

Biomassevergasung in überkritischem Wasser

N. Boukis, A. Kruse, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus, ITC

Einführung

Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium wird im ITC-CPV seit Anfang der 90er Jahre intensiv untersucht [1]. Anfangs stand die Oxidation organischer Schadstoffe mit Sauerstoff im Mittelpunkt des Interesses. Dieser sogenannte Super Critical Water Oxidation (SCWO)-Prozess vermag in kompakten Anlagen, in einer homogenen überkritischen Phase hohe chemische Umsätze in kurzen Reaktionszeiten zu realisieren. Aufwendige Abgas- und Abwasserreinigungen entfallen. Die auftretenden verfahrenstechnischen, Material- und Korrosionsprobleme sind nach intensiven Forschungsarbeiten für viele Eduktströme gelöst worden. Applikationen des Prozesses werden in enger Zusammenarbeit mit der Industrie vorbereitet [2].

Aufbauend auf diesen Erfahrungen mit dem SCWO-Prozess wird seit 2000 ein neues Verfahren in überkritischem Wasser untersucht und entwickelt (Super Critical Water Gasification, SCWG). Ohne Zusatz von Sauerstoff reagieren dabei organische Substanzen mit überkritischem Wasser. Kohlenstoff wird zu CO₂ oxidiert und Wasserstoff wird sowohl aus den organischen Substanzen als auch aus dem Wasser freigesetzt.

Der hier vorgestellte 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 konven-

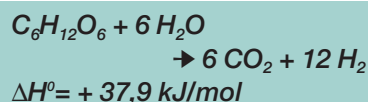
tionellen Vergasungsverfahren werden bei hohen Wassergehalten nur noch sehr niedrige Wirkungsgrade erzielt.

Aufgrund der hohen Raum-Zeit Ausbeute und der Kompaktheit des Prozesses sind auch mobile Anlagen denkbar. Damit können saisonal anfallende Restbiomassen aus der Landwirtschaft unter Vermeidung hoher Transportkosten lokal behandelt werden.

Das vorrangige Ziel der hier dargestellten Arbeit ist es, in effektiver Weise Wasserstoff zu erzeugen und damit einen Beitrag zur Bereitstellung von Wasserstoff als Energieträger und als Chemierohstoff aus nicht fossiler Quelle zu leisten. Das wasserstoffreiche Produktgas ist, nach entsprechender Konditionierung, zur Verwendung in Gasmotoren, Turbinen oder Brennstoffzellen aber auch für chemische Synthese z.B. von Kraftstoffen geeignet [3].

Laboruntersuchungen

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



Erste Versuche zur Vergasung organischer Materie in überkritischem Wasser [4] (T>374°C, p>221 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 kontinuierliche Laborexperimente zur Wasserstoffbildung aus Biomasse und wässrigen Abfällen (Wasserpflanzen, Holz, Klärschlamm) mit Aktivkohle als Katalysator durchgeführt [5-6]. Diese Versuche haben einen hohen Umsatz von meist über 90 % der eingesetzten Biomasse ergeben. Gleichzeitig wurde aber Korrosion und Verstopfung des Reaktors bei der Umsetzung von konzentrierten Edukten (>15 Gew. %) beobachtet. Im ITC-CPV wurden zahlreiche Laborexperimente in kontinuierlich arbeitenden Anlagen mit Methan [10], Methanol und den wasserlöslichen Verbindungen Glucose (Modellsubstanz für Cellulose) und Brenzcatechin (C₆H₆O₂ Modellsubstanz für Lignin) durchgeführt [7].

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. % [8], der Rest bestand überwiegend aus CO₂.

Der Umsatz und die Wasserstoffausbeute lassen sich deutlich verbessern, wenn die Reaktorwand einer oxidierenden Vorbehandlung unterzogen wird [9]. Dabei werden bevorzugt die Legierungsbestandteile Molybdän und Chrom in einer dünnen Schicht aus der Oberfläche her-

ausgelöst. Die Reaktoroberfläche wird überwiegend von Nickeloxidkörnern bedeckt, welche dann unter den reduzierenden Bedingungen der Methanolreformierung metallisches Nickel bilden. Das Anwendungspotenzial der Methanol-Reformierung in überkritischem Wasser ist Gegenstand weiterführender Forschung.

Auch die Wasserstoffherstellung aus Methan in überkritischem Wasser wurde in Batchautoklaven untersucht. Es hat sich gezeigt, dass der Zusatz von Alkaliverbindungen (K^+ und Na^+) den Umsatz zu H_2 und CO_2 erhöht [10]. Es hat sich auch bestätigt, dass die homogene Wassergas-Shift-Reaktion ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) auch bei hohem Druck durch Alkalisalze katalysiert wird.

Glyzerin, u.a. ein Nebenprodukt der Biodiesel-Herstellung, kann aufgrund seiner drei OH-Gruppen als einfache Modellsubstanz für Kohlenhydrate angesehen werden. Die experimentellen Befunde und kinetische Modellierung

zeigen eine Änderung des Reaktionsmechanismus beim Überschreiten der kritischen Temperatur des Wassers ($374^\circ C$). Bei unterkritischen Temperaturen und hohen Drücken dominieren ionische Reaktionspfade, die zur Bildung von flüssigen ungesättigten Verbindungen führen, bei überkritischen Temperaturen und niedrigen Drücken überwiegen die radikalischen Reaktionspfade, die zur Gasbildung führen [12].

Im Gegensatz zum Glyzerin werden mit Glucose auch ringförmige Produkte, Furfurale und Phenole gebildet. Hohe Temperaturen fördern jedoch die Gasbildung.

Der Abbau von Phenolen wurde am Beispiel Brenzcatechin studiert. Dieses stabile Phenolderivat wurde bei $600^\circ C$ in 2 min. zu 99,7 % in Gase umgewandelt [13].

Systematische Experimente (Parametervariationen) mit Modellbiomassen [14] werden zur Klärung der komplexen Reak-

tionsabläufe bei der Umsetzung in heißem Hochdruckwasser durchgeführt (s. Abb. 1). Die bisherigen Erkenntnisse unterstützen die verfahrenstechnische Auslegung des Prozesses ganz wesentlich.

Bei Temperaturen um $650^\circ C$ wurde stark mit Wasser verdünnte pflanzliche Restbiomasse (Trauben-Trester) untersucht. Die Experimente zeigten hohe Kohlenstoffumsätze bis über 95 %, den Hauptbestandteil des Produktgases bildete Wasserstoff (>70 Vol. %), (s. Abb. 2). Die Heteroatome (N, S) in der Biomasse verlassen den Prozess mit der wässrigen Phase.

Die weiteren Laborarbeiten konzentrieren sich auf die Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Kinetik sowie Katalysatoren. Es gilt, den Vergasungsumsatz, die Verweilzeit und die Reaktionstemperatur zu optimieren. Die Wasserstoffherzeugung aus Restbiomassen variierender Zusammensetzung und aus biomassestämmigen Kraftstoffen (Ethanol oder Pyrolyseölen) wird in umfangreichen Screening Tests untersucht. Aufbauend auf den Erfahrungen der Korrosionsuntersuchungen im SCWO-Prozess [15] werden die speziellen Materialveränderungen (Versprödung, Dealloying) in der H_2 -reichen Prozessumgebung untersucht.

Eine aus der SCWO abgeleitete partielle Oxidation der Biomasse birgt das Potential, eine noch effektivere autotherme Prozessvariante zu entwickeln. Dem wässrigen Edukt wird dabei Sau-

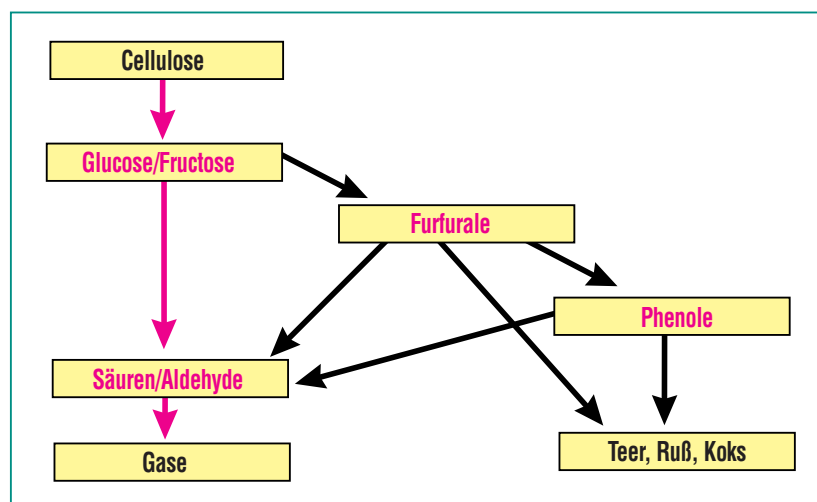


Abb. 1: Schematische Darstellung des Abbaus von Cellulose in überkritischem Wasser. Der links dargestellte Pfad ist der angestrebte Abbauweg.

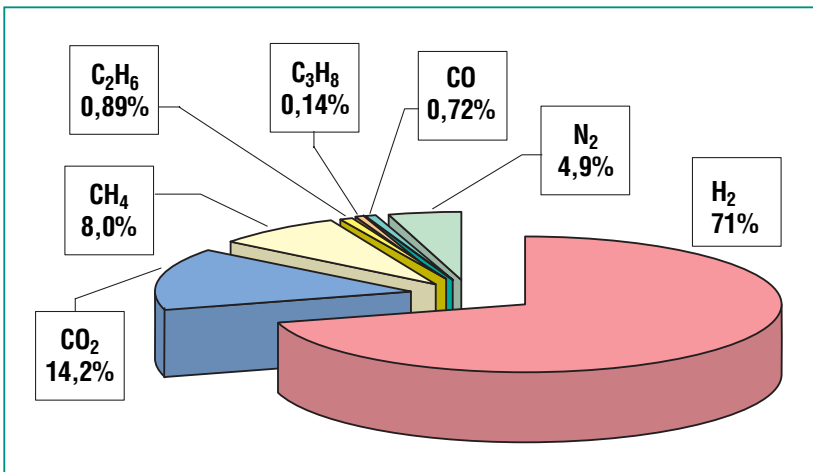


Abb. 2: Gaszusammensetzung (in Vol. %) bei der Vergasung in überkritischem Wasser. (Einwaage 260 mg getrockneter Trauben-Trester, $p = 25 \text{ MPa}$, $T = 650^\circ \text{ C}$, $t_{\text{Heiz}} = 25 \text{ min}$, kohlenstoffhaltiger Rückstand $< 5 \%$).

erstoff (oder Luft) im Unterschuss zugesetzt, die notwendige Prozesswärme der Vergasung wird durch die teilweise Verbrennung der Biomasse erzeugt.

Danach wird das Reaktionsprodukt dem Hauptwärmetauscher 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 auf Plausibilität und eventuelle Schwachpunkte mit dem Programm CHEMCAD untersucht. Das Ergebnis bestätigt das Verfahrensprinzip und liefert, einschließlich der CO₂-Abtrennung über Hochdruckwasserwaschkolonnen, 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. Abbildung 3 veranschaulicht die hohe Effizienz des Verfahrens für das Beispiel Reforming von verdünnten Methanollösungen.

Verfahrensgestaltung

Aufbauend auf den Laboruntersuchungen ergibt sich für das allotherme Vergasungsverfahren folgendes Prinzip: 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, mit Rauchgas beheizten Vorwärmer und Reaktor zugeführt. Dort entsteht nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt, hauptsächlich Wasserstoff und Kohlendioxid; Kohlenmonoxid und Methan sind Nebenprodukte.

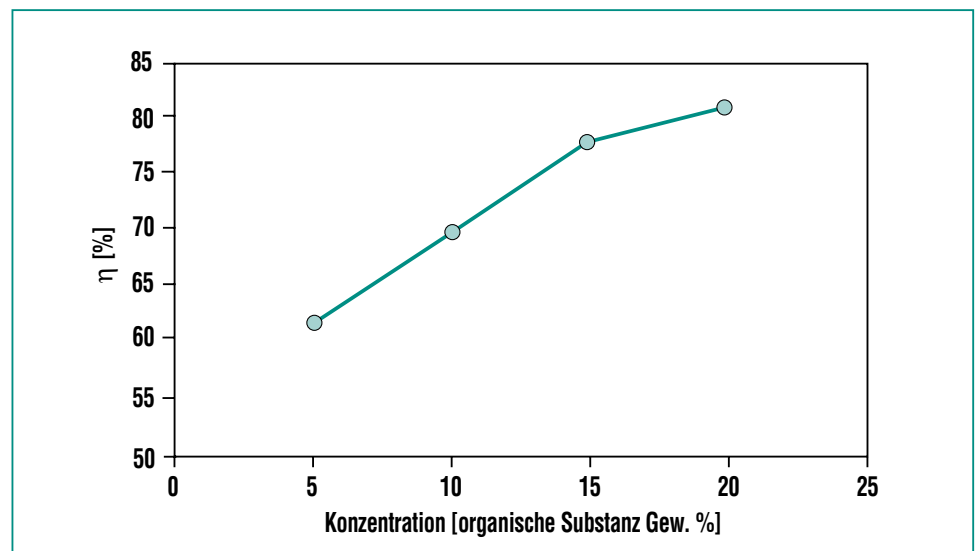


Abb. 3: Thermischer Wirkungsgrad $\eta = (H_{\text{OProdukt}} + \sum Q_{\text{aus}}) / (H_{\text{OFeed}} + \sum Q_{\text{ein}})$ als Funktion der Konzentration. Berechnung mit dem Prozesssimulationsprogramm CHEMCAD (Parameter: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$, 100 kg/h Edukt, Rauchgastemperatur-Vorwärmer 950° C , Reaktoreintrittstemperatur 650° C , Rauchgasabwärme, nach dem Reaktor, 570° C , 60 % Nutzung für Dampferzeugung, sonstiger Eintrag $3,6 \text{ kW}_e$, Wärmeverluste Wärmetauscher und Rauchgasleitungen 10%.

Pilot-Anlage VERENA

Wichtige Einflussgrößen, wie z.B. bestimmte Verweilzeiten in den verschiedenen Temperaturbereichen des Reaktionssystems und das Oberflächen-Volumen Verhältnis, konnten in den Laborversuchen nicht realisiert werden und sollen in der VERENA-Anlage 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. 4), wurde aufgrund der guten Laborergebnissen und den Erfahrungen mit der SCWO-Pilot-Anlage konzipiert und gebaut. VERENA ist weltweit die erste komplett ausgestattete kontinuierlich betriebene Anlage für

Biomassevergasung in überkritischem Wasser.

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

Umfangreiche Mess-, Steuer- und Regel-Technik gestattet eine weitgehende Automatisierung des Betriebs. Die Rohdaten jeder Kampagne (Datenmengen im GByte Bereich) werden weitgehend automatisch gefiltert und selektiert (Entwicklung des IAI, Dr. L. Gröll). Eine flexible Eduktkonditionierung und ein zweistufiges Phasenseparations- und Entspannungssystem sind weitere Teile der Anlagenausstattung.

An der vergleichenden ganzheitlichen Bewertungen von VERENA und anderen Behandlungsver-

fahren für nasse Biomasse wird im ITC-ZTS gearbeitet.

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). Die wichtigsten Versuchsparameter waren dabei die Fahrweise des Hauptwärmetauschers, der Masendurchsatz und die Methanolkonzentration im Edukt. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Es wurde ein wasserstoffreiches (bis über 80 Vol. %) Produktgas erzeugt.
- Der thermische Wirkungsgrad des Hauptwärmetauschers lag bei etwa 80 %.
- Die integrierte CO₂- Abtrennung erwies sich als sehr wirkungsvoll (Abreicherungsfaktor >100).
- Eine Reihe von neuen Eigenentwicklungen des Instituts wurden erfolgreich getestet. Dazu gehören die separate Aufheizung des Eduktes und des Prozesswassers und die getrennte Einspeisung in den Reaktor [15], die Prozedur zum Anfahren der Anlage ohne Gasentwicklung und der Sumpfabzug aus dem Reaktor.
- Der Methanolumsatz betrug >90 %.
- Der Betrieb verlief ohne Störungen. Die Anlage war problemlos bedienbar.

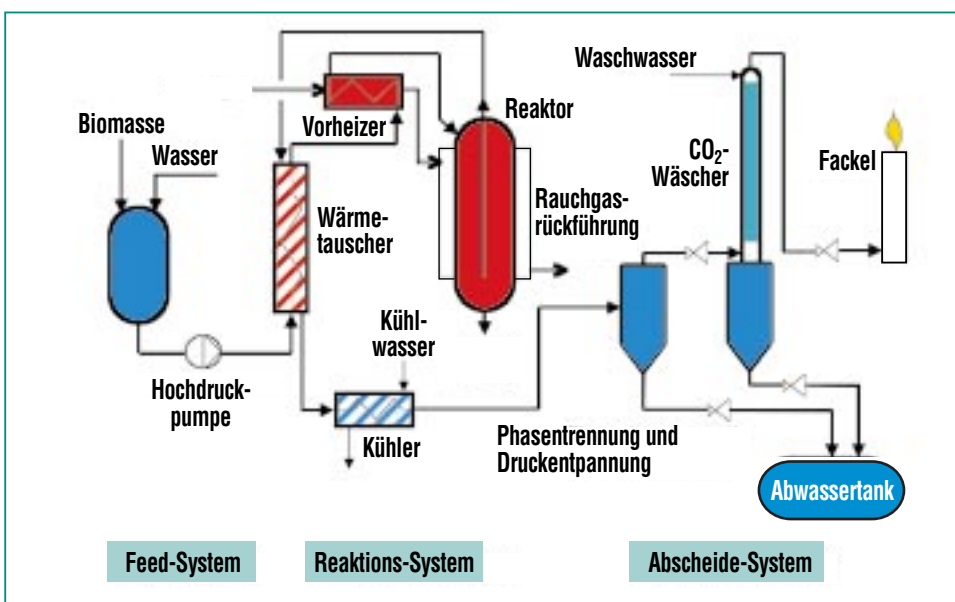


Abb. 4: Vereinfachtes Prozessschema der Pilotanlage VERENA. Typische Prozessparameter sind: $T_{\max} = 650 \text{ °C}$, $p = 28 \text{ MPa}$, Verweilzeit 1 min, Edukt-Durchsatz 100 kg/h.

Die vorläufige Energiebilanz des Versuchsbetriebs zeigt die Abb. 5. Aus der Messung von Volumenstrom und Gaszusammensetzung errechnet sich für das Produktgas eine thermische Ausgangsleistung (Heizwert) von 30 kW für den Eduktdurchsatz 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.

Weitere wichtige Aufgaben im derzeit laufenden Versuchsprogramm sind:

- Einfluss von Ablagerungen (Fouling) und hochviskosen Edukten (Schlämme) auf die Effizienz des Wärmeeintrags.
- Auswirkung der Edukt-Vorkonditionierung (Korngröße, Konzentration) auf Hochdruckdosierung und chemische Reaktivität.
- Wirkungsgrade von einzelnen Anlagenkomponenten (Wärmetauscher), der Feststoffaustrag, die Korrosion und die Langzeitverfügbarkeit.
- Erweiterung des Anwendungsspektrums des SCWG-Prozesses, um aus Braunkohle Wasserstoff herzustellen und somit viele der aus der konventionellen Nutzung von Braunkohle herrührenden Probleme zu lösen.

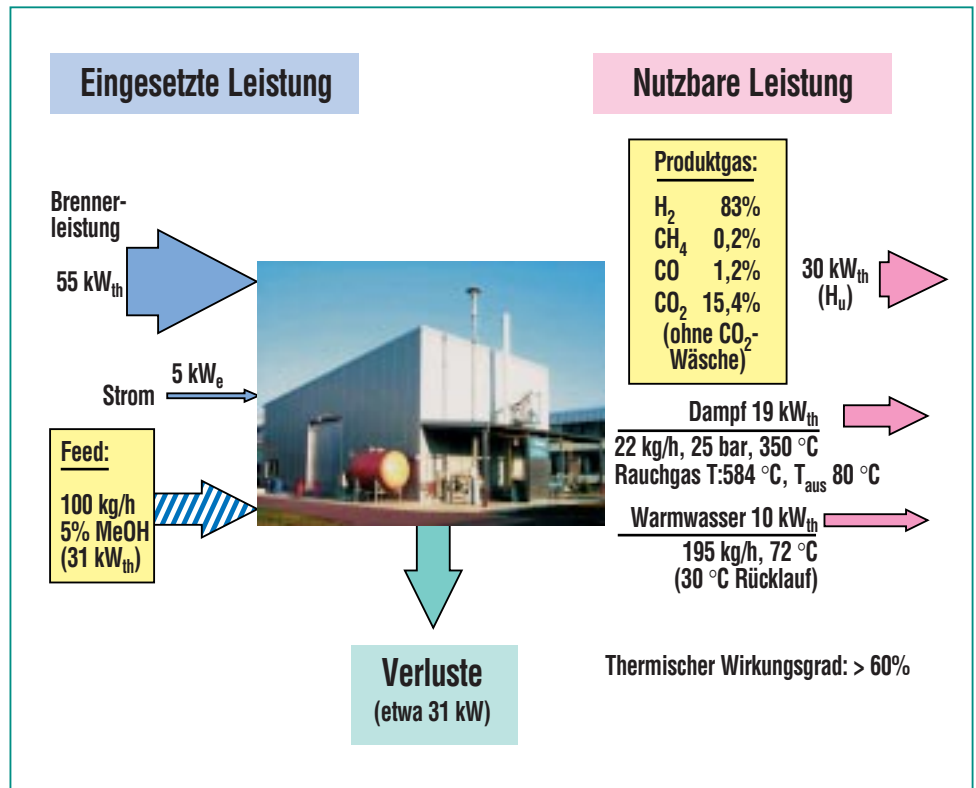


Abb. 5: Auswertung einiger Versuchsdaten der Anlage VERENA. Durchfluss 100 kg/h, 5 Gew. % Methanol, p=280 bar.

Einbettung der Arbeiten in Forschungsprogramme

- Die Arbeiten sind eingebettet im HGF-Forschungsbereich Erde und Umwelt, HGF-Programm 6 (Sustainable Development and Technology), und bilden einen wesentlichen Bestandteil des Programmenthemas 2 (Processes for Carbon Management). Das Produktgas ist in seiner Zusammensetzung variabel und kann für Synthesen, die im Rahmen des PT 2 entwickelt werden, genutzt werden.
- In gemeinsamer Arbeit mit europäischen Firmen wird eine Anwendung des Verfahrens

für die energetische Nutzung von Trauben-Trester und Gewächshausabfällen entwickelt.

- Im Rahmen eines anderen EU-Projektes wird die energetische Nutzung von Klärschlamm, ohne Vortrocknung, über den Weg einer katalytischen Konversion in unterkritischem Wasser untersucht.
- Innerhalb des vom BMBF geförderten Netzes „Erneuerbare Energieforschung: Regenerative Kraftstoffe – ReFuelNet“ werden Arbeiten zur in-situ Abtrennung von CO₂, zur Wasserstoffherzeugung aus Mais-Silagen und aus Pyrolyseölen durchgeführt.

Zusammenfassung

Das Potential 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 potentiellen Vorteile der Biomassevergasung in überkritischem Wasser lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Guter thermischer Wirkungsgrad auch bei wasserreichen Edukten
- hoher Umsatz
- hohe Wasserstoffausbeute
- sauberes Produktgas
- H₂-Hochdruckspeicher leicht realisierbar
- sehr geringe Kompressionsarbeit
- integrierte einfache CO₂-Abtrennung möglich
- hohe Raum-Zeit-Ausbeute

Danksagung

Die Autoren möchten sich beim BMBF für die Zusatzfinanzierung der Anlage bedanken. Den zahlreichen beteiligten Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts gilt unser besonderer Dank.

Literatur

- [1] Kruse, A.
Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser, Nachrichten, Forschungszentrum Karlsruhe 33(1), 59-70, 2001
- [2] Schmieder H.; Abeln J.
Chem. Eng. Technol. 1999, 11, 903
- [3] Schmieder H.; Henrich E., Dinjus E.
Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6556, 2000
- [4] Modell, M.; Reid, R.C.; Amin, S.
US Patent 4,113,446; Sept. 1978.
- [5] Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal, M. J., Jr.
Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35(8), 2522.
- [6] Antal M.J., Allen S.G., Schulman D., Xu X., Divilio R.J.
Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4040-4053.
- [7] Schmieder, H.; Abeln, J.; Boukis, N.; Dinjus, E.; Kruse, A.; Kluth, M.; Petrich, G.; Sadri, E.; Schacht M.
J. Supercrit. Fluids 2000, 17, 145.
- [8] Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E.
Ind. Eng. Chem. Res.; Vol. 42, 728-735, 2003.
- [9] Boukis N.
Patent Nr. 101 35 431 DPMA, 20.02.2003
- [10] Kruse A., Dinjus E.
Angew. Chem. 115 (8), 937-393, 2003
- [11] Dinjus E., Kruse A.
R. van Eldik, F.-G. Klärner (Editoren), *Wiley-VCH, Weinheim*, 2002, 422-446
- [12] Bühler W., Dinjus E., Ederer H. J., Kruse A., Mas C.
J. Supercrit.Fluids 22, 37-53, 2002
- [13] Kruse A., Meier D., Rimbrecht P., Schacht M.
Ind.Eng.Chem.Res. 39, 4842-4848, 2000
- [14] Kruse A., Gawlik A.
Ind. Eng. Chem. Res. 42, 267-279, 2003
- [15] Kritzer, P.; Boukis, N; Dinjus, E.
Corrosion, 56, 2000, 1093-1104.
- [16] Boukis, N.; Galla, U.
Patent 102 10 178 DPMA, 22.01.2003