

# Wasserstofferzeugung durch hydrothermale Vergasung

## Zusammenfassung

Das Potenzial des Prozesses liegt in der technischen Möglichkeit aus wasserreicher Restbiomasse mit guter energetischer Effizienz Wasserstoff bzw. Synthesegas zu produzieren. Dies wurde bereits im Pilot-Maßstab am Beispiel Methanol demonstriert. Die potenziellen Vorteile des Prozesses der Biomassevergasung in überkritischem Wasser lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- guter thermischer Wirkungsgrad auch bei wasserreichen Edukten
- hoher Umsatz
- hohe Wasserstoffausbeute
- sauberes Produktgas
- H<sub>2</sub>-Hochdruckspeicher leicht realisierbar
- sehr geringe Kompressionsarbeit
- integrierte einfache CO<sub>2</sub>-Abtrennung möglich
- hohe Raum-Zeit-Ausbeute

## Einführung

Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium wird im ITC-CPV seit Anfang der 90er Jahre intensiv untersucht [1, 2, 3, 6, 8, 9]. Aufbauend auf den Erfahrungen mit dem SCWO-Prozess (SuperCritical Water Oxidation [8]) wird seit 2000 ein neues Verfahren in überkritischem Wasser untersucht und entwickelt (SuperCritical Water Gasification, SCWG). Ohne Zusatz von Sauerstoff reagieren dabei organische Substanzen mit überkritischem Wasser ( $T > 374\text{ °C}$ ,  $p > 221\text{ bar}$ ). Kohlenstoff wird zu CO<sub>2</sub> oxidiert und Wasserstoff wird

B. Boukis,  
V. Diem,  
U. Galla,  
P. D'Jesus und  
E. Dinjus  
Forschungszentrum  
Karlsruhe, Institut für  
Technische Chemie (ITC)  
nikolaos.boukis@  
itc-cpv.fzk.de

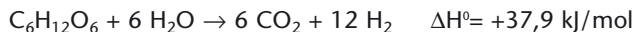
sowohl aus den organischen Substanzen als auch aus dem Wasser freigesetzt [4-7].

Der neue Prozess zielt auf die effektive stoffliche und energetische Nutzung nasser Biomasse ab. Ein großer Teil der Restbiomasse fällt als nasses Edukt an, das bis zu 95 % Wasser enthält und derzeit trotz vorhandenen Potentials kaum energetisch genutzt wird. Mit den konventionellen Vergärungsverfahren werden bei hohen Wassergehalten nur noch sehr niedrige Wirkungsgrade erzielt.

Das vorrangige Ziel der hier dargestellten Arbeit ist es, in effektiver Weise Wasserstoff zu erzeugen und damit einen Beitrag zur Bereitstellung von Wasserstoff als Basis für zukünftige Energieerzeugung und als Chemierohstoff aus nicht fossiler Quelle zu leisten. Das wasserstoffreiche Produktgas ist, nach entsprechender Konditionierung, zur Verstromung oder für chemische Synthese von Kraftstoffen geeignet [3].

## Laboruntersuchungen

Um die chemischen Reaktionen organischer Materie mit Wasser zur Wasserstoffherstellung zu ermöglichen, werden Temperaturen von nur 600-700 °C bei Drucken von 250 bar benötigt. Unter diesen Bedingungen reagiert z.B. Glukose nach der Brutto-Gleichung:



Überraschend bei Versuchen mit Methanol war, dass die chemische Reaktion, ohne Einsatz eines zusätzlichen Katalysators, bei Verweilzeiten von wenigen Sekunden abläuft. Auch bei hohen Methanolkonzentrationen bis zu 64 Gew. % wurden Umsätze von mehr als 97 % erzielt,

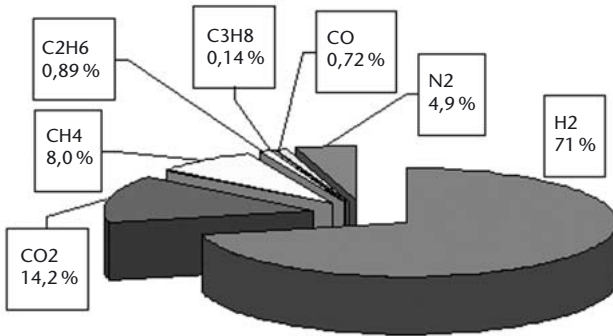


Abbildung 1:  
 Gaszusammensetzung  
 (in Vol%) bei der Verga-  
 sung in überkritischem  
 Wasser (Einwaage  
 260 mg getrockneter  
 Trauben Trester,  $p=25$   
 MPa,  $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{Heiz}}$   
 25 min, kohlenstoffhalti-  
 ger Rückstand <5%)

der Wasserstoffanteil im erzeugten Gas betrug mehr als 60 Vol. % [1, 2].

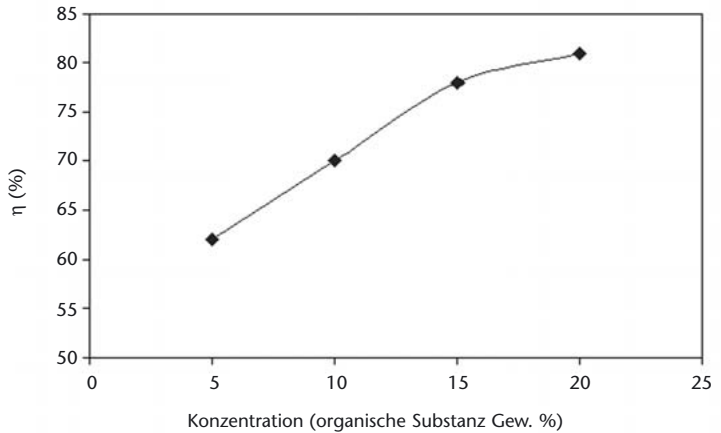
Bei Temperaturen um  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde stark mit Wasser verdünnte pflanzliche Restbiomasse untersucht. Die Experimente zeigten Kohlenstoffumsätze bis über 95%, den Hauptbestandteil des Produktgases bildete Wasserstoff (>70 Vol. %), (s. Abb. 1). Die Heteroatome (N, S) in der Biomasse verlassen mit der wässrigen Phase den Prozess.

## Vergasungsverfahren

Das Edukt Biomasse wird nach einer geeigneten Vorkonditionierung mit einer Hochdruck-Dosierpumpe auf den Betriebsdruck gebracht. Da es sich um ein flüssiges wässriges Gemisch handelt, ist der erforderliche Energieaufwand gering. Das komprimierte Gemisch wird einem Wärmetauscher, Vorwärmer und Reaktor zugeführt. Dort entsteht nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt, hauptsächlich Wasserstoff und Kohlendioxid; Kohlenmonoxid und Methan sind Nebenprodukte.

Abbildung 2:  
Thermischer Wirkungsgrad  $\eta$  als Funktion der Konzentration. Berechnung mit dem Prozesssimulationsprogramm CHEMCAD.

Parameter:  
 $CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2$ ,  
 100 kg/h Edukt,  
 Rauchgastemperatur - Vorwärmer 950 °C,  
 Reaktoreintrittstemperatur 650 °C, Rauchgasabwärme, nach dem Reaktor, 570 °C, 60% Nutzung für Dampferzeugung, sonstiger Eintrag 3,6 kWe.



Danach wird das Reaktionsprodukt in den Hauptwärmtauscher zur Eduktaufheizung zurückgeführt. Schließlich werden die Gase vom wässrigen Effluent separiert und das Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vom Wasserstoff getrennt.

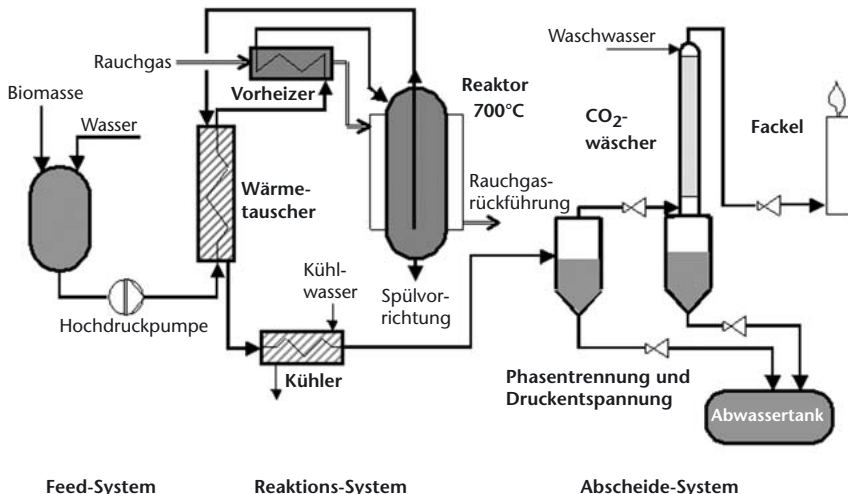
Das Verfahrensprinzip wurde über eine Prozesssimulation mit dem Programm CHEMCAD auf Plausibilität und eventuelle Schwachpunkte untersucht. Das Ergebnis bestätigt das Verfahrensprinzip und liefert, einschließlich der  $CO_2$ -Abtrennung über Hochdruckwasser-Waschkolonne, hohe thermische Wirkungsgrade für wasserreiche Edukte. Beispielsweise liefert die Umsetzung von 20 kg/h organischer Materie und 80 kg/h Wasser Wasserstoff mit einem Energieinhalt (Brennwert) von rund 159 kWth. *Abb. 2* veranschaulicht die hohe Effizienz des Verfahrens für das Beispiel Reformieren von verdünnten Methanollösungen.

## Pilot-Anlage VERENA

Wichtige Einflussgrößen (Verweilzeiten in den verschiedenen Temperaturbereichen des Reaktionssystems und das Oberflächen-Volumen-Verhältnis) konnten in den Laborversuchen nicht realisiert werden und sollen in der Pilot-Anlage VERENA untersucht werden. Hauptziel der Untersuchungen ist die verfahrenstechnische Optimierung und die Gewinnung aussagekräftiger Daten zur Erstellung von Massen- und Energiebilanzen.

Die Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe, VERENA (s. Abb. 3), wurde aufgrund der guten Laborergebnisse und den Erfahrungen mit der SCWO-Pilot-Anlage konzipiert und gebaut. Die VERENA ist weltweit die erste komplett ausgestattete kontinuierliche Anlage für den Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser.

Abbildung 3:  
Vereinfachtes  
Prozessschema der  
Pilotanlage VERENA



Bei einem Durchsatz bis zu 100 kg/h wasserhaltigem Edukt (Reaktorvolumen von 35 l) kann die Anlage bis zu einer maximalen Reaktortemperatur von 700 °C und einem Druck bis zu 350 bar betrieben werden.

Der erste Test-Betrieb der Anlage VERENA begann Ende 2002; bis Frühjahr 2003 wurden 240 Stunden Betriebszeit verwirklicht. Experimentiert wurde hauptsächlich mit Methanollösungen bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 660 °C (280 bar Druck). Versuchsparameter waren: Fahrweise des Hauptwärmetauschers, Durchsatz und Methanolkonzentration. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Es wurde ein wasserstoffreiches (bis über 80 Vol. %) Produktgas erzeugt.
- Der thermische Wirkungsgrad des Hauptwärmetauschers lag bei etwa 80 %.
- Der Methanolumsatz betrug >90 %.
- Der Betrieb verlief ohne Störungen. Die Anlage war problemlos bedienbar.

Die vorläufige Energiebilanz des Versuchsbetriebs zeigt die *Abb. 4*. Aus der Messung von Volumenstrom und Gaszusammensetzung errechnet sich für das Produktgas eine thermische Ausgangsleistung (Heizwert) von 39 kW für den Eduktumsatz von 5 kg/h organisches Material und 95 kg/h Wasser.

Die Abgaswärme kann zur Dampferzeugung und die im Effluent anfallende Wärme als Warmwasser genutzt werden. Demnach kann auch bei sehr verdünnten Edukten mit einem thermischen Wirkungsgrad von etwa 60 % gerechnet werden.

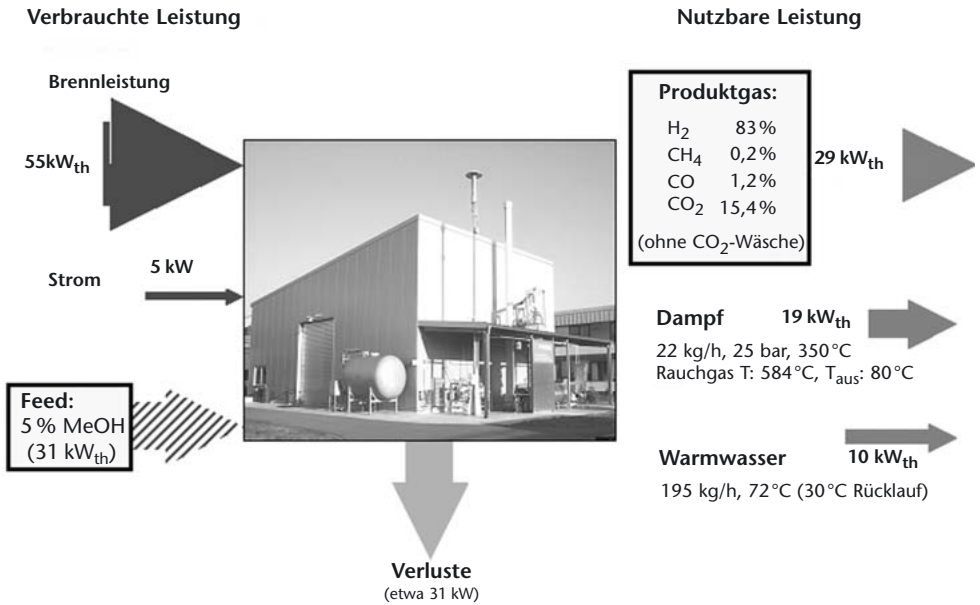


Abbildung 4:  
 Auswertung einiger  
 Versuchsdaten der Anlage  
 VERENA. Durchfluss  
 100 kg/h, 5 Gew. %  
 Methanol,  $p=280 \text{ bar}$

## Arbeiten im Rahmen des Netzes Erneuerbare Energieforschung: Regenerative Kraftstoffe "ReFuelNet"

### Wasserstoffherzeugung aus Mais-Silagen und aus Pyrolyseölen

Die Gaserzeugung mit Ganzpflanzennutzung wird am Beispiel Maissilage untersucht; diese wurde vom Projektpartner INK/Universität Kassel zur Verfügung gestellt. Es hatte sich in den zurückliegenden Untersuchungen gezeigt, dass die wässrigen Suspensionen der zerkleinerten Mais-Silage zur Sedimentation neigten. Dies konnte durch Zusatz von Suspenderhilfen (z.B. 3 bis 5 Gew. % Maisstärke) unterdrückt werden.

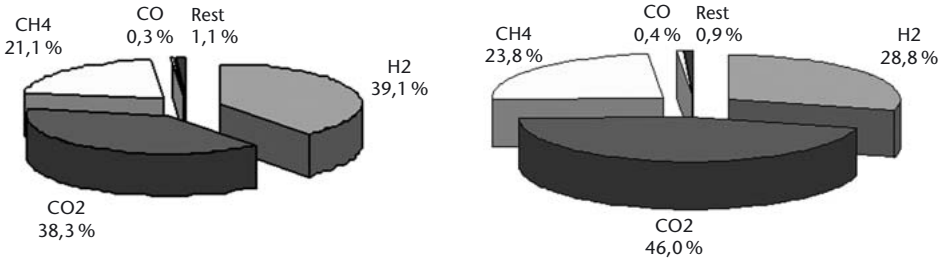


Abbildung 5:  
Gaserzeugung aus  
Mais-Silage  
(erste Ergebnisse bei  
700 °C, 25 MPa, 5% TS,  
Verweilzeit 3 min,  
C-Bilanz 101%)

Schon die ersten Messungen belegen die prinzipielle Machbarkeit der Wasserstofferzeugung aus energiereichen Pflanzen unter Ausnutzung der gesamten Pflanze (s. Abb. 5 und 6). Ziele der weiteren Untersuchungen sind die Verbesserung der Kohlenstoffbilanzierung, die weitere Unterdrückung von Rückständen und die Reduktion der Methankonzentration zugunsten von Wasserstoff.

Abbildung 6:  
Gaserzeugung aus  
pflanzlicher Biomasse  
(erste Ergebnisse bei  
700 °C, 25 MPa, 10%  
TS, Verweilzeit 4 min,  
C-Bilanz 110%)

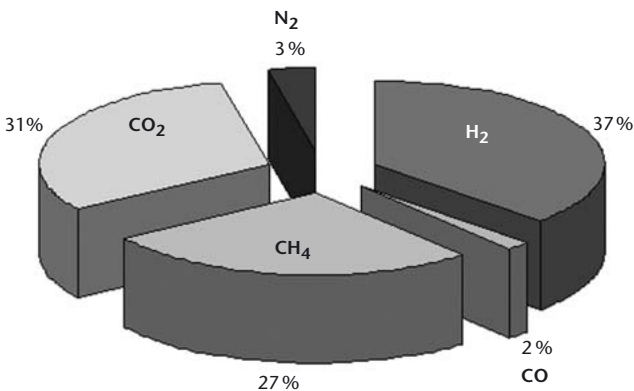
Zusammensetzung der untersuchten Holzessigfraktion	
Wassergehalt	67,4 Gew.-%
Ascheanteil	<0,05 Gew.-%
C-Gehalt	10,0 Gew.-%
H-Gehalt	2,9 Gew.-%
N-Gehalt	0,1 Gew.-%
O-Gehalt	19,6 Gew.-%
S-Gehalt	<0,05 Gew.-%
Brennwert (Ho)	3940 kJ/kg
Unterer Heizwert	1650 kJ/kg
pH	2,1



Pyrolyseöle fallen in Qualitäten mit stark variierendem Wassergehalt an. Diese Untersuchungen laufen in Zusammenarbeit mit der BFH. Die ersten Versuche zur Wasserstoffzeugung sind mit einer wasserreichen Fraktionen (Holzessig) durchgeführt worden.

Holzessig besteht zu 75 % aus Wasser, zu 12 % aus Essigsäure und Homologen, zu 2 % aus Methanol und zu 1 % aus Aceton und Methylacetat. Die restlichen 10 % entfallen auf gelösten Holzteer.

Erste Versuche zur Gaserzeugung aus Holzessig verliefen viel versprechend. In *Abb. 7* wird die Produktzusammensetzung eines Versuchs bei 600 °C und 250 bar gezeigt; der Wasserstoffanteil betrug 37 %, Methan 27 %. Betrachtet man die Kohlenstoffbilanz, so befinden sich 87 % des eingesetzten Kohlenstoffs im Produktgas und 0,5 % im Effluent. Im Effluent waren keine Schwermetalle nachweisbar.



*Abbildung 7:*  
Zusammensetzung des Produktgases beim Reformieren einer verdünnten Holzessigprobe (etwa 10 Gew.-% organischer Anteil) bei 600 °C. Die Versuchsdauer betrug 50 h.

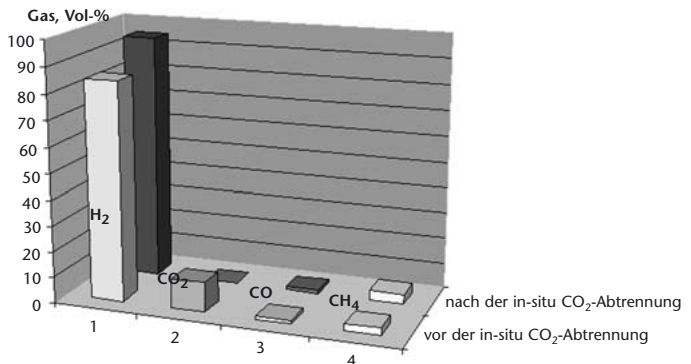
Der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase liegt bei 151 ppm (TOC), siehe auch die nebenstehende Tabelle. Auch die schwer abbaubaren Phenole sind zu 85 % abgebaut worden. Essig- und Ameisensäure sind nahezu vollständig umgewandelt worden.

	<b>Edukt verdünnter Holzessig</b>	<b>Produkt</b>
TOC	31145 ppm	151 ppm
Ameisensäure	2,27 g/l	48 ppm
Essigsäure	31,9 g/l	6 ppm
Formaldehyd	871 mg/l	0 ppm
Phenole	1070 ppm	160 ppm

## In-situ Abtrennung von CO<sub>2</sub>

*Abbildung 8:*  
 Gaszusammensetzung  
 vor und nach der inte-  
 grierten CO<sub>2</sub>-Wäsche mit  
 Hochdruckwasser.  
 Gasstrom von 200 l/h bei  
 einem Waschwasserfluss  
 von 20 l/h und einem  
 Druck 100 bar.

Experimente zur Wasserstoffanreicherung durch prozessin-  
 tegrierte CO<sub>2</sub>-Wäsche mit Hochdruckwasser wurden in der  
 Pilotanlage VERENA durchgeführt. Im Abscheidesystem ist  
 eine im Gegenstrom betriebene Washkolonne integriert.  
 Als Waschflüssigkeit dient Wasser.



## Literatur

- [1] Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E.  
Ind. Eng. Chem. Res.; Vol. 42, 728-735, 2003
- [2] V. Diem, N. Boukis, W. Habicht, and E. Dinjus  
The Catalytic Influence of the Reactor Material on the Reforming of Methanol in Supercritical Water  
Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, (International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, Chairmen: G. Brunner, I. Kikic, M. Perrut), Tome 2, 28-29-30 April, 2003
- [3] Boukis, N.; Kruse, A.; Galla, U.; Diem, V.; Dinjus, E.  
Biomassevergasung in überkritischem Wasser  
Forschungszentrum Karlsruhe, Nachrichten, Jahrgang 35 3/2003, 99-105
- [4] Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal, M. J., Jr.  
Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35(8), 2522
- [5] Antal M.J., Allen S. G., Schulman D., Xu X., Divilio R.J.,  
Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4040-4053
- [6] Schmieder, H.; Abeln, J.; Boukis, N.; Dinjus, E.; Kruse, A.; Kluth, M.; Petrich, G.; Sadri, E.; Schacht M.,  
J. Supercrit. Fluids 2000, 17, 145
- [7] Modell M., Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, 95, Eds. R.P., Milne T.A., Mudge L.K., Elsevier, Amsterdam, 1985
- [8] Schmieder H.; Abeln J. (1999). Supercritical Water Oxidation: State of the Art, Chem. Eng. Technol., 11, 903
- [9] Schmieder H.; Boukis N.; Dinjus E.; Kruse A. (2000). Hydrothermale Vergasung von Biomasse und organischen Abfällen. DGMK-Fachbereichstagung "Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und Biomassen" 10-12 April 2000 in Velen/Westfalen, Deutschland, 47