Sebastian Gellert (Autor)

Thermochemische Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Rohgasreformierung

https://cuvillier.de/de/shop/publications/6420

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

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 CO_2-Konzentration in der Atmosphäre hervorgerufen. In den letzten Jahren wurden daher verstärkt Anstrengungen unternommen, die globalen CO_2-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 CO_2-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-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

gungspfad ist für eine anschließende energetische Nutzung des Wasserstoffs aufgrund der Umwandlungsverluste und des bei der Produktion frei werdenden CO_2 nicht sinnvoll. Ein nahezu CO_2-neutraler, nicht regenerativer Herstellungspfad wäre die Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern mit integrierter Abscheidung und Speicherung des entstehenden CO_2. 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-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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. Anderseits 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.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 Wasserstofferzeugung 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-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 Wasserstofferzeugung 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

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.2 Dampfreformierung

2.2.1 Prozessgrundlagen

Bei der Dampfreformierung werden kurzkettige Kohlenwasserstoffe katalytisch mit Wasserdampf in ein wasserstoff-, kohlendioxid- und kohlenmonoxidreiches Synthesegas umgesetzt. Dieses Synthesegas wird dann je nach Anwendungsfall weiter konditioniert. Typische Anlagengrößen liegen im Bereich von einigen 1.000 bis über 100.000 $m^3_{i.N.}/h$ Wasserstoff für einsträngige Anlagen [16]. Dies entspricht wenigen MW bis etwa 300 MW Produktgasleistung. Als nicht näher definierter Gesamtwirkungsgrad bestehender Anlagen wird in der Literatur ein Bereich von 70 bis 80 % genannt [17].

Als Ausgangsstoff dient in den meisten Fällen Erdgas. Üblicherweise wird Erdgas unter einem ausreichenden Vordruck aus der Leitung entnommen. Falls der Vordruck nicht ausreicht, ist als Erstes eine Verdichtung auf Prozessdruck vorzunehmen. Bevor das Erdgas in den Reformer eingebracht werden kann, muss es vorbehandelt werden. Entscheidend ist dabei der Schwefelgehalt im Erdgas, da Schwefel ein starkes Katalysatorgift für den Reformierungskatalysator und für manche Arten von Katalysatoren zur CO-Konvertierung ist. Das Erdgas muss also nahezu vollständig von jeglichen Schwefelverbindungen befreit werden. Dazu sind verschiedene ad- und absorptive Verfahren einsetzbar, das gebräuchlichste ist die Absorption an ZnO [16].

Vor der Einbringung des entschwefelten Erdgases in den eigentlichen Reformer erfolgt eine Mischung mit Dampf. Das Gemisch wird dann weiter auf etwa 500 bis 550 °C vorgewärmt [18]. Im Reformierungsreaktor, der meist als von außen befeuerter Rohrreaktor ausgeführt ist, strömt das Gemisch durch die mit Nickelkatalysator gefüllten Reformerrohre und reagiert dabei endotherm zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Prozessbedingungen liegen im Bereich von 15 bis 30 bar und 800 bis 900 °C.

Nach dem Reformierungsreaktor folgt ein Kühler, um die Temperatur für die Hochtemperatur-Konvertierung auf etwa 350 °C einzustellen [16]. In diesem Reaktor wird das im Synthesegas enthaltene CO katalytisch mit Wasserdampf zu H_2 und CO_2 umgesetzt. Nach der Hochtemperatur-Konvertierung wird bei dem heute meist eingesetzten Prozess das Gas auf Umgebungstemperatur gekühlt und einer Druckwechseladsorptionsanlage (DWA) zugeführt. Dort wird hochreiner Wasserstoff erzeugt. Im klassischen, in heute errichteten Anlagen nicht mehr eingesetzten Pro-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 Reformerbeheizung.

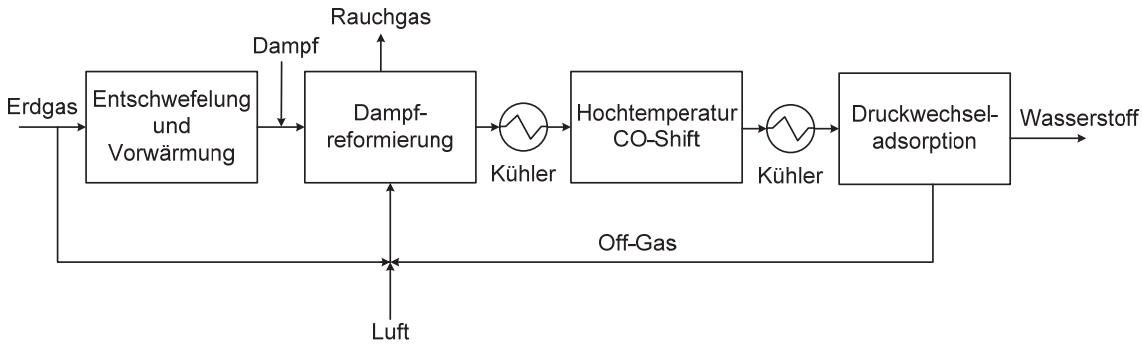

Abbildung 1: Fließbild einer heute typischen Dampfreformierungsanlage zur Wasserstoffherstellung nach [16, 20]

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 Reformer 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 $mg/m^3_{i.N.}$ H_2S (entspricht

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

etwa 13 ppm) und 80 mg/$m^3_{i.N.}$ 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:

$$ZnO + H_2S \leftrightarrow ZnS + H_2O \tag{2.1}$$

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

2.2.3 Reformierung

Im Reformer wird das Erdgas hauptsächlich nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:

$$CH_4 + H_2O(g) \leftrightarrow 3H_2 + CO \qquad \Delta H = 206{,}3\ \frac{kJ}{mol} \tag{2.2}$$

Längerkettige Kohlenwasserstoffe, die im Erdgas vorliegen, werden ebenfalls zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid gespalten. Da die Reaktion stark endotherm ist, muss dem Reformer 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 Reformer laufen zusätzlich folgende Nebenreaktionen ab:

Wassergas − Shift − Reaktion:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41{,}2\ \frac{kJ}{mol} \tag{2.3}$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Rußbildung:

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H = 74{,}9\ \frac{kJ}{mol} \tag{2.4}$$

Boudouard − Reaktion:

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C \qquad \Delta H = -172{,}5\ \frac{kJ}{mol} \tag{2.5}$$

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.

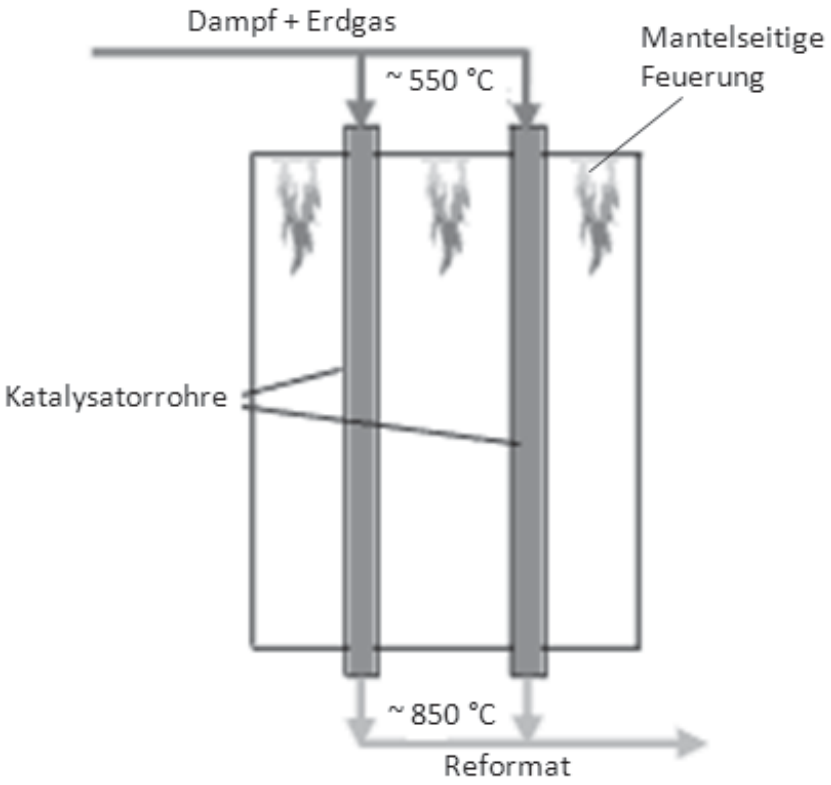

Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Reformierungsreaktors

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 $m^3_{i.N.}$/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_2O	Vol.-%	71,4	28,3
T	°C	520	850
p	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

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 H_2O zu H_2 und CO_2 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 Wasserstofferzeugungsanlage 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 adiabat ausgeführt, sodass 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

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

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 $m^3_{i.N.}/h$ 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 Reformer 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].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.