

# Wasserstofferzeugung aus Biomasse – Wasserspaltung mit organischen Verbindungen

**Dr. Nikolaos Boukis**

Forschungszentrum  
Karlsruhe  
nikolaos.boukis@  
itc-cpv.fzk.de

**Dr. Nicolaus Dahmen**

Forschungszentrum  
Karlsruhe  
Nicolaus.Dahmen@  
itc-cpv.fzk.de

**Prof. Dr. Eckhard  
Dinjus**

Forschungszentrum  
Karlsruhe  
eckhard.dinjus@  
itc-cpv.fzk.de

**Prof. Dr. Konrad  
Scheffer**

Universität Kassel  
Institut für  
Nutzpflanzenkunde  
scheffer@  
wiz.uni-kassel.de

## Einführung

Der hier vorgestellte Prozess wird im Druck- und Temperaturbereich des überkritischen Wassers<sup>1</sup> durchgeführt und zielt auf die effektive energetische Nutzung nasser Biomasse ab. Ein großer Teil der Restbiomasse fällt als nasses Ausgangsmaterial an, das bis zu 95 % Wasser enthält und derzeit trotz vorhandenen Potenzials kaum energetisch genutzt wird. Mit den konventionellen Gaserzeugungsverfahren werden bei hohen Wassergehalten nur sehr niedrige Wirkungsgrade erzielt.

Das Ziel der hier dargestellten Arbeit ist es daher, in effektiverer Weise Wasserstoff zu erzeugen und damit einen Beitrag zur Bereitstellung von Wasserstoff als Basis für zukünftige Energieerzeugung aus nicht fossiler Quelle zu leisten. Das wasserstoffreiche Produktgas ist, nach entsprechender Konditionierung, zur Verstromung in Gasmotoren, Turbinen oder Brennstoffzellen, aber auch für chemische Synthesen, z. B. von Kraftstoffen, geeignet.

Die Entwicklung dieses Prozesses (im Englischen als Super Critical Water Gasification, abgekürzt SCWG bezeichnet) wird seit Ende der 90er Jahren intensiv untersucht und entwickelt. Ohne Zusatz von Sauerstoff reagieren dabei organische Substanzen mit überkritischem Wasser. Kohlenstoff wird zu CO<sub>2</sub> oxidiert und Wasserstoff wird sowohl aus den organischen Substanzen als auch aus Wasser freigesetzt.

Die Prozessdurchführung beginnt mit der Vor-konditionierung des Ausgangsmaterials. Die Biomasse wird zerkleinert, die Konzentration eingestellt und 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, Methan und Kohlendioxid.

Danach wird das heiße Reaktionsprodukt in den Hauptwärmetauscher zur Aufheizung des Ausgangsmaterials zurückgeführt. Schließlich werden die Gase vom wässrigen Ausfluss separiert und das Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vom Wasserstoff getrennt. Das Spektrum potenzieller Ausgangsmaterialien für die Wasserstoff-Produktion aus nasser organischer Materie ist breit (s. Tab. 1).

Aus wirtschaftlicher Sicht sind Abfallbiomasse und organisch belastete Abwässer oder Schlämme am interessantesten. Der Anbau von Energiepflanzen kann dazu beitragen, die Menge an regenerativ erzeugter organischer Materie signifikant zu steigern. Auch das Reforming von biogenen Kraftstoffen wie z. B. alkoholische Lösungen oder wasserreiche Fraktionen von Pyrolyseöl (BCO) könnte sich im Hinblick auf die Erzeugung von Wasserstoff und / oder Strom als vorteilhaft erweisen.

*Tabelle 1*

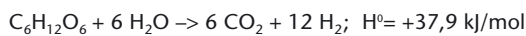
*Potenzielle Ausgangsmaterialien für die Wasserstoff-Produktion aus nasser organischer Materie*

Abfallbiomasse	Organische Abfälle	Kraftstoffe	Energiepflanzen
Landwirtschaft (Gewächshausabfälle, Gülle, Trester)	Industrie (Pharma, Chemie, Papier)  Klärschlamm	Bioalkohol BCO	Mais Raps Algen
Getränkeindustrie Lebensmittelindustrie			

<sup>1</sup>Von überkritischem Wasser spricht man bei Temperaturen von über 374°C und einem Druck von 22,1 MPa.

## Literaturübersicht und Laboruntersuchungen

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



Erste Versuche zur Gaserzeugung organischer Materie in überkritischem Wasser ( $T > 374 \text{ °C}$ ,  $p > 221 \text{ bar}$ ) wurden Ende der 70er Jahre in den USA beschrieben. Dabei wurde die prinzipielle Machbarkeit der Reaktion gezeigt.

Am Hawaii Natural Energy Institute (Universität Hawaii) wurden Laborexperimente mit Durchflußapparaturen zur Wasserstoffbildung aus Biomasse und wässrigen Abfällen (Wasserpflanzen, Holz, Klärschlamm) mit Aktivkohle als Katalysator durchgeführt. Diese Versuche ergaben einen hohen Umsatz von meist über 90%. Gleichzeitig wurde Korrosion und Verstopfung des Reaktors bei der Umsetzung von konzentrierten Ausgangsmaterialien ( $>15 \text{ Gew. \%}$ ) beobachtet. Es zeigte sich, dass der Zusatz von Alkaliverbindungen ( $K^+$  und  $Na^+$ ) den Umsatz zu  $H_2$  und  $CO_2$  erhöht und dass auch die homogene Wassergas-Shift Reaktion ( $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ) bei hohem Druck durch die Alkalisalze katalysiert wird. Im Forschungszentrum Karlsruhe wurden zahlreiche Laborexperimente mit kontinuierlichen Anlagen mit Methan, Methanol und wasserlöslichen Modellsubstanzen durchgeführt. Überraschend bei den 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, der Wasserstoffanteil im erzeugten Gas betrug mehr als 60 Vol. %.

Die Wasserstoffherzeugung aus Restbiomassen variierender Zusammensetzung und aus biomassestämmigen Kraftstoffen (Ethanol oder Pyrolyseöle) wird in umfangreichen Screening-Tests untersucht. Die Wasserstoffkonzentration aus Ethanol liegt bei 50 - 60 Vol. %. Daneben

entsteht auch Methan (20 Vol%). Methan kann vielfältig eingesetzt werden. Teere wurden wie erwartet nicht gebildet, nach Versuchsende wurde im Reaktor allerdings ein dünner Belag aus Ruß gefunden. Die Versuchsdauer lag bei einigen hundert Stunden (Durchfluss im Bereich 100 ml/h). Pyrolyseöl aus der Flash-Pyrolyse von Biomasse enthält, je nach Einsatzstoff und Verfahren, auch Wasser. Für die wasserreichen Fraktionen von Pyrolyseöl könnte die Wasserstoffherzeugung mit dem hydrothermalen Prozess eine sinnvolle Ergänzung zur der Hochtemperatur-Gaserzeugung bei niedrigeren Drücken darstellen. Somit werden Holzessig und wasserlösliche Pyrolyseöl-Fractionen ebenfalls untersucht. Holzessig ist ein Nebenprodukt bei der Holzkohleherstellung und entspricht in seiner Zusammensetzung weitgehend der wasserlöslichen Fraktion des Pyrolyseöls. Der erste Versuch mit Holzessig ergab einen sehr hohen Kohlenstoffumsatz (der TOC<sup>2</sup> im Ausgangsmaterial beträgt 31445 ppm; im Produkt nur noch 151 ppm) und knapp 40 Vol% Wasserstoff im Produktgas. Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Kompetenznetzwerkes ReFuelNet durchgeführt.

Pflanzliche Biomasse, so auch Energie-Pflanzen, werden 1-2 mal pro Jahr geerntet, die energetische Nutzung der Biomasse soll aber möglichst über das ganze Jahr verteilt sein. Das Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Kassel hat das Konzept der Feuchtkonservierung der geernteten Biomasse in Silos vorgeschlagen. Aus den wertstoffliefernden Pflanzenarten wie Hanf (Fasern), Raps (Öl), Mais (Stärke) werden nach dem Silierprozess sowohl die Wertstoffe als auch Brennstoff gewonnen, sodass die vollständige Verwertung der Pflanzen sichergestellt ist.

Im Rahmen des BMBF Kompetenznetzwerkes ReFuelNet (Koordinator ZSW) wurde Maissilage als Ausgangsmaterial für den Prozess der Konversion in überkritischem Wasser ausgewählt. Es ist gelungen, feststoffhaltige Biomasse kontinuierlich auch im Durchflussbereich von wenigen ml/min ohne Störungen zu fördern. Erste Screening-Tests der Reaktionsparameter (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Zusätze, Konzentration) wurden durchgeführt. Auch die Bildung von Neben-

<sup>2</sup>TOC = Total Organic Carbon = organischer Kohlenstoffgehalt

produkten und die Gaszusammensetzung lassen sich so mit vergleichsweise geringem Aufwand im Vorfeld der Versuche im Pilotmasstab untersuchen. Aufgrund der geringen Massen, die umgesetzt werden, und der begrenzten Möglichkeiten zur Online-Analytik sind jedoch die Massenbilanzierungen noch zu ungenau.

Die ersten Versuchsreihen mit der Laboranlage wurden mit Grünschnitt und mit Maissilage durchgeführt. Das Ausgangsmaterial wird über ein Dispergierwerkzeug zerkleinert, um die Faserlänge zu reduzieren. Die Ausgangsmaterialkonzentration liegt meist bei bis zu 10 Gew% Trockensubstanz. Die Versuche mit Grünschnitt bestätigen die Machbarkeit der Herstellung von Wasserstoff und Methan aus Biomasse. Die Variation der Temperatur zwischen 620°C und 700°C zeigt, dass Wasserstoff mit über 40 Vol% der Hauptbestandteil des Produktgases und Methan mit etwa 25 Vol% ein nutzbares Nebenprodukt des Prozesses sind. In dieser Anlage, wie bei allen Laboranlagen, wird das CO<sub>2</sub> nicht abgetrennt. Dies liegt daran, dass beide Produktphasen, Gas und wässrig, gemeinsam entspannt werden. Die Phasentrennung erfolgt im Niederdruckteil des Prozesses. Das CO<sub>2</sub> entweicht aus der wässrigen Pha-

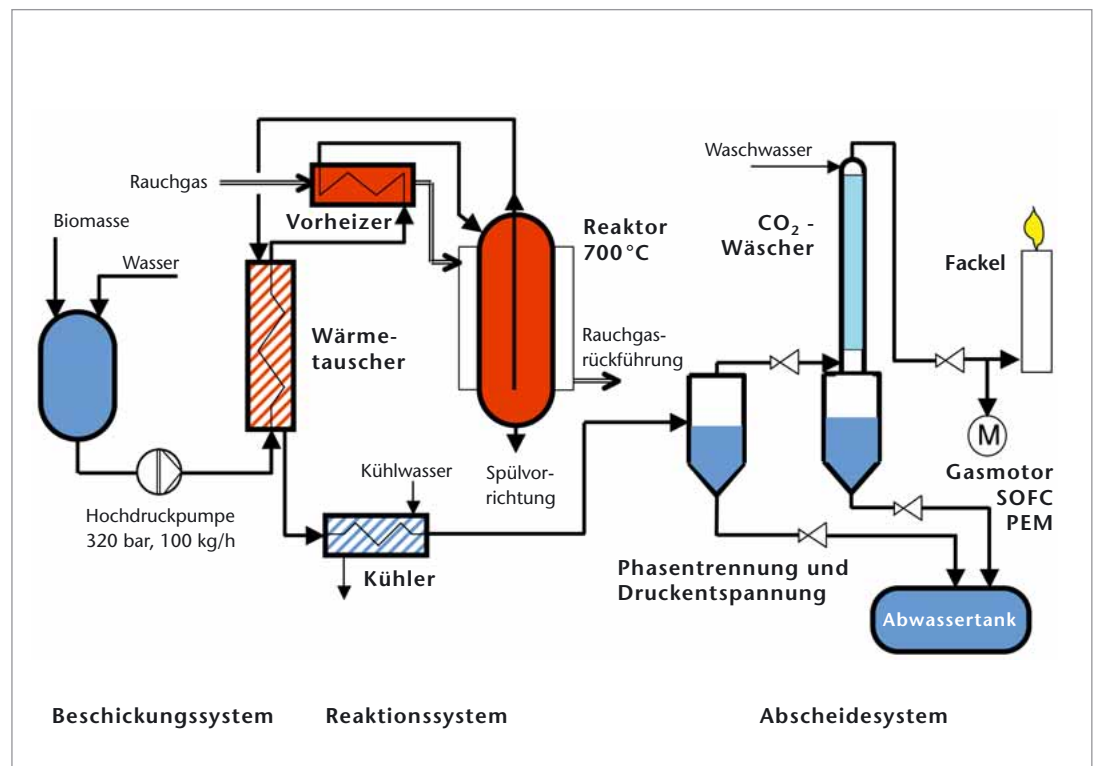
se und vermischt sich mit dem Produktgas. Neuere Untersuchungen zum Einfluss der mittleren Verweilzeit auf den Gaserzeugungsumsatz ergaben im Fall des Ausgangsmaterials Maissilage, dass bereits kurze Verweilzeiten im Hochtemperaturteil der Anlage (600-700°C) ausreichen, um Gaserzeugungsumsätze über 90% zu erreichen.

Die Variation des Druckes hat nur geringen Einfluss auf die Reaktion. Der Gaserzeugungsumsatz sinkt, der TOC- Gehalt der wässrigen Produktphase steigt. Kalium spielt eine wichtige Rolle bei der Erhöhung des Gaserzeugungsumsatzes. Ab einer Konzentration von etwa 500 ppm Kalium sind jedoch keine signifikanten Veränderungen in der Produktzusammensetzung zu beobachten.

### Versuche im Pilot-Maßstab

Die Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe, VERENA (s. Abb. 1), ist weltweit die erste komplett ausgestattete kontinuierlich arbeitende Anlage für einen Gaserzeugungsprozess aus Biomasse mit überkritischem Wasser.

Abbildung 1  
Prozessschema  
der Pilotanlage  
VERENA



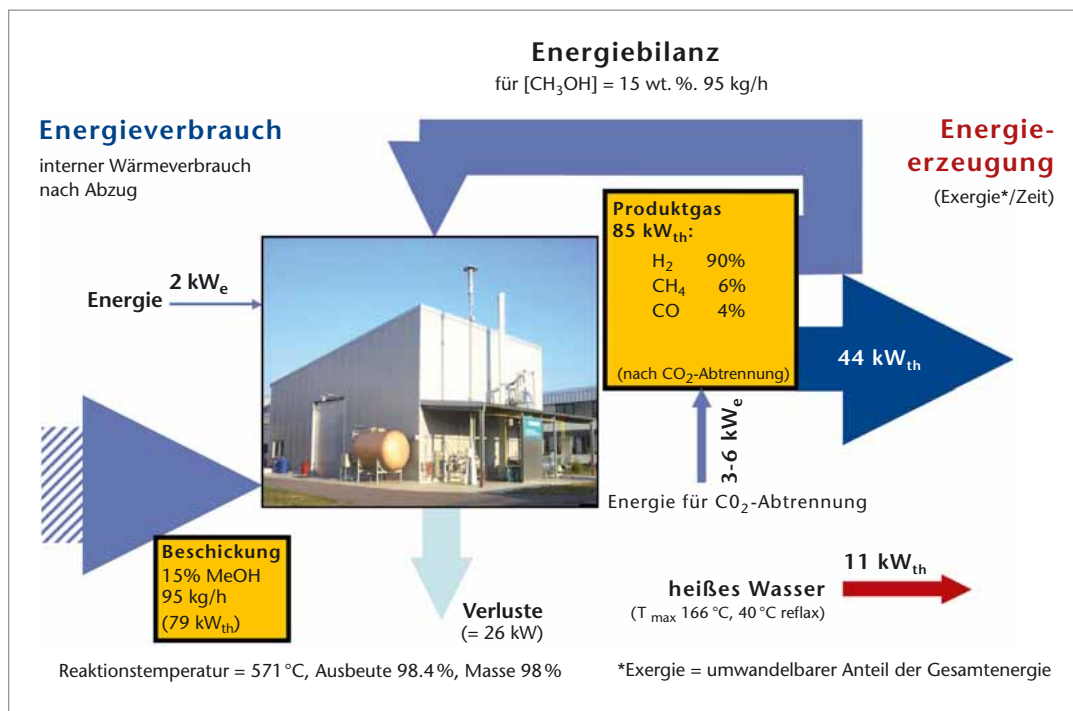


Abbildung 2  
Energiebilanz  
der Versuchsdaten

Bei einem Durchsatz bis zu 100 kg/h wasserhaltigem Ausgangsmaterial (Reaktorvolumen 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 Ende 2004 wurden etwa 500 Stunden Betriebszeit verwirklicht.

Der thermische Wirkungsgrad wird in der Anlage VERENA mit verdünnten Methanollösungen bestimmt. Dadurch werden mit Kohlenstoffkonzentrationen im Ausgangsmaterial, die auch mit Biomasse angestrebt werden, möglichst genaue Daten zur Energiebilanz gewonnen. Die Daten zur Energiebilanz bei Einsatz einer 15 Gew % Methanollösung sind in der Abb. 2 zu sehen. Die Abtrennung von CO<sub>2</sub> wurde in dieser Versuchsreihe aus technischen Gründen nicht betrieben. Somit sind die Energieverbrauchs-werte (3-6  $\text{kW}_e$ ) für diesen Schritt abgeschätzt. Das Produktgas hat primär einen Energieinhalt ( $\text{Hu}^3$ ) von 85  $\text{kW}_{th}$ . Davon werden 41  $\text{kW}_{th}$  für die Beheizung des Reaktionssystems verbraucht. Das restliche Gas, mit einem Energieinhalt von 44  $\text{kW}_{th}$ , kann genutzt werden.

In Abb. 3 sind die Versuchsdaten von vier Versuchen mit Methanollösungen mit einer Konzentration zwischen 5 und 20 Gew% zu sehen. Bereits bei sehr verdünnten Lösungen sind Energieverbrauch und Produktion etwa gleich hoch.

Aufbauend auf den Laborversuchen wurde auch in der Pilot-Anlage VERENA eine leichte Pyrolyseöl-Fraktion (Holzessig, 10 Gew.% organische Materie) zu einem Brenngas aus H<sub>2</sub> und Methan umgesetzt. Es wurden 500 kg Ausgangsmaterial durch die Anlage gefahren. Der Durchsatz wurde auf 50 kg/h und die Reaktionstemperatur auf ca. 620 °C eingestellt. Der Gaserzeugungsumsatz lag bei 97%. Die Gaszusammensetzung ergab wieder ein wasserstoffreiches Produktgas (36 Vol%, s. Abb. 4). Die Methankonzentration lag bei 31 Vol%. Der wässrige Abfluss hatte eine gelb-orange Färbung. Spuren von Naphthalin (63 ppm) wurden in der wässrigen Phase nachgewiesen. Das Abwasser könnte direkt in die biologische Stufe der Kläranlage eingeleitet werden. Die weitere Verfahrensentwicklung konzentriert sich auf die Reduzierung des Methangehalts zugunsten der Wasserstoffkonzentration und auf die Verbesserung der Abwasserqualität.

<sup>3</sup>Hu = unterer Heizwert

Abbildung 3  
Leistungsverbrauch und unterer Heizwert des Produktgases als Funktion der Ausgangsmaterialkonzentration

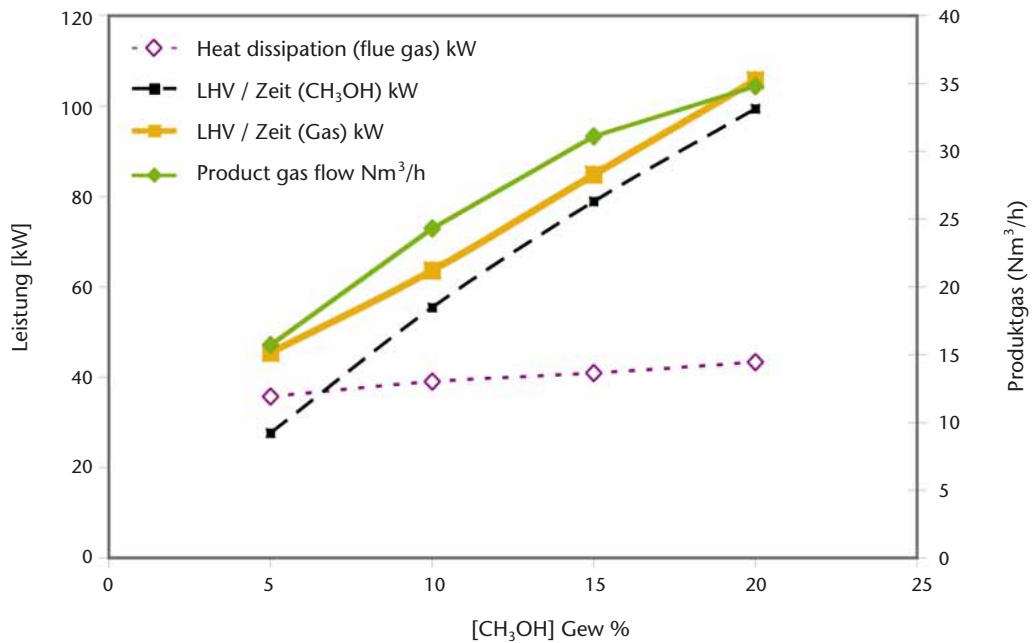
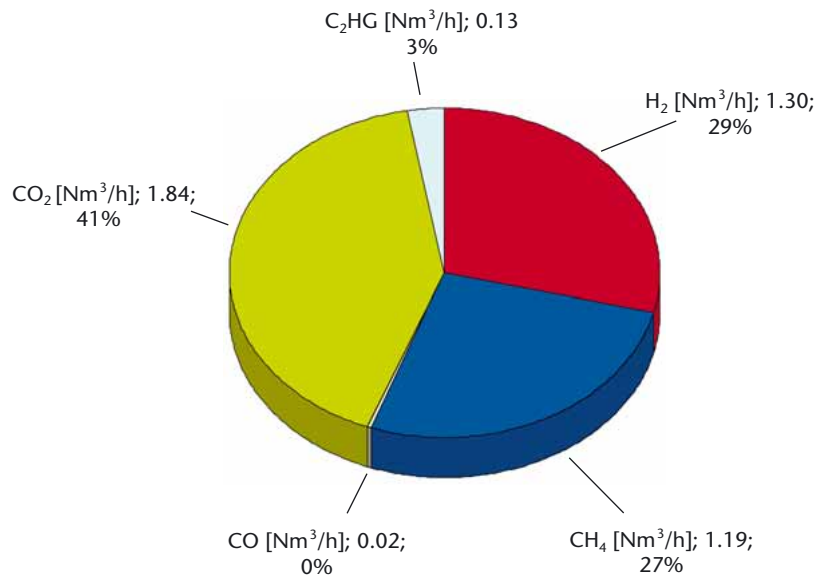


Abbildung 4  
Produktgaszusammensetzung aus dem Gaserzeugungsprozess einer 10 Gew% Holzessig-Lösung. Ausgangsmaterialdurchsatz 50 kg/h, Produktgasdurchsatz 4 Nm<sup>3</sup>/h.



Nm<sup>3</sup> = Normkubikmeter

## Zusammenfassung

Das Potenzial des Prozesses liegt in der technischen Möglichkeit, aus wasserreicher Restbiomasse mit guter energetischer Effizienz ein wasserstoffreiches Brenngas zu erzeugen. Dies wurde im Pilot-Maßstab am Beispiel verflüssigter Biomasse demonstriert. Die wesentlichen Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage VERENA sind:

- Es wurde ein wasserstoffreiches Produktgas erzeugt.
- Der thermische Wirkungsgrad des Hauptwärmetauschers lag bei etwa 80%.
- Die integrierte CO<sub>2</sub>- Abtrennung erwies sich als sehr wirkungsvoll (Anreicherungsfaktor >100).
- Der Umsatz betrug in allen in der Pilotanlage durchgeführten Gaserzeugungsversuchen über 95%.

## Danksagung

Die Autoren möchten sich bei  
U. Galla, Dr. V. Diem, P. D'Jesus  
(Forschungszentrum Karlsruhe) und  
Dr. Stülpnagel (Universität Kassel)  
für die erfolgreiche Zusammenarbeit  
bedanken.

## Weiterführende Literatur

Volker Diem, Nikolaos Boukis, Elena Hauer,  
and Eckhard Dinjus, Hydrothermal Reforming  
of Alcohols and Bio Crude Oil, Chemical  
Engineering Transactions, ISBN 88-900775-3-0,  
Vol. 4, 2004, 99-104

Nikolaos Boukis, U. Galla, V. Diem, P. D'Jesus,  
E. Dinjus, Wasserstoffreiches Brenngas aus  
nasser Biomasse. Erste Ergebnisse mit der  
Pilot-Anlage VERENA, DGMK-Fachbereichs-  
tagung: Velen VI, „Energetische Nutzung von  
Biomassen“, April 2004 in Velen/Westfalen,  
Deutschland, S. 289-296

Nikolaos Boukis, U. Galla, V. Diem,  
P. D'Jesus and E. Dinjus, Hydrogen generation  
from wet biomass in supercritical water,  
2<sup>nd</sup> World Conference and Technology  
Exhibition on Biomass for Energy, Industry  
and Climate Protection, 10-14 May 2004  
Rome, ETA-Florenz, ISBN 88-89407-04-2,  
page 738-741.