van separate processen, maar voornamelijk door gebruik van actieve kool (adsorptie) en/of koeling (fasenscheiding). Ruw biogas wordt daarbij (grotendeels) ontdaan van zwavelwaterstof, ammoniak, aromatische koolwaterstoffen, gehalogeneerde verbindingen, terpenen en siliciumverbindingen.

2.2.1 Actieve kool

Zuivering met actief kool is gebaseerd op adsorptie. De te verwijderen componenten hechten (adsorberen) zich aan het actieve oppervlak van de kool, waardoor, deze de effectiviteit in verloop van de tijd afneemt. Daarom dienen koolfilters periodiek te worden vervangen.

Actief kool wordt veelal ingezet voor de verwijdering van zwavelwaterstof en apolaire verbindingen (zoals o.a. terpenen en aromatische koolwaterstoffen). Door actief kool te impregneren met specifieke chemicaliën, zoals bijvoorbeeld kaliumjodide of kaliumpermanganaat, is het mogelijk om de mate van adsorptie te versterken door chemisorptie en meer geschikt te maken voor de verwijdering van een bepaalde component

In relatie tot de componenten die in dit onderzoek zijn geïdentificeerd (Tabel 1) kunnen alle sporencomponenten (ammoniak, zwavelwaterstof, terpenen, aromatische koolwaterstoffen, gehalogeneerde verbindingen, terpenen en siloxanen) worden verwijderd met (geïmpregneerd) actief kool. Zuurstof kan via chemisorptie door middel van geïmpregneerd actief kool verwijderd worden uit gasen. Er wordt dan gebruik gemaakt van chemicaliën, die zuurstof omzetten in reactieve chemische verbindingen en (eventueel) water. Opgemerkt dient te worden dat (geïmpregneerd) actief kool niet op industriële schaal bewezen heeft om zuurstof te kunnen verwijderen. Specifiek voor zuurstofverwijdering wordt in de industrie voornamelijk katalytische oxidatie toegepast. Een metaal, bijvoorbeeld koper, bindt het zuurstof bij hoge temperaturen (tot ca. 200 °C). Deze methode heeft als nadeel dat andere in het biogas aanwezige componenten, zoals methaan en hogere koolwaterstoffen, ook kunnen oxideren, waardoor een deel van de productgasstroom verloren gaat.

2.2.2 Fasenscheiding

Fasenscheiding is gebaseerd op de fysische eigenschappen van componenten (op basis van kookpunt), waarbij gericht gebruik gemaakt wordt van afkoeling. Door afkoeling komen bepaalde (gasvormige) componenten onder het kookpunt, waardoor de component vloeibaar is af te vangen. Het is dan ook afhankelijk van de koeltemperatuur welke componenten afgescheiden kunnen worden.

Fasenscheiding is theoretisch in staat om alle sporencomponenten te verwijderen. Hierbij dient vermeld te worden dat het zuiveringssysteem dan gedimensioneerd dient te worden op de verdampingstemperaturen van alle te verwijderen componenten. Daarnaast is het vermeldenswaardig dat fasenscheidingstechnologie, zoals cryogene biogasopwerkingssystemen, nog niet op representatieve schaal wordt toegepast. Wel worden er steeds meer haalbaarheidsstudies uitgevoerd naar inpassing van deze techniek. Cryogene technologie wordt tevens ingezet om oplosbaarheid van stoffen te vergroten en daarmee scheiding toe te passen.

2.3 Biogasopwaardering

Opwaardering van biogas houdt in dat de energiewaarde van het gas wordt verhoogd, door verwijdering van kooldioxide uit de gasstroom. Het biogas, dat de opwerkingsinstallatie in gaat, bevat naast methaan en koolstofdioxide meestal nog lage concentraties aan stikstof en zuurstof. Koolstofdioxide wordt van de gasstroom gescheiden en wordt separaat afgevoerd. In de praktijk wordt dit koolstofdioxide naar de buitenlucht afgeblazen of gebruikt voor kooldioxide consumerende processen.

Beschikbare processen zijn: membraanopwerking, pressure swing adsorption, waterabsorptie, chemische absorptie en cryogene opwerking. In deze rapportage wordt niet verder ingegaan op de specifieke eigenschappen van de verschillende opwerkingsprocessen.

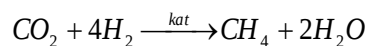
De momenteel toegepaste opwaarderingstechnieken zijn selectief voor de verwijdering van kooldioxide. De uitgaande gasstroom bevat dan ook nog steeds dezelfde hoeveelheden stikstof, zuurstof, waterstof en sporencomponenten als in het ruwe biogas. De concentratie van deze componenten is echter wel hoger dan in de ingaande gasstroom, omdat een deel van het kooldioxide uit het gas is verwijderd.

2.4 Invoeding

Voordat opgewerkt biogas (groengas) mag worden ingevoed in het openbare net dient te worden geverifieerd of het gas voldoet aan de invoedingsspecificaties die worden gesteld in Bijlage 2, Bedoeld In Artikel 1 en Artikel 2, Tweede Lid, van de Ministeriële Regeling Gaskwaliteit (kortweg: Regeling Gaskwaliteit), die op 21 juli 2014 is gepubliceerd in de Staatscourant [2]. Deze invoedingsspecificaties zijn in deze rapportage niet verder behandeld.

3 METHANISERING

De conversie van waterstof en koolstofdioxide naar methaan is een reactie die plaatsvindt met behulp van een katalysator, volgens de volgende algemene formule:



Dit kan zowel een chemisch katalyseproces als een biologisch katalyseproces. Navolgend zijn beide processen beschreven.

3.1 Chemisch katalyseproces

Chemische methanisering verloopt volgens de Sabatier reactie; een exotherm syntheseproces waarbij waterstof en kooldioxide bij 300 °C a 400 °C over een katalysator reageren tot methaan. Chemische methanisering is een redelijk uitontwikkelde technologie, die commercieel op de markt verkrijgbaar is. De technologie wordt echter alleen op grote schaal toegepast in diverse industriële toepassingen.

De Sabatier reactie is een sterk exotherme evenwichtsreactie, waarvan de vergelijking is gegeven als:



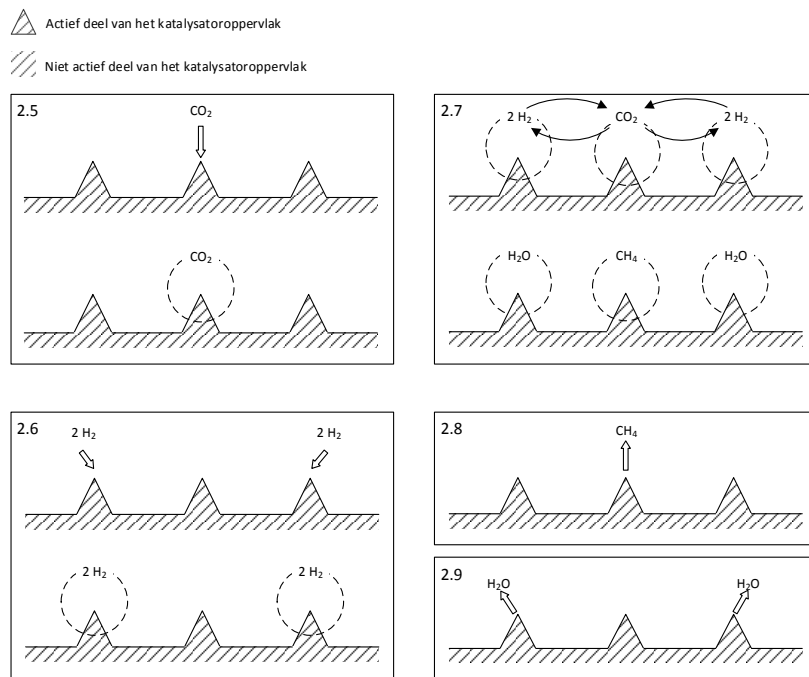
Volgens de reactievergelijking zijn de producten van het proces methaan en water(damp). Water moet uit het proces worden verwijderd om te voorkomen dat methaan weer omgezet wordt in kooldioxide en waterstof. Bij de omzetting in methaan wordt 165 kJ/mol aan warmte gevormd. De Sabatier reactie vindt plaats middels een tussenreactie, de 'water-gas-shift' reactie [3]. Dit is een evenwichtsreactie, waarin koolstofdioxide en waterstof worden omgezet in koolmonoxide en water.



Er wordt verondersteld dat de heterogene, katalytische reacties (a) t/m (c) verlopen volgens het Langmuir-Hinshelwood (HS) principe, waarbij de reacties plaats vinden tussen geadsorbeerde actieve deeltjes [4]. Het reactiemechanisme voor deze gasreactie wordt in de reactievergelijkingen (d) t/m (h) beschreven. Hierin is 'KAT' het katalysatoroppervlak.



In Figuur 3 zijn de reacties (d) t/m (h) schematisch weergegeven.



Figuur 3: Schematische weergave van het Langmuir-Hinshelwood principe [22]

De reactanten koolstofdioxide en waterstof zullen adsorberen aan het katalysatoroppervlak (reacties (d) & (e)). Hier vindt de reactie plaats tussen de geadsorbeerde reactanten, waardoor de reactieproducten methaan en water net zo lang worden gevormd totdat de situatie er een evenwicht is bereikt (reactie f). De affiniteit van de gevormde reactieproducten tot het katalysatormateriaal is minder dan die van de reactanten, waardoor deze zullen desorberen (reacties (g) & (h)) [5].

In het begin zal de evenwichtsvergelijking (a), door de afwezigheid van methaan en water, van links naar rechts verlopen, dat wil zeggen dat de reactanten kooldioxide en waterstof reageren tot methaan en water. Naarmate de concentraties van methaan en water toenemen, zal de teruggaande reactie ook steeds meer plaats kunnen, waardoor een deel van het gevormde methaan en water weer zal (terug)reageren naar waterstof en kooldioxide. Deze omgekeerde reactie zal net zo lang plaatsvinden totdat er een evenwichtssituatie is bereikt.

Om de reactie (a) te kunnen laten verlopen is een bepaalde hoeveelheid activeringsenergie benodigd. De activeringsenergie is de kleinste hoeveelheid energie, die benodigd is om atomen of moleculen te activeren tot een staat, waarin ze een chemische reactie kunnen ondergaan. Bij het chemische methaniseringsproces wordt een katalysator toegepast om de reactiesnelheid te verhogen en de activeringsenergie te verlagen. Om de reactie op gang te brengen is echter nog steeds een hoeveelheid energie benodigd. Bij het methaniseringsproces wordt de activeringsenergie gebruikt voor het verwarmen van het katalysatormateriaal.

In het geval van een exotherme reactie –zoals het Sabatier proces– zal, nadat de reactie is geactiveerd, de reactie blijven verlopen omdat dit energetisch gunstiger is en wordt meer dan energie geleverd, dan voor de reactie is benodigd. Een externe warmtebron is dan ook niet meer benodigd.

3.1.1 Katalysatormaterialen

De geschiktheid en effectiviteit van een katalysator wordt bepaald door zowel de katalysator als het dragermateriaal. Het dragermateriaal bestaat vaak uit metaaloxide, vanwege het grote specifieke oppervlak ervan. Een drager met een groot specifiek oppervlak (m^2/kg) bevordert doorgaans de effectiviteit van de katalysator, doordat er per volume-eenheid materiaal grote hoeveelheden katalysator aanwezig zijn. Daarnaast is het dragermateriaal bepalend voor de stabiliteit van de katalysator.

Voor methanisering van kooldioxide, koolmonoxide en waterstof wordt hoofdzakelijk nikkel ingezet. Daarnaast worden ruthenium (Ru), rhodium (Rh), platina (Pt), iridium (Ir), kobalt (Co), ijzer (Fe) en palladium (Pd) gebruikt. Op basis van de in de literatuur gevonden informatie wordt onderstaande volgorde van selectiviteit aangehouden voor methanisering van voornamelijk waterstof en kooldioxide, waarbij de katalysator met de hoogste specifieke activiteit als eerste genoemd wordt [7].

$\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$

Echter, uit literatuurstudie blijkt ook dat de situatie voor methanisering van kooldioxide enigszins afwijkt. Tevens dient opgemerkt te worden dat er verschillende volgorden aangegeven worden. De selectiviteit is daarbij niet alleen afhankelijk van het katalysatormateriaal, maar ook in hoge mate van het dragermateriaal. Dit verklaart mogelijk ook de discrepantie in de verschillende literatuurbronnen. Uit een recente literatuurreview van Azelee e.a. [6] blijkt dat de hoogste methaanproductie verwacht wordt bij de volgende katalysatoren, van hoog naar laag:

$\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir} \sim \text{Pd}$

Nikkel dient apart benoemd te worden, omdat bovenstaand overzicht gericht is op edelmetalen. Nikkel is minder selectief voor waterstof/kooldioxide dan ruthenium en rhodium maar is veel goedkoper. Een nadelige eigenschap van nikkel is echter dat bij lage temperaturen ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$), sneller dan bij de edelmetalen, koolstofafzettingen plaats kan vinden, waardoor het effectief oppervlak afneemt. Ruthenium veroorzaakt in mindere mate koolstofafzetting maar zorgt in hogere mate voor de productie van hogere koolwaterstoffen [7], die niet gewenst zijn in het eindproduct (aardgasvervanger).

Samengevat kan gesteld worden dat de genoemde edelmetalen veelal effectiever zijn dan nikkel, echter de afweging tussen effectiviteit en kosten zorgt er veelal voor dat nikkel de meest optimale katalysator is. In dit project en vele andere commerciële processen wordt dan ook nikkel als katalysator gebruikt. Dit in tegenstelling tot fundamenteel onderzoek, waarbij de nadruk ligt op het maximaliseren van de omzettingsrendementen.

3.1.2 Katalysatordegeneratie

Afname van de katalytische activiteit en -selectiviteit over de tijd is een proces dat continue een risico vormt bij de operatie van katalytische processen. Derhalve dient ook bij katalytische methanisering rekening te worden gehouden met dit risico. Onvermijdelijk is dat katalysatoren over tijd hun activiteit verliezen door het verval van geactiveerde ionen. Echter zolang dit proces zich gecontroleerd voordoet zal de degradatie langzaam verlopen en kunnen engineering- en investeringsbeslissingen hierop worden afgestemd. Hoewel normale degradatie onvermijdelijk is, dient ongecontroleerde- en onmiddellijke vergiftiging of de-activatie te aller tijde te worden voorkomen. In Tabel 2 zijn de mechanismen voor degeneratie en de-activatie weergegeven.

Tabel 2: Degeneratie- en deactivatiemechanismen van katalysatoren

Mechanismen	Type	Beschrijving
Vergiftiging	Chemisch	Chemische adsorptie van moleculen aan de katalysator, waardoor het reactieoppervlak van de katalysator wordt verkleind.
Vervuiling	Mechanisch	Afzet van reactieproducten op het reactieoppervlak en de poriën van de katalysator.
Thermische degradatie	Thermisch	Het door hoge temperaturen verliezen van reactieoppervlak, ion-activiteit of het aantasten van het supportmateriaal, waarop het katalysatormateriaal is aangebracht.
Dampvorming	Chemisch	De productie van vluchtige componenten door reactie van het katalysatormateriaal met gasvormige componenten, waardoor verlies van actief materiaal optreedt.
Faseovergangsreacties	Chemisch	Chemische reactie tussen gassen of gevormde (vluchtige) componenten met het katalysator- of supportmateriaal.
Vergruizing	Mechanisch	Verlies van katalytische activiteit door de mechanische beschadiging van het katalysator- en/of het dragermateriaal.

3.1.3 Effecten van biogascomponenten

In deze paragraaf wordt nader ingegaan op de effecten van componenten, die aanwezig zijn in biogas, op nikkel katalysatormateriaal.

Tabel 3: Effecten van componenten in biogas op nikkel katalysator

Component	Beschrijving van effect(en)	Informatie- beschikbaar- heid	Showstopper voor proces? ¹
Methaan (CH₄)	De warmtecapaciteit van methaan is circa 20% hoger in verhouding tot die van het kooldioxide/waterstof mengsel [16]. Methaan heeft daardoor in de reactor een afkoelend effect, waardoor de reactietemperatuur verlaagt wordt. Een lagere reactietemperatuur leidt tot een hogere conversiegraad. Daarnaast verhoogt de toevoeging van methaan bij hoge (>350°C) temperaturen de kans op koolstofafzetting op de katalysator (waardoor de effectiviteit afneemt).		Nee
Koolstof-dioxide (CO₂)	Een overmaat van koolstofdioxide in de reactie kan leiden tot overmatige koolmonoxideproductie (via de water-gas-shift reactie) waardoor de kans op koolstofafzetting op de katalysator toeneemt.		Nee
Stikstof (N₂)	Geen nadelige effecten voor nikkelkatalysator. Wel heeft toevoeging van stikstof door de warmteopnamecapaciteit een effect op de warmtebalans in het proces (mogelijk positief of negatief effect).		Nee
Zuurstof (O₂)	Zuurstof veroorzaakt de-activatie van de nikkelkatalysator. Zuurstof adsorbeert gemakkelijk aan het katalysatoroppervlak, waardoor de effectiviteit afneemt. Bij contact met zuurstof zal het actieve (positief geladen) nikkel een neutrale lading krijgen (oxidatie), waardoor de reactieve vermogen wordt geëlimineerd: $2\text{Ni-KAT} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}^{2+}\text{O}^{2-}$ (ionisatie). Om de effectiviteit van de reactie te verbeteren dient het katalysatoroppervlak dan ook te worden ontdaan van geadsorbeerde zuurstofatomen (oxiden). Deze chemische reductie wordt uitgevoerd door de katalysator te spoelen met een zuurstofarm gas, zoals stikstof of waterstof. De tolerantie van nikkel als katalysatormateriaal is lager dan de invoedingsspecificatie voor zuurstof in het openbare gasnet (RTL- en RNB-netten; <0,5 mol% zuurstof). Daarnaast is waterstof aanwezig bij temperaturen die ver boven het vlampunt van waterstof liggen. Toevoeging van zuurstof kan daardoor leiden tot directe ontbranding (en mogelijke explosie). Toevoeging van zuurstof aan het proces dient te worden voorkomen!		Ja
Waterstof (H₂)	Geen nadelige effecten.		Nee

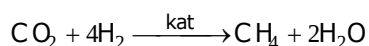
¹ In deze kolom wordt aangegeven of toevoeging van de betreffende component een showstopper is voor het proces (direct bij blootstelling), dat er onvoldoende kennis aanwezig is of dat het geen kritisch effect heeft.

Water-damp (H₂O)	Water heeft geen effect op de conditie van de katalysator. Wel heeft de aanwezigheid van water of waterdamp een sterk effect op het verloop van de reactie. Water wordt in de Sabatier reactie gevormd uit de synthese van waterstof met koolstofdioxide. Echter, omdat dit een evenwichtsreactie is, kan water, binnen de temperatuursrange van het methaniseringsproces, volgens hetzelfde mechanisme de conversie van methaan in waterstof en koolstofdioxide tot gevolg hebben. Dit proces verloopt dan volgens de water-gas-shift reactie. Daarnaast kan water een sterk verkoelend effect hebben waardoor de reactietemperatuur daalt.		Nee
Koolstof-monoxide (CO)	Bij overmatige aanwezigheid van koolstofmonoxide in het proces neemt de kans op koolstofafzetting op de katalysator toe.		Nee
Ammoniak (NH₃)	Nikkelkatalysatoren zijn goed in staat om ammoniak af te breken in waterstof en stikstof [9]. Er zijn geen nadelige effecten te verwachten van toevoeging van (kleine hoeveelheden) ammoniak in de methaniseringsreactor.		Nee
Zwavelverbindingen (o.a. H₂S, mercaptanen en THT).	Zwavel wordt door nikkel snel geabsorbeerd. In het temperatuurbereik 250- 600°C heeft een zwavel concentratie van 0,01 ppm in het ingaande gas al deactivatie tot gevolg [10]. De-activatie van nikkel als gevolg van contact met zwavel gaat met een snelheid afhankelijk van het totale katalysator oppervlak en de zwavelvracht [11]: $\ln[(S_o/S) - 1] = k_d n_i t - (k_d n_i + k_d S_o)(x/V)$ $t = \text{tijd (h)}, n_i = \text{ingaande zwavel concentratie (ppmw)}, S_o = \text{reactieoppervlak op } t_o, s = \text{reactieoppervlak op } t, V = \text{gemiddelde doorstroomsnelheid (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}, x = \text{hoogte van katalysatorbed (m)}; x/V = \text{LHSV}^{-1} \text{ or GHSV}^{-1}, k_d = \text{deactivatie constante (h}^{-1}\text{ ppmw}^{-1}\text{)}.$ Toevoeging van zwavel dient te worden vermeden!		Ja
Benzeen, Tolueen, Xyleen (BTX) en terpenen	Cyclische koolstofketens kunnen de balans tussen koolstof- en waterstofatomen verstoren en zich binden aan actieve nikkelatomen. Dit kan een potentieel nadelig effect hebben door koolstofafzetting bij hoge temperaturen (>350°C). Echter, de effecten zijn onvoldoende bekend op dit moment.		?
Fluorverbindingen (R-F, incl. HF)	Onvoldoende informatie beschikbaar.		?

Chloor- verbin- dingen (R-Cl, incl. HCl)	Onvoldoende informatie beschikbaar.		?
D4-D5 siloxane n	Onvoldoende informatie beschikbaar. Echter, de effecten van siloxanen in verbrandingsprocessen zijn uitgebreid onderzocht door DNV GL. <u>Onder bepaalde procescondities kan een polymerisatiereactie ontstaan waardoor Si verbindingen een soort gumpolymeer (met een -Si-O-Si-O- ruggengraat) vormen.</u> Hoe de Si verbindingen zich precies gedragen in het methaniseringsproces is op dit moment echter onvoldoende bekend.		Nee

3.2 Biologische katalysator

Als alternatief voor chemische methanisering kan biologische methanisering worden beschouwd. In dit proces werken methanogene archaea (de *Methanosarcina* soort [23]), in een complexe samenwerking met co-enzymen, als katalysator voor the synthese van waterstof en koolstofdioxide.



Methanogenese is een veelvoorkomend proces in de natuur en in industrie; afvalwaterbehandeling, vergisting, rijstvelden, moerasgebieden en het ontstaan van aardgas en aardolie. Bij zuurstofloze omstandigheden gebruikt de archaeacultuur koolstofdioxide als oxidant en waterstof als electrondonor voor de vorming van methaan [12]. De archaea werken bij meso- tot thermofiele (45-70 °C) temperaturen, welke relatief laag zijn in vergelijking met het temperatuurbereik relevant voor thermochemische methanisering (200 – 600 °C).

Biologische methanering wordt momenteel ontwikkeld vanuit onderzoeksfase (verkrijgbaar in testreactoren tot 1.000 liter reactorvolume) naar commercialisatie [17][18]. Er is daarom nog beperkte praktijkervaring met de technologie.

3.2.1 Effecten van componenten in biogas op biologische katalysator

Zoals aangegeven in Tabel 1 kunnen er in ruw biogas meerdere componenten voorkomen. Koolstofdioxide in het biogas verzorgt de koolstofbron en oxidant voor het methaniseringsproces en is daarmee essentieel voor het methaniseringproces.

Leveranciers van biomethaniseringsinstallaties geven aan dat een belangrijke competitieve eigenschap van de technologie (en van biologische katalysator) is dat deze zeer robuust is in termen van tolerantie voor onzuiverheden. Een praktijkvoorbeeld van deze tolerantie is bijvoorbeeld de waarde van methanogene archaea in bodemsanering van hogere koolwaterstoffen en BTX (Benzeen, Tolueen & Xyleen) in vervuilde gronden en aquifers, veelal gebruikt in de discipline van Environmental Microbiology [12]. De methanogene archaea werken dan in symbiose met andere organismen aan de afbraak van vervuiling.

Recent onderzoek van Seifert et al. [13] heeft op basis van laboratoriumtesten uitgewezen dat het biologische methaniseringproces op basis van verbrandingsgassen of onzuiver biogas nauwelijks afwijkt

van het proces op basis van een puur waterstof/koolstofdioxidemengsel. Helaas ontbreekt in de studierapportage het inzicht in de exacte samenstelling van de gebruikte substraatgassen. Wel bevestigt het betreffende onderzoek de stelling dat biologische methanisering in termen van bestendigheid tegen vervuiling in de gasfase een robuuste technologie is om waterstof en koolstofdioxide te methaniseren.

Tabel 4: Effecten van componenten in biogas op biologisch katalysatormateriaal

Component	Beschrijving van effect(en)	Informatie- beschikbaarheid	Showstopper voor proces? ²
Methaan (CH₄)	In het biologische methaniseringsproces heeft methaan geen invloed op de effectiviteit van de katalysator. Methanogene archaea zijn namelijk selectief voor kooldioxide en waterstof als substraat.		Nee
Koolstof- dioxide (CO₂)	Een overmaat van koolstofdioxide in de reactor kan leiden tot verzuring van het proces (oplossen van koolstofdioxide zorgt voor verlaging van pH) waardoor de biologische processen geremd kunnen worden.		Nee
Stikstof (N₂)	Stikstof kan zowel gasvormig oplossen in water als in andere vormen, zoals N ₂ O, NH ₃ , NH ₄ ⁺ , HNO ₂ , NO ₂ ⁻ en HNO ₃ . Over de effecten hiervan op het biologische methaniseringsproces is onvoldoende bekend.		Nee
Zuurstof (O₂)	Hoewel het biologische methaniseringsproces een anaeroob proces is, is de archaea-streng die wordt gebruikt als biokatalysator een relatief zuurstof-tolerante soort. Testen hebben uitgewezen dat lage concentraties zuurstof (<0,8 mol%) in het biologische proces geen effect hebben op de methaanproductie [23]. In hogere concentraties zal zuurstof vergiftigend werken voor de biologie.		Niet bij lage concentraties
Waterstof (H₂)	Geen effecten		Nee
Water- damp (H₂O)	Geen effecten		Nee
Koolstof- monoxide (CO)	Onvoldoende informatie beschikbaar.		Nee

² In deze kolom wordt aangegeven of toevoeging van het betreffende component een showstopper is voor het proces, dat er onvoldoende kennis aanwezig is of dat het geen kritisch effect heeft.

Ammoniak (NH₃)	Wanneer ammoniak oplost in water ontstaat ammonia, een matig sterke base. Een overmaat aan ammoniak kan zorgen voor een verhoging van de pH in de reactor en daarmee potentieel verstoring van het biologische proces veroorzaken. Specifieke effecten voor het biologische methaniseringsproces zijn momenteel nog onbekend.		Nee
Zwavelverbindingen (H₂S, mercaptanen en THT).	Zwavelwaterstof is een gas dat tijdens het vergistingsproces wordt geproduceerd door sulfaatreducerende bacteriën. Methanogene archaea ondervinden geen directe problemen van de aanwezigheid van zwavelwaterstof en zullen het niet afbreken. Wel kan zwavelwaterstof tot een verlaging van de pH zorgen in het proceswater, door vorming van zwavelzuur door oplossing in water en daarmee de leefomstandigheden van de archaea cultuur negatief beïnvloeden. De concentraties, waarin zwavelwaterstof voor kan komen in biogas leveren echter weinig risico voor significante pH verlaging op.		Nee
Benzeen, Tolueen, Xyleen (BTX) en Terpenen	Conventionele bodemsaneringstechnologien maken gebruik van de archaea cultuur om BTX verbindingen af te breken. Echter, onbekend is of de archaeacultuur die in biologische methanisering wordt toegepast (<i>Methanosarcina</i>) in staat is BTX af te breken. Ook de mate van tolerantie is onbekend. Met betrekking tot terpenen is bekend dat aanwezigheid van d-limoneen een negatief effect heeft op biogasproductie [15]. Echter, desbetreffend onderzoek geeft geen inzicht in het deelproces van biovergisting (hydrolyse, acidogenese, acetogenese of methanogenese) of de omgevingscondities (temperatuur, pH, etc.) waarop d-limoneen een versturend effect heeft. In het onderzoek is geen specifieke uitspraak gedaan over de mogelijke effecten van d-limoneen op methanogenese en dus is er -op basis van betreffend onderzoek- geen uitspraak te doen over de effecten van d-limoneen in biologische methanisering.		Niet te verwachten bij lage concentraties

Fluorverbindingen (R-F, incl. HF)	Over fluor- en chloorverbindingen is bekend dat onderzoek naar de effecten van methylfluoride (CH ₃ F) en methylchloride (CH ₃ Cl) op methanogenese heeft aangetoond dat de biologische methaanproductie significant wordt geremd bij toevoer van een concentratie van 0,01% CH ₃ Cl en CH ₃ F. De methanogenese stopt geheel bij concentraties boven de 0,1% halogenen [14].Echter, deze concentratie is orde grootte hoger dan de concentratie, die in biogas aanwezig is. Er is weinig aanleiding om aan te nemen dat gehalogeneerde koolwaterstoffen in de concentraties, zoals die aanwezig zijn in biogas, een significant remmend effect hebben op het methaniseringsproces.		Niet te verwachten bij lage concentraties
Chloorverbindingen (R-Cl, incl. HCl)			Niet te verwachten bij lage concentraties
D4-D5 siloxanen	Onderzoeksresultaten van [8] geven aan dat er geen aanwijzingen zijn om aan te nemen dat siloxanen een toxisch effect hebben op biologie. Echter, onderzoeksresultaten specifiek voor siloxanen in biologische methanisering zijn niet beschikbaar.		Nee

Naast deze sporencomponenten kan biogas ook micro-organismen bevatten, die vanuit het vergistingsproces mee komen in de gasfase. Uit onderzoek van DNV KEMA blijkt dat archaea, eukarya en bacteriën aanwezig kunnen zijn in ruw biogasstromen die vrijkomen bij vergisting van organisch en dierlijk materiaal [21]. Deze biologie kan cultuurverstoring van de biologische katalysator veroorzaken, waardoor de effectiviteit en efficiëntie van het proces mogelijk afnemen. Totale procesverstoring van de methanogene archaea in biologische methanisering, door verstoring op basis van meegevoerde micro-organismen uit het vergistingsproces, is niet te verwachten.

Zoals in dit hoofdstuk aangegeven is er nog weinig bekend over de toepassing van een biologische katalysator voor het zuiveren en opwerken van onbehandeld biogas. Wel is het zo dat biologisch geproduceerde gassen, voornamelijk van zuivere biologische culturen, doorgaans geen bio-toxische componenten bevatten [13].

3.2.2 Algemene toepasbaarheidsprestaties

Een belangrijk voordeel van de biologische methanisering ten opzichte van chemische methanisering is dat de technologie zeer goed in staat is om binnen seconden het volledige vermogensbereik te benutten en geschikt is voor zeer dynamische operatie [18][13].

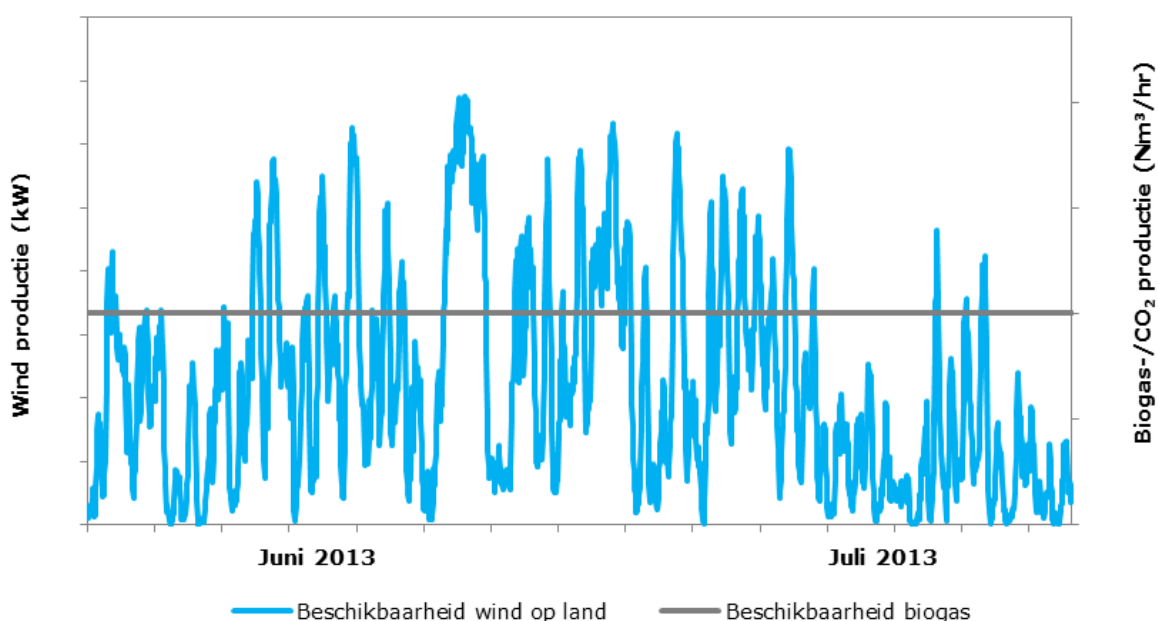


Electrochaea, leverancier van biologische methaniseringsreactoren, stelt dat kleinschalige installaties in staat zijn om binnen enkele seconden te kunnen reageren op toename of afname van substraat (en dus het opregelend en afregelend vermogen), voor grootschalige installaties kan dit binnen enkele minuten. Daarnaast zijn methanogene archaea goed in staat om in een 'winterslaap' modus te gaan wanneer de procescondities daar aanleiding toe geven (afname van de substraattoevoer en verlagen van temperatuur). Op deze manier kan gedurende enkele weken en zelfs maanden de installatie in stand-by modus worden gezet, waarna de archaea cultuur weer snel wordt geactiveerd wanneer de procescondities worden geoptimaliseerd (toename van substraattoevoer en toename van de procestemperatuur) [18]. Bovendien is de procesefficiëntie hoog, namelijk 75% - 80% [18]. Een verwacht nadeel kan de energiebehoefte voor het handhaven van een constante temperatuur van 20-40 °C of 45-60 °C graden. Dezelfde temperaturen worden in anaerobe vergisting van biologisch afval en vereisen ongeveer 5% van de totale energiecapaciteit.

Opgemerkt dient te worden dat de technologie voor biologische methanisering zich momenteel nog in een ontwikkelstadium bevindt. Momenteel worden de eerste MW-schaal projecten voorbereid.

4 GELIJKTIJDIGHEID VAN STROMEN

De productie van biogas is een stabiel base-load proces. Afhankelijk van de mate van het toegepaste vergistingsprocessen de biomassakwaliteit kunnen fluctuaties optreden in de biogaskwaliteit. Echter, de fluctuaties in productiehoeveelheid zijn over het algemeen zeer klein en worden als verwaarloosbaar verondersteld. Figuur 4 geeft illustratief het productiepatroon van windenergie op land (productieprofiel van wind op land in juni en juli 2013) en van biogas, als koolstofbron voor methanisering. De figuur geeft duidelijk inzicht in het verschil in productiepatronen weer; windenergie wordt geproduceerd met een fluctuerend profiel, biogas wordt zeer constant geproduceerd. Bij een flexibele toepassing van Power-to-Gas, en de beschikbaarheid van een basislast van kooldioxide in biogas, ontstaat een onbalans tussen de verhouding waterstof/kooldioxide.



Figuur 4: Illustratie van het productieprofiel van windenergie en van biogas (als koolstofbron voor methanisering).

Chemische methanisering

Chemische katalysatoren zijn gevoelig voor verhoudingsverschillen, omdat hierdoor de temperatuursverhoudingen in de reactoren veranderen. Anderzijds heeft het effect op de conversiegraad van de reactanten naar de producten, waardoor de uitgaande gassamenstelling bij een overmaat kooldioxide als reactant, ook meer kooldioxide in het productgas zal opleveren. Vanuit systeemperspectief is het niet wenselijk dat de verhouding tussen waterstof en kooldioxide constant wisselt, omdat het impact heeft op de eindgebruikersapparatuur en mindere mate gegarandeerd kan worden of aan de eisen voor invoeding voldaan kan worden. Door de combinatie van biogasproductie (base-load) en Power-to-Gas (fluctuerend) is afstemming van substraat- of energiestromen nodig om systeemverstoring of energieverlies te vermijden.

Biologische methanisering

Producenten van biologische methaniseringssystemen claimen dat biologische methanisering een zeer flexibele technologie is in termen van capaciteitsfluctuatie en start-up/shut-down. De archaeacultuur lijkt goed in staat te zijn zich aan te passen aan de omgevingsomstandigheden (en substraat).

Echter, vanuit procestechnologisch oogpunt is met enige zekerheid te stellen dat de alkaliniteit in de biologische reactor zal veranderen naarmate de verhouding van substraatstromen verandert. Een overmaat koolstofdioxide kan verzuring van de reactor veroorzaken, waardoor de leefomstandigheden van de archaeacultuur veranderd en mogelijke verstoring van het proces optreedt. Vanuit systeemperspectief lijkt het niet wenselijk dat de substraatverhouding tussen waterstof en koolstofdioxide te veel fluctueert. Echter, de mate van tolerantie van de biologische katalysator voor fluctuaties in de substraatstroom (ruw biogas) is onvoldoende onderzocht om daar in deze rapportage een gegronde uitspraak over te doen. Ook bij integratie van biogasopwerking met biologische Power-to-Gas systemen geldt dat afstemming van substraat- of energiestromen nodig is om systeemverstoring of energieverlies te vermijden.

Concluderend

De integratie van Power-to-Gas met biogasproductie (Power-to-Gas als biogasopwerkingsstelsel) vraagt op basis van het verschil in aanbodkarakter van biogasproductie en wind/zon om afstemming van de substraatstromen. Om dit te bewerkstelligen zijn meerdere mogelijkheden toepasbaar:

- Tijdelijke opslag van biogas zodat biogas beschikbaar is wanneer Power-to-Gas gewenst is (biogas beschikbaarheid voor opwerking volgt het productieprofiel van Power-to-Gas);
- Tijdelijke opslag van waterstof zodat het Power-to-Gas stelsel het productieprofiel van biogasproductie kan volgen (waarbij pieken waterstof tijdelijk worden opgeslagen)
- Gebruik (inkoop) van stroom uit het elektriciteitsnet op momenten dat er geen wind/zon-aanbod is, zodat Power-to-Gas het productieprofiel van biogasproductie kan volgen.
- Installatie van conventionele biogasopwerking naast Power-to-Gas zodat biogasopwerking en Power-to-Gas onafhankelijk van elkaar kunnen functioneren (wanneer Power-to-Gas gewenst is wordt dan koolstofdioxide uit de conventionele opwerkingsinstallatie gebruikt voor methanisering).
- Installatie van een wkk-installatie naast Power-to-Gas zodat biogastoepassing en Power-to-Gas onafhankelijk van elkaar kunnen functioneren (wanneer Power-to-Gas gewenst is wordt dan biogas gebruikt voor methanisering en wanneer Power-to-Gas niet gewenst is wordt biogas verstromd in een wkk-installatie).

Welke van bovengenoemde technische opties het meest optimaal is hangt voornamelijk af van de financiële gezondheid van de configuraties, in relatie tot de efficiëntie van de verschillende configuraties. Een techno-economische analyse van deze configuraties is geen onderdeel van deze studie (buiten scope). DNV GL raadt dan ook aan dat nader onderzoek gedaan wordt naar de business cases van iedere configuratie.

5 CONCLUSIES

Het gebruik van methaniseringstechnologie voor de opwerking van biogas naar aardgaskwaliteit kan conventionele biogasopwerkingstechnologie overbodig maken, mits en afhankelijk van de toegepaste technologie, voorgeschakelde biogaszuivering wordt gebruikt om specifieke gascomponenten te verwijderen.

Er zijn specifieke verschillen tussen het chemisch katalyseproces en het biologisch katalyseproces.

Chemische methanisering op basis van een nikkelkatalysator is een proces dat, onder gecontroleerde en stabiele procesomstandigheden, zeer effectief koolstofdioxide en waterstof omzet in methaan. Het proces wordt in industriële processen al decennia toegepast voor het methaniseren van waterstof en koolstofdioxide. Echter, het gebruik van een nikkelkatalysator voor opwaardering van onbehandeld biogas is uitgesloten, vanwege de concentraties zwavelwaterstof en zuurstof die voor kunnen komen in ruw biogas. De zuurstoftolerantie van nikkelkatalysatoren is zelfs lager dan de zuurstofspecificatie voor invoeding in het gasnetwerk.

In het algemeen kan worden gesteld dat de zuiverheid van koolstofdioxide, dat dient als koolstofbron voor chemische methanisering, een belangrijke voorwaarde is voor het proces. Een constante waterstof/koolstofdioxide-verhouding lijkt noodzakelijk voor het waarborgen van een effectief en efficiënt proces. De procestechnologische mogelijkheden voor dynamische operatie dienen echter nader te worden onderzocht.

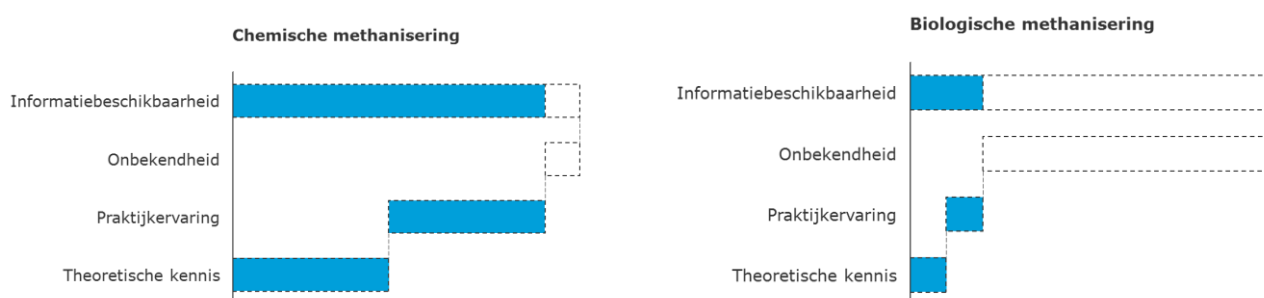
Biologische methanisering lijkt een robuuste technologie in termen van tolerantie voor componenten die aanwezig kunnen zijn in onbehandeld biogas (en waarschijnlijk ook voor een aantal soorten verbrandingsgassen). Daarmee lijkt biologische methanisering goed in staat te zijn onbehandeld biogas als koolstofbron voor het methaniseringsproces (Power-to-Gas) te kunnen gebruiken.

Op dit moment is er echter onvoldoende informatie beschikbaar om uitsluitel te kunnen geven over de effecten van sporencomponenten in biogas op de effectiviteit en efficiëntie van methanogene archaea als biologische katalysator voor Power-to-Gas doeleinden. Hoewel er op basis van theoretische overwegingen aanwijzingen lijken te zijn, die de toepasbaarheid van methanogene archaea als biologische katalysator bevestigen, zal er meer onderzoek en validatie nodig zijn om een robuuste rol van de technologie vast te kunnen stellen. Dat geldt ook voor het nader verifiëren van de mogelijkheden van biologische methanisering voor dynamische procesbeheersing (fluctuerend aanbod van substraatstromen). Daarnaast is er momenteel nog zeer weinig praktijkervaring opgedaan met biologische methanisering in de Power-to-Gas keten, laat staan met toepassing van deze technologie voor geïntegreerde opwerking van biogas.

Naast de effecten van biogascomponenten op de biologische katalysator, dient rekening te worden gehouden met het feit dat het productgas van biologische methanisering componenten kan bevatten die ervoor zorgen dat het productgas mogelijk niet aan de invoedingsvoorwaarden van het gasnet voldoet.

6 POTENTIEEL VERVOLGONDERZOEK

Onderstaande figuur geeft op basis van dit onderzoek een kwalitatieve indicatie van de kennis en ervaring die er is met de twee methaniseringsmethoden. Samengevat kan worden gesteld dat er nog zeer weinig bekend is over biologische methanisering.



Op basis van bovenstaande inzichten stelt DNV GL vast dat er behoefte is naar verdere uitwerking van de volgende onderwerpen:

Component specifieke effecten

DNV GL concludeert dat er heel veel kennislacunes zijn met betrekking tot het effect van specifieke componenten op chemische of biologische methanisering. Met name met betrekking tot BTX, fluorverbindingen, chloorverbindingen en siloxanen is onbekend wat mogelijke gevolgen zijn voor het methaniseringproces (zowel voor biologische en chemische katalysatoren). Daarom wordt geadviseerd om de effecten van deze componenten op verschillende katalysatormaterialen en verschillende typische procescondities (temperatuur, debiet, etc) verder te onderzoeken.

Praktijkvalidatie biologische methanisering

Zoals aangegeven in de conclusie van deze rapportage lijkt voornamelijk biologische methanisering een potentieel waardevolle technologie in termen van robuustheid en integratiemogelijkheden met de biogasketen. De technologie verkeert op dit moment in een overgangsfase van R&D naar commercialisering. Om gefundeerde uitspraken te kunnen doen over de toepasbaarheid van biologische methanisering en de mogelijkheden voor het gebruik van onbehandeld biogas als koolstofbron voor het methaniseringproces, zal praktijkonderzoek uitgevoerd dienen te worden en zal praktijkvalidatie plaats moeten vinden. Voornamelijk voor biologische methanisering geldt dat geen operationele ervaring is opgedaan met het monitoren van sporencomponenten in biogas en het effect op het methaniseringproces. Dit geldt voor de componenten: terpenen, gehalogeneerde koolwaterstoffen, waterstofcyanide en siloxanen waarvan op dit moment niet bekend is welk effect ze hebben op het methaniseringproces.

Dynamische operatie van chemische methanisering belangrijk voor systeemintegratie

Voor chemische methanisering geldt dat de uitdaging voornamelijk ligt op de zuiverheid van de CO₂-stroom, die wordt aangeboden aan het proces en aan de behoefte voor dynamische operatie van het proces. In het Power-to-Gas demonstratieproject in Rozenburg (TKI 01015) is aangetoond dat het proces goed werkt in stabiele operationele omstandigheden. Echter, wanneer substraatstromen (waterstof en koolstofdioxide) fluctuerend worden aangeboden, zal dat effect hebben op de effectiviteit en efficiëntie van het proces. Wat die effecten exact zijn en in hoeverre het proces kwantitatief wordt beïnvloed is momenteel nog onbekend. Aangeraden wordt om verder onderzoek te verrichten naar de mogelijkheden voor chemische methanisering om dynamisch te worden ingezet (fluctuerende substraatstromen).

Economisch haalbaarheidsonderzoek naar verschillende configuraties.

In deze studie is vastgesteld dat afstemming van substraatstromen nodig is voor beheersing van het methaniseringsproces. Echter, op welke manier afstemming van substraatstromen technisch wordt ingevuld (opslag van biogas, waterstof of kooldioxide of inkoop van elektriciteit op momenten dat er geen wind-/zonne-energieaanbod is, hangt af van economische afwegingen. Omdat onderzoek naar de economische haalbaarheid van verschillende configuraties geen onderdeel van de scope van deze studie was, raadt DNV GL aan om hiernaar nader onderzoek te verrichten.

Waterstofproductie integreren in bestaande biogasketen

Deze rapportage geeft inzicht in de mogelijkheden om de functie van biogasopwerking te beleggen bij methanisering in de Power-to-Gas keten. Zoals aangegeven in de conclusie brengt de voorgestelde systeemintegratie enkele nieuwe onderzoeksvragen met zich mee. Een andere manier om de twee ketens te integreren is om waterstofproductie te integreren in de bestaande biogasproductie (vergisting). Op momenten dat er elektriciteitsconsumptie nodig is om het elektriciteitsnet en/of de elektriciteitsmarkt te balanceren, kan op basis van elektrolyse waterstof worden geproduceerd, welke direct wordt ingevoerd in een biovergister. In het conventionele biovergistingsproces wordt waterstof als tussenproduct gemaakt (in de acidogenese-/fermentatiestap) en vervolgens omgezet naar methaan (via acetogenese en methanogenese). Toevoeging van waterstof uit elektrolyse aan het vergistingsproces bevordert vermoedelijk de methaanproductie in de vergister. Vervolgens wordt het biogas middels de bestaande zuiverings- en opwerkingstechnieken geconditioneerd naar aardgassubstituut. Momenteel is echter nog onbekend in welke mate waterstof kan worden toegevoegd aan biogasreactoren zonder procesverstoring te veroorzaken. Praktisch gezien is aan te bevelen om te onderzoeken en te verifiëren wat de maximaal toelaatbare waterstoffractie in biogasreactoren is en wat de maximale koolstofdioxide conversiegraad van het systeem dan is, met het oog op het kwantificeren van de mogelijke energieke en economische synergievoordelen van deze systeemintegratie.

7 REFERENTIES

- 1 ECN & DNV GL (2014) Exploring the role for power-to-gas in the future Dutch energy system. TKI Project TKIG01038. Report number ECN-E--14-026. Available on: http://www.dnv.com/resources/position_papers/exploring-power-to-gas-future-dutch-energy-system.asp
- 2 Ministerie van EZ (2014) Regeling van de Minister van Economische Zaken van 11 juli 2014, nr. WJZ/13196684, tot vaststelling van regels voor de gaskwaliteit (Regeling gaskwaliteit).
- 3 Kopyscinski, J. (2010). Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor – Understanding the hydromatics, mass transfer and kinetic effects. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Swiss Federal Institute of Technology Zürich. Diss. No 18800
- 4 Gordon D. Weatherbee, Calvin H. Bartholomew, "Journal of Catalysis" (Volume 77, Issue 2), October 1982, Pages 460–472
- 5 Deutschmann, Knozinger, Kochloefl, Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts" §2.1.1 (2009)
- 6 Potocnik, P. (2010b). Natural Gas. Chapter 5: Sudiro, M. & Bertuccio, A., pages 105 – 126. ISBN 978-953-307-112-1.
- 7 Ross, J.R.H. (2006). Metal Catalysed Methanation and Steam Reforming.
- 8 Dewil, Appels & Baeyens (2006). Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, Energy Conversion and Management 47.
- 9 Ryosuke Atsumi, et. al. (2014) Effects of Steam on Ni/Al₂O₃ Catalysts for Ammonia Decomposition. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53 (45), pp 17849–17853.
- 10 Beurden, P. van (2004) On the catalytic aspects of steam-methane reforming. ECN-I—04-003.
- 11 Poels, E.K., van Beek, W.P., den Hoed, W. & Visser, C. (1995). Deactivation of fixed bed nickel hydrogenation catalysts by sulfur. Fuel Vol. 74 No. 12, pp. 1800 -1805.
- 12 Kleikemper, J. et al. (2005) Activity and Diversity of Methanogens in a Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Aquifer. Appl. Environ. Microbiol. January 2005 vol. 71 no. 1 149-158.
- 13 Seifert, A.H., Rittmann, S., Bernacchi, S. & Herwig, C. (2013) Method for assessing the impact of emission gasses on physiology and productivity in biological methanogenesis. Bioresource Technology 136, 747–751.
- 14 Chan, A.S.K. & Parkin, T.B. (2000) Evaluation of potential inhibitors of methanogenesis and methane oxidation in a landfill cover soil. Soil Biology & Biochemistry 32, 1581-1590.
- 15 Rachma Wikandari, Huong Nguyen, Ria Millati, Claes Niklasson, and Mohammad J. Taherzadeh (2014) Improvement of Biogas Production from Orange Peel Waste by Leaching of Limonene. BioMed Research International, Article ID 494182, in press.
- 16 Turns, Stephen (2011) An Introduction to Combustion: Concepts and Applications. 24 January 2011.
- 17 Schmack, U. (2012) Power to Gas: mikrobiologische Methanisierung: Ein flexibles und energieeffizientes Verfahren, Power to Gas – innovative Systemlösungen für ein zukunftsfähiges Energiesystem entwickeln, Berlin.
- 18 Hofstetter, D. (2014) Power-to-Gas via Biological Catalysis (BioCat). Presentation to the North Sea Power-to-Gas Platform. May 21, 2014.

- 
- 19 Deutchmann, O., Knozinger, H., Kochloefl, K. & Turek, T. (2009) Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts.
 - 20 Lindeboom, R.E., Feroso F.G., Weijma J., Zagt K. & van Lier JB (2011). Autogenerative high pressure digestion: anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system. Water Sci Technol. 2011; 64 (3), p.647-53.
 - 21 Vlap, H., & Bos-de Haan, R. (2013) Greensafe: Risico-inventarisatie van microbiologische componenten in groengas. DNV KEMA. GCS.13.R.23728-A.
 - 22 Scott Fogler, H. (2006) Elements of Chemical Reaction Engineering
 - 23 Mets, L. (2007) System for the production of methane from CO₂. Patent WO 2008094282 A1 <http://www.google.com/patents/WO2008094282A1?cl=en>



Over DNV GL

Gedreven door onze doelstelling het veiligstellen van leven, bezit en het milieu (safeguarding life, property and the environment), stelt DNV GL organisaties in staat om de veiligheid en duurzaamheid van hun bedrijf te bevorderen. Door de combinatie van toonaangevende technische en operationele expertise, risicomethodologie en diepgaande kennis van de industrie, stellen wij onze klanten in staat hun besluiten en maatregelen te nemen met vertrouwen en zekerheid. We investeren voortdurend in onderzoek en collaboratieve innovatie om onze klanten en de samenleving te voorzien van operationele en technologische vooruitzichten.