

Vom Holz zum Methan

Zusammenfassung

S. Stucki,
S. Biollaz,
F. Vogel
Labor für Energie und
Stoffkreisläufe,
Paul Scherrer Institut,
samuel.stucki@psi.ch

Thermische Vergasung und vollständige Konversion zu Methan ist eine interessante Option aus Biomasse einen Energieträger herzustellen, welcher über existierende Infrastruktur verteilt werden kann. Es werden thermische Verfahren vorgestellt, welche aus Holz ein Gemisch aus CO_2 und CH_4 erzeugen. Synthesegas aus einem Holzvergaser mit indirekter Wärmezufuhr kann ohne StöchiometrieEinstellung zu Methan und CO_2 umgesetzt werden. Längerfristig ist die Entwicklung eines Verfahrens interessant, welches Biomasse in überkritischem Wasser mit einem geeigneten Katalysator direkt zu Methan und CO_2 umsetzt.

Einleitung

Die Substitution von fossilen Energieträgern durch erneuerbare Energien trägt wirksam zur Verminderung der CO_2 -Emissionen bei und ist eine zentrale Maßnahme zur Erreichung der klimapolitischen Zielsetzungen. Um in der Schweiz erneuerbare Energie als Primärenergie einzusetzen, steht nach der heute praktisch vollständig genutzten Wasserkraft vor allem die Biomasse zur Verfügung.

Neuere Studien des Schweizerischen Bundesamts für Energie (BFE) weisen aus, dass das Potenzial von einzelnen Typen von Biomasse in der Schweiz die heutige Nutzung um ein Mehrfaches übersteigt [1]. So könnte beispielsweise die Energieholznutzung verdoppelt werden, und bei landwirtschaftlichen Abfällen (vor allem Hofdünger) wird ein großes Energiepotenzial heute praktisch nicht genutzt. Biomasse gilt auch in der EU als kurz- bis mittelfristig wichtigste

Ressource für den Übergang zu einer nachhaltigen Energieversorgung auf der Basis von erneuerbaren Energieträgern. Im Gegensatz zu Europa spielen die landwirtschaftlich produzierten Energiepflanzen (nachwachsende Rohstoffe) in der Schweiz eine untergeordnete Rolle.

Es stellt sich die Frage, welche Voraussetzungen erfüllt werden müssen, damit die Potenziale besser ausgenutzt werden können. Diese Fragestellung steht im Zentrum des Projekts Ecogas, einer Initiative im Rahmen der Strategie Nachhaltigkeit des ETH-Bereichs, welche Optionen für eine umweltgerechte Nutzung dieser Biomasseressourcen über die Vergasung untersucht.

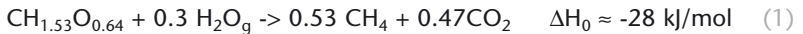
Die Produktion von Treibstoffen aus Biomasse ist eine interessante Alternative zur Stromerzeugung und auf absehbare Zeit kostengünstiger als die Produktion von Treibstoffen aus anderen erneuerbaren Energien (Wasserstoff aus Solar- oder Windanlagen). Es gibt eine Reihe von möglichen Biotreibstoffen, die prinzipiell über thermisch-katalytische Verfahren aus Holz produziert werden können. Diskutiert werden flüssige Energieträger wie synthetisches Benzin bzw. Diesel (Fischer-Tropsch Synthese) oder Methanol sowie gasförmige Treibstoffe wie Wasserstoff, Methan oder Dimethylether (DME). Welcher dieser Energieträger sich im Treibstoffmarkt etablieren wird, hängt von einer Reihe von Kriterien ab: Wichtig ist der Gesamtwirkungsgrad der Energiewandlungskette vom Baum bis zum Rad, welcher die spezifischen Treibstoffkosten pro gefahrenen Kilometer beeinflusst. Daneben spielen aber auch Fragen der Verteilungsinfrastruktur (Tankstellen) und der Marktakzeptanz, z.B. für gasförmige Treibstoffe, eine wichtige Rolle.

Energieträger aus Biomasse müssen kompatibel sein mit den handelsüblichen Energieträgern (heute: Öl, morgen

vermehrt Erdgas, übermorgen Wasserstoff) und entsprechend müssen Biomasse-Konversionsverfahren an das gegebene Umfeld angepasst werden. Thermische Verfahren erlauben die Nutzung eines vielfältigen Biomasseinputs und produzieren gut definierte Produkte (Fischer-Tropsch Diesel oder netzkompatibles Bio-SNG), welche über die etablierte Infrastruktur verteilt werden können.

Methan und CO₂ sind die "natürlichen" Produkte aus Biomasse: sie entstehen durch anaerobe Vergärung von Bio-Abfällen (Biogas, Deponiegas), aber auch bei thermischen Vergasungsprozessen kann bis ca. ein Drittel des gesamten Heizwertes des Rohgases aus Methan oder anderen mit dem Erdgasnetz kompatiblen gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestehen. Das sind gute Voraussetzungen für einen effizienten und robusten Prozess.

Die der Konversion von Biomasse zu Methan und CO₂ (z.B. bei der Vergärung) zugrunde liegende Reaktion ist die chemische Disproportionierung des Kohlenstoffs nach der Reaktionsgleichung:



Die Reaktion ist leicht exotherm und entspricht bei Temperaturen bis gegen 500 °C in Gegenwart von Wasser der Einstellung des chemischen Gleichgewichts (s. *Abb. 1*). Herkömmliche thermische Vergasungsverfahren erfordern aus Gründen der Reaktivität Temperaturen um 800 bis 900 °C und liefern gem. *Abb. 1* Wasserstoff und CO, welche in einer zweiten Stufe bei Temperaturen um 400 °C zu Methan umgesetzt werden können: Formal lässt sich die Reaktion (1) in eine endotherme Vergasung und eine exotherme Methanierung aufteilen:

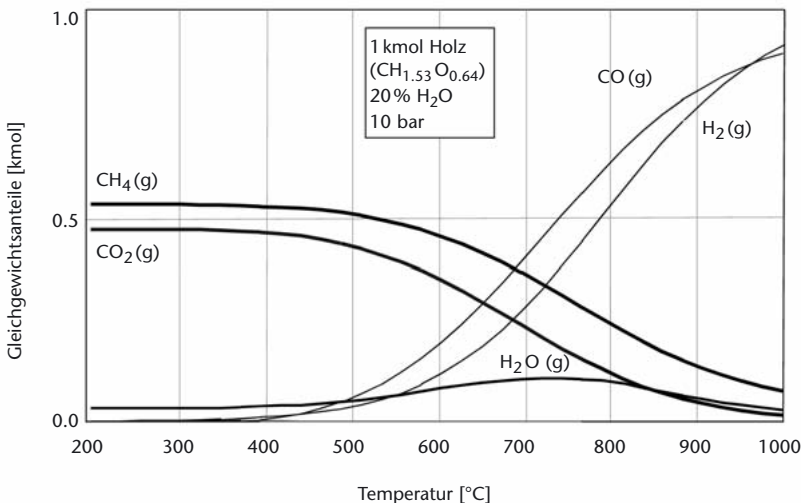


Am PSI untersuchen wir die Vergasung von Biomasse zum Methan nach der direkten Reaktion (1) in überkritischem Wasser als Reaktionsmedium und nach dem konventionellen Verfahren über Bio-Synthesegas.

Synthetisches Erdgas aus Bio-Synthesegas (Bio-SNG)

Die direkte (mit Sauerstoff als Vergasungsmittel) oder indirekte Vergasung von Holz oder holzartigen Biomassen liefert ein Bio-Synthesegas, welches je nach Verfahren unterschiedliche Zusammensetzung aufweist. Das Synthesegas kann bereits unterschiedliche Anteile an Erdgasbestandteilen (Methan, Ethan, etc.) enthalten. Der Methangehalt ist vor allem eine Funktion der Vergasungstemperatur und

Abbildung 1:
 Chemische Gleichgewichtskurven für das System Biomasse und Wasser, als Funktion der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen sind Methan und CO_2 , bei hohen Temperaturen CO und H_2 die dominierenden Spezies.



liegt bei indirekten Vergasungsverfahren relativ hoch. Die Zusammensetzung des Gases aus dem FICFB-Vergaser der TU Wien, wie er im MW-Masstab in Güssing (A) realisiert wurde, ist in *Tab. 1* angegeben [2]. *Tab. 1* belegt, dass die Erdgasbestandteile des Gases bereits ca. 30% des gesamten Heizwerts ausmachen, d.h. dass dieser Anteil nicht weiter konvertiert werden muss. Für die Konversion des Synthesegases in leitungstaugliches Erdgas müssen die Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Anteile über einen geeigneten Methanierungskatalysator in Methan und CO₂ umgewandelt und am Ende das CO₂ aus dem Gemisch entfernt werden.

Für die Methanierung von Bio-Synthesegas kann auf Technologien abgestellt werden, welche in den 70er und 80er Jahren für die Produktion von SNG aus Kohle entwickelt wurden [3]. Die Arbeiten von Hedden et al [4] haben gezeigt, dass in einem Wirbelschichtreaktor die Methanierungsreaktion bei hohen CO-Konzentrationen in einem breiten Bereich von H₂/C-Verhältnissen bzw. Dampfverhältnissen gefahren werden kann ohne zu Verkokung und damit Deaktivierung zu führen.

Am PSI wurden die Reaktionsbedingungen der Untersuchungen von [4] in einer 2 kW Wirbelschichtanlage mit

Tabelle 1:
Typische Gaszusammensetzung FICFB Vergaser [2].

Gas	Vol. [%]
H ₂	37.7
N ₂	3.2
CO	26.2
CH ₄	9.9
CO ₂	20.3
Ethen	2.5
Ethan	0.2

Synthesegaszusammensetzungen, wie sie einem typischen Holzvergaser entsprechen, reproduziert. Es konnten dabei Katalysatorformulierungen identifiziert werden, welche mit den im gereinigten Rohgas des FICFB-Vergasers vorhandenen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Alkene) kompatibel sind. Damit erweist sich die katalytische Methanierung als eine robuste Methode, um aus Holzgas ein marktfähiges Gas zu produzieren. Für die Aufbereitung des Gases zu Erdgas-Leitungsqualität (Abtrennung von CO₂, Trocknung) sind erprobte Technologien verfügbar, die aber für eine technische Anlage angepasst und optimiert werden müssen.

Bei konservativer Modellierung des Gesamtprozesses kann ein Gesamtwirkungsgrad von 55% für die Umwandlung von Holz zu Methan in einer Anlage von 20 bis 100 MW Leistung erwartet werden. In einer neueren holländischen Studie werden Wirkungsgrade von 67% berechnet [5]. Die erzielbaren Wirkungsgrade hängen weitgehend davon ab, in welchem Masse es gelingen wird, die thermischen Prozesse so zu integrieren, dass die endotherme Vergasung und die exotherme Methanierung optimal aufeinander abgestimmt werden können. Die Optimierung der Vergasung hinsichtlich hoher Methananteile ist in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung.

Vergasung von Biomasse zu Methan unter hydrothermalen Bedingungen

Die chemische Reaktion (1) kann im Prinzip in einem Schritt mit geringer exothermer Wärmetönung durchgeführt werden, wenn dafür die geeigneten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Medium) gefunden werden können. Erste Versuche in einem Batchreaktor haben nachgewiesen, dass die direkte Umsetzung von Biomasse (Holz

als Modellschubstanz) zu Methan und CO₂ in überkritischem Wasser und in Gegenwart eines geeigneten Katalysators möglich ist [6]. Eine Suspension von Holz (18 Gew.-%), Katalysator (9 Gew.-%) und Wasser (73 Gew.-%) wurde bei 413°C und einem Druck von 27.4 - 32 MPa zu einem Gasgemisch aus CH₄ (34 Vol.-%), H₂ (21 Vol.-%) und CO₂ (45 Vol.-%) umgesetzt. Die Bildung von CO und Teeren wird unter diesen Reaktionsbedingungen praktisch vollständig unterdrückt. Wenn es gelingt, diese unkonventionellen Reaktionsbedingungen im technischen Maßstab und für kontinuierlichen Dauerbetrieb zu realisieren, ergibt sich eine attraktive Variante Biomasse direkt und effizient zu Methan und CO₂ umzusetzen. Erste Modellrechnungen lassen Wirkungsgrade bis zu 80% erwarten. Das Verfahren eröffnet auch interessante Anwendungen namentlich bei nassen Biomassen (Schlämme, Gülle, etc.).

Schlussbemerkungen

Es gibt gute Gründe, welche für Methan als Biotreibstoff sprechen:

- Erdgas ist ein etablierter Energieträger, welcher zunehmend auch als Treibstoff eingesetzt wird;
- Optimierte Gasfahrzeuge zeichnen sich durch sehr niedrige Emissionen und potenziell hohe Wirkungsgrade aus;
- Gasfahrzeuge werden in vielen Ländern aus klimapolitischen Überlegungen gefördert.
- Methan ist das "natürliche" Abbauprodukt von Biomasse und ist das thermodynamisch sinnvolle Produkt.
- Methan aus Biomasse als Treibstoff hat gegenüber Fischer-Tropsch-Diesel ökologische Vorteile, vor allem wenn die möglichen Weiterentwicklungen bei Gasmotoren in Betracht gezogen werden [7].

Literatur

- [1] J.-L. Hersener, U. Meier, "Energetisch nutzbares Biomassepotential in der Schweiz sowie Stand der Nutzung in ausgewählten EU-Staaten und den USA", Bundesamt für Energie, Bern (April 1999)
- [2] Institut für Verfahrens- Brennstoff- und Umwelttechnik, TU Wien (<http://www.ficfb.at/>)
- [3] Advanced Coal Gasification Technical Analyses, Gas Research Institut Chicago Illinois, (1982-1985) GRI-86/0009.1
- [4] K. Hedden, A. Anderlohr, J. Becker, H.-P. Zeeb, Y-H.Cheng, Gleichzeitige Konvertierung und Methanisierung CO-reicher Gase, BMFT-FB- T 86-044 (1986)
- [5] M. Mozaffarian, R.W.R. Zwart, "Feasibility of Biomass/Waste-Related SNG Production Technologies"; Final Report, ECN-CX-02-119, ECN, Energy Research Centre of the Netherlands, 2003
- [6] F. Vogel, F. Hildebrand, "Catalytic hydrothermal gasification of woody biomass at high feed concentration" 4th International Symposium on High Pressure Technology and Chemical Engineering, Venice, Italy, Chemical Engineering Transactions, 2, 771-776 (2002)
- [7] Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, "Bedeutung von Erdgas als neuer Kraftstoff im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung" Kurzfassung, 2003 (<http://www.wupperinst.org/Seiten/home1.html>)