

Sebastian Gellert

**Thermochemische Herstellung von
Wasserstoff aus Biomasse unter
besonderer Berücksichtigung der
Rohgasreformierung**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag





Thermochemische Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Rohgasreformierung

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von
Sebastian Gellert

aus
Viersen

2013



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2013

Zugl.: (TU) Hamburg-Harburg, Univ., Diss., 2013

978-3-95404-451-1

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. Alfons Kather

2. Prof. Dr.-Ing. Gerhard Schmitz

Datum der mündlichen Prüfung: 31. Mai 2013

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2013

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2013

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-451-1



Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energietechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg.

Außerordentlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Kather dafür, dass er mich seinerzeit dazu gebracht hat, das Projekt "Promotion" überhaupt anzugehen. Weiterhin möchte ich ihm für die schöne Zeit am Institut, die fruchtbare Betreuung und die stetige Unterstützung danken. Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Schmitz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Ackermann für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Großer Dank gilt meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Institut für anregende fachliche Diskussionen, aber insbesondere auch dafür, dass sie maßgeblich dazu beigetragen haben, dass ich mich trotz gewisser Durststrecken stets gerne am Institut aufgehalten habe. So war auch der Zusammenhalt abseits der Arbeit außergewöhnlich. Ich hoffe, dass man sich auch in Zukunft noch regelmäßig am Gewässer, auf zukünftigen Feierlichkeiten oder am Kickertisch wiedertrifft!

Weiterhin danken möchte ich meinen Studien- und Diplomarbeitern sowie insbesondere meiner studentischen Hilfskraft Henrik von Storch für die Unterstützung meiner Arbeit.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die immerwährende Unterstützung, insbesondere in Zeiten, in denen der Fortschritt ein zäher war.

Hamburg, im Juni 2013

Sebastian Gellert





Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Vorgehen.....	4
1.3 Stand des Wissens	4
2 Konventionelle Wasserstoffherstellung.....	9
2.1 Grundlagen	9
2.2 Dampfreformierung.....	10
2.2.1 Prozessgrundlagen	10
2.2.2 Entschwefelung.....	11
2.2.3 Reformierung.....	12
2.2.4 Kohlenmonoxid-Konvertierung.....	15
2.2.5 Wasserstoffabtrennung.....	16
3 Reformierung von Biogas	19
3.1 Biogasherstellung.....	19
3.2 Umwandlung zu Wasserstoff.....	22
4 Thermochemische Wasserstoffherstellung aus Biomasse	25
4.1 Einführung.....	25
4.2 Biomasse.....	27
4.2.1 Biomassevortrocknung.....	30
4.3 Grundlagen der Vergasung.....	31
4.3.1 Ablauf der Vergasung	31
4.3.2 Einteilung der Vergasungsverfahren.....	33
4.3.3 Gaszusammensetzung.....	36
5 Untersuchte Vergasungsverfahren	39
5.1 FICFB-Zweibettwirbelschichtverfahren	39
5.2 AER-Zweibettwirbelschichtverfahren.....	43
5.3 Heatpipe-Reformer	46



5.4	Wirbelschichtverfahren des CUTEC	49
5.5	Druckwirbelschichtverfahren in Värnamo	52
5.6	Carbo-V-Prozess von CHOREN.....	54
5.7	Bioliq-Prozess des KIT.....	57
5.8	Hydrothermale Vergasung VERENA des KIT.....	60
5.9	Diskussion und Auswahl der Vergasungsprozesse.....	63
6	Rohgasreinigung und -konditionierung	67
6.1	Störkomponenten im Rohgas	67
6.1.1	Teere	67
6.1.2	Partikel.....	68
6.1.3	Schwefelverbindungen	68
6.1.4	Stickstoffverbindungen.....	69
6.1.5	Alkalien	69
6.1.6	Halogenverbindungen.....	69
6.1.7	Sonstige.....	70
6.2	Angewandte Verfahren	70
6.2.1	Staubabscheider.....	70
6.2.2	Entschwefelung.....	71
6.2.3	Reformierung.....	72
6.2.4	Verdichtung	80
6.2.5	Kohlenmonoxid-Konvertierung.....	81
6.2.6	Druckwechseladsorption.....	81
6.2.7	Sonstige.....	82
7	Prozessmodellierung und -simulation.....	83
7.1	Vorgehensweise	83
7.2	Prozessoptimierung.....	84
7.3	Modellentwicklung.....	86
7.3.1	Dampfreformierung von Erd- und Biogas	86
7.3.2	FICFB-Vergasungsverfahren	90
7.3.3	AER-Vergasungsverfahren	98
7.3.4	Carbo-V-Vergasungsverfahren.....	104
8	Auswertung der Prozesssimulation.....	109
8.1	Kennzahlen.....	109
8.2	Ergebnisse.....	113



8.2.1	Dampfreformierung von Erd- und Biogas	113
8.2.2	FICFB-Vergasungsverfahren	119
8.2.3	AER-Vergasungsverfahren	125
8.2.4	Carbo-V-Vergasungsverfahren.....	132
8.2.5	Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	138
8.3	Vergleich mit Literaturergebnissen.....	141
9	Abschließende Bewertung	145
9.1	Schwachstellenanalyse.....	145
9.2	Gesamtanalyse	147
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	151
	Literatur.....	155
A	Anhang.....	167
A.1	Ausgewählte Literatur zum Thema „Rohgasreformierung“	167
A.2	Randbedingungen.....	168

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Fließbild einer heute typischen Dampfreformierungsanlage zur Wasserstoffherstellung nach [16, 20].....	11
Abbildung 2:	Schematischer Aufbau eines Reformierungsreaktors	13
Abbildung 3:	Abhängigkeit des Heizwertes von Holz vom Wassergehalt.....	29
Abbildung 4:	Schematische Darstellung eines Festbett-Gegenstromvergasers, eines zirkulierenden Wirbelschichtvergasers und eines Flugstromvergasers [2, 35]	34
Abbildung 5:	Schema des FICFB-Vergasers nach [53].....	40
Abbildung 6:	Schema des AER-Prozesses nach [64]	43
Abbildung 7:	Schema des BioHPR nach [71]	47
Abbildung 8:	Schema des CUTEC-Vergasers nach [79].....	50
Abbildung 9:	Schema des Värnamo-Vergasers nach [87]	53
Abbildung 10:	Schema des Carbo-V-Vergasers nach [2].....	55
Abbildung 11:	Schema des Bioliq-Vergasers nach [97].....	58
Abbildung 12:	Schema des VERENA-Vergasers nach [104].....	61
Abbildung 13:	Gleichgewichtszusammensetzung der Methan-Reformierung bei einem D/C-Verhältnis von 3,33 [22].....	74
Abbildung 14:	Mögliche Anordnungen der Reformierung im Gesamtprozess.....	75
Abbildung 15:	Fließbild der Erdgasreformierung mit Verdichtung.....	86
Abbildung 16:	Fließbild der FICFB-Vergasung nach Variante 1	91
Abbildung 17:	Fließbild der FICFB-Vergasung nach Variante 2a.....	95
Abbildung 18:	Fließbild der FICFB-Vergasung nach Variante 2b.....	97
Abbildung 19:	Fließbild der AER-Vergasung nach Variante 1	99
Abbildung 20:	Fließbild der AER-Vergasung nach Variante 2b	101

Abbildung 21:	Fließbild der AER-Vergasung nach Variante 2b*	103
Abbildung 22:	Fließbild der Carbo-V-Vergasung mit 50 % Koksumsatz	105
Abbildung 23:	Energieflussbild der Erdgasreformierung ohne Verdichtung ...	115
Abbildung 24:	Energieflussbild der Biogasreformierung	117
Abbildung 25:	Energieflussbild des FICFB-Verfahrens (Variante 1)	120
Abbildung 26:	Energieflussbild des FICFB-Verfahrens (Variante 2a)	122
Abbildung 27:	Energieflussbild des FICFB-Verfahrens (Variante 2b)	123
Abbildung 28:	Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 1)	126
Abbildung 29:	Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 1*)	128
Abbildung 30:	Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 2b)	129
Abbildung 31:	Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 2b*)	130
Abbildung 32:	Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (50 % Koks- umsatz)	133
Abbildung 33:	Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (95 % Koks- umsatz)	135
Abbildung 34:	Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (75 % Koks- umsatz)	136
Abbildung 35:	Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (ohne chemische Quenche)	137
Abbildung 36:	Übersicht über die Gesamtprozesswirkungsgrade aller modellierten Verfahren	139



Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ein- und Austrittszusammensetzung eines Dampfreformers einer Anlage für 5.000 m ³ _{i.N.} /h Wasserstoffproduktion [16].....	14
Tabelle 2:	Typische Zusammensetzung von Biogas [29]	20
Tabelle 3:	Elementarzusammensetzung und Heizwert der Maissorte „Doge“ [32]	21
Tabelle 4:	Biogaszusammensetzung der Anlage in Strem [31]	23
Tabelle 5:	Auf den wasserfreien Zustand bezogene Elementarzusammensetzungen und Heizwerte einiger Biomassen	28
Tabelle 6:	Bereiche typischer Zusammensetzungen des trockenen Rohgases aus der atmosphärischen Vergasung von Holz mit Luft bzw. Dampf/Sauerstoff [35]	36
Tabelle 7:	Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases der Anlage in Güssing [57]	41
Tabelle 8:	Gaszusammensetzungen und Heizwerte des trockenen Rohgases aus der AER-Vergasung [67]	45
Tabelle 9:	Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem BioHPR [74, 75]	48
Tabelle 10:	Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem CUTEC-Vergaser [79]	51
Tabelle 11:	Berechnete Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem Värnamo-Vergaser für Dampf/Sauerstoff-Vergasung [89]	54
Tabelle 12:	Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem Carbo-V-Vergaser bei Sauerstoffbetrieb.....	57
Tabelle 13:	Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem Bioliq-Prozess [98].....	60



Tabelle 14:	Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases bei hydrothormaler Vergasung von Maissilage (10 % Trockensubstanzgehalt, 350 bar, 700 °C) [32].....	62
Tabelle 15:	Übersicht über die Gesamtwirkungsgrade der verschiedenen Vergasungsverfahren [13]	63
Tabelle 16:	Angenommene Erdgaszusammensetzung nach [16, 22]	87
Tabelle 17:	Zusammensetzung des Rohbiogases in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat nach [33].....	89
Tabelle 18:	Energieströme der Erd- und Biogasreformierung	113
Tabelle 19:	Kennzahlen der Erd- und Biogasreformierung.....	118
Tabelle 20:	Energieströme des FICFB-Vergasungsverfahrens	119
Tabelle 21:	Kennzahlen des FICFB-Vergasungsverfahrens	124
Tabelle 22:	Energieströme des AER-Vergasungsverfahrens.....	125
Tabelle 23:	Kennzahlen des AER-Vergasungsverfahrens	131
Tabelle 24:	Energieströme des Carbo-V-Vergasungsverfahrens.....	132
Tabelle 25:	Kennzahlen des Carbo-V-Vergasungsverfahrens.....	138
Tabelle 26:	Kennzahlen aller Prozess im Vergleich	139
Tabelle 27:	Übersicht über Temperaturabstände zum chemischen Gleichgewicht für die CH ₄ Reformierung aus verschiedenen Literaturquellen	167



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

AER	Absorption Enhanced Reforming
BHKW	Blockheizkraftwerk
BioHPR	Biomass Heatpipe-Reformer
BtL	Biomass to Liquid
D/C	Dampf zu Kohlenstoff Verhältnis
D/CO	Dampf zu Kohlenstoffmonoxid Verhältnis
DWA	Druckwechseladsorption
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidised Bed
GGW	Gleichgewicht
HD	Hochdruck (hier: ~ 18 bar)
HT	Hochtemperatur
HTV	Hochtemperaturvergaser
H_u	unterer Heizwert
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LZA	Luftzerlegungsanlage
MD	Mitteldruck (hier: ~ 5 bar)
MS	Maissilage
ND	Niederdruck (hier: ~ 1 bar)
NTV	Niedertemperaturvergaser
ORC	Organic Rankine Cycle
RME	Rapsöl-Methylester
TT	Tiefemperatur



<i>U</i>	Holzfeuchte
VERENA	Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe
VSA	Vacuum Swing Adsorption
<i>W</i>	Wassergehalt
WS	Wirbelschicht

Indizes

BM	Biomasse
BS	Brennstoff
el	elektrisch
Fer	Fermenter
ges	gesamt
i.N.	Normbedingungen
KG	Kaltgas
Ref	Reformierung
RG	Rohgas
th	thermisch
wf	wasserfrei
tr	getrocknet

Chemische Formeln

BaO	Bariumoxid
C ₁₀ H ₈	Naphtalin



C_{2+}	Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei C-Atomen
C_2H_4	Ethen
C_2H_6	Ethan
C_3H_8	Propan
$CaCO_3$	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
CH_4	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
COS	Kohlenstoffoxidsulfid
H_2S	Schwefelwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
HCN	Cyanwasserstoff
$KMnO_4$	Kaliumpermanganat
NH_3	Ammoniak
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid



1 Einleitung

1.1 Motivation

Heutzutage wird der stetig steigende globale Primärenergiebedarf der Menschheit zum größten Teil durch die fossilen Energieträger Kohle, Erdgas und Erdöl gedeckt. Allerdings ist die Endlichkeit dieser Energieträger, insbesondere von Erdöl, absehbar. Der steigende Bedarf und die daraus folgende zunehmende Verknappung werden mittelfristig voraussichtlich zu stark steigenden Preisen für fossile Energieträger führen. Diese Entwicklung war in den vergangenen Jahren bereits zu beobachten.

Ein weiterer Faktor ist die globale Erwärmung. In den letzten Jahrzehnten wurde eine stetig steigende globale Durchschnittstemperatur gemessen. Dieser Effekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Einwirkung der Menschheit zurückzuführen. Der größte Anteil des anthropogenen Treibhauseffekts wird durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern und dem daraus folgenden Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre hervorgerufen. In den letzten Jahren wurden daher verstärkt Anstrengungen unternommen, die globalen CO₂-Emissionen zu begrenzen oder auf längere Sicht sogar zu senken.

Vor diesen Hintergründen erlangt die Suche nach Konzepten zu einer alternativen, regenerativen Energieversorgung eine immer größere Bedeutung. Eine viel diskutierte Möglichkeit wäre die sogenannte „Wasserstoffwirtschaft“, in der in letzter Konsequenz die fossilen Energieträger Erdgas und Erdöl durch Wasserstoff ersetzt würden und die vorhandene Infrastruktur teilweise weiter genutzt werden könnte. Der Hauptvorteil von Wasserstoff als Sekundärenergieträger ist, dass es ein kohlenstofffreier Energieträger ist. Wasserstoff verbrennt somit CO₂-neutral. Zusätzlich kann Wasserstoff durch die Brennstoffzelle effizient in elektrischen Strom umgewandelt werden.

Wasserstoff wird heute zum Großteil mittels Dampfreformierung aus Erdgas und Erdöl hergestellt und direkt in der chemischen Industrie verbraucht. Dieser Erzeu-



1 Einleitung

gungspfad ist für eine anschließende energetische Nutzung des Wasserstoffs aufgrund der Umwandlungsverluste und des bei der Produktion frei werdenden CO₂ nicht sinnvoll. Ein nahezu CO₂-neutraler, nicht regenerativer Herstellungspfad wäre die Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern mit integrierter Abscheidung und Speicherung des entstehenden CO₂. Wasserstoff könnte regenerativ nach heutigem Erkenntnisstand in größeren Mengen entweder mittels Wasserelektrolyse aus regenerativ erzeugtem Strom oder mittels thermochemischer Konversion von Biomasse hergestellt werden. Andere Möglichkeiten, wie beispielsweise die direkte solare Erzeugung oder biologische Verfahren, stehen noch am Anfang der Erforschung.

Die Wasserelektrolyse zur Umwandlung von elektrischer Energie in Wasserstoff kann dabei energetisch sinnvoll nur bei einem Überangebot von regenerativem Strom eingesetzt werden, da die gesamte Prozesskette vom erzeugten regenerativen Strom über die Elektrolyse zur Wasserstoffnutzung im Verhältnis zur direkten Nutzung ineffizient ist. Wasserstoff könnte in diesem Fall die Rolle eines Energiespeichers übernehmen. Aus diesem Grund bietet sich für eine regenerative, kontinuierliche und effizientere Wasserstofferzeugung als Primärenergieträger aktuell nur Biomasse an.

Die Nutzung von Wasserstoff würde in der angesprochenen „Wasserstoffwirtschaft“ primär in Brennstoffzellen und im größeren Leistungsbereich auch in Gas- und Dampf-Kombikraftwerken mit entsprechend angepassten Gasturbinen erfolgen. Brennstoffzellen bieten den Vorteil eines hohen elektrischen Wirkungsgrads bei verhältnismäßig geringen Leistungsgrößen. Der Einsatz könnte sowohl mobil als auch stationär erfolgen. Im mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen würde die Brennstoffzelle den Strom für einen Elektromotor liefern. Der Einsatz von Wasserstoff im Straßenverkehr ist momentan der Hauptantrieb für die Weiterentwicklung des gesamten Feldes der Wasserstofftechnologie. Im stationären Einsatz könnte dezentral in Brennstoffzellen im KWK-Betrieb neben Strom auch Nutzwärme erzeugt werden.

Wie oben bereits ausgeführt, ist Biomasse einer der aussichtsreichsten Primärenergieträger zur Erzeugung von regenerativem Wasserstoff. Zur Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse sind verschiedene Grundprozesse denkbar. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Vergasung, eine Art der thermochemischen Konversion. Es werden verschiedene Vergasungs- und Rohgasaufbereitungsverfahren untersucht und miteinander verglichen. Als Referenzprozess wird das konventionelle Verfahren der Dampfreformierung von Erdgas herangezogen. Aufgrund der Ähn-

lichkeit zum konventionellen Verfahren wird die Reformierung von Biogas als weiteres regeneratives Herstellungsverfahren mitbetrachtet. Die in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen beziehen sich auf eine Leistung von 8,6 MW_{th} zugeführter Brennstoffenergie. Diese Leistungsgröße wurde gewählt, da es in diesem Bereich bereits erfolgreich betriebene Vergasungsverfahren gibt und die Biomasse mit verhältnismäßig geringem Aufwand aus der näheren Umgebung zur Anlage transportiert werden könnte. Andererseits ist diese Leistungsgröße bereits so groß, dass die aufwändige Rohgasaufbereitung unter Umständen in Zukunft wirtschaftlich darstellbar sein könnte, was aber nicht Thema dieser Arbeit ist.

Der Fokus der Arbeit liegt neben den Vergasungsprozessen insbesondere auf den verschiedenen Möglichkeiten der Rohgasaufbereitung. Zum jetzigen Zeitpunkt ist nicht hinreichend geklärt, welche Kombination verschiedener Verfahrensschritte letztlich am besten zur Herstellung von Reinwasserstoff aus Rohgasen aus der Biomassevergasung geeignet ist. Zusätzlich muss die Rohgasaufbereitung maßgeblich auf den zu Grunde liegenden Vergasungsprozess und die daraus resultierenden Eigenschaften des Rohgases angepasst sein. Problematisch sind vor allem die vielfältigen Begleitstoffe in Rohgasen, die u. a. zur Deaktivierung von katalytischen Stufen führen können.

Bei der Zusammenstellung des Gesamtprozesses ergeben sich u. a. in folgenden Punkten mannigfaltige Möglichkeiten:

- Eingesetzte Biomasse (Art, Wassergehalt, ...)
- Vergasungsverfahren (acht wurden grundsätzlich betrachtet)
- Kohlenwasserstoffspaltung (vier Arten wurden grundsätzlich betrachtet)
- Konfiguration der CO-Konvertierung (Art, Anordnung, ...)
- Nutzung der im Prozess anfallenden Abwärme (beispielsweise zur Vorwärmung oder zur Biomassetrocknung)
- Nutzung des Off-Gases (beispielsweise zur Beheizung des Reformers oder zur Stromerzeugung)
- Konfiguration der Druckwechseladsorption (Anzahl der Adsorptionsbehälter, Wasserstoffreinheit, ...)

Aus dieser Vielfalt an Möglichkeiten folgt eine dreistellige Anzahl denkbarer Kombinationen aus Vergasungsverfahren, Gasaufbereitung und Maßnahmen zur Prozessoptimierung. Zielsetzung dieser Arbeit ist es, möglichst effiziente Kombinationen zu identifizieren.



1.2 Vorgehen

Im ersten Teil der Arbeit werden die verschiedenen betrachteten Prozesse ausführlich dargestellt. Zuerst werden dabei die konventionelle Wasserstoffherstellung und die Herstellung von Wasserstoff über anaerobe Fermentation beschrieben. Danach folgt eine Beschreibung der in Erwägung gezogenen Vergasungsprozesse von denen drei detailliert weiter untersucht werden. Anschließend werden die verschiedenen Möglichkeiten zur Rohgasreinigung und -konditionierung vorgestellt und die geeignetsten Prozessketten für eine genauere Untersuchung ausgewählt. Für die technische Analyse der verschiedenen Gesamtprozesse werden diese detailliert und realitätsnah in der Simulationssoftware Aspen Plus, unter Berücksichtigung möglicher sinnvoller Optimierungsmaßnahmen, modelliert. Die dabei erzielten Ergebnisse werden ausgewertet, um Rückschlüsse auf die Eignung der verschiedenen Verfahren zu ziehen. Die wichtigste Kenngröße ist der Gesamtwirkungsgrad. Als Besonderheit wird der Gesamtwirkungsgrad in dieser Arbeit aus dem Wasserstoffenergiestrom bezogen auf die zugeführte Primärenergie berechnet. Dies geschieht durch Umrechnung der verschiedenen Energieströme auf die zur Herstellung notwendige Primärenergie durch entsprechende Faktoren. Zum Abschluss werden die untersuchten Verfahren bewertet und ein Vergleich zum Referenzprozess gezogen.

1.3 Stand des Wissens

Die thermochemische Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Kohle und Holz zu brennbaren Gasen ist prinzipiell ein sehr altes Verfahren. So wurde bereits im 19. Jahrhundert Stadtgas aus Kohle hergestellt. In Deutschland wurde in den 30er und 40er Jahren des 20. Jahrhunderts Holzgas zum Antrieb von Fahrzeugen genutzt. Als technisches Verfahren zur Biomassenutzung fand die Biomassevergasung erst wieder nach der ersten Ölkrise gesteigertes Interesse. Mit der Herstellung synthetischer Brennstoffe aus Biomasse befasst man sich seit etwa 40 Jahren wieder intensiver [1]. Der Betrieb von errichteten Biomassevergasungsanlagen hat allerdings in der Vergangenheit oft zu Problemen geführt. Insbesondere problematisch waren die teilweise schlechte Biomasseumsetzung und der hohe Teergehalt im Rohgas. So konnten viele Anlagen nur kurze Betriebszeiten nachweisen, bevor sie schließlich stillgelegt wurden [2].

Aktuell beschäftigen sich die verschiedensten Gruppen, Institutionen und Firmen mit den Aspekten der Biomassevergasung und der Nutzung des entstehenden Roh-

gases. Bei der Nutzung des erzeugten Rohgases kann man generell zwischen der Erzeugung von Strom und Wärme oder der Synthese von Sekundärenergieträgern aus dem Rohgas unterscheiden. Bei den in der Vergangenheit errichteten Anlagen wird das erzeugte Rohgas zum größten Teil in Blockheizkraftwerken oder selten in Gasturbinen zur kombinierten Erzeugung von Strom und Wärme genutzt. Aktuelle Forschungsvorhaben zielen dagegen hauptsächlich auf die Nutzung des Rohgases zur Synthese von Sekundärenergieträgern. Diese Energieträger könnten anschließend sowohl in mobilen als auch in stationären Anwendungen zum Einsatz kommen. Als Sekundärenergieträger kommen dabei hauptsächlich Methanol, Dimethylether, Methan, BtL-Kraftstoffe und Wasserstoff in Frage [3]. Zur Herstellung von BtL-Kraftstoffen und Methan gibt es bereits erste Anlagen, z. B. in Güssing zur Herstellung von Methan [4] und in Freiberg von der Firma CHOREN zur Herstellung von BtL-Kraftstoffen [5].

Die Herstellung von Reinwasserstoff aus Biomassevergasungsanlagen hingegen wird derzeit nirgendwo in nennenswertem Maßstab praktiziert. Wasserstoff ist zwar immer ein wesentlicher Bestandteil des Rohgases, beim Absorption Enhanced Reforming (AER)-Prozess besteht beispielsweise das Rohgas bis zu über 70 % aus Wasserstoff [6], allerdings ist die Aufbereitung des Rohgases zu Reinwasserstoff ein aufwändiger Prozess. Es existieren nur wenige Studien zum Thema der thermochemischen Wasserstoffherzeugung aus Biomasse, die auch konkrete Angaben zu den erreichbaren Wirkungsgraden machen, z. B. [3], [7], [8] und [9]. Diese Studien enthalten allerdings selten Vergleiche der verschiedenen Vergasungssysteme und die angegebenen Wirkungsgrade sind nicht immer nachvollziehbar.

Im Jahr 2010 wurde zusätzlich von Miltner an der TU Wien eine Dissertation mit dem Thema „Techno-ökonomische Analyse der regenerativen Produktion von Wasserstoff für den Einsatz in Fahrzeugen“ veröffentlicht [10]. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Simulationsprogrammes IPSEpro ähnlich wie in der hier vorliegenden Arbeit verschiedene Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung untersucht. Die betrachteten Prozesse sind die Dampfreformierung von Erd- und Biogas, die alkalische Elektrolyse, die gekoppelte Dunkel- und Biogasfermentation, die gekoppelte Dunkel- und Photofermentation sowie die Dampfreformierung von Rohgas aus einer Biomassevergasung. Es wurden also nahezu alle denkbaren Grundprozesse für die regenerative Wasserstoffherstellung untersucht. Im Gegensatz zu der hier vorliegenden Arbeit wurde für die Dampfreformierung von Rohgas als Vergasungsprozess ausschließlich der Zweibettwirbelschichtvergaser (FICFB) herangezogen. Die Aufbereitung und Reinigung des Rohgases erfolgt dabei so wie an der tatsäch-



1 Einleitung

lich in Güssing ausgeführten Anlage bei niedrigen Temperaturen, u. a. mit Wäschen. Anschließend wird das gereinigte Gas einem normalen Dampfreformierungsprozess zugeführt. Nachteil dieser Methode ist die aufwändige Anlagentechnik und die energetisch ungünstige Abkühlung auf nahezu Umgebungstemperatur mit der späteren Wiederaufheizung für die Dampfreformierung. In der Dissertation von Miltner liegt der Fokus eindeutig auf dem Vergleich verschiedener Grundprozesse inklusive einer Betrachtung der kompletten Prozesskette bis zum Einsatz des Wasserstoffs in Kraftfahrzeugen.

Im Gegensatz dazu liegt in der hier vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf dem Vergleich verschiedener Vergasungs- und Gasaufbereitungsverfahren. Bei der Gasaufbereitung wird das Rohgas je nach Variante möglichst wenig gekühlt und die Kohlenwasserstoffe werden direkt im heißen Rohgas reformiert. Das bietet den Vorteil, dass keine, bzw. nur eine teilweise, aufwändige und ineffiziente Abkühlung und Wiederaufheizung des Rohgases notwendig ist. Dafür müssen die Auswirkungen der Störkomponenten auf den Reformierungskatalysator besonders berücksichtigt werden.

Eine weitere Aktivität der TU Wien im Bereich der Wasserstoffherzeugung aus Biomasse ist das Projekt „BioH₂-4Refineries“, das 2010 gestartet wurde. Hier soll gemeinsam mit dem Anlagenplaner Repotec unter Leitung des Mineralölkonzerns OMV die Einbindung eines Biomassevergasers zur Reinwasserstoffherstellung in einer Raffinerie demonstriert werden [11]. Als erster Schritt ist die Errichtung einer Pilotanlage in Güssing geplant. Anschließend ist bis 2015 die Errichtung einer Demonstrationsanlage mit 50 MW_{th} Feuerungswärmeleistung und einem austretenden Wasserstoffenergiestrom von 30 MW geplant [12].

Die Ergebnisse eines Projektes mit dem Thema „Vergleich von Verfahren zur thermochemischen Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse unter einheitlichen, realitätsnahen Randbedingungen“ wurden ebenfalls im Jahr 2010 vom Verfasser der hier vorliegenden Arbeit veröffentlicht [13]. In diesem Projekt wurden acht verschiedene Vergasungsverfahren simuliert und miteinander verglichen. An Gasaufbereitungsverfahren wurden primär die Rohgasreformierung, aber auch die partielle Oxidation und die thermische Spaltung untersucht. Als Vergleichsprozesse dienten die Dampfreformierung von Erd- und Biogas. Die in diesem Forschungsvorhaben erlangten Erkenntnisse dienen als Grundlage für diese Arbeit. So wird sich nun basierend auf den vorhandenen Erkenntnissen auf eine geringere Anzahl vielversprechender Vergasungsprozesse konzentriert. Außerdem wird der Fokus



mehr auf der Gasaufbereitung liegen. Im Folgenden wird gelegentlich auf den Abschlussbericht verwiesen werden.

Festzuhalten ist, dass für die thermochemische Wasserstofferzeugung aus Biomasse aus einer Vielzahl von zu Grunde liegenden Vergasungsverfahren ausgewählt werden kann. Für den darauf folgenden Gasaufbereitungspfad gibt es ebenfalls viele verschiedene Varianten, die immer im Zusammenspiel mit dem jeweiligen Vergasungsverfahren zu betrachten sind. Zusammenfassend ist zum Stand des Wissens und der Forschung zur thermochemischen Wasserstofferzeugung aus Biomasse festzustellen, dass aufgrund der Vielfalt von Varianten bisher keine abschließende Klarheit darüber besteht, welcher Gesamtprozess für eine zukünftige Wasserstofferzeugung am besten geeignet wäre. Diese Arbeit soll, zumindest hinsichtlich der Energieeffizienz, besonders aussichtsreiche Gesamtprozesse identifizieren.





2 Konventionelle Wasserstoffherstellung

2.1 Grundlagen

Wasserstoff wird heutzutage großtechnisch nahezu ausschließlich durch Umwandlung von fossilen Rohstoffen gewonnen. Die Dampfreformierung von Erdgas ist das am meisten genutzte Verfahren. Bei der Dampfreformierung werden Kohlenwasserstoffe in einer endothermen Reaktion unter Einfluss eines Katalysators mit Wasserdampf umgesetzt. Es können gasförmige bzw. leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Erdgas, Raffineriegase oder Naphta als Edukte dienen. So wurden 2003 48 % des erzeugten Wasserstoffs aus Erdgas hergestellt. Weitere wichtige Primärenergieträger zur Wasserstoffherstellung waren zu 30 % Öl und Prozessgase aus Raffinerien und Industrie sowie zu 18 % Kohle. Ein weiteres Verfahren, mit dem in 2003 etwa 4 % des Wasserstoffs erzeugt wurde, ist die Wasserelektrolyse [14].

Weitere Verfahren zur Wasserstoffherstellung aus flüssigen und gasförmigen fossilen Rohstoffen sind die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung. Bei diesen Verfahren wird die für die Reaktion benötigte Wärme durch direkte partielle Oxidation mit Luft oder Sauerstoff bereitgestellt. Die partielle Oxidation wird hauptsächlich für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe eingesetzt und kann bei entsprechend erhöhter Temperatur auch ohne Katalysator angewendet werden. Bei Einsatz des festen Energieträgers Kohle muss dieser zuerst vergast werden und das Rohgas anschließend zu Reinwasserstoff aufbereitet werden.

Bei der Dampfreformierung lassen sich die geringsten Kosten für das Produkt Wasserstoff realisieren, da diese Anlagen sehr viel geringere Investitionskosten als Anlagen zur partiellen Oxidation oder Kohlevergasung aufweisen [15]. Anlagen zur partiellen Oxidation oder Kohlevergasung sind bei derzeitigen Randbedingungen nur wirtschaftlich, wenn das entsprechende Edukt günstig bereitgestellt werden kann. Aufgrund der großen Bedeutung der Dampfreformierung von Erdgas wurde diese als Referenzverfahren ausgewählt.

zess folgt der Hochtemperaturkonvertierung eine Niedertemperaturkonvertierung. Anschließend wird H_2 durch ein Waschverfahren vom CO_2 getrennt. Dieser klassische Prozess ist hinsichtlich der erreichbaren H_2 -Reinheit und der Produktionskosten nachteilig [16, 19].

In Abbildung 1 ist der Gesamtprozess nach dem heutigen Standardverfahren dargestellt. Im Fließbild nicht enthalten ist die Verschaltung der internen Wärmeströme. So wird die Wärme von Rauch- und Produktgas zur Vorwärmung der Edukte oder zur Dampferzeugung genutzt. Das brennbare Off-Gas aus der DWA dient zur Reformierbeheizung.

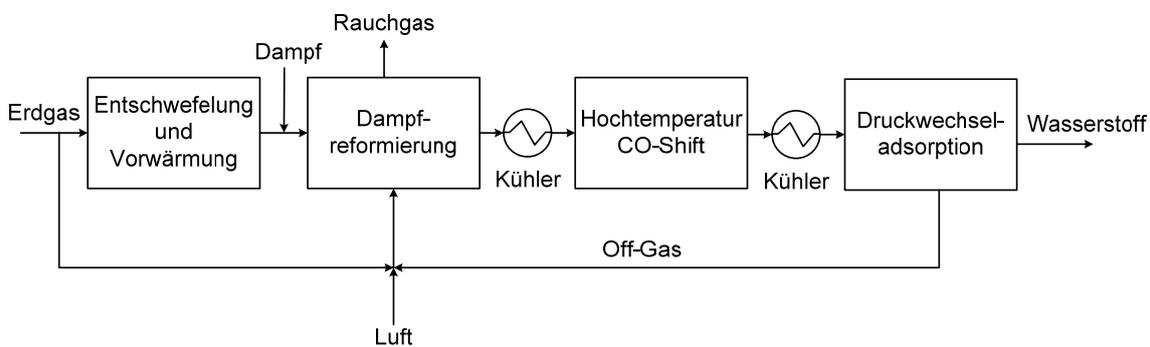


Abbildung 1: Fließbild einer heute typischen Dampfreformierungsanlage zur Wasserstoffherstellung nach [16, 20]

Die einzelnen Prozessschritte der Dampfreformierung werden im Folgenden detailliert beschrieben. Viele Prozessschritte können, teilweise in abgewandelter Form, ebenfalls bei der Aufbereitung der biomassestämmigen Rohgase zu Reinwasserstoff eingesetzt werden.

2.2.2 Entschwefelung

Der im Reformier typischerweise eingesetzte Nickel-Katalysator reagiert sehr empfindlich auf Schwefelverbindungen im Erdgas. Bereits ab Konzentrationen von 0,1 ppm H_2S kann sich, abhängig von der Temperatur, eine deaktivierende Schicht auf dem Katalysator bilden. Der Aktivitätsverlust lässt sich zu einem gewissen Grad durch Erhöhung der Reaktortemperatur ausgleichen [16]. So tritt bei 800 °C erst bei etwa 5 ppm eine Deaktivierung auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Vergiftung im Prinzip ein einfacher exothermer Adsorptionsprozess ist [21]. Der Schwefelgehalt in Erdgas liegt allerdings beträchtlich höher als 0,1 ppm. Ein typisches russisches Erdgas enthält beispielsweise etwa $20 \text{ mg/m}^3_{i.N.}$ H_2S (entspricht



2 Konventionelle Wasserstoffherstellung

etwa 13 ppm) und $80 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$ Gesamtschwefel [22]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer zuverlässigen Entschwefelung.

Die Entschwefelung wird heute normalerweise mit Hilfe von ZnO durchgeführt, da mit diesem Verfahren die geringsten Restschwefelgehalte von unter 0,1 ppm erreicht werden [22]. Organische Schwefelverbindungen wie Mercaptane und Thiopene erfordern eine vorherige Hydrierung. In diesem Prozessschritt, der vor der eigentlichen Entschwefelung stattfindet, werden die organischen Schwefelverbindungen unter Zugabe von erzeugtem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen hydriert.

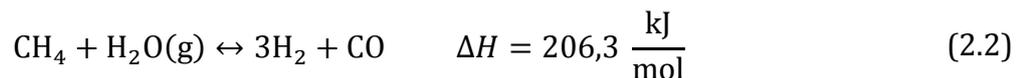
Die Entschwefelung an ZnO findet bei der Dampfreformierung typischerweise zwischen 350 und 400 °C statt. Der Entschwefelungsgrad sinkt mit steigender Temperatur und die Maximaltemperatur der Entschwefelung mit Zinkoxid liegt bei etwa 650 °C [23, 24]. Es läuft folgende Reaktion ab:



Zinksulfid kann nicht in-situ regeneriert werden, sodass das Absorbens regelmäßig ausgetauscht werden muss [16, 25].

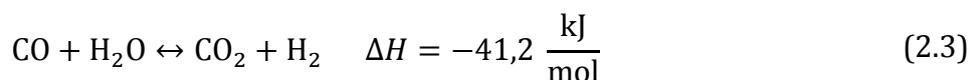
2.2.3 Reformierung

Im Reformier wird das Erdgas hauptsächlich nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



Längerkettige Kohlenwasserstoffe, die im Erdgas vorliegen, werden ebenfalls zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid gespalten. Da die Reaktion stark endotherm ist, muss dem Reformier Energie zugeführt werden. Vorteilhaft für einen möglichst hohen Methanumsatz sind nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier hohe Temperaturen und niedrige Drücke. Im Reformier laufen zusätzlich folgende Nebenreaktionen ab:

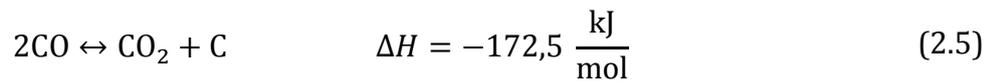
Wassergas – Shift – Reaktion:



Rußbildung:



Boudouard – Reaktion:



Die letzten beiden Reaktionen sind unerwünscht, denn sie führen zu Rußbildung auf dem Katalysator. Allerdings lässt sich durch die Wahl geeigneter Prozessbedingungen, wie ein ausreichend großes Dampf zu Kohlenstoff Verhältnis (D/C-Verhältnis) und Katalysatormodifikationen, Rußbildung weitgehend vermeiden [26].

Nach der Mischung mit Wasserdampf und der Vorwärmung auf 500 bis 550 °C [18] wird der Eduktstrom dem Reformierungsreaktor zugeführt. Dieser ist im Normalfall als von oben nach unten durchströmter Rohrreaktor ausgeführt. In Abbildung 2 ist ein solcher typischer Reformierungsreaktor schematisch dargestellt.

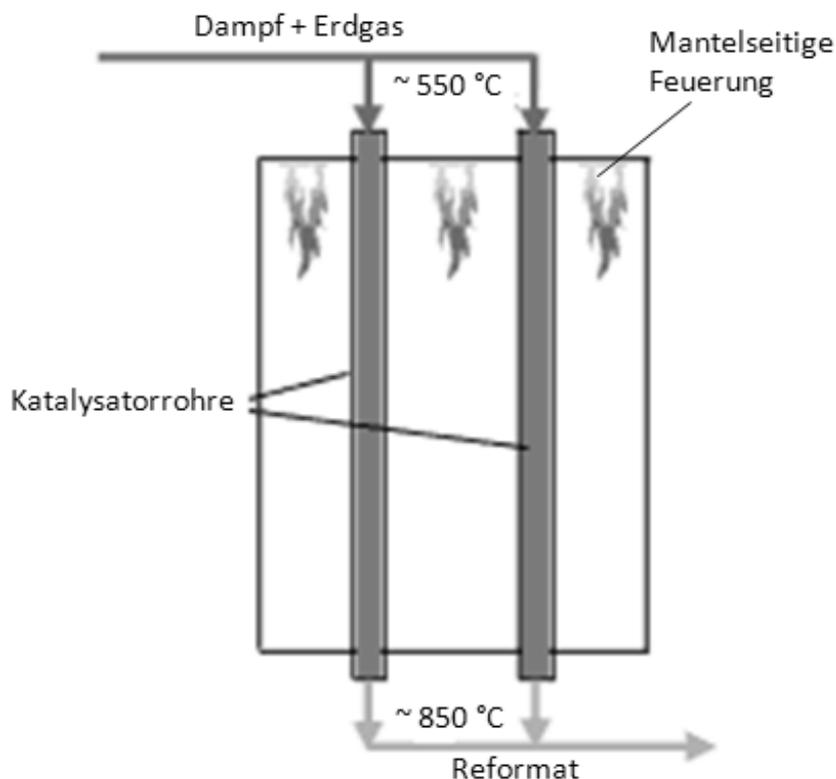


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Reformierungsreaktors



2 Konventionelle Wasserstoffherstellung

Innerhalb der Reformerrohre befindet sich der Katalysator, bestehend aus 15 bis 25 % Nickel, auf einem Trägermaterial wie Aluminiumoxid [16]. Die Rohre werden mantelseitig durch Verbrennung des Off-Gases aus der DWA und zusätzlich durch Verbrennung geringer Mengen Erdgas beheizt. So wird das Reaktionsgas auf 800 bis 900 °C aufgewärmt. Der Druck beträgt 15 bis 30 bar. Bei diesen Bedingungen werden höhere Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig umgesetzt. Methan wird aufgrund der Lage des chemischen Gleichgewichts nur unvollständig umgesetzt [16]. Eine wichtige Prozessgröße zur Beeinflussung der Gleichgewichtslage ist das D/C-Verhältnis. Es liegt im Bereich von 2,5 bis 6 mol Dampf pro mol Kohlenstoff. In der Praxis werden bei der Erdgasreformierung meist eher niedrige D/C-Verhältnisse von 2,5 gewählt [16, 18]. Höhere Verhältnisse führen zu einem höheren Methanumsatz, allerdings wird dafür eine größere Energiemenge zur Dampferzeugung benötigt. Da das nicht umgesetzte Methan letztlich zur Beheizung des Dampfreformers genutzt wird, ist ein vollständiger Umsatz nicht notwendig.

Das Reformat verlässt den Reaktor mit einer Temperatur von 800 bis 900 °C. Die Gaszusammensetzung entspricht dort etwa der Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht bei einer um 5 bis 20 K tieferen Temperatur. Somit ergeben sich je nach Druck, Temperatur und D/C-Verhältnis Restmethangehalte im Produktgas von 1 bis 10 % [16]. Typische Ein- und Austrittszusammensetzungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Ein- und Austrittszusammensetzung eines Dampfreformers einer Anlage für 5.000 m³_{i,N}/h Wasserstoffproduktion [16]

Bestandteil		Eduktgas	Produktgas
H ₂	Vol.-%	1,1	51,9
CO	Vol.-%	0,0	10,7
CO ₂	Vol.-%	0,1	5,1
CH ₄	Vol.-%	26,1	3,8
C ₂₊	Vol.-%	1,0	0,0
N ₂	Vol.-%	0,3	0,2
H ₂ O	Vol.-%	71,4	28,3
<i>T</i>	°C	520	850
<i>p</i>	bar	19	17

Die heißen Rauchgase aus der mantelseitigen Feuerung verlassen den Reformer mit einer von der Strömungsführung abhängigen, deutlich höheren Temperatur als die des austretenden Reformats. Bei Führung der Rauchgase im Gegenstrom zum

Reformat verlassen diese den Reformer mit einer um mehr als 150 K höheren Temperatur als die des austretenden Reformats [16]. Die Rauchgaswärme kann je nach Verschaltung zur Dampferzeugung, Dampfüberhitzung, Verbrennungsluftvorwärmung und Eduktvorwärmung dienen, bevor das Rauchgas über einen Kamin abgeführt wird. Das heiße Reformat wird in einem Strahlungskühler möglichst schnell auf etwa 350 °C abgekühlt, um Rußbildung zu vermeiden [19]. Diese Wärme wird zur Dampferzeugung genutzt.

2.2.4 Kohlenmonoxid-Konvertierung

Die Shift-Reaktion dient der Umsetzung von CO mit H₂O zu H₂ und CO₂ nach Gleichung (2.3). Da diese Reaktion exotherm ist, steigt der Gleichgewichtsumsatz mit sinkender Temperatur. Der Druck hat hingegen im technisch eingesetzten Bereich bis 70 bar nahezu keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts. In Abhängigkeit von den Prozessbedingungen lassen sich drei Konvertierungsarten mit jeweils unterschiedlichen Katalysatoren unterscheiden [20, 22]:

- Hochtemperatur(HT)-Konvertierung bei ca. 300 bis 450 °C
- Tieftemperatur(TT)-Konvertierung bei ca. 180 bis 250 °C
- Rohgas-Konvertierung bei ca. 200 bis 500 °C

Nach der Reformierung und dem Strahlungskühler wird das Gas bei ca. 350 °C der in nahezu jeder Wasserstoffherstellungsanlage vorhandenen HT-Konvertierung zugeführt. Eine Dampfzugabe ist normalerweise nicht erforderlich, da das Rohgas bereits eine ausreichende Menge an Dampf enthält. Im Beispiel aus Tabelle 1 beträgt das D/CO-Verhältnis etwa 2,6. Ein höheres Verhältnis begünstigt die Umsetzung des Kohlenmonoxids. Der in der HT-Konvertierung eingesetzte Katalysator besteht hauptsächlich aus Eisen- und Chromoxid, unterstützt durch Spuren von Natrium, Kalium und Kupfer. Dieser Katalysator ist relativ unempfindlich gegenüber Störkomponenten. So können Schwefelgehalte bis 100 ppm unter Aktivitätsabnahme toleriert werden. In der Praxis wird zu Beginn der Betriebszeit am Austritt des Reaktors nahezu der chemische Gleichgewichtszustand erreicht. Am Ende der Betriebszeit liegt der Abstand zum chemischen Gleichgewicht bei etwa +40 K [22]. CO-Konvertierungsreaktoren werden im Allgemeinen adiabatisch ausgeführt, so dass sich das Produktgas aufgrund der entstehenden Reaktionswärme aufheizt. Typische Austrittstemperaturen liegen bei 400 bis 450 °C [18]. Bei diesen Temperaturen kann das CO aufgrund der Gleichgewichtslage nur unvollständig konvertiert werden, sodass je nach Eintrittsbedingungen noch etwa 2 bis 5 % CO im Produktgas vorliegen [20, 22]. In den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten

2 Konventionelle Wasserstoffherstellung

Gesamtprozessmodellen wird ausschließlich die HT-Konvertierung integriert. Der Vollständigkeit halber werden die anderen beiden Konvertierungsmöglichkeiten hier kurz dargestellt.

Zur Steigerung des CO-Umsatzes wird im klassischen Prozess hinter dem ersten CO-Konvertierungsreaktor nach einer Zwischenkühlung ein zweiter eingesetzt. In dieser TT-Konvertierung wird das noch vorhandene CO bei Temperaturen um 200 °C an Katalysatoren aus Kupfer, Zinkoxid und Aluminiumoxid umgesetzt. Diese Katalysatoren reagieren im Gegensatz zu jenen der HT-Konvertierung sehr empfindlich auf Schwefel- und Halogenverbindungen [22]. Die Austrittskonzentration an CO liegt typischerweise zwischen 0,2 und 1 % bei ca. 200 bis 250 °C [20]. Bei heutigen Wasserstoffherstellungsanlagen wird keine TT-Konvertierung mehr eingesetzt, da das restliche Kohlenmonoxid in der DWA vom Wasserstoff getrennt und anschließend zur Beheizung des Reformers genutzt wird.

Die dritte Art der Konvertierung, die Rohgaskonvertierung, wird bei Rohgasen, die erhebliche Mengen an Störkomponenten enthalten, eingesetzt. Auf diese Weise können auch Rohgase aus der Kohle- und Schwerölvergasung, die Ruß, kondensierbare Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen enthalten, umgesetzt werden. Der eingesetzte Kobalt-Molybdän-Katalysator erfordert sogar einen vom D/C-Verhältnis abhängigen Mindestgehalt an Schwefelverbindungen von etwa 100 bis 1.500 ppm, um die Aktivität zu erhalten. Der CO-Umsatz ist abhängig vom gewählten Temperaturbereich, der zwischen 200 und 500 °C liegen kann [22].

2.2.5 Wasserstoffabtrennung

Das aus der CO-Konvertierung austretende Gasgemisch besteht im Wesentlichen aus den Komponenten H_2 , CO_2 und H_2O . Daneben liegen noch einige Prozentpunkte CH_4 und CO vor. Vor der Wasserstoffabtrennung wird das Gasgemisch zuerst auf nahezu Umgebungstemperatur abgekühlt und dabei der Großteil des Wassers auskondensiert.

Im klassischen Prozess erfolgt dann die Abtrennung des CO_2 in einer Wäsche. In über 85 % der heutigen Anlagen wird stattdessen die DWA eingesetzt, da diese wesentlich höhere Reinheiten und niedrigere Produktionskosten ermöglicht [19, 22, 27]. Bei der DWA wird die Adsorption bei Drücken zwischen 1,5 und 40 bar durchgeführt. Die Regeneration erfolgt je nach Adsorptionsdruck zwischen einigen mbar Absolutdruck und 1,3 bar [28]. Für die Adsorption ist eine möglichst

niedrige Temperatur vorteilhaft, um die Beladungskapazität des Adsorbens zu erhöhen.

Die bei der Wasserstoffherstellung eingesetzten Adsorbentien sind entweder Aktivkohle oder ein Gemisch aus zeolithischen Molekularsieben, Aktivkohle und Silicagel. Dabei werden die Adsorbentien in unterschiedlichen Zonen des Adsorbers eingesetzt. Die erste Schicht bildet das Silicagel zur Gastrocknung. Dann folgt die Aktivkohle zur Adsorption von CH_4 und CO_2 . Die letzte Schicht besteht aus zeolithischen Molekularsieben, die das restliche CO abtrennen [28].

Eine Multibett-DWA zur Wasserstoffherstellung besteht zum kontinuierlichen Betrieb aus mindestens drei parallelen Behältern. In der Praxis werden allerdings mehr Behälter genutzt, um die Ausbeute an Wasserstoff zu erhöhen. So werden für große Anlagen über $100.000 \text{ m}^3_{\text{i.N.}}/\text{h}$ bis zu 16 Adsorber eingesetzt [16, 28]. Die Wasserstoffausbeute liegt je nach Anlagenausführung bei 70 bis 95 %, der Rest des Wasserstoffs gelangt in das Off-Gas und wird im Reformier mitverbrannt. Ausbeuten über 80 % können nur mit Systemen mit mehr als vier Behältern erreicht werden. Typische Reinheiten des produzierten Wasserstoffs liegen bei 98 bis 99,999 % und können zu Lasten der Ausbeute bis auf unter 1 ppm Verunreinigungen weiter gesteigert werden [16, 27].



3 Reformierung von Biogas

3.1 Biogasherstellung

Die Biogasproduktion mittels anaerober Vergärung hat seit Inkrafttreten des EEG im Jahr 2000 insbesondere in der Landwirtschaft in Deutschland erheblich zugenommen [29]. Ein weiterer Impuls für einen stärkeren Ausbau wurde durch die Novellierung des EEG im Jahr 2004 gesetzt. So waren Ende 2009 etwa 4.960 Biogasanlagen mit einer elektrischen Gesamtleistung von ca. 1.780 MW_{el} in Betrieb [30]. Meist sind Biogasanlagen relativ kleine dezentrale Anlagen, die in der Landwirtschaft eingesetzt werden, um die dort anfallende bzw. erzeugte Biomasse energetisch zu nutzen. Leistungsgrößen von Biogasanlagen reichen von wenigen m³_{i.N.}/h bis zu einigen 1.000 m³_{i.N.}/h Produktgas oder, bei direkter Verstromung des Biogases, von einigen 10 kW_{el} bis über 1 MW_{el}. Die Durchschnittsleistung einer deutschen Biogasanlage zur direkten Stromerzeugung lag im Jahr 2009 bei 368 kW_{el} [30]. Im Großteil der Anlagen wird das Biogas zur kombinierten Strom- und Wärmeerzeugung in Blockheizkraftwerken verbrannt. Da allerdings oft, insbesondere im Sommer, keine ausreichende Abnahme der Wärme gewährleistet ist, ergibt sich ein relativ schlechter Gesamtnutzungsgrad. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren einige Anlagen zur Aufbereitung des Biogases zu Erdgas mit anschließender Einspeisung ins Erdgasnetz in Betrieb genommen. Ende 2009 waren 31 Anlagen dieses Typs mit einer installierten Gasleistung von 200 MW im Einsatz [30]. Eine weitere Möglichkeit für die Biogasnutzung wäre die Erzeugung von Wasserstoff in einem der Erdgasreformierung sehr ähnlichen Verfahren, das in Kapitel 3.2 eingehender beschrieben wird.

Die Biogaserzeugung ist ein biologischer Prozess, bei dem viele verschiedene Arten von Biomasse in ein brennbares Gasgemisch umgewandelt werden können. Diese Biomassen müssen, im Vergleich zu thermochemischen Umwandlungsverfahren, wesentlich feuchter und arm an Lignin sein, da dieses nicht umgesetzt werden kann. Typische Substrate sind Gülle, Mist, Grünabfälle, Abfälle der weiterverarbeitenden Agrarindustrie oder nachwachsende Rohstoffe wie Mais oder Rüben. Die

3 Reformierung von Biogas

Substrate werden spezifisch aufbereitet und dem Fermenter zugeführt. Im Fermenter wird die Biomasse durch Bakterien unter Luftabschluss hauptsächlich zu CH_4 und CO_2 zersetzt. Je nach Bakterienart ist dabei durch Beheizung eine bestimmte Temperatur einzustellen, typischerweise liegt diese zwischen 37 und 42 °C [29]. Das entstehende Gas wird kontinuierlich aus dem Fermenter abgezogen. Der zurückbleibende Gärrest wird nach einer ausreichenden Verweilzeit aus dem Fermenter entfernt und kann, wenn gewisse rechtliche Rahmenbedingungen eingehalten werden, als Dünger genutzt werden [29].

Die Biogaszusammensetzung ist stark vom eingesetzten Substrat abhängig. Tabelle 2 gibt einen Überblick über typische Biogaszusammensetzungen. Biogas besteht zu ca. 60 % aus CH_4 . Der Rest ist größtenteils CO_2 . Außerdem ist das Biogas bei der entsprechenden Temperatur mit H_2O gesättigt. Weiterhin können geringe Mengen an N_2 , O_2 und H_2 enthalten sein. An Störkomponenten sind hauptsächlich H_2S und geringe Mengen an NH_3 enthalten [31].

Tabelle 2: Typische Zusammensetzung von Biogas [29]

Bestandteil	Konzentration
CH_4	50 - 75 Vol.-%
CO_2	25 - 45 Vol.-%
H_2O	2 - 7 Vol.-%
H_2S	20 – 20.000 ppm
N_2	< 2 Vol.-%
O_2	< 2 Vol.-%
H_2	< 1 Vol.-%

In dieser Arbeit werden die beiden typischen in Deutschland eingesetzten Substrate Maissilage und Gülle berücksichtigt. Maissilage ist das Substrat, welches am häufigsten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen eingesetzt wird. Konkret wird die Monovergärung von Gülle und die Vergärung von Mischungen aus Gülle und Maissilage mit einem Gülleanteil von 20 und 80 % detailliert betrachtet. Covergärung von Gülle mit Maissilage ist vorteilhaft, da der Prozessablauf gegenüber Monovergärung von Maissilage stabiler ist und sich Synergieeffekte ergeben können. Maissilage wird durch anaerobe Gärprozesse aus gehäckselten Maisganzpflanzen hergestellt [29]. In Tabelle 3 ist die Elementarzusammensetzung einer Maisganzpflanze der Sorte Doge dargestellt.

Tabelle 3: Elementarzusammensetzung und Heizwert der Maissorte „Doge“ [32]

Bestandteil	Konzentration
C	44,3 %
O	42,8 %
H	6,3 %
N	1,05 %
S	0,3 %
Cl	0,3 %
Asche	5,0 %
$H_{u,wf}$	17,1 MJ/kg

Gülle zeichnet sich durch einen im Vergleich zu Maissilage etwas höheren Methan-gehalt im Rohgas von knapp 60 % gegenüber 52 bis 55 % bei Maissilage aus. Dafür ist der Gasertrag bei Maissilage mit etwa 150 bis 200 l/kg feuchter Biomasse wesentlich höher als bei Gülle mit nur etwa 15 bis 20 l/kg. Dieser Unterschied ist hauptsächlich auf den wesentlich geringeren Trockensubstanz-Gehalt von Gülle von etwa 5 bis 10 % gegenüber etwa 30 % bei Maissilage zurückzuführen. Allerdings liegt der Gasertrag auch bezogen auf die Trockensubstanz für Maissilage mit etwa 530 bis 600 l/kg weit über dem für Gülle mit 270 bis 300 l/kg [29, 33]. Maissilage ist insgesamt gesehen also das wesentlich hochwertigere Substrat, fällt aber im Gegensatz zu Gülle nicht als Nebenprodukt an, sondern muss extra angebaut werden.

Ein wichtiger Faktor zur Bewertung des Gesamtprozesses vom Substrat bis zum Reinwasserstoff ist der Eigenbedarf an Strom und Wärme zur Biogaserzeugung. Der Eigenstromanteil von tatsächlich betriebenen Anlagen schwankt sehr stark, er liegt nach [34] zwischen 3,5 und 17,5 % der am BHKW erzeugten elektrischen Bruttoleistung. Nach Mittelung und Abzug des Eigenbedarfs des BHKWs selbst wird für diese Arbeit von einem Eigenstromanteil für die Biogaserzeugung von 2 % des Energiegehalts des Rohbiogases ausgegangen. Der Wärmebedarf für die Fermenterbeheizung wird nach [34] mit 17,5 % des Energiegehalts des Biogases abgeschätzt.

Bei der klassischen Biogasnutzung zur Verstromung im BHKW ist zur Gasreinigung nur eine Entschwefelung, eine Partikelabscheidung und eventuell eine Wasserab-scheidung erforderlich [35]. Die Umwandlung zu Reinwasserstoff hingegen ist aufwändiger und ähnelt in hohem Maße der Wasserstofferzeugung aus Erdgas.

3.2 Umwandlung zu Wasserstoff

Die Reformierung von Biogas zu H_2 wird bisher nicht im technischen Maßstab durchgeführt. Allerdings ist diese Option der Wasserstoffherstellung Thema einiger Forschungs- und Demonstrationsvorhaben. Grundsätzlich gibt es zwei Optionen: Das Biogas kann ohne aufwändige CO_2 -Abscheidung direkt der Reformierung zugeführt werden oder das CO_2 kann vorher abgetrennt werden, um nahezu reines CH_4 reformieren zu können.

An der Kläranlage Bottrop wird seit 2005 das Demonstrationsprojekt „EuWaK“ zur Herstellung von CH_4 und H_2 aus einem Teil des Biogases aus den Faultürmen durchgeführt. Dort wird in einem ersten Schritt ein Teil des Biogases durch DWA zu nahezu reinem CH_4 aufbereitet. Dieses CH_4 wird dann einer Dampfreformierung zugeführt. Aufgrund zahlreicher Probleme, insbesondere mit aromatischen Kohlenwasserstoffen im Biogas, konnte die Anlage im Jahr 2009 nur eine Betriebsdauer von 1.400 h erreichen. In dem Projekt „EuWaK“ wurde der aufwändigere Prozess mit vorheriger CO_2 -Abscheidung gewählt, um sowohl CH_4 als auch H_2 als Produkte darstellen zu können. Für zukünftige Anlagen gehen die Autoren von einer direkten Dampfreformierung des Biogases zur Wasserstoffherstellung aus [36].

Im Gegensatz zur Anlage in Bottrop wird meistens eine direkte Reformierung des Biogases ohne vorherige CO_2 -Abtrennung zu Grunde gelegt. So sollte 2007 an einer mittelgroßen ($275 \text{ m}^3_{i.N.}/\text{h}$ Biogaserzeugung) Biogasanlage in Strem (Österreich) eine Pilotanlage zur partiellen Dampfreformierung des CH_4 errichtet werden, um dadurch den Wirkungsgrad des Gasmotors infolge einer optimierten Verbrennung zu steigern [31]. Außerdem gibt es Forschungsaktivitäten zur Reformierung von Biogas zur dezentralen Nutzung in Brennstoffzellen, da auf diese Weise ein höherer elektrischer Gesamtwirkungsgrad erzielt werden könnte, siehe z. B. [37 - 40].

Aufgrund der weniger aufwändigen Anlagentechnik wird in dieser Arbeit ausschließlich der Weg der direkten Reformierung des Biogases ohne vorherige CO_2 -Abtrennung untersucht. Unterschiede zur Reformierung von Erdgas zu H_2 ergeben sich aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der Eduktgase. So sind im Rohbiogas weitaus größere Mengen an CO_2 und H_2S enthalten als in Erdgas. Außerdem entsteht das Biogas bei annähernd atmosphärischem Druck, was eine Verdichtung auf Prozessdruck erforderlich macht.

Aufgrund des hohen Schwefelgehalts (siehe Tabelle 2) ist vor der Feinentschwefelung mit ZnO eine Grobentschwefelung erforderlich. Diese wird bei Biogas meist

biologisch durchgeführt. Hierbei oxidieren Bakterien H_2S unter Luftzugabe zu elementarem Schwefel. Diese Entschwefelungsmethode kann entweder direkt im Fermenter oder in einem nachgeschalteten Behälter erfolgen. Bei der internen Entschwefelung wirkt sich der hohe erforderliche Lufteintrag von ca. 4 % der Biogasmenge negativ auf die Gasqualität aus [41]. Außerdem ist die Restkonzentration an H_2S mit 50 bis 2.000 ppm noch verhältnismäßig hoch [29]. Trotzdem kommt dieses Verfahren, teilweise in Kombination mit anderen Verfahren, aufgrund seiner geringen Komplexität und den daraus folgenden geringen Investitionskosten in über 90 % der deutschen Biogasanlagen zum Einsatz [42, 43]. In der oben erwähnten Anlage in Strem werden auf diese Weise im Nachfermenter H_2S -Konzentrationen von 50 bis 100 ppm erreicht [31]. Externe biologische Entschwefelungsverfahren bieten den Vorteil, dass die Luftzufuhr durch genauere Dosierung geringer gehalten werden kann und bessere Reinigungsleistungen erreicht werden können [25, 29].

Weiterhin werden zur Grobentschwefelung chemische Verfahren eingesetzt. Bei der internen chemischen Entschwefelung wird der Schwefel durch Zugabe von Eisen(II)-Salzen als Sulfid gefällt. Externe chemische Verfahren sind die Adsorption an eisenhaltigen Reinigungsmassen oder die Absorption in eisenhaltigen Lösungen [25].

Nach der Grobentschwefelung und einer Verdichtung kann das Biogas prinzipiell als Erdgasersatz dem normalen Prozess bestehend aus Vorwärmung, Feinent Schwefelung mit ZnO , Reformierung, Kühlung, CO -Konvertierung und DWA zugeführt werden. Beispielhaft ist in Tabelle 4 die Biogaszusammensetzung der Anlage in Strem nach einer internen biologischen Grobentschwefelung aufgeführt.

Tabelle 4: Biogaszusammensetzung der Anlage in Strem [31]

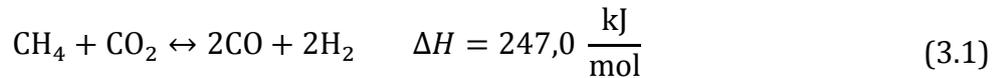
Bestandteil	Konzentration
CH_4	49,9 Vol.-%
CO_2	42,7 Vol.-%
H_2O	4,8 Vol.-%
N_2	2,1 Vol.-%
O_2	0,5 Vol.-%
H_2S	50 - 100 ppm

Der hohe Gehalt an Kohlendioxid im Biogas ist zwar unerwünscht aber grundsätzlich unkritisch für die Reformierung. Allerdings wird das chemische Gleichgewicht der Shift-Reaktion und damit indirekt auch jenes der Methan-Reformierung beein-



3 Reformierung von Biogas

flusst. Außerdem kann eine weitere Reaktion im Reformier-Bedeutung erlangen, die trockene Reformierung:



Diese Reaktion ist unerwünscht, da CO entsteht und die Gefahr der Koksbildung besteht. Wenn ausreichende Mengen an Wasserdampf vorhanden sind, spielt diese Reaktion eine untergeordnete Rolle [31]. Das Abfließen der trockenen Reformierung kann also durch die Zugabemenge an Wasserdampf indirekt reguliert werden.

Kolbitsch et al. haben Experimente im Labormaßstab zur Reformierung eines Modell-Biogases, welches aus 60 % CH₄ und 40 % CO₂ bestand, an üblichen Nickel-Katalysatoren durchgeführt. Als optimales D/C-Verhältnis wurde 2,2 bei einer Temperatur von 750 °C ermittelt. Der Reaktor wurde im Gegensatz zur klassischen Dampfreformierung bei Umgebungsdruck betrieben, was zu wesentlich höheren Methanumsätzen führt und damit niedrigere Temperaturen ermöglicht. Bei diesen Prozessbedingungen war die Wasserstoffausbeute maximal. Allerdings bezieht sich diese Betrachtung nur auf den Reformierungsreaktor, der im Prozess zur Reinwasserstoffherstellung nachfolgende CO-Konvertierungsreaktor bleibt unberücksichtigt. Aus diesem Grund sind die erzielten Ergebnisse nur eingeschränkt auf den Gesamtprozess übertragbar. Generell gilt auch bei der Biogasreformierung, dass höhere Temperaturen und D/C-Verhältnisse immer zu einem höheren Methanumsatz führen. Katalysatordeaktivierung oder Verkokung konnten während der Versuche nicht beobachtet werden [31].

4 Thermochemische Wasserstoffherstellung aus Biomasse

4.1 Einführung

Der Gesamtprozess der thermochemischen Wasserstoffherstellung aus Biomasse besteht im Wesentlichen aus dem Vergasungsprozess und der sich anschließenden Rohgasaufbereitung zu Reinwasserstoff. Zur Vergasung von Biomasse ist eine Vielzahl verschiedener Verfahren denkbar. Die Grundlagen der Biomassevergasung, die grundsätzlichen Verfahrensprinzipien und die speziell für die Betrachtungen in dieser Arbeit ausgewählten Vergasungsverfahren werden in den folgenden Kapiteln dargestellt. Als in Frage kommende Verfahren werden nur solche ausgewählt, die Dampf oder Sauerstoff als Vergasungsmittel nutzen. Auf diese Weise kann ein möglichst inertarmes Rohgas produziert werden, was für den weiteren Aufbereitungsprozess vorteilhaft ist. Bei den Vergasungsprinzipien beschränkt sich diese Arbeit auf Flugstrom- und Wirbelschichtverfahren. Festbettverfahren sind aufgrund der erforderlichen Rohgasqualität und der Leistungsgröße eher ungeeignet und werden aus diesen Gründen hier nicht berücksichtigt. Als Eingangsbiomasse wird für alle Vergaser Holz festgelegt. Auf die Eigenschaften von Biomassen wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

Nach dem Vergaser folgt die erforderliche Rohgasreinigung und -konditionierung. Das Rohgas aus Biomassevergasern besteht hauptsächlich aus H_2O , CO_2 , CO , H_2 und CH_4 . Je nach Vergasungsverfahren können noch größere Mengen an N_2 und höheren Kohlenwasserstoffen vorliegen. Um eine hohe Wasserstoffausbeute zu erzielen, müssen die energiehaltigen Gaskomponenten CH_4 , CO und alle sonstigen Kohlenwasserstoffe chemisch möglichst vollständig umgesetzt werden. Typische Störkomponenten, die im Zuge der Rohgasaufbereitung berücksichtigt und zum größten Teil entfernt werden müssen, sind Partikel, Teere, Schwefelverbindungen wie H_2S und COS , Halogenverbindungen wie HCl , Alkalien und Stickstoffverbindungen wie NH_3 und HCN .



4 Thermochemische Wasserstoffherstellung aus Biomasse

Aufgabe der Rohgasaufbereitung ist es, aus dem je nach Vergasungsverfahren unterschiedlich zusammengesetzten und bei unterschiedlichen Prozessbedingungen vorliegenden Rohgas möglichst effizient und mit vertretbarem Anlagenaufwand Reinwasserstoff herzustellen. Dabei gleichen viele Aufbereitungsschritte denen bei der Erdgasreformierung. Hauptprozessschritte sind die Reformierung von Kohlenwasserstoffen, die CO-Konvertierung und die Abtrennung des Reinwasserstoffs vom restlichen Gasgemisch mittels DWA. Zusätzlich sind noch eine Vielzahl anderer, einfacherer Anlagenkomponenten wie z. B. Filter, Verdichter, Adsorptionsstufen, Gebläse und Wärmetauscher erforderlich. Wie der Aufbereitungspfad konkret aussieht und welche Prozessschritte benötigt werden, hängt immer eng mit dem zu Grunde liegenden Vergasungsprozess zusammen.

Problematisch sind die oben aufgeführten Störkomponenten, die teilweise zu Katalysatorvergiftungen führen oder sich bei Abkühlung in der Anlage ablagern und diese zusetzen können. So ist beispielsweise Schwefel ein starkes Katalysatorgift für den normalerweise eingesetzten Reformierungskatalysator Nickel. Da die Reformierung ein im Gesamtprozess kritischer und für die Gesamteffizienz wichtiger Prozessschritt ist, werden in dieser Arbeit die Auswirkungen der verschiedenen Störkomponenten im Rohgas auf den Reformierungskatalysator ausführlich erörtert. Außerdem werden verschiedene Varianten der Einbindung der Reformierung in den Gesamtprozess erarbeitet.

Die weiteren benötigten Prozessschritte reagieren weit weniger empfindlich auf Störkomponenten. Nach der Reformierung wird das Rohgas weiter gereinigt, abgekühlt, verdichtet und einer CO-Konvertierung zugeführt. Abschließend folgt nach weiterer Kühlung die Druckwechseladsorption, wo der Reinwasserstoff vom Off-Gas abgetrennt wird.

Der Gesamtprozess der Reinwasserstoffherstellung mittels Vergasung von Biomasse ist bisher nicht Stand der Technik. Es ist eine Vielzahl von Verfahrensvarianten denkbar, sodass sich daraus die Herausforderung ergibt, einen möglichst effizienten, zuverlässigen und vom Anlagenaufwand vertretbaren und auf den jeweiligen Vergasungsprozess abgestimmten Aufbereitungspfad zu entwickeln. In den folgenden Kapiteln wird ausführlich auf die komplette Prozesskette von der Biomasse über den Vergaser und die Rohgasaufbereitung zum Reinwasserstoff eingegangen.

4.2 Biomasse

Bei biogenen Festbrennstoffen zur energetischen Nutzung werden im Wesentlichen holz- und halmgutartige Brennstoffe unterschieden. Bisher wird in Deutschland zur Strom- und Wärmeerzeugung aus biogenen Festbrennstoffen nahezu ausschließlich Holz eingesetzt. Bei der Stromerzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen werden zusätzlich Biogas und flüssige Brennstoffe eingesetzt. Die Wärmeerzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen basiert komplett auf holzartigen Brennstoffen. Das ebenfalls in relativ großen Mengen anfallende Stroh, als typische halmgutartige Biomasse, hat für die energetische Nutzung keine wesentliche Bedeutung [44]. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Nutzung von Stroh aufgrund seiner Zusammensetzung, Struktur und sonstigen Eigenschaften technisch wesentlich aufwändiger bzw. nur mit speziellen Verfahren möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb für alle Vergasungsverfahren Holz als Eingangsbiomasse angenommen.

Trockene biogene Festbrennstoffe bestehen zu mehr als 95 % aus den Polymeren Cellulose, Polyose (Hemicellulose) und Lignin. Die elementaren Hauptbestandteile sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Außerdem sind noch eine Vielzahl weiterer Elemente wie Schwefel, Stickstoff, Kalium, Phosphor, Calcium, Magnesium und Chlor enthalten. Kohlenstoff stellt mit einem Massenanteil von 47 bis 50 % in der Trockenmasse von Holzbrennstoffen den größten Anteil dar. Fast genauso groß ist der Anteil an Sauerstoff mit 40 bis 44 %. Wasserstoff ist nur zu etwa 5 bis 7 % enthalten. Die anderen Elemente machen bei holzartiger Biomasse jeweils deutlich weniger als 1 % aus, ausgenommen davon ist die Rinde [45]. Außerdem sind die Gehalte an Chlor und Schwefel sehr gering. Dies ist für die Nutzung in Feuerungs- oder Vergasungsanlagen positiv zu sehen, da Schwefel und Chlor zu Korrosion, Katalysatorvergiftung und Schadstoffemissionen führen können. In Tabelle 5 sind die Elementarzusammensetzungen und Heizwerte verschiedener Biomassen aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass halmgutartige Biomasse und Rinde deutlich höhere Gehalte an unerwünschten Bestandteilen als Kernholz beinhalten. Besonders problematisch ist der erhöhte Gehalt an Schwefel und Chlor. Außerdem sorgt der höhere Alkali-Gehalt in Rinde und halmgutartiger Biomasse für einen ungünstig niedrigen Ascheerweichungspunkt [45]. Das kann bei Vergasungsverfahren, bei denen die Asche nicht flüssig abgezogen wird, zu Problemen wie Anbackungen und Verschlackungen führen. Aus diesem Grund sollte der Ascheerweichungspunkt bei diesen Verfahren stets sicher unterschritten werden.

4 Thermochemische Wasserstoffherstellung aus Biomasse

Bei den Flugstromvergasungsverfahren muss hingegen der Ascheschmelzpunkt um etwa 100 bis 150 °C überschritten werden [27], um die Asche flüssig abziehen zu können. Bei der Asche aus Fichtenholz liegt der Erweichungspunkt mit 1.426 °C beispielsweise sehr hoch [45]. Somit werden durch die Biomasse- und die sich ergebende Aschezusammensetzung indirekt die minimal möglichen Vergasungstemperaturen in Flugstromvergasern und die maximal möglichen Vergasungstemperaturen in allen anderen Vergasern mit festem Ascheabzug beeinflusst. Die einzusetzende Art der Biomasse ist also ein wichtiger Faktor bei der Planung und Auslegung des Vergasers.

Tabelle 5: Auf den wasserfreien Zustand bezogene Elementarzusammensetzungen und Heizwerte einiger Biomassen [35, 45]

Biomasseart	C	O	H	N	S	Cl	Asche ges.	$H_{u,wf}$
	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	%	MJ/kg
Fichtenholz (mit Rinde)	49,8	43,2	6,3	0,13	150	50	0,6	18,8
Buchenholz (mit Rinde)	47,9	45,2	6,2	0,22	150	60	0,5	18,4
Pappelholz (Kurzumtrieb)	47,5	44,1	6,2	0,42	310	40	1,8	18,5
Rinde (Nadelholz)	51,4	38,7	5,7	0,48	850	190	3,8	19,2
Weizenstroh	45,6	42,4	5,8	0,48	820	1.920	5,7	17,2
Weizenganzpflanzen	45,2	42,9	6,4	1,41	1.200	860	4,1	17,1
Miscanthus	47,5	41,7	6,2	0,73	1.510	2.240	3,9	17,6

Der Heizwert wasserfreier Biomasse liegt zwischen 16,5 und 19,5 MJ/kg [35]. Der Heizwert wird entscheidend vom Wassergehalt beeinflusst. Der Wassergehalt W ist als Massenanteil des Wassers an der feuchten Biomasse definiert:

$$W = \frac{m_W}{m_W + m_{BM,wf}} \quad (4.1)$$

Deutlich davon zu unterscheiden ist die Holzfeuchte U , in der der Massenanteil des Wassers auf die trockene Biomasse bezogen wird:

$$U = \frac{m_W}{m_{BM,wf}} \quad (4.2)$$

Das in Biomasse enthaltene Wasser muss während der thermochemischen Konversion verdampft werden. Die dafür benötigte Wärme wird dem Umwandlungsprozess entzogen und geht in der Praxis verloren [35]. Allerdings wird durch das verdampfte Wasser das D/C-Verhältnis erhöht, was je nach Vergasungs- und Aufbereitungsprozess die erforderliche Zugabemenge an extern erzeugtem Wasserdampf vermindert. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit des Heizwertes von Holz vom Wassergehalt dient Abbildung 3.

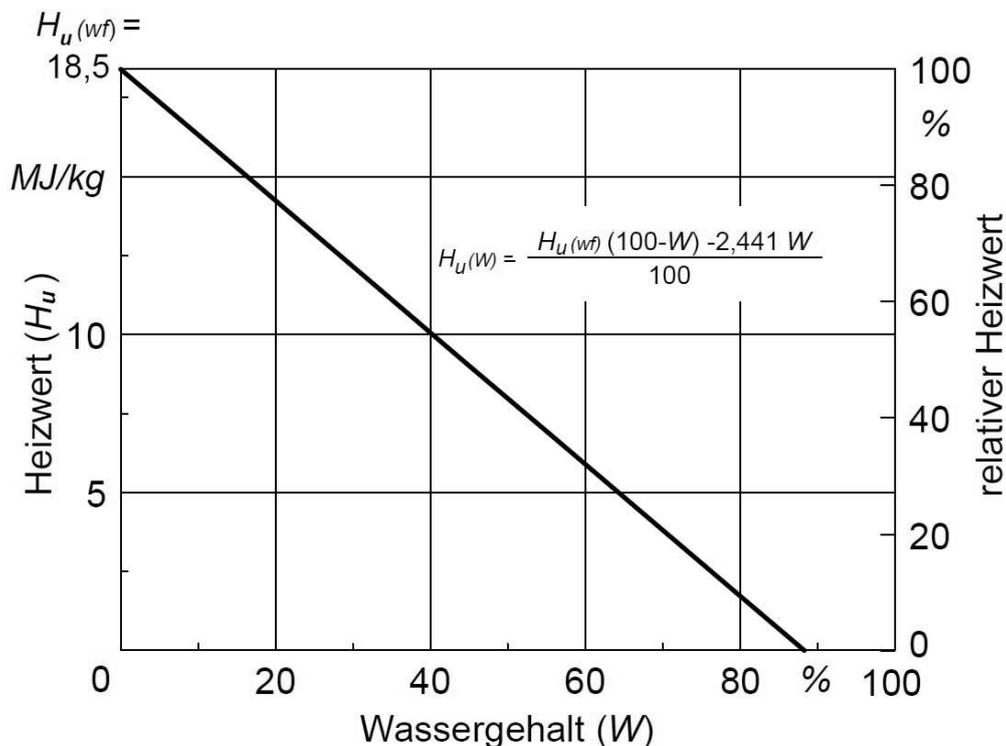


Abbildung 3: Abhängigkeit des Heizwertes von Holz vom Wassergehalt [55]

Biomasse enthält im Allgemeinen zwischen 10 und 65 % Wasser. Der Wassergehalt erntefrischen Holzes liegt je nach Baumart, Alter und Jahreszeit zwischen 45 und 60 %. Das Holz hat dann nur einen auf den rohen Zustand bezogenen Heizwert von 5 bis 10 MJ/kg. Hackschnitzel aus dem Wald haben einen Wassergehalt von etwa 20 bis 50 %. Trocken gelagerte Hackschnitzel liegen bei etwa 20 bis 30 % [46]. Im Rahmen dieser Arbeit wird als Standard ein Wassergehalt von 30 % angenommen.

In [13] wurden vom Verfasser zusätzlich Berechnungen mit waldfrischen Holz mit einem Wassergehalt von 45 % und einem entsprechend geringeren Heizwert durchgeführt. Die Auswirkungen auf den Gesamtwirkungsgrad sind uneinheitlich. Ist im Gesamtprozess eine Biomassevortrocknung integriert und ausreichend Abwärme vorhanden, kann der mit dem Heizwert berechnete Gesamtwirkungsgrad für waldfrisches Holz mit einem Wassergehalt von 45 % höher als für Holz mit einem Wassergehalt von 30 % sein.

Als Referenz-Holzart wird in dieser Arbeit Fichte angenommen, da diese mit 28,2 % an der deutschen Gesamtwaldfläche am häufigsten vertreten ist [47]. Allerdings sind die Unterschiede in der Zusammensetzung einheimischer Hölzer nur gering und damit ist auch der Einfluss der Holzart auf den Gesamtprozess zu vernachlässigen. In der Praxis eingesetzte biogene Brennstoffe enthalten oft wesentlich höhere Anteile an Asche, die durch am Brennstoff anhaftende Störstoffe wie Sand oder Erde zu erklären sind [48]. Um den Umfang dieser Arbeit in einem vernünftigen Maß zu halten, wird ausschließlich von reinem Fichtenholz mit der in Tabelle 5 dargestellten Zusammensetzung ausgegangen.

4.2.1 Biomassevortrocknung

Eine Trocknung der verhältnismäßig feuchten Biomasse vor dem Eintrag in den Vergasungsreaktor führt zu einem niedrigeren Wassergehalt und damit zu einer Steigerung des Heizwertes. Kann zur Trocknung im Prozess anfallende Abwärme genutzt werden, hat die Biomassevortrocknung einen stark positiven Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad. Bei der Trocknung unterscheidet man in natürliche und technische Trocknung. Die natürliche Trocknung wird im Gegensatz zur technischen Trocknung ohne Nutzung von Maschinen und ohne jegliche Zufuhr von Fremdenergie betrieben [49]. Bereits luftgetrocknetes Holz kann nach entsprechend langer Lagerung Wassergehalte von 12 bis 18 % [45] aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die technische Trocknung mit Prozessabwärme untersucht. Diese bietet den Vorteil der Trocknung auf geringe Austrittswassergehalte. Außerdem ist im Vergleich zur natürlichen Trocknung die Verweilzeit deutlich kürzer, wodurch hohe Durchsätze realisiert werden können. Typische Bauformen technischer Trockner sind der Bandtrockner, der Drehrohtrockner, der Trommeltrockner und der Silotrockner [35, 49].

Allen Vergasungsverfahren gemein ist, dass an verschiedenen Stellen im Prozess Wärme bei relativ hohen Temperaturen anfällt. Diese kann energetisch vorteilhaft zur Holztrocknung genutzt werden. Als Trocknungsmedium wird in dieser Arbeit

Umgebungsluft eingesetzt, die auf eine Temperatur von etwa 230 °C aufgeheizt wird. Diese Luft entzieht dem Holz den Großteil des enthaltenen Wassers. Die für die Trocknung benötigte Wärme wird im Wesentlichen für die Verdampfung des Wassers aufgewendet. Geringe Anteile müssen zur Überwindung der Bindungsenthalpie zwischen Wasser und Holz unterhalb des Fasersättigungspunktes aufgebracht werden. Diese Energiemenge ist allerdings bei der hier betrachteten Austrittsfeuchte im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie nahezu vernachlässigbar gering [50]. Der letzte Teil der zugeführten Wärme wird zur Aufheizung der Hackschnitzel benötigt.

Die Biomassevortrocknung wird aufgrund des in [13] ermittelten, sehr positiven Einflusses auf den Gesamtwirkungsgrad in jedes Gesamtprozessmodell integriert. Der Austrittswassergehalt der mit 30 % Wassergehalt in den Trockner eintretenden Holzhackschnitzel wird mit 12 % angenommen. Als positiver Nebeneffekt werden die Hackschnitzel auf 60 °C vorgewärmt. Als Temperatur der austretenden Luft wird 70 °C angenommen.

4.3 Grundlagen der Vergasung

4.3.1 Ablauf der Vergasung

Das Ziel der thermochemischen Vergasung ist die möglichst komplette Umwandlung eines festen Energieträgers, hier Biomasse, in ein brennbares Gasgemisch. Dazu wird, im Gegensatz zur Pyrolyse, ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel (Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf) eingesetzt. Bei Einsatz von Sauerstoff oder Luft werden diese unterstöchiometrisch zugeführt, weswegen die Vergasung auch als Teilverbrennung bezeichnet wird [35].

Die Vorgänge während der Vergasung lassen sich grob in die vier Teilbereiche „Aufheizung und Trocknung“, „Pyrolyse“, „Oxidation“ und „Reduktion“ einteilen. Die zeitliche und räumliche Anordnung dieser Vorgänge hängt stark von der Prozessführung und vom Reaktordesign ab und ist nicht immer klar voneinander abzugrenzen [51].

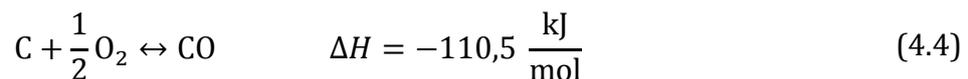
Aufheizung und Trocknung. Im ersten Schritt der Vergasung wird die Biomasse aufgeheizt. Dabei wird das enthaltene Wasser desorbiert und verdampft. Dies geschieht bei Temperaturen in der Gasphase von bis zu 200 °C [35].

Pyrolyse. Nach der Aufheizung und Trocknung erfolgt im nächsten Schritt die pyrolytische Zersetzung der Biomasse. Bei Temperaturen zwischen 150 und 700 °C

4 Thermochemische Wasserstoffherstellung aus Biomasse

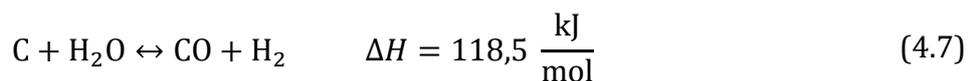
werden die Makromoleküle, aus denen die Biomasse besteht, in gasförmige Kohlenwasserstoffe, Pyrolyseöle und Pyrolysekoks gespalten. Der Ablauf der Pyrolysereaktionen ist in hohem Maße von der Temperatur, der Aufheizgeschwindigkeit und der Biomassezusammensetzung abhängig [2, 35].

Oxidation. Bei der Oxidation reagieren die bei der Pyrolyse entstandenen Zwischenprodukte mit Sauerstoff. Der Sauerstoff stammt teilweise aus der Biomasse selbst, bei den meisten Vergasungsverfahren aber zum größten Teil aus dem Vergasungsmittel. Bei der Oxidation stellen sich Temperaturen zwischen 700 und 2.000 °C ein. Durch die hohen Temperaturen werden höhere Kohlenwasserstoffe in kleinere gasförmige Moleküle gespalten. Außerdem gehen Teile des Kokes durch Oxidation zu CO und CO₂ in die Gasphase über. Die wichtigsten Oxidationsreaktionen sind:



Die Oxidationsreaktionen sind stark exotherm und stellen bei der autothermen Vergasung die Energie für die endothermen Prozesse bereit [2, 35].

Reduktion. Bei der Reduktion wird der Großteil der brennbaren Gase gebildet. Die bei der Oxidation entstehenden Produkte H₂O und CO₂ reagieren bei Temperaturen von mehr als 580 °C hauptsächlich mit dem Pyrolysekoks zu CO und H₂. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind die Boudouard-Reaktion (2.5) und die heterogene Wassergas-Reaktion:



Diese Reaktionen sind endotherm. Das Gleichgewicht lässt sich also mit erhöhten Temperaturen auf die Produktseite verschieben. Parallel zu diesen Vergasungsreaktionen finden an Nebenreaktionen die Methanbildung (2.4) und die homogene Wassergas-Reaktion (2.3) statt [2, 35].

4.3.2 Einteilung der Vergasungsverfahren

Zur grundsätzlichen Einteilung der diversen Vergasungsverfahren gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die gebräuchlichsten sind nachfolgend aufgeführt.

Die Art der Wärmebereitstellung. Die bei der Vergasung ablaufenden endothermen Reaktionen erfordern eine Zufuhr von Wärme. Dies kann entweder autotherm durch Teiloxidation mit Luft oder Sauerstoff als Vergasungsmittel oder allotherm durch Wärmezufuhr von außen geschehen. Bei den meisten Vergasungsverfahren wird die Wärme autotherm zugeführt. Allotherme Wärmezufuhr ist aufgrund der notwendigen Wärmeübertragung anlagentechnisch komplizierter und kommt bei Vergasung mit Dampf zum Einsatz.

Die Art des Vergasungsmittels. Praktisch eingesetzte Vergasungsmittel sind Luft, Sauerstoff und Wasserdampf sowie Mischungen dieser Stoffe. Die Wahl des Vergasungsmittels hat einen starken Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung. So wird bei Einsatz von Luft ein großer Anteil an inertem Stickstoff in das Produktgas eingetragen, der den spezifischen Heizwert vermindert und die Rohgasmenge vergrößert. Luftvergasung ist daher für die Wasserstoffherstellung schlecht geeignet. Vergasung mit Sauerstoff ist vorteilhafter, allerdings ist zur Sauerstoffbereitstellung eine erheblicher Menge an elektrischer Energie für die Luftzerlegung notwendig. Vergasung mit Dampf ist gut geeignet, um ein heizwert- und wasserstoffreiches Produktgas zu erzeugen. Hierfür muss dem Vergaser allerdings Wärme durch zusätzliche Teiloxidation oder von außen zugeführt werden.

Der Prozessdruck im Vergasungsreaktor. Bei der Vergasung kommen zwei Varianten zum Einsatz, atmosphärische und druckaufgeladene Vergasung. Die atmosphärische Vergasung ist der einfacher zu beherrschende Prozess. Die druckaufgeladene Vergasung kann allerdings Vorteile bei der weitergehenden Nutzung des Produktgases bieten, da dieses bereits unter einem erhöhten Druck vorliegt.

Der Reaktortyp. Die Einteilung der Reaktortypen beruht auf der Bewegung der eingesetzten Biomasse im Reaktor. So unterscheidet man generell die drei Grundtypen Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromvergaser. Daneben gibt es noch Sonderverfahren, die sich nicht klar zuordnen lassen. In Abbildung 4 sind schematisch ein Festbett-Gegenstromvergaser, ein zirkulierender Wirbelschichtvergaser und ein Flugstromvergaser dargestellt.

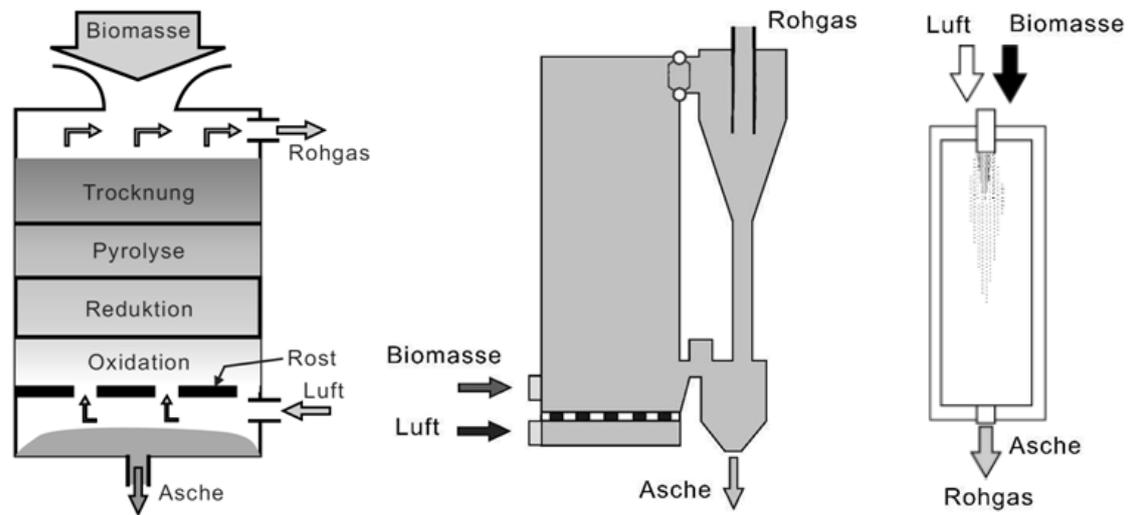


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Festbett-Gegenstromvergaser, eines zirkulierenden Wirbelschichtvergaser und eines Flugstromvergaser [2, 35]

Festbettvergaser sind der einfachste und bisher am häufigsten eingesetzte Vergasertyp. Beim Festbettvergaser werden die Brennstoffpartikel durch das Vergasungsmittel nicht bewegt. Der Brennstoff wandert normalerweise von oben nach unten, wo der Ascheabzug erfolgt, durch den Reaktor und wird dabei vergast. Je nach Richtung der Gasströmung relativ zum Brennstoff unterscheidet man Festbettvergaser in Gegen- und Gleichstromvergaser. Festbettvergaser werden im Allgemeinen atmosphärisch mit Luft als Vergasungsmittel betrieben und sind in ihrer Baugröße auf wenige MW_{th} Feuerungswärmeleistung beschränkt. Typische Anlagen in Kombination mit einem BHKW zur Stromerzeugung haben eine Leistung von etwa $500 \text{ kW}_{\text{el}}$, wobei Gegenstromvergaser tendenziell eine größere Leistung als Gleichstromvergaser aufweisen. Außerdem reagieren Festbettvergaser oft sensibel auf Schwankungen in der Brennstoffqualität. Ein weiteres Problem ist insbesondere bei Gegenstromvergasern der hohe Teergehalt im Rohgas [2, 35]. Aus diesen Gründen sind Festbettvergaser zur Wasserstoffherzeugung schlecht geeignet und werden in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

In Wirbelschichtvergasern werden die Brennstoffpartikel zusammen mit einem Bettmaterial mithilfe eines Vergasungsmittels fluidisiert. Dadurch ergibt sich eine gute Durchmischung, die zu einer homogenen Temperaturverteilung und einer guten Wärme- und Stoffübertragung führt. Wirbelschichtreaktoren lassen sich in stationäre und zirkulierende Systeme einteilen. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten wird kaum Bettmaterial ausgetragen, es bildet sich eine stationäre Wir-

belschicht. Bei zirkulierenden Wirbelschichten wird das Bettmaterial durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten nach oben ausgetragen und über einen Zyklon zurückgeführt. Zusätzlich wurden Wirbelschichtvergaser entwickelt, die aus zwei kombinierten Wirbelschichten bestehen.

Wirbelschichtvergaser können mit allen bekannten Vergasungsmitteln und mit zusätzlichem Anlagenaufwand druckaufgeladen betrieben werden. Vorteile der Wirbelschicht liegen in der im Verhältnis zum Durchsatz geringen Baugrößen und der guten Regelbarkeit. Außerdem ist die Feuerungswärmeleistung von Wirbelschichten nach oben kaum limitiert und kann weit über 100 MW_{th} betragen [35]. Bisher ausgeführte Anlagen liegen allerdings meist im Bereich einiger MW_{th} [2]. Nachteilig sind der erhöhte anlagentechnische Aufwand im Vergleich zu Festbettvergäsern und der durch die hohen Gasgeschwindigkeiten erhöhte Staubaustrag mit dem Rohgas. Wirbelschichtvergaser sind aufgrund ihres zuverlässigen Betriebs und der bei Einsatz von Dampf, Sauerstoff oder Dampf/Sauerstoff-Gemischen vorteilhaften Gaszusammensetzung für die Wasserstoffherstellung im Bereich einiger MW_{th} Feuerungswärmeleistung gut geeignet. Aus diesem Grund basiert der Großteil der in dieser Arbeit betrachteten Verfahren auf der Wirbelschichtvergasung.

Beim Flugstromvergaser wird der Brennstoff zusammen mit dem Vergasungsmittel eingeblasen. Die Vergasung erfolgt während des pneumatischen Transportes durch den Reaktor. Um fein verteilt eingeblasen werden zu können und entsprechend kurze Reaktionszeiten zu erreichen, muss der Brennstoff in feiner Körnung oder als Slurry vorliegen. Im Falle der Biomassevergasung wird die Biomasse bei den bisher ausgeführten Anlagen stets in einer ersten thermochemischen Stufe, beispielsweise durch Pyrolyse, vorbehandelt [51]. Flugstromvergaser werden im Vergleich zu Wirbelschicht- und Festbettvergäsern bei wesentlich höheren Temperaturen von 1.200 bis 2.000 °C oft mit Sauerstoff als Vergasungsmittel betrieben [35]. Die Asche wird flüssig als Schlacke abgezogen. Aufgrund der hohen Temperaturen enthält das Rohgas nahezu keine Teere und nur sehr geringe Mengen an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie Methan. Flugstromvergaser sind gut für einen druckaufgeladenen Betrieb geeignet. Ein Nachteil ist der relativ hohe technische Aufwand und die damit verbundenen hohen Investitionskosten zur Beherrschung der hohen Temperaturen und zur Konditionierung des Brennstoffs. Aufgrund dessen werden Flugstromvergaser bisher bevorzugt in großen Anlagen mit Feuerungswärmeleistungen von einigen 100 MW_{th} zur Kohlevergasung eingesetzt [52]. Aufgrund der guten Rohgasqualität eignen sich Flugstromvergaser aus technischer Sicht gut für die Wasserstoffherstellung.

4 Thermochemische Wasserstoffherstellung aus Biomasse

Den Sonderverfahren können spezielle mehrstufige Prozesse wie beispielsweise der „Blaue Turm“ oder der „Viking-Vergaser“ der Dänisch Technischen Universität zugeordnet werden [51]. Ein weiteres in dieser Arbeit betrachtetes Sonderverfahren ist die hydrothermale Vergasung. Sie unterscheidet sich stark von allen anderen Vergasungsverfahren, da hierbei nasse, fließfähige Biomasse in überkritischem Wasser bei Temperaturen über 374 °C und Drücken über 221 bar umgesetzt wird. Trockene Biomassen wie Holz können hingegen nur nach aufwändiger Konditionierung eingesetzt werden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der annähernd teerfreien Zusammensetzung und dem hohen Druck des Rohgases. Die Nachteile liegen in dem für die Beherrschung der anspruchsvollen Prozessbedingungen notwendigen hohen anlagentechnischen Aufwand.

4.3.3 Gaszusammensetzung

Die nach der Vergasung im Rohgas hauptsächlich auftretenden Komponenten sind H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, höhere Kohlenwasserstoffe und bei Luftvergasung N₂. Die wesentlichen Störkomponenten sind Staub, Teer, Alkalimetall-, Schwefel-, Stickstoff- und Halogenverbindungen. Insbesondere der Teergehalt ist kritisch und hat bereits bei einer Vielzahl von Anlagen den stabilen und dauerhaften Betrieb verhindert [2]. Teere sind höhere Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich bei der Pyrolyse entstehen und bei Temperaturen unter 400 °C auskondensieren [51]. Das kann zur Verschlackung von Anlagenteilen führen. Die genaue Zusammensetzung des Rohgases ist stark von Faktoren wie Vergasungsmittel, Brennstoff und Reaktortyp abhängig. Anhaltswerte sind in Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6: Bereiche typischer Zusammensetzungen des trockenen Rohgases aus der atmosphärischen Vergasung von Holz mit Luft bzw. Dampf/Sauerstoff (Mittelwerte in Klammern) [35]

Bestandteil		Vergasungsmittel	
		Luft	Dampf/O ₂
H ₂	Vol.-%	6,0 – 19 (12,5)	26 – 55 (38,1)
CO	Vol.-%	9,0 – 21 (16,3)	20 – 40 (28,1)
CO ₂	Vol.-%	11 – 19 (13,5)	15 – 30 (21,2)
CH ₄	Vol.-%	3,0 – 7,0 (4,4)	4,0 – 14 (8,6)
C ₂₊	Vol.-%	0,5 – 2,0 (1,2)	1,5 – 5,5 (3,0)
N ₂	Vol.-%	42 – 60 (52)	~ 0
H _u	MJ/m ³ _{i.N.}	3,0 – 6,5 (5,1)	12 – 16 (13,2)



4.3 Grundlagen der Vergasung

Die Effizienz eines Vergasungsreaktors wird durch den Kaltgaswirkungsgrad angegeben, der das Verhältnis der chemisch gebundenen Energie im Rohgas zum Energiegehalt der eingesetzten Biomasse beschreibt:

$$\eta_{\text{KG}} = \frac{\dot{m}_{\text{RG}} \cdot H_{\text{u,RG}}}{\dot{m}_{\text{BM}} \cdot H_{\text{u,BM}}} \quad (4.8)$$



5 Untersuchte Vergasungsverfahren

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten Vergasungsverfahren sind möglichst unterschiedlicher Art und decken alle grundlegend zur Wasserstoffherstellung denkbaren Verfahren ab. Weiteres Auswahlkriterium ist der Stand der Technik. So wurden mit allen Verfahren bereits Betriebserfahrungen gesammelt. Manche Verfahren sind technisch bereits nahezu ausgereift, andere befinden sich noch im Demonstrationsstadium und bei wieder anderen ist die Zukunft offen.

5.1 FICFB-Zweibettwirbelschichtverfahren

Das FICFB-Verfahren (Fast Internal Circulating Fluidised Bed) ist ein spezielles allothermes Vergasungsverfahren. Es wurde in den 90er Jahren gemeinsam vom Institute of Chemical Engineering der TU Wien und AE Energietechnik entwickelt [53]. Dem FICFB-Prozess ähnliche Konzepte werden auch in anderen Teilen der Welt verfolgt, so z. B. die von Battelle/Ferco entwickelte 40 MW_{th} Anlage in Burlington, Vermont, USA [54]. Das grundlegende Prinzip ist eine räumliche Trennung der endothermen Vergasungsreaktionen von den exothermen Verbrennungsreaktionen, was über zwei gekoppelte Wirbelschichten realisiert wird. Dadurch ist es möglich ein nahezu stickstofffreies, wasserstoff- und heizwertreiches Gas zu erzeugen. Das FICFB-Verfahren hat im Vergleich zu anderen Vergasungsverfahren durch die allotherme Betriebsweise den Vorteil, dass das hochwertige Rohgas ohne Einsatz von Sauerstoff als Vergasungsmittel und einer dafür notwendigen energieaufwändigen Luftzerlegung hergestellt werden kann.

In Abbildung 5 ist das Schema des FICFB-Vergasers in Güssing dargestellt. Die Biomasse wird der ersten, stationären Wirbelschicht zugeführt. Dort laufen die endothermen Vergasungsreaktionen mit Dampf als Vergasungs- und Fluidisierungsmittel ab. Die Biomasse wird nur teilweise umgesetzt. Zurück bleibt unvergaster Koks. Der nicht umgesetzte Koks und das Bettmaterial gelangen über eine Rutsche in die Verbrennungswirbelschicht. In dieser mit Luft fluidisierten, zirkulierenden Wirbelschicht wird der Koks verbrannt und dadurch das Bettmaterial erwärmt. Das erhitzte Bettmaterial wird nach der Verbrennungswirbelschicht in einem Zyk-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

Ion vom Rauchgas abgetrennt und wieder der Vergasungswirbelschicht zugeführt. Dort stellt das Bettmaterial die Wärme für die endothermen Vergasungsreaktionen bereit. Zur gezielten Regelung der Temperaturverhältnisse, die einen erheblichen Einfluss auf den Vergasungsprozess haben, kann der Verbrennungswirbelschicht zusätzlicher Brennstoff in Form von Rohgas oder Biomasse zugeführt werden [53].

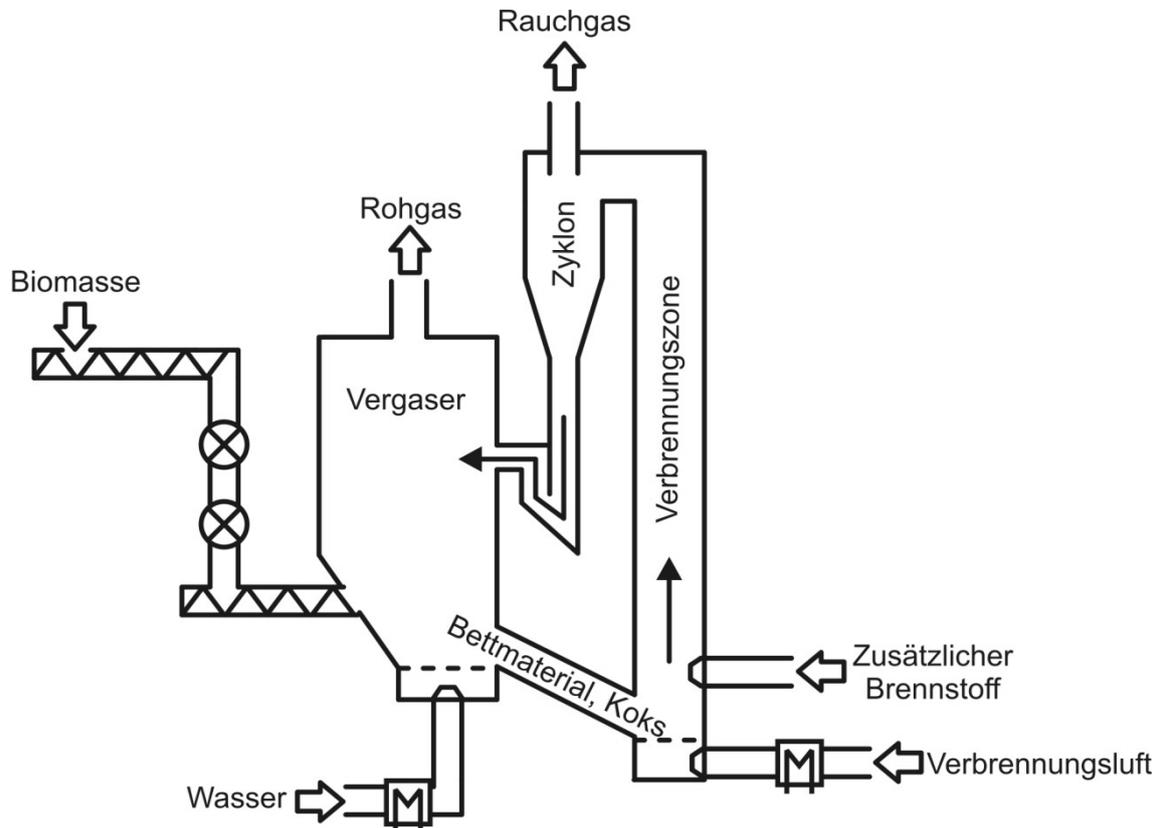


Abbildung 5: Schema des FICFB-Vergasers nach [53]

Die ersten Experimente mit dem FICFB-Vergaser wurden 1993 an einer 10 kW_{th} Technikumsanlage am Institute of Chemical Engineering durchgeführt. Nach erfolgreichem Betrieb wurden 1995 und 2000 größere Pilotanlagen mit 100 kW_{th} bzw. 500 kW_{th} errichtet [55]. An diesen Anlagen wurden Experimente mit verschiedenen Bettmaterialien und Brennstoffen durchgeführt und der Einfluss von Temperatur und D/C-Verhältnis untersucht [53]. Im Jahr 2001 wurde schließlich die 8 MW_{th} Demonstrationsanlage in Güssing, Österreich, in Betrieb genommen. Diese Anlage hat eine maximale elektrische Leistung von 2 MW_{el}, zusätzlich werden 4,5 MW_{th} Fernwärmeleistung ausgekoppelt. Nach anfänglichen Schwierigkeiten konnte die Anlage in den letzten Jahren zuverlässig und mit hoher Verfügbarkeit betrieben werden. Anfang 2009 konnten so bereits über 45.000 h Betriebszeit nachgewiesen werden [56]. Aufgrund des problemlosen Betriebs und der Förde-

Die Anlage für Ökostrom in Österreich läuft der Vergaser kostendeckend [57]. Die Anlage in Güssing ist in dieser Arbeit die Referenz für den FICFB-Prozess und wird im Folgenden genauer beschrieben.

Die Holzhackschnitzel werden der Vergasungswirbelschicht mit einem Wassergehalt von etwa 25 bis 35 % [58] über einen Trogkettenförderer und eine Zellenrad-schleuse zugeführt. Die Vergasungswirbelschicht wird mit ca. 500 °C heißem Dampf fluidisiert. Es herrschen Temperaturen zwischen 850 und 900 °C [2, 58]. In Abhängigkeit von den Prozessbedingungen bleiben in der Vergasungswirbelschicht etwa 15 bis 25 % des in der Biomasse vorliegenden Kohlenstoffs als nicht umgesetzter Koks zurück [2, 59, 60]. Dabei kann angenommen werden, dass der Koks ausschließlich aus Kohlenstoff besteht [59]. Der Koks, ein Teil des Rohgases sowie Reststoffe aus der Gasreinigung werden in der Verbrennungswirbelschicht mit Luft verbrannt. Die Temperatur in der Verbrennungswirbelschicht liegt typischerweise 40 bis 70 K über der Vergasungstemperatur [58] und wird über die Menge an zurückgeführtem Rohgas eingestellt. Das erhitzte Bettmaterial wird über einen Zyklon wieder der Vergasungswirbelschicht zugeführt. Der Druck liegt in beiden Wirbelschichten annähernd bei Umgebungsdruck. Als Bettmaterial wird Olivin eingesetzt, das in geringen Mengen kontinuierlich neu zugegeben werden muss. Der Kaltgaswirkungsgrad der Anlage liegt bei etwa 70 % [61].

Das Rohgas aus der Vergasungswirbelschicht hat folgende typische Zusammensetzung:

Tabelle 7: Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases der Anlage in Güssing [57]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	35 - 45 Vol.-%
CO	25 - 30 Vol.-%
CO ₂	~ 20 Vol.-%
CH ₄	~ 10 Vol.-%
C ₂ H ₄	2 - 3 Vol.-%
N ₂	2 - 5 Vol.-%
Teere	2 - 3 g/m ³ _{i.N.}
<i>H_u</i>	<i>> 12 MJ/m³_{i.N.}</i>

Es ist der verhältnismäßig hohe Gehalt an Wasserstoff, der geringe Gehalt an inerten Bestandteilen und der daraus resultierende hohe Heizwert zu erkennen. Positiv zu erwähnen ist außerdem der aufgrund der katalytischen Wirkung des Olivins

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

verhältnismäßig niedrige Teergehalt. Neben den Gasbestandteilen enthält das Rohgas noch erhebliche Mengen an Staub, bestehend aus Bettmaterial, Asche und geringen Mengen an Kohlenstoff.

Als erster Gaskonditionierungsschritt nach dem Vergaser wird in der Anlage in Güssing das Rohgas in einem Rohrbündelwärmetauscher zur Fernwärmeerzeugung auf eine Temperatur von 150 bis 180 °C abgekühlt [2]. Die dabei teilweise auskondensierenden Teere und der Staub werden im darauffolgenden Gewebefilter entfernt. Dieser ist mit einem Precoatisierungsmaterial zum Schutz vor den Teeren beschichtet. Der anfallende Filterkuchen wird periodisch der Verbrennungswirbelschicht zugeführt. Zur kompletten Entfernung der Teere wird das Rohgas anschließend mit Rapsölmethylester bei etwa 40 °C gewaschen. Die dabei anfallende Suspension aus Rapsölmethylester, gelösten Teeren und Wasser wird ebenfalls in der Verbrennungswirbelschicht verbrannt. Nach der Gaswäsche werden etwa 24 % des gereinigten Gases zur Wärmebereitstellung für den Vergasungsprozess zurück in die Verbrennungswirbelschicht geführt [2]. Das verbliebene Gas wird in einem BHKW verstromt.

Das Rauchgas aus der Verbrennungswirbelschicht wird in mehreren Wärmetauschern auf eine Temperatur von etwa 150 bis 200 °C abgekühlt. Die abgeführte Wärme wird zur Luftvorwärmung auf etwa 470 °C, zur Erzeugung von 490 °C heißem Dampf und zur Fernwärmeerzeugung genutzt [2]. Der letzte Schritt ist die Entstaubung in einem Gewebefilter. Der einzige anfallende Reststoff der Anlage ist die nahezu komplett ausgebrannte Flugasche aus dem Rauchgas mit einem Anteil von unter 0,5 % an brennbaren Bestandteilen [62]. Aus den Wirbelschichtreaktoren selbst wird keine Asche abgezogen [63].

2008 ist ein weiterer Vergaser nach dem FICFB-Prinzip in Oberwart, Österreich, in Betrieb gegangen. In dieser Anlage wird durch ein zusätzliches ORC-Modul der elektrische Wirkungsgrad auf über 30 % gesteigert. Weitere Anlagen dieses Typs sind in Senden bei Ulm, Klagenfurt und Villach, Österreich, in Planung, im Bau oder mittlerweile auch in Betrieb [56]. Das FICFB-Verfahren ist also ein ausgereiftes Konzept, das den Demonstrationsstatus durchlaufen hat und im Prinzip Stand der Technik ist.

5.2 AER-Zweibettwirbelschichtverfahren

Das AER-Verfahren (Absorption Enhanced Reforming) wurde in den letzten Jahren maßgeblich vom Zentrum für Solarenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg und der TU Wien weiterentwickelt. Die anlagentechnische Realisierung erfolgt wie beim FICFB-Verfahren durch zwei gekoppelte Wirbelschichten (Abbildung 5). Der entscheidende Unterschied liegt in der Verwendung eines reaktiven, CO_2 -absorbierenden Bettmaterials anstelle eines inerten. Durch das reaktive Bettmaterial wird CO_2 von der Vergasungswirbelschicht in die Verbrennungswirbelschicht transportiert und dadurch die Rohgasqualität und der Wasserstoffgehalt weiter gesteigert, wie in Abbildung 6 dargestellt.

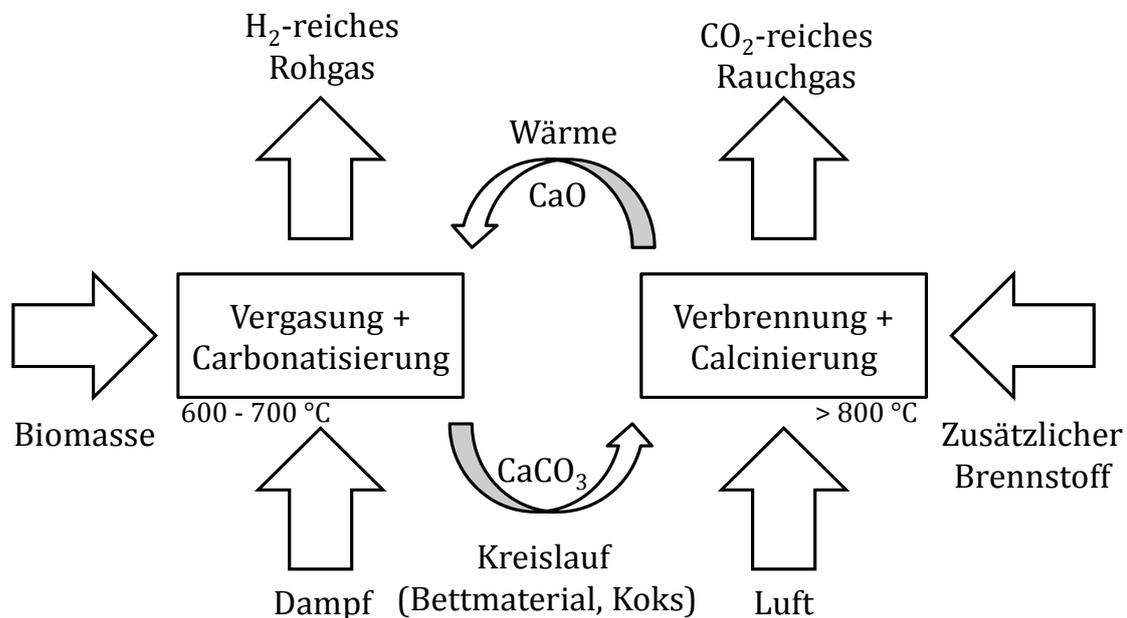
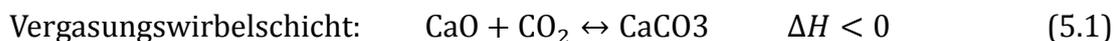


Abbildung 6: Schema des AER-Prozesses nach [64]

Als Bettmaterial dient ein Calciumoxid-basiertes Mineral wie beispielsweise Calcit oder Dolomit. Es laufen folgende Reaktionen ab:



Durch die CO_2 -Absorption (Carbonatisierung) in der Vergasungswirbelschicht bei 600 bis 700 °C werden einerseits durch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts, im Wesentlichen der Wassergas-Shift-Reaktion (2.3), zusätzliche Mengen an H_2 gebildet. Der Gehalt an CO und CO_2 im Rohgas sinkt entsprechend ab. Ande-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

rerseits setzt die Carbonatisierung Wärme für die endotherme Vergasung frei. Das absorbierte CO_2 wird dann in der Verbrennungswirbelschicht bei Temperaturen über 800 °C in einer endothermen Reaktion (Calcinierung) aus dem Bettmaterial ausgetrieben und verlässt das Vergasungssystem mit dem Rauchgas. Mit dem AER-Verfahren können Wasserstoffgehalte von über 70 % und geringe Teergehalte von unter $1\text{ g/m}^3_{\text{i.N.}}$ im Rohgas erreicht werden [65].

In den letzten Jahren wurde der AER-Prozess an Technikumsanlagen mit bis zu $100\text{ kW}_{\text{th}}$ Leistung am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart und am Institute of Chemical Engineering der TU Wien umfangreich erprobt [66]. Besonderes Interesse galt dabei der Untersuchung und der Identifizierung von besonders geeigneten Bettmaterialien. Die beiden Hauptfaktoren für die Auswahl eines Bettmaterials sind einerseits die mechanische Stabilität und andererseits die Absorptionskapazität. Die Elementaranalyse eines Minerals ist nicht ausreichend, um auf die Eignung für den AER-Prozess zu schließen. Ziel ist es, ein Mineral mit einer ähnlichen Stabilität wie das sonst eingesetzte inerte Bettmaterial zu finden, das trotzdem eine ausreichende, möglichst dauerhafte Absorptionskapazität besitzt [64]. Für den Sorbensverbrauch wird ein Wert von 50 bis 100 kg Carbonat pro Tonne Biomasse angestrebt. Mit inertem Bettmaterial liegt der Sorbensverbrauch bei unter 40 kg pro Tonne Biomasse [65].

Nach vielversprechendem Verlauf der Versuche im Technikumsmaßstab wurde im Jahr 2007 die FICFB-Anlage in Güssing testweise unter AER-Bedingungen betrieben. Anlagentechnische Anpassungen wurden dazu nicht vorgenommen. Dennoch konnte die Anlage über 35 h erfolgreich unter AER-Bedingungen betrieben werden [67]. Tabelle 8 zeigt die Gaszusammensetzung des Rohgases bei dieser Testkampagne und zum Vergleich eine für die Pilotanlage der TU Wien typische Gaszusammensetzung.

Tabelle 8: Gaszusammensetzungen und Heizwerte des trockenen Rohgases aus der AER-Vergasung [67]

Bestandteil		Konzentration	
		8 MW _{th} Güssing AER-Testbetrieb	100 kW _{th} TU Wien AER-Pilotanlage
H ₂	Vol.-%	50,6	65,1
CO	Vol.-%	16,5	9,3
CO ₂	Vol.-%	12,5	12,8
CH ₄	Vol.-%	12,9	8,8
C ₂₊	Vol.-%	5,8	2,3
H _u	MJ/m ³ _{i.N.}	14,8	12,0

Es ist deutlich der wesentlich erhöhte Wasserstoffgehalt und der verringerte Gehalt an CO und CO₂ im Rohgas im Vergleich zum normalen FICFB-Verfahren mit inertem Bettmaterial (siehe Tabelle 7) zu erkennen. Der Wasserstoffgehalt des ersten Testbetriebs in Güssing erreichte nicht die Werte des Betriebs in der Pilotanlage. Stattdessen wurden größere Mengen an Kohlenwasserstoffen gebildet. Außerdem kam es aufgrund der nicht angepassten Anlagentechnik und der daraus folgenden verminderten Feststoffverweilzeit zu einem verminderten Kohlenstoffumsatz in der Vergasungswirbelschicht. Trotzdem konnte nahezu der gleiche Kaltgaswirkungsgrad wie mit inertem Bettmaterial erreicht werden [67].

Durch die niedrigeren Temperaturen im Vergasungssystem in einer optimierten Anlage kann prinzipiell ein höherer Kaltgaswirkungsgrad als beim normalen FICFB-Verfahren erzielt werden. Außerdem ist aufgrund der niedrigeren Temperaturen und der Anwesenheit des calciumhaltigen Bettmaterials der Einsatz von Biomassen mit niedrigerem Ascheerweichungspunkt, wie z. B. Stroh, eher möglich [67]. Tendenziell kann die Gaszusammensetzung beim AER-Prozess flexibler eingestellt werden, da diese direkt und stärker als bei anderen Vergasungsverfahren durch die Prozessbedingungen beeinflusst wird.

In Geislingen, Baden-Württemberg, sollte in den letzten Jahren eine Demonstrationsanlage nach dem AER-Prinzip errichtet werden. Die Anlage sollte eine thermische Leistung von 10 MW_{th} besitzen und neben Holz auch halm- und holzartige Landschaftspflegerrückstände umsetzen [67]. Es sollte durch Gasmotor und ORC-Modul eine elektrische Leistung von 3,3 MW_{el} erzeugt werden [56]. Zusätzlich sollte die Technologie weiter optimiert werden und im Rahmen der Forschungsplattform „Biomass-to-Gas“ u. a. die Wasserstoff- und Methanherzeugung sowie der druckaufgeladene Betrieb eines AER-Vergasers untersucht werden [68]. Aus wirt-

schaftlichen Gründen wurde das Projekt, obwohl es bereits bis zur Genehmigung vorbereitet war, gestoppt [69].

5.3 Heatpipe-Reformer

Der BioHPR (Biomass Heatpipe Reformer) ist ein weiteres allothermes Wirbelschichtverfahren. Es wurde von 1999 bis 2007 an der TU München entwickelt und patentiert. Im Rahmen dieser Entwicklung wurden am Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen, heute Lehrstuhl für Energiesysteme, insgesamt drei Versuchsanlagen in Betrieb genommen. Aktuell wird die Technologie von den beiden Lizenznehmern Agnion Technologies GmbH und h s energieanlagen GmbH weiterentwickelt und vertrieben [70, 71]. Das Grundkonzept ist, ähnlich wie beim FICFB-Verfahren, eine allotherme Wasserdampfvergasung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen, stickstoffarmen Rohgases unter Druck. Die zur Vergasung notwendige Energie wird beim BioHPR über Wärmeleitrohre, sogenannte Heatpipes, von der Verbrennungswirbelschicht zur Vergasungswirbelschicht transportiert. Ein Schema des BioHPR ist in Abbildung 7 dargestellt.

Die Biomasse wird durch eine Druckschleuse über einen Fallschacht der oben liegenden stationären Vergasungswirbelschicht zugeführt. Hier wird sie mit Wasserdampf als Fluidisierungs- und Vergasungsmittel bei Temperaturen um 800 °C pyrolysiert und teilweise in Gas umgesetzt. Das Rohgas wird im oberen Teil der Vergasungswirbelschicht abgeführt. Der nicht umgesetzte Pyrolysekoks wird über ein Siphonsystem aus der Vergasungswirbelschicht abgeführt und der darunter liegenden Verbrennungswirbelschicht zugeführt. In der stationären Verbrennungswirbelschicht wird der Koks mit Luft fluidisiert und bei Temperaturen von etwa 900 °C verbrannt. Zusätzlich werden geringe Mengen an Biomasse direkt in die Verbrennungswirbelschicht gefördert, um Temperaturschwankungen zu vermindern [72]. Der Transport der Wärme von der Verbrennungs- in die Vergasungswirbelschicht erfolgt durch die mit reinem Natrium gefüllten Heatpipes. In der Verbrennungszone wird das flüssige Natrium unter Wärmeaufnahme verdampft. Der Natriumdampf steigt nach oben und kondensiert in der Vergasungszone unter Wärmeabgabe. Das flüssige Natrium fließt dann wieder zurück in die Verbrennungszone, sodass sich in den Heatpipes ein Kreislauf einstellt. Der Vorteil der Heatpipes liegt darin, dass sie die Wärmeübertragung zwischen Verbrennungs- und Vergasungswirbelschicht ohne gleichzeitigen Stoffaustausch ermöglichen.

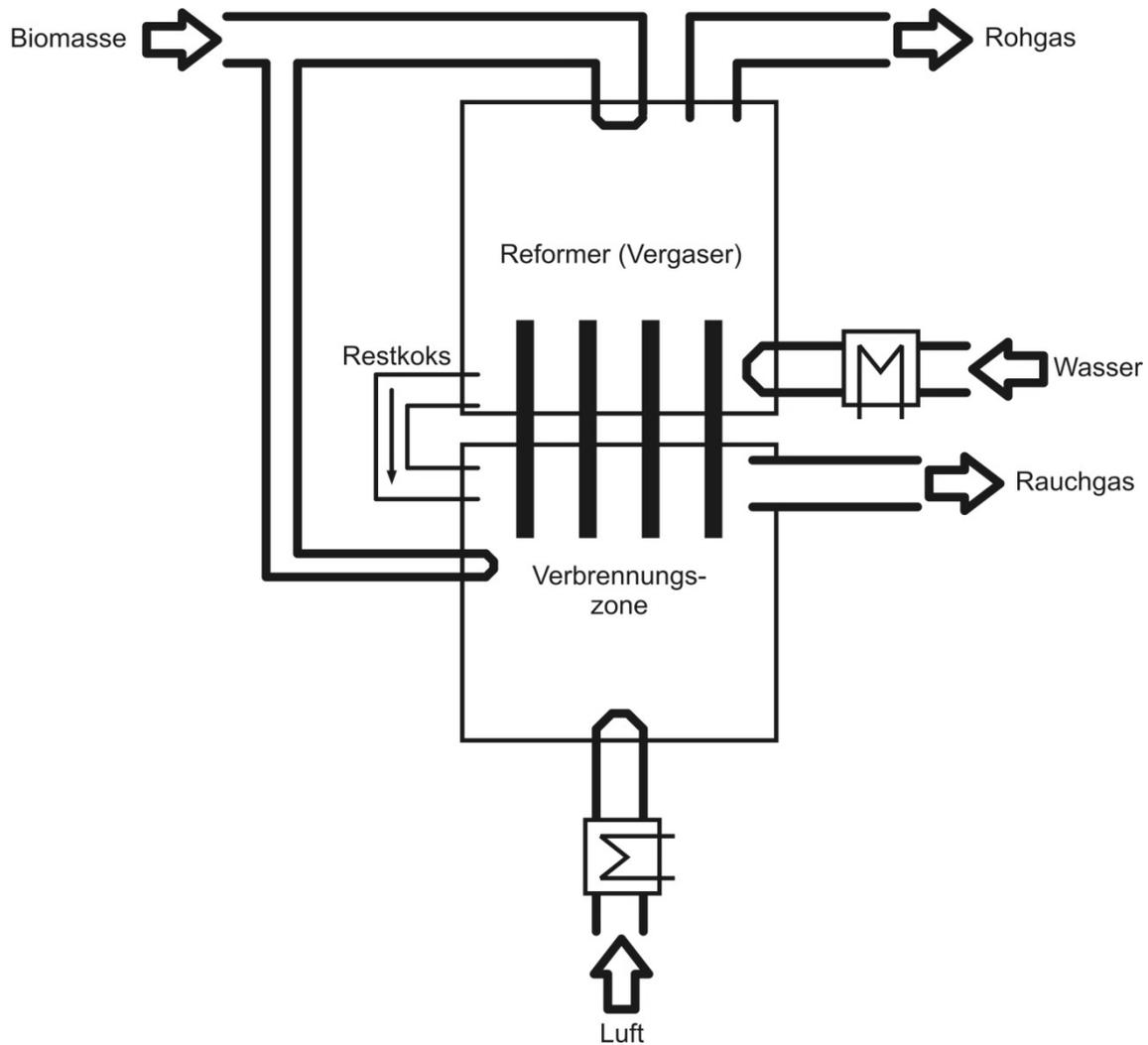


Abbildung 7: Schema des BioHPR nach [71]

Die Vergasungswirbelschicht des BioHPR kann druckaufgeladen betrieben werden, um ein Rohgas unter Druck zu erzeugen. Der typische Vergasungsdruck liegt bei 5 bar. Die Verbrennungswirbelschicht kann trotzdem atmosphärisch betrieben werden, da das Siphonsystem für die gaseitige Trennung sorgt [73 - 75]. Die typische Gaszusammensetzung ist in Tabelle 9 aufgetragen.

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

Tabelle 9: Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem BioHPR [74, 75]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	40 - 50 Vol.-%
CO	15 - 25 Vol.-%
CO ₂	15 - 25 Vol.-%
CH ₄	5 - 10 Vol.-%
C ₂₊	1 - 2 Vol.-%
N ₂	0 - 5 Vol.-%
H _u	~ 10,5 MJ/m ³ _{i.N.}

Die Gaszusammensetzung ist von einer Vielzahl von Faktoren wie Druck, D/C-Verhältnis und Temperatur abhängig. Es entsteht aber immer ein wasserstoff- und heizwertreiches Produktgas, das eine ähnliche Zusammensetzung wie das Rohgas aus der FICFB-Vergasung hat (siehe Tabelle 7). Das ursprüngliche Gasnutzungskonzept sieht den Einsatz des nicht weiter aufbereiteten und auf etwa 400 °C gekühlten Rohgases in einer Mikrogasturbine vor. Da das Rohgas vor der Verbrennung in der Gasturbine nicht unter die Temperatur der Teerkondensation abgekühlt wird, wird hier die Teerproblematik umgangen [73]. Andere Konzepte sehen die Aufbereitung des Rohgases zu reinem Methan vor [70, 76].

Nach der Erprobung des Technologie an den Technikumsanlagen der TU München mit etwa 100 kW_{th} Feuerungswärmeleistung ging im Jahr 2008 in Neufahrn bei München ein BioHPR von h s energieanlagen mit 500 kW_{th} als Demonstrationsanlage in Betrieb. Diese Anlage ist auf einen Vergasungsdruck von 5 bar ausgelegt und das Rohgas soll in einer Mikrogasturbine zur Stromerzeugung genutzt werden. Die sensible Wärme des Rauchgases wird zur Verbrennungsluftvorwärmung auf 400 bis 500 °C, zur Dampferzeugung und zur Fernwärmeauskopplung genutzt. Das heiße Rohgas wird vor Eintritt in die Gasturbine auf etwa 400 °C gekühlt und dabei der Dampf zur Vergasung auf 550 bis 600 °C überhitzt [72, 73]. Durch den druckaufgeladenen Betrieb ist vor der Gasturbine keine weitere Verdichtung erforderlich. Die Anlage ist für die Erzeugung einer elektrischen Leistung von 110 kW_{el} und einer thermischen Leistung von 350 kW_{th} ausgelegt [73].

Seit Mai 2011 wird in Grassau, Bayern auf dem Biomassehof Achenal ein weiterer BioHPR von der Firma Agnion Technologies GmbH errichtet. Diese Anlage wird größer sein und eine elektrische Leistung von 360 kW_{el} sowie eine Wärmeauskopplung von bis zu 670 kW_{th} ermöglichen. Die Feuerungswärmeleistung beträgt

1,3 MW_{th} [77]. Zusätzlich ist der Bau einer weiteren Anlage der Firma h s energieanlagen GmbH mit 500 kW_{th} Feuerungswärmeleistung in Rheinfelden, Schweiz beabsichtigt [71].

Für den BioHPR ist von der Firma h s energieanlagen GmbH eine Feuerungswärmeleistung von 500 kW_{th} als Standardgröße vorgesehen [73]. Allerdings sind für die Zukunft auch größere Anlagen angedacht [72]. Die Firma Agnion Technologies GmbH hat für die Markteinführung eine Anlagengröße von 1,3 MW_{th} Feuerungswärmeleistung gewählt [70]. Das neueste Konzept der Firma h s energieanlagen GmbH, genannt TurboHPR, sieht vor, die Wärme für die Vergasungswirbelschicht direkt aus der Brennkammer einer Gasturbine bereitzustellen. So ist die Verbrennungswirbelschicht nicht mehr notwendig [78].

Es handelt sich beim BioHPR also in erster Linie um ein System, was besonders zur dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung geeignet ist. Die Technologie wurde erfolgreich erprobt und steht aktuell kurz vor der Marktreife, allerdings wurden bisher nur kleine Anlagen errichtet. Die Errichtung von Anlagen im Bereich mehrerer MW_{th} Feuerungswärmeleistung ist aktuell nicht geplant und auch nicht das Primärziel der Entwickler.

5.4 Wirbelschichtverfahren des CUTEC

Beim Vergasungsverfahren der Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH handelt es sich um ein autothermes, zirkulierendes Wirbelschichtverfahren. Als Vergasungsmittel können Luft, Sauerstoff oder eine Mischung aus Dampf und Sauerstoff eingesetzt werden. Primär ist der Einsatz einer Mischung aus Dampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel geplant, um ein möglichst heizwertreiches und inertarmes Rohgas zu erzeugen. Bei diesem Vergaser wird die für die Vergasung benötigte Energie durch eine Teiloxidation und somit durch den Eintrag von Verbrennungsgasen in das Rohgas erreicht. Außerdem benötigt die Vergasung mit Sauerstoff immer eine Luftzerlegungsanlage (LZA), die einen hohen elektrischen Energiebedarf hat.

Das Vergasungsverfahren wurde ab 2002 am CUTEC-Institut entwickelt. Ziel war die Erzeugung eines Synthesegases, das sich zur Erzeugung von BtL-Kraftstoffen eignet. Außerdem sollte der Vergaser eine breite Palette an verschiedenen Edukten umsetzen können. Die Technikumsanlage mit 0,4 MW_{th} Feuerungswärmeleistung wurde daraufhin in enger Kooperation mit der Firma T&M Engineering errichtet

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

und Ende 2004 in Betrieb genommen [79, 80]. Abbildung 8 zeigt ein Schema dieser Anlage.

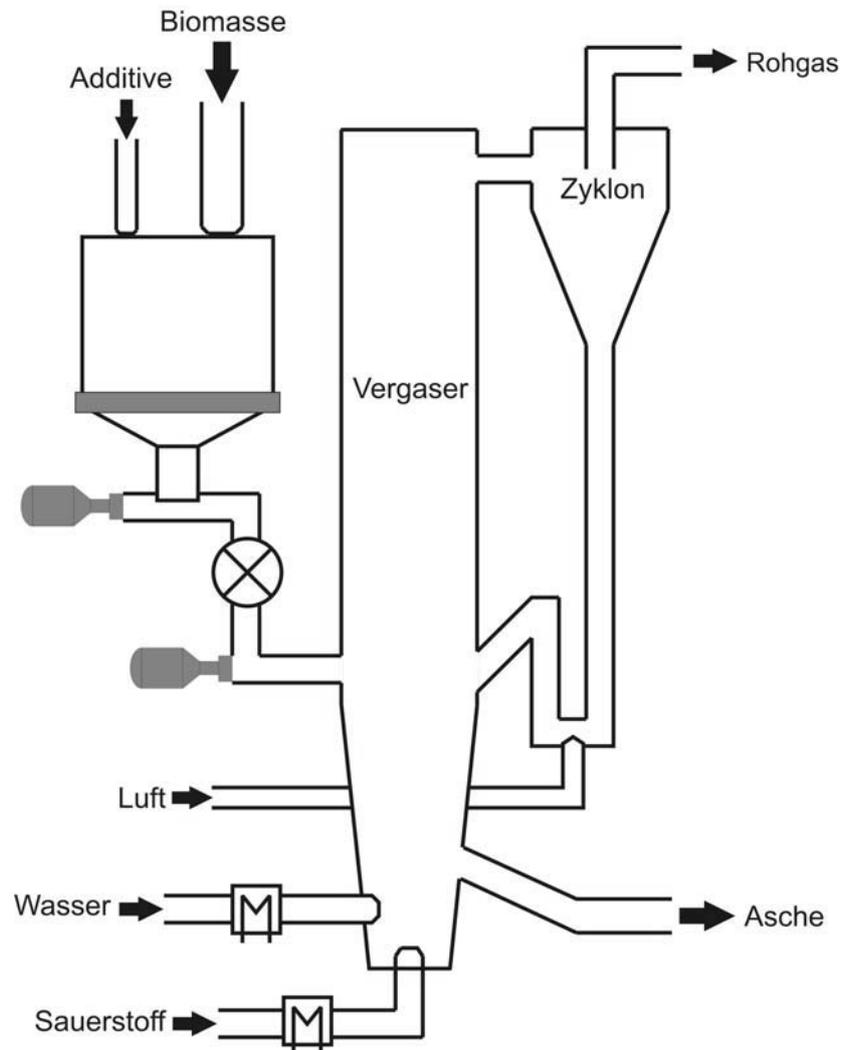


Abbildung 8: Schema des CUTEC-Vergasers nach [79]

Der Brennstoff wird der zirkulierenden Wirbelschicht über eine Brennstoffschnecke und ein Schleusensystem zugeführt. Im normalen Betrieb wird das Wirbelbett von unten mit 400 °C heißem Dampf und Sauerstoff fluidisiert [81]. Der Brennstoff wird in der Wirbelschicht nahezu komplett vergast. Im Zyklon wird das Rohgas vom umlaufenden Bettmaterial getrennt. Im unteren Teil der Wirbelschicht befindet sich ein Abscheabzug. Die Reaktorhülle ist zur Kompensation der bei einer so kleinen Anlage verhältnismäßig hohen Wärmeverluste mit einer elektrischen Widerstandsheizung ausgerüstet [82]. Die Betriebstemperatur kann zwischen 700 und 950 °C eingestellt werden, wobei sich der Betrieb zwischen 800 und 950 °C

empfeht [79, 80]. Ein Betrieb bei niedrigeren Temperaturen ist aufgrund des dann stark ansteigenden Teergehalts im Rohgas kaum sinnvoll [80].

Im CUTEC-Vergaser wurden verschiedene Arten von Biomasse wie u. a. Holz, Weizenstroh, Weizenkörner oder Graspellets umgesetzt [79, 80]. Problematisch beim Betrieb mit anderen Brennstoffen als Holz sind oft der hohe Aschegehalt und die ungünstige Aschezusammensetzung, die zu einem niedrigen Ascheerweichungspunkt führt. Geschmolzene Asche ist unerwünscht und kann zu Verschlackung der Anlage führen. Aus diesem Grund kann der Biomasse im CUTEC-Vergaser 3 bis 5 % Branntkalk als Additiv zugesetzt werden, wodurch sich der Ascheschmelzpunkt erhöht [80]. Auf diese Weise wird beispielsweise ein Betrieb mit Halmgut bei Temperaturen bis 820 °C ermöglicht. Anfang 2009 konnte die Anlage 1.800 Betriebsstunden nachweisen [81]. Der Kaltgaswirkungsgrad in der Versuchsanlage beträgt bis zu 70 % [79]. Eine typische Rohgaszusammensetzung vom Betrieb mit Holz bei Temperaturen von ca. 850 °C ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem CUTEC-Vergaser [80]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	33,1 Vol.-%
CO	24,9 Vol.-%
CO ₂	32,1 Vol.-%
CH ₄	7,6 Vol.-%
C ₂₊	2,2 Vol.-%
N ₂	0,0 Vol.-%
H _u	10,2 MJ/kg

Es ist zu erkennen, dass der Wasserstoffgehalt nicht die Werte der allothermen Vergasungsverfahren mit Wasserdampf erreicht. Außerdem ist durch den autothermen Betrieb der Gehalt an Kohlendioxid höher. Durch Erhöhung des Wasserdampfanteils im Vergasungsmittel und der Vergasungstemperatur kann der Wasserstoffanteil im Rohgas tendenziell weiter gesteigert werden [79]. Typische Teergehalte im trockenen Rohgas bei Vergasungstemperaturen über 800 °C liegen bei 2 bis 15 g/m³_{i.N.} [80].

In der Versuchsanlage wird ein Teil des Rohgases einer Synthesegasreinigung zugeführt. Dort wird zuerst durch keramische Filterkerzen der Staub abgetrennt. In einem anschließenden Schritt wird das Rohgas mit Wasser gequench und zur Entfernung weiterer Störkomponenten mit Wasser und Biodiesel gewaschen. Im Jahr

2009 erfolgte eine Umrüstung auf ein anderes Konzept mit einer Selexol-Wäsche [81]. Abschließend werden übrig gebliebene Störkomponenten wie Schwefelverbindungen und Teere in einem Aktivkohle-Adsorberbett abgeschieden [83]. Das so gereinigte Gas soll dann einer Fischer-Tropsch Synthese zugeführt werden.

In den letzten Jahren wurde in Gronau bei Hildesheim der Bau eines Strohkraftwerkes nach dem Vorbild der CUTEC-Technikumsanlage mit einer Feuerungswärmeleistung von 20 MW_{th} geplant. Das Kraftwerk sollte zur kombinierten Erzeugung von Strom und Wärme dienen. Im Jahr 2009 wurde das Basic Engineering im Rahmen eines FNR-Projektes durchgeführt [84]. Seitdem ist das Projekt allerdings nicht weiter fortgeschritten.

5.5 Druckwirbelschichtverfahren in Värnamo

Beim Vergaser in Värnamo handelt es sich wie beim CUTEC-Vergaser um eine autotherme, zirkulierende Wirbelschicht. Der wesentliche Unterschied liegt im druckaufgeladenen Betrieb bei bis zu 30 bar [85]. Die Anlage in Värnamo mit 18 MW_{th} Feuerungswärmeleistung wurde in den Jahren 1991 bis 1993 von der Sydkraft AB gebaut. Das Vergasungsverfahren wurde von der Sydkraft AB in Kooperation mit Foster Wheeler Energy International Inc. entwickelt. Als damalige Besonderheit sah das ursprüngliche Gasnutzungskonzept eine direkte Nutzung des Rohgases in einer Gasturbine mit nachgeschaltetem Dampfkraftprozess vor. In den Jahren 1993 bis 1999 wurde die Anlage erfolgreich betrieben. Im Jahr 2000 wurde der Demonstrationbetrieb abgeschlossen, ein weiterer Betrieb war nicht wirtschaftlich [86]. Als Vergasungsmittel wurde bisher ausschließlich Luft eingesetzt. Der Einsatz einer Mischung aus Dampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel ist in Planung. Das Anlagenschema ist in Abbildung 9 dargestellt.

Die getrockneten Holzhackschnitzel werden über eine Druckschleuse und Schraubenförderer in die zirkulierende Wirbelschicht eingebracht. Die Wirbelschicht wird mit dem komprimierten Vergasungsmittel, in der Vergangenheit Luft, fluidisiert. Die Betriebstemperatur liegt im Bereich von 950 bis 1.000 °C bei einem typischen Druck von 18 bar [85].

Die Anlage in Värnamo arbeitete nach dem IGCC-Prinzip. Das Gasnutzungskonzept sah entsprechend nach der Vergasung zuerst eine Kühlung auf 350 bis 400 °C und eine anschließende Heißgasfiltration mit Filterkerzen vor. Nach diesen beiden Schritten wurde das ansonsten unbehandelte Rohgas direkt der Brennkammer einer Gasturbine zugeführt. Vorteil dieses Prozesses ist, dass aufgrund des druck-

aufgeladenen Betriebs keine weitere Kompression vor der Gasturbine erforderlich ist. Weiterhin besteht keine Gefahr der Teerkondensation, da das Rohgas nicht wesentlich unter 400 °C abgekühlt wird. Die im Gasturbinenrauchgas und im Rohgas enthaltenen Wärmemengen dienen zur Dampferzeugung. Durch die Kopplung von Gas- und Dampfturbine konnten 6 MW_{el} elektrische Leistung erzeugt werden, was einem elektrischen Wirkungsgrad von 32 % entspricht. Daneben konnte die Anlage noch 9 MW_{th} Fernwärme bereitstellen. Der Betrieb war technisch sehr erfolgreich und es konnten 8.500 Betriebsstunden des Vergasers und 3.600 Betriebsstunden als Gesamtanlage nachgewiesen werden [87].

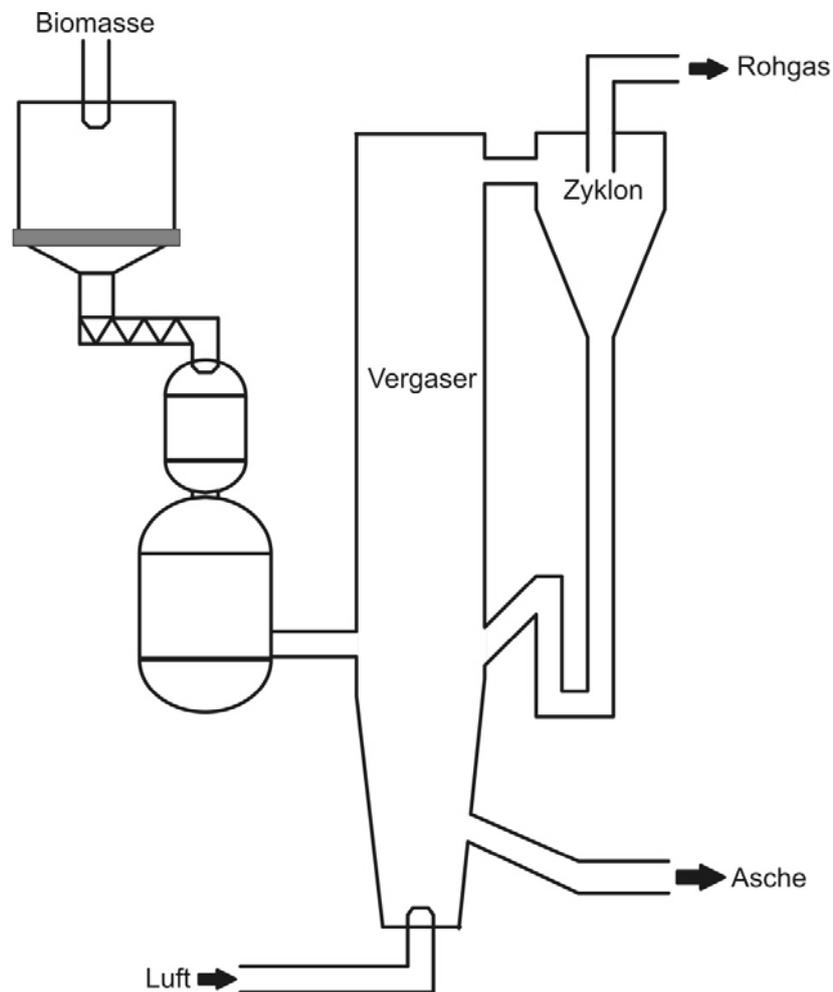


Abbildung 9: Schema des Värnamo-Vergasers nach [87]

Das mit Luft als Vergasungsmittel produzierte Rohgas enthielt große Mengen an inerten Bestandteilen (siehe Tabelle 6). Aufgrund der schlechten Eignung des Rohgases aus dem Luftbetrieb für Synthesen und für die Herstellung von Reinwasserstoff wurde im Rahmen des Chrisgas-Projektes in den Jahren 2004 bis 2010 die Um-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

rüstung der Wirbelschicht in Värnamo auf einen Betrieb mit Dampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel untersucht. Das Projekt hatte die Erzeugung eines Synthesegases zur Produktion verschiedener Biokraftstoffe wie Dimethylether oder auch Wasserstoff zum Ziel. Dazu wurde die Gasaufbereitung mittels Reformierung und CO-Konvertierung untersucht. Ursprünglich sollte im Rahmen des Chrisgas-Projektes bereits die Umrüstung der Anlage in Värnamo durchgeführt werden. Aufgrund von Problemen mit der Finanzierung wurde dies allerdings nicht umgesetzt [86, 88]. Weitergehende Forschungsvorhaben an dieser Anlage wurden Anfang 2011 aufgrund mangelnder Finanzierung ebenfalls eingestellt [89]. Eine für den Betrieb mit Dampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel berechnete Gaszusammensetzung ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Berechnete Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem Värnamo-Vergaser für Dampf/Sauerstoff-Vergasung [90]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	18,9 Vol.-%
CO	19,1 Vol.-%
CO ₂	44,8 Vol.-%
CH ₄	13,2 Vol.-%
C ₂₊	3,0 Vol.-%
H _u	~ 10,5 MJ/m ³ _{i.N.}

Im Vergleich zur Vergasung mit Luft ist der Gehalt an inerten Bestandteilen deutlich geringer. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Anlage in Värnamo von einer Dampf/Sauerstoff-Vergasung ausgegangen, obwohl der für die Wasserstoffherstellung erforderliche zuverlässige Betrieb mit Dampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Aktuell ist völlig offen, ob es an der Anlage in Värnamo dahingehend jemals zu weitergehenden Versuchen kommen wird [89].

5.6 Carbo-V-Prozess von CHOREN

Das Carbo-V Verfahren der Firma CHOREN ist ein zweistufiges, autothermes Flugstromvergasungsverfahren. In der ersten Stufe, dem Niedertemperaturvergaser (NTV), wird die zugeführte Biomasse unter Zugabe von Luft oder Sauerstoff in gasförmige Stoffe und Koks teilvergast. Im eigentlichen Flugstromvergaser, dem Hochtemperaturvergaser (HTV), werden die gasförmigen Zwischenprodukte mit Luft oder Sauerstoff teilverbrannt. In die heißen Reaktionsprodukte wird dann der im

Niedertemperaturvergaser erzeugte Koks eingeblasen und vergast. Das Schema des Vergasers ist in Abbildung 10 dargestellt.

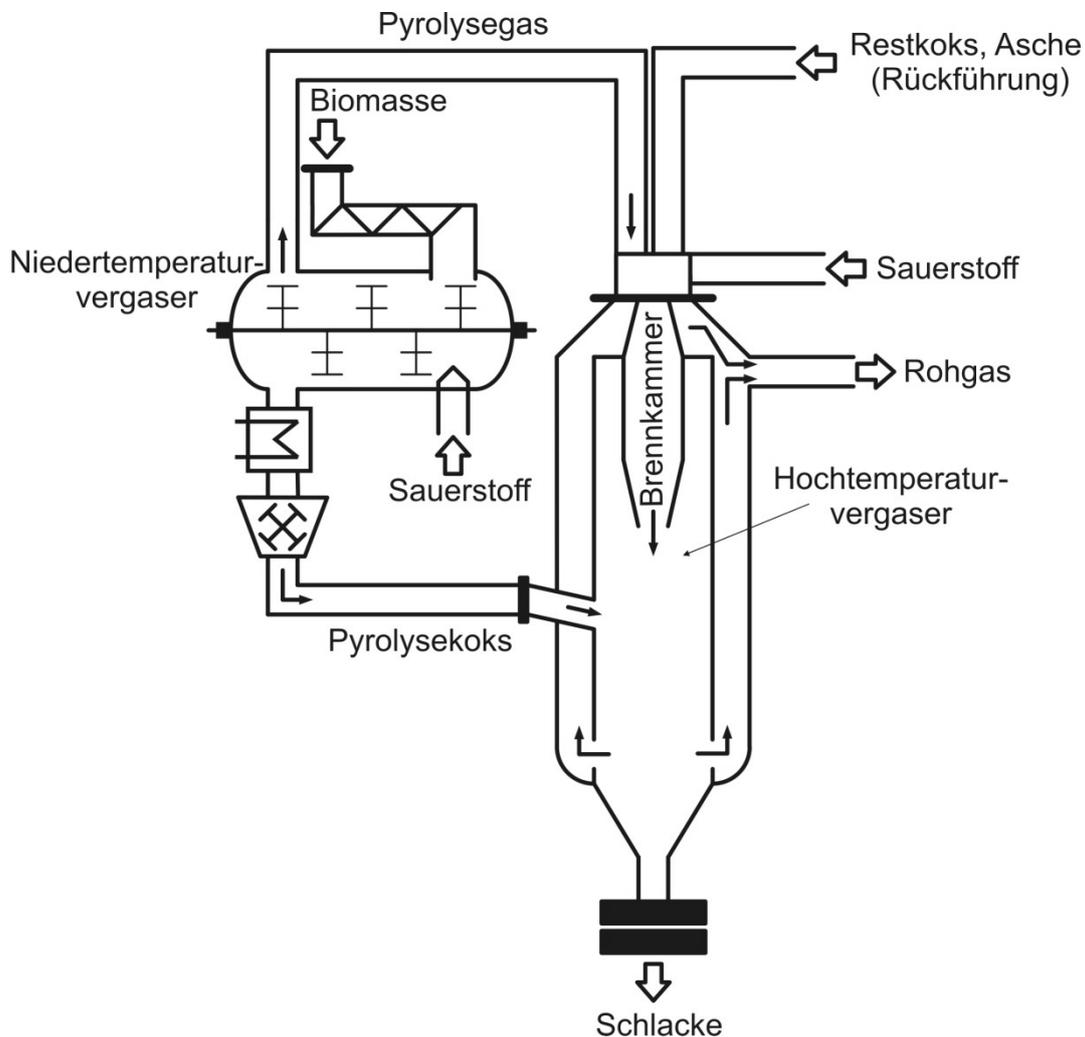


Abbildung 10: Schema des Carbo-V-Vergasers nach [2]

Die auf 15 bis 20 % Wassergehalt vorgetrocknete Biomasse wird dem NTV über ein Schleusensystem zugeführt [5]. Hier wird die Biomasse durch vorgewärmte Luft oder Sauerstoff bei 400 bis 500 °C partiell oxidiert. Es bilden sich ein teerhaltiges Gas und Pyrolysekoks. Der erzeugte Pyrolysekoks wird am Boden des NTV abgezogen, gekühlt, aufgemahlen und in einem Bunker zwischengespeichert. Das im NTV entstandene Gasgemisch wird direkt der Brennkammer des HTV zugeführt. Dort wird das Gasgemisch durch erneute Zugabe von Luft oder Sauerstoff partiell oxidiert. Es stellt sich eine Temperatur von 1.300 bis 1.500 °C ein [5]. Der Reaktormantel wird durch einen thermoöldurchflossenen Kühlschirm, an dem die geschmolzene Asche abfließt, gekühlt [2, 91].

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

Bei den hohen Temperaturen in der Brennkammer werden nahezu alle Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Es ergibt sich ein Gasgemisch, das im Wesentlichen aus CO_2 , CO , H_2 , H_2O und, im Falle von Luftvergasung, N_2 besteht. In das aus der Brennkammer austretende heiße Gasgemisch wird in einem zweiten Schritt, der chemischen Quenche, der aufgemahlene Pyrolysekoks eingeblasen. Der Koks soll dabei möglichst vollständig vergast werden. Durch die ablaufenden endothermen Vergasungsreaktionen soll sich das Gasgemisch je nach Brennkammertemperatur auf Temperaturen von ca. 730 bis 1.230 °C abkühlen [2].

Allerdings ist die Koksvergasung mit Dampf und CO_2 , verglichen mit der Holzpyrolyse, ein langsam ablaufender Prozess, der in nennenswertem Maße erst bei etwa 730 °C beginnt. Zusätzlich wird die Koksvergasung durch Anwesenheit von CO und H_2 , wie im HTV, sehr stark gehemmt [92, 93]. Für die komplette Umsetzung des Pyrolysekokeses wird also eine entsprechend lange Verweilzeit benötigt, die mit sinkenden Temperaturen stark ansteigt. Es ist aus diesen Gründen anzuzweifeln und wurde von CHOREN bisher auch nicht nachgewiesen, dass im HTV der komplette Koks umgesetzt werden kann und Temperaturen, die wesentlich unter 1.230 °C liegen, überhaupt erreicht werden können. Der zuverlässige Betrieb und insbesondere die Austrittstemperatur aus der chemischen Quenche haben allerdings einen sehr großen Einfluss auf die Gesamteffizienz des Verfahrens. Dieser Aspekt wird im Rahmen der Modellierung durch Variation des Koksumsatzes in der chemischen Quenche berücksichtigt.

Bei zu hohen Temperaturen nach der chemischen Quenche kann die Austrittstemperatur durch eine Wasserquenche zusätzlich auf den maximalen Wert von 930 °C gesenkt werden [2]. Der unvergaste Koks und die Asche werden nach einer weiteren Kühlung in einem Gewebefilter abgeschieden und in die Brennkammer zurückgeführt. Dort wird die Asche als flüssige Schlacke abgeführt. Mit dem Carbo-V Verfahren können laut Betreiber Kaltgaswirkungsgrade über 80 % erreicht werden [94], was allerdings niedrige Austrittstemperaturen aus der chemischen Quenche erfordert.

Da das Rohgas im Luftbetrieb eine für die Wasserstoffherstellung ungünstige Gaszusammensetzung aufweist, wird in dieser Arbeit ausschließlich der Betrieb des NTV und des HTV mit O_2 berücksichtigt. Die sich dabei ergebende Gaszusammensetzung ist in Tabelle 12 aufgetragen.

Tabelle 12: Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem Carbo-V-Vergaser bei Sauerstoffbetrieb [95]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	33,7 Vol.-%
CO	41,2 Vol.-%
CO ₂	24,0 Vol.-%
CH ₄	< 0,1 Vol.-%
N ₂	1,1 Vol.-%
H _u	8,3 MJ/m ³ _{i.N.}

Das Carbo-V-Verfahren wurde ab 1998 in einer 1 MW_{th}-Pilotanlage in Freiberg erprobt. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Einsatzmaterialien, z. B. Holzhackschnitzeln, Strohpellets und Kunststoffen durchgeführt [2]. In dieser Anlage wurden das Vergasungsverfahren und die sich am Endprodukt orientierenden Gasaufbereitungen über mehr als 20.000 Betriebsstunden mit Luft oder Sauerstoff als Vergasungsmittel getestet. Die Vergasung fand bei atmosphärischem Druck statt. Die Gasreinigung bestand aus einem Gewebefilter und einer zweistufigen Wasserwäsche. Das Reingas diente anfangs nur zur Stromerzeugung in einem BHKW. Ab 2003 wurden daraus auch BtL-Produkte und Methanol hergestellt [5].

Ab 2003 wurde zusätzlich eine größere Vergasungsanlage mit bis zu 45 MW_{th} Feuerungswärmeleistung errichtet. Diese Anlage sollte bei einem Druck von 5 bar mit Sauerstoff als Vergasungsmittel betrieben und zur ersten kommerzielle BtL-Anlage weltweit ausgebaut werden [5]. Seit dem Jahr 2008 befand sich die komplette Anlage inklusive Syntheseeinheit in der Phase der Inbetriebnahme. Mitte 2011 meldete die Firma CHOREN Insolvenz an. Die Beta-Anlage konnte bis dato nicht erfolgreich betrieben werden. Es ist von erheblichen weiteren notwendigen Investitionen auszugehen, bis die Anlage zuverlässig funktionieren wird [96]. Aus diesem Grund ist die Zukunft des Carbo-V-Prozesses momentan offen.

5.7 Bioliq-Prozess des KIT

Das Bioliq-Verfahren des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) basiert ähnlich wie der Carbo-V-Prozess auf einem zweistufigen Flugstromvergasungsverfahren. Die erste Stufe ist eine Schnellpyrolyse, in der die Biomasse in feste, flüssige und gasförmige Bestandteile zerlegt wird. Die gasförmigen Produkte werden zur Beheizung der Pyrolyse verbrannt. Aus den festen und flüssigen Bestandteilen werden sogenannte Slurries hergestellt, die anschließend bei hohen Drücken und Tempera-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

turen mit Sauerstoff als Vergasungsmittel im autotherm betriebenen Flugstromvergaser umgesetzt werden können. Abbildung 11 zeigt das Verfahrensschema.

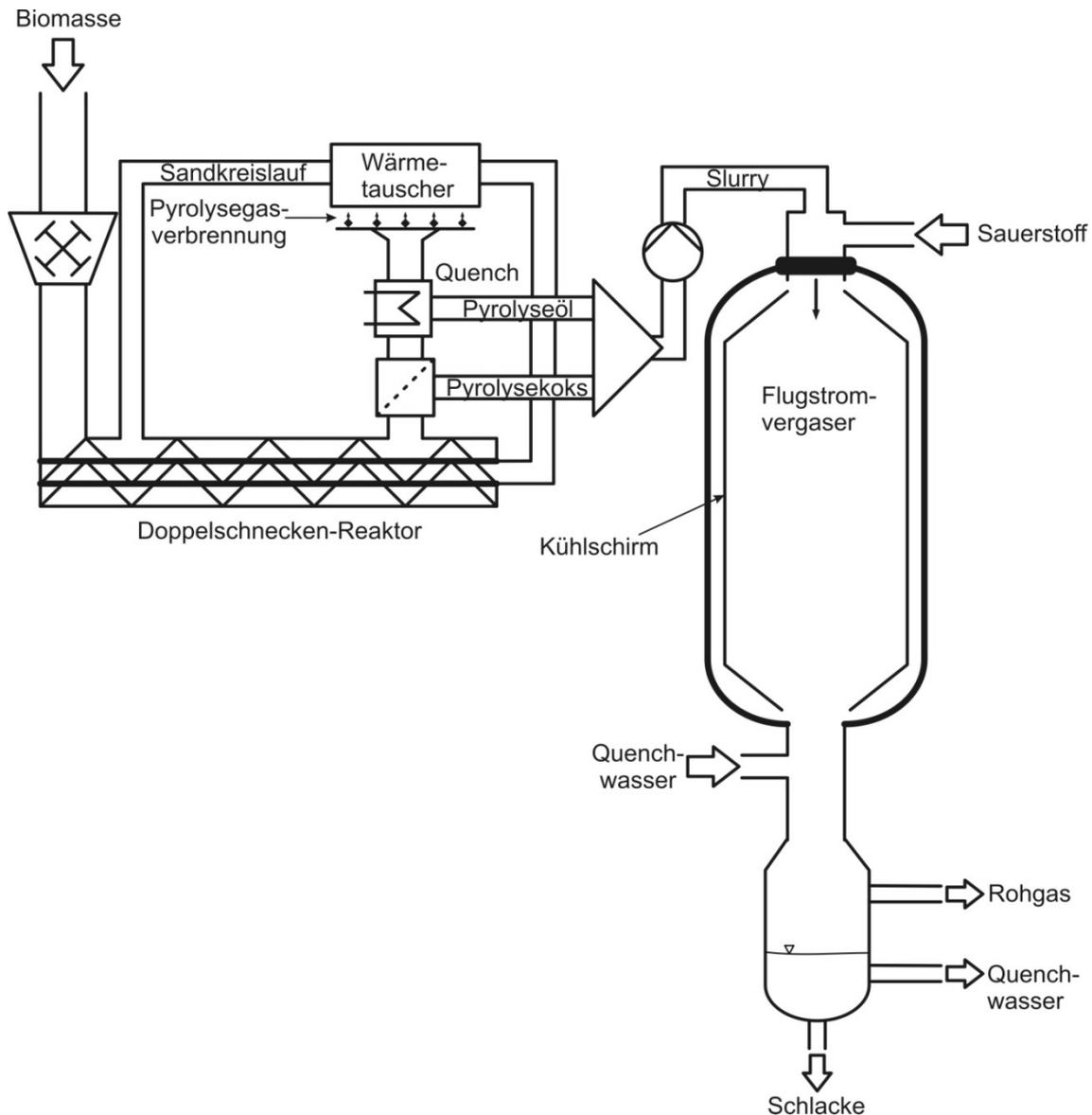


Abbildung 11: Schema des Bioliq-Vergasers nach [97]

Im ersten Schritt wird die Biomasse zerkleinert und dem Doppelschnecken-Mischreaktor zugeführt. Unter Luftabschluss erfolgt die Vermischung mit heißem Sand als Wärmeträger. Die Biomasse wird auf diese Weise sehr schnell, in etwa einer Sekunde, auf ca. 500 °C aufgeheizt und thermisch zersetzt. Bei dieser Schnellpyrolyse wird ein besonders großer Anteil an flüssigen Pyrolyseprodukten erzeugt. So entstehen je nach Betriebsbedingungen 50 bis 60 % Pyrolyseöl, etwa 20 % Pyrolysekoks und 20 bis 30 % gasförmige Produkte [98, 99]. Kritisch ist die Abtren-

nung des Pyrolysekokes vom umlaufenden Wärmeträger Sand. Dies erfolgt im Bioliq-Prozess im Wesentlichen durch eine einfache Schwerkraftabscheidung. In einer inklusive An- und Abfahrvorgängen etwa 100-stündigen Versuchskampagne betrug der Sandverlust 0,6 % der Einsatzgutmenge [100]. Ein zu großer Sandgehalt im Koks und damit im Slurry kann zu Problemen bei der anschließenden Vergasung und zu Erosion in den Leitungen und Düsen führen [101].

Die Pyrolysedämpfe werden durch Quenchen mit kaltem Pyrolysekondensat möglichst schnell abgekühlt und in eine gasförmige und eine flüssige Phase aufgetrennt. Diese Quenche erschwert die Wärmerückgewinnung. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte werden zur Beheizung des umlaufenden Sandes verbrannt. Das Pyrolyseöl wird mit dem Koks zu Slurries vermischt. Ein wichtiger Punkt ist neben der Viskosität der Slurries deren Haltbarkeit, damit sich diese möglichst nicht entmischen oder gar zersetzen. Die hergestellten Slurries besitzen den Vorteil einer hohen volumetrischen Energiedichte und können so auch über weitere Strecken wirtschaftlich transportiert werden. Das Bioliq-Konzept sieht die Slurryherstellung in Anlagen von etwa 100 MW_{th} und eine anschließende Slurry-Flugstromvergasung in einer zentralen Großanlage im GW-Leistungsbereich zur Kraftstoffherstellung vor [102].

Im zweiten Schritt, der eigentlichen Flugstromvergasung, werden die Slurries bei einem Druck von bis zu 80 bar und Temperaturen über 1.200 °C zu einem teerfreien und methanarmen Rohgas umgesetzt [98, 100]. Als Vergasungsmittel dient dabei Sauerstoff. Die Asche schlägt sich flüssig am gekühlten Reaktormantel nieder und läuft so ab. Das Bioliq-Verfahren ist also auch für aschereiche Brennstoffe und für Brennstoffe mit einem niedrigen Ascheschmelzpunkt geeignet. Nach der Flugstromvergasung wird das erzeugte Rohgas exergetisch ungünstig mit Wasser gequenchet [97]. Eine typische Rohgaszusammensetzung ist in Tabelle 13 dargestellt.

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

Tabelle 13: Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases aus dem Bioliq-Prozess [99]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	20 - 30 Vol.-%
CO	43 - 55 Vol.-%
CO ₂	15 - 20 Vol.-%
CH ₄	< 0,1 Vol.-%
N ₂	0 - 2 Vol.-%
H _u	8 - 9 MJ/m ³ _{i.N.}

In weiteren Verlauf des Bioliq-Prozesses wird das Rohgas von Störkomponenten gereinigt. Dazu wird zuerst der Staub mittels eines Keramikfilters abgeschieden. Anschließend werden Sauergase und Alkalien trocken adsorbiert. Im letzten Schritt der Gasreinigung erfolgt eine katalytische Zersetzung der organischen und stickstoffhaltigen Verbindungen [103]. Aus diesem gereinigten Gas können verschiedene Synthesekraftstoffe hergestellt werden.

Im Jahr 2003 ging am KIT eine Technikumsanlage für die Schnellpyrolyse in Betrieb. Slurries aus dieser Anlage wurden 2004 in einem Flugstromvergaser der Firma Future Energy in Freiberg mit 3 bis 6 MW_{th} Feuerungswärmeleistung erfolgreich umgesetzt [99]. Nach diesen Versuchen wird seit 2005 die Bioliq-Pilotanlage am KIT errichtet. Die erste Baustufe, die Schnellpyrolyse mit 2 MW_{th} Leistung, wurde 2008 in Betrieb genommen, konnte aber bis Ende 2010 nicht dauerhaft betrieben werden [100]. In den weiteren Ausbaustufen, der Flugstromvergasung mit 5 MW_{th} Leistung und der Gasaufbereitung sowie Kraftstoffsynthese soll ab Anfang 2013 der Gesamtprozess demonstriert werden. Für den Flugstromvergaser der Firma Lurgi sind zwei Druckstufen von 40 und 80 bar geplant. Für die Gasnutzung sind eine Dimethylether- und eine anschließende Fischer-Tropsch-Synthese vorgesehen [98, 100, 103].

5.8 Hydrothermale Vergasung VERENA des KIT

Die Anlage „VERENA“ (Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe) des KIT ist ein spezielles Vergasungsverfahren zur Umsetzung von Biomasse in überkritischem Wasser, also bei Temperaturen über 374 °C und Drücken über 221 bar. Das VERENA-Verfahren ist eigentlich nicht mit den anderen hier untersuchten Vergasungsverfahren vergleichbar, da es auf andere, feuchtere Bio-

massen ausgerichtet ist und der Prozess auf einem grundlegend anderen Prinzip basiert. Das Prozessschema ist in Abbildung 12 dargestellt.

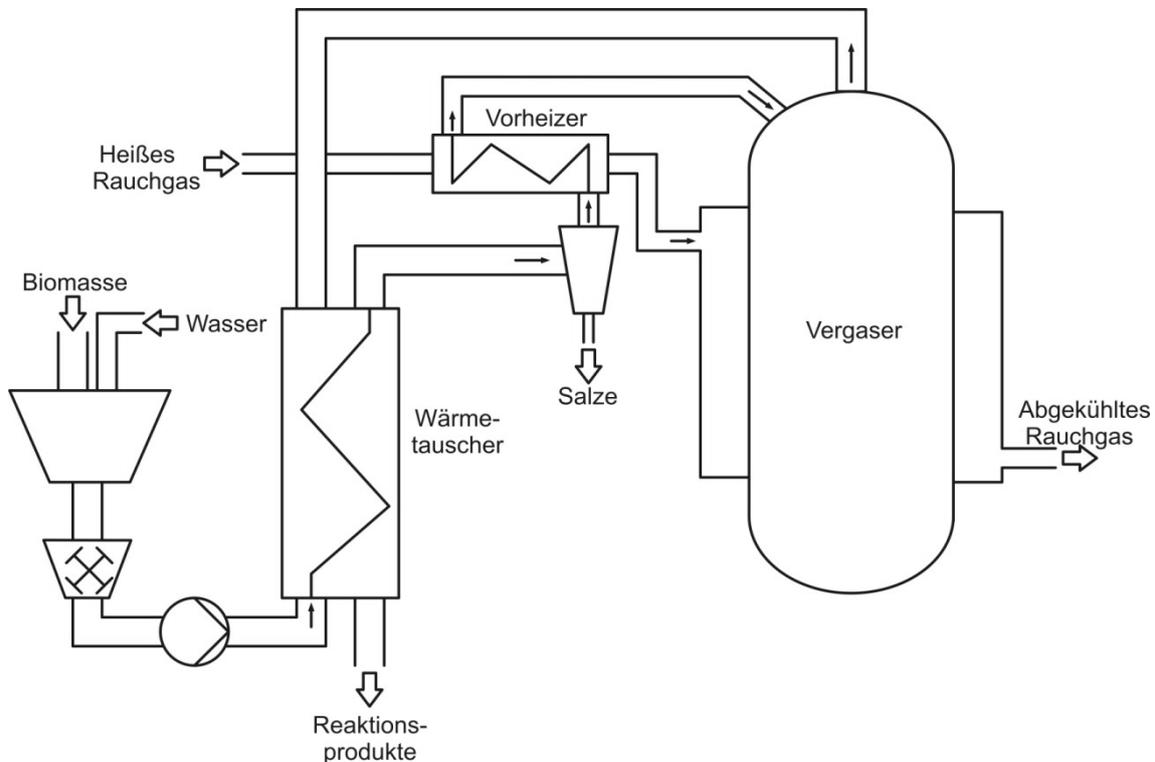


Abbildung 12: Schema des VERENA-Vergasers nach [104]

Je nach Art der Biomasse wird sie vor der Einbringung in den Reaktor vorkonditioniert. Dazu gehört eine geeignete Zerkleinerung, eine Einstellung des Trockensubstanzgehalts und eventuell der Zusatz von katalytisch aktiven Salzen [105]. Das Spektrum einsetzbarer Biomassen ist breit. So können neben organisch belasteten Abwässern oder Schlämmen auch Pflanzen wie Mais, Algen oder Grünschnitt umgesetzt werden [105]. Nach geeigneter Vorkonditionierung lassen sich auch trockene Biomassen wie Holz umsetzen. So haben Guo et al. u. a. Sägemehl vergast [106]. Typische Trockensubstanzgehalte im konditionierten Edukt liegen bei 2,5 bis 20 %. Je höher der Trockensubstanzgehalt ist, desto geringer ist allerdings die spezifische Gasausbeute, das heißt der Biomasseumsatz sinkt [32]. Ein weiteres Problem ist die schlechtere Fließfähigkeit, so sind beispielsweise Suspensionen aus Sägespänen nur bis maximal 15 % Trockensubstanzgehalt pumpbar [106].

Die konditionierte Biomassesuspension wird in einer Hochdruckpumpe auf überkritische Drücke gebracht. Da es sich um ein flüssiges Gemisch handelt, ist der Energieaufwand verhältnismäßig gering. Die Suspension wird über einen Wärme-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

tauscher und einen extern befeuerten Vorheizter dem eigentlichen Vergasungsreaktor zugeführt. Der Reaktor der Anlage VERENA ist auf maximale Prozessbedingungen von 350 bar und 700 °C ausgelegt und wird extern beheizt. Erhöhte Reaktionstemperaturen führen tendenziell zu gesteigerten Gasausbeuten. Typische Verweilzeiten im Reaktor liegen bei wenigen Minuten [32]. Das entstehende Rohgas enthält hauptsächlich H₂, CH₄ und CO₂. Allerdings ist die tatsächliche Gaszusammensetzung stark von den Prozessbedingungen wie Druck, Verweilzeit, Temperatur, Eduktzusammensetzung und Trockensubstanzgehalt im Edukt abhängig. Tabelle 14 zeigt eine beispielhafte Gaszusammensetzung für die Vergasung von Maissilage mit einem Trockensubstanzgehalt von 10 %, ermittelt mit einer kleineren Versuchsanlage am KIT.

Tabelle 14: Gaszusammensetzung und Heizwert des trockenen Rohgases bei hydrothormaler Vergasung von Maissilage (10 % Trockensubstanzgehalt, 350 bar, 700 °C) [32]

Bestandteil	Konzentration
H ₂	22 Vol.-%
CO	1 Vol.-%
CO ₂	40 Vol.-%
CH ₄	29 Vol.-%
C ₂₊	6 Vol.-%
H _u	15 MJ/m ³ _{i.N.}

Auffällig sind der hohe Heizwert, der auf den hohen Methangehalt zurückzuführen ist, und der geringe Gehalt an CO. Der Wasserstoffanteil sinkt tendenziell mit dem Trockensubstanzgehalt im Edukt. Bei diesem Versuch lag die Gasausbeute, die für die hydrothermale Vergasung als der Anteil des Kohlenstoffs der eingesetzten Biomasse, der ins Rohgas überführt wird, definiert ist, bei etwa 84 %. Bei 20 % Trockensubstanzgehalt liegt die Gasausbeute bei etwa 80 %. Der Restkohlenstoff bleibt in Form von flüssigen Produkten und in Form von festen, nicht vergastem Rückständen in dem aus dem Vergaser austretenden Reaktionswasser zurück [32]. Der Energiegehalt dieser kohlenstoff- und energiereichen Stoffe kann bisher im Vergasungsprozess nicht weiter genutzt werden.

Nach Austritt aus dem Reaktor wird das Reaktionsgemisch in einem Wärmetauscher gekühlt, wobei die Biomassesuspension vorgewärmt wird. Nach weiterer Kühlung wird das Produktgemisch zweistufig entspannt und die Gasphase von der Flüssigphase separiert. Durch eine zusätzliche Wasserwäsche kann bei dem vorliegenden hohen Druck ein Großteil des CO₂ abgetrennt werden.

Die Anlage VERENA am KIT wurde im Jahr 2002 als weltweit erste komplett ausgestattete, kontinuierlich betriebene Anlage zur Biomassevergasung in überkritischem Wasser in Betrieb genommen. Der Durchsatz dieser Anlage liegt bei bis zu 100 kg/h. Das Reaktorvolumen liegt bei 35 l [107]. Für die Zukunft sind weitere anlagentechnische Verbesserungen und eine Zusammenarbeit mit der Industrie geplant, um die Technologie zu demonstrieren und anzuwenden. Mittelfristiges Ziel ist es, eine zehnmal größere Anlage als die Anlage VERENA zu errichten [104].

5.9 Diskussion und Auswahl der Vergasungsprozesse

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die vom Verfasser in [13] ermittelten Bandbreiten der Gesamtwirkungsgrade der unterschiedlichen Vergasungsverfahren. Auf dieser Basis werden für die hier vorliegende Arbeit die drei aussichtsreichsten Vergasungsverfahren für die weitere detaillierte Untersuchung ausgewählt, um den Umfang dieser Arbeit einzuschränken. Bei einem Vergleich der in Tabelle 15 dargestellten Ergebnisse mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass in [13] andere und eine größere Vielfalt an Modellvarianten mit zudem anderen Randbedingungen modelliert wurden. Daher unterscheiden sich die in Tabelle 15 aufgeführten und die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse für die jeweiligen Vergasungsverfahren.

Tabelle 15: Übersicht über die Gesamtwirkungsgrade der verschiedenen Vergasungsverfahren [13]

	η_{ges}
FICFB	35,3 - 51,7 %
AER	48,7 - 54,0 %
BioHPR	41,6 - 48,8 %
CUTEC	42,3 - 48,4 %
Värnamo	30,4 - 48,3 %
Carbo-V	46,3 - 53,9 %
KIT	36,2 - 48,8 %
VERENA	19,1 - 40,6 %

Das erste Verfahren, die allotherme FICFB-Zweibettwirbelschichtvergasung ermöglicht es, ein wasserstoff- und heizwertreiches Rohgas herzustellen, ohne dass dafür eine energieaufwändige LZA benötigt wird. Der FICFB-Prozess ist zusätzlich von allen aufgeführten der ausgereifteste. Die in [13] berechneten Wasserstoffausbeuten und Gesamtwirkungsgrade sind im Vergleich zu den anderen Vergasungsver-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

fahren hoch. Der einzige Nachteil dieses Vergasungssystems für die Wasserstoffherstellung kann im Gehalt an kurzkettingen Kohlenwasserstoffen und Teeren im Rohgas gesehen werden, die möglichst vollständig reformiert werden müssen. Dieser Nachteil ist allerdings allen Vergasungsverfahren, außer den Flugstromvergasungsverfahren, gemein und daher kein spezifischer Nachteil des FICFB-Prozesses.

Das AER-Verfahren bietet als Weiterentwicklung des FICFB-Prozesses mit inertem Bettmaterial prinzipiell die gleichen Vorteile wie der ihm zu Grunde liegende Prozess. Zusätzlich ergibt sich durch das reaktive Bettmaterial ein im Vergleich zum FICFB-Prozess weiter gesteigerter Wasserstoffgehalt im Rohgas. Aufgrund der vorteilhafteren Gaszusammensetzung und der niedrigeren Vergasungstemperatur wurden in [13] für das AER-Verfahren die höchsten Gesamtwirkungsgrade ermittelt. Nachteile des AER-Verfahrens liegen im erhöhten Verbrauch an Bettmaterial und den bisher nur eingeschränkt vorhandenen Betriebserfahrungen mit Anlagen in der in dieser Arbeit betrachteten Leistungsgröße von $8,6 \text{ MW}_{\text{th}}$.

Der BioHPR besitzt als dem FICFB-Prozess prinzipiell ähnliches allothermes Vergasungsverfahren hinsichtlich der Rohgasqualität die gleichen Vor- und Nachteile, wobei ebenfalls keine LZA erforderlich ist. Zusätzlich fällt das Rohgas unter Druck an, was einen Teil der für den weiteren Aufbereitungsprozess notwendigen Verdichtung erspart. Der Anfall des Rohgases unter Druck führt aufgrund der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts allerdings zu niedrigen Methanumsätzen im Reformier und damit zu einem niedrigeren Gesamtwirkungsgrad. So wurden vom Verfasser in [13] für den BioHPR niedrigere Gesamtwirkungsgrade als für das AER- und das FICFB-Verfahren ermittelt. Ein schwerwiegenderer Nachteil des BioHPR ist zusätzlich, dass bisher als maximale Leistungsgröße $1,3 \text{ MW}_{\text{th}}$ realisiert wurde. Ein Scale-Up auf Leistungsgrößen von mehreren MW_{th} Feuerungswärmeleistung ist in naher Zukunft nicht zu erwarten, da dieses Vergasungsverfahren dafür nicht entwickelt wurde.

Der CUTEC-Vergasungsprozess ist hinsichtlich der Anlagentechnik eher simpel. Für den autothermen Betrieb des Wirbelschichtvergasers ist eine LZA erforderlich, was insgesamt einen hohen elektrischen Eigenbedarf nach sich zieht. In [13] wurden für den CUTEC-Prozess hohe Wasserstoffausbeuten bei mittleren Gesamtwirkungsgraden berechnet. Nachteilig ist, dass der Vergaser bisher nur im Technikaßstab betrieben wurde, allerdings sollte ein Scale-Up dieser Technologie prinzipbedingt verhältnismäßig gut möglich sein.

5.9 Diskussion und Auswahl der Vergasungsprozesse

Der Värnamo-Vergasungsprozess ist, genau wie der CUTEC-Prozess, ein autothermer Wirbelschichtvergaser. Der wesentliche Unterschied ist, dass der Värnamo-Vergaser bei bis zu 30 bar druckaufgeladen betrieben wird. Druckaufgeladener Betrieb bringt einen erheblichen anlagentechnischen Mehraufwand mit sich. Damit ist zu erwarten, dass die Investitionskosten wesentlich höher als für die nicht druckaufgeladenen Wirbelschichten ausfallen würden. Der positive Effekt des druckaufgeladenen Betriebs ist, dass auf eine weitere energieaufwändige Rohgasverdichtung verzichtet werden kann. Allerdings ist aufgrund des noch höheren Drucks im Vergleich zum BioHPR der Umsatz bei der Kohlenwasserstoffreformierung noch geringer, was zu einer schlechten Wasserstoffausbeute führt. So wurden in [13] für den Värnamo-Prozess eher schlechte Gesamtwirkungsgrade berechnet. Weiterhin wurden bisher keinerlei Erfahrungen im Betrieb dieses Vergasungsverfahrens mit Dampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel gesammelt. Für die nähere Zukunft ist momentan auch nicht mit einer Umrüstung der Anlage in Värnamo zu rechnen.

Der Carbo-V-Prozess als Flugstromvergasungsverfahren hat den Vorteil, dass ein nahezu kohlenwasserstofffreies Rohgas unter Druck erzeugt wird. Aufgrund dessen wird kein Reformier für die Kohlenwasserstoffe benötigt. Eine LZA ist, wie bei allen autothermen Verfahren, erforderlich. In [13] wurden für den Carbo-V-Prozess hohe Gesamtwirkungsgrade ermittelt. Nachteile des Carbo-V-Prozesses liegen in der aufwändigen und dadurch teuren Anlagentechnik. So ist zweifelhaft, ob der Carbo-V-Prozess im Bereich weniger MW_{th} Feuerungswärmeleistung hinsichtlich der Investitionskosten mit den technisch einfacheren Wirbelschichtverfahren konkurrieren kann. Zudem ist der dauerhaft stabile Betrieb des Vergasers und insbesondere der chemischen Quenche bisher nicht sicher nachgewiesen. Für die Simulation wird deswegen im Weiteren der Koksumsatz in der chemischen Quenche variiert.

Das Bioliq-Verfahren hat als weiteres Flugstromvergasungsverfahren die gleichen Vorteile hinsichtlich der Rohgasqualität wie der Carbo-V-Prozess. Gleichzeitig ist auch dieser Prozess durch die zwei Stufen und die hohen Vergasungstemperaturen aufwändig und verhältnismäßig teuer. Weiterhin hat das Verfahren für die Wasserstoffherstellung im betrachteten Leistungsbereich verschiedene Nachteile. Der erste gravierende Nachteil ergibt sich aus der Slurryherstellung. Die Herstellung des Slurries ist im Bioliq-Prozess vorgesehen, um dieses über weite Strecken zu einer zentralen Anlage transportieren zu können. Die räumliche Trennung von Pyrolyse und Vergasung ist für die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Leistungsgröße un-

5 Untersuchte Vergasungsverfahren

nötig und führt im Gegensatz zum Carbo-V-Prozess, wo die gasförmigen Pyrolyseprodukte heiß zum Flugstromvergaser geführt werden, zu erheblichen Quenchverlusten infolge der notwendigen Kühlung der Pyrolyseprodukte. Weitere Quenchverluste entstehen bei der Rohgaskühlung. Das schlägt sich in verhältnismäßig niedrigen Kaltgas- und Gesamtwirkungsgraden nieder [13]. Allerdings ist die Wasserquenche im Gegensatz zur chemischen Quenche beim Carbo-V-Prozess ein unproblematischer Prozessschritt.

Der VERENA-Prozess als Vergasung in überkritischem Wasser ist in dieser Arbeit ein Sonderverfahren. Er wurde für wasserreiche Biomassen entwickelt. Ein Einsatz von Holz ist nicht geplant und auch nicht sinnvoll. Außerdem gibt es den VERENA-Prozess bisher nur in kleinem Maßstab. Zur Beherrschung der extremen Betriebsparameter muss ein beträchtlicher anlagentechnischer Aufwand getrieben werden, der sich vermutlich auch in den Investitionskosten niederschlägt. Negativ auf den Gesamtwirkungsgrad wirkt sich der unvollständige Biomasseumsatz im Vergasungsreaktor aus. Der hohe Druck, mit dem das Reaktionsgemisch anfällt, ist für die Wasserstoffherstellung nicht von Vorteil. Für die Trennung in einer üblichen DWA muss das Gemisch ebenso entspannt werden wie für die Reformierung. Die Reformierung ist für das Erreichen hoher Wasserstoffausbeuten und Gesamtwirkungsgrade erforderlich [13], aber mit zusätzlichem anlagentechnischen Aufwand verbunden. Insgesamt ist der VERENA-Prozess für die Wasserstoffherstellung aus trockener Biomasse keine sinnvolle Option, er steht eher in Konkurrenz zur Umsetzung wasserreicher Biomassen in Biogasanlagen.

Unter Berücksichtigung aller hier aufgeführten Argumente werden die folgenden drei Vergasungsverfahren für die weitere ausführliche Betrachtung ausgewählt:

- FICFB-Zweibettwirbelschichtvergasung
- AER-Zweibettwirbelschichtvergasung
- Zweistufige Carbo-V-Flugstromvergasung

Diese Verfahren haben nach dem momentanen Kenntnisstand das größte Potential für eine tatsächliche Umsetzung und sind auch hinsichtlich der erreichbaren Wirkungsgrade gut. Wirbelschichtvergaser sind für den in dieser Arbeit betrachteten Leistungsbereich besonders gut geeignet, was sich auch in der Auswahl zweier Wirbelschichtverfahren niederschlägt. Trotzdem wurde zusätzlich ein Flugstromvergaser ausgewählt, auch wenn diese Technologie im betrachteten Leistungsbereich vermutlich nicht wirtschaftlich darstellbar ist, um auch diese Technologie zu berücksichtigen.

6 Rohgasreinigung und -konditionierung

In diesem Kapitel werden zuerst die im Rohgas typischerweise vorliegenden Störkomponenten und deren Einfluss auf den Aufbereitungsprozess zu Reinwasserstoff erörtert. Im zweiten Teil werden die für die Aufbereitung zu Reinwasserstoff im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten wesentlichen Reinigungs- und Konditionierungsprozesse dargestellt. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf den Kohlenwasserstoffen und deren Umwandlung, da dieser Schritt einen erheblichen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad hat und von den Störkomponenten stark beeinflusst wird.

6.1 Störkomponenten im Rohgas

Je nach Vergasertyp, Vergasungsbedingungen und Art der eingesetzten Biomasse enthält das Rohgas unterschiedlich große Konzentrationen an Störkomponenten. Die wesentlichen Störkomponenten in biomassestämmigen Rohgasen sind:

- Teere (höhere Kohlenwasserstoffe)
- Partikel (hauptsächlich Asche, Verbrenliches, Bettmaterial)
- Schwefelverbindungen (hauptsächlich H_2S , COS)
- Stickstoffverbindungen (hauptsächlich NH_3 , HCN)
- Alkalien (überwiegend Natrium- und Kaliumverbindungen)
- Halogenverbindungen (hauptsächlich HCl)

Nachfolgend werden die verschiedenen Stoffklassen näher erläutert.

6.1.1 Teere

Teere sind ein komplexes Gemisch verschiedener organischer Kohlenwasserstoffe [35]. Im Tar-Protocol, einer europäischen Richtlinie zur Bestimmung des Teergehalts in biomassestämmigen Rohgasen, wird definiert, dass Kohlenwasserstoffverbindungen mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen zu den Teeren zu zählen sind [2]. Teere sind also ein Gemisch höhersiedender Kohlenwasserstoffe, darunter Aromaten wie beispielsweise Toluol, Naphthalin und Anthracen, die bei Vergasungstem-

6 Rohgasreinigung und -konditionierung

peratur gasförmig sind und bei etwa 300 bis 350 °C kondensieren [108], wobei der Beginn der Teerkondensation immer vom Teergehalt und vom Absolutdruck des Rohgases abhängt. Teere sind eine der problematischsten Substanzen im Rohgas, da sie während der Abkühlung des Rohgases zu Ablagerungen in Anlagenteilen und im schlimmsten Fall zum Anlagenausfall führen können [2]. Der Teergehalt im Rohgas ist primär von der im Vergaser herrschenden Temperatur und dem Vergasungsverfahren abhängig. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 800 °C werden Teere bei ausreichend langen Verweilzeiten thermisch zersetzt. Typische Gehalte im trockenen Rohgas liegen zwischen 0 und 30 g/m³_{i.N.}, können aber bei Gegenstromvergasern bis zu 150 g/m³_{i.N.} erreichen [35].

6.1.2 Partikel

Die im Rohgas vorliegenden Partikel bestehen aus Brennstoffasche, unverbrannten Brennstoffbestandteilen und bei Wirbelschichtvergasern Bettmaterial. Ein großer Anteil der Partikel ist sehr fein mit Partikelgrößen kleiner als 5 µm. Dieser feine Anteil lässt sich beispielsweise mit einem Zyklon nur schlecht abscheiden [35, 109]. Partikel müssen abgeschieden werden, da sie sonst zu Erosion und Ablagerungen in nachgeschalteten Anlagenteilen und so zu Störungen führen können. Der Gehalt an Partikeln im Rohgas ist zum größten Teil abhängig vom eingesetzten Vergasungsverfahren, aber auch vom Aschegehalt und von der Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse. Wirbelschichtvergaser weisen prinzipbedingt die höchsten Partikelgehalte auf. Typische Gehalte im trockenen Rohgas liegen zwischen 0,1 und 100 g/m³_{i.N.} [35].

6.1.3 Schwefelverbindungen

Der mit der Biomasse eingetragene Brennstoffschwefel geht zum Großteil in Form von H₂S und COS in das Rohgas über. Der COS-Gehalt im Rohgas liegt bei etwa 5 bis 10 % der H₂S-Konzentration [110]. Schwefelverbindungen sind starke Katalysatorgifte und sollten für katalytische Gaskonditionierungsverfahren möglichst vorher abgeschieden werden. Typische erforderliche Restkonzentrationen liegen bei unter 1 ppm [109]. Insbesondere der in den meisten Fällen eingesetzte Reformierungskatalysator Nickel und bestimmte Arten von Katalysatoren für die CO-Konvertierung reagieren sehr sensibel auf Schwefel [22]. Der Gehalt an Schwefelverbindungen im Rohgas wird weitgehend vom Schwefelgehalt im Brennstoff und in geringerem Maße von den Prozessbedingungen bestimmt. Naturbelassenes Holz hat einen sehr geringen Schwefelgehalt, womit sich eine Konzentration an Schwefelverbindungen im Rohgas von etwa 50 bis 100 ppm einstellt [35]. Da Schwefel-

verbindungen immer in nennenswertem Maße im Rohgas auftreten und in diesen Konzentrationen bereits als starkes Katalysatorgift wirken, sind sie bei der Aufbereitung zu Reinwasserstoff die kritischste Störkomponente.

6.1.4 Stickstoffverbindungen

Etwa 50 bis 80 % des Brennstoffstickstoffs werden bei der Vergasung in NH_3 umgewandelt. Zusätzlich entstehen geringere Mengen an HCN und weiteren Stickstoffverbindungen [109]. Stickstoffverbindungen können die Funktionsfähigkeit nachfolgender Anlagenteile beeinflussen, so z. B. das Schmiermittel eines BHKW, und bei Oxidation schädliches NO_x bilden. Da Holz eher stickstoffarm ist, ergeben sich typische Konzentrationen an Stickstoffverbindungen im trockenen Rohgas von etwa 200 bis 1.000 ppm [35]. Da Stickstoffverbindungen die Aufbereitung zu Reinwasserstoff nicht wesentlich beeinflussen, wird keine separate Reinigungsstufe für diese vorgesehen. Durch die für die Reformierung eingesetzten Katalysatoren wird allerdings ein Großteil des NH_3 in N_2 und H_2 gespalten [109, 111].

6.1.5 Alkalien

Bei den in Vergasungsreaktoren herrschenden hohen Temperaturen können die im Brennstoff vorliegenden Alkalien in die Gasphase übergehen. Hauptsächlich sind dies Natrium und Kalium. Alkalimetallverbindungen können zu Ablagerungen bei der Abkühlung und zu unerwünschter Agglomeration von Partikeln führen [110]. Außerdem können Alkalimetallverbindungen deaktivierend auf Reformierungskatalysatoren wirken [26]. Typische Gehalte im Rohgas liegen niedrig bei etwa 0,5 bis 5 ppm [112]. Aufgrund der niedrigen Gehalte wird in dieser Arbeit keine separate Reinigungsstufe für Alkalien vorgesehen. Diese fallen dann zum größten Teil nach einer Abkühlung im Staub oder im Kondensat an.

6.1.6 Halogenverbindungen

Halogene liegen im Rohgas hauptsächlich in Form von HCl vor. Da der Gehalt an Halogenen in naturbelassenem Holz gering ist, ergibt sich eine Konzentration im Rohgas von unter 10 ppm. Bei halmgutartiger Biomasse liegt dieser Wert wesentlich höher [35]. HCl kann ebenfalls die Aktivität bestimmter Katalysatoren negativ beeinflussen [26]. Aufgrund der niedrigen Gehalte an Halogenverbindungen werden diese im Folgenden nicht separat berücksichtigt und fallen beispielsweise im Kondensat an.

6.1.7 Sonstige

Weitere relevante Störkomponenten können Schwermetalle und Arsen sein. Diese liegen in naturbelassener Biomasse allerdings nur in sehr geringen Konzentrationen vor und gehen nicht komplett in die Gasphase über [113]. Diese Stoffe wirken ebenfalls als Katalysatorgifte [26].

6.2 Angewandte Verfahren

6.2.1 Staubabscheider

Einsetzbare Verfahren zur Partikelabscheidung im Rohgas sind Zyklonabscheider und diverse Filter wie z. B. Gewebe-, Keramik-, Schüttschicht- und Elektrofilter.

Die Verwendung von Gaszyklonen ist eine wirkungsvolle Maßnahme zur Abscheidung verhältnismäßig grober Partikel direkt hinter dem Vergasungsreaktor. Vorteile von Zyklonen liegen in der einfachen Bauweise und dem Einsatz bei Temperaturen bis über 1.000 °C [110, 114]. Außerdem werden für den Betrieb eines Zyklons keine Betriebsmittel oder Energie benötigt. Zyklone verursachen allerdings einen nicht unerheblichen Druckverlust. Dieser liegt je nach Auslegung bei etwa 5 bis 30 mbar [114]. Die Abscheideleistung von Zyklonen hängt neben deren Geometrie insbesondere von der Dichte und der Größenverteilung der im Gasstrom vorliegenden Partikel ab. Typische Trennkorngrößen, für die die Hälfte der Partikel abgeschieden werden, liegen im Bereich von etwa 5 bis 10 µm [35, 114]. Rohgase aus Vergasungsreaktoren enthalten allerdings einen hohen Anteil an Partikeln feiner als 5 µm, die mit Zyklonen nur unzureichend abgeschieden werden können [109, 110]. Bessere Abscheideleistungen, insbesondere bei feinen Partikeln, können durch weiterentwickelte Zyklonabscheider wie rotierende Partikelseparatoren erreicht werden [109].

Zur Partikelfeinreinigung werden im Rahmen dieser Arbeit Gewebefilter und Kerzenfilter eingesetzt. Gewebefilter erreichen sehr hohe Abscheideraten und sind gut zur Entfernung feiner Partikel bis 0,5 µm geeignet. Die Temperatur begrenzt den Einsatz von Gewebefiltern. Standardfiltermaterialien können bis maximal 250 °C eingesetzt werden, Filter aus Metallgewebe bis 350 °C. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Teeren im Rohgas können diese zu einem erheblichen Teil mit abgeschieden werden. Dazu ist allerdings eine Precoatisierung des Filtermediums notwendig, wie es beispielsweise am FICFB-Vergaser in Güssing eingesetzt wird [109].

Bei höheren Rohgastemperaturen muss auf Kerzenfilter zurückgegriffen werden. Diese Filterbauart erreicht ebenfalls einen sehr hohen Abscheidegrad. Als Filtermittel dient Keramik oder Metallgewebe. Filterkerzen können bis etwa 900 °C eingesetzt werden. Zur Partikelfeinreinigung ist auf diese Weise also keine wesentliche Abkühlung erforderlich. Nachteilig ist, dass Filterkerzen sehr teuer sind [109].

6.2.2 Entschwefelung

Die Schwefelverbindungen im Rohgas sind, wie oben ausgeführt, insbesondere für die katalytischen Stufen schädlich. So sollten bei einer Entschwefelung möglichst geringe Austrittskonzentrationen von weniger als 1 ppm angestrebt werden. Zur Feinentschwefelung bei höheren Temperaturen ist die Adsorption an Metalloxiden die sinnvollste Option. Andere Verfahren sind entweder durch die maximale Temperatur oder die erreichbare Austrittskonzentration begrenzt. Bei der konventionellen Erdgas-Feinentschwefelung wird ZnO als Adsorbens eingesetzt (siehe Kapitel 2.2.2). Der Nachteil von ZnO ist, dass dieses nur bis zu einer maximalen Temperatur von ca. 650 °C eingesetzt werden kann, da die Verbindung sonst anfängt zu verdampfen [23, 24]. Zusätzlich können Alkalimetalle und Quecksilber die Heißgasentschwefelung durch Ablagerung und Korrosion schädigen. Aus diesem Grund wird in [27] von einer maximalen Entschwefelungstemperatur mit ZnO von 540 °C ausgegangen, damit die Alkalimetalle vorher auf im Rohgas vorliegenden Partikeln auskondensieren. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die H₂S-Austrittskonzentration mit steigender Temperatur aufgrund der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts ansteigt. Aus diesen Gründen kann das direkt aus einem Vergaser austretende Rohgas nicht ohne zusätzliche Kühlung mit ZnO entschwefelt werden.

Von Westmoreland et al. [24] wurden eine Vielzahl von Metallverbindungen auf ihre Eignung zur Hochtemperatur-Entschwefelung untersucht. Neben Zinkoxid stellten sich Vanadiumoxid, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat und Strontiumcarbonat aufgrund ihrer möglichen Temperatur-Einsatzbereiche und ihrer Entschwefelungsleistungen als potentiell geeignete Kandidaten heraus. Nachteilig ist, dass mit Calcium-, Barium- und Strontiumverbindungen aufgrund der chemischen Gleichgewichtslage nicht die geringen Austrittskonzentrationen wie mit ZnO erreicht werden können. Vanadiumoxid ermöglicht potentiell niedrigere Austrittskonzentrationen als ZnO, schmilzt allerdings bereits bei 650 °C. Großtechnisch wird keine dieser Metallverbindungen zur Feinentschwefelung eingesetzt.

Stemmler [23] hat in seiner Arbeit ebenfalls verschiedene, hauptsächlich Ca-basierte Adsorbentien zur Entfernung von H_2S sowohl simulativ als auch experimentell untersucht. Zusätzlich wurden ein Cu-basiertes Adsorbens und Mischoxide aus Barium und Calcium sowie aus Strontium und Calcium analysiert. Es wurde festgestellt, dass keines der Ca- oder Cu-basierten Adsorbentien die geforderte Austrittskonzentration von 1 ppm H_2S erreicht. Bessere Ergebnisse wurden mit Ba- und Sr-basierten Mischoxiden erzielt. Insbesondere bei Einsatz des Adsorbens $90\text{Ca}10\text{Ba}$, bestehend aus 76,7 % CaO und 23,3 % BaO , konnte die geforderte Austrittskonzentration ab einer Temperatur von 760°C sicher unterschritten werden. Aufgrund des verhältnismäßig geringen Bariumanteils im Adsorbens hält Stemmler eine Herstellung zu relativ geringen Kosten für möglich, sodass eine großtechnische Anwendung nicht von vornherein auszuschließen ist. Zusätzlich ist noch zu klären, ob beim Einsatz von $90\text{Ca}10\text{Ba}$ Barium in geringem Maße in die Gasphase übergeht, wie es in den Simulationen von Stemmler der Fall war. Die niedrige Austrittskonzentration und der für die Entschwefelung des Rohgases günstige Temperaturbereich von über 760°C lassen $90\text{Ca}10\text{Ba}$ sehr geeignet erscheinen. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nicht auf dieses Adsorbens zurückgegriffen, da es nicht Stand der Technik ist und die wirtschaftlichen Gesichtspunkte ungeklärt sind.

Eine Entschwefelung bei geringen Temperaturen ist weniger problematisch. Hier können zur Feinentschwefelung Adsorbentien auf Aktivkohlebasis eingesetzt werden, wie sie beispielsweise auch bei der Biogasentschwefelung zum Einsatz kommen. Da Rohgase aus der Vergasung sauerstofffrei sind, bietet sich der Einsatz von mit KMnO_4 imprägnierter Aktivkohle an. Eine weitere Möglichkeit wäre, die Schwefelverbindungen mittels einer speziell ausgelegten Druck- oder Temperaturwechseladsorption abzuscheiden [25, 115].

6.2.3 Reformierung

Wie Kapitel 4.3.3 und den Unterkapiteln 5.1 bis 5.8 zu den einzelnen Vergasungsverfahren zu entnehmen ist, sind im Rohgas von Vergasern im Normalfall erhebliche Mengen CH_4 , andere Kohlenwasserstoffe und Teere enthalten. Ausgenommen davon sind Flugstromvergaser, deren Rohgase aufgrund der hohen Vergasungstemperatur nahezu kohlenwasserstofffrei sind.

Für die Entfernung bzw. Umsetzung der Kohlenwasserstoffe gibt es zwei wesentliche Gründe. Teere müssen aufgrund der Gefahr des Auskondensierens bei Abkühlung (siehe Kapitel 6.1.1) möglichst komplett aus dem Rohgas entfernt werden. Der weitere Grund ist der hohe Energiegehalt der Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwas-

serstoffe stellen einen erheblichen Anteil an der gesamten chemischen Energie des Rohgases. So entspricht ein volumetrischer Anteil von ca. 10 % CH₄ im trockenen Rohgas, wie er bei den oben aufgeführten Wirbelschichtvergasern auftritt, bereits etwa 30 % der chemischen Energie. Dieses Verhältnis macht deutlich, wie wichtig ein möglichst hoher Umsatz von CH₄ und anderen, in höheren Konzentrationen vorkommenden Kohlenwasserstoffen zu CO und H₂ in einer Reformierung ist, da nur auf diese Weise die chemische Energie für das Endprodukt H₂ verfügbar gemacht werden kann und so hohe Wasserstoffausbeuten und Gesamtwirkungsgrade erreicht werden können. Ein positiver Nebeneffekt der Reformierung ist der Abbau von NH₃ im Rohgas. So kann NH₃ in einem katalytischen Reformier zu 70 bis 80 % abgebaut werden [35].

Die Reformierung dient, wie bereits ausführlich in Kapitel 2.2.3 erläutert, der möglichst vollständigen Umsetzung aller im Rohgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe in H₂ und CO. Dazu wurden vom Verfasser in [13] die Dampfreformierung, die autotherme Reformierung, die katalytische partielle Oxidation und die thermische Spaltung untersucht. Die Dampfreformierung ermöglicht die mit Abstand höchsten Wasserstoffausbeuten und die höchsten Gesamtwirkungsgrade. Die katalytische partielle Oxidation bzw. die autotherme Reformierung erreichen potentiell weniger hohe Wasserstoffausbeuten und geringere maximale Gesamtwirkungsgrade. Zusätzlich ist dafür eine LZA zur Bereitstellung des Sauerstoffs, die beim AER- und FICFB-Vergasungsverfahren nicht vorhanden ist, erforderlich. Als letzte Möglichkeit steht die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe ohne anfälligen Katalysator zur Verfügung. Diese benötigt sehr hohe Temperaturen von über 1.200 °C [111], die nur durch Verbrennung eines erheblichen Anteils des Rohgases mit Sauerstoff erzeugt werden können. Das geht mit einem erheblichen Verlust an chemischer Energie einher, was dieses Verfahren sehr ineffizient macht [13]. Aus den aufgeführten Gründen wird in dieser Arbeit im Weiteren zur Kohlenwasserstoffumsetzung ausschließlich die Dampfreformierung berücksichtigt.

Die Dampfreformierung ist ein allothermes Verfahren, das durch die Verbrennung des Off-Gases aus der DWA extern beheizt wird. Eine Dampfzugabe ist bei den biomassestämmigen Rohgasen nicht erforderlich, da das Rohgas ausreichende Mengen an Wasser enthält. Wie bei der Erdgas-Dampfreformierung wird hier ein konventioneller Nickel-Katalysator vorgesehen. Andere denkbare Katalysatormaterialien mit hoher Aktivität wie beispielsweise Rhodium, Zirkonium, Palladium, Ruthenium oder Platin sind wesentlich teurer und bisher nur eingeschränkt in der Praxis erprobt [27, 108]. Der Verfahrensablauf und die Prozessparameter der Roh-

6 Rohgasreinigung und -konditionierung

gasreformierung entsprechen im Wesentlichen jenen bei der Erdgasreformierung (siehe Kapitel 2.2.3).

Neben der Temperatur im Reaktor hat der Druck einen großen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts. Bei der Erdgasreformierung kann der Reaktor aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zum chemischen Gleichgewichtszustand bei hohen Drücken zwischen 15 und 30 bar betrieben werden und trotzdem kann ein hoher Umsatz erzielt werden [16]. In Abbildung 13 ist beispielhaft die Gleichgewichtszusammensetzung der Methanreformierung bei Temperaturen von 500 bis 1.000 °C und Drücken von 1 bis 40 bar dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Methanumsatz mit steigendem Druck stark abnimmt. Ein höherer Vergasungsdruck wie bei den Verfahren BioHPR und insbesondere Värnamo und damit ein höherer Druck im Reformier wirken sich negativ auf den Umsatz von Kohlenwasserstoffen aus. Ein druckaufgeladener Vergasungsprozess ist also bei der Rohgasreformierung nicht von Vorteil. Das zeigt sich auch an den in Tabelle 15 dargestellten in [13] ermittelten Gesamtwirkungsgraden.

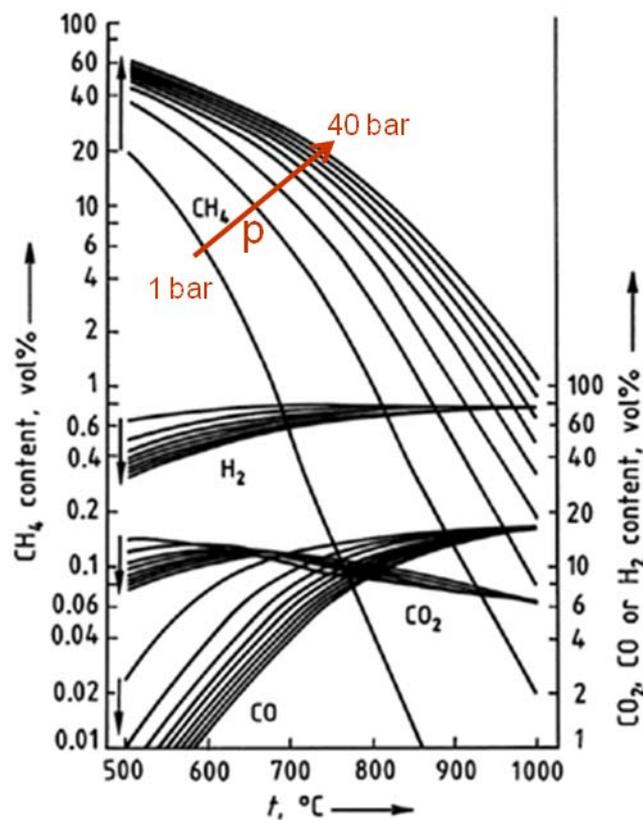


Abbildung 13: Gleichgewichtszusammensetzung der Methan-Reformierung bei einem D/C-Verhältnis von 3,33 [22]

Beim Einsatz eines Reformers ist die Frage der Anordnung im Gesamtprozess von entscheidender Bedeutung. Die drei grundsätzlich unterschiedlichen Varianten sind in Abbildung 14 dargestellt:

- Variante 1: Rohgasreformierung
- Variante 2: Reformierung nach partieller Heißgasreinigung
- Variante 3: Reformierung nach Kaltgasreinigung

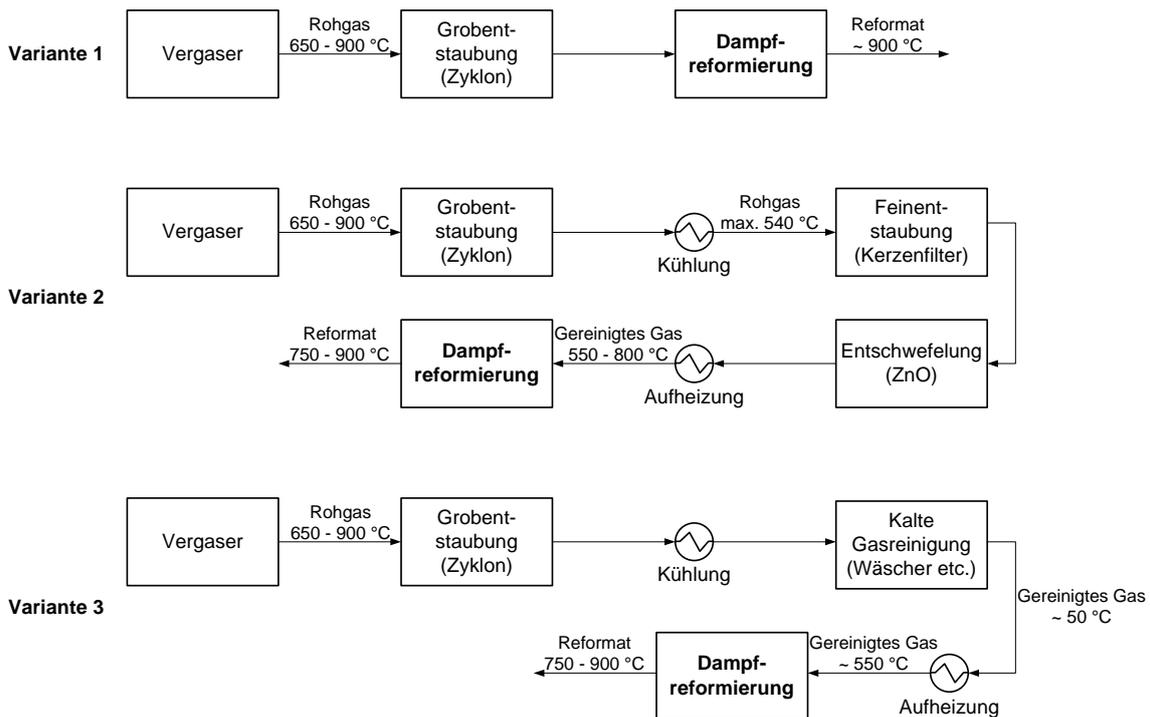


Abbildung 14: Mögliche Anordnungen der Reformierung im Gesamtprozess

Bei der Auswahl der sinnvollsten Variante sind mehrere Einflussgrößen zu berücksichtigen. Das Temperaturniveau der Vergasung passt meistens gut zu den in einem Reformer erforderlichen Temperaturen von bis zu 900 °C, was für Variante 1 ohne Abkühlung zwischen Vergaser und Reformer spricht. Vor dem Reformer kann noch der Grobstaub mit Hilfe eines Zyklons abgetrennt werden. Der Nachteil dieser Anordnung sind die im Rohgas vorliegenden Störkomponenten. Dabei ist insbesondere der enthaltene H_2S , der, wie in Kapitel 6.1.3 ausgeführt, bereits in sehr niedrigen Konzentrationen für eine Deaktivierung des Katalysators sorgt, kritisch. Eine wirksame Entschwefelung bei diesen hohen Temperaturen ist, wie in Kapitel 6.2.2 dargestellt, nicht Stand der Technik. Für eine Entschwefelung müsste das Rohgas also abgekühlt werden. Die bei der Abkühlung abgeführte Wärme muss allerdings vor oder während der Reformierung durch externe Beheizung wieder

6 Rohgasreinigung und -konditionierung

zugeführt werden, um die hohen Reformierungstemperaturen zu erreichen. Aus diesem Grund ist jede Abkühlung thermodynamisch ungünstig und die abgeführte Wärmemenge sollte so gering wie möglich gehalten werden.

Als Verfahrensvarianten mit Entschwefelung vor der Reformierung sind prinzipiell die Varianten 2 und 3 denkbar. Variante 2 umfasst eine Heißgasreinigung, in der im Wesentlichen Staub und Schwefelverbindungen abgeschieden werden. Vor der Rauchgasreinigung sollte das Rohgas auf eine maximale Temperatur von 540 °C abgekühlt werden. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die Alkali-Verbindungen vor der Entschwefelung auskondensieren und diese nicht schädigen können. Vor der Reformierung ist dann eine Wiederaufheizung erforderlich. Variante 3 beinhaltet eine Kaltgasreinigung. Dazu wird das Rohgas auf Temperaturen unter 100 °C gekühlt oder gequenchet und anschließend mit Waschverfahren oder auch mit adsorptiven Verfahren gereinigt. Bei Variante 3, welche Stand der Technik ist, muss demzufolge am meisten gekühlt und anschließend wiederaufgeheizt werden.

In dieser Arbeit sollen die Varianten 1 und 2 untersucht werden, auch wenn diese bisher nur begrenzt Stand der Technik sind. Variante 3 ist in der oben bereits erörterten Dissertation von Miltner [10] ausführlich untersucht worden. Sie ist thermodynamisch so nachteilig, dass sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wird. Die in [10] berechneten Werte werden in einem späteren Kapitel detaillierter analysiert und zum Vergleich herangezogen.

Variante 1. Neben dem Vorteil der zueinander passenden Temperaturniveaus von Reformierung und Vergaser ist Variante 1 anlagentechnisch am einfachsten zu realisieren. Es kann auf einen Hochtemperaturwärmetauscher und eine Hochtemperatureschwefelung verzichtet werden. Allerdings ist diese Technologie noch nicht als Stand der Technik zu bezeichnen. Dennoch wurde die Reformierung von Kohlenwasserstoffen unter Einfluss von H_2S bzw. die direkte Reformierung von biomassestämmigen Rohgasen aufgrund der genannten Vorteile von einer Vielzahl von Forschergruppen, u. a. von Ashrafi et al. [116], Basile und Brandin [117], Berg et al. [118], Depner [111], Koningen und Sjöström [119], Rauch et al. [120, 121], Schulzke [122] und Simmel et al. [123 - 125], mit unterschiedlichen Ergebnissen experimentell untersucht. Der H_2S -Gehalt im Rohgas lag dabei meist zwischen 25 und 200 ppm, also im typischen Bereich für die Vergasung von Holz. Bei der Vergasung stark schwefelhaltiger Brennstoffe wie beispielsweise Stroh sind diese Betrachtungen daher nur bedingt gültig.

Im Rohgas enthaltene höhere Kohlenwasserstoffe lassen sich relativ leicht umsetzen, da bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen der Teerumsatz im chemischen Gleichgewicht sehr hoch ist. Dadurch werden Teere bei den für die Methanreformierung notwendigen Temperaturen zum allergrößten Teil umgesetzt. Eine Übersicht bietet Dayton [126]. CH_4 ist chemisch am stabilsten und damit der am schwierigsten umzusetzende Kohlenwasserstoff im Rohgas [119]. Bei den verschiedenen durchgeführten Experimenten ergaben sich hinsichtlich des Methanumsatzes unterschiedliche Ergebnisse. Die Beeinträchtigung der Reformierung von CH_4 durch H_2S reicht von einem völligen Einbruch des Methanumsatzes [122] bis zu einer nur geringfügigen Beeinflussung [124]. In den meisten Fällen wurden Ergebnisse publiziert, die eine gewisse Deaktivierung des Reformierungskatalysators aber keinen vollständigen Einbruch des Methanumsatzes zeigen. Ausgehend vom Gleichgewichtsumsatz lässt sich die Deaktivierung unter Einfluss von H_2S durch die Temperaturdifferenz der Reformierungsreaktionen zum chemischen Gleichgewicht festlegen. In realen Reaktoren stellt sich normalerweise kein vollständiges chemisches Gleichgewicht ein. Dies kann auf eine zu geringe Verweilzeit oder wie hier auf eine Katalysatordeaktivierung zurückzuführen sein. Die Temperaturdifferenz ist letztlich ein Maß dafür, in welchem Umfang eine chemische Reaktion in einem realen Reaktor abläuft. Bei einem Abstand von beispielsweise -100 K zum chemischen Gleichgewicht würde das bei einer Reaktortemperatur von 900 °C bedeuten, dass der Umsatz dieser chemischen Reaktion dem Gleichgewichtsumsatz bei einer Temperatur von 800 °C entspräche. Während der Abstand zum chemischen Gleichgewicht für entschwefeltes Erdgas nur bei etwa -5 bis -20 K liegt [16], ergeben sich für schwefelwasserstoffhaltige Rohgase sehr viel größere Werte. Für die Bestimmung dieser Werte wurden die oben aufgeführten Quellen ausgewertet und anhand des Methanumsatzes soweit möglich eine Temperaturdifferenz zum chemischen Gleichgewicht berechnet. Im Anhang A.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Wie dort zu erkennen ist, ergeben sich für die Temperaturdifferenzen in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator und den sonstigen Randbedingungen sehr unterschiedliche Werte. Für die relevanten H_2S -Konzentrationen liegen die Werte bei etwa -150 bis -250 K .

Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich der Einfluss der Deaktivierung zu einem gewissen Grad ausgleichen. Das ist neben der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts darauf zurückzuführen, dass die Katalysatordeaktivierung durch H_2S ein einfacher exothermer Adsorptionsprozess ist und bei hohen Temperaturen demzufolge weniger H_2S adsorbiert wird [21]. Allerdings liegt die maximal mögliche Temperatur beim Einsatz von Nickel-Katalysatoren bei etwa 900 bis 1.000 °C

[21, 119]. Es wird also bei der Reformierung von schwefelwasserstoffhaltigem Rohgas kaum ein ähnlich hoher Umsatz wie bei der Reformierung von entschwefeltem Rohgas im üblichen Temperaturbereich von 800 bis 900 °C erreicht werden können. Allerdings ist das nicht zwangsläufig ein Nachteil, da das nicht umgesetzte CH_4 sich anschließend im Off-Gas aus der DWA wiederfindet und zur Beheizung der Dampfreformierung herangezogen werden kann. Wie die obige Auswertung realer Experimente zeigt, sind des Weiteren verschiedene Nickel-Katalysatoren unterschiedlich resistent gegenüber Vergiftung. Durch die Wahl eines möglichst geeigneten Katalysators kann also Einfluss auf den Kohlenwasserstoffumsatz genommen werden. Für die folgenden Untersuchungen mit Variante 1 wird die Temperatur der Reformierung einheitlich auf 900 °C festgesetzt, um einerseits den Katalysator nicht zu schädigen und andererseits trotzdem einen möglichst hohen Umsatz an Kohlenwasserstoffen erzielen zu können.

Ein weiteres nicht vollständig geklärtes Problem ist die Langzeitstabilität der Nickel-Katalysatoren bei der Rohgasreformierung. Störkomponenten, die sich neben H_2S negativ auf die Aktivität und die Lebensdauer auswirken können, sind im Wesentlichen Staub, HCl und Alkalien. In [125] wurden Langzeitversuche über 500 h mit realem Rohgas aus einer Holzvergasung durchgeführt. Dabei konnten keine Probleme mit Verblockung oder Kohlenstoffablagerungen festgestellt werden. Für staubbeladene Rohgase empfiehlt sich der Einsatz von monolithischen Katalysatoren, da diese wesentlich resistenter gegen Staubablagerungen und Verblockungen sind. Weiterhin weist ein monolithischer Katalysator geringere Druckverluste auf [125]. Prinzipiell kann der vergiftete Katalysator durch Behandlung mit Wasserstoff oder durch eine Kombination aus Oxidation und anschließender Reduktion unter erheblichem Aufwand nahezu auf seine ursprüngliche Aktivität regeneriert werden [21].

Für die Untersuchung der Variante 1 wird unter Berücksichtigung aller hier dargestellten Informationen davon ausgegangen, dass mit einem sorgfältig ausgewählten, möglichst unempfindlichen monolithischen Katalysator bei 900 °C Reformierungstemperatur und ausreichender Verweilzeit dauerhaft eine Temperaturdifferenz zum chemischen Gleichgewicht von -200 K für die CH_4 -Reformierung erreichbar ist. Für die Reformierung anderer kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wird ebenfalls dieser Wert angesetzt. Für den Teerumsatz wird ein fester Wert von 98 % angenommen. In diesem Bereich besteht insbesondere in Form von Langzeitversuchen mit realem Rohgas weiterer Forschungsbedarf.

Variante 2. Variante 2 unterscheidet sich von Variante 1 durch die vor die Reformierung geschaltete Gasreinigung in Form einer Feinentstaubung und einer Feinentschwefelung. Dazu muss das Rohgas auf eine Temperatur von maximal 540 °C gekühlt werden. Nach der Gasreinigung und vor bzw. während der Reformierung muss diese Wärme dem Rohgas wieder zugeführt werden. Zur Wärmeabfuhr sind zwei Varianten denkbar.

Die erste, energetisch vorteilhaftere Variante, im folgenden Variante 2a genannt, beinhaltet einen Wärmetauscher, um den Großteil der vor der Entstaubung aus dem Rohgas abzuführenden Wärmemenge auf das aus der Entschwefelung austretende Rohgas zu übertragen (siehe Abbildung 14 Variante 2 „Kühlung“ und „Aufheizung“). Ein dafür erforderlicher Gas/Gas-Wärmetauscher ist insbesondere wegen der hohen Temperaturen ein teures und anfälliges Bauteil. Zusätzlich muss ein Teil der Wärme trotzdem anderweitig, beispielsweise durch eine Wasserquenche, abgeführt werden, um die im Wärmetauscher erforderlichen Grädigkeiten zu erzeugen. Für eine möglichst geringe mittlere Grädigkeit steigen die erforderliche Wärmetauscherfläche und damit die Investitionskosten stark an. Aus diesem Grund wird für diesen Fall die minimale Grädigkeit am heißen Ende des Wärmetauschers mit 100 K festgelegt.

Weiterhin kann sich der Wärmetauscher durch Staub- und Teerablagerungen zusetzen und müsste dann periodisch gereinigt werden. Es ist unklar, ob sich ein solches System technisch und insbesondere wirtschaftlich in einer realen Anlagen darstellen ließe. Dennoch soll diese Variante in dieser Arbeit modelliert werden, um den Effizienzvorteil gegenüber der nachfolgenden Variante 2b zu ermitteln.

Die zweite Möglichkeit, im Weiteren Variante 2b genannt, umfasst eine konventionelle Kühlung des Rohgases durch Quenchen mit Wasser. Der Vorteil einer Wasserquenche ist die Erhöhung des D/C-Verhältnisses, was die Gleichgewichtslage der Kohlenwasserstoffreformierung begünstigt. Die in diesem Fall zur Wasserverdampfung genutzte Wärmemenge muss vor oder während der Reformierung in gleicher Größenordnung wieder zugeführt werden. Energetisch ist diese Variante im Vergleich zu Variante 2a und insbesondere zu Variante 1 ungünstiger. Der Vorteil von Variante 2b liegt darin, dass diese im Gegensatz zu den Varianten 1 und 2a am ehesten dem Stand der Technik entspricht und daher das technische Risiko am geringsten sein sollte. Kann allerdings in Variante 2b nur die gleiche Wärmemenge zur Reformierbeheizung wie bei Variante 2a bereitgestellt werden, ergibt sich direkt eine tiefere Temperatur und damit einhergehend ein schlechterer Umsatz an Kohlenwasserstoffen.

Aufgrund der vorgeschalteten Entstaubung und insbesondere der Entschwefelung ist die Katalysatordeaktivierung bei Variante 2 wesentlich geringer als bei der direkten Rohgasreformierung in Variante 1. Für die folgende Modellierung wird daher der Temperaturabstand für die Kohlenwasserstoffreformierung für Variante 2 konstant mit -20 K angesetzt. Daraus ergibt sich, dass die Temperatur in der Reformierung niedriger als die 900 °C bei Variante 1 sein kann. Niedrigere Temperaturen können für den Gesamtwirkungsgrad vorteilhaft sein, da weniger Energie zur Beheizung des Reformers erforderlich ist. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit für die Reformierung nach Variante 2 ein möglicher Temperaturbereich zwischen 750 und 900 °C angesetzt. Die mantelseitige Austrittstemperatur der Rauchgase aus der Dampfreformierung wird in Anlehnung an [16] konstant 150 K höher als die Austrittstemperatur des Reformats gewählt.

6.2.4 Verdichtung

Nach der Reformierung folgt zunächst eine Kombination aus Kühlern, mit denen beispielsweise Prozessdampf erzeugt werden kann. Anschließend muss, zumindest in Variante 1, eine Abscheidung des Feinstaubes und der eventuell noch vorhandenen Teerreste in einem Gewebefilter erfolgen. Nach einer weiteren Kühlung auf möglichst tiefe Temperaturen nahe der Umgebungstemperatur und einer dabei stattfindenden Kondensatabscheidung kann das Rohgas verdichtet werden. Die Verdichtung ist hauptsächlich für die Wasserstoffabtrennung in der DWA erforderlich. Allerdings ergeben sich für die weiteren Anlagenkomponenten, insbesondere die CO-Konvertierung, infolge des höheren Drucks ebenfalls Vorteile, da diese dann aufgrund des geringeren Volumenstroms kleiner ausgeführt werden können.

Die Verdichtung erfolgt bei allen Modellvarianten einheitlich auf etwa 18 bar, so dass der Reinwasserstoff die Anlage mit 17 bar verlässt. Diese Werte wurden analog zur Erdgasreformierung gewählt, um die Vergleichbarkeit der Prozesse zu gewährleisten. Für alle atmosphärisch betriebenen Vergasungsverfahren erfolgt die Verdichtung zweistufig mit Zwischenkühlung. Im Falle einer druckaufgeladenen Vergasung wie beim Carbo-V-Prozess wird ein einstufiger Verdichter vorgesehen. Im vorliegenden Druck- und Volumenstrombereich wird oft mit Schraubenverdichtern gearbeitet. Diese bieten zusätzlich die Vorteile eines einfachen und robusten Aufbaus, einer guten Regelbarkeit und eines ölfreien Betriebs [127]. Für den Verdichter wird bei der Simulation in Anlehnung an [128] ein isentroper Wirkungsgrad von 75 % und ein mechanischer Wirkungsgrad von Verdichter und Antrieb von 92 % angenommen.

6.2.5 Kohlenmonoxid-Konvertierung

Vor dem nächsten Reaktor, der CO-Konvertierung, muss dem verdichteten Rohgas wieder Dampf zugeführt werden. Typische D/CO-Verhältnisse für die Shift-Reaktion betragen bei der Erdgas-Dampfreformierung etwa 2,5 [16]. Dieser Wert wird auch für die Untersuchungen in dieser Arbeit vorgegeben. Eine weitere Erhöhung des Dampfverhältnisses führt zur Erhöhung des CO-Umsatzes bei gleichzeitig erhöhtem Energiebedarf für die Dampfbereitstellung.

Als Art der Konvertierung wird in der Modellierung ausschließlich die HT-Konvertierung eingesetzt. Sie bietet den Vorteil, dass sie verhältnismäßig unempfindlich gegenüber Katalysatorvergiftung ist und so auch bei geringen Mengen an H₂S im Rohgas eingesetzt werden kann (siehe Kapitel 2.2.4). Die HT-Konvertierung findet bei etwa 300 bis 450 °C an einem Eisen-/Chromoxid-Katalysator statt [20, 22]. Die Eintrittstemperatur in die HT-Konvertierung wird in der Modellierung mit 325 °C vorgegeben. Der Temperaturabstand zum chemischen Gleichgewicht wird für die Shift-Reaktion ohne vorherige Entschwefelung mit 40 K angesetzt. Ist vor der CO-Konvertierung eine Entschwefelung angeordnet, wird der Temperaturabstand auf 20 K gesenkt. Daraus ergeben sich je nach Zusammensetzung des eintretenden Gases Austrittstemperaturen zwischen etwa 400 und 500 °C und Austrittskonzentrationen im Bereich von 5 % CO. Eine Möglichkeit zur Steigerung des CO-Umsatzes wäre der Einsatz einer zweiten Konvertierungsstufe nach einer Zwischenkühlung. Diese Variante wurde vom Verfasser in [13] untersucht. Der Nutzen ist stark vom zu Grunde liegenden Vergasungsverfahren und von der Aufbereitungsvariante abhängig. Er lag in [13] zwischen etwa 0 und 2 %-Punkten. Aufgrund der dadurch steigenden Komplexität und um die Anzahl der Simulationsmodelle in einem sinnvollen Rahmen zu halten, wird diese Variante hier nicht weiter betrachtet. Ein vollständigerer Umsatz des CO ist nicht unbedingt erforderlich, da das nicht umgesetzte CO im Off-Gas zur Beheizung des Reformers oder beispielsweise in einem Gasmotor zur Erzeugung von elektrischer Energie genutzt werden kann.

6.2.6 Druckwechseladsorption

Nach der CO-Konvertierung liegen im Gasgemisch die Hauptkomponenten H₂, CO₂ und H₂O vor. Daneben sind in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen in den vorgelagerten Reaktoren noch geringe Mengen an CH₄ und anderen Kohlenwasserstoffen sowie an CO enthalten. Der letzte Prozessschritt besteht in der Abtrennung des hochreinen Wasserstoffs mittels einer DWA. Die Vorteile der DWA liegen in den

6 Rohgasreinigung und -konditionierung

verhältnismäßig geringen Kosten und den sehr hohen erreichbaren Reinheiten (siehe Kapitel 2.2.5).

Für die DWA sollte das Gasgemisch eine möglichst niedrige Temperatur aufweisen. Dazu wird es auf Umgebungsniveau gekühlt und dabei Kondensat abgeschieden. Je nach Aufbereitungsvariante kann vor der DWA noch H_2S im Gasgemisch enthalten sein. Dies sollte bei der Auslegung der DWA berücksichtigt und ggf. ein weiteres Adsorbens zur vorherigen Adsorption von H_2S vorgehsehen werden, da H_2S stärker als die anderen Gasbestandteile an Aktivkohle und zeolithische Molekularsiebe gebunden wird.

In einer DWA zur Wasserstoffabscheidung ist H_2 die durchströmende Komponente, die unter hohem Druck ausströmt. Die anderen Gasbestandteile müssen bei niedrigem Druck nahe dem Umgebungsdruck desorbiert werden. Das anfallende Off-Gas ist brennbar und kann zur Beheizung der Dampfreformierung eingesetzt werden. Eine weitere Nutzungsmöglichkeit des Off-Gases ist der Einsatz in einem Gasmotor zur Gewinnung von elektrischem Strom. Da die hier betrachteten Prozesse im Bereich relativ kleiner Leistungen angesiedelt sind, wurden für die DWA vier bis sechs Adsorptionsbehälter angenommen. Die dafür angesetzte Wasserstoffausbeute beträgt 81 % bei einer Reinheit von mindestens 99,9 %. Höhere Ausbeuten sind nur mit aufwändigeren Anlagen mit mehr Adsorptionsbehältern zu erreichen, was im betrachteten Leistungsbereich wirtschaftlich ungünstig ist und aus diesem Grund in dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden soll.

6.2.7 Sonstige

Sonstige Bauteile im Zuge der Gasaufbereitung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sind Wärmetauscher, Pumpen und Gebläse. Die dafür angesetzten Randbedingungen finden sich im Anhang A.2.

7 Prozessmodellierung und -simulation

7.1 Vorgehensweise

Zur Beurteilung der Güte der verschiedenen Vergasungsprozesse und der daran anknüpfenden Prozessketten zur Gasaufbereitung müssen die Stoff- und Energieströme der Gesamtprozesse ermittelt werden. Von zentraler Bedeutung ist bei den hier betrachteten Prozessen neben Edukt- und Produktstoffströmen insbesondere auch die zugeführte elektrische Energie. Aber auch die Stoff- und Energieströme innerhalb der Gesamtprozesse sind für die detailliertere Analyse und Bilanzierung von Interesse. Zur Ermittlung dieser Daten wurden die Prozesse im Simulationsprogramm Aspen Plus der Firma Aspen Technology in der Version 7.1 modelliert.

Die drei zu modellierenden Grundprozesse sind die Dampfreformierung von Erdgas, die Dampfreformierung von Biogas und die Vergasung von Holz mit den drei oben ausgewählten Vergasungsverfahren. Zu den Vergasungsverfahren wurden jeweils noch verschiedene, die Gasaufbereitung betreffende Prozessvarianten modelliert, um insbesondere den Einfluss der Anordnung der Reformierung im Gesamtprozess zu untersuchen (siehe Kapitel 6.2.3).

Besonderer Wert wurde bei der Modellierung auf die Wahl einheitlicher und realitätsnaher Randbedingungen gelegt, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. So wurden beispielsweise Wirkungsgrade für Strömungsmaschinen, Druckverluste in Komponenten, Grädigkeiten in Wärmetauschern, Mindestaustrittstemperaturen der Rauchgase und elektrische Eigenbedarfe für die Prozessgaskühlung für alle Modelle jeweils gleich angesetzt. Die getroffenen Annahmen finden sich, sofern nicht im Text erwähnt, im Anhang A.2. Als Zustandsgleichung wurde stets die Peng-Robinson-Gleichung mit Boston-Mathias Modifikation (PR-BM) gewählt.

Generell gilt, dass die Modelle hauptsächlich hinsichtlich technischer Machbarkeit entwickelt wurden. Wirtschaftliche Gesichtspunkte wurden weitgehend außer Acht gelassen. So kann der wirtschaftliche Aufwand für technisch sinnvolle Optimierungen zu groß sein, um diese in der Praxis zu realisieren.

7.2 Prozessoptimierung

In diesem Kapitel werden kurz die grundlegenden Möglichkeiten zur energetischen Optimierung der Gesamtprozesse zur Wasserstoffherstellung dargestellt. Diese Optimierungsmöglichkeiten sind optional zur Verbesserung des jeweiligen Grundprozesses einsetzbar. Es werden kurz der Nutzen der verschiedenen Möglichkeiten dargestellt und die für die Modellierung wesentlichen Optionen identifiziert. Generell kann festgehalten werden, dass ein möglichst hoher Grad an Integration und damit an Nutzung der im Prozess anfallenden Abwärme auch bei der Wasserstoffherstellung energetisch sehr sinnvoll ist. Welche Optimierungsmaßnahmen in einer realen Anlage eingesetzt werden sollten, ist wesentlich von den wirtschaftlichen Randbedingungen abhängig.

Vorwärmtemperatur. Eine Möglichkeit zur Optimierung der Gesamtprozesse und zur Nutzung der Prozessabwärme ist die Erhöhung der Vorwärmtemperaturen von Medien, die im Prozess eingesetzt werden. Diese Medien sind insbesondere die Vergasungsmedien Dampf und O_2 , Prozessdampf, Verbrennungsluft und das Off-Gas aus der DWA. In dieser Arbeit wird als maximale Vorwärmtemperatur für alle Medien außer O_2 500 °C angesetzt. Für O_2 wird aufgrund der höheren Reaktivität nach der Verdichtung keine weitere Vorwärmung vorgesehen, zumal sich diese aufgrund der verhältnismäßig kleinen Massenströme nur geringfügig auf den Gesamtwirkungsgrad auswirkt. Die für die Vorwärmung notwendige Prozesswärme wird entweder aus dem Roh- oder dem Rauchgas entnommen. Um die hohen Temperaturen zu erreichen, sind Gas/Gas-Wärmetauscher mit großen Übertragungsflächen und einem hochwertigen Werkstoff erforderlich. Diese Komponenten sind entsprechend teuer. Der energetische Nutzen der Vorwärmung ist allerdings auch sehr hoch. Die Steigerung der maximalen Vorwärmtemperatur um nur 100 K von 500 auf 600 °C ergibt beispielsweise eine Wirkungsgradsteigerung für den Gesamtprozess auf Basis des FICFB-Verfahrens von 1,3 %-Punkten [13]. Vorwärmtemperaturen im Bereich von 500 °C liegen trotz des erforderlichen hohen anlagentechnischen Aufwands in bereits ausgeführten Vergasungsanlagen, beispielsweise im Zweibettwirbelschichtvergaser in Güssing oder im BioHPR in Neufahrn, vor.

Stromerzeugung. In einigen Prozessen fällt nicht benötigtes Off-Gas aus der DWA an. Außerdem ist je nach Gesamtprozess in dem aus der Reformierung oder aus dem Vergasungssystem austretenden Rauchgas noch eine große Wärmemenge enthalten. In diesen Fällen ist eine Erzeugung elektrischer Energie mittels Gasmotor oder ORC-Prozess denkbar. Für die Gasmotoren wurde ein typischer Netto-

Wirkungsgrad von 38 % für die Elektrizitätserzeugung angesetzt, wie er heute in Gasmotoren der betreffenden Leistungsgröße von 0,5 bis 1 MW_{el} erreicht wird [129]. Ein ORC-Prozess zur Nutzung von Abwärmeströmen wurde letztlich in keines der Modelle integriert, da die bei den hier betrachteten Anlagengrößen generierbare elektrische Leistung in keinem Fall die für einen sinnvollen Einsatz angenommene Schwelle von 200 kW_{el} überschreitet. Für größere Anlagen könnte die Integration eines ORC- oder Dampfkraftprozesses dennoch sinnvoll sein.

Vergasungsdruck. Wie in Kapitel 4.3.2 aufgeführt, lassen sich Vergasungsverfahren anhand ihres Druckniveaus in atmosphärisch und druckaufgeladen einteilen. Durch druckaufgeladene Vergasung kann im Zuge der Gasaufbereitung Verdichtungsarbeit eingespart werden. Dem entgegen sprechen die aufwändigere Anlagentechnik und der verminderte Kohlenwasserstoffumsatz in einer eventuell benötigten Reformierung.

Vergasungsverfahren, die für einen atmosphärischen Betrieb konzipiert sind, druckaufgeladen zu betreiben, ist mit vertretbarem Aufwand nicht möglich. Dieser Betrieb würde gravierende Änderungen am Vergasungsprozess erfordern, da das gesamte Vergasungssystem auf den Betrieb unter Druck ausgelegt sein muss. Aus diesen Gründen wird eine Druckaufladung atmosphärischer Vergasungsprozesse nicht weiter untersucht.

Der einzige druckaufgeladene Prozess, der in dieser Arbeit modelliert wird, ist das zweistufige Carbo-V-Flugstromverfahren. Der anlagentechnische Mehraufwand zur Drucksteigerung bereits druckaufgeladener Prozesse ist ebenfalls erheblich. In [13] wurde für den Carbo-V-Prozess allerdings ein großes Wirkungsgradpotential von 3,9 %-Punkten bei Steigerung des Vergasungsdrucks von 5 auf 20 bar berechnet. Allerdings ist dieser Schritt momentan für den Carbo-V-Prozess nicht konkret in Planung und wird aus diesem Grund in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Flugstaubrückführung. Für alle Vergaser wird einheitlich davon ausgegangen, dass der Flugstaub, der in den Rohgasfiltern anfällt, in den Vergaser zurückgeführt wird. Der Flugstaub enthält neben Asche immer auch einen brennbaren Anteil, der im Wesentlichen aus Kohlenstoff besteht. Mit dieser Maßnahme kann der Kohlenstoff-Gesamtumsatz des Brennstoffs gesteigert werden. Diese Rückführung wird beispielsweise in der Zweibettwirbelschichtvergasung in Güssing bereits praktiziert. Die Asche fällt dort mit einem sehr geringen Kohlenstoffgehalt im Rauchgasfilter an.

Auf weitere Möglichkeiten, wie den Einsatz einer zweiten CO-Konvertierung, die Erhöhung der Wasserstoffausbeute der DWA oder die Erhöhung der Reformierungstemperatur, die teilweise in [13] untersucht worden sind, wird hier aus den bereits genannten Gründen nicht gesondert eingegangen.

7.3 Modellentwicklung

7.3.1 Dampfreformierung von Erd- und Biogas

Zur Erdgasreformierung wurde ein Prozessmodell entwickelt, das eine heute typische Dampfreformierung nachbildet. Das Fließbild mit dazugehörigen ausgewählten Temperaturen ist in Abbildung 15 dargestellt.

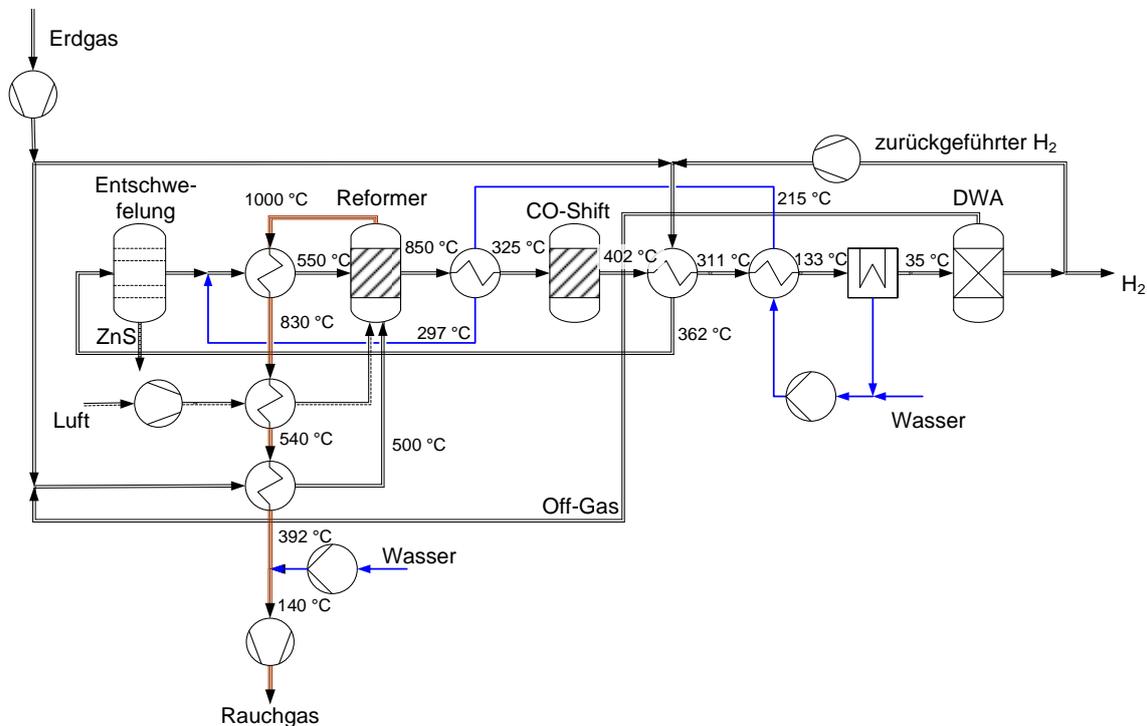


Abbildung 15: Fließbild der Erdgasreformierung mit Verdichtung

Als Edukt wird ein heizwertreiches russisches Erdgas mit der in Tabelle 16 dargestellten Zusammensetzung angenommen.

Tabelle 16: Angenommene Erdgaszusammensetzung nach [16, 22]

Bestandteil	Konzentration
CH ₄	95,00 Vol.-%
C ₂ H ₆	3,25 Vol.-%
C ₃ H ₈	0,25 Vol.-%
N ₂	1,00 Vol.-%
CO ₂	0,50 Vol.-%
H ₂ S	50 ppm

Der mit dem Heizwert berechnete zugeführte chemische Energiestrom des Erdgases beträgt 8,7 MW_{th}. Dieser Wert wird für alle Technologien nahezu konstant gehalten. Dennoch gelten die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse im Prinzip auch für abweichende Anlagengrößen, solange sich diese in der gleichen Größenordnung bewegen.

Das Erdgas wird wie in einer Großanlage, die an eine Hochdruck-Gasleitung angeschlossen ist, mit einem ausreichend hohen Druck von ca. 20 bar der Leitung entnommen. Bei dieser Annahme bleibt die je nach Gegebenheiten bei der Förderung, der Aufbereitung und dem Transport erforderliche Verdichtungsarbeit unberücksichtigt. Um die Vergleichbarkeit insbesondere mit der Biogasreformierung zu wahren und den Einfluss der Erdgasverdichtung abzuschätzen, wird für die Erdgasreformierung eine zweite Variante modelliert, in der das Erdgas bei Umgebungsdruck anfällt und zweistufig mit Zwischenkühlung auf den Prozessdruck verdichtet wird.

Vom zuströmenden Gesamterdgasstrom wird ein kleiner Anteil von ca. 1 % für die Feuerung des Reformers abgetrennt, um damit die Temperatur im Reformier zu regeln. Dem verbleibenden Erdgasstrom werden anschließend etwa 2 % des produzierten H₂ zur Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen zu H₂S zugeführt. Nach einer Vorwärmung auf etwa 360 °C wird in einer Entschwefelung mit ZnO der komplette H₂S bis auf einen Restgehalt von 0,1 ppm entfernt. Durch anschließende Zugabe von Wasserdampf wird ein D/C-Verhältnis (siehe Kapitel 2.2.3) von etwa 2,5 eingestellt. Bevor die Mischung dem Reformier zugeführt wird, erfolgt eine weitere Vorwärmung mit Rauchgas auf 550 °C. Im Reformier wird das Gasmisch durch die mantelseitige Feuerung weiter erwärmt und verlässt selbigen mit einer Temperatur von 850 °C. Für alle ablaufenden Reaktionen wird

annähernd das chemische Gleichgewicht erreicht, der Temperaturabstand zum Gleichgewicht wird pauschal mit -10 K festgelegt. Der Wärmeverlust des Reformers wird mit $0,4\text{ MW}_{\text{th}}$ festgelegt, was in etwa $4,5\%$ der zugeführten Brennstoffleistung entspricht. Darin enthalten sind allerdings auch die Wärmeverluste aller anderen Komponenten im Gesamtprozess, da aus Gründen der Vereinfachung nur am Reformer ein Wärmeverlust in das Modell integriert wird.

Nach dem Reformer wird das austretende Gasgemisch in einem Strahlungskühler auf 325 °C abgekühlt. Mit dieser Temperatur wird das Gasgemisch ohne weitere Dampfzufuhr der CO-Konvertierung zugeführt, da im Gasgemisch noch ein ausreichendes D/CO-Verhältnis von etwa $2,8$ herrscht. Der Temperaturabstand der einzigen ablaufenden Reaktion, der CO-Konvertierung, zum chemischen Gleichgewicht wird mit $+20\text{ K}$ festgelegt. Da der Reaktor adiabat ausgeführt ist, ergibt sich eine Erwärmung auf etwa 400 °C . Es stellt sich dann also der CO-Umsatz eines chemischen Gleichgewichts bei etwa 420 °C ein. In den drei folgenden Kühlern wird das Gasgemisch auf eine Temperatur von 35 °C für die DWA abgekühlt. Im ersten Kühler wird dabei Erdgas für die Entschwefelung vorgewärmt und im zweiten Kühler das Wasser für die Dampfreformierung auf Siedetemperatur erwärmt. Die nicht nutzbare Wärme wird in einem dritten Kühler an die Umgebung abgeführt, wobei Wasser auskondensiert, das in den Prozess zurückgeführt werden kann. Bei der Wärmeabfuhr an die Umgebung ist generell ein elektrischer Eigenbedarf von $2,5\%$ der abgeführten Wärmemenge für Aggregate wie Ventilatoren und Pumpen vorgesehen. Das zu knapp 75% aus H_2 bestehende Gasgemisch wird im letzten Schritt, der DWA, zu Reinwasserstoff aufbereitet. Austretende Ströme sind hier H_2 bei 17 bar und brennbares Off-Gas bei $1,25\text{ bar}$. Die Wasserstoffausbeute beträgt 81% , der Rest gelangt ins Off-Gas.

Das zu knapp 60% aus brennbaren Bestandteilen bestehende Off-Gas wird mit einer geringen Menge Erdgas gemischt und auf 500 °C vorgewärmt. Diese Mischung kann dann mit ebenfalls auf 500 °C vorgewärmter Luft mantelseitig im Reformer verbrannt werden. Das 1.000 °C heiße, aus dem Reformer austretende Rauchgas dient zur Vorwärmung des Reaktionsgemisches vor dem Reformer, des Brenngases und der Verbrennungsluft. Da das Rauchgas nach den drei Wärmetauschern immer noch eine hohe Temperatur von ca. 390 °C hat, wird vor dem Rauchgasgebläse die Rauchgastemperatur durch Quenchen mit Wasser auf 140 °C gesenkt. Auf diese Weise kann der elektrische Eigenbedarf des nachfolgenden Gebläses gesenkt und das Gebläse selbst vor zu hohen Temperaturen geschützt wer-

den. Das Rauchgas wird mit einem Überdruck von 50 mbar an die Umgebung abgeführt.

Das Prozessschema der Wasserstoffherzeugung aus Biogas ist dem aus Erdgas sehr ähnlich, weshalb hier auf eine Abbildung verzichtet wird. Die in Abbildung 15 angegebenen Temperaturen sind allerdings nicht übertragbar. Es wird angenommen, dass das zuströmende Biogas mit der Temperatur der Fermentation von ca. 35 °C und wassergesättigt in die Dampfreformierung gelangt. Die sich für die unterschiedlichen Substrate ergebenden Biogaszusammensetzungen sind in Tabelle 17 dargestellt. Der Anteil nicht-energiehaltiger Bestandteile wie CO₂ oder H₂O ist in Biogas wesentlich größer als in Erdgas. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Einfluss des Substrats auf die Gaszusammensetzung und damit auch auf den Prozess der Dampfreformierung eher gering ist.

Tabelle 17: Zusammensetzung des Rohbiogases in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat nach [33]

		100 % Gülle	80 % Gülle/ 20 % Maissilage	20 % Gülle/ 80 % Maissilage
CH ₄	Vol.-%	57,5	56,4	53,1
CO ₂	Vol.-%	36,7	37,8	41,1
H ₂ O	Vol.-%	5,6	5,6	5,6
H ₂ S	Vol.-%	0,2	0,2	0,2
N ₂	Vol.-%	0,01	0,01	0,01
O ₂	Vol.-%	0,01	0,01	0,01

Das Biogas muss vor Eintritt in den eigentlichen Reformierungsprozess grob entschwefelt werden. Dabei wird von einer chemischen Grobentschwefelung, beispielsweise durch Sulfidfällung oder eisenhaltige Reinigungsmassen, auf 100 ppm Restgehalt ausgegangen. Durch die chemische Grobentschwefelung kann der unerwünschte Eintrag von Luft vermieden werden. Das Biogas fällt bei atmosphärischem Druck an. Daher muss es in einem ersten Schritt auf Prozessdruck verdichtet werden. Da in Biogas kein nennenswerter Anteil an organischen Schwefelverbindungen vorliegt, sind eine Wasserstoffrezirkulation und eine Hydrierung wie bei der konventionellen Dampfreformierung nicht erforderlich. Im Weiteren ist das Modell der Dampfreformierung von Biogas analog zu dem Modell der Dampfreformierung von Erdgas aufgebaut. Die gewählten Randbedingungen sind ebenfalls identisch. Aufgrund der abweichenden Zusammensetzung gegenüber Erdgas ergeben sich in den Reaktoren andere Produktzusammensetzungen und Temperaturen. In der Realität müssten die verschiedenen Anlagenkomponen-

ten der Biogasreformierung wesentlich größer als bei der Erdgasreformierung ausgeführt werden, da der beträchtliche Anteil an CO₂ durch die komplette Anlage geführt wird.

Der Eigenstromanteil der Biogaserzeugung wird, wie in Kapitel 3.1 erörtert, mit 2 % des Energiegehalts des Biogases abgeschätzt und in das Modell integriert. Für die Beheizung des Fermenters wird von einem mittleren Wärmebedarf von 17,5 % des Energiegehalts des Biogases ausgegangen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass dieser Wert in Abhängigkeit von der Außentemperatur jahreszeitlich stark schwankt. Aus diesem Grund wird die Fermenterbeheizung nicht direkt in das Modell integriert. Berechnungen haben gezeigt, dass die im Prozess anfallende Abwärme im Mittel zur Deckung des Wärmebedarfs ausreicht. Liegt der Wärmebedarf für die Fermenterbeheizung im Winter wesentlich über dem mittleren Wärmebedarf, ist eine zusätzliche Beheizung erforderlich, was in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wird.

7.3.2 FICFB-Vergasungsverfahren

Zur Zweibettwirbelschichtvergasung mit dem FICFB-Verfahren wurden drei Gesamtmodelle erstellt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Integration der Reformierungsstufe in den Gesamtprozess (siehe Kapitel 6.2.3). Abbildung 16 zeigt das Prozesslayout nach Variante 1 mit der Reformierung direkt nach dem Vergaser.

Der Ausgangsstoff Holz wird dem Prozess mit der in Kapitel 4.2 angegebenen Zusammensetzung für Fichte und einem Wassergehalt von 30 % zugeführt. Der Massenstrom beträgt 2.480 kg/h, was einer zugeführten Energie des Brennstoffs von 8,6 MW_{th} entspricht und in der Größenordnung der Demonstrationsanlage in Güssing liegt. Im ersten Schritt, der technischen Trocknung, wird das Holz mit heißer Luft auf einen Austrittswassergehalt von 12 % getrocknet. Die mit Prozessabwärme aufgeheizte Luft strömt mit 230 °C zu und mit 70 °C ab. Nach der Trocknung wird das auf 60 °C erwärmte Holz der Vergasungswirbelschicht zugeführt.

Die Temperatur im Vergasungsreaktor liegt bei 850 °C. Als Reaktions- und Fluidisierungsmittel werden 1.029 kg/h Dampf mit einer Temperatur von 500 °C zugeführt. Die Menge ist so gewählt, dass das im realen Betrieb mit feuchterer Biomasse eingestellte D/C-Verhältnis konstant bleibt. Zusätzlich werden dem Vergasungsreaktor 55 kg/h Stickstoff als Sperrgas und, um den Austrag auszugleichen, 40 kg/h Bettmaterial zugeführt [56, 62]. Der Energiebedarf für die

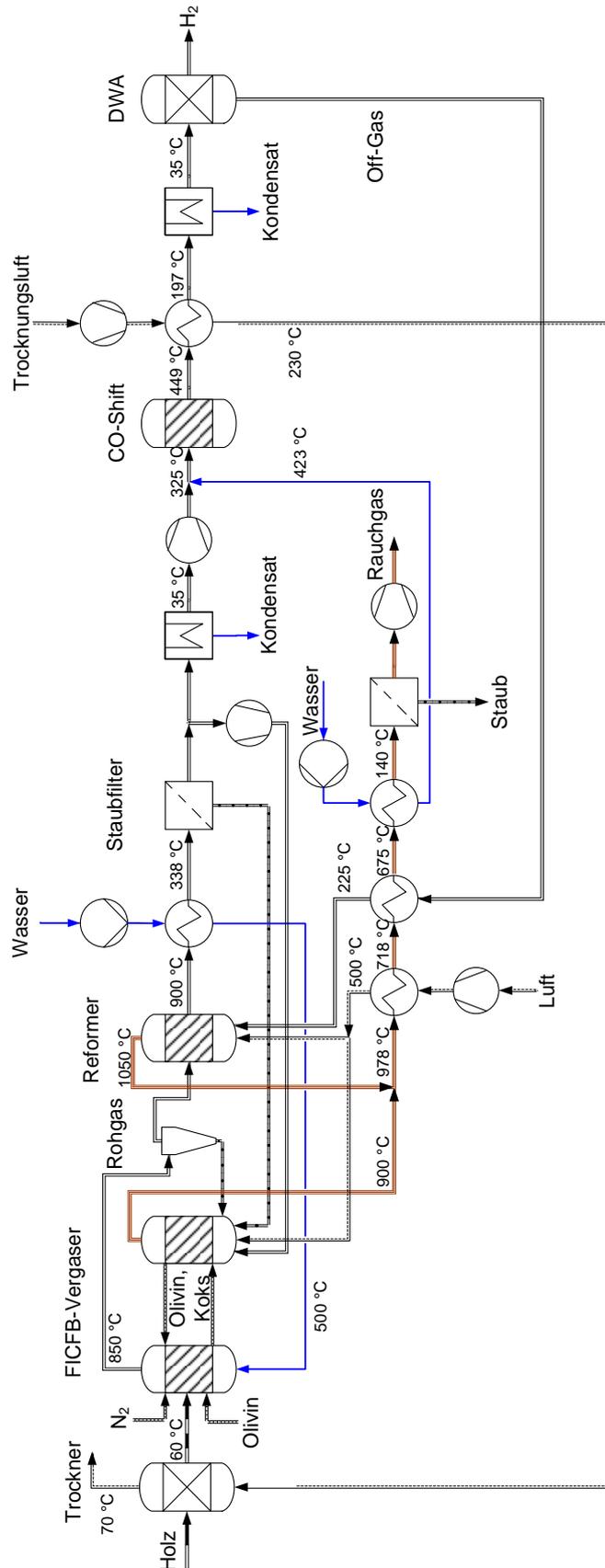


Abbildung 16: Fließbild der FICFB-Vergasung nach Variante 1

Versorgung mit Stickstoff, der an der realen Anlage in Güssing aus Stickstofftanks bereit gestellt wird, wird mit $0,35 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{m}^3_{\text{i.N.}}$ abgeschätzt.

Der Vergasungsreaktor ist in Aspen Plus ausgehend von einem Gleichgewichtsreaktor modelliert, wobei für jede ablaufende Reaktion der Temperaturabstand zum chemischen Gleichgewicht oder die molare Ausbeute separat angepasst ist, um die real im FICFB-Prozess auftretende Rohgaszusammensetzung möglichst exakt nachzubilden. Es wird weiterhin in Anlehnung an [130] davon ausgegangen, dass sich 50 % des Brennstoffschwefels und 80 % des -chlors nach der Vergasung nicht im Rohgas sondern in der Asche oder im Koks befinden. Als unvergaster Koks werden 20 % des mit der Biomasse zugeführten Kohlenstoffs angenommen und der Verbrennungswirbelschicht zugeführt. In der Verbrennungswirbelschicht werden neben dem Koks noch Grobstaub aus dem der Vergasung nachgeschalteten Zyklon, Feinstaub aus dem Gewebefilter und rückgeführtes Rohgas zur Bereitstellung der für den Vergasungsprozess erforderlichen Wärme bei einer Temperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ verbrannt. Die auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmte Verbrennungsluft wird entsprechend einem Luftverhältnis von 1,12 zugeführt. Der Strahlungsverlust des Vergasungssystems wird mit Hilfe der Zugabemenge des Rohgases zur Verbrennungswirbelschicht auf $0,5 \text{ MW}_{\text{th}}$ eingestellt. Das entspricht etwa 5,8 % der zugeführten Brennstoffleistung, allerdings sind darin zusätzlich die Wärmeverluste des weiteren Aufbereitungsprozesses mit Ausnahme der Reformierung enthalten. Der Strahlungsverlust ist eine schwer zu erfassende Größe. So sind für den FICFB-Vergaser in der Literatur Werte für das gesamte Vergasungssystem zwischen 2,5 und 6,1 % angegeben [2, 60, 131].

Das staubbeladene Rohgas wird nach dem Vergasungssystem einem möglichst leistungsfähigen Zyklonabscheider zugeführt, um vor der Reformierung zumindest die groben Staubanteile möglichst vollständig abzuscheiden. Es wird angenommen, dass 60 % der Staubmasse abgeschieden werden. Dieser kohlenstoffhaltige Grobstaub wird in die Verbrennungswirbelschicht zurückgeführt.

Das $850 \text{ }^\circ\text{C}$ heiße Rohgas gelangt anschließend in die Reformierung. Die dort ablaufenden Reaktionen sind die Reformierung der Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_4 und Teer, die Spaltung von NH_3 und die Shift-Reaktion. Für die Reformierung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe und die Spaltung von NH_3 ist der Abstand zum chemischen Gleichgewicht auf -200 K eingestellt. Der Teer, der in den erstellten Modellen stets als Naphthalin angenommen wird, wird pauschal zu 98 % umgesetzt. Für die CO-Shift-Reaktion wird aufgrund der hohen Temperatur von vollständigem chemischen Gleichgewicht ausgegangen. Die Temperatur am Reformeraustritt wird

durch mantelseitige Verbrennung von Off-Gas auf 900 °C gehalten. Die mantelseitige Austrittstemperatur liegt 150 K höher, beträgt also 1050 °C. Das Verbrennungsluftverhältnis beträgt 1,07. Für die Reformierung ist ein zusätzlicher Strahlungsverlust von 0,2 MW_{th} angesetzt.

Nach der Reformierung wird ein Großteil der sensiblen Wärme des Rohgases zur Erzeugung des Vergasungsdampfes genutzt. Das dann auf etwa 340 °C abgekühlte Rohgas wird in einem Gewebefilter nahezu komplett von jeglichem Staub gereinigt. Der Staub wird in die Verbrennungswirbelschicht zurückgeführt. Nach der Staubabscheidung wird der Teil des Rohgases, der zur Einstellung der Temperatur im Vergasungssystem verbrannt werden muss, abgezweigt und mittels eines Gebläses zurückgeführt. In einem weiteren Wärmetauscher wird das Rohgas durch Wärmeabgabe an die Umgebung auf 35 °C abgekühlt, bevor es zweistufig mit Zwischenkühlung auf 18 bar verdichtet wird. Die Austrittstemperatur beträgt etwa 245 °C.

Nach der Verdichtung wird das D/CO-Verhältnis durch Dampfzugabe auf etwa 2,6 eingestellt. Zusätzlich wird die Temperatur vor der CO-Konvertierung durch Regelung der Temperatur des zugeführten Dampfes auf 325 °C angehoben. Begrenzt ist die Menge des Dampfes durch die angenommene Minimaltemperatur des aus dem Wärmetauscher austretenden Rauchgases von 140 °C. Im CO-Konvertierungsreaktor läuft im Modell nur die CO-Shift-Reaktion ab. Der Abstand zum chemischen Gleichgewicht wird aufgrund der noch vorhandenen Störkomponenten auf +40 K festgelegt. Aufgrund der exothermen Reaktion steigt die Temperatur auf etwa 450 °C an. In zwei sich anschließenden Wärmetauschern wird das Gasgemisch auf 35 °C gekühlt. Im ersten Wärmetauscher wird dabei die Trocknungsluft erwärmt, im zweiten wird die restliche Wärme an die Umgebung abgegeben und Kondensat abgeschieden. Das Gasgemisch, bestehend aus 64 % H₂, wird im letzten Schritt der DWA zugeführt. Hier werden wiederum 81 % des enthaltenen H₂ als Reinwasserstoff bei 17 bar vom restlichen Off-Gas abgetrennt. Das Off-Gas wird zur Befeuerung des Reformers genutzt.

Die Rauchgase aus Verbrennungswirbelschicht und Reformer werden gemischt. In mehreren Wärmetauschern wird das Rauchgas gekühlt und die sensible Wärme wieder in den Prozess integriert. Im ersten Wärmetauscher wird die Verbrennungsluft für Reformer und Verbrennungswirbelschicht auf 500 °C vorgewärmt. Der zweite Wärmetauscher wird zur Off-Gas Vorwärmung genutzt. Die Off-Gas Temperatur wird so geregelt, dass der Strahlungsverlust des Reformers 0,2 MW_{th} beträgt, und ergibt sich zu etwa 225 °C. Im letzten Wärmetauscher wird der für die CO-Konvertierung notwendige Dampf erzeugt und auf etwa 425 °C überhitzt. Die

Rauchgastemperatur ergibt sich dann genau zu dem als Minimum angesetzten Wert von 140 °C. Abschließend wird der enthaltene Staub mittels eines Gewebefilters abgeschieden und das Rauchgas über ein Gebläse an die Umgebung abgeführt.

Zusätzlich zur einfachen Anordnung des Reformers hinter dem Vergasungsreaktor in Variante 1 wird in Variante 2a die Nutzung einer Heißgasreinigung und eines Wärmeverschiebesystems vor der Reformierung untersucht. Dieses Modell unterscheidet sich im Wesentlichen durch die zusätzliche Heißgasreinigung von Variante 1. Das Fließbild und die zugehörigen Temperaturen sind in Abbildung 17 dargestellt.

Das Rohgas aus dem Vergaser wird nach dem Zyklonabscheider als erstes einem Gas/Gas-Wärmetauscher zugeführt. Dieser Wärmetauscher ist so konfiguriert, dass die obere Grädigkeit im Gegenstrom 100 K beträgt. Diese Grädigkeit ist so hoch gewählt, weil dieser Gas/Gas-Wärmetauscher ein aufwändiges und teures Bauteil ist und niedrigere Grädigkeiten zwangsläufig zu einer größeren Wärmetauscherfläche führen würden. Um das Rohgas auf die für die Entschwefelung angenommene Maximaltemperatur von 540 °C abzukühlen und die entsprechende Grädigkeit am Wärmetauscher zu ermöglichen, wird das Rohgas nach dem Wärmetauscher mit einer entsprechenden Menge Wasser gequenchet. Im sich anschließenden Kerzenfilter wird nahezu der komplette Feinstaub entfernt. Der anfallende Feinstaub wird in die Verbrennungswirbelschicht zurückgeführt. Der stromabwärts angeordnete Gewebefilter aus Variante 1 ist nicht mehr erforderlich. Danach wird das Rohgas in einem ZnO-Bett fast vollständig von H₂S befreit und in dem Gas/Gas-Wärmetauscher wieder aufgeheizt. Das Rohgas verlässt somit die Heißgasreinigung als schwefel- und staubfreies Gas mit einer um 100 K verminderten Temperatur und wird weiter zur Reformierung geleitet.

In der Reformierung wird, trotz maximaler Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Off-Gases auf 500 °C nur noch eine Temperatur von etwa 850 °C erreicht. Das ist unkritisch, da in Variante 2a eine wesentlich geringere Katalysatordeaktivierung als in Variante 1 auftritt und somit eine geringere Temperatur toleriert werden kann. Die Temperaturabstände zum chemischen Gleichgewicht für die Reformierung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe sind mit -20 K angesetzt. Eine weitere Änderung ergibt sich in der CO-Konvertierung, bei welcher der Temperaturabstand aufgrund der vorherigen Schwefelabscheidung von +40 auf +20 K herabgesetzt ist. Eine letzte Änderung betrifft die Vorwärmung des Off-Gases, das zunächst in einem zusätzlichen Wärmetauscher mit Hilfe des Rohgases hinter der CO-Konvertierung

7 Prozessmodellierung und -simulation

auf etwa 405 °C und anschließend in einem zweiten, in Variante 1 ebenfalls vorhandenen Rauchgaswärmetauscher auf 500 °C erwärmt wird.

Variante 2b unterscheidet sich von Variante 2a nur durch den Verzicht auf den Gas/Gas-Wärmetauscher, um den Prozess einfacher zu gestalten. Das Fließbild ist in Abbildung 18 dargestellt. Das Rohgas aus dem Vergaser wird bei dieser Variante direkt auf 540 °C gequench und dem Kerzenfilter sowie der Entschwefelung zugeführt. Aufgrund der nun verhältnismäßig geringen Rohgaseintrittstemperatur in den Reformier kann dort am Austritt gerade noch die im Rahmen dieser Arbeit angesetzte Mindesttemperatur von 750 °C erreicht werden. Bei geringeren Temperaturen ergibt sich neben dem geringeren Kohlenwasserstoffumsatz zusätzlich die Gefahr von Koksablagerungen auf dem Katalysator. Dieses Risiko ist allerdings im Rohgas aus der FICFB-Vergasung eher gering, da dort ein hohes D/C-Verhältnis vorliegt, welches das Risiko der Koksabildung vermindert [22]. Aufgrund des wesentlich niedrigeren Temperaturniveaus in der Reformierung ist der Strahlungsverlust bei dieser Variante auf 0,15 MW_{th} abgesenkt.

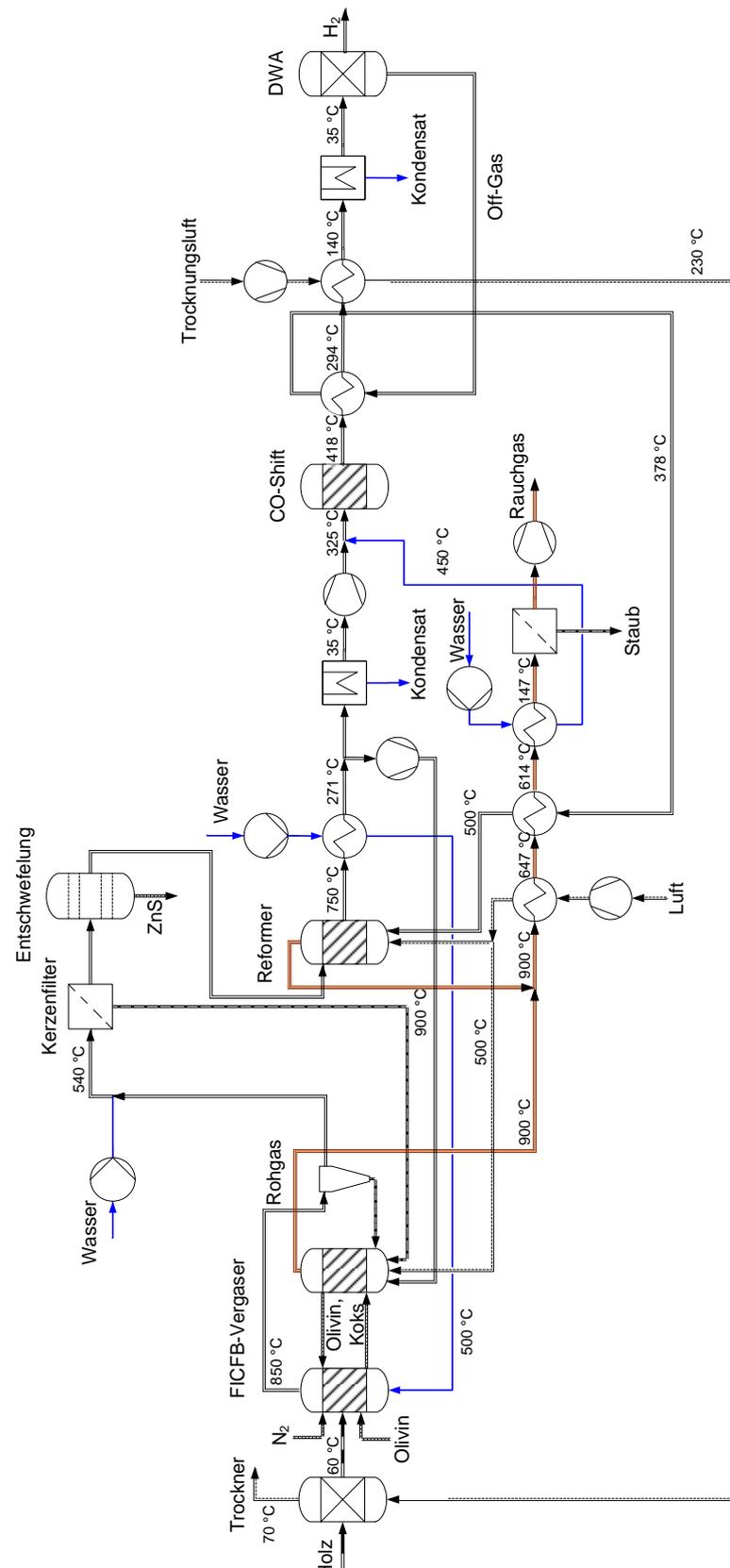


Abbildung 18: Fließbild der FICFB-Vergasung nach Variante 2b

7.3.3 AER-Vergasungsverfahren

Zur AER-Vergasung wurden vier Gesamtprozessmodellvarianten 1, 1*, 2b und 2b* entwickelt. Diese werden im Folgenden erläutert.

Das in Abbildung 19 dargestellte Fließbild des Modells zur AER-Vergasung nach Variante 1 gleicht demjenigen zur FICFB-Vergasung sehr stark. Aufgrund der stark abweichenden Temperaturen wird es hier trotzdem dargestellt. Die wesentlichen Unterschiede liegen in der Modellierung des Vergasers, wobei dieser aus den gleichen Bauteilen wie jener der FICFB-Vergasung aufgebaut ist.

Nach der Trocknung, die in gleicher Weise wie beim FICFB-Prozess modelliert ist, wird das getrocknete Holz der Vergasungswirbelschicht zugeführt. Dieser werden neben dem Holz noch 55 kg/h Stickstoff und 186 kg/h (94,3 kg/t_{BM,tr.}) frischer Kalkstein zugegeben. Der Austrag an Bettmaterial ist somit wesentlich höher als beim FICFB-Prozess. Außerdem werden der Vergasungswirbelschicht 14.400 kg/h (7,30 kg/kg_{BM,tr.}) des umlaufenden, unbeladenen Bettmaterials, im Modell bestehend aus CaO, zugeführt. Die Menge des Vergasungsmittels Dampf wird im Vergleich zum FICFB-Prozess auf 1.627 kg/h (0,825 kg/kg_{BM,tr.}) angehoben. Diese Werte wurden in Anlehnung an Literaturwerte gewählt, siehe beispielsweise [6, 132, 133]. Die in der Vergasungswirbelschicht ablaufenden Reaktionen und die auftretenden inerten Bestandteile sind wie beim FICFB-Prozess vorgegeben. Zusätzlich ist die Carbonatisierung von CaO mit CO₂ integriert. Ausgangspunkt aller Reaktionen ist das chemische Gleichgewicht. Die Temperaturabstände zum Gleichgewicht sind für alle Reaktionen angepasst, um möglichst genau mit den in der Literatur angegebenen Gaszusammensetzungen übereinzustimmen.

In der Verbrennungswirbelschicht wird durch Verbrennung des nicht umgesetzten Kokes und eines Teils des Rohgases die Wärme für die Vergasungswirbelschicht bereitgestellt und das umlaufende Bettmaterial entsprechend erwärmt. Die Temperatur der Verbrennung beträgt 875 °C. Bei dieser Temperatur wird bei Annahme von chemischem Gleichgewicht das CaCO₃ vollständig calciniert und in die Vergasungswirbelschicht zurückgeführt. Der Wärmeverlust des Vergasungssystems wird durch die Menge des in die Feuerung zurückgeführten Rohgases auf 0,35 MW_{th} geregelt. Das entspricht etwa 4,1 % der zugeführten Brennstoffleistung. Der Strahlungsverlust wurde in Anlehnung an den Strahlungsverlust des FICFB-Vergasungsverfahrens unter Berücksichtigung der beim AER-Verfahren vorliegenden niedrigeren Temperaturen bestimmt.

Das Rohgas aus der Vergasung wird nach der Grobstaubabscheidung mittels Zyklon dem Reformier zugeführt. Der Reformier ist in gleicher Weise wie beim FICFB-Prozess konfiguriert. Allerdings wird aufgrund der niedrigeren Rohgaseintrittstemperatur von 650 °C selbst bei maximaler Vorwärmung des Off-Gases und der Verbrennungsluft für die Feuerung des Reformiers im Reformier nur noch eine Temperatur von 881 °C erreicht, was unter der nominal vorgesehenen Temperatur von 900 °C liegt. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine Variante 1* mit einer durch Zuführung von Rohgas konstant bei 900 °C gehaltenen Reformiertemperatur modelliert.

Die weitere Rohgasaufbereitung in Variante 1 ist weitestgehend analog zu jener des FICFB-Prozesses. Im Rauchgasstrang ergibt sich eine für den Gesamtprozess weniger relevante Änderung. Für die CO-Konvertierung wird in diesem Modell von einem niedrigen D/CO-Verhältnis von 2,5 ausgegangen, da höhere D/CO-Verhältnisse zwangsweise zu weniger chemischer Energie im Off-Gas und damit zu einer weiteren Verminderung der Reformiertemperatur führen. Aufgrund der geringeren Wärmeentnahme beträgt die Temperatur nach dem letzten Wärmetauscher im Rauchgasstrang in Variante 1 noch ca. 260 °C. Diese verhältnismäßig hohe Rauchgastemperatur wird durch Quenchen mit Wasser vor dem Rauchgasfilter analog zum Modell der Dampfreformierung von Erdgas auf 140 °C gesenkt. Auf diese Weise werden Rauchgasfilter und Rauchgasgebläse niedrigeren Temperaturen ausgesetzt und der elektrische Eigenbedarf sinkt.

Die Variante 2a mit Gas/Gas-Wärmetauscher ist beim AER-Prozess mit den angenommenen Randbedingungen nicht sinnvoll einsetzbar, da die Temperatur des Rohgases nach dem Vergaser nur 650 °C beträgt. Bei der angenommenen Grädigkeit von 100 K des Wärmetauschers und der für die Heißgasreinigung möglichen Maximaltemperatur von 540 °C kann durch den Wärmetauscher nahezu keine Energie übertragen werden, sodass Variante 2a für den AER-Prozess nicht in Frage kommt.

Für die Variante 2b wurden beim AER-Prozess zwei verschiedene Möglichkeiten, im folgenden 2b und 2b* genannt, der Anordnung und Nutzung der Rauchgaswärme modelliert. In Variante 2b wurde dabei die einfache Anordnung mit drei Wärmetauschern im Rauchgasstrang, wie auch in Variante 1, beibehalten. Variante 2b ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Rauchgastemperatur vor der Quenche beträgt hier 239 °C.

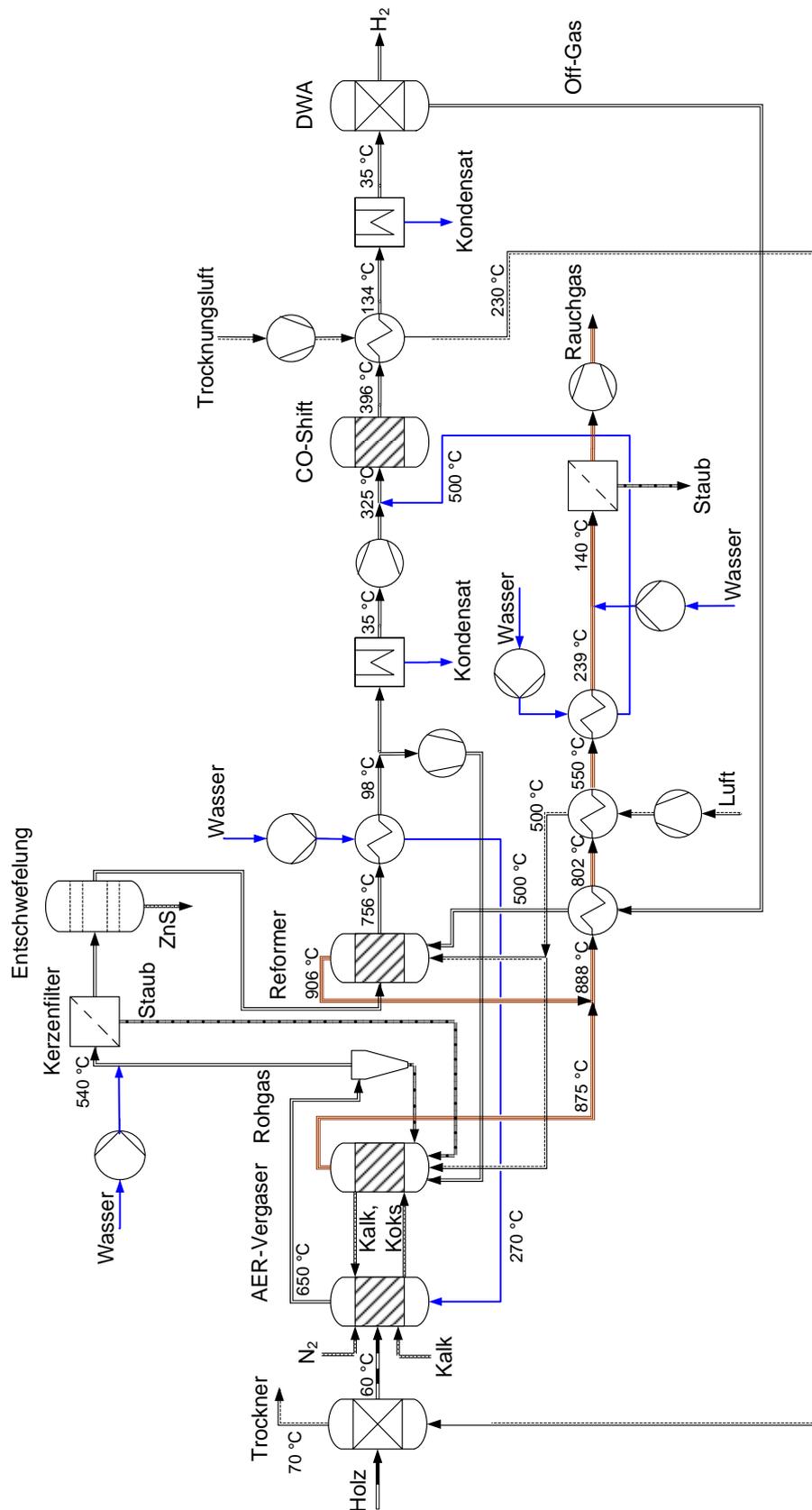


Abbildung 20: Fließbild der AER-Vergasung nach Variante 2b

7 Prozessmodellierung und -simulation

Der erste große Unterschied zum FICFB-Prozess besteht darin, dass für die Quenchkühlung vor der Heißgasreinigung aufgrund der geringeren Rohgastemperatur eine wesentlich geringere Wassermenge eingespritzt werden muss. Außerdem kann im Wärmetauscher zur Erzeugung des Vergasungsdampfes nach der Reformierung nicht mehr die Nominaltemperatur von 500 °C erreicht werden, sondern nur noch eine Temperatur von 270 °C, da im Gegensatz zum FICFB-Prozess ein höherer Dampfmassenstrom nötig ist und die Rohgasmenge aufgrund des fehlenden CO₂ geringer ist. Im Reformier stellt sich ähnlich wie bei Variante 2b des FICFB-Prozesses eine Reformierungstemperatur von 756 °C ein.

Die Variante 2b* ist hinsichtlich der Nutzung der Rauchgaswärme aufwändiger. Das Fließbild dieser Variante ist in Abbildung 21 dargestellt. So ist im Rauchgasstrang zusätzlich ein Wärmetauscher zur Überhitzung des Dampfes, der anschließend zum Vergaser geführt wird, auf 495 °C vorgesehen. Außerdem ist der Wärmetauscher für die Erzeugung des Dampfes für die CO-Konvertierung zweigeteilt, da so eine bessere Anpassung an das im Rauchgas vorliegende Temperaturniveau möglich ist. Durch diese Maßnahmen lässt sich die Rauchgaswärme besser in den Prozess einkoppeln und die Austrittstemperatur sinkt auf 140 °C. Aufgrund dessen steigt der Gesamtwirkungsgrad und die Wasserquenche zur Rauchgaskühlung ist nicht notwendig. Die Reformierungstemperatur steigt auf 771 °C.

7.3.4 Carbo-V-Vergasungsverfahren

Das Carbo-V-Vergasungsverfahren ist im Gegensatz zu den beiden vorangehend erläuterten Prozessen ein Flugstromvergasungsverfahren. Daraus resultieren einige Änderungen in der Prozesskette zur Herstellung von Reinwasserstoff. Abbildung 22 zeigt das Prozessschema der Wasserstoffherstellung mittels Carbo-V-Flugstromvergasung von CHOREN für einen Koksumsatz in der chemischen Quenche von 50 %. Auf die Darstellung der Fließbilder der Varianten mit abweichendem Koksumsatz wird verzichtet, da sich diese, abgesehen von den vorliegenden Temperaturen, nicht unterscheiden. Eine Ausnahme hiervon bildet die Variante ohne chemische Quenche, deren von der Abbildung 22 abweichende Merkmale im Text beschrieben werden.

Die erste Besonderheit ergibt sich aus der autothermen Betriebsweise der beiden Vergasungsstufen. Zur Bereitstellung des dazu erforderlichen Sauerstoffs ist eine LZA notwendig. Der elektrische Energiebedarf der LZA hat einen nicht geringen Einfluss auf den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses. Der Carbo-V-Vergaser hat bei der betrachteten Leistungsgröße einen Sauerstoffbedarf von ca. 25 t/d. In diesem Bereich werden typischerweise DWA-Anlagen zur Luftzerlegung eingesetzt. Diese haben zwar einen höheren Energiebedarf als kryogene LZA, sind dafür aber vom Investitionsvolumen günstiger [134]. Prinzipiell kann eine normale DWA oder eine mit Vakuumdesorption (VSA) eingesetzt werden. Eine VSA hat den Vorteil eines verminderten Energiebedarfs. Je nach Quelle wird der Sauerstoffmindestbedarf für den Einsatz einer VSA mit 5 bis 20 t/d angesetzt [134 - 136]. Typische erreichbare maximale Reinheiten bei DWA-Systemen zur Sauerstofferzeugung liegen bei 95 %, da der in der Luft enthaltene Argonanteil nicht adsorbiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird von einem Energiebedarf für die Sauerstofferzeugung von $0,45 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{m}^3_{\text{i.N.}}$, wie beispielsweise in [134] angegeben, ausgegangen. Die Zusammensetzung wird mit 94 % O_2 , 5 % Ar und 1 % N_2 angenommen.

Die zugeführte Menge an Holz ist aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den anderen Vergasungsverfahren konstant gehalten. Die daraus resultierende Feuerungswärmeleistung ist für einen aufwändigen Prozess, wie den Carbo-V-Prozess, vermutlich zu gering, um diesen wirtschaftlich sinnvoll darstellen zu können. Allerdings sind die hier durchgeführten Betrachtungen prinzipiell auch für größere Anlagen gültig. Bevor das Holz über eine Schleuse dem NTV zugeführt wird, wird es analog zu den bisher betrachteten Vergasungsverfahren mit heißer Luft auf einen Wassergehalt von 12 % vorgetrocknet. Im bereits auf 5 bar druckaufgeladenen NTV wird das Holz mit dem Sauerstoff zur Reaktion gebracht. Die Menge an Sauerstoff wird so geregelt, dass sich im NTV eine Temperatur von 475 °C bei einem Strahlungsverlust von 0,05 MW_{th} einstellt. Sie ergibt sich zu 374 kg/h. Im NTV bilden sich gasförmige Bestandteile und Koks. Der NTV ist als Gleichgewichtsreaktor modelliert. Weil der Einfluss der Koks zusammensetzung auf den Gesamtprozess gering ist, wird der sich bildende Koks aus Vereinfachungsgründen durch reinen Kohlenstoff modelliert. 20 % des insgesamt als Biomasse zugeführten Kohlenstoffs verlassen den NTV in Form von Koks. Das sich bildende Schwelgas besteht hauptsächlich aus H₂, CO₂, CO und CH₄. Die genaue Zusammensetzung wird durch Anpassung der Temperaturabstände zum Gleichgewicht der wichtigsten Reaktionen möglichst nah an die eingeschränkt vorhandenen Informationen, beispielsweise in [2], angenähert.

Die Schwelgase werden anschließend im ersten Teil des HTV, der Brennkammer, mit Sauerstoff teiloxidiert. Neben den Schwelgasen wird hier noch der kokshaltige Staub aus dem stromabwärts im Prozess angeordneten Staubfilter eingeblasen. Die Brennkammer des HTV ist als Gleichgewichtsreaktor modelliert, in dem sich, abgesehen von einem geringen Anteil nicht umgesetzten Kohlenstoffs, aufgrund der hohen Temperaturen ein vollständiges chemisches Gleichgewicht einstellt. Die Menge an zugeführtem Sauerstoff wird so geregelt, dass sich eine Vergasungstemperatur von 1550 °C und ein Strahlungsverlust von 0,3 MW_{th} einstellen. Dies entspricht etwa 3,5 % der zugeführten Brennstoffleistung. Weiterhin wird angenommen, dass zusätzlich 0,3 MW_{th} als nutzbare Wärme über die Kühlung der Wand des HTV auf einem Temperaturniveau von etwa 250 °C abgeführt werden. Diese Wärme wird zur Vorwärmung der Trocknungsluft genutzt. Die Werte der Strahlungsverluste des NTV und des HTV und der Energiestrom zur Brennkammerkühlung wurden in Anlehnung an [2] festgelegt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die dort angegebenen Werte für einen deutlich kleineren Vergaser mit etwa 1 MW_{th} zugeführter Brennstoffleistung gelten und deswegen für diese Arbeit nach unten korrigiert wurden. Die der Brennkammer des HTV zugeführte Sauerstoffmenge

ergibt sich je nach Variante zu 576 bis 749 kg/h. Die hohe Brennkammertemperatur resultiert aus dem in dieser Arbeit einheitlich für alle Vergasungsverfahren als Brennstoff angesetzten Fichtenholz. Dieses hat einen sehr geringen Aschegehalt und den höchsten Ascheschmelzpunkt üblicher biogener Brennstoffe [45]. Damit die Asche fließfähig ist und als Schlacke an der Wand des HTV herablaufen kann, muss die Brennkammertemperatur erheblich über dem Ascheerweichungspunkt liegen (siehe auch Kapitel 4.2). Um den HTV bei niedrigeren Temperaturen betreiben zu können, was prinzipiell zu höheren Kaltgas- und damit auch Gesamtwirkungsgraden führen würde, wären andere biogene Brennstoffe als das betrachtete Fichtenholz besser geeignet. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet.

Der Koks aus dem NTV wird auf 50 °C abgekühlt und für die chemische Quenche aufgemahlen. Hier ist ein feines Aufmahlen sinnvoll, damit der Koks möglichst vollständig umgesetzt werden kann. Im zweiten Teil des HTV wird der gemahlene Koks in den 1550 °C heißen Gasstrom eingeblasen. Diese chemische Quenche als zweiter Teil des HTV wird im Modell ebenfalls als Gleichgewichtsreaktor abgebildet, indem aufgrund der hohen Reaktortemperatur für den Großteil der Reaktionen chemisches Gleichgewicht angenommen wird. Entscheidend ist in diesem Reaktor der Anteil an nicht umgesetztem Koks. Wie in Kapitel 5.6 erörtert, ist die chemische Quenche im Carbo-V-Prozess ein kritischer Punkt mit großem Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad. Da nicht klar ist, wie groß der in der Realität erreichbare Koksumsatz in der chemischen Quenche ist, wurden dazu verschiedene Varianten modelliert, die sich im Anteil des nicht an der Reaktion teilnehmenden Kohlenstoffs unterscheiden. Es wurden Modelle mit 95 %, 75 % und 50 % Koksumsatz erstellt. 95 % stellt dabei den Optimalfall eines nahezu kompletten Umsatzes dar. Zusätzlich wurde ein Modell erstellt, in dem die Produkte aus dem NTV direkt vollständig in die erste Stufe des HTV geführt werden. Dieses Modell stellt den Fall dar, dass die chemische Quenche in der Praxis nicht zufriedenstellend funktioniert und dass aus diesem Grund auf eine konventionelle Flugstromvergasung mit ausschließlicher Wasserquenche zurückgegriffen wird.

Der Koksumsatz in der chemischen Quenche bestimmt die Temperatur des Rohgases. So ergibt sich bei 95 % Umsatz eine Rohgastemperatur von 974 °C, bei Zugabe des gesamten Kokses direkt in die erste Stufe des HTV hingegen eine sehr viel höhere Temperatur von 1379 °C. Der nicht umgesetzte Koks wird in allen Modellen zusammen mit der Asche im Filter nach der Wasserquenche abgeschieden, in die Brennkammer zurückgeführt und dort mit dem zugeführten Sauerstoff umgesetzt.

Das Rohgas enthält aufgrund der hohen Vergasungstemperaturen neben den Vergasungsprodukten CO, H₂, CO₂ und H₂O nahezu keine Kohlenwasserstoffe. Einzig CH₄ als stabilstes Molekül ist in sehr geringem Maße im Rohgas enthalten.

Das heiße Rohgas wird nach dem HTV mit Wasser auf 325 °C gequenchet. Die zugeführte Wassermenge wird so eingestellt, dass sich vor der CO-Konvertierung ein D/CO-Verhältnis von mindestens 2,5 einstellt. Aus diesem Grund wird das Wasser bei den Modellvarianten mit chemischer Quenche entsprechend vorgewärmt, um die für die CO-Konvertierung angesetzte Temperatur von 325 °C nach der Wasserquenche zu erreichen. Diese Vorwärmung ist bei der Modellvariante ohne chemische Quenche nicht erforderlich, da das Rohgas entsprechend heißer ist. Das gekühlte und dampfangereicherte Rohgas gelangt als nächstes in einen Gewebefilter, in dem der Staub nahezu komplett abgeschieden wird. Anschließend kann in der CO-Konvertierung, die wie bei den anderen, oben beschriebenen Gesamtprozessen konfiguriert ist, der Großteil des CO mit H₂O unter Bildung von H₂ und CO₂ umgesetzt werden. Dadurch steigt die Temperatur auf knapp 500 °C.

Das Gasgemisch wird in zwei oder drei hintereinandergeschalteten Wärmetauschern auf 35 °C gekühlt. Dabei wird die Trocknungsluft auf 230 °C erhitzt und in den Modellen mit chemischer Quenche das Quenchwasser vorgewärmt. Anschließend wird das Gasgemisch einstufig von etwa 4,5 auf 17,5 bar verdichtet. Nach der Verdichtung folgt vor der DWA eine erneute Kühlung auf 35 °C mit Kondensatabscheidung. Das Gasgemisch enthält jetzt etwa 52 % H₂ und immer noch 8,1 % CO. In der DWA, mit gleicher Konfiguration wie beim FICFB-Prozess, wird der Reinwasserstoff vom brennbaren Off-Gas abgetrennt. Da keine Reformierstufe vorhanden ist und dadurch das Off-Gas nicht direkt im Prozess benötigt wird, ist bei allen Modellvarianten die Nutzung des Off-Gases in einem Gasmotor zur Stromerzeugung vorgesehen. Für diesen wird von einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 38 % ausgegangen. Die erzeugte Leistung liegt bei etwa 750 kW_{el}. Auf diese Weise ist der elektrische Eigenbedarf des Carbo-V-Gesamtprozesses je nach Modellvariante nahezu Null bzw. es kann sogar elektrische Energie abgeführt werden.

8 Auswertung der Prozesssimulation

8.1 Kennzahlen

Zur Auswertung der aus der vorangegangenen Prozesssimulation gewonnenen Massen- und Energiebilanzen werden verschiedene Kennzahlen definiert, um ein vergleichbares Maß für die Güte der verschiedenen Prozesse zu erlangen. Eine der in dieser Arbeit verwendeten Kennzahlen bezieht sich primär auf das Vergasungssystem. Die weiteren, wichtigeren Kennzahlen beziehen sich auf den Gesamtprozess.

Zur Beurteilung der Effizienz eines Vergasungssystems wird im Allgemeinen der Kaltgaswirkungsgrad herangezogen. Der Kaltgaswirkungsgrad wird unter Vernachlässigung von sensibler und latenter Wärme als Quotient aus dem Energiegehalt des Rohgases und dem Energiegehalt der eingesetzten Biomasse berechnet:

$$\eta_{\text{KG}} = \frac{\dot{m}_{\text{RG}} \cdot H_{\text{u,RG}}}{\dot{m}_{\text{BM}} \cdot H_{\text{u,BM}}} \quad (8.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Kaltgaswirkungsgrad für die Vergasungsverfahren auf zwei Arten berechnet. Im ersten Fall bezieht sich der Kaltgaswirkungsgrad ($\eta_{\text{KG,roh}}$) auf den Energiegehalt der feuchten Biomasse im Anlieferungszustand, also vor einer eventuellen Vortrocknung. Hierbei wirkt sich die Biomassevortrocknung sehr positiv auf den Kaltgaswirkungsgrad aus. Im zweiten Fall wird der Kaltgaswirkungsgrad ($\eta_{\text{KG,tr}}$) auf die bereits getrocknete Biomasse bezogen. Der sich dann ergebende Kaltgaswirkungsgrad ist wesentlich geringer, aber zum Vergleich mit Literaturwerten im Allgemeinen eher geeignet.

Bei der Bewertung des Kaltgaswirkungsgrads ist zu beachten, dass die weitere Prozesskette nicht außer Acht gelassen werden darf. So kann beispielsweise Wärme aus dem Rohgas oder dem Rauchgas aus der Feuerung des Reformers genutzt werden, um die Biomasse zu trocknen oder das Vergasungsmittel vorzuwärmen, was sich positiv auf den Kaltgaswirkungsgrad auswirkt. Die hier berechneten Kalt-

8 Auswertung der Prozesssimulation

gaswirkungsgrade sind also nicht direkt mit Kaltgaswirkungsgraden vergleichbar, die für andere Gasnutzungskonzepte in der Literatur zu finden sind.

Der Kaltgaswirkungsgrad lässt sich auch für die Biogaserzeugung ermitteln. In diesem Fall wird der Energiestrom der Biomasse allerdings auf die Trockensubstanz bezogen, da Gülle und Maissilage sehr hohe Wasseranteile haben und sonst der Kaltgaswirkungsgrad unplausibel groß werden könnte.

Zur Bewertung des Gesamtprozesses vom Edukt Erdgas oder Biomasse zum Produkt Reinwasserstoff dienen verschiedene Kennzahlen. Die wichtigste ist dabei der Gesamtprozesswirkungsgrad. Allgemein ist der Gesamtprozesswirkungsgrad definiert als Summe der Nutzenergieströme bezogen auf die Summe der zugeführten Energieströme. Die im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigten Energieströme sind Wasserstoff, Edukt und elektrische Energie. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Gewichtung der verschiedenen Energieströme. So ist elektrische Energie primärenergetisch wesentlich „wertvoller“ als Biomasse und auch Erdgas, da elektrische Energie als Sekundärenergieträger erst aufwändig aus einem entsprechenden Primärenergieträger erzeugt werden muss. Durch einfache Addition von zugeführter chemischer Energie im Edukt und elektrischer Energie lässt sich kein für den Vergleich unterschiedlicher Prozesse belastbares Ergebnis erzielen. Um den Unterschied im primärenergetischen Aufwand für die Bereitstellung der verschiedenen Energieformen in den Gesamtprozesswirkungsgrad einfließen zu lassen, werden die zugeführten Energieströme entsprechend gewichtet.

Die Gewichtung von elektrischer Energie gegenüber der chemischen Energie im Edukt erfolgt durch den Faktor $1/\eta_{el}$. η_{el} steht für den typischen Wirkungsgrad der Stromerzeugung aus dem betreffenden Edukt. Durch Einfügen des Faktors $1/\eta_{el}$ wird der elektrische Eigenbedarf eines Prozesses auf die zur Erzeugung benötigte Primärenergie in Form des jeweiligen Edukts umgerechnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Reformierungsprozesse ein typischer elektrischer Wirkungsgrad der Erd- und Biogasverstromung in GuD-Kraftwerken von 55 % angesetzt. Für die Verstromung von Holz wurde ein Wirkungsgrad von 30 % angesetzt, wie er in typischen in den letzten Jahren in Deutschland errichteten Biomassekraftwerken der Leistungsklasse von etwa 20 MW_{el} erreicht wird. Im Allgemeinen wird für den Gesamtprozess der Wasserstoffherzeugung elektrische Energie für den Betrieb der Strömungsmaschinen und anderer Aggregate von außen zugeführt. Es gibt allerdings beim Carbo-V-Prozess den Fall, dass durch die Verstromung des Off-Gases in einem Gasmotor mehr elektrische Energie erzeugt als verbraucht wird, welche dann ebenfalls als Produkt abgeführt werden kann.

Bei Netto-Stromverbrauch, wie es bei fast allen Gesamtprozessmodellen in dieser Arbeit der Fall ist, wird der Gesamtprozesswirkungsgrad als chemische Energie des erzeugten Wasserstoffs bezogen auf die chemische Energie des zugeführten Brennstoffs und die zugeführte elektrische Energie folgendermaßen berechnet:

$$\eta_{\text{ges}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2}}{\dot{m}_{\text{BS}} \cdot H_{\text{u,BS}} + \frac{P_{\text{el}}}{\eta_{\text{el}}}} \quad (8.2)$$

Bei Netto-Stromerzeugung ändert sich die Wirkungsgradberechnung folgendermaßen:

$$\eta_{\text{ges}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2} + f \cdot P_{\text{el}}}{\dot{m}_{\text{BS}} \cdot H_{\text{u,BS}}} \quad (8.3)$$

η_{ges} ist in diesem Fall ein Gesamtnutzungsgrad, da zwei unterschiedliche Nutzenergieströme eingehen. Zur Gewichtung der elektrischen Energie im Vergleich zur im Wasserstoff enthaltenen chemischen Energie ist ein Faktor f notwendig. Für die Bestimmung dieses Faktors sind zwei Ansätze denkbar:

1. Wasserstoff ist das Hauptprodukt und die elektrische Energie wird so gewichtet, als wolle man sie in Wasserstoff umwandeln. Dann kann für den Faktor f ein typischer Wert von 0,7 für die Elektrolyse von Wasser gewählt werden [65].

2. Elektrische Energie ist der hochwertigere Energieträger. In diesem Fall wird die elektrische Energie durch den Faktor f auf die zur Erzeugung benötigte chemische Energie in Form von Wasserstoff umgerechnet. Für den Faktor f kann dann ein Wert von $1/0,55$ angesetzt werden. Dieser Faktor basiert wie bei der Erdgasverstromung auf einem elektrischen Wirkungsgrad für die Wasserstoffverstromung von 55 %. Denkbar hierfür wäre ein Wasserstoff-GuD-Kraftwerk oder eine Brennstoffzelle.

Je nach Sichtweise sind beide Ansätze sinnvoll. Da die Menge an erzeugter elektrischer Energie bei den erstellten Gesamtprozessmodellen im Vergleich zur chemischen Energie des Wasserstoffs sehr gering ist, wird der Faktor f als Mittelweg in dieser Arbeit zu eins gesetzt. In diesem Fall sind die erzeugte elektrische Energie und der erzeugte Wasserstoff hinsichtlich des energetischen Nutzens gleich bewertet.



8 Auswertung der Prozesssimulation

Eine weitere Kennzahl für den Gesamtprozess ist die Ausbeute A_{ges} . Diese Kennzahl bezieht die chemische Energie des erzeugten Wasserstoffs ausschließlich auf die chemische Energie des zugeführten Eduktes und lässt die benötigte oder erzeugte elektrische Energie außer Acht. Die Ausbeute ist also in den meisten Fällen größer als der Gesamtprozesswirkungsgrad. Die Ausbeute darf als Kennzahl nicht separat betrachtet werden, sondern ist nur in Kombination mit dem Gesamtprozesswirkungsgrad sinnvoll, da durch den Vergleich der beiden Kennzahlen eine Abschätzung darüber getroffen werden kann, wie groß der Anteil der neben der Biomasse zusätzlich zuzuführenden elektrischen Energie ist.

$$A_{\text{ges}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2}}{\dot{m}_{\text{BS}} \cdot H_{\text{u,BS}}} \quad (8.4)$$

8.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Prozesssimulationen und die berechneten Kennzahlen für die verschiedenen Prozessvarianten dargestellt. Außerdem werden für jedes System die Energieflüsse in einem Sankey-Diagramm dargestellt. Die Sankey-Diagramme sollen verdeutlichen, wo im Prozess die größten Verluste auftreten.

8.2.1 Dampfreformierung von Erd- und Biogas

In Tabelle 18 sind die wichtigsten aus den erstellten Simulationsmodellen entnommenen zu- und abfließenden Energieströme der Erd- und Biogasreformierung aufgeführt.

Tabelle 18: Energieströme der Erd- und Biogasreformierung

	$\dot{m}_{BS,wf} \cdot H_{u,BS,wf}$	$\dot{m}_{RG} \cdot H_{u,RG}$	$\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}$	$P_{el,Fer}$	$P_{el,Ref}$
	MW	MW	MW	MW _{el}	MW _{el}
Erdgasreformierung	-	8,7	6,2	-	0,06
Erdgasreformierung mit Verdichtung	-	8,7	6,2	-	0,19
Biogasreformierung (100 % Gülle)	~ 25	8,7	5,9	0,17	0,30
Biogasreformierung (80 % Gülle, 20 % MS)	~ 22	8,7	5,9	0,17	0,30
Biogasreformierung (20 % Gülle, 80 % MS)	~ 16	8,7	5,8	0,17	0,32

Die Basis für alle Modelle ist der einheitliche Energiestrom des methanhaltigen Ausgangsgases zum Reformierungsprozess $\dot{m}_{RG} \cdot H_{u,RG}$ von 8,7 MW. Bei der Bilanzierung der Erzeugung von Wasserstoff aus Biogas muss die vorgelagerte Biogaserzeugung mitbetrachtet werden. Dazu wurden aus den Angaben für Richtwerte des Biogasertrages in [33] auf die Trockensubstanz bezogene Kaltgaswirkungsgrade berechnet. Der Kaltgaswirkungsgrad für die Herstellung von Biogas aus Maissilage ergibt sich dabei zu etwa 58 % und liegt damit wesentlich höher als jener für Gülle, der sich zu etwa 35 % ergibt. Diese berechneten Werte sind relativ ungenau, da sie auf Abschätzungen für den Heizwert der trockenen Ausgangsbiomasse, für den Biogasertrag und für den Methangehalt im Biogas beruhen. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich der benötigte Energiestrom an zuzuführender Biomasse

8 Auswertung der Prozesssimulation

$\dot{m}_{\text{BS,wf}} \cdot H_{\text{u,BS,wf}}$ bestimmen. Zu beachten ist dabei, dass diese Werte auf die Trockensubstanz bezogen sind, da es sich um sehr feuchte Biomassen handelt und bei Bezug auf feuchte Biomasse keine plausiblen Ergebnisse erzielt werden können.

Der Energiestrom des erzeugten Wasserstoffs $\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2}$ ist bei der Erdgasreformierung etwas größer als bei der Biogasreformierung, was auf die vorteilhaftere Zusammensetzung von Erdgas im Vergleich zu Biogas zurückzuführen ist. Die Menge an zuzuführender elektrischer Energie ist in den Teil für den Reformierungs- und Aufbereitungsprozess $P_{\text{el,Ref}}$ und den Teil für die Fermentation $P_{\text{el,Fer}}$, der nur bei der Biogasreformierung anfällt, aufgeteilt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Erdgasreformierung die Verdichtung auf Prozessdruck den größten Anteil des elektrischen Eigenbedarfs ausmacht. Der elektrische Eigenbedarf bei der Biogasreformierung ist wesentlich höher, da aufgrund des hohen CO_2 -Gehalts im Biogas viel größere Volumenströme verdichtet werden müssen. Für den elektrischen Eigenbedarf der Fermentation wurde aus den Angaben in [34] ein typischer Bedarf von $0,173 \text{ MW}_{\text{el}}$ für die hier zu Grunde gelegte Biogasmenge ermittelt.

Abbildung 23 zeigt das Energieflussbild der Erdgasreformierung ohne Verdichtung. Zu beachten ist, dass die chemischen Energieströme in allen Energieflussbildern mit den jeweiligen Brennwerten berechnet sind, da nur so die Bilanzen geschlossen werden können. Der Bezugszustand für die Berechnung der sensiblen Wärmen wurde in Anlehnung an DIN-EN ISO 3977 mit 15 °C festgelegt, da dies auch die Temperatur aller zuströmenden Stoffströme ist. Geringe Abweichungen in der Darstellung der Gesamtenergiebilanz oder in der Bilanz um eine einzelne Komponente können sich durch die vorgenommenen Rundungen auf eine Nachkommastelle ergeben. Außerdem wurden sehr geringe Energieströme, die gerundet kleiner als $0,1 \text{ MW}$ sind, in den Sankey-Diagrammen aus Gründen der Übersichtlichkeit generell vernachlässigt. Weiterhin wird im Sankey-Diagramm zur Dampfreformierung als Vereinfachung die gesamte benötigte elektrische Energie dem Reformier zugeführt.

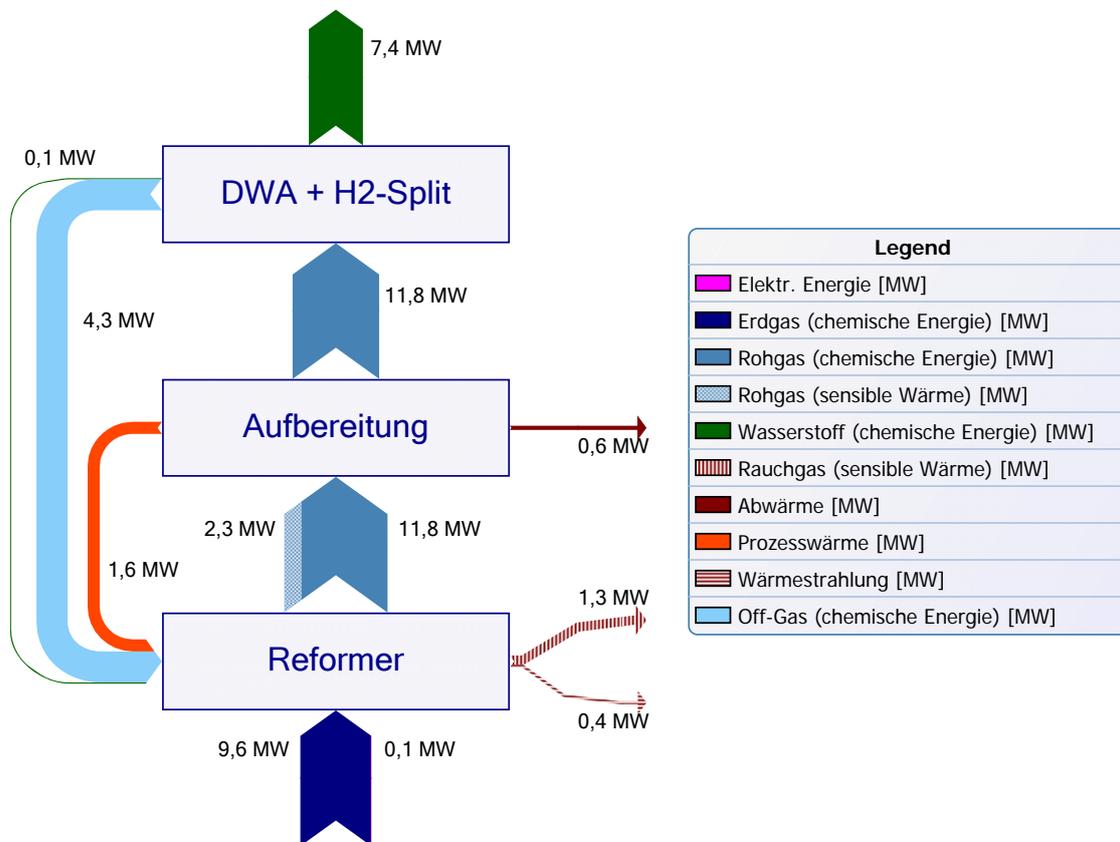


Abbildung 23: Energieflussbild der Erdgasreformierung ohne Verdichtung

Der Block „Reformer“ in Abbildung 23 umfasst den Teil des Gesamtprozesses vom Eintritt des Erdgases bis zum Austritt des Reformats aus dem Reformer. Außerdem ist der gesamte Rauchgasstrang inklusive Nutzung der sensiblen Energie des Rauchgases enthalten. Die „Aufbereitung“ umfasst den Teil vom Austritt des Reformats aus dem Reformer bis zum Eintritt des Gasmisches in die DWA. Im letzten Block „DWA + H₂-Split“ sind die DWA und die Wasserstoffrückführung zusammengefasst.

Dem Reformer werden rohreseitig neben dem maßgeblichen Energiestrom Erdgas 1,6 MW_{th} Prozesswärme aus der Aufbereitung in Form von überhitztem Dampf und geringe Mengen Wasserstoff zur vorherigen Hydrierung der organischen Schwefelverbindungen zugeführt. Mantelseitig wird dem Reformer ein beträchtlicher Energiestrom von 4,3 MW Off-Gas für die Feuerung zugeführt. Die Vorwärmung des Off-Gases und der Verbrennungsluft ist nicht dargestellt, da dies im Rahmen eines internen Wärmetausches im Block „Reformer“ mit dem Rauchgas des Reformers erfolgt. Auf diese Weise ergibt sich ein Rauchgasverlust von ca. 1,3 MW_{th}, der an die Umgebung abgeführt wird. Der Rauchgasverlust ist der größte Energieverlust im

8 Auswertung der Prozesssimulation

Gesamtprozess. Der Strahlungsverlust von $0,4 \text{ MW}_{\text{th}}$ wird in den Modellen aus dem Block „Reformer“ abgeführt, gilt aber im Prinzip für das gesamte Modell. Der Strahlungsverlust wird nur aus dem Block „Reformer“ abgeführt, da der größte Anteil auf den Reformer entfällt und eine weitere Aufteilung nicht sinnvoll erscheint. Der elektrische Energiestrom von ca. $0,1 \text{ MW}_{\text{el}}$ wird ebenfalls in vereinfachender Weise komplett dem Block „Reformer“ zugeführt. Im Falle des Gesamtprozessmodells mit vorheriger Erdgasverdichtung werden dem Reformer etwa $0,13 \text{ MW}_{\text{el}}$ zusätzlich zugeführt, wodurch sich die dem Reformer zugeführte Prozesswärme etwas vermindert.

Der austretende chemische Energiestrom des Reformats ist aufgrund der durch die mantelseitige Feuerung ermöglichten endothermen Reaktionen im Reformer mit $11,8 \text{ MW}$ größer als der Energiestrom des Erdgases. Zusätzlich enthält das Rohgas etwa $2,3 \text{ MW}_{\text{th}}$ sensiblen Wärmestrom. In der Aufbereitung wird das Rohgas neben der CO-Konvertierung auf nahezu Umgebungstemperatur abgekühlt. Der Großteil dieser Energie wird als Prozesswärme an den Vergaser zurückgeführt. $0,6 \text{ MW}_{\text{th}}$ liegen auf einem niedrigen Temperaturniveau vor und werden entsprechend als Abwärme an die Umgebung abgeführt. Der mit dem Brennwert berechnete chemische Energiestrom bleibt während der Aufbereitung nahezu unverändert. Allerdings enthält das aus der Aufbereitung austretende Gasgemisch nahezu keine sensible Wärme mehr. In der DWA wird dieses Gasgemisch in den reinen Wasserstoff und das Off-Gas geteilt.

Abbildung 24 zeigt das Energieflussbild der Reformierung von Biogas mit 80 % Gülle und 20 % Maissilage als Substrat. Im Gegensatz zur Erdgasreformierung ist hier zusätzlich der Fermenter enthalten. Dem Fermenter werden mit dem Brennwert berechnet etwa 24 MW chemischer Energiestrom in Form von Gülle und Maissilage zugeführt. Zusätzlich werden $0,2 \text{ MW}_{\text{el}}$ Strom benötigt. Der bei niedrigen Temperaturen unter 50 °C zuzuführende Wärmestrom von $1,5 \text{ MW}_{\text{th}}$ wurde in den Modellen nicht abgebildet, da er jahreszeitlich stark schwankt. Es ist allerdings zu erkennen, dass die theoretisch zu großen Teilen nutzbaren Rauchgasverluste des Reformers und die Abwärme aus der Aufbereitung in Summe $2,5 \text{ MW}_{\text{th}}$ ergeben. Diese Wärmemenge würde im Mittel für die Beheizung des Fermenters ausreichen. Im Fermenter fällt mit $16,1 \text{ MW}$ in Form von nicht umgesetzter Biomasse und Abwärme der mit Abstand größte Verluststrom an. Hier zeigt sich der geringe Kaltgaswirkungsgrad der Biogaserzeugung. Die Energieflüsse der weiteren Aufbereitungsschritte sind der Erdgasreformierung ähnlich. Im Reformer ist zusätzlich die erforderliche Biogasverdichtung mit Zwischenkühlung mit zusätzlich etwa

0,2 MW_{el} berücksichtigt. Aufgrund der ungünstigeren Zusammensetzung von Biogas im Vergleich zu Erdgas treten im Verlauf des Prozesses größere Rauchgas- und Kühlverluste auf, sodass alle chemischen Energieströme innerhalb des Prozesses und auch der resultierende Wasserstoffstrom geringer sind. Die Sankey-Diagramme zur Biogasreformierung mit den anderen beiden Substratmischungen wurden nicht erstellt, da sich diese, abgesehen vom zugeführten chemischen Energiestrom des Substrats, kaum voneinander unterscheiden, wie auch in Tabelle 18 ersichtlich ist.

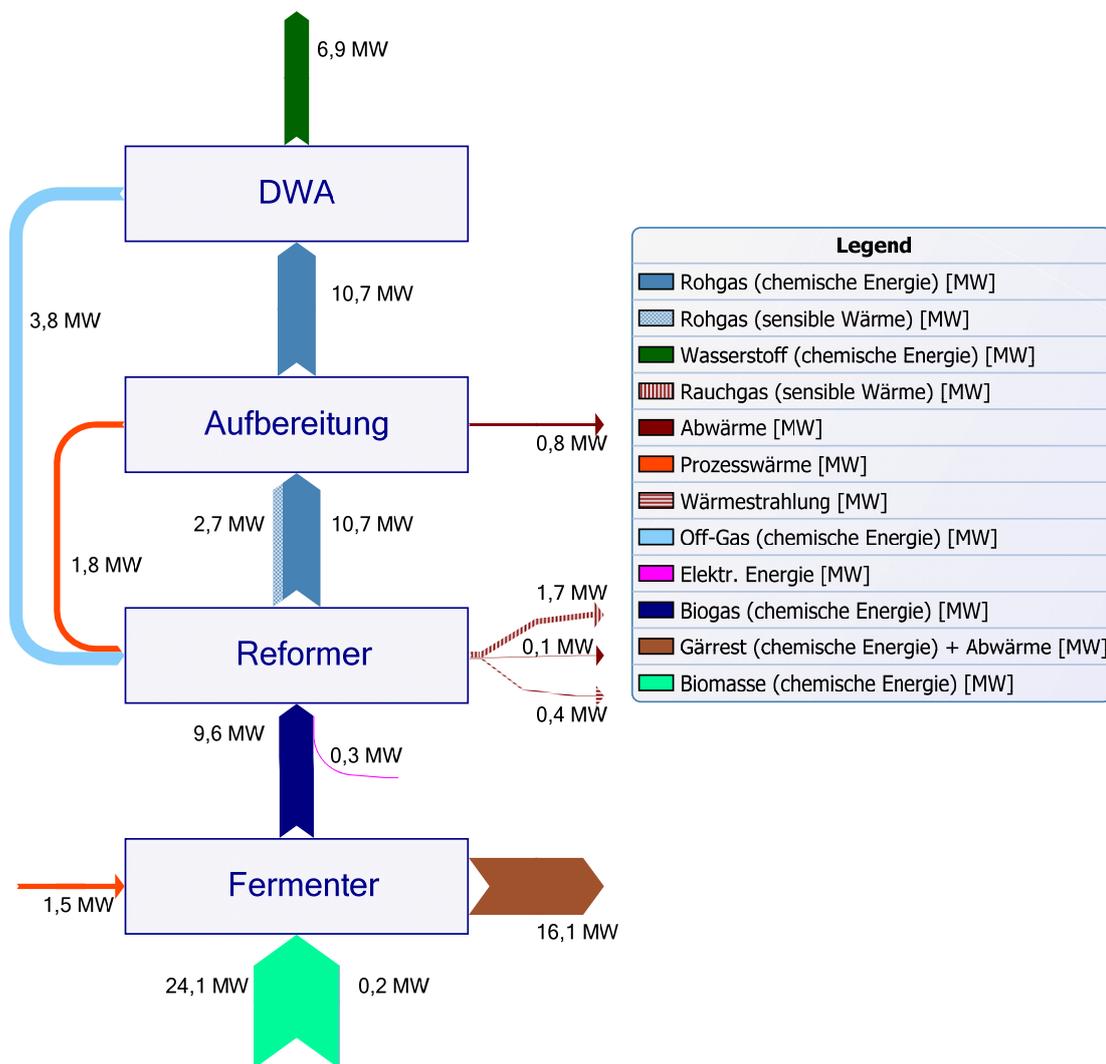


Abbildung 24: Energieflussbild der Biogasreformierung (80% Gülle, 20 % MS)

Tabelle 19 zeigt die für die Erd- und Biogasreformierung ermittelten Kennzahlen. Bei der Biogasreformierung werden als Besonderheit der Gesamtwirkungsgrad

8 Auswertung der Prozesssimulation

und die Ausbeute einmal unter Berücksichtigung (η_{ges}/A_{ges}) und einmal unter Vernachlässigung (η_{Ref}/A_{Ref}) der vorgelagerten Biogaserzeugung ermittelt.

Tabelle 19: Kennzahlen der Erd- und Biogasreformierung

	η_{KG}	A_{Ref}	A_{ges}	η_{Ref}	η_{ges}
	%	%	%	%	%
Erdgasreformierung	-	72,0	72,0	71,2	71,2
Erdgasreformierung mit Verdichtung	-	72,0	72,0	69,3	69,3
Biogasreformierung (100 % Gülle)	~ 35	68,0	~ 24	64,0	~ 22
Biogasreformierung (80 % Gülle, 20 % MS)	~ 40	67,8	~ 27	63,7	~ 25
Biogasreformierung (20 % Gülle, 80 % MS)	~ 53	67,2	~ 36	62,9	~ 32

Der Gesamtwirkungsgrad für den Referenzprozess der Erdgasreformierung mit Verdichtung liegt mit 69,3 % etwa 5 bis 6 %-Punkte über den Wirkungsgraden für die reine Biogasreformierung ohne Berücksichtigung der Biogasherstellung. Unter der Annahme, dass bei der Erdgasreformierung keine Verdichtung notwendig ist, steigt der Gesamtwirkungsgrad auf 71,2 %. Die Ausbeuten, die den elektrischen Eigenbedarf unberücksichtigt lassen, liegen entsprechend etwas höher.

Berücksichtigt man bei der Biogasreformierung den verhältnismäßig niedrigen Kaltgaswirkungsgrad der Fermentation mit, wie es für eine Gesamtprozessbetrachtung von der Biomasse zum Reinwasserstoff angemessen ist, sinkt der Gesamtwirkungsgrad der Biogasreformierung, stark abhängig vom Substrat, auf 22 bis 32 % und liegt damit weit unter dem der Erdgasreformierung. Aufgrund des hohen Kaltgaswirkungsgrads der Fermentation von Maissilage im Vergleich zu Gülle ergeben sich in diesem Fall auch wesentlich höhere Gesamtwirkungsgrade. Dafür ist Maissilage allerdings auch eine wesentlich hochwertigere Biomasse, die extra erzeugt werden muss und nicht als Nebenprodukt anfällt.

8.2.2 FICFB-Vergasungsverfahren

In Tabelle 20 sind die wichtigsten aus den erstellten Simulationsmodellen entnommenen zu- und abfließenden Energieströme der verschiedenen Varianten des FICFB-Vergasungsverfahrens aufgeführt.

Tabelle 20: Energieströme des FICFB-Vergasungsverfahrens

	$\dot{m}_{\text{BM}} \cdot H_{\text{u,BM}}$	$\dot{m}_{\text{RG}} \cdot H_{\text{u,RG}}$	$\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2}$	P_{el}
	MW	MW	MW	MW _{el}
Variante 1	8,6	6,7	5,0	0,65
Variante 2a	8,6	6,7	5,2	0,69
Variante 2b	8,6	6,7	5,2	0,69

Da das Vergasungssystem nur wenig von der Gasaufbereitung abhängt, ergibt sich für alle drei Varianten nahezu die gleiche Menge an chemischer Energie im Rohgas. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Werte für die chemische Energie des Rohgases aus dem Gasstrom direkt nach dem Vergaser abzüglich der in den Vergaser zurückgeführten Rohgasmenge, die allerdings erst weiter hinten im Prozess nach der Reformierung und dem Staubfilter abgezogen wird, berechnet ist und so nicht direkt dem Vergaser-Modell entnommen werden kann. Die chemische Energie im Produkt Wasserstoff ist für die Varianten 2a und 2b mit Heißgasreinigung etwas größer als für Variante 1 mit direkter Rohgasreformierung. Die Menge an zuzuführender elektrischer Energie ist mit 0,65 bis 0,69 MW_{el} wesentlich größer als bei der Erd- und Biogasreformierung. Der mit Abstand größte Anteil entfällt hier auf den Rohgasverdichter.

Abbildung 25 zeigt das Energieflussbild des FICFB-Verfahrens nach Variante 1. Es gelten die gleichen Randbedingungen wie bei der Erstellung des Sankey-Diagramms zur Dampfreformierung. Energieströme gleicher Art zwischen den verschiedenen Blöcken werden gegeneinander aufgerechnet und es wird nur die Gesamtsumme dargestellt.

8 Auswertung der Prozesssimulation

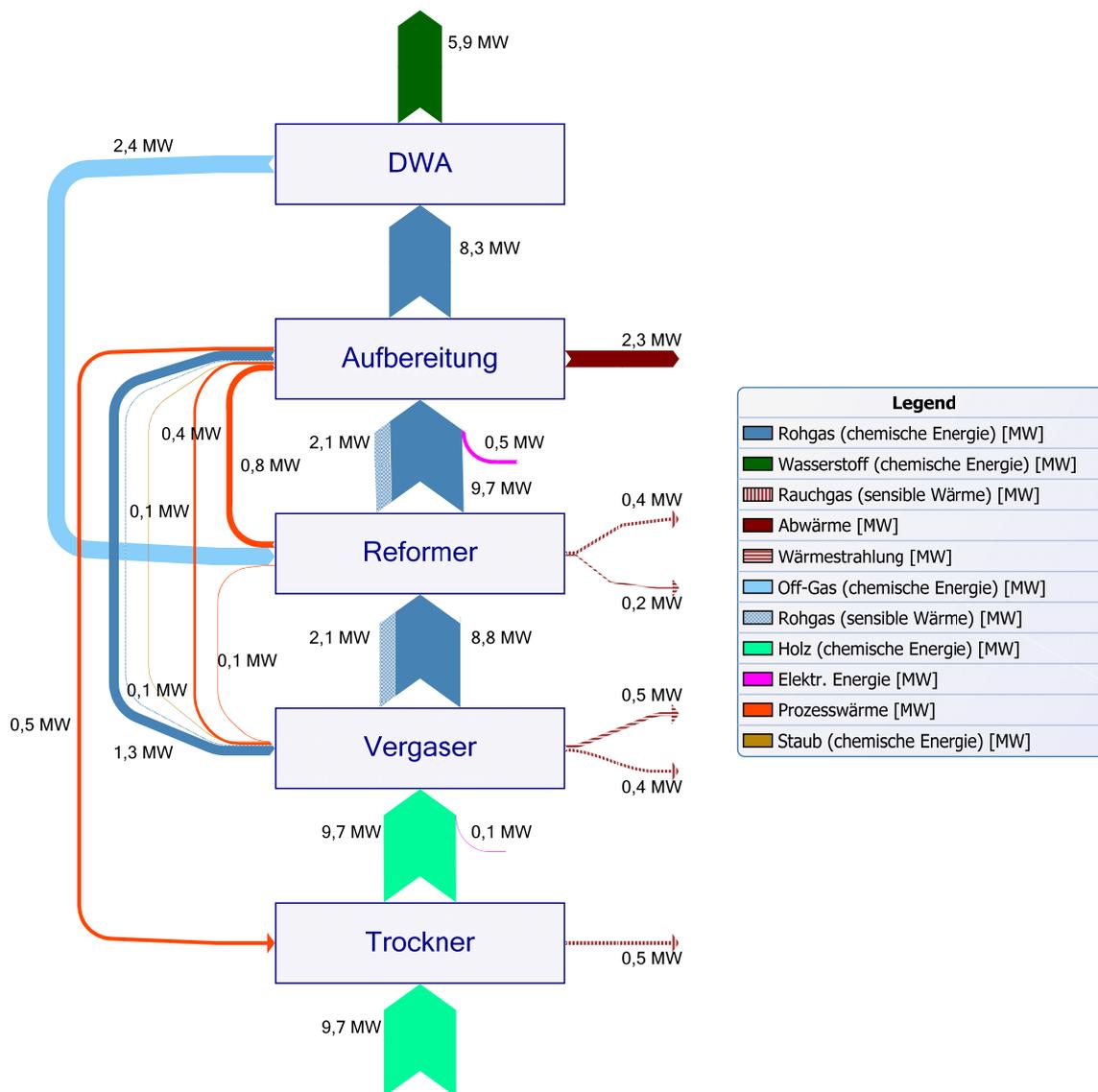


Abbildung 25: Energieflussbild des FICFB-Verfahrens (Variante 1)

Dem ersten Prozessschritt, der Trocknung, werden neben 9,7 MW aus Holz 0,5 MW_{th} Prozesswärme durch die heiße Trocknungsluft zugeführt. Die abgekühlte und wasserbeladene Abluft enthält ebenfalls 0,5 MW_{th} sensiblen Wärmestrom. Das Holz verlässt mit unverändertem Energiegehalt die Trocknung und gelangt in den Vergaser. Im Vergaser, der das gesamte Vergasungssystem inklusive dem Rauchgasweg der Feuerungswirbelschicht enthält, wird das Holz umgesetzt. Neben dem Holz wird der Feuerung des Vergasungssystems 1,3 MW chemischer Energiestrom in Form von rezirkuliertem Rohgas und 0,1 MW in Form von kohlenstoffhaltigem Staub zugeführt. Weiterhin werden dem Vergasungssystem in Summe geringe Mengen an Prozesswärme aus dem Reformer und der Aufbereitung durch den Ver-

gasungsdampf und die Verbrennungsluft zugeführt. Verluste des Vergasers sind der Strahlungsverlust von $0,5 \text{ MW}_{\text{th}}$ und der nach der Nutzung der Rauchgaswärmennutzung verhältnismäßig geringe Rauchgasverlust von $0,4 \text{ MW}_{\text{th}}$. Das austretende Rohgas enthält einen chemischen Energiestrom von $8,8 \text{ MW}$ und einen sensiblen Wärmestrom von $2,1 \text{ MW}_{\text{th}}$

Im Reformier steigt der chemische Energiestrom des Rohgases durch die endotherme Reaktion von $8,8$ auf $9,7 \text{ MW}$, der sensible Energiestrom bleibt nahezu konstant. Zur Beheizung des Reformiers wird der Energiestrom des Off-Gases von $2,4 \text{ MW}$ genutzt. Die Rauchgaswärmennutzung führt über den Dampf für die CO-Konvertierung in Summe zu einer Übertragung von $0,8 \text{ MW}_{\text{th}}$ Prozesswärme an die Aufbereitung. Die Verluste des Reformiers sind mit $0,2 \text{ MW}_{\text{th}}$ Strahlungs- und $0,4 \text{ MW}_{\text{th}}$ Rauchgasverlust etwas niedriger als im Vergasungssystem.

Der Aufbereitung werden neben dem heißen Rohgas $0,5 \text{ MW}_{\text{el}}$ elektrische Energie zur Rohgasverdichtung zugeführt. Der Verdichter ist damit der mit Abstand größte elektrische Verbraucher. Aus der Aufbereitung wird chemische Energie in Form von rezirkuliertem Rohgas und kokshaltigem Staub zum Vergaser zurückgeführt. Dadurch sinkt der chemische Energiestrom des Rohgases hinter der Aufbereitung auf $8,3 \text{ MW}$. Weiterhin werden in Summe $1,7 \text{ MW}_{\text{th}}$ Prozesswärme an den Reformier und den Vergaser abgeführt. Um das Rohgas vor der ersten und zweiten Verdichterstufe sowie vor Eintritt in die DWA auf 35 °C abzukühlen, müssen $2,3 \text{ MW}_{\text{th}}$ Abwärme an die Umgebung abgeführt werden. Dies ist der größte Verluststrom des Gesamtprozesses. Die Abwärme liegt auf einem verhältnismäßig niedrigen Temperaturniveau vor und ist daher nicht zur Wiedereinkopplung geeignet. Nach der Aufbereitung folgt nur noch die DWA, nach der sich etwa 70% des eintretenden Energiestroms im Reinwasserstoff befinden. Der Rest wird mit dem Off-Gas in den Reformier zurückgeführt.

Abbildung 26 zeigt das Energieflussbild des FICFB-Verfahrens nach Variante 2a.

8 Auswertung der Prozesssimulation

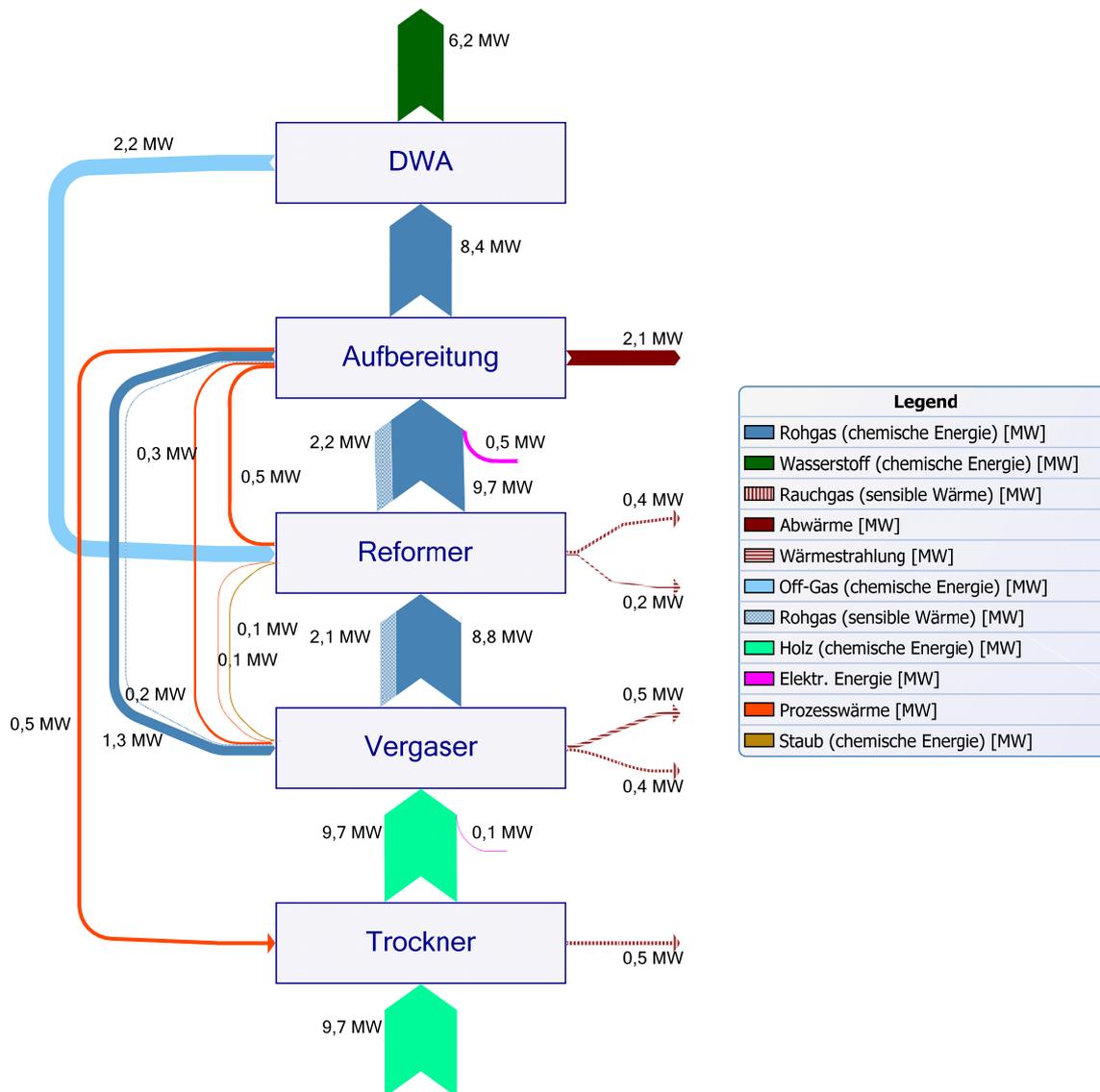


Abbildung 26: Energieflussbild des FICFB-Verfahrens (Variante 2a)

Die Blöcke Trockner und Vergaser sind wie bei Variante 1 aufgebaut, weswegen das Sankey-Diagramm hier bis auf die Herkunft der Prozesswärme unverändert ist. Der Block Reformer enthält nun, im Gegensatz zur Variante 1, zusätzlich die ihm vorgeschaltete Heißgasreinigung und einen Hochtemperatur-Wärmetauscher. Aufgrund des höheren Kohlenwasserstoffumsatzes im Reformer ist die Rohgaszusammensetzung stromabwärts vorteilhafter. Das macht sich insbesondere in dem auf 6,2 MW erhöhten chemischen Energiestrom des Produktwasserstoffs bemerkbar. Der Energieverlust des Gesamtprozesses ist demzufolge geringer, was insbesondere an der aus der Aufbereitung abgeführten Abwärme von nur noch 2,1 MW_{th} deutlich wird.

Abbildung 27 zeigt das Energieflussbild des FICFB-Verfahrens nach Variante 2b.

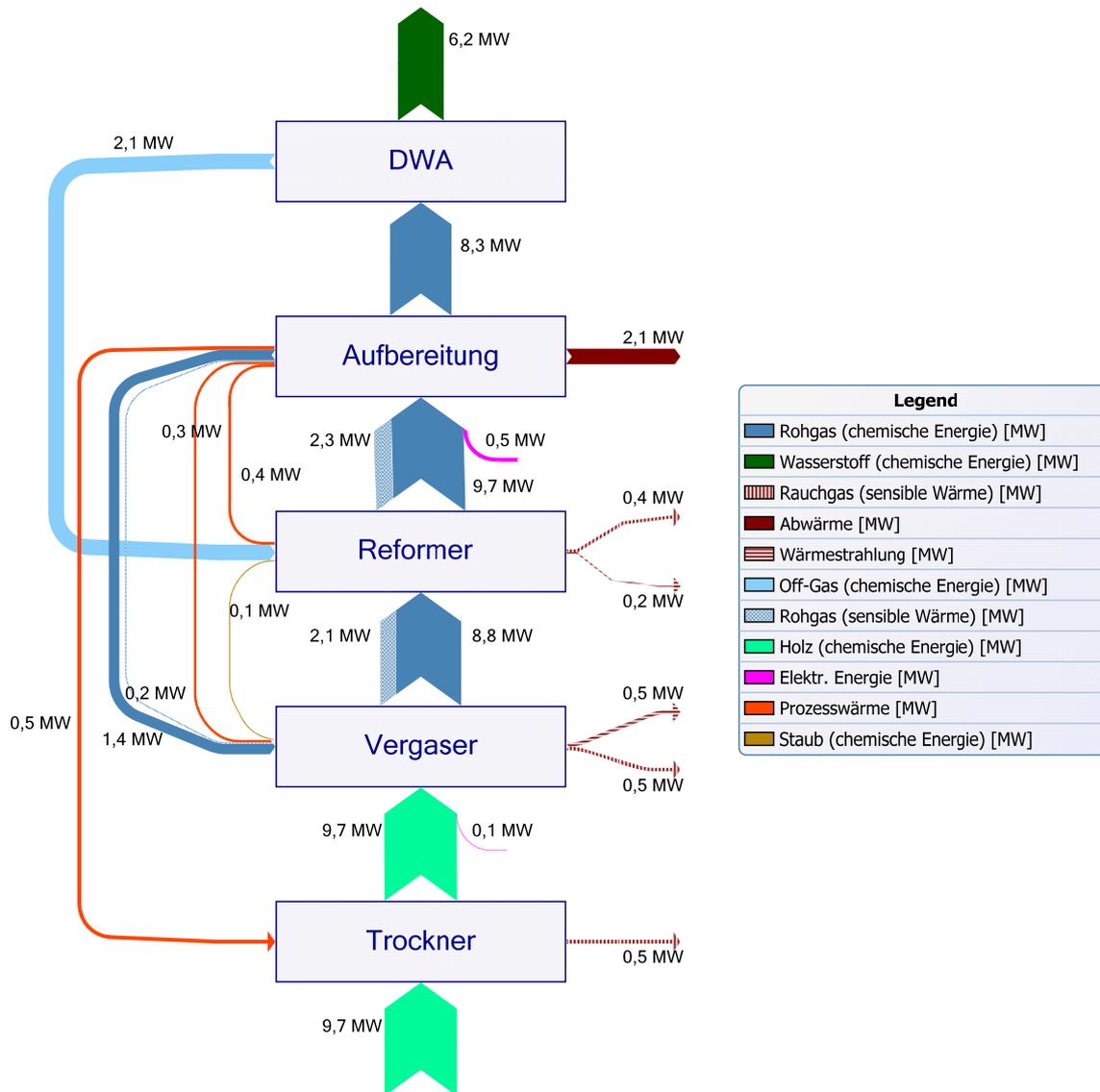


Abbildung 27: Energieflussbild des FICFB-Verfahrens (Variante 2b)

Im Vergleich zum Energieflussbild der Variante 2a sind, abgesehen von geringfügigen Änderungen einiger interner Energieströme, keine Unterschiede erkennbar.

8 Auswertung der Prozesssimulation

Tabelle 21 zeigt die für das FICFB-Vergasungsverfahren ermittelten Kennzahlen.

Tabelle 21: Kennzahlen des FICFB-Vergasungsverfahrens

	$\eta_{\text{KG,roh}}$	$\eta_{\text{KG,tr}}$	A_{ges}	η_{ges}
	%	%	%	%
Variante 1	78,4	75,4	58,6	46,8
Variante 2a	78,3	75,3	61,2	48,3
Variante 2b	77,7	74,7	60,9	48,0

Ausgehend von den oben aufgeführten Energieströmen des FICFB-Verfahrens ergibt sich für alle drei Varianten ein nahezu identischer auf die rohe Biomasse bezogener Kaltgaswirkungsgrad von ca. 78 %. Entsprechend liegt der auf das vortrocknete Holz bezogene Kaltgaswirkungsgrad ca. 3 %-Punkte niedriger bei etwa 75 %. Bei den Ausbeuten und den Gesamtwirkungsgraden ist der Unterschied etwas größer. So ergibt sich für die beiden Varianten 2a und 2b mit etwa 61 % eine um ca. 2,5 %-Punkte größere Ausbeute als für die Variante 1. Beim Gesamtwirkungsgrad ist dieser Unterschied, aufgrund des leicht erhöhten elektrischen Eigenbedarfs der Varianten 2a und 2b gegenüber der Variante 1, mit etwas über 1 %-Punkt geringer. So ergibt sich für die drei Varianten des FICFB-Verfahrens ein Gesamtwirkungsgrad von 46,8 bis 48,3 %.

Die Wahl der Aufbereitungsvariante hat bei diesem Vergasungssystem also nur einen moderaten Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad. Dennoch kann festgestellt werden, dass beim FICFB-Vergasungsverfahren die Modellvariante 2a mit Heißgasreinigung und aufwändigem Hochtemperatur-Wärmetauscher den höchsten Gesamtwirkungsgrad ermöglicht, wobei Modellvariante 2b ohne diesen Wärmetauscher nur 0,3 %-Punkte darunter liegt. Beim FICFB-Vergasungsverfahren ist es also nicht sinnvoll, Variante 2a einzusetzen. Zu favorisieren wären hier die Varianten 1 oder 2b.

8.2.3 AER-Vergasungsverfahren

In Tabelle 22 sind die wichtigsten aus den erstellten Simulationsmodellen entnommenen zu- und abfließenden Energieströme der verschiedenen Varianten des AER-Vergasungsverfahrens aufgeführt.

Tabelle 22: Energieströme des AER-Vergasungsverfahrens

	$\dot{m}_{\text{BM}} \cdot H_{\text{u,BM}}$	$\dot{m}_{\text{RG}} \cdot H_{\text{u,RG}}$	$\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2}$	P_{el}
	MW	MW	MW	MW _{el}
Variante 1	8,6	7,1	5,5	0,64
Variante 1*	8,6	7,1	5,4	0,63
Variante 2a	-	-	-	-
Variante 2b	8,6	6,8	5,5	0,67
Variante 2b*	8,6	7,1	5,7	0,69

Zum AER-Vergasungsverfahren wurden, wie in Kapitel 7.3.3 detaillierter erläutert, jeweils zwei Untervarianten zu Variante 1 und Variante 2b erstellt. Variante 2a mit Gas/Gas-Wärmetauscher ist beim AER-Vergasungsverfahren aufgrund der geringen Vergasungstemperaturen nicht sinnvoll einsetzbar. Bei Variante 1* wird im Gegensatz zu Variante 1 die Temperatur im Reformier durch Zufeuerung von Rohgas von 881 °C auf 900 °C angehoben. Variante 2b* unterscheidet sich von Variante 2b durch die kompliziertere Verschaltung der Wärmetauscher im Rauchgaspfad und die dadurch bessere Ausnutzung der sensiblen Wärme des Rauchgases. Die chemische Energie im Rohgas ist analog zum FICFB-Vergasungsverfahren aus der chemischen Energie des Rohgases direkt nach dem Vergaser abzüglich der chemischen Energie des Rohgases, welches in die Verbrennungswirbelschicht zurückgeführt wird, berechnet.

Der chemische Energiestrom des Rohgases liegt bei allen Modellvarianten bei etwa 7 MW und damit etwas höher als bei der FICFB-Vergasung, was auf die niedrigeren Vergasungstemperaturen zurückzuführen ist. Variante 2b fällt gegenüber den anderen Varianten etwas ab, da hier aufgrund der kälteren Temperatur des Vergasungsmittels mehr Rohgas in die Verbrennungswirbelschicht zurückgeführt werden muss. Der Wasserstoffenergiestrom ist bei Variante 2* mit 5,7 MW am höchsten und bei Variante 1* mit 5,4 MW am geringsten. Der elektrische Eigenbedarf ist bei allen Varianten mit ca. 0,65 MW_{el} nahezu gleich groß.

Verfahren. Allerdings ist im Vergasungssystem das Temperaturniveau geringer, was sich in einem verminderten Strahlungsverlust bemerkbar macht. Dafür ist der Rauchgasverlust etwas höher. Mit 0,7 MW muss im Vergleich zum FICFB-Verfahren nur etwa die Hälfte des chemischen Energiestroms in Form von Rohgas zur Feuerungswirbelschicht zurückgeführt werden, was sich im höheren Kaltgaswirkungsgrad bemerkbar macht und einen wesentlichen Vorteil des AER- gegenüber der FICFB-Verfahrens darstellt. Aufgrund der größeren Dampfmenge, die der Vergasungswirbelschicht zugeführt wird, wird mit 1,2 MW_{th} in Summe wesentlich mehr Prozesswärme aus der Aufbereitung in das Vergasungssystem eingekoppelt.

Im Reformer ändern sich die Energieflüsse nur unwesentlich, der Rauchgasverlust ist mit 0,6 MW_{th} etwas höher und die ausgekoppelte Prozesswärme mit 0,5 MW_{th} etwas geringer. In der Aufbereitung wird, wie bereits erwähnt, wesentlich weniger chemische Energie in Form von rezirkuliertem Rohgas an das Vergasungssystem zurückgeführt. Als Resultat ist der chemische Energiestrom des austretenden Rohgases mit 8,9 MW im Vergleich zu 8,3 MW beim FICFB-Verfahren wesentlich höher. Diese Differenz bleibt auch nach der DWA im Reinwasserstoffstrom erhalten.

Das Energieflussbild für Variante 1* ist in Abbildung 29 dargestellt. Es ändert sich gegenüber Variante 1 nur geringfügig. Dem Reformer werden neben dem Off-Gas in diesem Fall etwa 0,3 MW chemischer Energiestrom an Rohgas aus der Aufbereitung zugeführt, um die rohrseitige Austrittstemperatur auf 900 °C zu erhöhen. Neben dem erhöhten Kohlenwasserstoffumsatz im Reformer ist die Konsequenz daraus, dass der der DWA zugeführte chemische Energiestrom des Rohgases auf 8,6 MW absinkt und entsprechend ein etwas geringerer chemischer Energiestrom von 6,4 MW im Produktwasserstoffstrom vorliegt.

8 Auswertung der Prozesssimulation

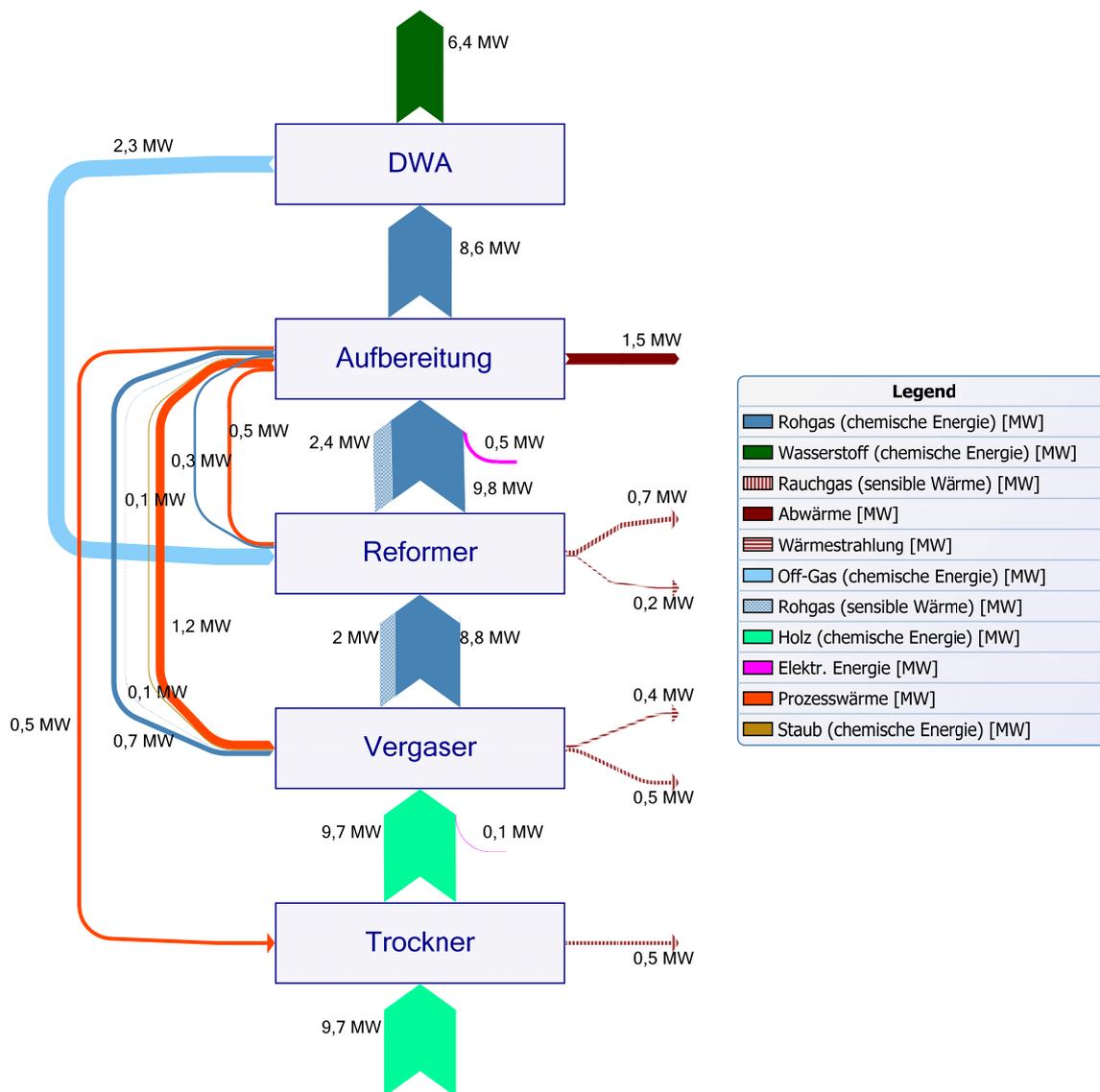


Abbildung 29: Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 1*)

Abbildung 30 zeigt das Energieflussbild der AER-Vergasung nach Variante 2b.

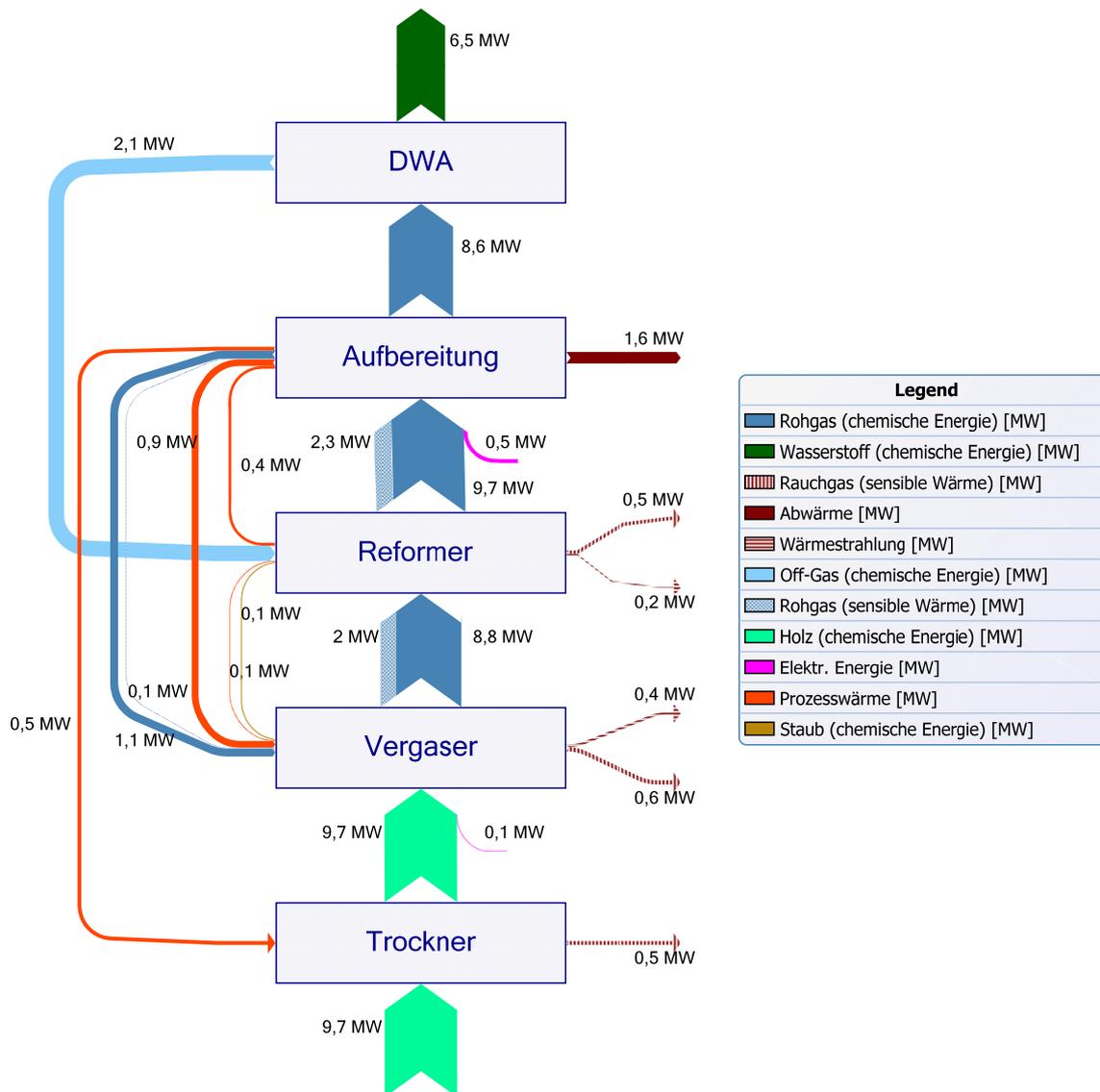


Abbildung 30: Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 2b)

Das Energieflussbild der Variante 2b unterscheidet sich in einigen Punkten von jenem der Variante 1. So ist ein mit 1,1 MW wesentlich größerer rezirkulierter Rohgasstrom zum Vergaser erforderlich, da über den Vergasungsdampf weniger Energie zugeführt wird. Das ist an dem auf 0,9 MW_{th} verminderten Prozesswärme-
strom zum Vergaser zu erkennen. Aufgrund des größeren rezirkulierten Rohgas-
stroms sinkt der chemische Energiestrom des Gasmisches nach der Aufbereitung
auf 8,6 MW ab. Dieses Gasmisch besitzt allerdings eine vorteilhaftere Zusam-
mensetzung, da wesentlich weniger Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Aus diesem

8 Auswertung der Prozesssimulation

Grund ist der chemische Energiestrom des Produktwasserstoffs mit 6,5 MW etwa konstant. Dem Reformer werden nur noch 2,1 MW chemischer Energiestrom an Off-Gas zugeführt. Allerdings sind hier die Verlustströme aufgrund der verminderten Temperatur geringer.

Das Energieflussbild für die Variante 2b* ist in Abbildung 31 dargestellt.

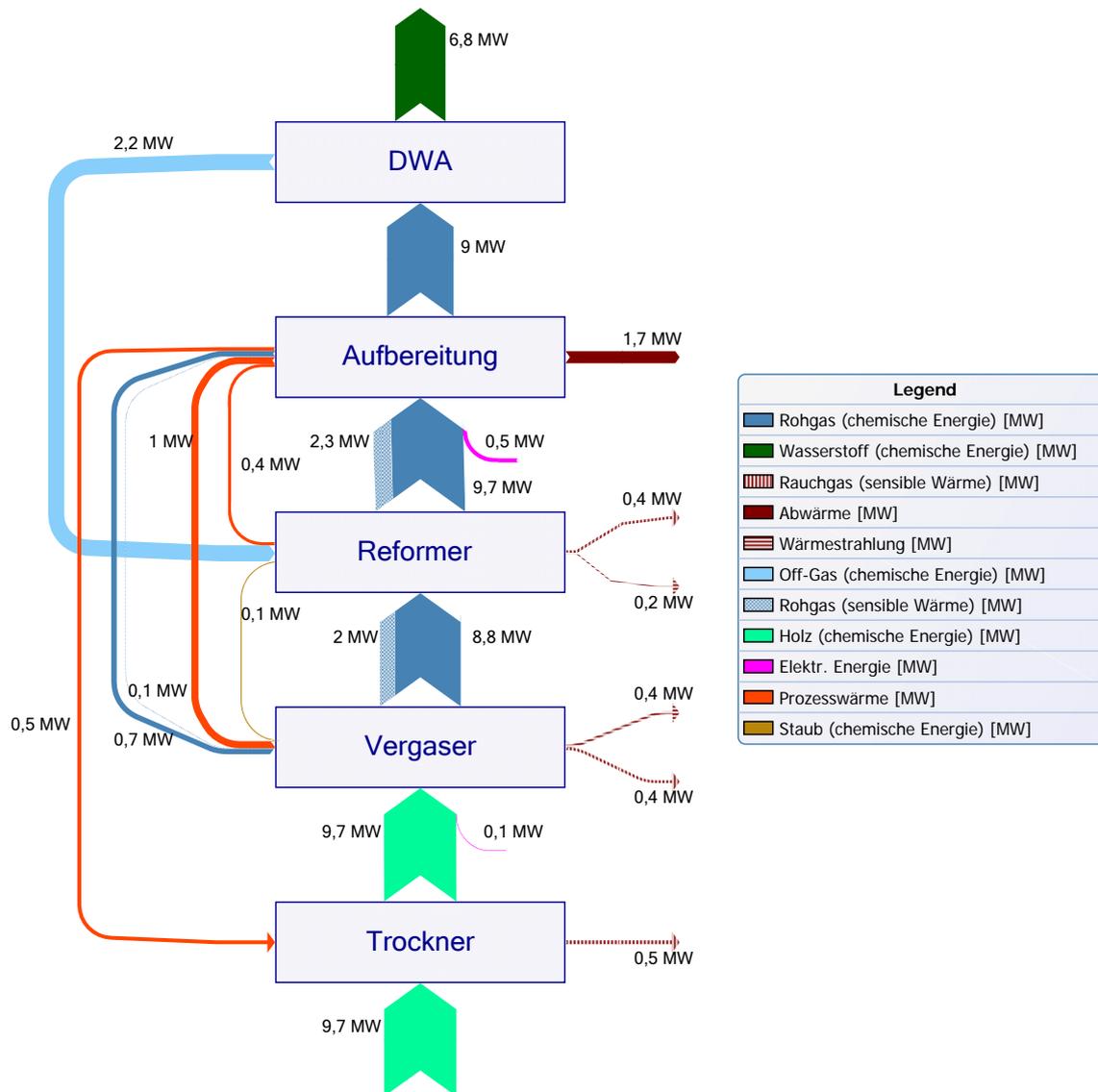


Abbildung 31: Energieflussbild des AER-Verfahrens (Variante 2b*)

Aufgrund der verbesserten Wiedereinkopplung der Rauchgaswärme in den Prozess sind die Rauchgasverlustströme aus dem Vergaser und dem Reformer vermindert. Durch die erhöhte Temperatur des Vergasungsmittels und der daraus gestiegenen Menge an zugeführter Prozesswärme zum Vergaser ist nur noch ein

chemischer Energiestrom im rezirkulierten Rohgas zum Vergaser von 0,7 MW erforderlich. Der Gesamtprozesswärmestrom zum Vergaser wird demzufolge etwas größer. Auf diese Weise steigt der chemische Energiestrom des Gasgemisches nach der Aufbereitung auf 9,0 MW an. Der chemische Energiestrom des Produktwasserstoffs steigt dementsprechend auf 6,8 MW an.

Tabelle 23 zeigt die für das AER-Vergasungsverfahren ermittelten Kennzahlen.

Tabelle 23: Kennzahlen des AER-Vergasungsverfahrens

	$\eta_{KG,roh}$	$\eta_{KG,tr}$	A_{ges}	η_{ges}
	%	%	%	%
Variante 1	82,7	79,5	64,3	51,4
Variante 1*	82,7	79,5	62,8	50,3
Variante 2a	-	-	-	-
Variante 2b	79,1	76,0	64,5	51,2
Variante 2b*	82,5	79,3	67,0	52,8

Für das AER-Vergasungsverfahren ergeben sich auf die rohe Biomasse bezogene Kaltgaswirkungsgrade zwischen 79,1 und 82,7 %. Die auf die vorgetrocknete Biomasse bezogenen Kaltgaswirkungsgrade liegen ca. 3 %-Punkte darunter. Die Wasserstoffausbeute liegt zwischen 62,8 und 67,0 %. Der Gesamtwirkungsgrad beträgt 50,3 bis 52,8 %. Es ist zu erkennen, dass die Variante 2b trotz der geringeren Kaltgaswirkungsgrade tendenziell höhere Gesamtwirkungsgrade ermöglicht. Die niedrigeren Kaltgaswirkungsgrade sind auf die geringere Temperatur des Vergasungsmittels Dampf zurückzuführen.

Beim AER-Prozess liegen die Basisvarianten 1 und 2b mit ca. 51 % Gesamtwirkungsgrad etwa gleichauf, wobei die Variante 1 anlagentechnisch einfacher ist. Wird bei Variante 1* die Reformertemperatur durch Zufeuerung von Rohgas von 881 °C auf 900 °C angehoben, sinkt der Gesamtwirkungsgrad um ca. 1 %-Punkt. Vermutlich ist diese Anhebung für einen dauerhaft stabilen Betrieb nicht zwangsläufig erforderlich. Wird die Rauchgaswärme wie in Variante 2b* aufwändiger in den Prozess wiedereingekoppelt, steigt der Gesamtwirkungsgrad um 1,6 %-Punkte auf einen hohen Wert von 52,8 %. Die anlagentechnisch aufwändigste Variante 2b* ermöglicht damit den höchsten Gesamtwirkungsgrad.

8.2.4 Carbo-V-Vergasungsverfahren

In Tabelle 24 sind die wichtigsten aus den erstellten Simulationsmodellen entnommenen zu- und abfließenden Energieströme der verschiedenen Varianten des Carbo-V-Vergasungsverfahrens aufgeführt. Wie bereits in Kapitel 7.3.4 detaillierter ausgeführt, wurden zum Carbo-V-Verfahren verschiedene Modellvarianten erstellt, die sich im Umsatz des eingeblasenen Kokes in der chemischen Quenche des HTV unterscheiden. Der Koksumsatz liegt je nach Modellvariante bei 95, 75 oder 50 %. Zusätzlich wurde als schlechtestes Szenario eine Modellvariante erstellt, bei der der Koks direkt in die Brennkammer (erste Stufe) des HTV geführt wird. Diese Variante entspricht prinzipiell einer normalen Flugstromvergasung ohne chemische Quenche.

Tabelle 24: Energieströme des Carbo-V-Vergasungsverfahrens

	$\dot{m}_{\text{BM}} \cdot H_{\text{u,BM}}$	$\dot{m}_{\text{RG}} \cdot H_{\text{u,RG}}$	$\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2}$	P_{el}
	MW	MW	MW	MW _{el}
95 % Koksumsatz	8,6	6,9	4,5	-0,03
75 % Koksumsatz	8,6	6,8	4,3	0,00
50 % Koksumsatz	8,6	6,6	4,2	0,04
Ohne chemische Quenche	8,6	6,3	4,0	0,11

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Koksumsatz einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz des Carbo-V-Vergasungsprozesses hat. Mit sinkendem Koksumsatz in der chemischen Quenche steigt die Temperatur des Rohgases nach dem HTV. Dieser hohe Anteil an sensibler Wärme im Rohgas kann nicht sinnvoll genutzt werden und wird in der Quenchkühlung hauptsächlich in latente Wärme des eingespritzten Wassers umgesetzt. Weiterhin ist mit sinkendem Koksumsatz in der chemischen Quenche in der Brennkammer eine größere Menge an Sauerstoff und damit ein höherer elektrischer Eigenbedarf zur Luftzerlegung erforderlich, um die Vergasungstemperatur konstant zu halten. So sinkt der chemische Energiestrom des Rohgases von 6,9 MW für nahezu kompletten Koksumsatz auf 6,3 MW für die direkte Einbringung des Kokes in die Brennkammer ohne chemische Quenche. Der Energiestrom des Produktwasserstoffs verhält sich sehr ähnlich. Bei nahezu komplettem Koksumsatz kann eine geringe Menge elektrischer Energie aus dem Gesamtprozess abgeführt werden.

Abbildung 32 zeigt das Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens mit 50 % Koksumsatz. Es gelten die gleichen Randbedingungen wie bei den bisher aufgeführten Sankey-Diagrammen.

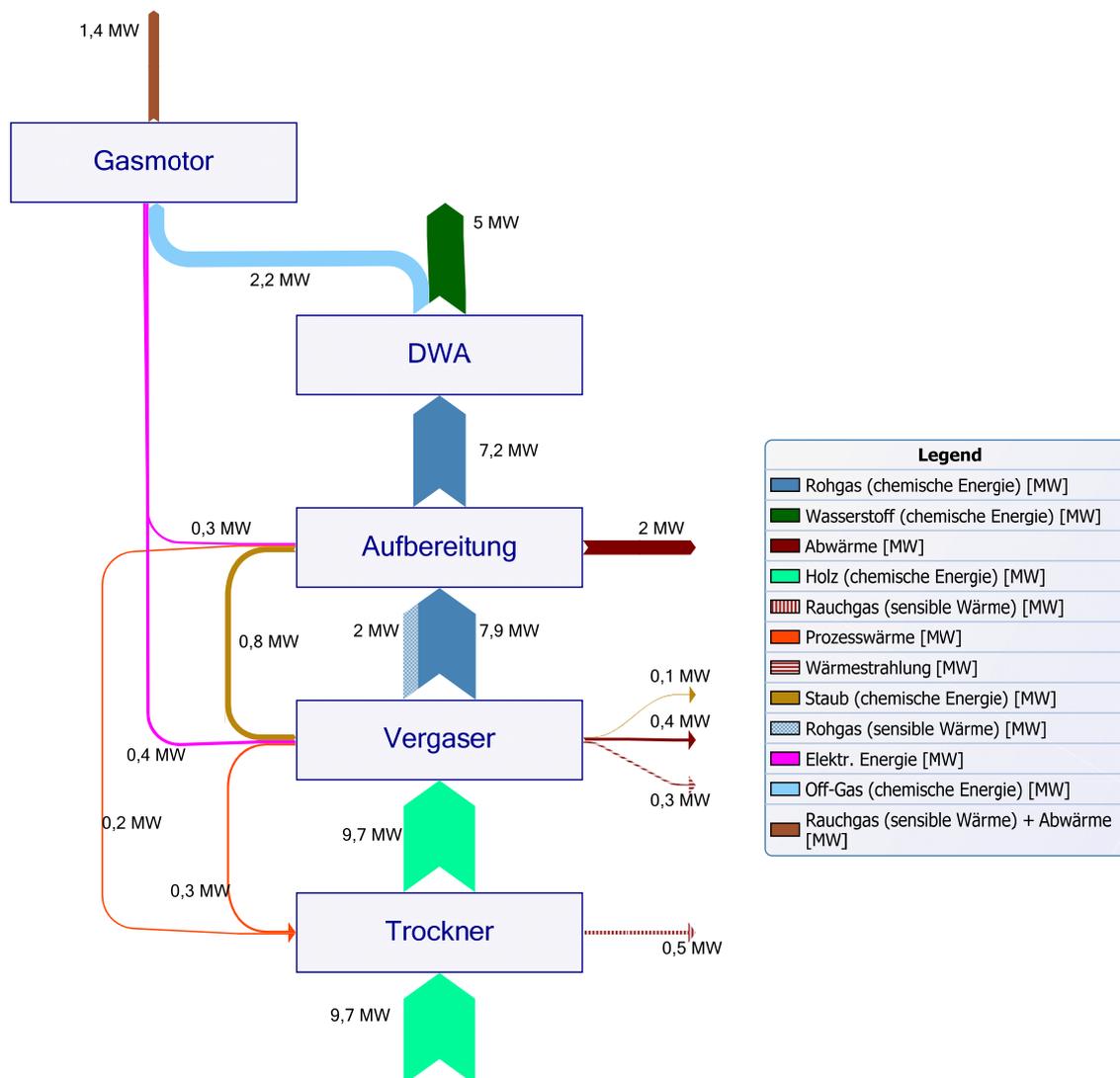


Abbildung 32: Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (50 % Koksumsatz)

Im Sankey-Diagramm des Carbo-V-Verfahrens ist zu erkennen, dass sich das Vergasungssystem und damit auch der Gesamtprozess im Vergleich zu den beiden bereits betrachteten Vergasungsverfahren stark unterscheiden. So ist aufgrund des kohlenwasserstofffreien Rohgases kein Reformier erforderlich und das Off-Gas kann demzufolge zur Erzeugung von elektrischer Energie genutzt werden.

Der Trockner ist wie bei den anderen Vergasungsprozessen aufgebaut, allerdings wird die erforderliche Prozesswärme zur Luftvorwärmung zum größeren Teil aus dem Kühlsystem des Vergasermantels ausgekoppelt. Die fehlenden $0,2 \text{ MW}_{\text{th}}$ Prozesswärme werden wie bei den bisher betrachteten Prozessen der Aufbereitung entnommen.

8 Auswertung der Prozesssimulation

Dem Vergaser werden neben dem Holz beträchtliche Energieströme an rezirkuliertem Koks von 0,8 MW und an elektrischer Energie von 0,4 MW_{el} zugeführt. Der Koks entstammt dem Staubfilter der Aufbereitung und die Größe des Energiestroms ist primär vom Koksumsatz im zweiten Teil des HTV abhängig. Die elektrische Energie wird hauptsächlich für die LZA benötigt. Der hier zugeführte Strom verlässt das Vergasungssystem als Abwärme. Neben dieser Abwärme weist der Vergaser noch Strahlungsverluste von 0,3 MW_{th} und geringe Verluste durch Verbrennliches in der Schlacke von 0,1 MW auf. Das heiße Rohgas verlässt den Vergaser mit einem chemischen Energiestrom von 7,9 MW, worin die chemische Energie des nicht umgesetzten Kokses von 0,8 MW enthalten ist. Im Vergleich zu den vorherigen Vergasungssystemen ist der Energiegehalt des Rohgases damit geringer. Aus dem Block Vergaser treten im Sankey-Diagramm 0,2 MW mehr aus als ein, was auf Rundungseffekte zurückzuführen ist.

Der Aufbereitung werden neben dem heißen Rohgas noch 0,3 MW_{el} elektrische Energie, im Wesentlichen für die Rohgasverdichtung, zugeführt. Neben den austretenden Nutzenergieströmen - Staub zur Vergasung und Prozesswärme zur Trocknung - werden in der Aufbereitung im Zuge der Kühlung vor der Verdichtung und der DWA 1,9 MW_{th} Abwärme auf verhältnismäßig niedrigem Temperaturniveau an die Umgebung abgeführt. Der nach der Aufbereitung im Rohgas enthaltene chemische Energiestrom ist mit 7,2 MW nach der Abtrennung des Kokses mit Abstand der geringste aller betrachteten Vergasungsverfahren.

Somit können in der DWA auch nur 5,0 MW Reinwasserstoff erzeugt werden. Die restlichen 2,2 MW sind im Off-Gas enthalten und werden zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt. Im Gasmotor wird aus dem Off-Gas mit einem Wirkungsgrad von etwa 38 % etwa 0,7 MW_{el} elektrische Energie erzeugt. Diese elektrische Energie dient zur Deckung des Eigenbedarfs des Gesamtprozesses. Die restlichen 1,4 MW_{th} können im Prozess nicht mehr genutzt werden und werden über das Rauchgas oder die sonstige Kühlung des Motors an die Umgebung abgeführt.

Die Sankey-Diagramme für die anderen Modellvarianten sind in Abbildung 33, Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt.

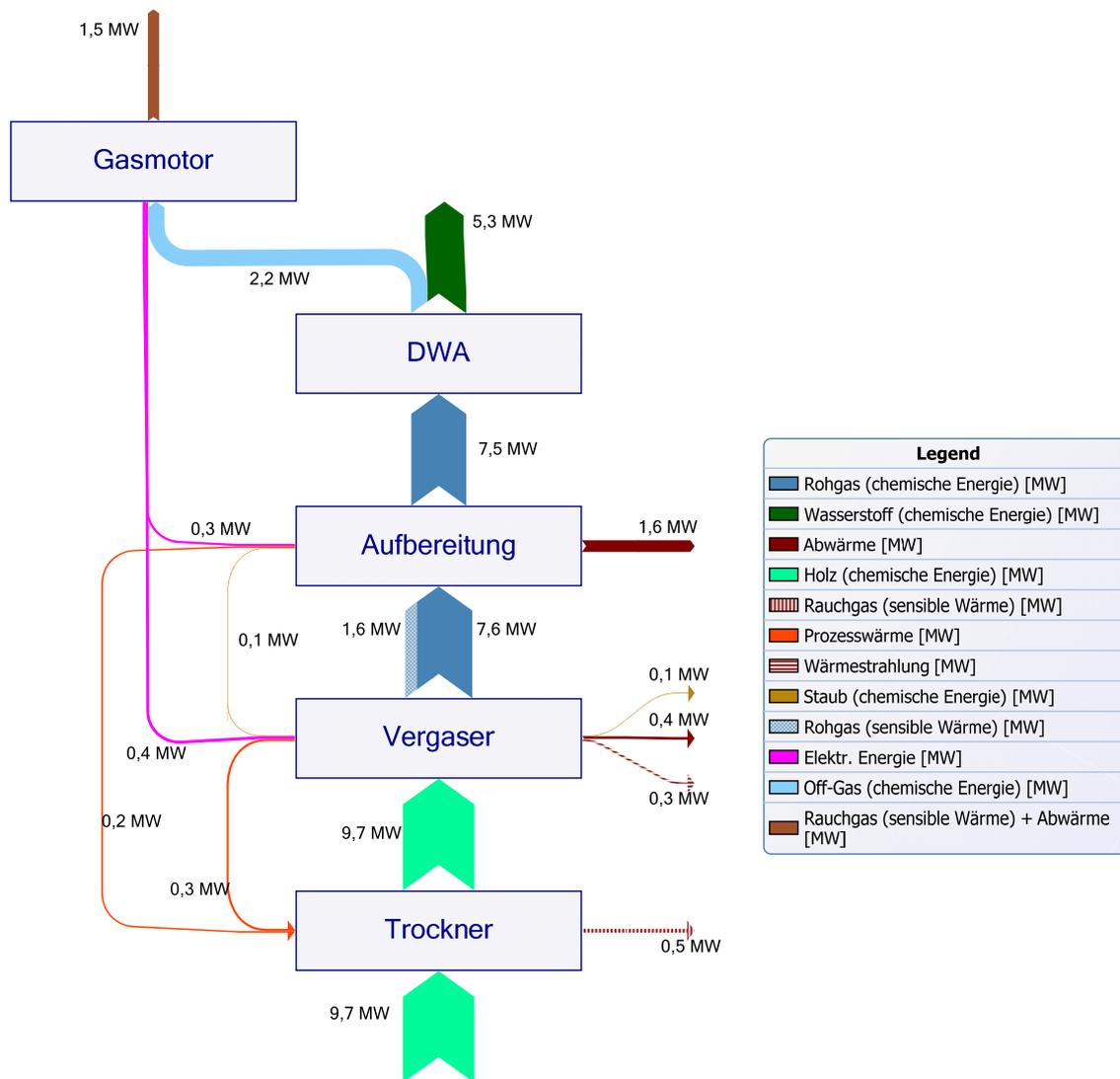


Abbildung 33: Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (95 % Koksumsatz)

8 Auswertung der Prozesssimulation

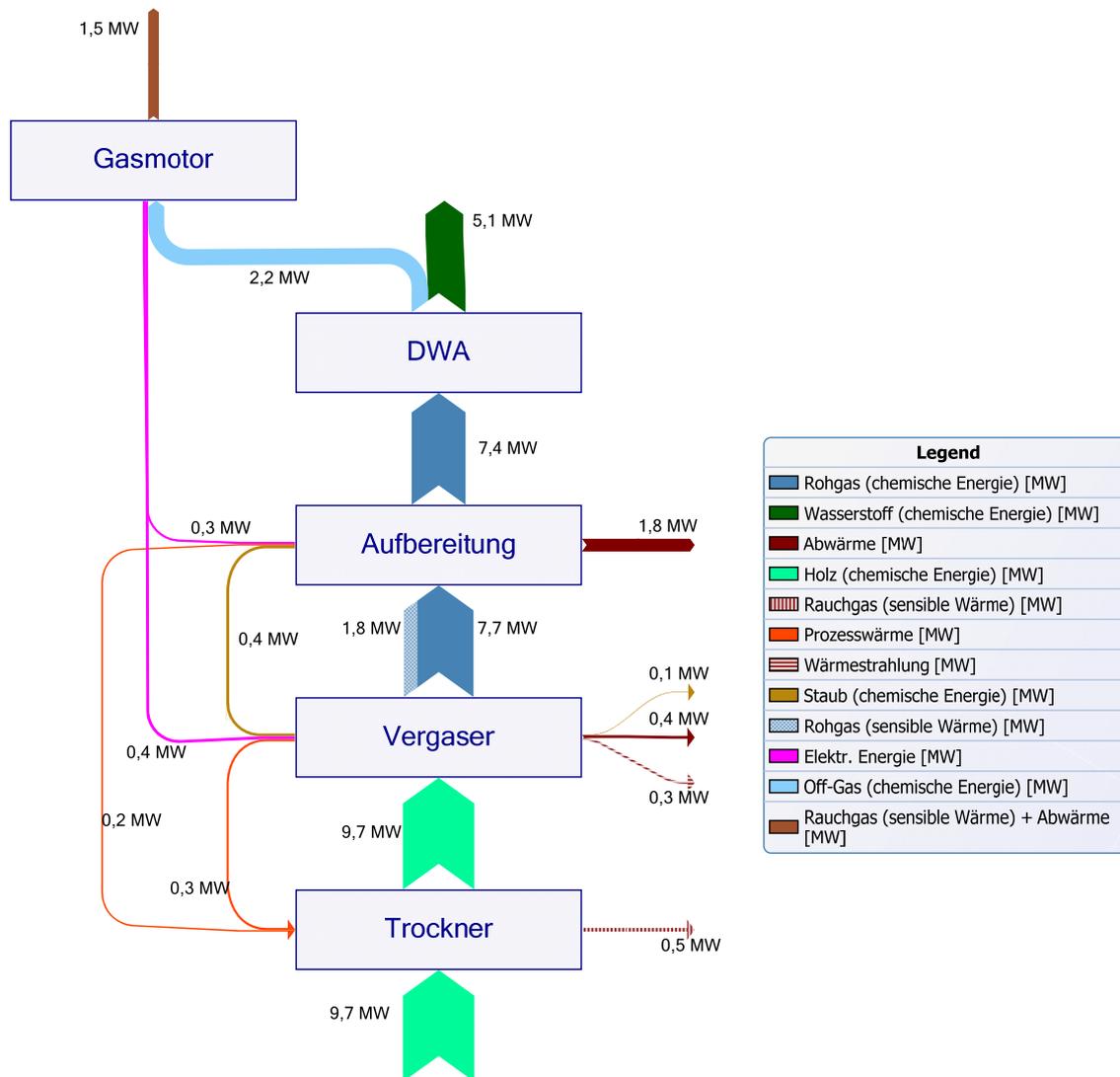


Abbildung 34: Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (75 % Koksumsatz)

In den Energieflussbildern ist deutlich zu erkennen, dass die Gesamtprozesse mit steigendem Koksumsatz in der chemischen Quenche effizienter werden. So steigt zwar mit sinkendem Koksumsatz der chemische Energiestrom des Rohgases nach dem Vergaser, allerdings ist hierin eine beträchtliche Menge an nicht umgesetztem Koks enthalten. Dieser Koks wird im Zuge der Aufbereitung abgeschieden und in die Brennkammer des Vergasers zurückgeführt. Der chemische Energiestrom des zurückgeführten Staubs sinkt demzufolge mit steigendem Koksumsatz in der chemischen Quenche bis auf 0,1 MW für einen Koksumsatz von 95 % ab. Der chemische Energiestrom des Rohgases, welches die Aufbereitung verlässt, steigt mit steigendem Koksumsatz. Entsprechend verringern sich die Abwärmeverluste in der Aufbereitung, da das Rohgas die chemische Quenche mit geringeren Temperaturen

verlässt. Der chemische Energiestrom des erzeugten Wasserstoffs steigt analog zu dem des Rohgases.

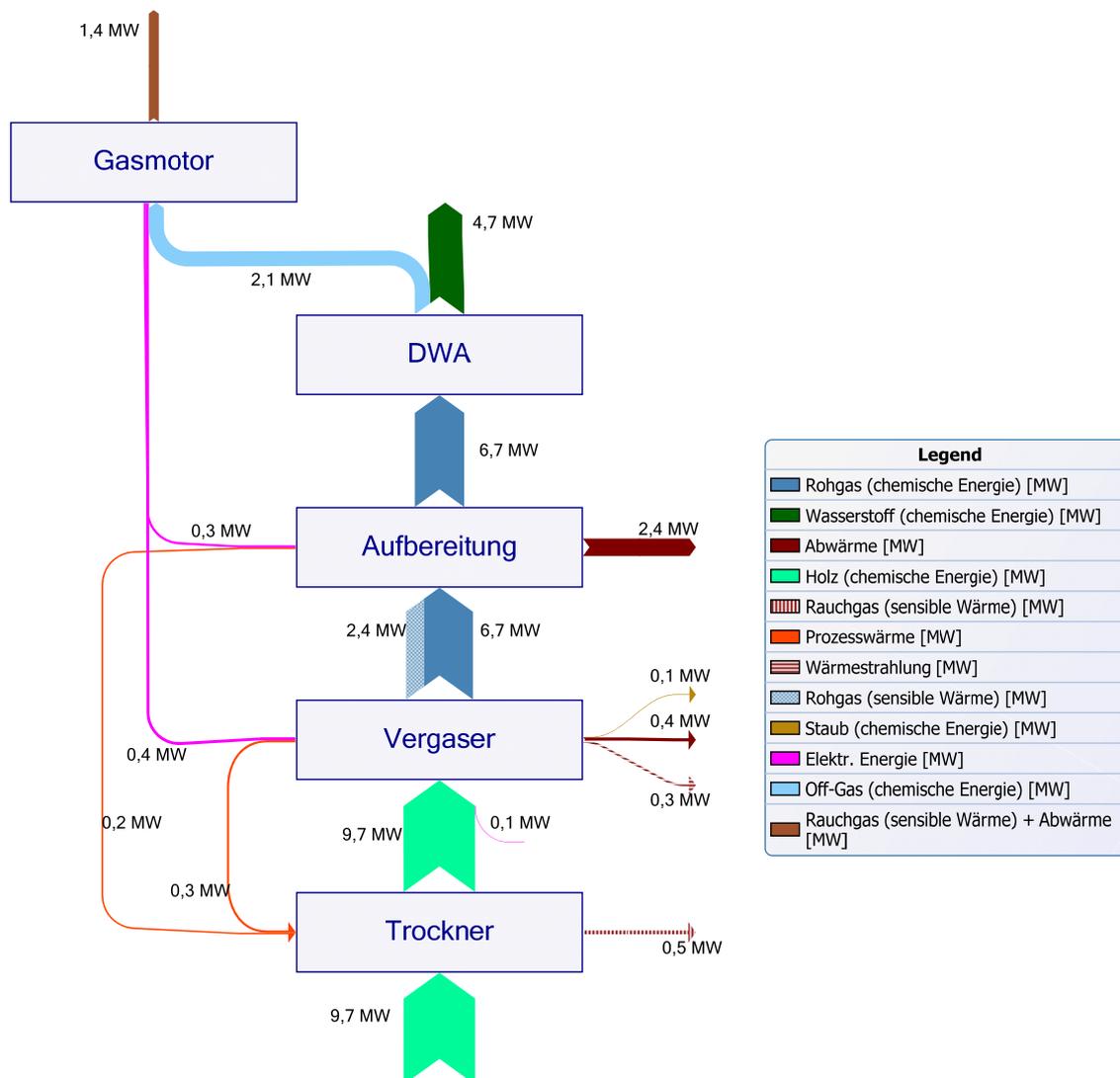


Abbildung 35: Energieflussbild des Carbo-V-Verfahrens (ohne chemische Quenche)

Im Falle einer Flugstromvergasung ohne chemische Quenche ist der chemische Energiestrom des Rohgases am geringsten. Hier wird der komplette Koks in der Brennkammer umgesetzt und das Rohgas verlässt den Vergaser mit den höchsten Temperaturen. Dies ist auch am mit 2,4 MW_{th} höchsten Abwärmeverlust in der Aufbereitung zu erkennen. Entsprechend ist auch der chemische Energiestrom des erzeugten Wasserstoffs mit 4,7 MW am geringsten.

Tabelle 25 zeigt die für das Carbo-V-Vergasungsverfahren ermittelten Kennzahlen.

Tabelle 25: Kennzahlen des Carbo-V-Vergasungsverfahrens

	$\eta_{KG,roh}$	$\eta_{KG,tr}$	A_{ges}	η_{ges}
	%	%	%	%
95 % Koksumsatz	81,1	78,0	52,0	52,4
75 % Koksumsatz	79,6	76,5	50,8	50,8
50 % Koksumsatz	77,6	74,6	49,3	48,6
Keine chemische Quenche	73,6	70,7	46,2	44,3

Wie an den Energieströmen erkennt man auch an den Kennzahlen die starke Abhängigkeit der Effizienz sowohl des Vergasungssystems als auch des Gesamtprozesses vom Koksumsatz in der chemischen Quenche. So liegt der Kaltgaswirkungsgrad bezogen auf den rohen Zustand des Holzes zwischen 73,6 und 81,1 %. Für den vorgetrockneten Zustand des Holzes ergeben sich um etwa 3 %-Punkte niedrigere Werte. Die Wasserstoffausbeute liegt zwischen 46,2 und 52,0 %. Der Gesamtwirkungsgrad ergibt sich in einer breiten Spanne zwischen 44,3 und 52,4 %.

Das Carbo-V-Vergasungsverfahren liegt hinsichtlich der Wasserstoffausbeute deutlich hinter den beiden anderen betrachteten Vergasungsverfahren. Aufgrund des geringen elektrischen Eigenbedarfs des Gesamtprozesses infolge der Verstromung des Off-Gases ergibt sich dennoch ein Gesamtwirkungsgrad im gleichen Bereich. Da allerdings die Unklarheit bezüglich des Koksumsatzes gegeben ist, kann der Gesamtwirkungsgrad nur in einem sehr groben Bereich bestimmt werden. Funktioniert die chemische Quenche optimal, ergibt sich mit 52,4 % ein hoher Wert. Wird hingegen - unter der Annahme, dass die chemische Quenche nicht funktioniert - komplett auf diese verzichtet, ergibt sich ein sehr niedriger Gesamtwirkungsgrad von 44,3 %.

8.2.5 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 26 zeigt zusammenfassend die Kennzahlen aller modellierten Prozesse. In Abbildung 36 sind die Gesamtwirkungsgrade grafisch dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass sich mit keinem auf Biomasse als Rohstoff basierendem Wasserstoffherstellungsverfahren annähernd der Gesamtwirkungsgrad der konventionellen Wasserstoffherzeugung aus Erdgas von etwa 70 % erreichen lässt. Dies war so zu erwarten, da Erdgas bereits gasförmig vorliegt und somit wesentlich einfacher zu Reinwasserstoff umgesetzt werden kann. Die anderen festen Biomassen müssen in einem ersten Schritt, der Vergasung oder Fermentation, in einen gasförmigen

Energieträger überführt werden. Dabei kann ein größerer Teil der zugeführten Energie des Brennstoffs nicht als chemische Energie ins Rohgas überführt werden.

Tabelle 26: Kennzahlen aller Prozess im Vergleich

	$\eta_{KG,roh}$ %	A_{ges} %	η_{ges} %
Erdgasreformierung	-	72,0	69,3 – 71,2
Biogasreformierung	~ 35 - 53	~ 24 - 36	~ 22 - 32
FICFB	77,7 – 78,4	58,6 – 61,2	46,8 – 48,3
AER	79,1 – 82,7	62,8 – 67,0	50,3 - 52,8
Carbo-V	73,6 – 81,1	46,2 – 52,0	44,3 – 52,4

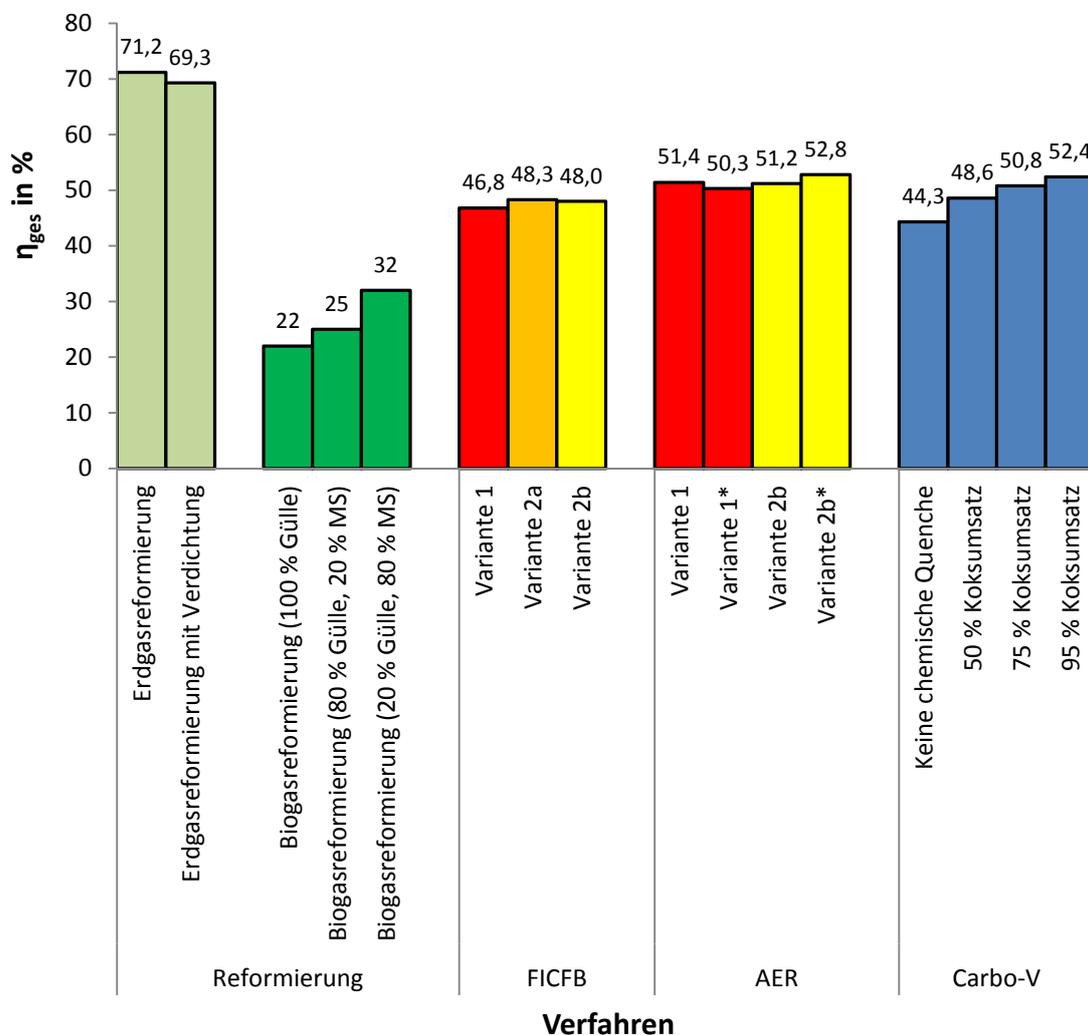


Abbildung 36: Übersicht über die Gesamtprozesswirkungsgrade aller modellierten Verfahren

8 Auswertung der Prozesssimulation

Die Gesamtwirkungsgrade der Biogasreformierung sind mit ca. 20 bis 30 % mit Abstand die niedrigsten. Dies ist auf den schlechten Kaltgaswirkungsgrad der Fermentation zurückzuführen. Dafür können dort auch sehr feuchte Biomassen oder Abfälle wie Gülle umgesetzt werden, was bei Vergasungsverfahren kaum möglich ist. Das Edukt ist also bei der Fermentation und bei der Vergasung ein unterschiedliches. Die Gesamtwirkungsgrade der Biogasreformierung unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Edukt deutlich. Die Fermentation von Maissilage hat einen wesentlich höheren Kaltgaswirkungsgrad als die Fermentation von Gülle. Dieser Unterschied ist direkt beim Gesamtwirkungsgrad wiederzufinden.

Die Gesamtwirkungsgrade der Prozesse, die auf der Vergasung basieren, liegen alle im Bereich von etwa 50 % und damit in der Mitte zwischen Erdgasreformierung und Biogasreformierung. Das FICFB-Verfahren liegt im Mittelfeld der Vergasungsprozesse. Bei diesem Verfahren ist der Unterschied im Gesamtwirkungsgrad zwischen den verschiedenen Aufbereitungsvarianten eher gering. Aufgrund dessen sollte, wie weiter oben bereits diskutiert, auf Variante 1 oder 2b und nicht auf die aufwändige Variante 2a zurückgegriffen werden.

Im Vergleich zum FICFB-Vergasungsverfahren mit inertem Bettmaterial, auf dem das AER-Vergasungsverfahren basiert, ermöglicht das AER-Vergasungsverfahren durch das reaktive Bettmaterial und die abgesenkte Vergasungstemperatur um ca. 3 bis 5 %-Punkte höhere Gesamtwirkungsgrade. Die höhere Effizienz des Vergasungssystems zeigt sich auch bereits beim Kaltgaswirkungsgrad (siehe Tabelle 23). Beim AER-Verfahren kommt als Aufbereitungsvariante die aufwändige Variante 2a aufgrund des vorliegenden Temperaturniveaus nicht in Betracht. Hier liegen die beiden Varianten 1 und 2b hinsichtlich des Gesamtwirkungsgrads etwa gleich. Wird die aufwändigere Lösung der Wiedereinkopplung der Rauchgaswärme in Variante 2b* eingesetzt, erreicht diese Prozessvariante einen um etwa 1,5 %-Punkte höheren Wert. Der dann erreichbare Gesamtwirkungsgrad von 52,8 % ist der höchste aller auf der Vergasung basierenden Gesamtprozesse.

Das Carbo-V-Vergasungsverfahren ist hinsichtlich des Gesamtwirkungsgrads am schwierigsten zu beurteilen, da die Funktionsfähigkeit des Verfahrens und insbesondere der chemische Quenche bisher nicht ausreichend nachgewiesen wurde. Trotzdem ist das Carbo-V-Verfahren Teil dieses Vergleiches, um ein Flugstromvergasungsverfahren mit der daraus resultierenden vereinfachten Aufbereitung einzubeziehen. Je nach Koksumsatz schwankt der Gesamtwirkungsgrad des Carbo-V-Verfahrens um die anderen beiden Vergasungsverfahren. Mit einem nahezu kompletten Koksumsatz von 95 %, wie es ursprünglich vorgesehen ist, lässt sich der

zweithöchste Gesamtwirkungsgrad aller auf der Vergasung basierenden Gesamtprozesse von 52,4 % erreichen. Funktioniert die chemische Quenche im schlechtesten Fall allerdings gar nicht, was im Prinzip einer konventionellen Flugstromvergasung entspricht, ergibt sich der mit 44,3 % deutlich niedrigste Gesamtwirkungsgrad aller Vergasungsverfahren. Beim Carbo-V-Verfahren muss zudem berücksichtigt werden, dass die Wasserstoffausbeute im Vergleich zum AER- und FICFB-Verfahren wesentlich geringer ist. Der trotzdem hohe Gesamtwirkungsgrad wird durch den geringen elektrischen Eigenbedarf aufgrund der Verstromung des Off-Gases erzielt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Gesamtwirkungsgrade der drei grundlegenden Prozesse Erdgasreformierung, Biogasreformierung und thermochemische Vergasung aufgrund der unterschiedlichen eingesetzten Edukte stark voneinander abweichen und ein direkter Vergleich somit nur eingeschränkt sinnvoll ist.

8.3 Vergleich mit Literaturergebnissen

An dieser Stelle soll abschließend ein kurzer Vergleich der hier erzielten Ergebnisse zur bereits in Kapitel 1.3 erwähnten Dissertation von Miltner [10] gezogen werden, da die dort angestellten Untersuchungen noch am ehesten mit denen in der hier vorliegenden Arbeit vergleichbar sind. Deutliche Unterschiede zeigen sich in der Wahl der Randbedingungen und insbesondere in der Berechnung der Energieeffizienz. So wird in der Arbeit von Miltner die Energieeffizienz auf zwei Arten berechnet. Bei der ersten wird der erzeugte Wasserstoffenergiestrom auf den zugeführten Energiestrom des trockenen Eduktes zuzüglich sonstiger Energieströme wie elektrischer oder thermischer Energie bezogen. Die wesentlichen Unterschiede zur Definition des Gesamtwirkungsgrads in der hier vorliegenden Arbeit sind also, dass bei Miltner der Heizwert der trockenen Biomasse angesetzt wurde, was den zugeführten Energiestrom erhöht, und dass alle zugeführten Energieformen primärenergetisch gleich bewertet werden. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse nur begrenzt mit dem hier berechneten Gesamtwirkungsgrad vergleichbar. Die zweite Art der Energieeffizienzberechnung bezieht den erzeugten Wasserstoffenergiestrom ausschließlich auf den zugeführten Energiestrom des trockenen Brennstoffs. Elektrische und thermische Energie werden vernachlässigt. Diese Ergebnisse sind, abgesehen vom Bezugszustand des Brennstoffs, direkt mit der Ausbeute in der hier vorliegenden Arbeit vergleichbar.

8 Auswertung der Prozesssimulation

Für die Dampfreformierung von Erdgas kommt Miltner auf eine Energieeffizienz nach obigen Definitionen von etwa 77 bzw. 78 % für eine Großanlage mit ca. 100 MW Wasserstoffproduktionsleistung und integrierter Dampfturbine zur Stromerzeugung. Die Energieeffizienz, die alle Energieströme berücksichtigt, ist mit 78 % die höhere, da netto Strom produziert wird. In dieser Arbeit wurden für den Gesamtwirkungsgrad ca. 70 % und für die Wasserstoffausbeute 72 % berechnet. Die Diskrepanz ist vermutlich hauptsächlich auf die von Miltner gewählten positiveren Randbedingungen infolge der Anlagengröße und die integrierte Stromerzeugung zurückzuführen. Ein detaillierterer Vergleich ist nicht möglich, da die Ergebnisse von Miltner nicht weiter aufgeschlüsselt sind.

Bei der Dampfreformierung von Biogas ergeben sich bei Miltner je nach Prozessvariante Werte zwischen etwa 20 und 48 %. Auch hier ist zu erkennen, dass das Edukt den größten Einfluss auf die Gesamteffizienz hat. So ergeben sich für Monovergärung von Maissilage die höchsten und für Abfälle aus der Biotonne die niedrigsten Wirkungsgrade. Allerdings wurden in der Arbeit von Miltner keine güllehaltigen Substrate untersucht, was einen direkten Vergleich erschwert. Zusätzlich sind die Gasausbeute und die Gaszusammensetzung der Fermentation in Abhängigkeit vom Substrat Werte, die nur grob bestimmt werden können und sich direkt auf den Kaltgaswirkungsgrad und den Gesamtwirkungsgrad auswirken. Die in der hier vorliegenden Arbeit ebenfalls mit dem trockenen Heizwert berechneten Ergebnisse für den Gesamtwirkungsgrad von 22 bis 32 % liegen im gleichen Bereich.

Als einziges Vergasungsverfahren wurde bei Miltner das FICFB-Verfahren untersucht. Dabei wurde der Vergasungsprozess so wie in der Realität in Güssing mit einer Feuerungswärmeleistung von ca. 8 MW_{th} modelliert. Das bedeutet, dass in den Gesamtprozess keine Trocknung integriert ist und das Rohgas durch eine RME-Wäsche von Teeren befreit wird. Nach dieser Wäsche liegt das Rohgas bei niedrigen Temperaturen vor. Danach werden im von Miltner entwickelten Gesamtprozess die schädlichen Chlor- und Schwefelverbindungen vor der Reformierung adsorptiv abgetrennt. Auf diese Weise wird die Problematik der Katalysatordeaktivierung umgangen. Nachteilig ist die erforderliche Wiederaufheizung auf Reformertemperatur, weswegen diese, Variante 3 entsprechende Konfiguration, wie in Kapitel 6.2.3 ausführlich erörtert, hier nicht untersucht wurde. Mit dieser Prozesskonfiguration und der abweichenden Berechnung ergeben sich bei Miltner etwa 40,9 % für die Gesamteffizienz bzw. 42,2 % für die Wasserstoffausbeute bei Reformierung des Rohgases direkt an der Vergasungsanlage. Bei Umrechnung der Werte

auf den frischen Zustand des Holzes von 20 % Wassergehalt wie von Miltner angenommen, ergeben sich eine Wasserstoffausbeute von 43,7 % und eine Gesamteffizienz von 42,3 %. Bei zusätzlicher Berechnung der Gesamteffizienz mit entsprechender Gewichtung der zugeführten elektrischen Energie wie in der hier vorliegenden Arbeit ergibt sich ein Wert von 39,4 %. Der anhand der Ergebnisse von Miltner berechnete Gesamtwirkungsgrad liegt damit ca. 8 %-Punkte unter den hier ermittelten Ergebnissen. Die Wasserstoffausbeute liegt sogar etwa 17 %-Punkte tiefer. Es zeigt sich zudem, dass Miltner mit 0,26 MW_{el} einen wesentlich geringeren elektrischen Eigenbedarf ermittelt hat und der Unterschied zwischen Wasserstoffausbeute und Gesamtwirkungsgrad somit wesentlich geringer ist. Würde man von einem elektrischen Eigenbedarf im Bereich von 0,7 MW_{el} wie in der hier vorliegenden Arbeit ausgehen, würde sich bei Miltner ein Gesamtwirkungsgrad von nur noch 34 % ergeben.

Die Abweichung in den Ergebnissen ist vermutlich hauptsächlich auf die „kalte“ Gasreinigung und die fehlende Trocknung zurückzuführen. Der positive Einfluss der Trocknung wurde vom Verfasser in [13] für die FICFB-Vergasung mit 3,5 %-Punkten ermittelt. Der zusätzliche Einfluss der abweichenden Randbedingungen lässt sich nicht ermitteln. Es ist also aufgrund der unterschiedlichen Randbedingungen nicht möglich den Wirkungsgradvorteil der in dieser Arbeit untersuchten Varianten 1, 2a und 2b gegenüber der von Miltner untersuchten Variante 3 zu quantifizieren. Dennoch kann mit den hier vorgestellten Gesamtprozesslayouts aufgrund der integrierten Trocknung und der vermiedenen Abkühlung des Rohgases aller Wahrscheinlichkeit nach ein um mehrere Prozentpunkte höherer Gesamtwirkungsgrad erzielt werden, als bei der von Miltner untersuchten Variante 3, welche am ehesten dem heutigen Stand der Technik entspricht.



9 Abschließende Bewertung

9.1 Schwachstellenanalyse

Die Schwachstellenanalyse soll der Identifizierung der limitierenden Schritte und möglicher Verbesserungsoptionen dienen. Jede Stelle des Gesamtprozesses, an der Energie den Prozess verlässt, ist eine potentielle Schwachstelle. Wie in den Energieflussbildern im vorherigen Kapitel zu erkennen ist, sind die wesentlichen Energieverluste Rauchgas- und Trocknungsluftverluste, Kühlverluste und Strahlungsverluste. Eine eher untergeordnete Rolle spielt mit maximal etwa 0,1 MW der Verluststrom der mit der Asche austretenden sensiblen Wärme und der verbrennlichen Bestandteile. Der Anteil der einzelnen Verlustgrößen richtet sich stark nach dem Vergasungsprozess und der betrachteten Prozessvariante. Auf die Schwachstellen der einzelnen Vergasungsverfahren wird hier nicht mehr eingegangen, da dies bereits ausführlich in den vorherigen Kapiteln geschehen ist.

Rauchgas- und Trocknungsluftverluste lassen sich nur zu einem gewissen Grad senken. So sind die minimal möglichen Rauchgastemperaturen in den meisten Fällen durch den Taupunkt von Säure bzw. Wasser festgelegt, um Korrosion in den Wärmetauschern zu vermeiden. Weiterhin ist es je nach Prozess meist problematisch, die gesamte Rauchgaswärme wieder einzukoppeln, da das vorliegende Temperaturniveau nicht mehr sinnvoll genutzt werden kann.

Der Strahlungsverlust wird im Rahmen dieser Arbeit für alle Prozesse in möglichst gleicher Art und Weise angesetzt. Er wurde für die Vergaser zwischen 3,5 und 5,8 % der zugeführten Brennstoffleistung und für den Reformer mit weiteren 2 % abgeschätzt. Die Strahlungsverluste der Vergaser sind für eine Anlage mit einer Feuerungswärmeleistung von mehreren MW_{th} tendenziell eher hoch angesetzt, da darin auch die Strahlungsverluste der anderen Anlagenteile enthalten sind. Durch Weiterentwicklung der Vergasungsreaktoren und Scale-Up kann der Strahlungsverlust weiter gesenkt werden. Das Optimierungspotential an dieser Stelle ist allerdings sehr schwer abzuschätzen.

9 Abschließende Bewertung

Der dritte große Verlustfaktor sind die Kühlverluste des Rohgases. Sie treten zwangsläufig an mehreren Stellen der Aufbereitung auf. Ein großer Teil der Rohgaswärme kann, ähnlich wie die Rauchgaswärme, prozessintern genutzt werden. Für die Verdichtung und die DWA sind allerdings niedrige Eintrittstemperaturen nahe der Umgebungstemperatur notwendig. Diese bei der dafür notwendigen Abkühlung anfallenden Wärmemengen können nicht im Prozess genutzt werden und müssen an die Umgebung abgeführt werden.

Aschewärmeverluste und verbrennliche Bestandteile in der Asche haben aufgrund der Flugstaubrückführung bei optimaler Betriebsweise nur einen sehr geringen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad. Die damit verbundenen Verluste wurden ebenso wie der Strahlungsverlust in möglichst einheitlicher Art und Weise ange-
setzt.

Weitere mögliche Schwachstellen können insbesondere die Reformierung und die DWA sein. Deren Einfluss ist nicht direkt in Form von Energieabfuhr aus dem Gesamtprozess in den Sankey-Diagrammen erkennbar. Dennoch beeinflussen diese beiden Prozessschritte stark die Menge an Reinwasserstoff, die letztlich erzeugt werden kann. Die Reformierungsstufe ist, wie in Kapitel 6.2.3 ausgeführt, ein für den Gesamtprozess wichtiges und gleichzeitig kritisches Bauteil. Wenn die im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage einer umfassenden Literaturrecherche getroffenen Annahmen hinsichtlich der Katalysatordeaktivierung durch Schwefelverbindungen und sonstige Störkomponenten sich im Dauerbetrieb nicht einhalten lassen, hat dies negative Auswirkungen auf den Gesamtwirkungsgrad. So wurde in [13] vom Verfasser ein Wirkungsgradverlust von etwa 4 %-Punkten für den FICFB-Vergasungsprozess mit inaktiver Reformierung gegenüber dem Basismodell berechnet. Im Gegenzug ließen sich aber durch Verbesserung der Resistenz des Reformierungskatalysators gegen Deaktivierung, beispielsweise durch Auswahl eines besonders geeigneten Katalysatortyps, auch höhere Kohlenwasserstoffumsätze und damit Gesamtwirkungsgrade erzielen.

Die DWA ist insofern eine Schwachstelle des Gesamtprozesses, als dass immer ein gewisser Anteil des zugeführten Wasserstoffs mit dem Off-Gas abgeführt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wasserstoffausbeute in der DWA immer konstant mit 81 % angenommen. Die Wasserstoffausbeute wirkt sich direkt auf den Gesamtwirkungsgrad aus, auch wenn der Wasserstoff im Off-Gas noch auf andere Art im Prozess genutzt werden kann. Um die Wasserstoffausbeute zu erhöhen, kann eine DWA mit einer größeren Anzahl an Adsorptionsbehältern eingesetzt werden, was die Investitionskosten entsprechend erhöht und deswegen bei der in dieser

Arbeit betrachteten Anlagengröße wirtschaftlich vermutlich nicht sinnvoll ist. Möglicherweise würden sogar noch einfachere Anlagen eingesetzt, die eine geringere Wasserstoffausbeute erreichen. Dies würde die hier berechneten Gesamtwirkungsgrade verschlechtern. Die sich durch abweichende Kohlenwasserstoffumsätze in der Reformierung und durch abweichende Wasserstoffausbeuten in der DWA ergebende Änderung im Gesamtwirkungsgrad kann nicht ohne weiteres abgeschätzt werden und schwankt stark in Abhängigkeit vom jeweiligen Gesamtprozess.

9.2 Gesamtanalyse

In diesem Kapitel sollen die geeignetsten Vergasungsverfahren und Prozessvarianten zur Wasserstoffherstellung aus Biomasse identifiziert werden. Klar ist, dass keines der Verfahren hinsichtlich des Gesamtwirkungsgrads mit der konventionellen Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas konkurrieren kann. Dafür weist die Herstellung aus Biomasse prinzipiell eine wesentlich bessere CO₂-Bilanz auf.

Die Wasserstoffherstellung aus Biogas ist aus zwei ausgereiften Prozessen zusammengesetzt, der Biogaserzeugung durch Fermentation und der Dampfreformierung. Problematisch ist, dass die Biogaserzeugung meist in einem wesentlich kleineren Maßstab betrieben wird, als der im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Leistungsbereich von mehreren MW_{th} Feuerungswärmeleistung. Bei diesen kleinen Anlagen ist der Aufwand für die dezentrale Gasreinigung und die weitere Aufbereitung zu Reinwasserstoff spezifisch sehr hoch.

Der Prozess der Biogasreformierung führt aufgrund des schlechten Kaltgaswirkungsgrads der fermentativen Biogaserzeugung zu einem geringen Gesamtwirkungsgrad (siehe Tabelle 19). Der Gesamtwirkungsgrad ist bei den Prozessen, die auf der Biomassevergasung beruhen, wesentlich höher. Allerdings ist bei diesem Vergleich zu berücksichtigen, dass die fermentative Biogaserzeugung mit feuchten Biomassen wie Maissilage und Gülle betrieben wird. Sie konkurriert aus diesem Grund nicht direkt mit der Biomassevergasung.

Bei den Vergasungsverfahren ergibt sich ein differenziertes Bild. Es gibt kein Vergasungsverfahren, welches definitiv das Beste für die Herstellung von Wasserstoff wäre. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in dieser Arbeit nur die drei aussichtsreichsten Verfahren der ursprünglich acht betrachteten Vergasungsverfahren detaillierter untersucht wurden. Die Verfahren BioHPR, CUTEC-Wirbelschicht, Värnamo-Druckwirbelschicht, Bioliq-Flugstrom und VERENA wurden, wie ausführlich in Kapitel 5.9 erörtert, aus verschiedenen Gründen nicht in die detaillierteren Be-

trachtungen einbezogen. Meist zeigte sich, dass der von diesen Verfahren potentiell erreichbare Gesamtwirkungsgrad gering ist [13]. Zusätzlich sind diese Verfahren oft noch nicht sehr weit entwickelt. Von den untersuchten drei Verfahren ergeben sich für den AER- und den Carbo-V-Prozess - hier allerdings nur bei optimalem Koksumsatz in der chemischen Quenche - die höchsten Gesamtwirkungsgrade und damit die geringsten CO₂-Emissionen für die Wasserstoffherstellung aus Biomasse. Dabei ermöglichen der AER- und auch der FICFB-Prozess höhere Wasserstoffausbeuten als der Carbo-V-Prozess.

Für den FICFB-Prozess spricht die höchste Reife aller Verfahren. Kein anderes System kann eine so hohe Anzahl an Betriebsstunden, insbesondere auch in der für diese Arbeit relevanten Anlagengröße von 8,6 MW_{th}, aufweisen. Das Vergasungssystem ist vergleichsweise einfach aufgebaut und es wird keine LZA benötigt. Aus diesen Gründen sollte dieser Prozess zusammen mit dem AER-Prozess hinsichtlich der Investitionskosten ein tendenziell günstiges Verfahren sein.

Das AER-Verfahren, als Weiterentwicklung des FICFB-Prozesses mit inertem Bettmaterial, zeigt ähnliche Vor- und Nachteile wie der zu Grunde liegende Prozess. Weiterhin wird durch die inertärmere Rohgaszusammensetzung und die niedrigere Vergasungstemperatur ein höherer Gesamtwirkungsgrad erreicht. Allerdings wurde das AER-Verfahren bisher nur im Testbetrieb in kleineren Anlagen und in der FICFB-Anlage in Güssing erfolgreich betrieben. Ein Dauerbetrieb im relevanten Leistungsbereich wurde bisher nicht nachgewiesen. Ein weiterer Nachteil des AER-Verfahrens ist der im Vergleich zum FICFB-Prozess erhöhte Bettmaterialverbrauch. Hier könnte es durch sorgfältigere Auswahl des Bettmaterials und Optimierung der Betriebsweise noch Verbesserungspotential geben.

Der Carbo-V-Prozess, als drittes in dieser Arbeit detaillierter untersuchtes Vergasungsverfahren, ist anlagentechnisch wesentlich aufwändiger als die beiden Wirbelschichtvergasungsverfahren. So ist der Prozess zweistufig aufgebaut und die hohen Vergasungstemperaturen und Vergasungsdrücke müssen beherrscht werden. Zusätzlich sind eine LZA und ein Gasmotor zur Nutzung des Off-Gases erforderlich. Der wesentliche Vorteil liegt im Verzicht auf einen katalytischen Reformier. Das ist neben den an dieser Stelle eingesparten Investitionskosten auch hinsichtlich der Prozessstabilität ein Vorteil, da keine Probleme durch Katalysatordeaktivierung auftreten können. Außerdem können so auch andere Biomassearten eingesetzt werden. Nicht nachgewiesen ist der dauerhaft stabile Betrieb des Vergasers, insbesondere in Kombination mit der chemischen Quenche. Hier ist nicht klar, wie zuverlässig diese funktioniert und wie hoch der erreichbare Koksumsatz in der

Praxis ist. Im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit betrachteten Prozessen ist der Carbo-V-Prozess als Flugstromvergasungsverfahren eher für größere Leistungen geeignet.

Für die bei den Wirbelschichtverfahren erforderliche Reformierung sind prinzipiell drei Varianten denkbar, von denen zwei in dieser Arbeit untersucht wurden. Die hinsichtlich der Anlagentechnik am wenigsten aufwändige Variante ist Variante 1 mit direkter Rohgasreformierung. Variante 2 mit vorheriger Rohgasreinigung ist wesentlich aufwändiger und demzufolge vermutlich auch kostenintensiver. Dies gilt insbesondere für Variante 2a mit Gas/Gas-Wärmetauscher. Dafür ist bei den Varianten mit vorheriger Rohgasreinigung die Problematik der Katalysatordeaktivierung im Reformier kaum noch gegeben und damit eventuell die Prozessstabilität höher.

Hinsichtlich des Gesamtwirkungsgrads zeigt sich, dass sowohl für den FICFB-Prozess als auch für den AER-Prozess die Rohgasreinigung vor der Reformierung vorteilhaft ist. Beim FICFB-Prozess ist zu erkennen, dass der Wirkungsgradvorteil durch die zusätzliche Integration des Gas/Gas-Wärmetauschers in die Heißgasreinigung gering ist. Beim AER-Prozess ist der Gas/Gas-Wärmetauscher aufgrund des vorliegenden Temperaturniveaus nicht sinnvoll einsetzbar. Berücksichtigt man weiterhin den höheren Prozessaufwand, wird deutlich, dass auf eine Realisierung der Variante 2a verzichtet werden sollte.

Zwischen den Varianten 1 und 2b ist die Entscheidung weniger deutlich. Die Variante 2b erzielt sowohl für den FICFB-Prozess als auch für den AER-Prozess einen moderaten Vorteil im Gesamtwirkungsgrad von etwa 1 %-Punkt. Hier kommt es wesentlich darauf an, wie der Katalysator im Dauerbetrieb auf die Verunreinigungen im Rohgas reagiert. Ist die Katalysatordeaktivierung signifikant größer als in dieser Arbeit angenommen, sollte in Zukunft Variante 2b bevorzugt werden. Wenn die Katalysatordeaktivierung allerdings durch Auswahl eines besonders geeigneten Katalysators geringer als in dieser Arbeit angenommen ist, ist eindeutig die Variante 1 zu bevorzugen. Hier sind insbesondere im Dauerbetrieb weitere praktische Untersuchungen von Nöten, um diese Fragestellung abschließend zu klären.

Als Fazit dieser Analyse bietet der AER-Prozess als Vergasungsverfahren das ausgewogenste Verhältnis zwischen Reife des Prozesses, Gesamtwirkungsgrad und anlagentechnischem Aufwand. Als anschließende Reformierungsvariante empfiehlt sich aufgrund des höchsten Gesamtwirkungsgrads Variante 2b*. Allerdings kommen auch Variante 1 bzw. 1* und Variante 2b in Frage, da diese anlagentechnisch



9 Abschließende Bewertung

einfacher sind und nur einen leicht geringeren Gesamtwirkungsgrad erreichen. Die letztlich zu bevorzugende Reformierungsvariante kann hier ohne Abschätzung der Investitionskosten nicht abschließend bestimmt werden.

Unter erheblichen Wirkungsgradnachteilen gegenüber dem AER-Prozess käme ebenfalls der FICFB-Prozess mit einer Reformierung nach Variante 1 oder 2b in Frage. Nicht empfehlenswert, insbesondere im relevanten Größenbereich, ist zum jetzigen Zeitpunkt das Carbo-V-Verfahren.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In einer zukünftig denkbaren, auf regenerativ erzeugtem Wasserstoff basierenden Energiewirtschaft ist die thermochemische Vergasung von Biomasse mit anschließender Gasaufbereitung eine Möglichkeit zur großtechnischen Erzeugung dieses Wasserstoffs. Der Kernpunkt dieser Arbeit ist die Identifikation von aussichtsreichen Prozessvarianten für diese Art der Wasserstoffherstellung. Insgesamt wurden acht Vergasungsverfahren untersucht. An die Vergasung angeschlossen muss eine an die Eigenschaften des Rohgases angepasste, aufwändige Gasaufbereitung vorgenommen werden. Hier ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, beispielsweise in der Anordnung der Kohlenwasserstoffspaltung und der Gasreinigung oder in Maßnahmen zur Prozessoptimierung. So ergibt sich insgesamt bereits für die acht ausgewählten Vergasungsverfahren eine dreistellige Anzahl denkbarer Kombinationen aus Vergasungsverfahren und Gasaufbereitungskette, die zu unterschiedlichen Gesamtprozesswirkungsgraden führen. Es herrschte bisher keine Klarheit darüber, welche Kombinationen besonders vorteilhaft sind. Zielsetzung dieser Arbeit war es daher, insbesondere im Hinblick auf die Gesamteffizienz aussichtsreiche Gesamtprozesse zu identifizieren. Dazu wurden diese in Aspen Plus modelliert und anhand von verschiedenen, teilweise neu entwickelten Kennzahlen verglichen.

Der Referenzprozess ist die konventionelle Erzeugung von Wasserstoff mittels Dampfreformierung von Erdgas. Zusätzlich wurde als weiteres regeneratives Verfahren die Dampfreformierung von Biogas untersucht. Basierend auf einer ausführlichen Analyse der acht ausgewählten Vergasungsprozesse wurden die drei aussichtsreichsten Prozesse FICFB-Zweibettwirbelschichtverfahren, AER-Zweibettwirbelschichtverfahren und Carbo-V-Flugstromverfahren für die weitere detaillierte Modellierung ausgewählt. Als Feuerungswärmeleistung wurden für die Vergasungsverfahren einheitlich $8,6 \text{ MW}_{\text{th}}$, zugeführt in Form von Fichtenholzhackschnitzeln, angesetzt.

Für die Konfiguration der Rohgasaufbereitung ist die Gaszusammensetzung entscheidend. Bei den beiden in dieser Arbeit untersuchten Wirbelschichtvergäsern ist die Spaltung der im Rohgas vorliegenden Kohlenwasserstoffe ein für den Ge-

samtwirkungsgrad entscheidender Prozessschritt. Hierzu wurde als aussichtsreichstes Verfahren die Dampfreformierung identifiziert. Die typischen Reformierungskatalysatoren reagieren allerdings sehr sensibel auf bestimmte Störkomponenten im Rohgas. Aus diesem Grund ist die Anordnung der Reformierung im Gesamtprozess wichtig. Hierzu wurden die drei grundsätzlich verschiedene Varianten Rohgasreformierung (Variante 1), Reformierung nach partieller Heißgasreinigung (Variante 2) und Reformierung nach Kaltgasreinigung (Variante 3) entwickelt. Die Variante 3 ist thermodynamisch sehr nachteilig, sodass die Modellierung auf die Varianten 1 und 2 beschränkt wurde. Die Auswirkungen der Störkomponenten auf den Reformierungskatalysator wurden anhand von in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnissen in die Modelle integriert.

Auf Basis der theoretischen Beschreibung aller Verfahren und Teilprozesse wurden verschiedene Gesamtprozesse entwickelt und mit einheitlichen, realitätsnahen Randbedingungen modelliert. Zur Auswertung der Prozesssimulationen wurden verschiedene Kennzahlen definiert. Besonders relevant ist der Gesamtwirkungsgrad der Wasserstoffherstellung, in dem der erzeugte Wasserstoffenergiestrom auf die zugeführten Energieströme bezogen wird. Dazu wurde ein Berechnungsverfahren entwickelt, in dem die verschiedenen Energieströme primärenergetisch gewichtet werden. Dies ermöglicht einen objektiven Vergleich. Zusätzlich wurden für alle Prozessvarianten Energieflussbilder erstellt, um die internen Energieströme und die größten Verlustströme aufzuzeigen.

In den Ergebnissen zeigt sich, dass sich für die konventionelle Erdgasreformierung erwartungsgemäß der mit Abstand höchste Gesamtwirkungsgrad von etwa 70 % ergibt. Die Reformierung von Biogas liegt unter Berücksichtigung der vorherigen Fermentation nur bei 22 bis 32 %. Die auf der Vergasung basierenden Prozesse liegen alle im Bereich von etwa 50 %. Hierbei erreicht der AER-Prozess mit 50,3 bis 52,8 % einen höheren Gesamtwirkungsgrad als der konventionelle FICFB-Prozess, der nur bei 46,8 bis 48,3 % liegt. Bezüglich der Anordnung der Reformierung bietet Variante 2 bei beiden Wirbelschichtvergasern leichte Wirkungsvorteile von etwa einem Prozentpunkt gegenüber Variante 1. Beim Carbo-V-Prozess liegt aufgrund der bisher nicht konkret nachgewiesenen Funktionsfähigkeit der chemischen Quenche die größte Unsicherheit vor. Aus diesem Grund schwankt je nach angenommenem Koksumsatz der Gesamtwirkungsgrad zwischen 44,3 und 52,4 %. In einer anschließenden Schwachstellenanalyse wurden limitierende Schritte und eventuell vorhandenes Verbesserungspotential identifiziert.

Unter Berücksichtigung aller Faktoren wie Reife des Prozesses, Gesamtwirkungsgrad und anlagentechnischer Aufwand wurde der Schluss gezogen, dass der AER-Prozess momentan das aussichtsreichste Vergasungsverfahren zur Herstellung von Reinwasserstoff aus Holz ist. Unter Wirkungsgradnachteilen könnte ebenfalls der FICFB-Prozess eingesetzt werden. Nicht empfehlenswert ist nach heutigem Kenntnisstand der Carbo-V-Prozess. Die Wahl der Reformierungsvariante ist weniger eindeutig. Hier ist sowohl Variante 1 als auch Variante 2 denkbar.

Als endgültiges Fazit bleibt festzuhalten, dass die Wasserstoffherstellung mittels thermochemischer Vergasung von Biomasse aus technischer Sicht eine mögliche Perspektive für die Zukunft ist. Die erreichbaren Wirkungsgrade sind wesentlich geringer als bei der konventionellen Wasserstoffherstellung aus fossilen Rohstoffen. Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht insbesondere bei der Kohlenwasserstoffreformierung im Hinblick auf besonders geeignete Katalysatoren, die möglichst lange Standzeiten und hohe Aktivitäten unter realen Betriebsbedingungen aufweisen. Auch bei den Vergasungsverfahren gibt es weiteres Entwicklungspotential. Bei den drei ausführlich untersuchten Verfahren kann nur der FICFB-Prozess im hier betrachteten Leistungsbereich als Stand der Technik bezeichnet werden. Mittelfristig ist die Errichtung einer Demonstrationsanlage, die den gesamten Prozess umfasst, notwendig, um die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse in die Realität zu übertragen und zu überprüfen. Zur Auswahl des zu realisierenden Anlagenkonzepts muss dann neben den hier untersuchten technischen und energetischen Gesichtspunkten eine eingehende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erfolgen.





Literatur

- [1] PLZAK, V.; WENDT, H.: Energetische Nutzung von Biomasse - Verfahren zur Herstellung von Synthesegas, Wasserstoff, Methanol und flüssigen Brennstoffen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 64 (1992), Nr. 12, S. 1084–1095
- [2] WIESE, L.: *Energetische, exergetische und ökonomische Evaluierung der thermochemischen Vergasung zur Stromerzeugung aus Biomasse*, TU Hamburg-Harburg, Diss., 2007
- [3] HAMELINCK, C. N.: *Outlook for Advanced Biofuels: Vooruitzichten voor geavanceerde biobrandstoffen*, Universität Utrecht, Diss., 2004
- [4] REHLING, B.; HOFBAUER, H.; RAUCH, R.; TREMMEL, H.; AICHERNING, C.; SCHILDHAUER, T.; BIOLLAZ, S.; DANIEL, U.; SCHAUB, M.: Bio-SNG - First results of the 1 MW pilot and demonstration unit at Güssing. In: *International Conference on Polygeneration Strategies, 01. - 04. September 2009, Vienna, Austria*
- [5] RUDLOFF, M.: Neues Verfahren optimiert Holzvergasung. In: *Erneuerbare Energien* 9 (2005), S. 75 – 76
- [6] BRELLOCHS, J.; MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T.; ZUBERBÜHLER, U.; SPECHT, M.; KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H.: Stoichiometry Adjustment of Biomass Steam Gasification in DFB Process by In Situ CO₂ Absorption. In: *International Conference on Poly-Generation Strategies, 01. - 04. September 2009, Vienna, Austria*
- [7] HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.: Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass / Universität Utrecht. September 2001. – Forschungsbericht
- [8] MILNE, T. A.; ELAM, C. C.; EVANS, R. J.: *Hydrogen from Biomass - State of the Art and Research Challenges*. 2002. – A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials
- [9] SPATH, T.; ADEN, A.; EGGEMAN, T.; RINGER, M.; WALLACE, B.; JECHURA, J.: Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier / National Renewable Energy Laboratory. 2005. – Forschungsbericht

Literatur

- [10] MILTNER, A.: *Techno-ökonomische Analyse der regenerativen Produktion von Wasserstoff für den Einsatz in Fahrzeugen*, TU Wien, Diss., 2010
- [11] HOMEPAGE DER REPOTEC GMBH: <http://www.repotec.at/index.php/wasserstoff-eu-forschungs-projekt-aer-gas.html>. Mai 2011
- [12] AICHERNING, C.; RAUCH, R.; LICHTSCHEIDL, J.: *BioH₂-4Refineries - Erzeugung von Wasserstoff für Raffinerien über Biomassevergasung*. Januar 2012
- [13] GELLERT, S.; KATHER, A.: Vergleich von Verfahren zur thermochemischen Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse unter einheitlichen, realitätsnahen Randbedingungen / TU Hamburg-Harburg Institut für Energietechnik. 2010. – Forschungsbericht
- [14] PREGGER, T.; GRAF, D.; KREWITT, W.; SATTLER, C.; MÖLLER, S.: Perspektiven solarthermischer Verfahren zur Wasserstoffherzeugung / Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. 2008. – Forschungsbericht
- [15] SEIDEL, A.; KIRK, R. E.; OTHMER, D. F.: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience, 2007
- [16] HÄUSSINGER, P.; LOHMÜLLER, R.; WATSON, A. M.: Hydrogen: Standard Article. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2002
- [17] STRATEGIEKREIS WASSERSTOFF DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR WIRTSCHAFT UND ARBEIT: Strategiepapier zum Forschungsbedarf in der Wasserstoff-Energietechnologie. 2005. – Forschungsbericht
- [18] DILMAC, Ö F.; ÖZKAN, S. K.: Energy and exergy analyses of a steam reforming process for hydrogen production. In: *International Journal of Exergy* 5 (2008), Nr. 2, S. 241–248
- [19] SCHMITZ, J.: *Versuche zur Umsatzsteigerung bei der Dampfreformierung von Erdgas*, Technische Hochschule Aachen, Diss., 1989
- [20] HOMEPAGE DER LINDE AG: http://www.linde-engineering.com/de/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/steam_reforming/index.html. Juni 2009
- [21] VAN BEURDEN, P.: On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming / ECN. 2004. – Forschungsbericht

-
- [22] HILLER, H.; REIMERT, R.; MARSCHNER, F.: Gas Production: Standard Article. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2006
- [23] STEMMLER, M.: *Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen*, RWTH Aachen, Diss., 2010
- [24] WESTMORELAND, P. R.; HARRISON, D. P.: Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases. In: *Current Research* 10 (1976), Nr. 7, S. 859–861
- [25] INSTITUT FÜR ENERGETIK UND UMWELT GMBH; KLINSKI, S.; DBI GAS- UND UMWELTECHNIK GMBH: Studie - Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz / Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). 2006. – Forschungsbericht
- [26] ALBERTAZZI, S.; BASILE, F.; BRANDIN, J.; EINVALL, J.; GUSTAFSSON, E.; HULTEBERG, C.; SANATI, M.; TRIFIRO, F.: *Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas: Literature and State of the Art Review: (Gas upgrading by reforming)*. 2005
- [27] LIU, K. (Hrsg.); SONG, C. (Hrsg.); SUBRAMANI, V. (Hrsg.): *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. John Wiley & Sons, 2010
- [28] WALTER, M.: *Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen im kleinen Leistungsbereich*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2003
- [29] DEUTSCHES BIOMASSEFORSCHUNGSZENTRUM GEMEINNÜTZIGE GMBH; JOHANN HEINRICH VON THÜNEN-INSTITUT; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E. V.; RECHTSANWALTSKANZLEI SCHNUTENHAUS & KOLLEGEN: Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung / Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). 2010. – Forschungsbericht
- [30] DEUTSCHES BIOMASSEFORSCHUNGSZENTRUM GEMEINNÜTZIGE GMBH UND THÜRINGER LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (TLL): 3. Zwischenbericht „Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse“. 2010. – Forschungsbericht
- [31] KOLBITSCH, P.; PFEIFER, C.; HOFBAUER, H.: Catalytic steam reforming of model biogas. In: *Fuel Processing Technology* 87 (2008), S. 701–706
- [32] D'JESÚS, P. M.: *Die Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser: Untersuchung des Einflusses von Prozessvariablen und Edukteigenschaften*, Universität Karlsruhe, Diss., 2007

Literatur

- [33] SCHWAB, M.; REINHOLD, G.: Biogaserträge aus Energiepflanzen - Eine kritische Bewertung des Datenpotentials. – Forschungsbericht
- [34] BASE TECHNOLOGIES GMBH; MÜNCHEN, Fachhochschule: Der Eigenstromverbrauch von Biogasanlagen und Potenziale zu dessen Reduzierung. Solarenergieförderverein Bayern e.V., 2006. – Forschungsbericht
- [35] KALTSCHMITT, M. (Hrsg.); HARTMANN, H. (Hrsg.); H., Hofbauer (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, 2009
- [36] TEICHGRÄBER, B.; KRAFT, A.; ROSSOL, D.; SCHRÖDER, M.: Green Hydrogen and Natural Gas from Digester Gas of Wastewater Treatment Plants. In: *Schriften des Forschungszentrums Jülich / Energy & Environment* 78-3 (2010), S. 388–393
- [37] SCHOLZ, V.; SCHMERSAHL, R.; ELLNER, J.: Effiziente Aufbereitung von Biogas zur Verstromung in PEM-Brennstoffzellen - Schlussbericht im Auftrag der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. / Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. 2008. – Forschungsbericht
- [38] SCHMERSAHL, R.; ELLNER, J.; SCHOLZ, V.: *Dampfreformierung von Biogas für Brennstoffzellenanwendungen*. Präsentation auf dem 6. Risaer Brennstoffzellenworkshop „Alternative und regenerative Brennstoffe- H₂ für Brennstoffzellen“, Februar 2008
- [39] SCHMACK, D.; TAMM, D.; SCHMACK BIOGAS AG: Einsatz von landwirtschaftlich erzeugtem Biogas zur Gewinnung elektrischer Energie mittels Brennstoffzellen / ARGE Biogas-MCFC. 2003. – Forschungsbericht
- [40] WEILAND, P.; AHRENS, T: Technologische Bewertung der Gasaufbereitung und Verstromung von Biogas in einer Brennstoffzelle einschließlich der Beurteilung der Biogasqualität bei Einsatz unterschiedlicher nachwachsender Rohstoffe / Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft. 2004. – Forschungsbericht
- [41] THEIßING, M.: Biogas: Einspeisung und Systemintegration in bestehende Erdgasnetze / FH JOANNEUM Gesellschaft mbH. 2006. – Forschungsbericht
- [42] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ (VERANSTALTER): Biogasanlagen - Anforderungen zur Luftreinhaltung. 2002. – Forschungsbericht
- [43] POLSTER, A.; BRUMMACK, J.; MOLLEKOPE, N.: Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen / Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft Fachbereich Agrarökonomie. 2006. – Forschungsbericht

-
- [44] MEÓ CONSULTING TEAM; INSTITUT FÜR ENERGETIK UND UMWELT GMBH; FASERINSTITUT BREMEN: *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*. 2006
- [45] LAUNHARDT, T.: *Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen: Schadstoffemissionen, Aschequalität und Wirkungsgrad*, Technische Universität München, Diss., 2002
- [46] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU): *Holzhackschnitzel-Heizanlagen*. 2001. – Forschungsbericht
- [47] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ: *Die zweite Bundeswaldinventur - BWI2 Das Wichtigste in Kürze*. <http://www.bundeswaldinventur.de/enid/90dea985666712d28ca545598d63494c,0/31.html>, März 2010
- [48] BOELHAUVE, P.: *Energetische und wirtschaftliche Untersuchung eines geplanten Biomassekraftwerkes unter Berücksichtigung verschiedener Technologien*, TU Hamburg-Harburg, Diplomarbeit, 2010
- [49] ZIMMERMANN, E.; WERN, B.: *Machbarkeitsstudie und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung verschiedener Trocknungsvarianten für Holzhackschnitzel in einem rheinland-pfälzischen Sägewerk unter Berücksichtigung der Steigerung des Energiegehalts der Hackschnitzel* / Institut für angewandtes Stoffstrommanagement. 2004. – Forschungsbericht
- [50] FORTUIN, G.: *Anwendung mathematischer Modelle zur Beschreibung der technischen Konvektionstrocknung von Schnittholz*, Universität Hamburg, Diss., 2003
- [51] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V.: *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe Band 29 "Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse"*. 2006
- [52] HIGMAN, C.; BURGT, M. van d.: *Gasification - Second Edition*. Elsevier, 2008
- [53] HOFBAUER, H.; RAUCH, R.; LOEFFLER, G.; KAISER, S.; FERCHER, E.; TREMMEL, H.: *Six Years Experience with the FICFB-Gasification Process*. In: *members.aon.at/biomasse/six_years.pdf*
- [54] FARRIS, M.; PAISLEY, M. A.; IRVING, J.; OVEREND, R. P.: *The Biomass Gasification Process by Battelle/Ferco: Design, Engineering, Construction and Startup*. Gasification Technology Conference, 1998

Literatur

- [55] HOFBAUER, H.; RAUCH, R.; KAISER, S.; LOEFFLER, G.: Five Years Experience with the FICFB-Gasification Process. In: www.p2pays.org/ref/35/34344.pdf
- [56] HOFBAUER, H.: Erforderliche Randbedingungen für eine erfolgreiche Markteinführung von Vergasungstechnologien am Beispiel der Biomassevergasungsanlage Güssing. In: *3. Internationale Anwenderkonferenz für Biomassevergasung*. 2009
- [57] AICHERNING, C.; HOFBAUER, H.; RAUCH, R.; KOCH, R.: Das Güssing-Projekt. In: *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe Band 24 : Biomasse-Vergasung - Der Königsweg für eine Effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?* Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2003
- [58] PRÖLL, T.; RAUCH, R.; AICHERNIG, C.; HOFBAUER, H.: Fluidized Bed Steam Gasification of Solid Biomass - Performance Characteristics of an 8 MW_{th} Combined Heat and Power Plant. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5 (2007), S. 1–19
- [59] PFEIFER, C.; PUCHNER, B.; HOFBAUER, H.: Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), S. 5073–5083
- [60] SCHUSTER, G.; LÖFFLER, G.; WEIGL, K.; HOFBAUER, H.: Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study. In: *Bioresource Technology* 77 (2001), S. 71–79
- [61] BANDI, A.; SPECHT, M.: *Gewinnung von Methanol aus Biomasse - Expertise im Auftrag der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V., UFOP*. 2004
- [62] RAUCH, R.: *Homepage zum FICFB-Prozess*. www.ficfb.at. 2010
- [63] RAUCH, R. (TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN): *Persönliches Gespräch*. – 2009
- [64] PFEIFER, C.: In-Situ CO₂ Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier. Experiences in Pilot and Demonstration Mode. In: *4th International Workshop on In-Situ CO₂ Removal, Imperial College London, U.K., July 7-8, 2008*
- [65] ZUBERBÜHLER, U.; SPECHT, M.; MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T.; SICHLER, P.; STÜRMER, B.; DÜRRBECK, M.: Der AER-Prozess - Verfahren zur Gewinnung wasserstoffreicher Produktgase. In: *Gülfower Fachgespräche, Band 25 - „Wasserstoff aus Biomasse“*. 17./18. Oktober 2006 in Gülfow
- [66] ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN WÜRTTEMBERG (ZSW): *Homepage zum AER-Projekt*. www.aer-gas.de. 2010

-
- [67] MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T.; SPECHT, M.; ZUBERBÜHLER, U.; PFEIFER, C.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.; KOCH, M.: Anwendung des „Absorption Enhanced Reforming (AER)-Prozesses“ in einer 8 MW-Anlage. In: *DGMK Tagungsbericht 2008-2*. 2008
- [68] *Internet-Forum der FuE-Plattform „Biomass-to-Gas“ (BtG)*. <http://www.refuelnet.de/index.php?id=7>. Juli 2011
- [69] BRELLOCHS, J.; MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T.; STEIERT, S.; SPECHT, M.: Wirtschaftlichkeit und Rahmenbedingungen der AER-Biomassevergasung. In: *DGMK Tagungsbericht 2012-1*. 2012
- [70] HOMEPAGE DER AGNION TECHNOLOGIES GMBH:
<http://www.agnion.de/index.php?id=3>. November 2010
- [71] H S ENERGIEANLAGEN GMBH: *BioHPR Heatpipe-Reformer*.
<http://www.hsenergie.eu/>, 2010
- [72] ZAPF, G. (H S ENERGIEANLAGEN): *Persönliches Gespräch*. 2009
- [73] HEIN, D.; STEMANN, M.: Der Heatpipe-Reformer - Konzept, Markteinführung und Einsatzmöglichkeiten. In: *DGMK Tagungsbericht 2008-2*. 2008
- [74] KARL, J.; KARELLAS, S.; KUHN, S.; METZ, T.: Erzeugung von Synthesegas mit dem Biomass Heatpipe Reformer - Betriebserfahrungen und Leistungsgrenzen. In: *DGMK Tagungsbericht 2004-1*. 2004
- [75] METZ, Thomas: *Allotherme Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten*, TU München, Diss., 2007
- [76] KARL, J.; GALLMETZER, G.; HOCHLEITNER, T.; KIENBERGER, T.; SCHWEIGER, A.; KRÖNER, M.: Small-Scale Generation of Substitute Natural Gas. In: *International Conference on Poly-Generation Strategies, 01. - 04. September 2009, Vienna, Austria*
- [77] HOMEPAGE DES FÖRDERPROGRAMMES „ENERGETISCHE BIOMASSENUTZUNG“:
<http://www.energetische-biomassenutzung.de/de/aktuelles/projektvorstellungen/holzackschnitzel-achental.html>. Juli 2011
- [78] HOMEPAGE DER H S ENERGIEANLAGEN GMBH:
<http://www.hsenergie.eu/de/home/produkte/turbohpr/>. Januar 2013
- [79] CLAUSTHALER UMWELTTECHNIK-INSTITUT GMBH: Energetische Nutzung aufbereiteter Produkte aus dem Energiepflanzenanbau, ökonomische und ökologische Begleitforschung, Projektkoordination: Abschlußbericht zum Verbundvorhaben

Literatur

BioLog – Entwicklung, Erprobung und Demonstration neuer Logistikkonzepte für Biobrennstoffe. 2009. – Forschungsbericht

[80] VODEGEL, S.; SCHINDLER, M.; IMMISCH, C.: Vergasung von Biomassen in einer zirkulierenden Wirbelschicht - Betriebserfahrungen und Wirtschaftlichkeit. In: *DGMK Tagungsbericht 2008-2*. 2008

[81] VODEGEL, S. (CLAUSTHALER UMWELTTECHNIK-INSTITUT GMBH): *Persönliches Gespräch*. – 2009

[82] CARLOWITZ, O.; CLAUßEN, M.; MALY, M.; SCHINDLER, M.; VODEGEL, S.: Biogene Fischer-Tropsch-Kraftstoffe für zukünftige Antriebskonzepte. In: *DGMK Tagungsband 2004-1*. 2004

[83] CLAUSTHALER UMWELTTECHNIK-INSTITUT GMBH: RENEW Renewable Fuels for Advanced Powertrains - Deliverable 2.3.6: Report on Gas Cleaning, Including High Temperature Filter and Two Scrubbers. 2007. – Forschungsbericht

[84] KOPPERS; VOSTAN; ANGENENDT; STAAB: Anlagen- und Verfahrensbeschreibung Strohkraftwerk Gronau - Kurzform zur Veröffentlichung / Envirotherm. 2010. – FNR-Projekt FKZ 22006407

[85] VÄXJÖ VÄRNAMO BIOMASS GASIFICATION CENTRE (VVBGC): *Flyer über das VVBGC* - www.vvbgc.com. 2010

[86] VÄXJÖ UNIVERSITY: *Homepage zum CHRISGAS-Projekt*. www.chrisgas.com. 2010

[87] STAHL, K.; WALDHEIM, L.; MORRIS, M.; JOHNSON, U.; GARDMARK, L.: Biomass IGCC at Värnamo, Sweden - Past and Future. In: *GCEP Energy Workshop, April 27, 2004*

[88] BENGTTSSON, S.: The CHRISGAS Project - and the Biomass Gasification Plant. In: *CHRISGAS 3rd & FINAL WORKSHOP - 18 February, Växjö, Sweden*. 2010

[89] VÄXJÖ VÄRNAMO BIOMASS GASIFICATION CENTRE (VVBGC): <http://www.vvbgc.com/index.php/nyheter/3-pressrelease-2011-02-17>. 2011

[90] BRANDIN, J.; LILIEDAHL, T.: Required Unit Operations for Production of Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas from Gasified Biomass. In: *Intermediate Report April 2008 - Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas*. 2008

-
- [91] RUDLOFF, M.: The development and operation of an optimised gasifier for syngas production from biomass. In: *International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies*. 2005
- [92] DI BLASI, C.: Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009), S. 121–140
- [93] SAKAGUCHI, M.; WATKINSON, A.P.; ELLIS, N.: Steam gasification reactivity of char from rapid pyrolysis of bio-oil/char slurry. In: *Fuel* 89 (2010), S. 3078–3084
- [94] RUDLOFF, M.: The CHOREN BTL process status - progress - future prospects. In: *Renew, Bruxelles, 15.09.2008*
- [95] RUDLOFF, M.: Bio-Syngas via CHOREN's gasification technology - Operation of BTL Demo plant and future prospects -. In: *4th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies - IFC 2010*
- [96] WERNER, K.; HUCKO, M.: Aus für Kaviar-Kraftstoff. In: *Financial Times Deutschland* 12.07.2011 (<http://www.ftd.de/unternehmen/industrie/:biosprittechnik-aus-fuer-kaviar-kraftstoff/60077420.html>)
- [97] KOLB, T.: Vergasung von Biomasse im Flugstromreaktor - Begleitforschung zum bioliq-Verfahren. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse „Energieverfahrenstechnik“ und „Hochtemperaturverfahrenstechnik“ 10. - 12. März 2009, TU Hamburg-Harburg*
- [98] DINJUS, E.; DAHMEN, N.: Das Bioliq-Verfahren - Konzept, Technologie und Stand der Entwicklung. In: *MTZ* 71 (2010), S. 2–6
- [99] HENRICH, E.; DINJUS, E.: Das FZK-Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse. In: *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe Band 24 : Biomasse-Vergasung - Der Königsweg für eine Effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung? Internationale Tagung 01./02. Oktober 2003 in Leipzig*
- [100] DAHMEN, N.: Entwicklungs- und Forschungsstand des Karlsruher bioliq-Prozesses. In: *Sustainable BioEconomy Karlsruhe*. 2010
- [101] KORNMAYER, C.; DINJUS, E.; HENRICH, E.; WEIRICH, F.; REIMERT, R.: Entwicklung von Verfahrensvarianten zur Schnellpyrolyse von Lignocellulose im Doppelschneckenreaktor. In: *DGMK Tagungsbericht 2006-2*. 2006
- [102] HENRICH, E.; DAHMEN, N.; DINJUS, E.: Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification. In: *Biofpr* 3 (2009), S. 28–41

Literatur

- [103] DAHMEN, N.: Stand zur Realisierung des bioliq-Projekts. In: *Sustainable BioEconomy Karlsruhe*. 2009
- [104] BOUKIS, N.; GALLA, U.; DINJUS, E.: Vergasung nasser Biomasse in überkritischem Wasser, aktuelle Versuchsergebnisse. In: *Sustainable BioEconomy Karlsruhe*. 2009
- [105] BOUKIS, N.; DIEM, V.; GALLA, U.; D'JESUS, P.; KRUSE, A.; MÜLLER, H.; DINJUS, E.: Wasserstofferzeugung aus Biomasse. In: *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* 37 (2005), Nr. 3, S. 116 – 123
- [106] GUO, L.; LU, Y.; ZHANG, Xi.; JI, C. M.; GUAN, Y.; PEI, A. X.: Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study. In: *Catalysis Today* 129 (2007), Nr. 3-4, S. 275–286
- [107] BOUKIS, N.; KRUSE, A.; GALLA, U.; DIEM, V.; DINJUS, E.: Biomassevergasung in überkritischem Wasser. In: *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* 35 (2003), Nr. 3, S. 99–104
- [108] KLEMM, M.: *Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation*. VDI-Verl., 2005
- [109] BOLHÄR-NORDENKAMPF, M.; JÖRG, K.: Gasreinigung – Stand der Technik. In: *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe Band 24 : Biomasse-Vergasung - Der Königsweg für eine Effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung? Internationale Tagung 01./02. Oktober 2003 in Leipzig*
- [110] SCHLEITZER, D. K.: *Ganzheitliche Systemanalyse der energetischen Nutzung biogener Vergasungsgase in Brennstoffzellen*, Technische Universität Dortmund, Diss., 2002
- [111] DEPNER, H.: *Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung flüchtiger Schwelprodukte in Rohgasen der Verkokung und Vergasung fester Brennstoffe*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., 1998
- [112] ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG: *Fachtagung Regenerative Kraftstoffe: - Entwicklungstrends, F&E-Ansätze, Perspektiven -*. Stuttgart, 2003
- [113] KÖPPE, W.; BAJOHR, S.; REIMERT, R.: Rohgaskonditionierung bei hoher Temperatur - Stand der Technik, eine Übersicht. In: *DGMK Tagungsbericht 2004-1*. 2004

-
- [114] WILKEN, Jens: *Charakterisierung der Partikelemissionen einer Biomasse-Kleinfeuerungsanlage*, TU Hamburg-Harburg, Diss., 2011
- [115] BART, H.-J.; GEMMINGEN, U. von: Adsorption: Standard Article. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2005
- [116] ASHRAFI, M.; PFEIFER, C.; PRÖLL, T.; HOFBAUER, H.: Experimental Study of Model Biogas Catalytic Reforming: 2. Impact of Sulfur on the Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalysts. In: *Energy & Fuels* 22 (2008), S. 4190–4195
- [117] BASILE, F.; BRANDIN, J.: Steam Reforming Catalyst Deactivation and Characterization. In: *Intermediate Report April 2008 - Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas*
- [118] BERG, M.; WALDHEIM, L.; KONINGEN, J.; SJÖSTRÖM, K.: Steam reforming with nickel-based catalysts on gas from biomass gasification. In: BRIDGWATER, A. V. (Hrsg.): *Developments in Thermochemical Biomass Conversion Volume 2*. 1997
- [119] KONINGEN, J.; SJÖSTRÖM, K.: Sulfur-Deactivated Steam Reforming of Gasified Biomass. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), S. 341–346
- [120] RAUCH, R.: Cleaning and Usage of Product Gas from Biomass Steam Gasification. In: *Gasification 2009 - gas clean up and treatment*
- [121] POTETZ, A.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.: OptiBtLGas - Steam Reforming of Product Gas from Biomass Steam Gasification. In: *International Conference on Poly-Generation Strategies, 01. - 04. September 2009, Vienna, Austria*
- [122] SCHULZKE, T.: Syngas Cleaning with Catalytic Tar Reforming. In: *Gasification 2009, Stockholm*
- [123] HEPOLA, J.; SIMELL, P.: Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas II. Chemisorption of hydrogen sulphide. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997), S. 305–321
- [124] HEPOLA, J.; SIMELL, P.: Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas I. Effect of different process parameters. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997), S. 287–303
- [125] SIMMEL, P.; STAHLBERG, P.; SOLANTAUSTA, Y.; HEPOLA, J.; KURKELA, E.: Gasification gas cleaning with nickel and monolith catalyst. In: BRIDGWATER, A. V. (Hrsg.): *Developments in Thermochemical Biomass Conversion Volumen 2*. 1997

Literatur

- [126] DAYTON, D.: A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction / National Renewable Energy Laboratory. December 2002. – Forschungsbericht
- [127] RINDER, L.: *Schraubenverdichter*. Springer-Verlag, 1979
- [128] KONKA, K.-H.: *Schraubenkompressoren: Technik und Praxis*. VDI-Verlag, 1988
- [129] GE ENERGY: *Flyer Jenbacher Baureihe 3*.
www.emes.sk/pdf/de_vyrobny_rad_3.pdf, 2007
- [130] ZWART, R.W.R; BOERRIGTER, H.; DEURWAARDER, E.P.; MEIJDEN, C.M. van d.; PAASEN, S.V.B. van: Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass / ECN. 2006. – Forschungsbericht
- [131] PRÖLL, T.; HOFBAUER, H.: H₂ rich syngas by selective CO₂ removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system - Process modelling approach. In: *Fuel Processing Technology* 89 (2008), S. 1207–1217
- [132] KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.; MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T.; SPECHT, M.: H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. In: *Fuel Processing Technology* 90 (2009), S. 914–921
- [133] SPECHT, M.; BRELLOCHS, J.; FRICK, V.; STEIERT, S.; STÜRMER, B.; ZUBERBÜHLER, U.: AER - Technology and SNG from AER - Gas. In: *Gasification 2010 - Feedstock, Pre-treatment and Bed Material in Gothenburg, Sweden*
- [134] REIß, G.: Status and development of oxygen generation processes on molecular sieve zeolites. In: *Gas Separation & Purification* 8 (1994), Nr. 2, S. 95–99
- [135] HOMEPAGE DER AIR LIQUIDE DEUTSCHLAND GMBH:
<http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/equipment/erzeugung/ee-vs-a.html>. 2010
- [136] HOMEPAGE DER AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.:
<http://www.airproducts.de/prism/N2-PRISM-VSA.htm>. 2010

A Anhang

A.1 Ausgewählte Literatur zum Thema „Rohgasreformierung“

Tabelle 27: Übersicht über Temperaturabstände zum chemischen Gleichgewicht für die CH₄-Reformierung aus verschiedenen Literaturquellen

Autor/Quelle	Berechnete Temperaturdifferenz für verschiedene H ₂ S-Konzentrationen (eigene Auswertung)
Ashrafi: Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming; 2. Impact of Sulfur on the Deactivation and Regeneration of Ni-based Catalysts [116]	- ggü. chem. GGW etwa -240 K für 31 ppm und -275 K für 108 ppm
Basile und Brandin: Steam Reforming Catalyst Deactivation and Characterization [117]	- ggü. H ₂ S-frei etwa -200 K für 100 ppm
Berg et al.: Steam reforming with nickel-based catalysts on gas from biomass gasification [118]	- ggü. H ₂ S-frei etwa -100 K für 104 ppm und -110 K für 208 ppm
Depner: Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung flüchtiger Schwelprodukte in Rohgasen der Verkokung und Vergasung fester Brennstoffe [111]	- ggü. GGW etwa -450 K für sehr hohe H ₂ S-Konz. von 3.000 ppm
Hepola und Simmel: Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas I. Effect of different process parameters II. Chemisorption of hydrogen sulphide [123, 124]	- nahezu keine Deaktivierung für H ₂ S-Konz. zwischen 0 und 500 ppm
Koningen und Sjöström: Sulfur-Deactivated Steam Reforming of Gasified Biomass [119]	- erster Kat.: Temperaturdifferenz ggü. chem. GGW etwa -320 K für 100 ppm - zweiter Kat.: etwa -260 K ggü. chem. GGW für 100 ppm, etwa -240 K für 50 ppm
Rauch: Cleaning and Usage of Product Gas from Biomass Steam Gasification [120]	- etwa -250 K ggü. GGW für realen Reformier in Güssing für 132 ppm
Schulzke: Syngas Cleaning with Catalytic Tar Reforming [122]	- kompletter Einbruch des Methanumsatzes
Simmel et al.: Gasification gas cleaning with nickel and monolith catalyst [125]	- ggü. GGW für normalen Kat. -180 K, für monolithischen Kat. -185 K bei 30 – 250 ppm - Temperaturdifferenz ggü. GGW für NH ₃ -Spaltung -100 K/-305 K - Temperaturdifferenz für Shift-Reaktion -160 K/-15 K

A.2 Randbedingungen

Hier werden die wichtigsten Randbedingungen, insbesondere jene, welche noch nicht in den Beschreibungen der Modelle in Kapitel 7.3 erörtert wurden, tabellarisch dargestellt.

Allgemeine Randbedingungen (für mehrere Grundprozesse)

Eintretende Ströme

Temperatur		15 °C
Druck		1 bar
Zusammensetzung Luft	O ₂	20,67 %
	N ₂	77,07 %
	AR	0,92 %
	CO ₂	0,04 %
	H ₂ O	1,30 %
Zusammensetzung Holz		Fichte (siehe Tabelle 5)
Wassergehalt Holz		30 %
Elektrischer Eigenbedarf Bereitstellung N ₂		0,35 kWh _{el} /m ³ _{i.N.}

Trocknung

Wassergehalt nach Trocknung	12 %
Temperatur Holz Austritt	60 °C
Temperatur Trocknungsluft Austritt	70 °C
Massenstrom Trocknungsluft	2,5 kg/s
Druckverlust über Trockner	50 mbar

Strömungsmaschinen

Isentroper Wirkungsgrad Verdichter und Gebläse	75 %
Kombinierter mechanischer und elektrischer Wirkungsgrad Verdichter und Gebläse	92 %
max. Druckverhältnis je Verdichterstufe	5
max. Temperatur nach Verdichterstufe	250 °C
Wirkungsgrad Pumpen	Aspen-Standard



A.2 Randbedingungen

<i>Rauchgasreinigung</i>	
Druckverlust Gewebe-/Kerzenfilter ND	20 mbar
Druckverlust Gewebefilter MD	50 mbar
Abscheidegrad Feststoffe in Filtern	99,9 %
Druckverlust Entschwefelung ND	50 mbar
Druckverlust Entschwefelung HD	250 mbar
Abscheidegrad H ₂ S an ZnO	99,8 %
max. Temperatur Entschwefelung an ZnO	540 °C
<i>Reformierung</i>	
min. Temperatur Reformier	750 °C
max. Temperatur Reformier	900 °C
Verbrennungsluftverhältnis Feuerung Reformier	1,07
Druckverlust Reformier ND	100 mbar
Druckverlust Reformier HD	250 mbar
Druckverlust Feuerung	50 mbar
Temperaturdifferenz Austritt Rauchgas zu Austritt Reformat	150 K
Strahlungsverlust Reformier in Vergasungsmodellen (850 – 900 °C)	0,2 MW _{th}
Strahlungsverlust Reformier in Vergasungsmodellen (750 – 800 °C)	0,15 MW _{th}
Temperaturdifferenz zum GGW Reformierungsreaktionen in Vergasungsmodellen nach Variante 2	-20 K
Temperaturdifferenz zum GGW Reformierungsreaktionen in Vergasungsmodellen nach Variante 1	-200 K
Temperaturdifferenz zum GGW Shiftreaktion in Reformier	0 K
Temperaturdifferenz zum GGW NH ₃ -Spaltung in Reformier	-200 K
Umsatz Teere in Reformier	98 %



A Anhang

CO-Konvertierungsreaktor

Druckverlust Reaktor	250 mbar
Temperaturdifferenz zum GGW Shift-Reaktion im nicht entschwefelten Rohgas	40 K
Temperaturdifferenz zum GGW Shift-Reaktion im entschwefelten Rohgas	20 K
min. D/CO-Verhältnis	2,5
Eintrittstemperatur	325 °C

Wärmetauscher

Druckverlust gasseitig HD	100 mbar
Druckverlust gasseitig MD	50 mbar
Druckverlust gasseitig ND	20 mbar
Druckverlust flüssigseitig	1.000 mbar
Min. Grädigkeit Gas/Gas	40 K
Min. Grädigkeit Gas/Fl.	20 K
Min. Grädigkeit Fl./Fl.	10 K
Min. Grädigkeit HT Gas/Gas (Variante 2a)	100 K
Minimale Kühltemperatur bei Wärmeabfuhr an Umgebung	35 °C
Elektrischer Eigenbedarf Prozesskühlung bezogen auf abgeführte Wärme	2,5 %
Max. Vorwärmtemperaturen Luft/Dampf/Off-Gas	500 °C
Minimale Rauchgasaustrittstemperatur	140 °C

DWA

Ausbeute H ₂	81 %
Anteil N ₂ der in Produktstrom gelangt	2,5 %
Anteil Ar der in Produktstrom gelangt	10 %
Druckverlust H ₂	500 mbar
Austrittsdruck H ₂	17 bar
Austrittsdruck Off-Gas	1,25 bar

Spezielle Randbedingungen: Erd- und Biogasreformierung*Allgemein*

Strahlungsverlust Reformier (für das gesamte Modell)	0,4 MW _{th}
D/C-Verhältnis vor Reformier	2,5
Temperaturdifferenz zum GGW Reformierungsreaktionen	-10 K
Druckverlust Reformier	250 mbar

Erdgas

Eintrittsdruck Erdgas (in Variante ohne Verdichtung)	18,85 bar
Zusammensetzung Erdgas	Siehe Tabelle 16

Biogas

Eintrittstemperatur Biogas	35 °C
Eintrittsdruck Biogas	1 bar
Elektrischer Eigenbedarf Biogaszeugung bezogen auf Biogasenergiestrom	2 %
Thermischer Eigenbedarf Biogaszeugung bezogen auf Biogasenergiestrom	17,5 %
Zusammensetzung Biogas	Je nach Substrat

**Spezielle Randbedingungen: FICFB-Prozess**

Temperatur Vergasungs-WS		850 °C
Temperatur Feuerungs-WS		900 °C
Austrittsdruck Rohgas		1,05 bar
Strahlungsverlust Vergaser (für das gesamte Modell mit Ausnahme des Reformers)		0,5 MW _{th}
Verbrennungsluftverhältnis Feuerungs-WS		1,12
Verlust Bettmaterial in Vergasungssystem		40 kg/h
Zugeführte N ₂ -Menge zum Vergaser		55 kg/h
Zugeführte Dampfmenge zum Vergaser		1029 kg/h
Nicht umgesetzter Anteil C in Vergasungs-WS bezogen auf zugeführtes Gesamt-C		20 %
Aus Vergasungssystem austretender unverbrannter Anteil C bezogen auf zugeführtes Gesamt-C		0,82 %
<i>In Vergasungs-WS vorgegebene Reaktionen</i>		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Temperaturdifferenz	0 °C
$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$	Temperaturdifferenz	0 °C
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Temperaturdifferenz	200 °C
$H_2 + S \rightarrow H_2S$	Temperaturdifferenz	0 °C
$CO + S \rightarrow COS$	Temperaturdifferenz	-35 °C
$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2 HCL$	Temperaturdifferenz	0 °C
$N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$	molare Ausbeute	1,10E-05 kmol/s
$NH_3 + C \rightarrow HCN + H_2$	molare Ausbeute	7,00E-07 kmol/s
$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	molare Ausbeute	0,0029 kmol/s
$2 C + 2 H_2 \rightarrow C_2H_4$	molare Ausbeute	0,0007 kmol/s
$10 C + 4 H_2 \rightarrow C_{10}H_8$	molare Ausbeute	1,80E-05 kmol/s

Spezielle Randbedingungen: AER-Prozess

Temperatur Vergasungs-WS	650 °C
Temperatur Feuerungs-WS	875 °C
Austrittsdruck Rohgas	1,05 bar
Strahlungsverlust Vergaser (für das gesamte Modell mit Ausnahme des Reformers)	0,35 MW _{th}
Verbrennungsluftverhältnis Feuerungs-WS	1,12
Verlust Bettmaterial in Vergasungssystem	186 kg/h
Zugeführte N ₂ -Menge zum Vergaser	55 kg/h
Zugeführte Dampfmenge zum Vergaser	1627,2 kg/h
Nicht umgesetzter Anteil C in Vergasungs-WS bezogen auf zugeführtes Gesamt-C	20 %
Aus Vergasungssystem austretender unverbrannter Anteil C bezogen auf zugeführtes Gesamt-C	1,62 %
<i>In Vergasungs-WS vorgegebene Reaktionen</i>	
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Temperaturdifferenz 0 °C
$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$	Temperaturdifferenz 0 °C
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Temperaturdifferenz 225 °C
$H_2 + S \rightarrow H_2S$	Temperaturdifferenz 0 °C
$CO + S \rightarrow COS$	Temperaturdifferenz -35 °C
$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2 HCL$	Temperaturdifferenz 0 °C
$N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$	molare Ausbeute 1,50E-05 kmol/s
$NH_3 + C \rightarrow HCN + H_2$	molare Ausbeute 7,00E-07 kmol/s
$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	Temperaturdifferenz -175 °C
$2 C + 2 H_2 \rightarrow C_2H_4$	molare Ausbeute 0,000375 kmol/s
$2 C + 3 H_2 \rightarrow C_2H_6$	molare Ausbeute 0,000375 kmol/s
$10 C + 4 H_2 \rightarrow C_{10}H_8$	molare Ausbeute 1,00E-05 kmol/s
$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$	Temperaturdifferenz 65 °C
CaO-Beladung	0,0825 kg _{CO2} /kg _{CaO}
Verhältnis CaO zu zugeführter BM	7,35 kg _{CaO} /kg _{BM}

**Spezielle Randbedingungen: Carbo-V-Prozess**

Eintrittsdruck Vergasungssystem		5,1 bar
Austrittsdruck Vergasungssystem		4,85 bar
Temperatur NTV		475 °C
Strahlungsverlust NTV		0,05 MW _{th}
Nicht umgesetzter Anteil C in NTV bezogen auf zugeführtes Gesamt-C		20 %
<i>In NTV vorgegebene Reaktionen</i>		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Temperaturdifferenz	5 °C
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Temperaturdifferenz	-125 °C
$2 H_2 + C \rightarrow CH_4$	Temperaturdifferenz	750 °C
Temperatur Brennkammer HTV (exklusive Strahlungsverlust)		1550 °C
Strahlungsverlust HTV		0,3 MW _{th}
Wärmeabfuhr Kühlturm HTV		0,3 MW _{th}
Temperatur Kühlmittel Eintritt Kühlturm		200 °C
Temperatur Kühlmittel Austritt Kühlturm		256 °C
Druck Kühlmittel Kühlturm		50 bar
<i>In chemischer Quenche des HTV vorgegebene Reaktionen</i>		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Temperaturdifferenz	0 °C
$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$	Temperaturdifferenz	0 °C
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Temperaturdifferenz	-50 °C
$H_2 + S \rightarrow H_2S$	Temperaturdifferenz	0 °C
$CO + S \rightarrow COS$	Temperaturdifferenz	0 °C
$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2 HCl$	Temperaturdifferenz	0 °C
$N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$	Temperaturdifferenz	0 °C
$NH_3 + C \rightarrow HCN + H_2$	Temperaturdifferenz	0 °C
$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	molare Ausbeute	3,00E-05 kmol/s
C-Umsatz in chemischer Quenche (je nach Variante)		0 – 95 %
Unverbrannter Anteil C in Schlacke bezogen auf zugeführtes Gesamt-C		0,83 %



A.2 Randbedingungen

Elektrischer Eigenbedarf Bereitstellung O ₂		0,45 kWh _{el} /m ³ _{i.N.}
Zusammensetzung O ₂ aus LZA	O ₂	94 %
	N ₂	1 %
	Ar	5 %
Elektrischer Netto-Wirkungsgrad Gasmotor		38 %
Elektrischer Eigenbedarf Brennstoffschleuse bezogen auf Biomasseenergiestrom		0,5 %



Lebenslauf

Name	Gellert
Vorname	Sebastian
Geburtsdatum	16.04.1983
Geburtsort, -land	Viersen, Deutschland
08.1989 - 07.1991	Städtische Katholische Grundschule Anrath
07.1991 - 07.1993	Städtische Evangelische Grundschule Löhne-Bahnhof
08.1993 - 06.2002	Städtisches Gymnasium Löhne
07.2002 - 04.2003	Zivildienst am HDZ NRW in Bad Oeynhausen
10.2003 - 12.2008	Studium an der TU Hamburg-Harburg Abschluss: Dipl.-Ing.
01.2009 – 03.2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Ener- gietechnik der TU Hamburg-Harburg



