

H₂-reiches Synthesegas aus Biomasse: Der AER-Prozess

Zusammenfassung

U. Zuberbühler,
M. Specht,
A. Bandi,
T. Marquard-
Möllenstedt,
ZSW
ulrich.zuberbuehler@
zsw-bw.de

Die Bereitstellung von Regenerativen Kraftstoffen aus Biomasse wird in einem zukünftigen Energiesystem mit dezentralen Energieerzeugungs- und Nutzungsstrukturen eine wichtige Rolle übernehmen. Neben dem Einsatz von Brenngasen bei der Kraft-Wärme-Kopplung (vorwiegend mit Verbrennungskraftmaschinen) erfordert vor allem die Erzeugung hochwertiger Synthesegase aus Biomasse für einen Einsatz zur Kraftstoffherzeugung und in Brennstoffzellen neue, zukunftsweisende Technologien. Bislang erfolgt die Erzeugung von H₂-reichem Synthesegas in der Regel durch die Vergasung der Biomasse mit nachfolgender Gasreinigung, wobei der erzielbare H₂-Anteil im Produktgas im Wesentlichen durch das Verfahren bestimmt wird. Je nach Vergasungsverfahren muss das erzeugte Produktgas zur Kraftstoffsynthese von Verunreinigungen, Inertgas und dem bei der Vergasung gebildetem CO₂ befreit werden. Hierbei eröffnet der AER-Prozess (Absorption Enhanced Reforming) die Möglichkeit das CO₂ bereits bei der Produktgaserzeugung (in-situ) zu absorbieren, wodurch höhere Wasserstoffanteile erzielt werden und die Gasreinigung erheblich vereinfacht wird.

Einleitung

Bei der thermochemischen Umwandlung fester Biomasse werden eine Vielzahl von Verfahren je nach Prozessbedingungen und Prozessführung unterschieden, wobei zur Synthesegaserzeugung hauptsächlich die Vergasung eingesetzt wird. Die wichtigsten Einflussgrößen sind dabei Temperatur,

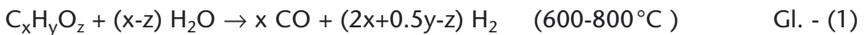
Druck, Verweilzeit, das Vergasungsmittel und die Art der Energiezufuhr. Bei der Vergasung wird zwischen autothermen Verfahren, bei denen ein Teil des Einsatzstoffs partiell mit Luft oder Sauerstoff zur Wärmeerzeugung oxidiert wird, und den allothermen Verfahren, bei denen die Wärmezufuhr von außen erfolgt oder durch einen Wärmeträger eingekoppelt wird, unterschieden. Das entstehende Produktgas setzt sich aus den Hauptkomponenten H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 sowie Verunreinigungen wie z.B. Teere, Partikel, Schwefel-, Halogen- und Alkali-Verbindungen zusammen. Bei der Vergasung holzartiger, trockener Biomasse mit Luft entsteht ein Produktgas, welches etwa zur Hälfte aus inertem N_2 besteht, was sich für nachfolgende Anwendungen aufgrund des hohen Inertgasanteil ungünstig darstellt. Durch die Verwendung von Wasserdampf oder Sauerstoff als Vergasungsmedium kann der inerte N_2 -Anteil vermieden werden. Durch hohe Vergasungstemperaturen wie beispielsweise bei der Sauerstoff-Flugstromvergasung kann ein relativ hoher H_2 -Anteil im Produktgas von ca. 40% erzielt werden. Nachteilig ist hierbei der Sauerstoffbedarf, das hohe Temperaturniveau (1200-1600 °C) sowie der hohe CO_2 -Anteil von ca. 20-30%. Vorteilhaft sind ein weitgehend teerfreies Gas und die inerte schmelzflüssige Asche.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von H_2 -reichem Synthesegas besteht bei mehrstufigen thermochemischen Umwandlungsverfahren in der Kombination aus Niedertemperaturvergasung bzw. Pyrolyse und einer Wasserdampfreformierung, wo bereits entstandene gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen mit Wasserdampf zu H_2 und CO reagieren. Die für die endotherme Wasserdampfreformierung benötigte Energie muss analog der Vergasung durch partielle Oxidation oder von außen über Wärmetauscher oder Wärmeträger zugeführt werden.

Grundlagen des Absorption Enhanced Reforming (AER)-Prozesses

Der Absorption Enhanced Reforming (AER)-Prozess kann vereinfacht durch die Kombination der Wasserdampfreformierung (Gl. 1) mit Shift-Reaktion (Gl. 2) und Hochtemperatur CO₂-Absorption (Gl. 3) zur Summenformel aus Gl. 4 zusammengefasst werden. Als CO₂-Absorptionsmittel dient Calciumoxid, wie es in den untenstehenden idealisierten Summenformeln vereinfacht beschrieben ist. Das bei der thermochemischen Biomasseumwandlung entstehende gasförmige CO₂ wird absorbiert und als Feststoff (CaCO₃) gebunden, womit das chemische Gleichgewicht aus Gl. 4 in Richtung H₂ verschoben wird. Die bei der exothermen Absorption freigesetzte Energie steht direkt der endothermen Reformierung zur Verfügung.

Wasserdampfreformierung von Biomasse idealisiert dargestellt:



+ Shift-Reaktion:



+ Hochtemperatur CO₂ Absorption:



= AER-Prozess:



Der Gesamtprozess ist in *Abb.1* schematisch dargestellt, wobei die oben aufgeführten Hauptreaktionen in einem Prozessschritt (AER-Reaktor) stattfinden. Das zur CO₂-Absorption eingesetzte CaO wird als Calciumcarbonat (CaCO₃) zusammen mit evtl. nicht vollständig umgesetztem Kohlenstoff in einem separaten Prozessschritt regeneriert und kann erneut zur CO₂-Absorption eingesetzt wer-

den. H_2 -reiches Synthesegas und CO_2 (je nach Verfahrenstechnik in aufkonzentrierter Form bzw. zusammen mit dem Abgas der Regenerierung) fallen als separate Fraktion in getrennten Reaktoren an, was einen erheblichen Vorteil gegenüber gebräuchlichen Verfahren darstellt.

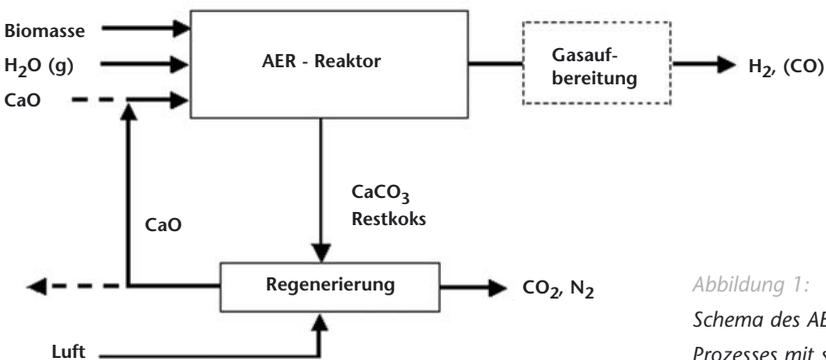


Abbildung 1:
Schema des AER-
Prozesses mit separater
Regenerierung

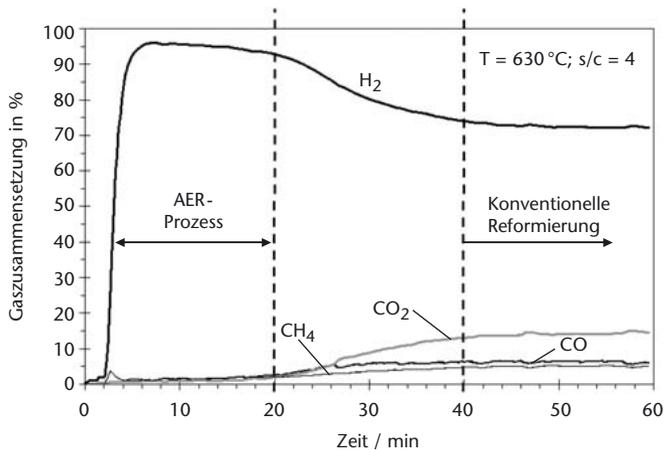
Versuchsergebnisse

Da Biomasse in ihren physikalisch/chemischen Eigenschaften eine ganze Bandbreite unterschiedlichster Einsatzstoffe beinhaltet, wurden die grundlegenden Untersuchungen des AER-Prozesses zunächst mit dem einfachen gasförmigen Kohlenwasserstoff Methan (CH_4) durchgeführt. Dazu wurde ein Versuchsstand mit zwei elektrisch beheizten Festbettreaktoren eingerichtet, die abwechselnd beladen und regeneriert werden können. Die beiden Reaktoren mit ca. 250 ml Schüttvolumen können mit unterschiedlichen Gasen beaufschlagt werden. Das zur Hochtemperatur- CO_2 -Absorption verwendete Absorbens CaO liegt in seiner natürlichen Form nicht als Reinsubstanz, sondern z.B. als Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ vor. Gebrannter Dolomit aus je ca.

50% CaO und MgO mit einer Körnung von 2-3 mm zeigte beim Materialscreening gute Absorptionseigenschaften. Schüttungen aus Absorbermaterial und einem Ni-haltigen Katalysator wurden mit einem Gasgemisch aus CH₄ und Wasserdampf beaufschlagt. Wasserdampf wurde im Überschuss zugegeben, so dass ein molares s/c-Verhältnis (steam/carbon) von 3-4 vorlag. Nach dem Reaktor wurde die Gaszusammensetzung kontinuierlich bestimmt. Exemplarisch ist in *Abb. 2* die Produktgaszusammensetzung bei der absorptionsunterstützten Reformierung von CH₄ abgebildet.

Bei einer Reaktortemperatur von 630 °C am Eintritt der Festbettsschüttung aus einer Mischung aus gebranntem Dolomit und Katalysator wurden in den ersten 20 min H₂-Konzentrationen größer 90% im trockenen Produktgas erzielt. Nach weiteren 20 min ist die Absorptionskapazität des Dolomits erschöpft und es stellt sich die typische Produktgaszusammensetzung einer konventionellen Reformierung ein. Üblicherweise wird die Reformierung von CH₄ in Temperaturbereich von 850-950 °C an einem

Abbildung 2:
Gaszusammensetzung bei der absorptionsunterstützten Reformierung von Methan (Festbettsschüttung aus Ni-Kat und gebranntem Dolomit)



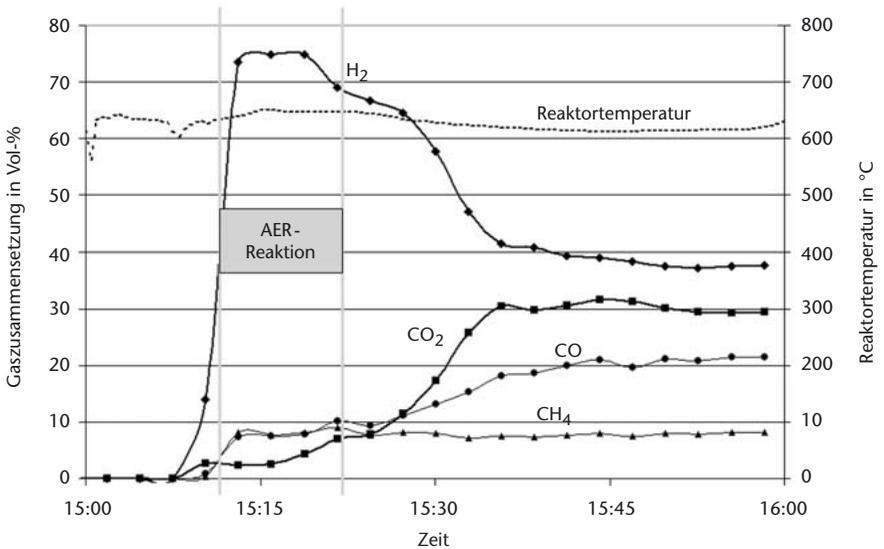
Ni-Katalysator durchgeführt. Die Hochtemperaturabsorption findet jedoch im Temperaturbereich von 600-700°C statt. Die Kombination aus Reformierung und CO₂-Absorption muss deshalb in einem Temperaturfenster stattfinden, das beide Reaktionen ermöglicht. Hilfreich ist hierbei die Verwendung eines Katalysators, der die Reformierung bei entsprechend niedrigerer Temperatur ermöglicht.

Analog der Durchführung des AER-Prozesses mit CH₄ kann an den Versuchsreaktoren auch mit höheren Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden, sofern diese leicht verdampfbar sind. Ergebnisse für Ethanol und Phenol liegen vor und zeigen ein ähnliches Verhalten wie die absorptionsunterstützte CH₄-Reformierung aus *Abb. 2*.

Für die Untersuchungen des AER-Prozesses beim Einsatz von Biomasse wurden zwei Lösungsansätze verfolgt. Da feste Biomasse nicht ohne weiteres direkt im Festbettreaktor umgesetzt werden kann, wurde hier Bio-Pyrolyseöl, häufig auch als BCO (Bio-Crude-Oil) bezeichnet, das in seiner Elementarzusammensetzung holzartige Biomasse gut repräsentiert, verwendet. BCO ist im Vergleich zu fester holzartiger Biomasse eine relativ homogene, gut dosierbare Flüssigkeit, neigt aber bereits bei Temperaturen unter 100°C zur Polymerisation und kann nicht verdampft werden. Kleine Mengenströme, wie sie für den Versuchsbetrieb benötigt werden (100-250 ml/h), können nicht mit Druckdüsen zerstäubt werden, weshalb hier eine Ultraschallzerstäubung verwendet wurde. Das Gemisch aus zerstäubtem BCO und Wasserdampf wurde mit einem Wasserstoffbrenner auf Reaktionstemperatur erhitzt und über die Festbettschüttung geleitet. Im trockenen Produktgas wurden analog der CH₄-Reformierung H₂-Konzentrationen >90% gemessen. Die Anwendbarkeit des AER-Prozesses auf Biomasse in Form von BCO konnte nach-

gewiesen werden, jedoch kam es in der Festbettschüttung zu Kohlenstoffablagerungen, die im Prozess nicht umgesetzt wurden. Parallel zu den Laboruntersuchungen im Festbettreaktor wurden am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen AER-Versuche in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt, wobei auch Feststoffe umgesetzt werden können. Eingesetzt wurde holzartige Biomasse und BCO. Der zeitliche Verlauf der Produktgaszusammensetzung in *Abb. 3* zeigt deutlich die charakteristischen Eigenschaften des AER-Prozesses. Nach einer anfänglichen H_2 -Konzentrationen über 70% fällt diese nach einer Beladung des CO_2 -Absorbents auf ca. 40% ab, wobei die Anteile der Komponenten CO_2 und CO deutlich zunehmen.

Abbildung 3:
Produktgaszusammensetzung bei der absorptionsunterstützten Biomasse-Reformierung im Wirbelschichtreaktor (Holzpellets; $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$; $s/c = 2,5$)

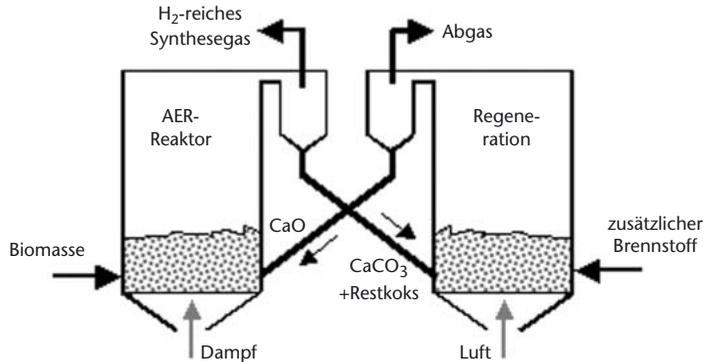


Technische Realisierung des AER-Prozesses

Für die technische Realisierung des AER-Prozesses kommen mehrere Reaktorkonzepte in Betracht. Für gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe kann mit mehreren Festbettreaktoren, die zyklisch beladen und wieder regeneriert werden, ein quasi kontinuierlicher Prozess realisiert werden. Die Umsetzung fester Biomasse kann im Wirbelschichtreaktor erfolgen, wobei das üblicherweise verwendete Bettmaterial Quarzsand durch ein Absorbens teilweise oder ganz ersetzt wird. Mit zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren, wie sie bereits bei der allothermen Wasserdampfvergasung von Biomasse eingesetzt werden [3, 4], kann eine kontinuierliche Regenerierung des CO₂-Absorbens realisiert werden (und entsprechend eine kontinuierliche Erzeugung des H₂-reichen Produktgases).

Bei der skizzierten Anwendung zweier kommunizierender Wirbelschichten, wie es in *Abb. 4* angedeutet ist, fungiert das eingesetzte Bettmaterial als CO₂-Absorbens und gleichzeitig als Wärmeträger vom Verbrennungsreaktor (Regeneration) in den Vergasungsreaktor (AER-Reaktor). Um im Vergasungsreaktor eine CO₂-Absorption zu ermöglichen, muss dieser bei für die Wasserdampfvergasung verhältnismäßig niedriger Temperatur betrieben werden, was ein katalytisch aktives Bettmaterial erfordert. Die Realisierung des Gesamtprozesses stellt erhebliche Anforderungen an das Bettmaterial bezüglich katalytischer Aktivität, CO₂-Absorption sowie an die thermische und mechanische Stabilität. Bekannte, natürliche Materialien für die Hochtemperatur CO₂-Absorption, wie z.B. das bereits erwähnte Dolomit, weisen nicht die nötige Stabilität und Zyklusfestigkeit für den Wirbelschichteinsatz auf. Andere thermisch

Abbildung 4:
 Kopplung zweier
 Wirbelschichtreaktoren
 zur technischen
 Umsetzung des AER-
 Prozesses für Biomasse
 mit kontinuierlicher
 Betriebsweise. Das
 Verfahren ist analog
 zur allothermen
 Wasserdampfvergasung
 von Battelle [3] und der
 Technischen Universität
 Wien [4]



und mechanisch stabile Materialien zeigen wiederum nicht die nötigen Absorptionseigenschaften. Derzeit wird in mehreren Projekten intensiv an Materialforschung und Prozessoptimierung gearbeitet, um die Voraussetzungen für eine technische Realisierung des AER-Prozesses für feste Biomasse zu schaffen.

Ausblick

Das AER-Verfahren kann bei der Biomassekonversion in Synthesegas für chemische Prozesse oder für die Brennstoffzellenanwendung eingesetzt werden. Die CO_2 -Absorption kann vorteilhaft mit Prozessschritten bei der Biomassekonversion wie z.B. der Reformierung kombiniert werden und so, in-situ, ohne weitere Prozessschritte, wesentlich zur Produktgasverbesserung beitragen. Mit gasförmigen oder gut verdampfenden Einsatzstoffen kann bei der AER-Reformierung ein Festbettreaktor eingesetzt werden. Für flüssige und feste Biomasse mit hohen Anteilen an festem Kohlenstoff sind Reaktorkonzepte wie z.B. der Wirbelschichtreaktor besser geeignet. Zur technischen Realisierung des AER-Prozesses kommen Anwendungen wie z.B. die Zweibettwirbelschicht in Betracht, wo im ersten Wirbelbett die

sorptionsunterstützte Vergasung/Reformierung und im zweiten die Verbrennung von Restkoks inklusive der Regeneration stattfindet.

Literatur

- [1] Specht M., Bandi A., Baumgart F., Marquard-Moellenstedt T., Textor O., Weimer T. (2000): "Enhanced Reforming Reaction for Hydrogen Production from Carbonaceous Feedstock" in "Hydrogen Energy Progress XIII", Z.Q. Mao, T.N. Veziroglu (Eds.), pg. 1203
- [2] Specht M., Baumgart F., Marquard-Möllenstedt T., Sichler P. (2002): "Hydrogen/Syngas Generation by Simultaneous Steam Reforming and Carbon Dioxide Absorption" in "Gasification – The Clean Choice for Carbon Management", Noordwijk, NL
- [3] Paisley M.A., Overend R.P. (2002): "The SilvsGas" Process from Future Energy Resources – A Commercialization Success", 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection, June 17-22, 2002, Amsterdam, Netherlands
- [4] Hofbauer H., Rauch R. (2002): "Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Güssing (A) mit 2MWe/4,5MWt – Konzept, Betriebserfahrungen und Wirtschaftlichkeit" in 7. Holzenergie Symposium, 18. Okt. 2002, S. 151-163, ETH Zürich, Schweiz

Die dargestellten Arbeiten wurden vom bmbf und der EU finanziell unterstützt.