

T. Maquard-Möllenstedt*, P. Sichler*, M. Specht*, M. Michel**, R. Berger**, K.R.G. Hein**, E. Höftberger***, R. Rauch***, H. Hofbauer***

* Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Industriestrasse 6, D-70565 Stuttgart

** Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 23, D-70569 Stuttgart

*** Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften, Getreidemarkt 9/166, A-1060 Wien

Wasserstoffherstellung durch absorptionsunterstützte Wasserdampf-Vergasung von Biomasse

1 Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird ein Holzvergasungsprozess vorgestellt, mit dem durch Primärmaßnahmen die kontinuierliche Produktion eines Rohgases mit einem Wasserstoffanteil von nahezu 70 mol-% gelang. Für die Gaserzeugung aus Biomasse zur Kraftstoffsynthese, Gaseinspeisung oder Verstromung eignen sich Vergasungsverfahren, die durch interne Gaskonditionierung ein Produktgas hoher Qualität liefern. Ein Ansatz hierfür ist der AER-Prozess (**A**bsorption **E**nhanced **R**eforming, [1-4]). Bei diesem wird das während der Wasserdampfvergasung bzw. Dampfreformierung entstehende CO₂ durch ein Absorptionsmittel im Reaktor abgetrennt, so dass ein Produktgas mit hohem Wasserstoffgehalt und geringen Anteilen an CO und CO₂ resultiert. Durch die CO₂-Absorption werden nicht nur die Reaktionsgleichgewichte in Richtung der gewünschten Produkte verschoben, sondern auch die Wärme für die endothermen Reaktionen aufgebracht. Bei der Regenerierung des Sorbens in einem nachgeschalteten Prozessschritt wird ein Gas mit erhöhtem CO₂-Gehalt erzeugt, was eine CO₂-Abtrennung (z.B. für eine CO₂-Deponierung) vereinfacht.

Bei der absorptionsunterstützten Dampfreformierung von Modellkomponenten (z.B. Methan) in einem Labor-Festbettreaktor wurden Wasserstoffgehalte > 95 mol-% im trockenen Produktgas gemessen. Im Wirbelschichtreaktor mit einem Sorbens (calciniertes Dolomit) als reaktivem Bettmaterial enthielt das Produktgas bei der Holzvergasung im Batchbetrieb > 70 mol-% Wasserstoff. Durch die CO₂-Absorption wird auch die Teerkonversion begünstigt, sodass der mittlere Gesamtteergehalt trotz der niedrigen Vergasungstemperatur von ca. 650°C mit weniger als 5 g/m³ vergleichsweise gering war. Für einen kontinuierlichen Vergasungsbetrieb wurde die Kopplung zweier Wirbelschichtreaktoren realisiert. Hierbei zirkuliert das reaktive Bettmaterial zwischen dem AER-Vergaser und einer Restkoksverbrennung zur Sorbensregenerierung. Beim Betrieb der halbtechnischen Anlage wurde ein kontinuierlicher Produktgasstrom mit annähernd 70 mol-% Wasserstoff erzeugt.

2 Einleitung und Motivation

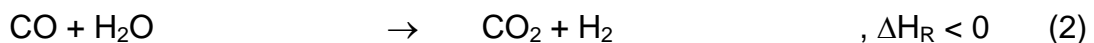
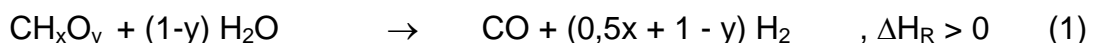
Für die energetische Nutzung fester Biomasse eignen sich je nach Brennstoffeigenschaften fermentative bzw. extraktive Verfahren, die Verbrennung oder Vergasung. Mit den heute verfügbaren Vergasungsverfahren wird i.d.R. ein Gas erzeugt, dessen Eigenschaft z.B. den Einsatz in Verbrennungsmotoren erlaubt. Für eine hohe Pro-

duktgasqualität, die sich i.w. durch geringe Inert- und Teeranteile sowie durch einen hohen Wasserstoffgehalt auszeichnet, sind neue Vergasungsmethoden in der Entwicklung, wie z.B. die hydrothermale Vergasung [5] oder der AER-Prozess. Beiden Verfahren ist eine *in-situ* Konditionierung des Produktgases gemein, die eine Vereinfachung der anschließenden Gasaufbereitung z.B. für die Verstromung, Gaseinspeisung oder Synthese verspricht. Mit Blick auf die regenerative Erzeugung von Kraftstoffen nimmt die Synthesegasgewinnung eine Schlüsselrolle ein, da hieraus verschiedene Kraftstoffe (z.B. Fischer-Tropsch Benzine/Diesel, Methanol, Methan) hergestellt werden können.

3 Grundlagen des AER-Prozesses

Bereits 1868 wurde die H₂-Herstellung durch Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit eines Calciumoxids durchgeführt [6]. Neuere Arbeiten von Curran et al. [7] nutzten die Hochtemperatur-CO₂-Abtrennung mit gebranntem Dolomit im sogenannten „CO₂ Acceptor Gasification Process“. Im Zuge der Verminderung der CO₂-Emissionen wurde die Hochtemperatur-CO₂-Absorption im letzten Jahrzehnt abermals aufgegriffen. Aktuelle Arbeiten in den USA befassen sich im Rahmen des ZECA-Prozesses (Zero Emission Coal Alliance) mit der absorptionsunterstützten Reformierung eines CH₄-haltigen Produktgases der Kohlevergasung [8-10], während Lin et al. [11] in Japan den HyPr-Ring-Prozess (Hydrogen Production by Integrated Novel Gasification) für die Druckvergasung von Kohle mit simultaner CO₂-Abtrennung durch CaO entwickeln. Dagegen wird in [12-13] die Hochtemperatur-CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen von Verbrennungsprozessen erforscht.

Das AER-Verfahren wird im Rahmen des Europäischen Forschungsprojektes AER-GAS für die drucklose Wasserdampfvergasung von Biomasse (Gl. 1) angewendet. Durch die simultan ablaufende CO₂-Absorption (im Beispiel mit CaO als Sorbens, Gl. 3) wird das Gleichgewicht der homogenen Wassergasreaktion (Gl. 2) in Richtung H₂ und CO₂ verschoben. Hierdurch werden auch die parallel ablaufenden Reaktionen zugunsten der gewünschten Produkte beeinflusst. Folglich resultiert ein wasserstoffreiches Produktgas mit reduziertem CO- und CO₂-Gehalt. Gl. 4 stellt die idealisierte Summenreaktion der AER-Vergasung dar – die Bildung von Nebenprodukten (wie Methan, Koks und Teeren) ist hierbei vernachlässigt.



Aufgrund der Exothermie der CO₂-Absorption ist der Vergaser nahezu energieautark. Beladenes Sorbens wird in einem anschließendem Prozessschritt durch Wärmezufuhr regeneriert. Für eine kontinuierliche Gaserzeugung wird unbeladenes Sorbens mit festem Brennstoff im Vergaser bei Temperaturen < 700°C umgesetzt. Das carbonatisierte Bettmaterial wird zusammen mit Biomassekoks ausgetragen und in einem separaten Reaktor bei 750-900°C unter Luftzufuhr regeneriert (ggf. ist zusätzlicher Brennstoff notwendig). Somit fallen ein inertgasarmer Produktgasstrom und ein CO₂-angereicherter Rauchgasstrom in zwei separaten Prozessschritten an. Für die technische Realisierung eignet sich die Kopplung zweier Bewegtbettreaktoren mit intern

zirkulierendem absorptiven Bettmaterial. In Abb. 1 ist eine Verschaltung zweier Wirbelschichtreaktoren skizziert, die dem FICFB (Fast Internally Circulating Fluidised Bed) -Prozess der TU Wien [14] bzw. dem Battelle-Verfahren [15] entspricht.

Ein effizienter und wirtschaftlicher Betrieb des AER-Prozesses wird maßgeblich von den Eigenschaften des Sorbens bestimmt. Für die Biomassevergasung im Wirbelschichtprozess muss sich dieses nicht nur durch mechanische und thermische Festigkeit auszeichnen, sondern auch eine Mindestzyklenzahl (ca. 200 Ab-/Desorption-Zyklen bei einer Purgerate von z.B. 80 kg Rohcalcit / t Biomasse) und eine mittlere Absorptionskapazität von ca. 0,15 g CO₂ / g Oxid aufweisen.

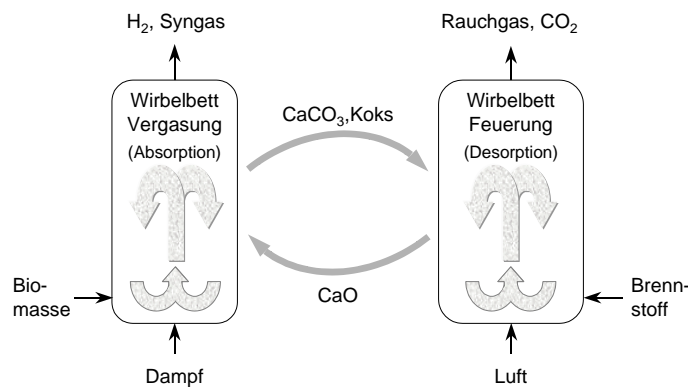


Abb. 1: Kopplung zweier Wirbelschichtreaktoren zur Erzeugung eines kontinuierlichen H₂-reichen Gasstroms aus Biomasse. Absorptives Bettmaterial zirkuliert zwischen AER-Vergaser und Regenerator.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Sorptionsreaktionen muss so groß sein, dass die zur Verfügung stehende Verweilzeit in den beiden Reaktoren ausreichend für den erforderlichen Umsatz ist. Ferner sollte das Sorbens ein kostengünstiges Naturprodukt sein, das anschließend mit der Asche deponiert oder weiterverwendet werden kann. Begleitelemente im Sorbens wie MgO oder Fe sind vorteilhaft für einen intern katalysierten Teerabbau [16].

Die Anforderungen an eine AER-Wirbelschicht im FICFB-Prozess betreffen v.a. die längeren Verweilzeiten in den beiden Reaktoren sowie eine größere Temperaturdifferenz zwischen Vergasung und Verbrennung von ca. 200 K gegenüber dem Einsatz von inertem Bettmaterial (z.B. Quarzsand, Olivin). Während bei der Vergasung mit inertem Bettmaterial dieses als Wärmeträger für die endotherme Vergasungsreaktionen dient, ist das reaktive Bettmaterial im AER-Prozess zusätzlich ein CO₂-Träger. Folglich muss ein Optimum zwischen Wärme- und CO₂-Transport eingestellt werden.

4 Methoden, Versuchsanlagen und Ergebnisse

Da das Sorbens eine Schlüsselrolle beim AER-Verfahren einnimmt, lag ein Schwerpunkt der Prozessentwicklung auf dem Screening natürlicher Materialien sowie deren Charakterisierung durch Thermogravimetrie, TGA [17]. Materialien mit guten absorptiven Eigenschaften wurden durch die Bestimmung der mechanischen Festigkeit im Laborwirbelbett weiter selektiert und schließlich in der Biomassevergasung eingesetzt. Grundlegende Untersuchungen des AER-Prozesses wurden zunächst in einem Labor-Festbettreaktor durchgeführt, wobei Methan als Modellkomponente gewählt wurde. Die Biomassevergasung wurde sowohl in einer Wirbelschicht im Batchbetrieb (ohne interne Sorbensregenerierung) als auch im kontinuierlichen FICFB-Prozess untersucht.

4.1 Thermogravimetrische Analyse zur Charakterisierung von CO₂-Sorbentien

Bei der Thermogravimetrie wird die Masse einer Sorbensprobe als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre gemessen. Temperaturzyklische Versuche in konstanter Gasatmosphäre lassen eine Aus-

sage über die CO₂-Absorptionskapazität C (Gl. 5, n = Zyklenzahl) und über die Zyklusstabilität CS (CO₂-Aufnahme / Abgabe, Gl. 6) zu.

$$\text{CO}_2\text{-Absorptionskapazität} \quad C(n) = \frac{m_{\text{CO}_2,\text{abs}}(n)}{m_{\text{Oxid}}(n)} \quad (5)$$

$$\text{Zyklusstabilität} \quad CS = \frac{C(n)}{C(n=1)} \quad (6)$$

Bei isothermer Betriebsweise in wechselnder Gasatmosphäre ist die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit der Ab- und Desorption möglich. Tab. 1 enthält die gewählten Versuchsbedingungen für beide Betriebsweisen.

Tab. 1: TGA-Bedingungen zur Bestimmung der Zyklusstabilität, CO₂-Kapazität (a) und Kinetik (b)

Betriebsweise	T _{min}	T _{max}	ΔT/Δt	y _{CO2}	y _{H2O}	y _{N2}	d _{Partikel}	m _{start}
	°C	°C	K/min	mol-%	mol-%	mol-%	μm	mg
(a) T-zyklisch	480	820	10	10	20	70	< 20	ca. 50
(b) isotherm	T _{abs}	T _{des}	0	10	20	70	355 – 710	ca. 5

Abb. 2 zeigt die CO₂-Kapazität verschiedener, naturbelassener Absorbentien aus der Gruppe der Dolomite und Calcite für verschiedene Zyklen (n = 1, 10, 20, 30). Nach einem anfänglichen Abfall stabilisierte sich bei den meisten Materialien die CO₂-Kapazität ab ca. Zyklus 20 auf einen Wert von ca. 0,2 g_{CO2} / g_{Oxid}. Materialien mit guten absorptiven Eigenschaften wurden näher charakterisiert, indem u.a. die Reaktionsgeschwindigkeit (CO₂-Massenänderung pro Oxidmasse) als Funktion der Temperatur gemessen wurde, s. Abb. 3. Während für die Absorption im betrachteten Temperaturbereich nur ein geringer Temperatureinfluss zu erkennen ist, nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit mit höheren Temperaturen deutlich zu. Bei hohen Regenerationstemperaturen muss mit dem Auftreten von Sintereffekten gerechnet werden, die in nachfolgenden Zyklen einen raschen Verlust an CO₂-Kapazität zur Folge haben.

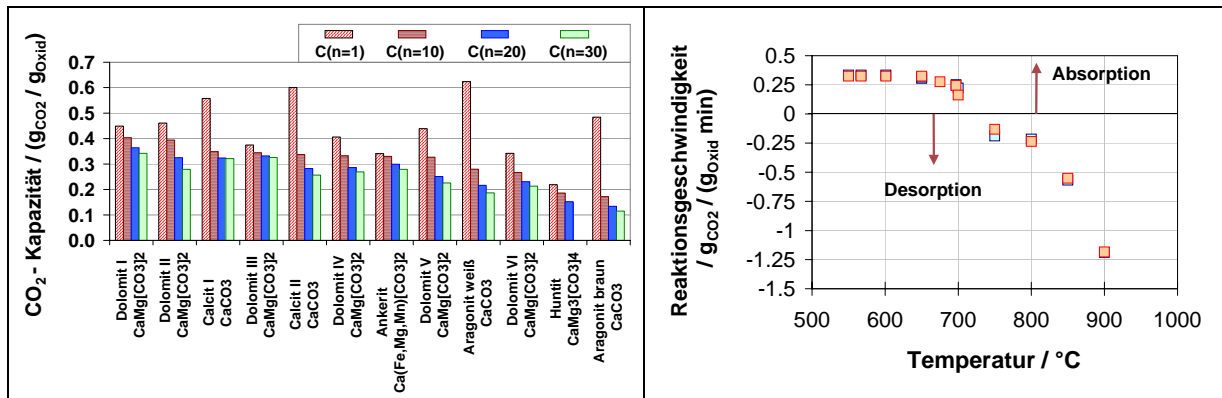


Abb. 2: CO₂-Kapazität ausgewählter Absorbentien für verschiedene Zyklen, Bedingungen siehe Tab. 1.

Abb. 3: Reaktionsgeschwindigkeit der Ab-/Desorption eines Dolomits bei isothermen TGA-Versuchen, Bedingungen siehe Tab. 1.

Da die Partikel aufgrund der Probenaufhängung in der TGA nicht ideal umströmt wurden, sind die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten kleiner als die, die in einer Wirbelschicht aufgrund des guten Gas/Feststoffkontakts erreichbar sind. Unter den gewählten Bedingungen (T_{abs} = 650°C, T_{des} = 850°C) sind die mittleren Partikelverweilzeiten in den beiden Reaktoren des FICFB-Prozesses (Vergasung ≥ 5 min; Regenerierung ≥ 1 min) ausreichend groß für den erforderlichen Mindestumsatz.

4.2 Labor-Festbettreaktor zur Dampfreformierung gasförmiger Brennstoffe

Für die Charakterisierung des AER-Verfahrens und der eingesetzten Materialien wurde ein elektrisch beheizter Festbettreaktor mit ringförmiger Reaktorschüttung aufgebaut. Eine Online-Gasanalyse (NDIR-Spektrometrie, Wärmeleitfähigkeit) sowie Edukt- und Produktgasstrommessungen ermöglichen die Analyse des Prozesses. Für die Methanreformierung wurde neben calciniertem Dolomit (CaOMgO) auch ein kommerziell verfügbarer Ni-Katalysator eingesetzt (homogene Festbettschüttung). Angaben zur Reaktorgeometrie und den verwendeten Materialien sind Tab. 2 zu entnehmen. Die hier gezeigten Versuche wurden unter den in Tab. 3 genannten Bedingungen durchgeführt.

In Abb. 4 ist die trockene Produktgaszusammensetzung über der Versuchsdauer aufgetragen. Da die Anlage inkl. Gasanalytik zuvor mit N₂ gespült worden war, erfolgte zunächst ein Anstieg der einzelnen Messwerte. In den ersten 15 Minuten des Experiments betrug der Wasserstoffgehalt ca. 95 mol-%, während nur kleine Mengen an CO und CO₂ (je < 1 mol-%) sowie an Restmethan gemessen wurden. Mit zunehmender CO₂-Beladung des Sorbens stiegen die CO_x-Werte an, bis nach ca. 40 min kein Einfluss der CO₂-Absorption mehr erkennbar war und der Prozess der „konventionellen“ CH₄-Wasserdampfreformierung auf vergleichsweise geringem Temperaturniveau von ca. 600 °C entsprach. Abb. 5 zeigt sowohl die Gaszusammensetzung bei maximalem H₂-Gehalt (Symbole) als auch die mittlere Gaszusammensetzung (Striche) für die ersten 7 Reformierungsexperimente. Während der Restmethangehalt konstant blieb, nahm der CO_x-Gehalt aufgrund kleiner werdender CO₂-Aufnahmekapazität zu.

Tab. 2: Reaktorgeometrie und Reaktorschüttung

Reaktor		
Länge	mm	120
Ringspalt _{außen}	mm	36
Ringspalt _{innen}	mm	8
Volumen _{Reaktor}	ml	116
Schüttung		
Masse _{Dolomit, calc.}	g	60
Masse _{Katalysator}	g	60
Partikel Durchmesser _{Dolomit}	mm	1,5
Partikel Durchmesser _{Kat.}	mm	3
Partikel Länge _{Katalysator}	mm	4

Tab. 3: Versuchsbedingungen CH₄-Reformierung

Modus	T _{ist}	\dot{V}_{CH_4}	\dot{V}_{H_2O}	\dot{V}_{N_2}
	°C	NI/h	g/h	NI/h
Reformierung	580-680	35	100	0
Regenerierung	850	0	0	100

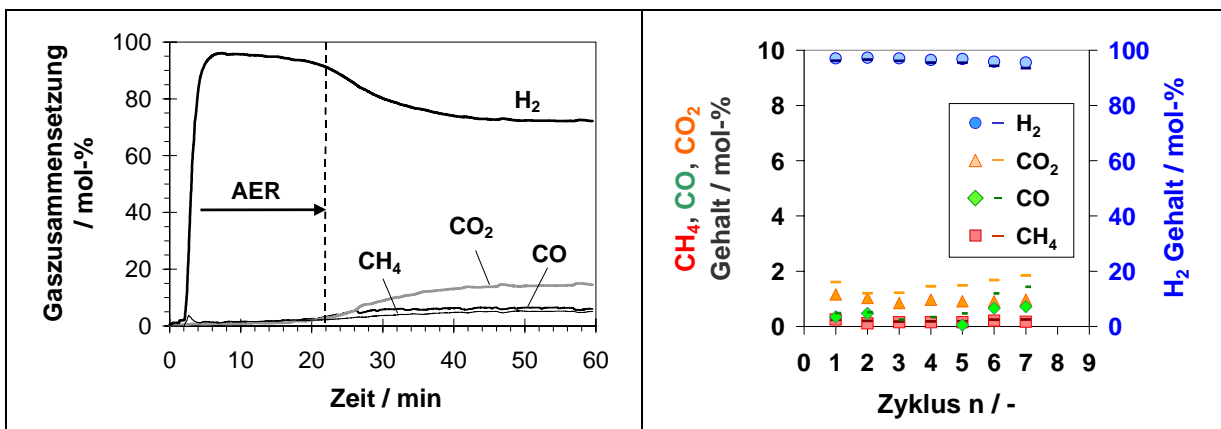


Abb. 4: Produktgaszusammensetzung (trocken) bei CH₄-Reformierung im AER-Festbettreaktor, Bedingungen siehe Tab. 3.

Abb. 5: Produktgaszusammensetzung (trocken) der CH₄-Reformierung für verschiedene Zyklen, Bedingungen siehe Tab. 3.

4.3 Wirbelschicht zur Wasserdampfvergasung von Biomasse (Batchbetrieb)

Die absorptionsunterstützte Wasserdampfvergasung von Holzpellets wurde in einer elektrisch beheizten zirkulierenden Wirbelschicht im Batchbetrieb untersucht, s. Abb. 6 und Tab. 4. Während calciniertes Dolomit (CaOMgO) als Bettmaterial (ohne weitere Zusatzstoffe) vor Versuchsbeginn im Reaktor vorlag, wurde Biomasse kontinuierlich mit einer Schnecke in den unteren Teil des Reaktors dosiert. Die Fluidisierung erfolgte mit überhitztem Prozessdampf von 450°C . Zur Analyse der Produktströme stand eine Online-Gasanalyse, ein Mikro-GC, ein Online-Teermessung (Flammenionisationsdetektor, FID) sowie eine gravimetrische Teeranalyse und ein GC-MS zur Verfügung. Bedingt durch die Konstruktion der Versuchsanlage wurde zur Fluidisierung des Siphons des Rezirkulationsrohres ein konstanter Stickstoffstrom benötigt. In einer speziell für diesen Prozess gebauten Anlage kann dieser durch Wasserdampf ersetzt werden (analog zu Kap. 4.4). Daher wurde der N_2 -Anteil des Produktgases herausgerechnet. Tab. 5 enthält die Bedingungen des in Abb. 7 gezeigten AER-Vergasungsexperimentes.

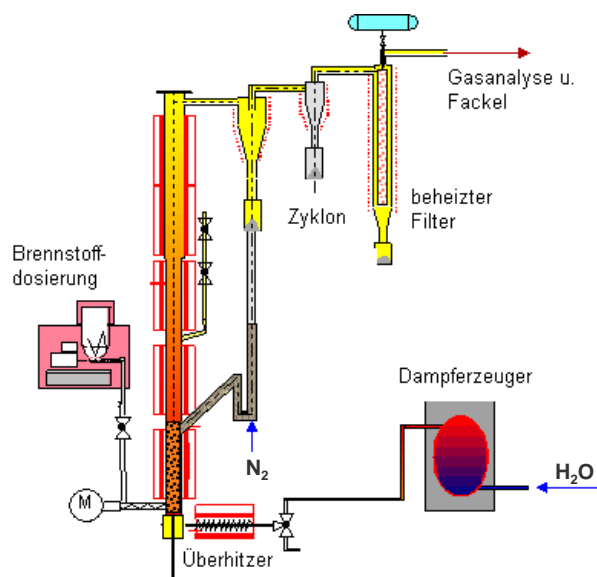


Abb. 6: Schematischer Aufbau der Wirbelschichtversuchsanlage zur Vergasung fester Brennstoffe.

Tab. 4: Reaktorgeometrie und Bettmaterial

Reaktor		
Höhe	m	3
Durchmesser _{unten}	mm	108
Durchmesser _{Freeboard}	mm	135
Heizung _{el.}	kW	5 x 3,6
Temperatur _{Zyklon}	$^\circ\text{C}$	400
Bettmaterial		
Calciniertes Dolomit	kg	5
Partikeldurchmesser	mm	0,7-1,2
Katalysator	--	--

Tab. 5: Versuchsbedingungen bei Holzvergasung im Wirbelschichtreaktor, Batchbetrieb

Modus	T_{Ofen}	T_{Ist}	Gas	\dot{m}_{Holz}	s/c
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$		kg/h	--
AER	650	630-680	H_2O	3	~3
Regenerierung	870	850	Luft	0	--

Außer der Produktgaszusammensetzung (H_2 , CO_2 , CO und CH_4) ist der Teergehalt (FID-Messprinzip) über der Versuchsdauer aufgetragen. Auch hier wurde die Anlage vor Versuchsbeginn mit Stickstoff gespült, weshalb zunächst ein Anstieg der Messwerte erfolgte. In den ersten 15 min des Experiments war die CO_2 -Einbindung maximal, sodass ein H_2 -Gehalt größer 75 Vol.-% (trockene Basis, N_2 vernachlässigt) erreicht wurde. Ähnlich wie beim Festbettreaktor stiegen mit zunehmender CO_2 -Beladung des Bettmaterials die CO_x -Werte allmählich an, während die H_2 -Werte abnahmen. Deutlich zu erkennen ist auch der Einfluss der CO_2 -Absorption auf den Teergehalt. Während in der Startphase wenig ($< 0,5 \text{ g}_\text{C}/\text{m}^3$) Teere detektiert wurden, stieg der Teergehalt im selben Maße an, wie die CO_2 -Einbindung schwächer wurde, bis der Teergehalt am Ende des Versuchs ca. $1,5 \text{ g}_\text{C}/\text{m}^3$ betrug.

Parallel zur Online-Teermessung mit dem FID wurden auch Teerproben während der AER-Reaktion genommen und sowohl gravimetrisch als auch mit GC-MS ausgewer-

tet. Die Probe wurde während der ersten 45 Minuten des Versuchs (H_2 -Gehalt > 70 Vol.-%) genommen. In Tab. 6 sind die Ergebnisse der Teeranalyse dargestellt.

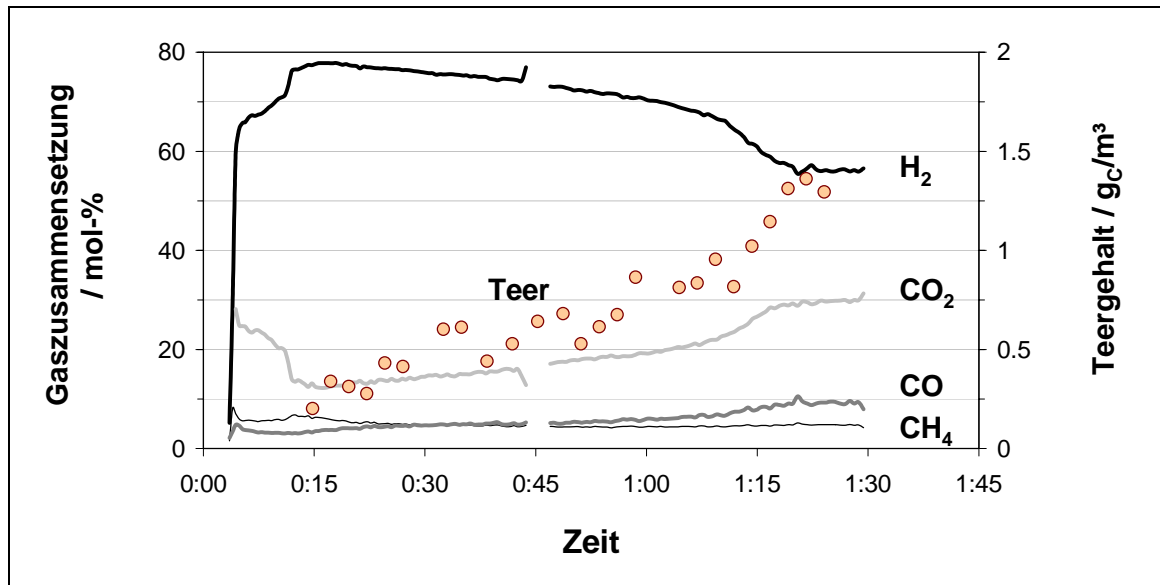


Abb. 7: Produktgaszusammensetzung und Teergehalt (mit FID) bei der absorptionsunterstützten Wasserdampfvergasung von Holz, Versuchsbedingungen s. Tab. 5.

Tab. 6: Teermessung während der AER-Phase (von 45 min) des Vergasungsexperiments

Teer _{grav.}	Teermessung mit GC-MS					
	gesamt	Phenol	Toluol	Inden	Naphthalin	Phenantren
g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}	g/Nm ³ _{tr}
2,62	3,13	1,56	1,02	0,16	0,28	0,11

Da es Teerkomponenten gibt, die sowohl gravimetrisch als auch mittels GC-MS detektiert werden, müssen für die Betrachtung des Gesamtteergehaltes die doppelt detektierten Teerkomponenten von der Summe abgezogen werden [18]. Nach dieser Methode wurde im vorliegenden Versuch ein mittlerer Gesamtteergehalt von 4,6 g/m³ ermittelt. Die im Prozess produzierten Hauptteerkomponenten wie Phenol und Toluol können z.B. in einer nachgeschalteten Reformierungsstufe leicht entfernt werden.

4.4 Kontinuierliche Vergasung im FICFB-Prozess mit interner Regenerierung

Die Kopplung zweier Wirbelschichtreaktoren durch zwei mit Dampf fluidisierte Siphone ermöglicht die AER-Vergasung mit interner Regenerierung des Sorbens und somit die kontinuierliche Erzeugung eines Produktgasstromes. Eine Skizze des Reaktors ist in Abb. 8 dargestellt. Die Verweilzeit ist direkt abhängig von der Umlaufrate, welche allg. durch die Korngröße des eingesetzten Bettmaterials, die Primärfluidisierung im Verbrennungsteil und durch die eingesetzte Bettmaterialmenge einstellbar ist. Durch die Implementierung eines Siphons in der Übergangszone zwischen Vergasungs- und Verbrennungsteil wurde ein weiterer Parameter zur Beeinflussung der Umlaufrate geschaffen. Des Weiteren wurde die Verweilzeit im Verbrennungsteil durch eine Querschnittserweiterung des Reaktors erhöht, um den erforderlichen Sorbensumsatz zu ermöglichen. Die für die Vergasung notwendige Biomasse wurde in Form von Holzpellets mittels zweier Förderschnecken aus einem Vorlagebehälter in den Reaktor eingebracht. Als reaktives Bettmaterial wurde bei den ersten Versuchen

ein ungebrannter Calcit (CaO) eingesetzt, der zur Teerreduktion mit einem Nickel-dotierten Olivin [19] als Katalysator versetzt wurde. Das Brennen des Calciumcarbonates wurde *in-situ* vor dem AER-Versuch durchgeführt, um die Hydroxidbildung des gebrannten Kalks beim Hochfahren zu vermeiden. Die Prozessüberwachung erfolgte durch eine Messdatenerfassung mittels LabView, welche vor allem Temperaturen und Drücke im Reaktor aufzeichnet. Zusätzlich standen drei Gasanalysatoren zur Verfügung, die sowohl die Produktgas- als auch die Abgaszusammensetzung aufzeichneten. Die genaue Produktgaszusammensetzung wurde durch zwei Gaschromatographen ermittelt. Ein weiteres wichtiges Qualitätsmerkmal für das Produktgas ist der Teergehalt. Dieser wurde in Anlehnung an das „Tar-Protocol“ [20] sowohl gravimetrisch erfasst als auch per GC-MS auf seine Zusammensetzung hin analysiert. Tab. 7 enthält die Bedingungen des hier gezeigten AER-Versuches. Das aus experimentellen Gründen als Zusatzbrennstoff gewählte Heizöl im Verbrennungsteil ist in einer technischen Anlage z.B. durch Biomasse zu ersetzen.

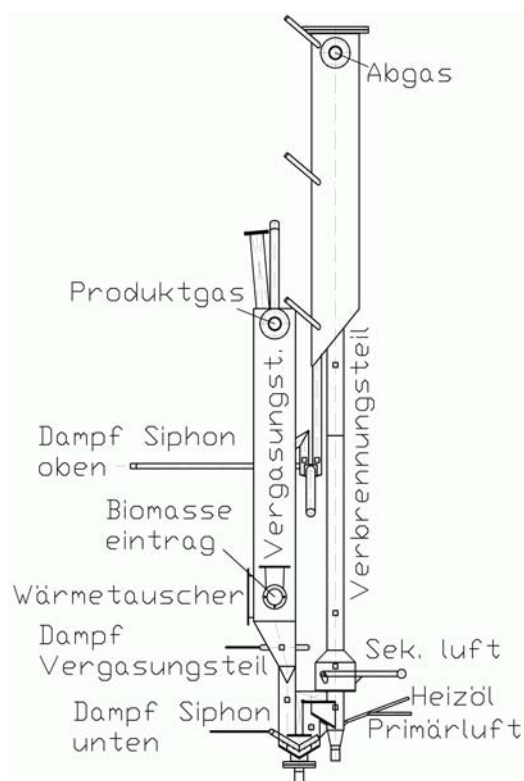


Abb. 8: Schematische Aufbau des FICFB-Reaktors zur kontinuierlichen AER-Vergasung fester Brennstoffe.

Tab. 7: Versuchsbedingungen beim AER-Prozess

Vergasungstemperatur	°C	640
Regenerationstemperatur	°C	830
Brennstoffmenge (Holz)	kg/h	15
Ölmenge	kg/h	2,25
Fluidisierung: Vergasungsteil	Bm ³ /h	20
Fluidisierung: oberer Siphon	Bm ³ /h	5
Fluidisierung: unterer Siphon	Bm ³ /h	0,5
Primärfluidisierung	Nm ³ /h	8
Sekundärfluidisierung	Nm ³ /h	65
Bettmaterial: Calcit	kg	150
Mittlere Korngröße	mm	1
Katalysator: Ni-Olivin	kg	15

Tab. 8: Gegenüberstellung der mittleren Gaszusammensetzung mit Standardbettmaterial bzw. mit Calcit

Bettmaterial		Olivin	Calcit
Vergasungstemperatur		850°C	640°C
H₂	mol-%	37,7	67,5
CO	mol-%	29,1	3,3
CO₂	mol-%	19,6	10,3
CH₄	mol-%	10,4	13,1
C₂H₄	mol-%	2,8	1,7
C₂H₆	mol-%	0,3	3,0
KW (C₃-C₅)	mol-%	0,1	1,1

Eine Gegenüberstellung der Produktgaszusammensetzung bei Verwendung des Standardbettmaterials Olivin (Vergasungstemperatur von 850°C) mit der Produktgaszusammensetzung beim AER-Prozess in Tab. 8 zeigt eine deutliche Erhöhung des H₂-Gehalts, welche mit der gewünschten Reduktion des CO_x-Gehalts einhergeht. Abb. 9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktortemperaturen und der Produktgaszusammensetzung der Hauptkomponenten. Über einer Versuchsdauer von ca. 10 h war ein nahezu konstanter Betrieb möglich, ohne dass frisches Sorbens zudosiert werden musste oder sich die Gaszusammensetzung verschlechterte.

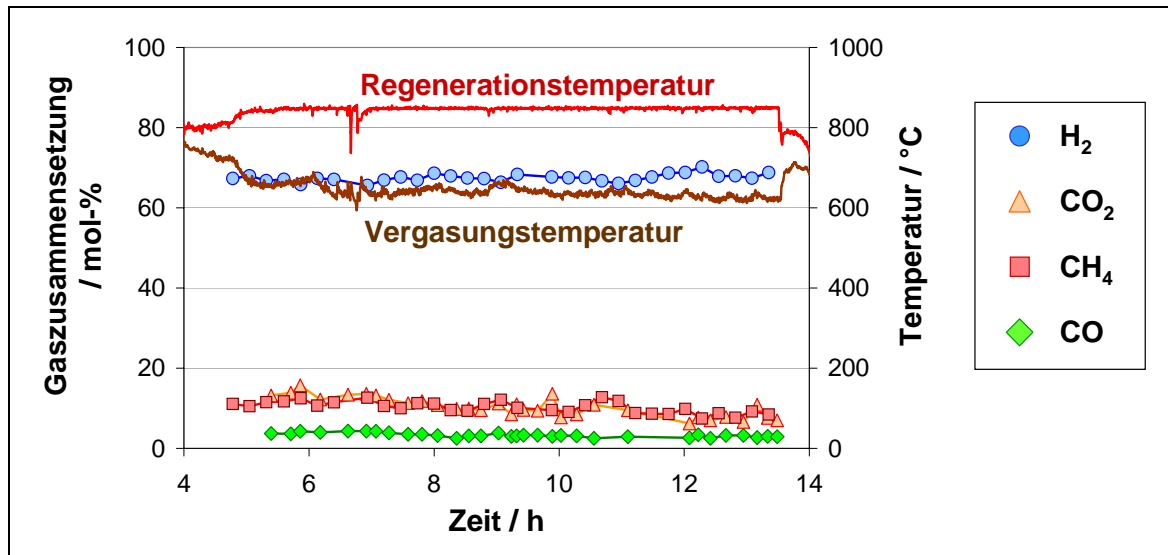


Abb. 9: Produktgaszusammensetzung bei der absorptionsunterstützten Wasserdampfvergasung von Holz im FICFB-Prozess, Versuchsbedingungen s. Tab. 7.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Prozess zur Wasserdampfvergasung von fester Biomasse präsentiert, in welchem ein kontinuierlicher Gasstrom mit ca. 70 mol-% H_2 produziert wurde. Durch interne CO_2 -Abtrennung im Vergaser wurden die Reaktionsgleichgewichte in Richtung der gewünschten Produkte verschoben, so dass ein wasserstoffreiches und inertgasarmes Gas erzeugt wurde.

Aktuelle Arbeiten konzentrieren sich zum einen auf die Verbesserung der Sorbenseigenschaften und zum anderen auf die Optimierung der Betriebsbedingungen hinsichtlich C-Umsatz, *in-situ* Teerkonversion und definierter Produktgaszusammensetzung. Letztere kann gezielt über das Biomasse/Sorbens-Verhältnis (bei gegebenem CO_2 -Beladungsgrad des Sorbens), die Temperatur und die Verweilzeit beeinflusst werden. Neben der Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases ist somit auch die Herstellung eines Synthesegases mit definiertem Stöchiometriefaktor für eine anschließende Synthese möglich.

6 Danksagung

Die Arbeiten wurden im Rahmen des EU-Projektes AER-GAS (ENK5-CT2001-00545) durchgeführt. Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung der europäischen Kommission (EESD Programme). Herzlichen Dank auch den weiteren Projektpartnern, T. Ioannides (FORTH ICE-HT, Griechenland), A. Efstathiou (Universität Zypern), S. Stucki (PSI, Schweiz), und ihren Teams, die mit ihren Arbeiten zum Gelingen der AER-Vergasung wesentlich beigetragen haben.

7 Literatur

- [1] Specht M., Bandi, A., Baumgart, F., Möllenstedt, T., Textor, O., Weimer, T.: "Enhanced Reforming Reaction for Hydrogen Production from Carbonaceous Feedstock" in "Hydrogen Energy Progress XIII", Z.Q. Mao, T.N. Veziroglu (Eds.), pg. 1203 (2000).

- [2] Marquard-Möllenstedt, T., Zuberbühler, U., Sichler, P., Specht, M., Michel, M., Berger, R.: „H₂-reiches Synthesegas aus Biomasse: Der AER-Prozess“, in: Sonderband Wasserstoffreiches Vergasungsgas, Fördergem. Ökol. Stoffverwertung e.V., Berichte 1/2003, S. 83-91 (2003).
- [3] Michel, M., Waizmann, J., Berger, R., Specht, M., Marquard-Möllenstedt, T.: "Wasserdampfvergasung mit Hilfe eines absorptiven Bettmaterials zur Herstellung wasserstoffreicher Gase aus Biomasse", Tagungsband des Deutschen Wasserstoff-Energietags, Essen 2004, (2004).
- [4] Berger, R., Hein, K.R.G., Weimer, T., Specht, M.: "High Temperature CO₂-Absorption – A Process Offering New Prospects in Fuel Chemistry", in Proceedings of the "5th International Symposium on Coal Combustion", Nanjing, China, pg. 547 (2003).
- [5] Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E., Ind. Eng. Chem. Res.; Vol. 42, 728-735 (2003).
- [6] Tessie Du Motay, M., Marechal, M. : Bull. Soc. Chi. France 9, 334 (1868).
- [7] Curran, G.P., Fink, C.E., Gorin, E.: CO₂ Acceptor Gasification Process: Studies of Acceptor Properties, Advances in Chemistry, 69, Fuel Gasification, ed. by Schorda, F.C., American Chemical Society, Washington, 141-165 (1967).
- [8] Balasubramanian, B., Lopez Ortiz, A., Kaytakoglu, S., Harrison, D. P.: Hydrogen from methane in a single step process. Chem. Engineering Science 54, 3543-3552 (1999).
- [9] Siliban, A., Harrison, D.P.: High Temp. Capture of CO₂: Characteristics of the Reversible Reaction Between CaO(s) and CO₂(g). Chem. Eng. Comm., 137, 177-190 (1995).
- [10] Ziock, H., Lackner, K.: Overview of the ZECCA (Zero Emission Coal Alliance) Technology. Los Alamos National Laboratory, LA-UR-00-6002, www.zeca.org (2000).
- [11] Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y., Hatano, H.: Hydrogen Production by Integrating Gasification and CO₂ absorption (HyPr-RING). 11th ICCS, San Francisco (2001).
- [12] Shimizu, T., Hirama, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K.: A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Proc., TranslChemE, 77A, 62 (1999)
- [13] Wang, J., Anthony E.J., Abandes, J.C.: A simulation study for fluidized bed comb. of petroleum coke with CO₂ capture, Proceedings 17th FBC, Jacksonville Florida (2003).
- [14] Hofbauer, H., Rauch, R.: „Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Güssing (A) mit 2 MW_e/4,5 MW_t - Konzept, Betriebserfahrungen und Wirtschaftlichkeit“ in: 7. Holzenergie Symp., ETH Zürich, Schweiz (2002).
- [15] Paisley, M.A., Overend, R.P.: "The SilvsGas[®] Process from Future Energy Resources - A Commercialization Success", 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection, Amsterdam 2002, Netherlands (2002).
- [16] Polychronopoulou, K., Theodorou, Z. I., Costa, C. N., Efstathiou, A. M. : "H₂ Production by Steam Reforming of Phenol over Novel Supported-Rh and -Fe Catalysts", Chem. Eng. Trans., in pr. (2004).
- [17] Bandi, A., Specht, M., Sichler, P., Nicoloso, N.: "In situ Gas Conditioning in Fuel Reforming for Hydrogen Generation", Proceedings of the 5th International Symposium on Hot Gas Cleaning, Morgantown, West Virginia, USA, September 17-20, 2002, DOE/NETL-2003/1185 (2003).
- [18] Kübel, M., Staiger, B., Berger, R., Hein, K.R.G.: "Vergleich der nasschemischen Teermessung nach vorläufigem EU-Standard mit dem Online-Teermessgerät TA 120-3", Tagungsband „Velen VI“, Velen, Deutschland (2004).
- [19] Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., „In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier“, Ind. Eng. Chem. Res., in pr. (2004).
- [20] Neeft, J.P.A.; Knoef, H.A.M.; Zielke, U.; Sjöström, K.; Hasler, P.; Simell, P.A.; Dorrington, M.A.; Abatzoglou, N.; Deutch, S.; Greil, C.; Buffinga, G.J.; Brage, C.; Soumalainen, M.: „Guideline for Sampling an Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas; Version 3.1“; Energy project EEN5-1999-00507 (Tar protocol) (1999).