

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Diskussion um die zukünftige Energieversorgung der Menschheit geht von begrenztem Vorhandensein fossiler Energieträger aus. Zusätzlich ist die Nutzung von fossilen Energieträgern mit der Emission von CO₂ verbunden. Diese hat in den letzten Jahren zu einem Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre geführt.

Um diesem Anstieg der anthropogenen CO₂-Emissionen zu begegnen, gibt es verschiedene politische und technische Anstrengungen. Zu nennen sind neben dem 1997 beschlossenen und 2005 in Kraft getretenen Kyoto-Protokoll unter anderem auch die UN-Klimaschutz-Folgekonferenzen und die Beschlüsse der Europäischen Union sowie einzelner Staaten zum Klimaschutz. Im Wesentlichen zielen alle Beschlüsse auf eine Reduktion der so genannten Treibhausgase. Die einzelnen Reduktionsziele und -wege der jeweiligen Beschlüsse unterscheiden sich allerdings teilweise deutlich voneinander. [63-66] Technisch gibt es verschiedene Wege, die CO₂-Emissionen zu begrenzen bzw. zu reduzieren. Zum Einen können Emissionen durch Wirkungsgradsteigerungen und damit Brennstoffeinsparungen reduziert werden. Ein weiterer Weg ist die Abspaltung von CO₂ aus dem Rauchgas mit anschließender Speicherung. Eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung von Biomassen, da hier angenommen wird, dass bei der Verbrennung nur so viel CO₂ entsteht, wie die Pflanze vorher während des Wachstums aus der Atmosphäre entnommen hat.

Diese Arbeit beschäftigt sich in diesem Zusammenhang mit einem Verfahren, das aus Biomasse ein wasserstoffreiches Produktgas erzeugt. Dieses Gas kann im Anschluss zu weiteren Synthesezwecken oder auch zur Stromerzeugung verwendet werden.

Im Vergaser wird Biomasse unter Wasserdampf Atmosphäre in einem Temperaturfenster von 450-750°C vergast. Die Vergasung findet in einem Wirbelschichtreaktor statt. Als Bettmaterial wird anstelle eines sonst üblichen inerten Bettmaterials gebrannter Kalk eingesetzt, der in diesem Temperaturbereich das bei der Reaktion entstehende Kohlendioxid einbindet und somit aus dem Produktgas entfernt.

Diese Teilreaktion hat zwei die Gesamtreaktion begünstigende Haupteffekte: Erstens wird durch die Einbindung ins feste Bettmaterial das Kohlendioxid schon während des Prozesses zu großen Teilen aus dem Produktgasstrom entfernt. Zweitens führt dies aufgrund des Fehlens des CO_2 auf der Produktseite der unten näher beschriebenen Wassergas-Shift-Reaktion zu einer weiteren Verschiebung dieser Gleichgewichtsreaktion hin zur H_2 -Seite. Bei gleichzeitig stattfindender weiterer Abtrennung des CO_2 aus dem Produktgas wird somit die Wasserstoffproduktion noch mehr angeregt. Dieses Verfahren wird Absorption Enhanced Reforming (AER) genannt.

Schwerpunkt der hier vorliegenden Arbeit ist die Erzeugung eines möglichst wasserstoffreichen Gases. Es lassen sich, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, allerdings auch bestimmte CO/H_2 -Verhältnisse im Produktgas des Vergasers einstellen, was den Prozess ebenfalls als Vorstufe zu weiteren Syntheseschritten interessant macht.

Im Einzelnen wird in **Kapitel 2** kurz auf verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff eingegangen. Im Anschluss werden verschiedene Vergasungsverfahren näher vorgestellt. Hierbei werden verschiedene Vergasertypen und Reaktionsbedingungen erläutert. Im zweiten Teil des Kapitels wird das hier verwendete „Absorption Enhanced Reforming“ (AER)-Verfahren genauer vorgestellt, um schließlich noch einen Überblick über den Stand der Forschung mit reaktiven Bettmaterialien bei der Vergasung zur CO_2 -Abscheidung zu geben.

Kapitel 3 geht auf die Zielsetzung dieser Arbeit ein und gibt einen Überblick über die Vorgehensweise.

In **Kapitel 4** werden die durchgeführten Versuche beschrieben. Dazu wird die Versuchsanlage vorgestellt, die verwendete Messtechnik wird beschrieben und auf die durchgeführten Maßnahmen zur Qualitätssicherung wird eingegangen. Ausgehend hiervon wird der Versuchsablauf der verschiedenen Versuche beschrieben und über Betriebserfahrungen aus dem Versuchsbetrieb berichtet.

Die Ergebnisse der Versuche werden in **Kapitel 5** vorgestellt. Im ersten und umfangreichsten Teil dieses Kapitels wird auf den Einfluss verschiedener Bettmaterialien auf den Prozess eingegangen. Darauf folgen Untersuchungen mit Katalysatoren im Prozess und eine Bilanz der Kohlenstoffströme im AER-

Prozess. Die Ergebnisse münden in den letzten Teil des Kapitels, in dem die Machbarkeit des Verfahrens gezeigt wird.

Kapitel 6 und 7 fassen die Aussagen der vorherigen Kapitel nochmal zusammen und geben einen Ausblick auf weitere sinnvolle Anstrengungen in diesem Bereich.

2. Wasserstoffherzeugung und Vergasung fester Brennstoffe

2.1. Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung

Es gibt verschiedene Wege Wasserstoff herzustellen, welche sich nicht nur nach Art der Anwendung, sondern auch nach ihrem Reifegrad zum Teil deutlich voneinander unterscheiden. Im Sinne einer energetischen Nutzung sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei Wasserstoff nicht um eine Energiequelle, sondern lediglich um einen Energieträger handelt, dessen Herstellung Energie benötigt.

Im Jahr 1800 stellte Johann Wolfgang Ritter seinen Wasserelektrolyseur vor, der in Abbildung 2-1 dargestellt ist [3].

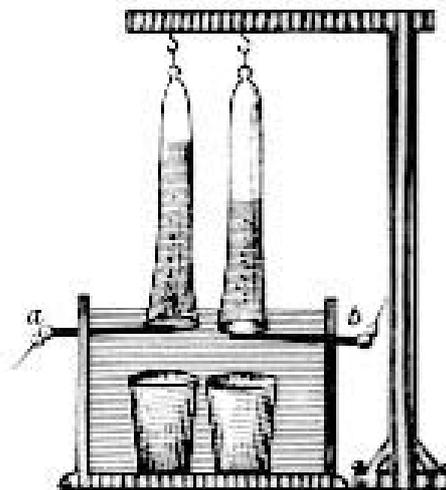


Abbildung 2-1: Der Wasserelektrolyseur nach Ritter (1800) [3]

Die Reaktion findet in einem mit leitfähigen Elektrolyten gefüllten Gefäß statt, in dem sich zwei Elektroden befinden, die mit Gleichstrom betrieben werden. Der Herstellungsprozess läuft dabei in zwei Teilreaktionen ab. An der Anode werden Elektronen abgegeben, die von der Kathode wieder aufgenommen werden. Diese zwei Teilprozesse ergeben zusammengefasst eine Gesamtreaktion, bei welcher der Spaltungsprozess sichtbar wird: Wasser wird in seine zwei Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. [3]

Von eher untergeordneter Rolle sind die oben beschriebene Elektrolyse und einige im Forschungsstadium stehende biologische Verfahren zur Wasserstoffherzeugung. Hier seien namentlich die Gärung, die oxygene und die

anoxygene Photosynthese genannt, die sich verschiedener Bakterienkulturen zur Erzeugung von Wasserstoff bedienen. Sowohl die Elektrolyse als auch die biologischen Verfahren haben den Nachteil, dass sie in großem Maßstab nicht wirtschaftlich rentabel sind.

Der größte Teil der heutigen Wasserstoffproduktion entsteht als Neben- oder Koppelprodukt der chemischen Industrie und wird auch von dieser selbst in anderen Prozessen wieder verbraucht, vor allen Dingen in der Petrochemie. Wenn Wasserstoff im industriellen Maßstab gezielt erzeugt wird, geschieht das hauptsächlich durch Reformierung von Erdgas. Weitere großtechnische Möglichkeiten sind die autotherme Reformierung und die partielle Oxidation.[67] Bei der Dampfreformierung wird Wasserstoff durch die Reformierung von Erdgas oder höheren Kohlenwasserstoffen gewonnen. Dabei wird in einer ersten Stufe, der Rohgaskonditionierung, das Erdgas mit Wasserstoff angereichert. Anschließend wird es auf ca. 380°C vorgewärmt, bevor es der nächsten Stufe, der Entschwefelung, zugeführt wird. Im oberen Teil des Entschwefelungsreaktors werden organische Schwefelverbindungen in H₂S umgewandelt, welches im unteren Teil des Reaktors von Zinkoxid absorbiert wird.



Das entschwefelte Rohgas wird mit Dampf gemischt, überhitzt und der Vorreformierung zugeführt. Im Reformier erfolgt dann die Umsetzung des Gemisches mittels eines Nickelkatalysators zum Synthesegas aus H₂, CO, CO₂ und CH₄. Das Synthesegas wird nun einer weiteren Stufe, der CO-Konvertierung, zugeführt. Mit Hilfe eines Eisenoxidkatalysators wird der Großteil des Kohlenmonoxids zu CO₂ und H₂ umgesetzt (Wassergas-Shift-Reaktion, siehe unten). Die letzte Stufe der Herstellung bildet nun die Wasserstoffreinigung. Das Synthesegas aus dem Konverter wird nun gekühlt, der Überschussdampf auskondensiert und abgetrennt. Anschließend werden mittels Druckwechseladsorption die restlichen Synthesegasbestandteile abgetrennt. Das so genannte Spülgas der Druckwechseladsorption dient als Heizgas für den Reformierreaktor. Ein Teil des produzierten Wasserstoffs wird

wieder zur Anreicherung des Erdgases an den Anfang des Prozesses geführt. [68]



Abbildung 2-2: Dampfreformierungsanlage von AirLiquide [68]

Weitere Möglichkeiten zur Wasserstoffherstellung bieten die autotherme Reformierung und die partielle Oxidation.

Die autotherme Reformierung unterscheidet sich von der Dampfreformierung nur durch den Reformierreaktor. Bei der Dampfreformierung laufen die endothermen Reformierungsreaktionen und die zur Wärmezufuhr benötigten Verbrennungsreaktionen in räumlich getrennten Zonen ab. Beim autothermen Reformier hingegen finden beide Prozesse gekoppelt in einer Reaktionszone statt. Durch die parallel ablaufende Verbrennung zur Wärmeerzeugung wird eine optimale Wärmeübertragung für die Reformierung erreicht.

Die partielle Oxidation zur H₂/CO- bzw. Wasserstoffgewinnung beinhaltet die Umsetzung von Erdgas oder schwerer Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff.



Zur Erzeugung von H₂ und CO werden chemische und physikalische Wäschen zur Entfernung des CO₂ eingesetzt.

Bei der reinen Wasserstoffherstellung wird in einem nachgeschalteten CO-Shift-Reaktor das im Produktgas enthaltene CO mit Wasserdampf zu CO₂ und H₂ weiter umgesetzt. Anschließend wird das CO₂ entfernt. Die Kapazitäten großtechnischer Anlagen liegen bei über 20000m³/h CO und 60000 m³/h H₂. [68]

2.2. Thermochemische Vergasung fester Brennstoffe

Anfangs sollen die Begriffe Vergasung und Pyrolyse voneinander abgegrenzt werden. Beide Prozesse setzen einen Brennstoff thermisch um und es entsteht ein brennbares Produktgas. Bei der Pyrolyse geschieht dies unter Abwesenheit eines Vergasungsmittels, d.h. alleine durch den Einfluss der Temperatur. Bei der Vergasung wird ein Vergasungsmittel verwendet, das die entstehenden Produkte weiter umsetzt. Vor allem bei der Niedertemperaturvergasung finden sich im Produktgas auch Pyrolyseprodukte, die nicht vollständig mit dem Vergasungsmittel umgesetzt wurden (s. Abbildung 2-3).

Vergasung eines Brennstoffs bedeutet also die thermische Zersetzung dieses Stoffs mit Hilfe eines Vergasungsmittels. Dies kann Luft sein, die unterstöchiometrisch der Reaktion zugegeben wird, oder auch Sauerstoff oder Wasserdampf. Das so entstandene brennbare Produktgas hat die Hauptbestandteile CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ und andere Kohlenwasserstoffe. Je nach Vergasungsmedium ist Stickstoff größerer oder kleinerer Anteil des Produktgases. Neben den Gasen entstehen Teere und es bleibt Kohlenstoff aus dem Brennstoff in der Asche. Im Folgenden sollen die Hauptreaktionen einer Vergasung aufgezeigt werden. In einem ersten Schritt entgast der Brennstoff, was in der folgenden schematischen Gleichung dargestellt ist:



Hier sei darauf hingewiesen, dass Teere, wie sie letztendlich den Vergaser verlassen, in mehreren Schritten entstehen. Im Schritt der Entgasung des Brennstoffs entstehen erst sogenannte Primärteere, die je nach Umgebungsbedingungen zu Sekundärteeren reagieren, die dann letztendlich den Vergaser verlassen oder weiter aufgespalten (gecrackt) werden.



Teile der Primärteere werden gecrackt, es entstehen Sekundärteere und ebenfalls wieder Reformierungsprodukte. Eine genaue Teerchemie wird in dieser Arbeit nicht behandelt. Hier interessieren die Referenzteerbestandteile Phenol und Toluol sowie ein Summenwert, auf den weiter unten genauer eingegangen wird. Zusammenfassend kann man sagen, der Brennstoff entgast und wird in kleinere Einzelmoleküle aufgespalten. Je nach Vergasungsmedium werden die entstehenden Moleküle teiloxydiert oder nicht.

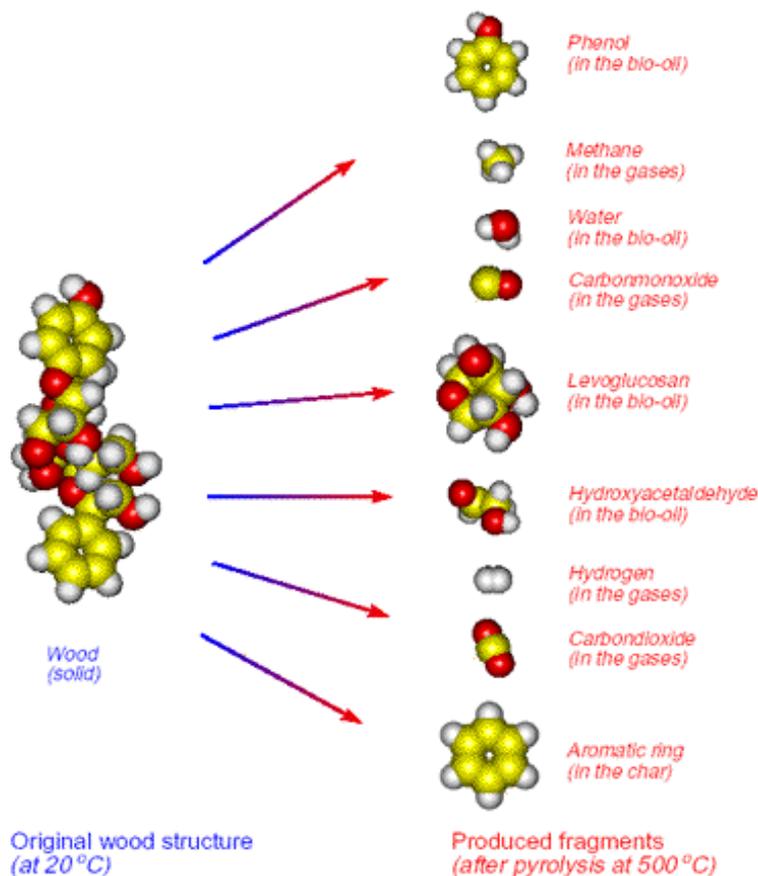
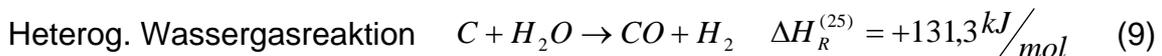
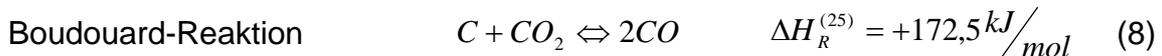
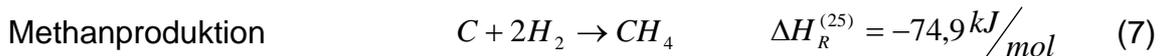
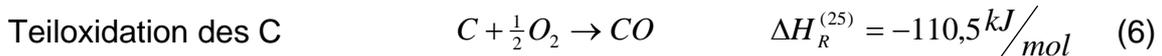
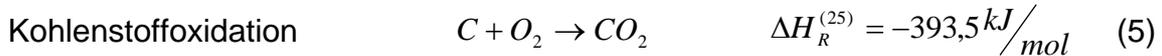
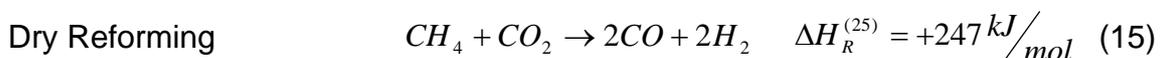
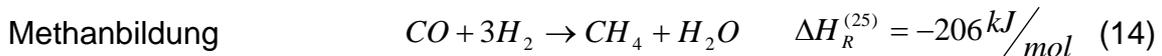
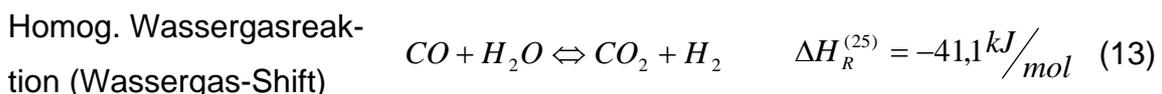
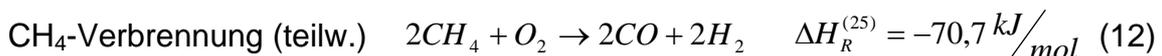
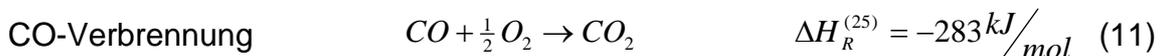
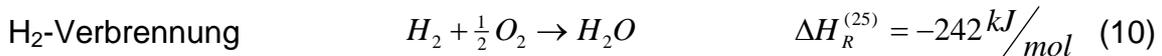


Abbildung 2-3: Typische Produkte der Pyrolyse [52]

Die Hauptreaktionen bei der Vergasung lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: die homogenen Gasphasenreaktionen und die heterogenen Reaktionen. Der Brennstoff reagiert mit dem Vergasungsmedium und den gasförmigen Produkten dieser Reaktionen in den heterogenen Reaktionen:



Neben den heterogenen Vergasungsreaktionen finden auch homogene Gasphasenreaktionen statt. Hier reagieren die Produkte der Vergasung mit dem Vergasungsmedium oder mit anderen Produkten weiter. Diese Reaktionen sollen nun näher vorgestellt werden.



Je nach Temperatur und Vergasungsmedium stellen sich unterschiedliche Gleichgewichte zwischen diesen von Ising [4] benannten Hauptreaktionen der Vergasung ein. Da Vergasung insgesamt ein endothermer Vorgang ist, muss dem Prozess Energie bereitgestellt werden. Dies geschieht entweder durch Teiloxidation des Brennstoffs (autotherme Vergasung) oder durch externe Wärmezufuhr (allotherme Vergasung).