

# Gülzower Fachgespräche

Band 25

## Wasserstoff aus Biomasse



Bundesministerium für  
Ernährung, Landwirtschaft  
und Verbraucherschutz



Gülzower Fachgespräche, Band 25

## **„Wasserstoff aus Biomasse“**

17./18. Oktober 2006 in Gülzow

Herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR),  
Hofplatz 1, 18276 Gülzow mit Förderung des Bundesministeriums für Ernährung,  
Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

FNR, 2007

**Herausgeber:**

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.  
Hofplatz 1  
18276 Gülzow  
Tel.: (0 38 43) 69 30- 0  
Fax: (0 38 43) 69 30-102  
E-Mail: [info@fnr.de](mailto:info@fnr.de)  
Internet: <http://www.fnr.de>

**Redaktion:**

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.  
Abt. Öffentlichkeitsarbeit

**Gestaltung und Produktion:**

tangram documents, Bentwisch

**Druck:**

Stadtdruckerei Weidner, Carl-Hopp-Str. 15, 18069 Rostock

Alle Rechte vorbehalten.

Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

---

## Inhalt

Vorwort .....	5
<i>A. Schütte</i>	
Das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie der Bundesregierung .....	8
<i>N. Parker</i>	
Wasserstoff als Energieträger in der stationären Anwendung .....	27
<i>A. Heinzel</i>	
Wasserstoffproduktion Heute und Morgen	
Wasserstoffproduktion aus Biomasse .....	36
<i>A. Stubinitzky, J. Reijerkerk</i>	
Die ökonomische Stellung von Wasserstoff im Vergleich mit anderen Energieträgern .....	50
<i>N. Schmitz</i>	
Wasserstoff aus Biomasse – Eine Übersicht .....	63
<i>T. Gottschau</i>	
Thermo-chemische Wasserstoffproduktion aus Biomassen – Sachstand, Verfahren, Entwicklungsmöglichkeiten .....	75
<i>W. Radig</i>	
Der AER-Prozess	
Verfahren zur Gewinnung wasserstoffreicher Produktgase .....	103
<i>U. Zuberbühler, M. Specht, T. Marquard-Möllenstedt, P. Sichler, B. Stürmer, M. Dürrbeck</i>	

Die VERENA-Anlage – Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse .....	115
<i>N. Boukis, U. Galla, H. Müller und E. Dinjus</i>	
Wasserstoffanreicherung über Membranprozesse .....	128
<i>M. Gaggl, U. Kuhlmann, K. Schulz-Tönnies, F. Behrendt</i>	
Reformierung von Biogas .....	148
<i>V. Scholz, R. Schmersahl</i>	
Biologische Wasserstoffherzeugung – Chancen und Probleme .....	163
<i>M. Meyer, D. Rechtenbach und R. Stegmann</i>	
Wasserstoff aus Biomasse	
Einsatz von Pflanzenölen in der Autothermen Reformierung .....	183
<i>S. Köhne, R. Wollenweber, K. Lucka, H. Köhne,</i>	
Wasserstoffherzeugung aus Biomasse in der Gesamtschau	
Bio-chemische und thermo-chemische Verfahren im Vergleich .....	194
<i>F. Müller-Langer, M. Kaltschmitt</i>	
Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung .....	217
<i>O. Fuchs, S. Daebeler</i>	

# Vorwort

*A. Schütte*

*Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*

In den Planungen um eine zukünftige nachhaltige Energiestrategie ist Wasserstoff ein viel diskutierter Energieträger, der eine wichtige Rolle bei der Energieversorgung darstellen soll. Dabei ist zu beachten, dass diese Sichtweise nicht nur von der Bundesregierung, der Forschungs- und Entwicklungslandschaft und der Industrie in Deutschland getragen wird, sondern dass Wasserstoff auch europa- und weltweit als eine optimale Lösung in einer zukünftigen Energieversorgung angesehen wird.

Diese Darstellung baut im Wesentlichen auf die Tatsache auf, dass bei der Nutzung von Wasserstoff, sei es in Brennstoffzellen oder auch in Verbrennungsmotoren, keine bzw. nur geringe Mengen an klimaschädigenden Schadstoffen in den „Abgasen“ enthalten sind und somit Wasserstoff als sehr umweltfreundlicher Energieträger angesehen wird. Zudem wird der Einsatz von Wasserstoff als Energieträger, beispielsweise bei der Verwendung in Brennstoffzellen, sowohl in stationären, portablen und mobilen Umwandlungsverfahren, als besonders energieeffizient beschrieben.

Die derzeitige jährliche Produktion von Wasserstoff beträgt ca. 540 Mrd. Nm<sup>3</sup> mit einer steigenden Tendenz, wobei der überwiegende Anteil derzeit nicht für die energetische, sondern für die stoffliche Nutzung, beispielsweise die Ammoniak-Herstellung eingesetzt wird.

Der so genutzte Wasserstoff basiert zu nahezu 100 % auf fossilen Energieträgern und hier im überwiegenden Maße auf Erdgas, welches derzeit vornehmlich mittels der Dampfreformierung in die Bestandteile Wasserstoff und Kohlendioxid zerlegt wird. Diese Art der Wasserstoffgewinnung beinhaltet jedoch auch eine Freisetzung von fossilem Kohlendioxid und widerspricht somit dem globalen Ziel, den Kohlendioxidausstoß in den kommenden Jahren drastisch und andauernd zu reduzieren und für eine nachhaltige Energie- und Rohstoffgewinnung Sorge zu tragen.

Als Alternative für eine klimafreundliche Wasserstoffherstellung kommt beispielsweise die Elektrolyse von Wasser unter der Verwendung von regenerativ gewonnenem Strom in Frage.

Eine weitere Möglichkeit, den Energieträger Wasserstoff regenerativ und nachhaltig zu produzieren, ist die direkte Nutzung von Biomasse als nachwachsenden Rohstoff in der Vergasung oder Fermentation mit anschließender Reformierung bzw. Konditionierung. Zudem ist die weitere Aufbereitung von Energieträgern zu nennen, die bereits aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden, wie beispielsweise Biogas oder Ethanol.

In diesem Zusammenhang stellt sich jedoch die Frage, ob die Gewinnung von Wasserstoff aus Biomasse eine vorzügliche und sinnvolle Strategie für eine zukünftige und nachhaltige Energiegewinnung auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen darstellt. Um diese Frage intensiv zu erörtern, wurde am 17. und 18.10.2006 das Gülzower Fachgespräch „Wasserstoff aus Biomasse“ in der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), in Gülzow, durchgeführt.

Damit das vielfältige Wissen und die unterschiedlichen Interessen aus verschiedenen Bereichen eingebracht werden konnten, lud die FNR Vertreter aus Industrie und Forschung ein, um den Sachverhalt zu diskutieren. Die Referenten stellten den Stand der Wissenschaft und der Technik, die Perspektiven, die Potenziale und die möglichen zukünftigen Strategien bei der Gewinnung von Wasserstoff aus Biomasse vor.

Im Vergleich zu den zahlreichen Fachgesprächen, die bereits durch die FNR zu einer Vielfalt von Themen, im Zusammenhang mit der stofflichen und energetischen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen durchgeführt wurden, lag das Ziel dieses Fachgesprächs nicht in der Evaluierung eines zukünftigen Forschungs- und Entwicklungsbedarfs, sondern diente vielmehr dazu, den Stand des Wissens und der Technik und mögliche zukünftige Perspektiven und Potenziale zu identifizieren und diese zu diskutieren.

Den Referenten und Teilnehmern danke ich für ihre anspruchsvollen Präsentationen und die aktive Gestaltung der anschließenden Diskussion. Auf den folgenden Seiten finden Sie die Vorträge der Referenten zu den unterschiedlichen Themen sowie eine Zusammenfassung der abschließenden Diskussion.

*Anschrift des Autors:*

*Dr.-Ing. Andreas Schütte*

*Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*

*Geschäftsführer*

*Hofplatz 1*

*18276 Gülzow*

*info@fnr.de*

# **Das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellen- technologie der Bundesregierung**

*N. Parker*

*Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung/*

*Vertreterin der Verkehrswirtschaftlichen Energiestrategie (VES)*

Es folgen die Folien des Vortrags.

## Status in Deutschland

- Langjähriges Engagement der Bundesregierung in der Grundlagenforschung => Guter technologischer Stand in vielen Bereichen der BZ & H<sub>2</sub>-Technologie – teilweise weltweit führend.
- Spitzenstellung in Europa bei H<sub>2</sub>&BZ-Anwendungen
- Gute Vernetzung der Akteure und seit 2005 strategische Koordination (Industrie / Politik / Wissenschaft) über den „Strategierat Wasserstoff und Brennstoffzellen“ (Partner u. a. VES und Brennstoffzellen Bündnis Deutschland)
- Starke Präsenz in EU-Gremien und maßgebliche Beteiligung an der Entwicklung der EU-Roadmap

Wasserstoff  
Strategierat  
Brennstoffzellen

## Neue Herausforderungen

- ➔ Beim Thema Wasserstoff und Brennstoffzellen befinden wir uns in einer schwierigen - vielleicht sogar kritischen – Übergangsphase. Wir stehen an der Schwelle von Forschung und Entwicklung zu Demonstration und Umsetzung in alltagstaugliche Wasserstoff- und Brennstoffzellenanwendungen.
- An dieser Schwelle haben viele Experten – wahrscheinlich nicht zu Unrecht – eine Zersplitterung der Zuständigkeiten beklagt und die Bündelung der Kompetenzen angemahnt.
- Darüber hinaus wird gefordert, den Marktdurchbruch zu *organisieren* – von der möglichst CO<sub>2</sub>-armen Wasserstoffproduktion, der Verteilung und Speicherung bis hin zur nutzerfreundlichen Anwendung der Brennstoffzellentechnologie.



## 3 Akteure = 1 Ziel



8. Mai 2006

**Nationales Innovationsprogramm  
Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie**

Oktober 2006

4

## Nationales Innovationsprogramm (NIP) Wasserstoff und Brennstoffzellen

- Die Bundesregierung wird in den kommenden 10 Jahren *zusätzlich* 500 Millionen Euro zur Verfügung stellen. Mit komplementären Mitteln der Industrie wird daraus ein Langfristprogramm mit einem Gesamtvolumen von 1 Mrd. €.
- Das NIP ist
  - ➔ die dritte, langfristige Säule für die Umsetzung der „Kraftstoffstrategie der Bundesregierung“,
  - ➔ ein Element der „High-Tech-Strategie“
  - ➔ und es erfüllt den im Koalitionsvertrag genannten Auftrag, die Energieforschung in Deutschland zu verstärken.

## ***Verantwortungsbereiche der einzelnen Ministerien***

- **BMWi und BMBF arbeitsteilig insbesondere Grundlagenforschung sowie die Lösung von F&E-Fragen der Materialentwicklung, Fertigungsprozesse und H<sub>2</sub>-Produktionstechnologien**
- **BMVBS: Strategiefindung sowie Marktvorbereitung**

## Aufgabenstellung

- ➔ Mehrwert des „H<sub>2</sub>&BZ Innovationsprogramms“ ist die  
Zweiteilung:
  - **1. Pfeiler: F&E** wird im Rahmen des bestehenden
  - **5. Energieforschungsrahmenprogramm** (Federführung BMWi) fortgeführt (insb. hier Teilnahme von KMUs).  
Forschung und Entwicklungsaktivitäten von den Grundlagen (Materialien etc.) über Komponenten und Systemebene inklusive der notwendigen Erprobungsumfänge bis hin zu Produktionsprozessen ergänzt um F&E-Umfänge für den mobilen Bereich inkl. Wasserstoffbereitstellung.
  - **2. Pfeiler (neu): Industrieprogramm** marktnaher Anwendungen/Gesamtsysteme im Alltag (Demonstration/PPP-Leuchttürme; alle Anwendungen) zur Validierung der Systemeigenschaften (Rückkopplung zu F&E) und zur **Umfeldentwicklung / Marktvorbereitung**.

Arbeits-Themen

Strategiefindung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Definition Ziel-Vision (1st mover – Übergang – Märkte – Langfrisperspektive, Nachhaltigkeit, rechtliche Rahmenbedingungen)</li> <li>• H<sub>2</sub>-&amp;BZ-Roadmap (Mengengerüst, Infrastruktur, volkswirtschaftliche Effekte, Umweltwirkungen, Versorgungssicherheit)</li> <li>• Politische Instrumente der Erfolgskontrolle</li> <li>• Koordination einzelner Programme / Initiativen (z.B. BZ und H<sub>2</sub> in der Luftfahrt)</li> <li>• Finanzierungsalternativen (z.B. Wagniskapital)</li> <li>• Markteinführungsstrategie (z.B. Förderinstrumente)</li> </ul>
Grundlagenforschung (BMWi&BMBF)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materialentwicklung (z.B: Brennstoffzellen, Membranen und Speichertechnologien)</li> <li>• Fertigungsprozesse</li> <li>• Erneuerbare H<sub>2</sub> Produktionstechnologien</li> </ul>
Angewandte Forschung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brennstoffzelle (BZ-Komponenten, BZ-Stack, BZ-Peripherie)</li> <li>• BZ-System (Systemkomponenten, System-Design / Integration, System-Fertigung für Serienherstellung)</li> <li>• H<sub>2</sub> – Verbrennungsmotor inkl. H<sub>2</sub>-Hybridantrieb</li> <li>• Kraftstoff- / Brennstoffbereitstellung (H<sub>2</sub>-Speicherung [CGH<sub>2</sub> und LH<sub>2</sub>], H<sub>2</sub>-Erzeugung [Elektrolyse, zentral und dezentral], Reformierung und Vergasung, H<sub>2</sub>-Transport und Verteilung)</li> </ul>
BZ und H <sub>2</sub> Marktvorbereitung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aus- und Weiterbildung (z.B. Handwerk)</li> <li>• Sicherheit / Genehmigung / Regelwerke</li> <li>• Akzeptanz / öffentliche Wahrnehmung</li> <li>• Identifikation und Aktivierung von Multiplikatoren</li> <li>• Nischenmanagement</li> <li>• Öffentliche Beschaffungspolitik</li> </ul>
Demonstrations-/ Leuchtturm-Projekte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ein Großteil der Budgets wird verwendet, um im Rahmen von Demonstrationsprojekten (LHPs) Alltagsnähe und Zuverlässigkeit von Komponenten und Systemen für den späteren kommerziellen Einsatz systematisch vorzubereiten.</li> <li>• Priorisierung und Auswahl im Rahmen von HyBERT</li> </ul>

## **Bsp. Strategiefindung: Woher kommt der Wasserstoff ?**

Existiert eine wirtschaftliche Methode, Wasserstoff auf der Grundlage erneuerbarer Energien zu erzeugen?

- Der Energieträger Wasserstoff ist weder eine Gelddruckmaschine noch die Lösung aller Energie- oder sonstigen Probleme der Menschheit.
- Die Situation allerdings ist eindeutig und zwingend: der Straßenverkehr ist das große Problem beim Klima- und Ressourcenschutz. Wir müssen ihn auf nachhaltige Quellen umstellen, wie auch den Rest der Energiewirtschaft.
- Aber mit welchem nachhaltigen und umweltfreundlichen Kraftstoff kriegen wir die Sonne in den Tank?
- Auf lange Sicht führt am Wasserstoff kein Weg vorbei. Und wenn wir in 20 Jahren einen Nutzen davon haben wollen, müssen wir jetzt starten.
- Dadurch werden übrigens Maßnahmen zur Steigerung der Effizienz, zur Verringerung des Individualverkehrs oder zur Strukturveränderung keineswegs überflüssig!



## **Bsp. Marktvorbereitung: Aus- und Aufbau von Leuchttürmen – eindeutige Kriterien als Maßstab:**

Leuchtturmprojekte sollten beispielsweise

- auf umfangreichen Erfahrungen und bestehendem Engagement in Regionen basieren,
- bestehende Projekte weiter nutzen und/oder weiter entwickeln
- die unterschiedlichen Aktivitäten zu Beginn an wenigen Standorten (Clustern) konzentrieren, später in die Breite wachsen um dann mit anderen europäischen Regionen vernetzt zu werden
- und, sie sollten jeweils ein breites Industriekonsortium umfassen, in denen auch KMUs ihren Platz finden.

## Marktvorbereitung

- **Auf- und Ausbau von PPP-Pilot- und Demonstrationsprojekten zur Marktentwicklung**
  - Leuchtturm-Projekte schlagen die Brücke von dem heutigen Prototyp-Entwicklungsstand zur breiten Markteinführung (Systemintegration neuer Technologien)
- **Projektmodule/ -Ideen (Auswahl):**
  - Ausbau der mobilen Wasserstoffflotte (derzeit 15 in Berlin) auf mehrere hundert Fahrzeuge mit neuer Technologie;
  - Aufbau Wasserstoffinfrastruktur;
  - neue H<sub>2</sub>-Anwendungsformen in der Schifffahrt, im Luftverkehr, im Gebäudereich und der Industrie;
  - Optimierung H<sub>2</sub>-Herstellung und Speicherung (z.B. Elektrolyse, Off-Shore-Windkraft)
  - Standardisierung von Regelwerken, Sicherheitsanforderungen.



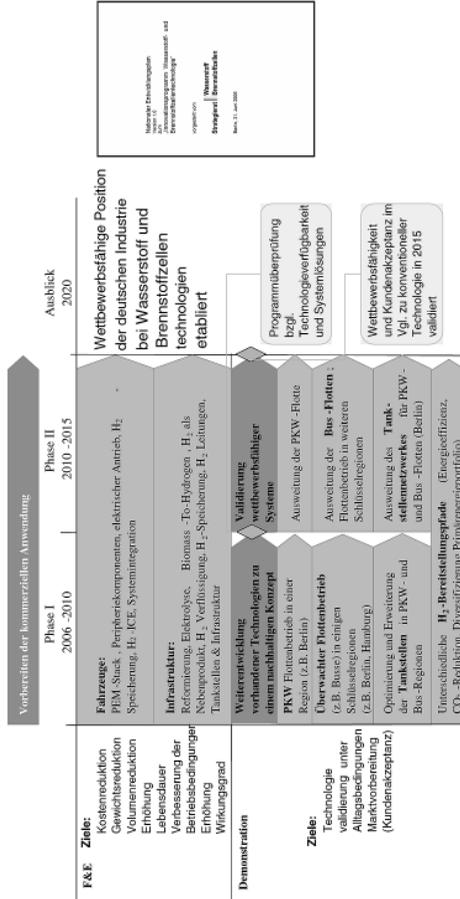
Bsp.: Leuchttürme in Deutschland,  
**Anfangsphase**

Oktober 2006

## Entwicklungsplan

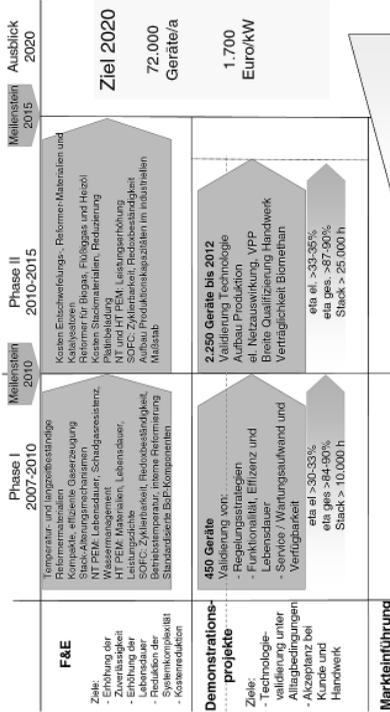
- ➔ Die Bundesregierung beabsichtigt nicht, Vorgaben über konkrete Entwicklungsprojekte (PPP) zu machen. Maßgebliche Entscheidungsgrundlage wird das Engagement der Länder/Regionen sowie der beteiligten Industrie sein.
- Ähnlich wie in Japan und den USA, Entwicklung eines umfangreichen, auf zehn Jahre angelegten Arbeits- und Marktvorbereitungsprogramm für Wasserstoff und Brennstoffzellen für die **mobile, stationäre und portable Anwendung**
- Ab 2007 gemeinsame - mit Industrie und Wissenschaft - Umsetzung in konkreten Forschungs- und Entwicklungsprojekten.

# Entwicklungsplan Version 1.1 „Verkehr“



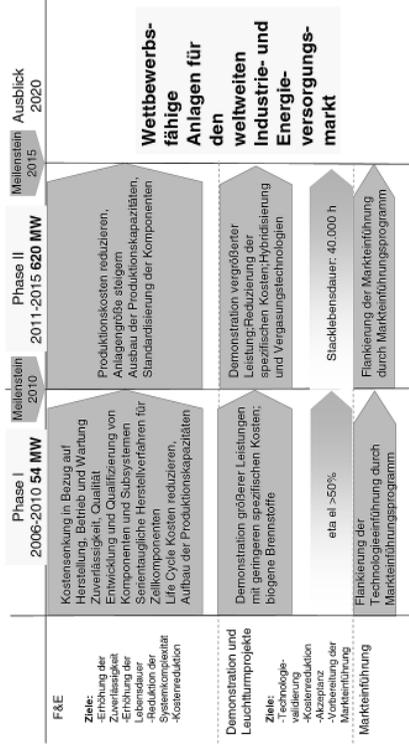
# Entwicklungsplan Version 1.1 „Stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung“

Vorbereiten der kommerziellen Anwendung



# Entwicklungsplan Version 1.1. „Stationäre Industrieanwendungen“

Verbereiten der kommerziellen Anwendung



# Entwicklungsplan Version 1.1. „Spezielle Märkte für Brennstoffzellen“

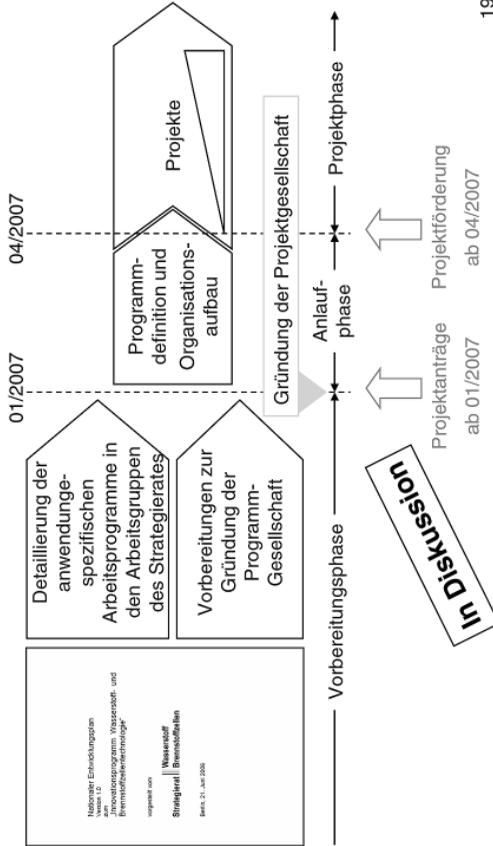
	Phase I 2007-2010	Phase II 2010-2015	Ausblick 2020
<b>Mikro - Brennstoffzelle</b>	BMBF-Programm Phase I Technologie-Demonstration	BMBF-Programm Phase 2 Feldtest	Mittel- bis langfristige Entwicklung mit starker Unterstützung deutscher Industrie
<b>Tragbare/ Nischen/ Stromgeneratoren</b>	Entwicklung innovativer Produkte Pilotprojekte	Begleitende F&E zur Optimierung Qualitätsanforderungen & Anwendung Markteintrittsmaßnahmen	Zunehmende breite Kommerzialisierung aus Nischen heraus ab 2010
<b>Kleinfahrzeuge, Flurfahrfahrzeuge, Boote u.a.</b>	Entwicklung innovativer Produkte Pilotprojekte	Begleitende F&E zur Optimierung Qualitätsanforderungen & Anwendung Markteintrittsmaßnahmen	Zunehmende breite Kommerzialisierung aus Nischen heraus ab 2010
<b>Bordnetze (AFC) &amp; OH High Way</b>	Kopplung an F&E stationäre Anwendung - Anpassungsentwicklung. Erste Feldtests.	Begleitende F&E zur Optimierung Umfangreiche Felderprobung.	Kommerzielle Nutzung in bestimmten Markt- Segmenten
<b>Notstrom/ USV</b>	Innovative Produkte und begleitende F&E für nächste Generation Umfangreiche Felderprobung	Begleitende F&E zur Optimierung Großdemonstration & Anwendung Markteintrittsmaßnahmen	Stetige kommerzielle Nutzung beginnend in Regionen mit instabilem Netz ab 2010



## Die nächsten Schritte

- ➔ **Umsetzung des Innovationsprogramms der Bundesregierung mit der Unterstützung des nationalen Strategierates Wasserstoff und Brennstoffzellen bis zum Winter 2006 in einem detaillierten Arbeitsprogramm (H<sub>2</sub>&BZ-Roadmap) mit konkreten Forschungs- und Entwicklungsprojekten ab 2007.**
- ➔ **Bis Herbst 2006 Zusagen der Industrie (Protokollerklärung) für eine grundsätzliche Beteiligung am nationalen Innovationsprogramm. Bindende finanzielle Zusagen sollten – je nach Interessenslage - anschließend im Rahmen konkreter Projekte (entspr. Arbeitsprogramm) erfolgen.**
- ➔ **Bis Ende 2006 Aufbau eines professionellen Programm-Managements.**

Vorbereitung des „Innovationsprogramm Wasserstoff  
und Brennstoffzellentechnologie“  
– Zeitschiene und Meilensteine



Oktober 2005

Anschrif der Autorin:  
 Nilgün Parker  
 Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung  
 Referat 10  
 Invalidenstraße 44  
 10115 Berlin  
 nilguen.parker@bmoobs.bund.de

# Wasserstoff als Energieträger in der stationären Anwendung

A. Heinzl

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) gGmbH

## 1 Einleitung

Derzeit ist Wasserstoff ein Energieträger, der in der chemischen Industrie weit verbreitete Verwendung findet und aus fossilen Energieträgern hergestellt wird. Angesichts der Verknappung und Verteuerung der fossilen Energieträger und des Treibhauseffektes sind Energieeinsparung, Energieeffizienz, die verstärkte Nutzung regenerativer Energien und CO<sub>2</sub>-freie Energiewandlungstechniken (Sequestrierung) wichtige Themen in der Energietechnik. Die Notwendigkeit von Maßnahmen ist inzwischen unumstritten, allein der richtige Weg und die Zeitachse, auf der die Maßnahmen umgesetzt werden sollen, werden noch kontrovers diskutiert. In den vergangenen Jahren ist der Anteil erneuerbarer Energien an der Primärenergieversorgung Deutschlands kontinuierlich gestiegen und hat 2005 eine Höhe von 4,6 % erreicht, Biomasse, Wind und Wasserkraft (in dieser Reihenfolge) spielen dabei die wichtigste Rolle.

Die Erzeugung von Wasserstoff kann kurzfristig aus fossilen Energien und Biomasse realisiert werden, da das Potenzial von Biomasse in Deutschland jedoch begrenzt ist, muss langfristig die Erzeugung durch Elektrolyse von Wasser mittels regenerativem Strom hinzukommen.

In der stationären Anwendung kommt der Kraft/Wärme-Kopplung die größte Bedeutung zu. Energienutzungsgrade von 80–90 % sind unerreichbar für konventionelle, zentrale Energieversorgungsstrukturen und könnten also einen wichtigen Beitrag zur Steigerung der Energieeffizienz leisten. Wichtiger Faktor für dezentrale Energieanlagen sind Emissionen, das betrifft sowohl Abgase als auch Lärm. Vor diesem Hintergrund spielt die Entwicklung von Brennstoffzellensystemen eine zentrale Rolle für die zukünftige Energiestrategie. Auf Bundesebene wurde ein

zwischen drei Ministerien abgestimmter nationaler Entwicklungsplan erarbeitet, der für die nächsten 10 Jahre eine Förderung bis zur Markteinführung vorsieht /1/.

## **2 Brennstoffzellentechnologie**

### **2.1 Die in der Entwicklung befindlichen Brennstoffzellentypen**

Verschiedene Typen von Brennstoffzellen sind derzeit in der Entwicklung, in Deutschland liegt der Fokus auf folgenden Themen:

Die Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) beinhaltet einen keramischen Sauerstoffionenleiter als Elektrolyten, der eine Arbeitstemperatur von ca. 1.000 °C benötigt. Die Firma Siemens Westinghouse betreibt diese Entwicklung und hat eine 100 kW-Anlage in einem erfolgreichen Feldtest mit über 20.000 Betriebsstunden, einem Energienutzungsgrad > 80 % und einem elektrischen Wirkungsgrad von 46 %.

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC, Arbeitstemperatur 650 °C) beweist ihre Funktionstüchtigkeit bereits in ca. 15 Demonstrationsprojekten, der Energieträger ist Erdgas, Biogas (z. B. Vergärungsanlage in Leonberg, Landkreis Böblingen), Klärgas (Abwasserwerk Ahlen, Strom, Wärme, Kälte) oder auch Biomethanol (Innovationspark Treptow, BEWAG). Alle Anlagen haben eine elektrische Leistung von 250 kW elektrisch, bislang sind > 15.000 Betriebsstunden erreicht, ein Energienutzungsgrad von > 80–85 % und ein elektrischer Wirkungsgrad von 47 %.

Die von der amerikanischen Firma ONSI hergestellten phosphorsäuren Brennstoffzellen (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 200 kW elektrische Leistung, wurden ebenfalls in Deutschland an diversen Standorten getestet, die Produktion wurde jedoch (wohl vorübergehend) eingestellt, um die Kostenreduktionsziele erneut zu überprüfen, die leider bis dato nicht erreicht werden konnten. Die Lebensdauer dieser Anlagen hat mit > 40.000 h die Erwartungen erfüllt, der Energienutzungsgrad liegt ebenfalls bei ca. 80%, der elektrische Wirkungsgrad bei 42 %.

Für die Hausenergieversorgung im Leistungsbereich einiger kW entwickeln derzeit die Heizungshersteller (Bosch Buderus Thermo-technik, Vaillant, Viessmann, EFC) Brennstoffzellensysteme. Allerdings kommt für den kleinen Leistungsbereich überwiegend die Membranbrennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell PEMFC) zum Einsatz, als

Alternative kommt die SOFC in Frage (derzeit nur im Konsortium Vailant/Webasto als neue Linie in der Entwicklung). Die Entscheidung, welche Brennstoffzelle für welchen Einsatzbereich geeignet ist, richtet sich nach den Kriterien

- Start/Stop-Verhalten,
- Lastwechselfähigkeit,
- Temperaturniveau der auskoppelbare Wärme,
- Komplexität der Anlage,
- Kosten.

Die SOFC mit der extrem hohen Arbeitstemperatur ist heute nur bedingt geeignet für Einsatzbereiche, in denen thermische Zyklen erforderlich sind, d. h. ein längeres und häufigeres Abschalten der Anlage stattfinden muss. Die Materialentwicklung arbeitet intensiv an der Verbesserung der Materialverbände in den Zellen und auch an Materialien für eine reduzierte Betriebstemperatur, die gesteckten Ziele sind jedoch noch nicht erreicht.

Die MCFC benötigt ein CO<sub>2</sub>-haltiges Brenngas, da der Stromtransport über Karbonationen bewerkstelligt wird, siehe Abbildung 1. Für eine ausreichende CO<sub>2</sub>-Versorgung der Kathode wird ein Teilstrom des Gases

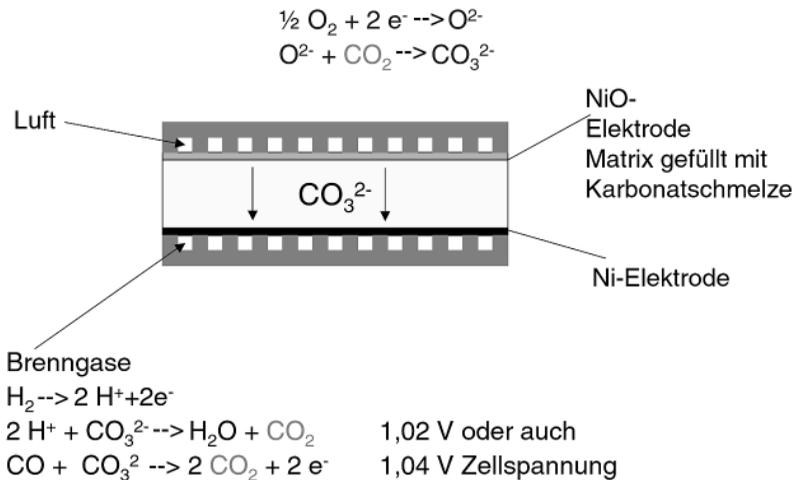


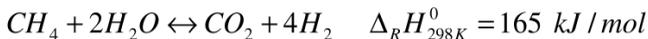
Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Karbonatbrennstoffzelle

von der Anode benötigt. Diese Gasrezirkulation heißer Abgase aus der Brennstoffzelle hat zu der Entwicklung des „Hot Module“ geführt, eine Übertragung in den kleinen Leistungsbereich ist derzeit nicht realisiert.

Für die PAFC mit ihrer Arbeitstemperatur von nur noch 200 °C kommt die Aufbereitung des Brenngases ins Spiel, die für die Membranbrennstoffzelle mit den derzeit üblichen Betriebstemperaturen von 80 °C noch weitaus wichtiger ist.

## 2.2 Gasbereitstellung für Brennstoffzellen

Alle Kohlenwasserstoffe lassen sich durch eine katalytische Reaktion zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch umsetzen, diese Möglichkeit wird derzeit zur großtechnischen Wasserstofferzeugung genutzt. Doch während in industriellen Anlagen eine Reinigung auf die Qualitäten technischer Gase mittels einer Druckwechseladsorptionsanlage, erfolgt sind für dezentrale Brennstoffzellensysteme effizientere und kostengünstigere Technologien für kleinere Leistungsbereiche erforderlich. Die Reformierung ist hier exemplarisch am Beispiel Erdgas dargestellt, wobei die Reaktion in zwei Stufen erfolgt, die erste Stufe führt zum Kohlenmonoxid CO und erst die zweite Stufe, die Wassergaskonvertierung, führt zu CO<sub>2</sub>.



Die beiden Reformierungsreaktionen benötigen Wärme auf einem Temperaturniveau von über 500 °C, der Heizwert des erzeugten Wasserstoffes nach der Konvertierungsreaktion ist größer als der Heizwert des zur Reaktion eingesetzten Methans.

Die gesamte Reaktionsfolge von Erdgas zum Wasserstoff umfasst die Stufen „Entschwefelung“, da Schwefel ein Katalysatorgift für die folgenden Stufen ist, Reformierung, Konvertierung und die CO-Feinreinigung.

Für die SOFC und die MCFC wird die erste Stufe (Entschwefelung) benötigt, sowie eine Vorreformierung, in der zumindest aus den höheren Kohlenwasserstoffen Wasserstoff erzeugt wird. Die weitere Reformie-

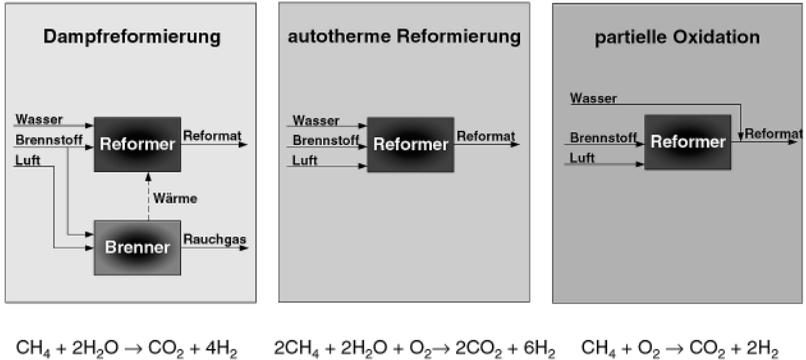


Abbildung 2: Die Reformierungsverfahren im Vergleich, die Dampfreformierung ist endotherm. Die partielle Oxidation ist exotherm, das autotherme Verfahren stellt eine Kombination beider Reaktionen dar.

Die Abwärme wird in den Brennstoffzellenbereich verlagert, da hier sehr effizient die Abwärme auf dem benötigten Temperaturniveau bereitgestellt werden kann. Aus dieser optimalen Integration zweier Prozesse resultiert der hohe Wirkungsgrad der Brennstoffzellensysteme, der in den bisher entwickelten Prototypen noch nicht die prinzipiell möglichen Werte erreicht. In Anlehnung an die Kombination von Turbinen im GuD-Prozess kann auch ein Brennstoffzellensystem mit einer Turbine gekoppelt werden, in der der aus der Anode austretende Restwasserstoff verstromt werden könnte. In solchen Anlagen etwas größerer Leistung rechnet Siemens mit Wirkungsgraden von bis zu 70 % [2].

Für die PAFC und die PEMFC sind weitere Reinigungsstufen erforderlich, da CO in höheren Konzentrationen für die hier verwendeten Edelmetall-Elektrokatalysatoren ebenfalls vergiftend wirkt, für die PAFC ist das eine Wassergaskonvertierung auf möglichst niedrigem Temperaturniveau, um CO-Konzentrationen im Bereich 1 Vol.-% zu erreichen, für die PEMFC ist außerdem noch eine selektive CO-Entfernung (z. B. Oxidation mit Luftsauerstoff) erforderlich, um den Bereich 10 ppm zu realisieren.

### 2.3 Kraft/Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellensystemen

Zur Kraft/Wärmekopplung im kleinen Leistungsbereich werden derzeit Motoren eingesetzt, so dass Brennstoffzellensysteme zumindest wettbewerbsfähig, besser noch Vorteile aufweisen sollten gegenüber Standardtechnologien. Abgesehen von den noch zu hohen Kosten der Brennstoffzellensysteme stellt sich der Vergleich mit guten Motoren jedoch durchaus positiv dar, einige Werte sind in Abbildung 3 zusammengestellt.

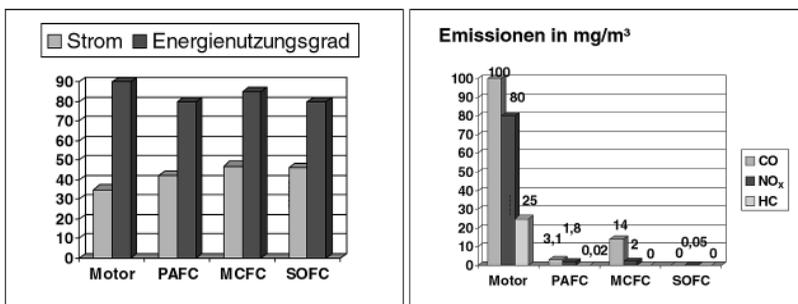


Abbildung 3: Wirkungsgrade und Emissionen von Motor und Brennstoffzellen im Vergleich

Aus den verschiedenen Pilotprojekten weiß man, dass die Akzeptanz der Anwohner für Brennstoffzellen-BHKW groß ist, geringe Emissionen, eben auch Lärm gepaart mit innovativer Technik sind attraktiv.

Für die kleineren Systeme, die für den Hausenergiebereich entwickelt werden, ersetzt die Brennstoffzelle einen Teil des Stromes, der sonst vom Verbraucher aus dem Netz bezogen wird und kann den Bedarf an warmem Wasser decken für typische Haushalte. Für den Heizenergiebedarf im Winter ist ein Zusatzheizkessel erforderlich. Es steht außer Frage, dass CO<sub>2</sub>-Emissionen und Erdgas eingespart werden können, der Kostenvorteil dieser Mikro-KWK-Anlagen lebt jedoch von dem Preisunterschied zwischen Erdgas und Strom für den Endkunden. Zurzeit werden die Anlagen ausschließlich für Erdgas entwickelt, in ersten Forschungsprojekten werden andere Energieträger in den Labors erprobt. Die potenziellen Energieträger sind: Flüssiggas, Heizöl und Biogas.

Tabelle 1: Wasserstoff aus biogenen Energieträgern

Energieträger	Verfahren zur H <sub>2</sub> -Herstellung	Bewertung
Biogas	Entfernung von S-Verbindungen und Reformierung wie für Erdgas	78 % Wirkungsgrad mit entschwefeltem Biogas erreichbar (identisch zu Erdgasreformierung) in EU-Craft Projekt Bio-Hydrogen. COOP-CT-2005-017819 /3/
Klärgas	PAFC in Rhodenkirchen, Entschwefelung und Entfernung der Siloxane, angepasste Edgas-Brennstoffzelle	Positive Bilanz nach 6 Betriebsjahren
Biodiesel	Reformierung einfacher als für Diesel	Konkurrierendes Nutzungsverfahren als Zusatz zu Dieselmotorkraftstoff
Bioalkohol	problemlos zur Wasserstoffherstellung verwendbar wegen seiner hohen Reinheit und der Mischbarkeit mit Wasser	Konkurrierendes Nutzungsverfahren als Zusatz zu Otto-Kraftstoffen
Feste Biomasse (Holz)	Vergasung mit anschließender Gasreinigung, die in allen Projekten bislang ungelöst blieb	Siehe Beiträge von TU Freiberg und Forschungszentrum Karlsruhe
Glycerin	Fällt als Reststoff der Biodiesel-Herstellung an und kann problemlos zur Wasserstoffherstellung verwendet werden	Konkurrierende, stoffliche Nutzung des Glycerins
Andere biogene Reststoffe	Über Biogas oder über Vergasung	-

## 2.4 Biogene Brennstoffe für Brennstoffzellensysteme

Da die Brennstoffzellensysteme derzeit noch nicht marktreif sind, gilt das Hauptaugenmerk der Hersteller Brennstoffen, die keine zusätzlichen Probleme mit sich bringen, d. h. zusätzliche Verunreinigungen enthalten und daher aufwändige Reinigungsverfahren benötigen. Selbst Heizöl ist

derzeit von allen Entwicklern zurückgestellt worden, da zunächst Erdgas-betriebene Systeme im Feldtests ihre Eignung beweisen müssen.

Da jedoch der Anteil biogener Energieträger an der Primärenergieversorgung gesteigert werden soll, sind die verschiedenen Möglichkeiten der Verwendung dieser Energieträger zu bewerten. Die technischen Möglichkeiten der Wasserstofferzeugung für stationäre Energiesysteme sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### **3 Zusammenfassung**

Um die Herstellung von Wasserstoff aus biogenen Energieträgern bewerten zu können, sind sorgfältige Analysen erforderlich, die den Rahmen dieses Vortrages sprengen würden. Ganz allgemein kann jedoch festgestellt werden, dass der „Umweg“ über Wasserstoff sich aus energetischen Gesichtspunkten nur dann lohnt, wenn die anschließende Energiewandlung effizienter ist als die konkurrierenden Technologien. Bei der Kraft-Wärme-Kopplung wird das der Fall sein, da heute erreichte Wirkungsgrade schon sehr gut sind und sich nach Aussagen der Hersteller noch steigern lassen. Die für Erdgas entwickelten Brennstoffzellensysteme lassen sich mit wenigen Anpassungen für Biogas nutzen, so dass nach einer Markteinführung, d. h. wenn die Wirtschaftlichkeit von Brennstoffzellenanlagen erreicht sein wird, die dezentrale Erzeugung von Wasserstoff auch aus Biogas realisiert werden kann.

Für eine zentrale Erzeugung von Wasserstoff mit anschließender Distribution für z. B. den Verkehrsbereich sind die Randbedingungen deutlich schwieriger.

Die Verwertung von mehr oder weniger problematischen Reststoffen kommt nochmals eine andere Bedeutung zu, wenn aus Abfällen mit akzeptablem Energieaufwand ein hochwertiger Energieträger wie Wasserstoff herstellbar wäre, sollte sich das heute schon wirtschaftlich rechnen. Die Konzepte für die großtechnische Vergasung von Klärschlämmen oder anderen Reststoffen wurden und werden noch in verschiedenen Projekten erprobt.

#### **4 Literatur**

- /1/ <http://www.nkj-ptj.de/index.php?index=76>
- /2/ „Brennstoffzellen“ C. F. Müller Verlag 2006,  
Hsg.: Heinzl/Mahlendorf/Roes
- /3/ J. Roes, J. H. Conrads, B. Oberschachtsiek, A. Heinzl,  
Vortrag auf der Konferenz „Scientific Advances in Fuel Cells 2006“  
in Turin, 13.–14. September 2006

*Anschrift der Autorin:*

*Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl*

*Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) gGmbH*

*Carl-Benz-Straße 201*

*47057 Duisburg*

*a.heinzl@zbt-duisburg.de*

# Wasserstoffproduktion Heute und Morgen

## Wasserstoffproduktion aus Biomasse

A. Stubinitzky, J. Reijerkerk

The Linde Group, Linde Gas Division – Hydrogen Solutions, Pullach

### 1 Einleitung

Der weltweite Bedarf an Wasserstoff als Industriegas beträgt derzeit ca. 540 Mrd. Nm<sup>3</sup> pro Jahr, mit steigender Tendenz. Das Element hat zahllose Anwendungen in Industrie und Technik. So werden 50 % der weltweiten Produktion zur Herstellung von Ammoniak benötigt, welcher wiederum primär als Ausgangsstoff für die Erzeugung von Stickstoffdünger Verwendung findet. Die Veredelung von Erdöl erfordert je nach Endprodukt in der Summe ebenfalls beträchtliche Mengen an Wasserstoff. So lassen sich derzeit 45 % des weltweiten Wasserstoffbedarfs diversen Erdöl-Raffinerungsprozessen zuordnen /1/. Weiterhin findet das Gas Einsatz in der Metallurgie, der Glasbearbeitung, der Lebensmitteltechnik, der Halbleitertechnik und diversen weiteren Anwendungen /1/.

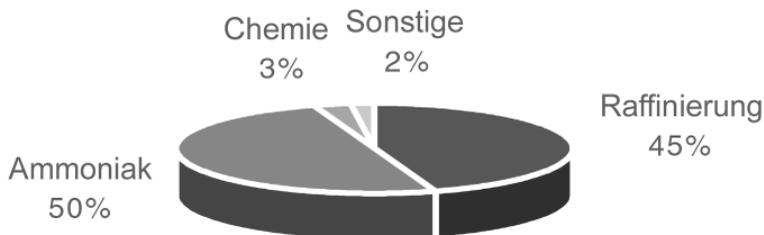


Abbildung 1: Aufteilung des weltweiten Bedarf an Wasserstoff /1/

Insbesondere für Entschwefelungs-Prozesse bei der Erzeugung von Benzin und Diesel ist mit einer weltweit weiter steigenden Nachfrage nach dem Industriegas zu rechnen. Hintergrund hierfür ist einerseits die zunehmende Nutzung von schwerem und saurem Öl sowie eine stringendere Gesetzgebung zum Schwefelgehalt im Kraftstoff /2/. So liegt der maximal zulässige Schwefelgehalt für Diesel- und Otto-Kraftstoffe in der EU ab dem 01.01.2009 bei maximal 10 mg/kg Kraftstoff. Derzeit liegen entsprechend zulässige Höchstwerte in der europäischen Union bei 50 mg/kg Kraftstoff /3/. Wasserstoff findet demnach bereits heute Anwendung in der Kraftstoffproduktion.

Darüber hinaus ermöglicht die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger, beispielsweise für mobile Anwendungen, die Realisierung einer energieeffizienteren und ökologischen Mobilität. Vor dem Hintergrund der Nutzung des Wasserstoffs als Kraftstoff bedarf es mittelfristig einer nachhaltigen Bereitstellung des Energiespeichers. In diesem Zusammenhang steht derzeit die Nutzung von Biomassen zur ökologischen H<sub>2</sub>-Produktion im Fokus der Betrachtung. Die Möglichkeit der Verwendung verschiedenartiger biogener Rohstoffe für die H<sub>2</sub>-Erzeugung eröffnet ein großes Herstellungspotenzial.

Im Folgenden wird ein Überblick über die konventionelle Wasserstoff Erzeugung sowie ein Abriss über Möglichkeiten der Wasserstoffherzeugung aus Biomasse gegeben. Des Weiteren erfolgt eine Einordnung der Nutzung biogener Rohstoffe zur H<sub>2</sub>-Erzeugung in das Umfeld der Nutzungskonkurrenz um den begrenzten Rohstoff Biomasse, beziehungsweise Fläche.

## **2 Konventionelle Wasserstoff-Erzeugung**

Die großtechnische Herstellung des farb- und geruchslosen Gases erfolgt heutzutage primär aus fossilen Energieträgern, wie zum Beispiel aus Erdgas und Wasser, mittels der so genannten Methan-Dampf-Reformierung. Weitere gängige Herstellungsprozesse sind die partielle Oxidation von Schwerölen sowie die Elektrolyse von Wasser. Die Methan-Dampf Reformierung ist allerdings das derzeit gängigste Verfahren zur Produktion von Wasserstoff als Industriegas /4/.

Wasserstoff wird einerseits entweder direkt beim Endkunden in so genannten On-site Anlagen erzeugt (Gasproduktionsanlagen vor Ort,

„Captive Hydrogen Producer“), oder fällt bei diversen anderen Prozessen als Nebenprodukt an („By-Product Hydrogen Producer“), welches dann gegebenenfalls vom entsprechenden Hersteller weiter veräußert wird /4/. Der prozentuale Anteil des so erzeugten Wasserstoffs am Gesamtmarkt beträgt an die 93 %. Der Marktanteil des für den freien Markt eigens durch die Industriegase-Hersteller erzeugten Wasserstoffs („Merchant Hydrogen“), liegt demnach bei etwa 7 % /2/. Der Wasserstoffkunde hat somit die Möglichkeit, das Element von einem Industriegase-Hersteller zu beziehen, sich eine H<sub>2</sub>-Produktion vor Ort installieren zu lassen oder das Gas von einem der By-Product Hersteller zu erwerben.

Steigende Kosten für konventionelle, fossile Rohstoffe zur H<sub>2</sub>-Herstellung sowie die Notwendigkeit einer nachhaltigen Wasserstoff Erzeugung für die Nutzung des Gases als Energieträger sind mitunter ursächlich für die Bemühungen zur Realisierung einer regenerativen H<sub>2</sub>-Erzeugung.

### **3 Nutzung biogener Rohstoffe zur nachhaltigen H<sub>2</sub>-Erzeugung**

#### **3.1 Möglichkeiten der nachhaltigen Wasserstoffherzeugung aus biogenen Rohstoffen**

Die Nutzung von Biomassen zur nachhaltigen Erzeugung des Energieträgers Wasserstoff ermöglicht aufgrund verschiedenartiger Bereitstellungspfade ein hohes und auch vielfältiges H<sub>2</sub>-Produktionspotenzial. Unterschiedliche Konversionsverfahren erlauben die Nutzung eines breiten Spektrums an biogenen Ausgangsstoffen, zur direkten als auch zur indirekten H<sub>2</sub>-Produktion. In Abbildung 2 spezifizierte Biomassen lassen sich prinzipiell jeweils für die biogene H<sub>2</sub>-Produktion in den beiden aufgeführten Erzeugungsvarianten nutzen.

Demnach ermöglicht beispielsweise die Fermentation feuchter Biomassen beziehungsweise von Energiepflanzen (z. B. Energiemais) die indirekte Erzeugung des Energieträgers Wasserstoff. Das während der Fermentation anfallende Biogas kann nach entsprechender Aufbereitung im Anschluss in der konventionellen Methan-Dampf-Reformierung in Wasserstoff konvertiert werden. Entsprechende Konzepte zur Bereitstellung des biogenen Methans umfassen auch eine Zertifizierung des Bio-Methan (Abbildung 3) /5/.

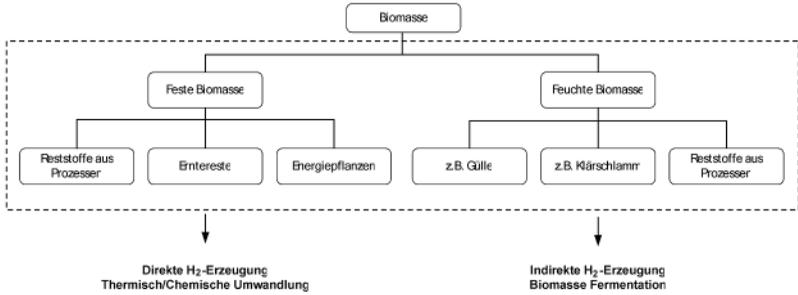


Abbildung 2: Grobe Klassifizierung geeigneter Biomassen für die Bio-Wasserstoff-Herstellung

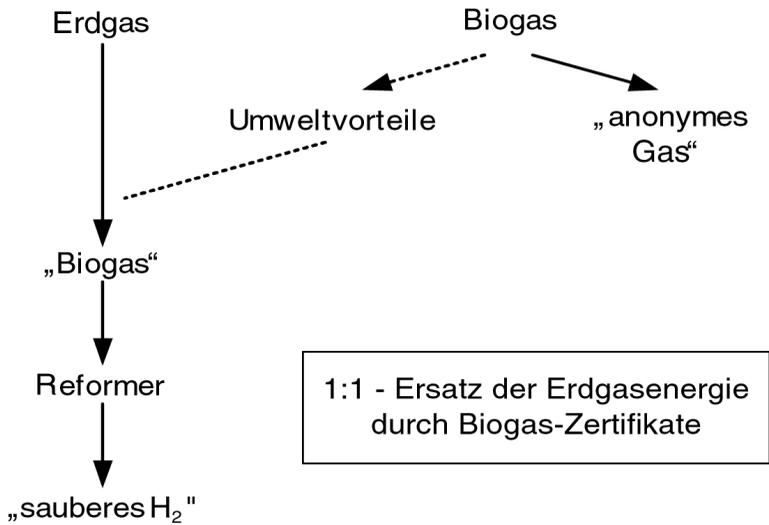


Abbildung 3: Zertifikatsregelung für den indirekten Einsatz von Biogas für die Produktion von Bio-Wasserstoff /5/

Die direkte  $H_2$ -Erzeugung mittels thermo-chemischer Umwandlung erfolgt unter anderem durch Nutzung fester Biomasse, wie holzartiger- oder lignocellulosehaltiger Biomasse. Das bei der Vergasung anfallende wasserstoffreiche Synthesegas wird hierbei im Anschluss durch entsprechende Prozessführung in einen hochreinen Wasserstoff überführt /8/.

Die oben aufgeführten Verfahrensprinzipien ermöglichen demnach die Nutzung von eigens angebauten Energiepflanzen als auch die Verwendung von Reststoffen aus der Land- und Forstwirtschaft und sonstigen Nebenprodukten zur Herstellung von Bio-Wasserstoff.

Einen Überblick über im Weiteren betrachtete Biomassen, zur Produktion von Wasserstoff und alternativen biogenen Kraftstoffen gibt Abbildung 4.

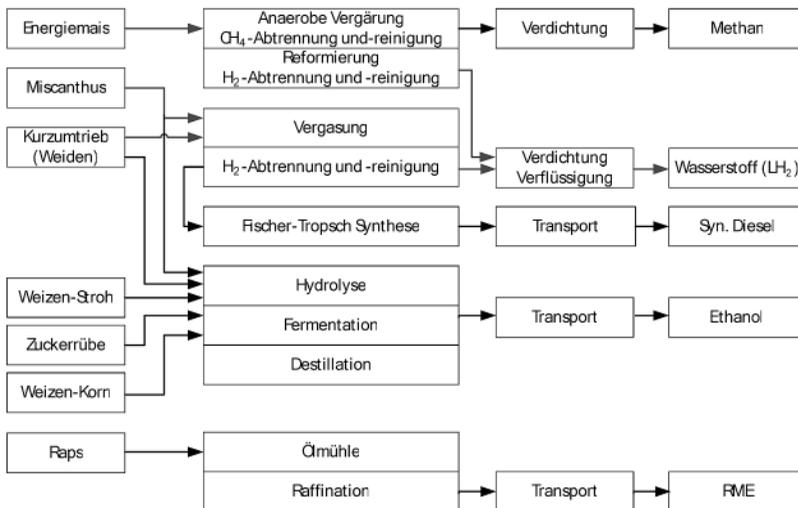


Abbildung 4: Überblick über betrachtete Biomassen zur Produktion von Bio-Wasserstoff und alternativen biogenen Kraftstoffen in Anlehnung an /6/

### 3.2 Einordnung der BtH-Erzeugung

Generell führt die Umwandlung verschiedenartiger Biomassen in biogene Kraftstoffe zu teilweise sehr unterschiedlichen flächenspezifischen Energieerträgen. Diese Brutto-Energieerträge ergeben sich durch variierende energetische Hektarerträge der Energiepflanzen (GJ/ha) /7/ als auch durch eine unterschiedliche Umwandlungseffizienz der relevanten Konversionsverfahren ( $MJ_{\text{Bio}}/MJ_{\text{Fuel}}$ ) /8,9/.

Des Weiteren erfordert die Erzeugung und Bereitstellung biogener Kraftstoffe unterschiedliche Mengen an fossiler Energie, welches durch die Darstellung der Netto-Energieerträge berücksichtigt wird. Der flächenspezifische Netto-Energieertrag ergibt sich durch Abzug des fossilen Primärenergieaufwands entlang des gesamten Bio-Kraftstoff-Pfades, vom Brutto-Energieertrag /10/.

Das Ergebnis einer entsprechenden Literaturrecherche bezüglich Daten zum Anbau verschiedener biogener Rohstoffe und deren jeweilige Umwandlung in einen Kraftstoff ist statistisch aufbereitet in Abbildung 5 dargestellt. Die Streubreite der Ergebnisse zu den Brutto- und Netto-Energieerträgen werden durch den jeweiligen Fehlerbalken aufgezeigt und sind primär auf schwankende Angaben zu den Hektarerträgen der entsprechenden Energiepflanzen zurückzuführen. Unterschiedliche Angaben zu Umwandlungswirkungsgraden in der Literatur haben einen geringen Einfluss auf die Streuung der Energie-Ertragswerte /8/.

Abbildung 5 berücksichtigt im Falle der Wasserstoffpfade auch die energetischen Aufwendungen für die Verflüssigung. Für sämtliche aufgeführten Biokonversionspfade ist der jeweilige Strombedarf als regenerativ gedeckt angenommen und als solches bilanziert. Es wird deutlich, dass die thermo-chemische  $H_2$ -Produktion verfahrensbedingt nur geringe Mengen an fossiler Energie entlang der Bereitstellungskette benötigt. Ähnlich verhält es sich bei der Fermentation von Energiepflanzen, und anschließenden direkten beziehungsweise indirekten Nutzung des so erzeugten Bio-Methans.

Für eine Einordnung der Bio-Wasserstoff-Produktion und dessen Nutzung gegenüber alternativen Nutzungspfaden der biogenen Rohstoffe bedarf es einer ganzheitlichen Analyse der relevanten Prozessketten. Die vergleichende Betrachtung muss neben dem Anbau des biogenen Roh-

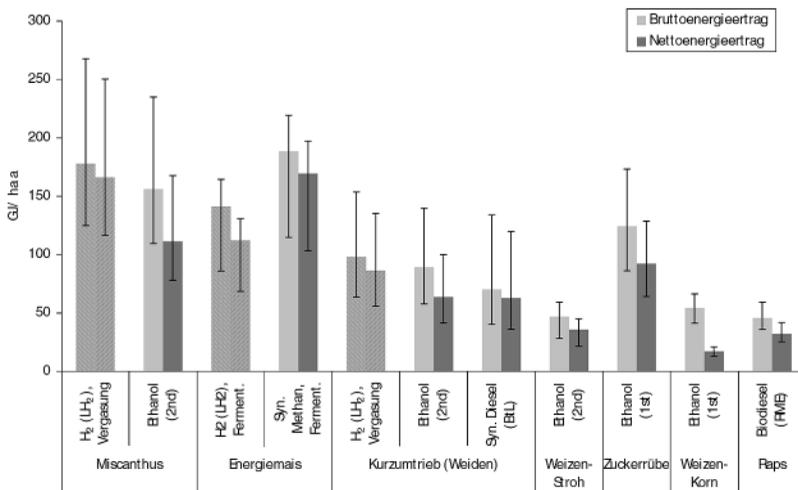


Abbildung 5: Gegenüberstellung des Brutto- und Netto-Energieertrages für diverse Biokraftstoff Produktionspfade /8/

stoffs und dessen Umwandlung in einen Kraftstoff auch die Nutzung des Kraftstoffs im relevanten Antriebskonzept berücksichtigen und demnach die Effizienz des jeweils geeigneten Fahrtriebese /9, 11/.

Denn im Allgemeinen ist die Verfügbarkeit von Flächen für den Anbau von Energiepflanzen sowie das Potenzial an land- und forstwirtschaftlichen Reststoffen begrenzt. Eine Einschränkung ergibt sich aus einem generell begrenzten Potenzial der Ressource Fläche sowie aus anderweitigen Nutzungspfaden für biogene Roh- und Rest-Stoffe, wie beispielsweise für die Strom- und Wärmebereitstellung /12/.

Umso entscheidender ist es daher, dass für die Biokraftstoffproduktion verfügbare Ackerland und verfügbare Potenzial an biogenen Roh- und Rest-Stoffen möglichst effizient zur Bereitstellung von Mobilität zu nutzen. Somit bildet in der folgenden Betrachtung die verfügbare Fläche als natürlich begrenzte Ressource die Basis für eine ganzheitliche Gegenüberstellung relevanter Nutzungspfade. Im Fokus steht somit die eigent-

liche Zielgröße, die flächenspezifisch bereitgestellte Mobilität (ausgedrückt in km/ha · Jahr).

Vor diesem Hintergrund ist in Abbildung 6 die Anzahl an versorgbaren Pkws pro 1 Mio. ha Anbaufläche und Jahr dargestellt /8/. Hierfür werden die Daten zu den Brutto- und Netto-Energieerträgen aus Abbildung 5 auf 1 Mio. ha Fläche bezogen und mit dem Energiebedarf des jeweiligen Antriebskonzeptes kombiniert. Als Fahrtriebe sind für sämtliche Biokraftstoffe Verbrennungsmotoren dargestellt, für den Bio-Wasserstoff ist zusätzlich der hocheffiziente Energiewandler Brennstoffzelle berücksichtigt. Annahmen für den teilweise unterschiedlichen Verbrauch der Fahrtriebe entstammen /9/ und beziehen sich auf den Verbrauch eines normierten Kleinwagens im neuen europäischen Fahrzyklus (NEDC). Annahmen bezüglich der durchschnittlichen Fahrleistung eines Pkws in Deutschland entstammen /13/ und betragen 15.000 km/Jahr.

Der Vergleich von Abbildung 5 mit Abbildung 6 macht deutlich, dass insbesondere die Nutzung von biogen erzeugtem Wasserstoff in der Brennstoffzelle alternativen Biomasse Nutzungspfaden bezüglich versorgbarer Pkws pro Flächeneinheit überlegen ist. Die Nutzung von Wasserstoff im Verbrennungsmotor erweist sich ebenfalls als äußerst flächeneffizient.

Für eine weitergehende Evaluierung und Einordnung der Bio-Wasserstoff Pfade erfolgt die Betrachtung ökologischer Kriterien auf Basis der realisierbaren Mobilität. Hierfür werden flächenspezifische Aufwendungen an fossiler Primärenergie und flächenspezifische Emissionen an CO<sub>2</sub>-Äquivalent auf Basis der bereitgestellten Mobilität, sprich auf Basis der fahrbaren Kilometer, für jeden Pfad betrachtet /8/. In Abbildung 7 und Abbildung 8 ist das Ergebnis dieser Untersuchung graphisch dargestellt; für die jeweils fahrbaren Kilometer sind im Folgenden die entsprechenden Mittelwerte der jeweiligen Konversionspfade angenommen. Ein fossiler Primärenergiebedarf fällt unter anderem bei der Produktion der biogenen Kraftstoffe sowie bei der Kultivierung der relevanten Rohstoffe an.

Die geringen Aufwendungen an fossiler Primärenergie im Falle des Wasserstoffs erklären sich durch eine sehr energieeffiziente Produktion des Energieträgers, sowie durch eine entsprechend hohe Bereitstellung an Mobilität (km/ha · Jahr – vgl. Abbildung 6).

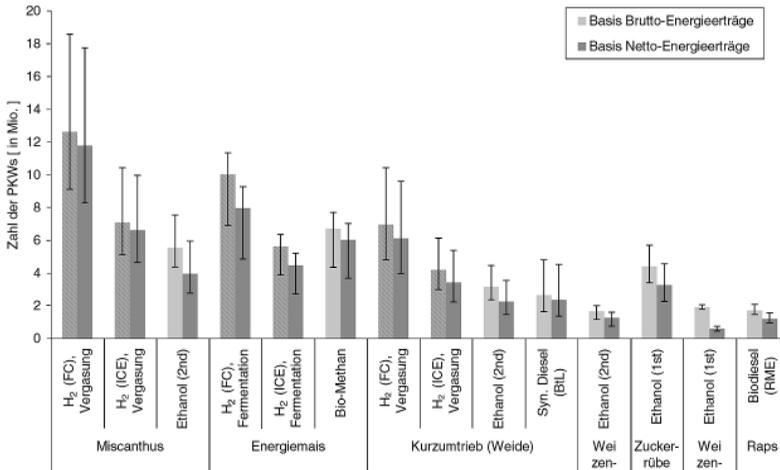


Abbildung 6: Anzahl „versorgbarer“ Pkws für diverse Varianten an Rohstoff & Antriebskonzepten pro 1 Mio. ha Anbaufläche /8/

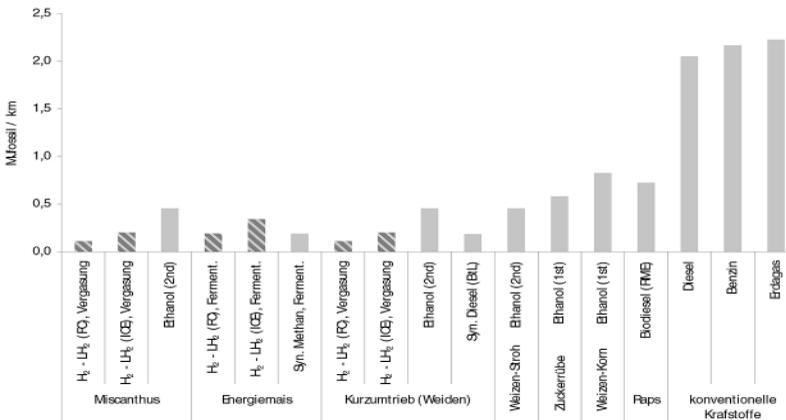


Abbildung 7: Vergleichende Betrachtung des kilometerspezifischen fossilen Primärenergiebedarfs diverser biogener Kraftstoff-Erzeugungs- und Nutzungspfade /8/

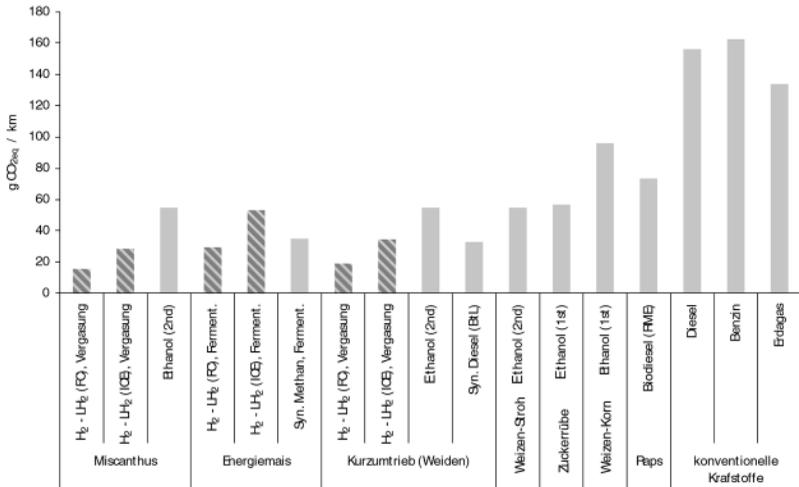


Abbildung 8: Vergleichende Betrachtung des kilometerspezifischen Emissionen an CO<sub>2</sub>-Äquivalent diverser biogener Kraftstoff-Erzeugungs- und Nutzungspfade [8]

Des Weiteren wird deutlich, dass die Bio-Wasserstoffpfade bezüglich kilometerspezifischer CO<sub>2</sub>-Emissionen ebenfalls äußerst günstig abschneiden.

#### 4 Distributionskonzepte

Die Integration der nachhaltigen Erzeugung des Energieträgers Wasserstoff in die bestehende Wasserstoff-Produktions- und Bereitstellungs-Infrastruktur ermöglicht die Realisierung von erheblichen ökonomischen Synergien. Diese ergeben sich beispielsweise durch die Nutzung bereits existierender Anlagenkomponenten, vorhandener Distributionsstrukturen sowie sonstiger relevanter Vorrichtungen (Abbildung 9).

Gerade in der frühen Phase der Nutzung von Wasserstoff als Energieträger im mobilen Bereich ist die zentrale Produktion des Energieträgers

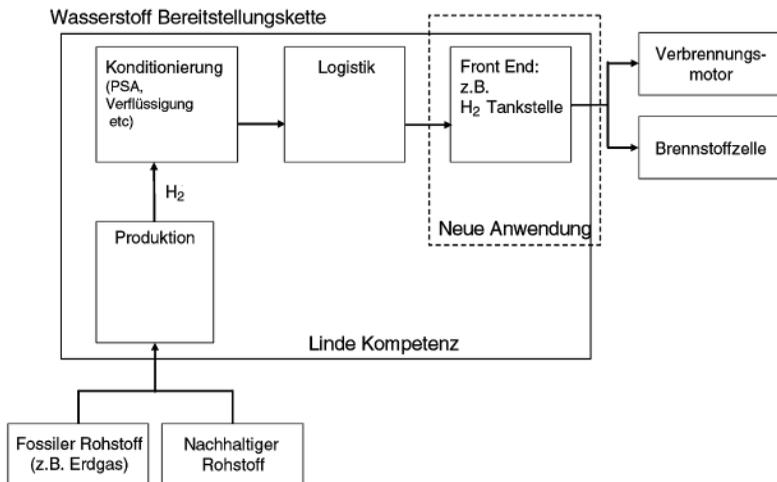


Abbildung 9: Integration der nachhaltigen  $H_2$ -Erzeugung in die konventionelle Wasserstoff-Bereitstellungskette

und die anschließende Distribution in die Nachfragezentren ökonomisch wie ökologisch sehr sinnvoll /14/.

Die Lieferform und Logistik des Wasserstoffs werden generell von der Art des nachgefragten Gases, ob flüssig oder gasförmig, sowie von der jeweiligen Bedarfsmenge und Lieferdistanz bestimmt. Um sich den Bedürfnissen des Endverbrauchers anzupassen, haben sich in der Vergangenheit folgende, zum Teil sehr flexible Lieferkonzepte für die Bereitstellung von Wasserstoff bewährt. Insbesondere die Distribution von Flüssigwasserstoff hat sich als äußerst flexibel erwiesen (Abbildung 10).

Im Falle der Verwendung von  $H_2$  als Energieträger ermöglicht die Anlieferung von  $LH_2$  beispielsweise an eine Tankstelle, die Nutzung des Gases in flüssiger Form, beziehungsweise nach erfolgter Verdampfung und Kompression, als Druckgas. Eine mit  $LH_2$  versorgte Tankstelle kann darüber hinaus ohne weiteres an eine steigende Wasserstoffnachfrage an der Tankstelle adaptiert werden. Dies wiederum ist gerade in der frühen Phase einer  $H_2$ -Infrastruktur, mit einer zunächst geringen und über die

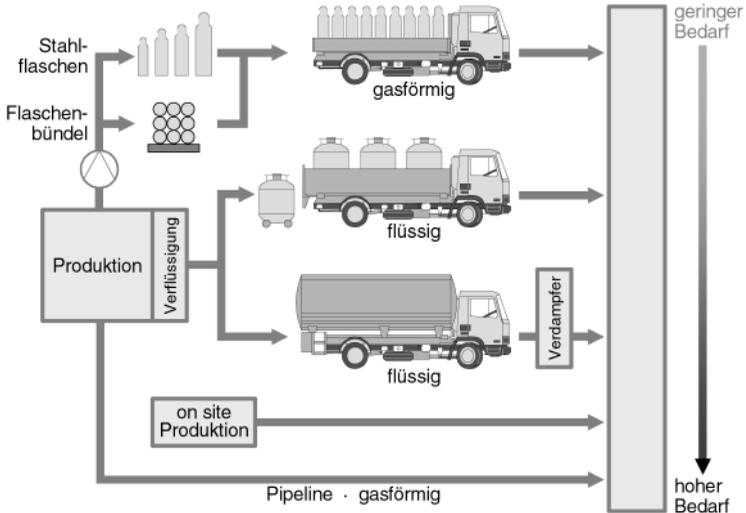


Abbildung 10: Diverse Logistikkonzepte zur Wasserstoffversorgung

Zeit rasch steigenden Nachfrage nach dem Energieträger, von entscheidender Bedeutung /15/.

## 5 Schlussfolgerung und Ausblick

Als Schlussfolgerung der aufgeführten Betrachtung lässt sich festhalten, dass die Produktion von Bio-Wasserstoff aus energetischer sowie ökologischer Perspektive eine äußerst effiziente Variante der Bereitstellung eines Biokraftstoffs ist. Eine Einordnung relevanter Parameter der Bio-Wasserstoff Produktion in das Umfeld alternativer Nutzungspfade auf Basis der knappen Ressource Fläche hat gezeigt, dass der Wasserstoff eine überlegene flächenspezifische Mobilität bereitstellen kann, bei minimalen kilometer-spezifischen Aufwendungen an fossiler Primärenergie sowie minimalen Emissionen an CO<sub>2</sub>-Äquivalent. Ziel muss es von daher sein, entsprechende Technologien zur Produktion regenerativen Wasserstoffs weiter in Richtung Marktreife zu forcieren.

Die diversen Verfahren für die thermo-chemische Umwandlung von Biomasse zur direkten H<sub>2</sub>-Produktion befinden sich noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium. Teilweise sind jedoch schon klein- bis mittel-skalierte, pre-kommerzielle Anlagen realisiert.

Die indirekte H<sub>2</sub>-Produktion hingegen, durch Fermentation von Biomasse mit einer anschließenden Nutzung des aufbereiteten Bio-Methans in der Methan Dampf Reformierung, ist bereits Stand der Technik und entsprechend realisierbar.

## 6 Literatur

- /1/ Citigroup/Smith Barney: Industrial gases. London, 2005
- /2/ Deutsche Bank: Industrial Gases – Improving growth. London, 2005
- /3/ Richtlinie 2003/17/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren. 2003
- /4/ Stubinitzky, A., Reijerkerk C. J. J.: Know your Hydrogen supply options. Chemical Engineering Magazin, April 2006
- /5/ Weller, T.; TÜV-Süd: Zertifizierungskonzept für „sauberen Wasserstoff“. München, 2004
- /6/ Schindler, J., Weindorf, W.; LBST: Einordnung und Vergleich biogener Kraftstoffe – „Well-to-Wheel“-Betrachtungen. Technologiefolgenabschätzung – Theorie und Praxis Nr. 1, 15. Jg., April 2006
- /7/ Kaltschmitt, M.: Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren: Berlin, 2001
- /8/ Stubinitzky, A.; The Linde Group, Linde Gas Division: Interne Studie zu energetischen, ökologischen und weiteren relevanten Parametern von Biokraftstoffen. Unveröffentlicht, 2006
- /9/ Concawe/EUCAR: Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the european context. Brussels, 2005
- /10/ Specht, M., Zuberbühler, U., Bandi, A.; ZSW: Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen – Potentiale, Herstellung, Perspektiven. Stuttgart, 2004
- /11/ Dreier, T.: Ganzheitliche Systemanalyse und Potentiale biogener Kraftstoffe – Dissertation TU München. München, 2000
- /12/ Igelspacher, R.: Methode zur integrierten Bewertung von Prozessketten am Beispiel der Ethanloerzeugung aus Biomasse – Dissertation TU München. München, 2006

- /13/ Kraftfahrt Bundesamt: Statistische Mitteilung – Reihe 2. 2005
- /14/ Ogden, J.; UC Davis: Strategies for Building a Hydrogen Infrastructure – Präsentation vor dem „California Air Resource Board“. September 2006
- /15/ Reijerkerk, J.; The Linde Group, Linde Gas Division: Hydrogen Filling Stations Commercialisation – Diplomarbeit University of Hertfordshire. Unterschleißheim, 2001

*Anschrift der Autoren:*

*Dipl.-Ing. Alexander Stubinitzky*

*Projekt Ingenieur*

*C. J. J. Reijerkerk BEng (Hons) MSc*

*General Manager*

*Global Programme and Strategy*

*Linde AG*

*Linde Gas Division – Hydrogen Solutions*

*Seitnerstraße 70*

*82049 Pullach*

*alexander.stubinitzky@linde-gas.com*

# Die ökonomische Stellung von Wasserstoff im Vergleich mit anderen Energieträgern

*N. Schmitz,  
meo Consulting Team*

Vor dem Hintergrund der aktuellen politischen Diskussionen gibt der Beitrag einen Überblick über die ökonomische Stellung von Wasserstoff im Vergleich mit anderen Energieträgern. Zunächst wird die wirtschaftliche Bedeutung von Biokraftstoffen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen beleuchtet, bevor Wasserstoff mit anderen alternativen Kraftstoffen verglichen wird. Auf dieser Basis erfolgt dann auch eine abschließende Bewertung von Wasserstoff.

## **1      Wirtschaftliche Bedeutung von Biokraftstoffen**

Die globale Nachfrage nach Kraftstoffen für den Verkehrssektor belief sich im Jahr 2005 auf 1,58 Mrd. t Erdöläquivalente. Ottokraftstoffe machten 58 %, Dieselmotorkraftstoffe 38 % des Gesamtmarktes aus. Bis 2020 soll die Nachfrage nach Ottokraftstoff um rund 27 % ansteigen, die Nachfrage nach Diesel sogar um rund 40 % im Vergleich zu 2005. Insbesondere in Asien wächst die Nachfrage mit rund 2,3 % p. a. stark, während in der EU28 nur noch ein Wachstum von 0,3 % p. a. erwartet wird. In Nord- und Lateinamerika soll die Nachfrage um 1,4 % bzw. 1,7 % p. a. zunehmen. Diesem starken Wachstum stehen auf der Angebotsseite tiefgreifende strukturelle Veränderungen gegenüber. Während die Erdölgewinnung in der Nordsee und in den USA deutlich zurückgeht, steigt die Produktion aus Ölsanden in Kanada und Venezuela. Die Vorkommen in Venezuela sind größer als die geschätzten konventionellen Vorkommen in Saudi Arabien. Kanada wird sich zu einem führenden Ölproduzenten entwickeln und insbesondere den erwarteten Angebotsrückgang aus den USA ausgleichen.

**Alternative Kraftstoffe haben nur einen Anteil von 4% am globalen Kraftstoffverbrauch, der Anteil von Biokraftstoffen beträgt nur 1%**

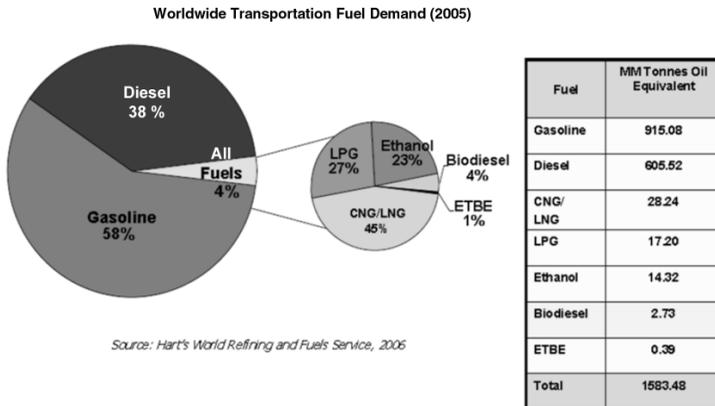


Abbildung 1: Weltweite Nachfrage nach Kraftstoffen

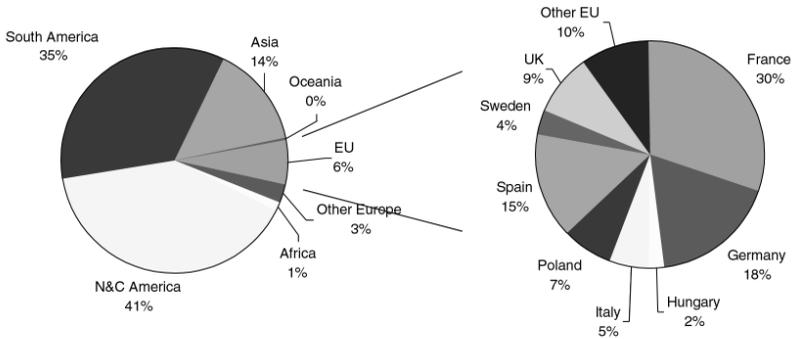
Alternative Kraftstoffe spielen bei der Versorgung des Transportsektors bislang keine signifikante Rolle. Sie haben nur einen Anteil von 4 % am globalen Kraftstoffverbrauch. Der weit überwiegende Teil der alternativen Kraftstoffe ist noch fossiler Natur (LPG, CNG, LNG), Biokraftstoffe haben nur einen Anteil von rund einem % am globalen Kraftstoffverbrauch. Ethanol ist dabei der mit Abstand wichtigste Biokraftstoff, gefolgt von Biodiesel, allerdings mit deutlichem Abstand. ETBE, das aus Isobuten und Ethanol gewonnen wird, spielt mengenmäßig nur eine sehr untergeordnete Rolle. Biokraftstoffe der sog. „zweiten Generation“ wie BtL und Bioethanol aus Lignozellulose sind ökonomisch noch nicht marktrelevant. Dies gilt auch für Bio-Wasserstoff.

In 2006 sollen weltweit rund 50 Mio. m<sup>3</sup> Ethanol produziert werden, nach 45 Mio. m<sup>3</sup> in 2005. Bioethanol wird überwiegend in Nord- und Südamerika produziert, die EU hält mit rund 3,1 Mio. m<sup>3</sup> in 2006 nur einen Anteil von rund 6 % an der Erzeugung. Frankreich ist der wichtigste europäische Ethanolproduzent, gefolgt von Deutschland und Spanien. In Frankreich, Spanien und Deutschland wird Ethanol überwiegend zur ETBE-Herstellung eingesetzt. Lediglich in Schweden wird eine direkte Beimischung (E5) vorgezogen.

**Ökonomisch betrachtet ist Bioethanol der weltweit wichtigste Biokraftstoff**

45 Mio. m<sup>3</sup> Ethanol wurden in 2005 weltweit produziert, in 2006 sollen 50 Mio. m<sup>3</sup> erreicht werden

Nur rund 2,7 Mio. m<sup>3</sup> wurden 2005 in der EU produziert, für 2006 werden 3,1 Mio. m<sup>3</sup> erwartet



Quelle: F.O. Licht

Abbildung 2: Weltweite Ethanolerzeugung

**Die Verwendung von Biodiesel ist bislang in Europa konzentriert**

Die weltweite Biodieselerzeugung erreichte 3,8 Mio. t in 2005

In der EU wurden 3,2 Mio. t in 2005 hergestellt, mehr als die Hälfte davon in Deutschland

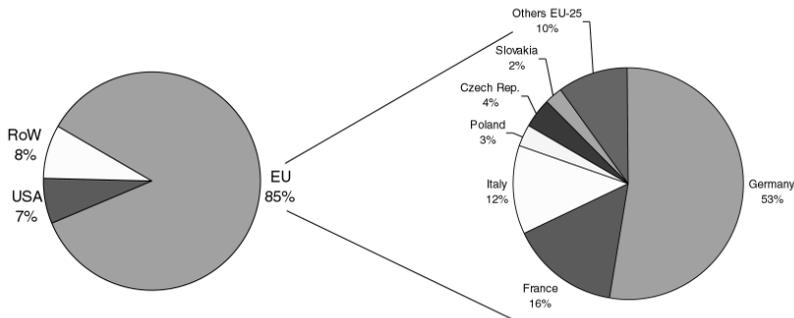


Abbildung 3: Weltweite Biodieselerzeugung

Biodiesel wird bislang primär in Europa produziert: Rund 85 % der weltweiten Erzeugung entfällt auf die EU. Die USA, die derzeit für rund 7 % der weltweiten Ethanolerzeugung verantwortlich sind, bauen ihre Biodieselpkapazitäten erheblich aus. Auch in Brasilien und in zahlreichen Ländern Asiens werden erhebliche Produktionskapazitäten errichtet. In diesen Ländern werden überwiegend regional verfügbare, preisgünstige Palm- und Sojaöle verarbeitet, während in Europa Raps als Rohstoff eingesetzt wird. Deutschland ist der weltweit größte Biodieselhersteller, gefolgt von Frankreich und Italien.

Der weltweite Biokraftstoffmarkt wird auf ein Volumen von 25–30 Mrd. € im Jahr 2006 geschätzt. Der Markt zeigt ein beachtliches Wachstum, das durch die hohen Ölpreise in jüngster Vergangenheit zusätzlich beschleunigt worden ist.

**Der weltweite Biokraftstoffmarkt hat einen Wert von rd. 25 - 30 Mrd. € in 2006. Steigende Ölpreise beschleunigen das Wachstum**

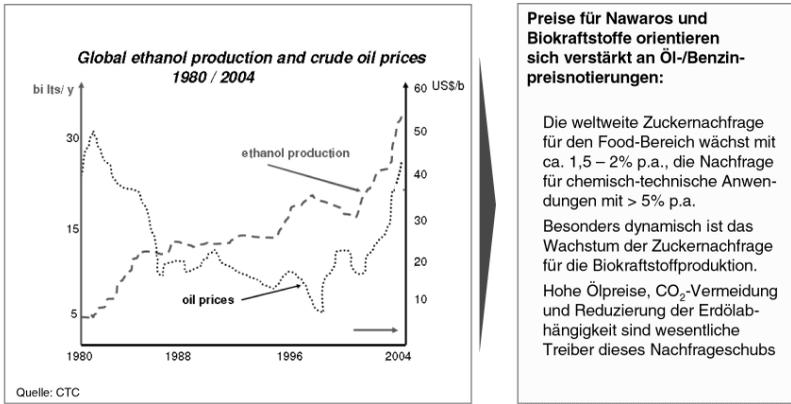


Abbildung 4: Entwicklung des Biokraftstoffmarktes

## 2 Vergleich der verschiedenen Technologien

In den letzten Jahren sind zahlreiche neue Studien erschienen, in denen Biokraftstoffe untersucht, ihre Umweltwirkungen dargestellt und Kosten- sowie Mengenpotenziale abgeschätzt worden sind. Vergleichende Darstellungen, die die relative Vorteilhaftigkeit einzelner Biokraftstoffe anhand ausgewählter Kriterien nachvollziehbar zeigen, fehlten bislang weitgehend. Dieses Defizit wird auch nicht durch die Arbeiten unter Federführung des BMVBW zur sog. „Kraftstoffmatrix“ behoben. Deshalb haben BMELV/FNR eine Studie unterstützt, die aktuelle Erkenntnisse aus anerkannten Studien vergleichend gegenüberstellt und die Ergebnisse transparent macht. Die Studieneerstellung wurde vom meó Consulting Team geleitet. Zahlreiche Partner aus Wissenschaft und Wirtschaft haben dazu beigetragen, dass hier keine „Elfenbeinturm-Studie“ entstanden ist, sondern dass eine wissenschaftlich fundierte Studie unter Einbezug des Wissens von führenden Unternehmen entlang der Wertschöpfungskette entstehen konnte. Die Bewertung der verschiedenen Kraftstoffe erfolgte damit auf der Basis aktueller Technologien. Aus der Auswertung der Studien, dem systematischen Vergleich der Biokraftstoffe sowie der Bewertung der ökonomischen Wirkungen werden abschließend Empfehlungen und Handlungsbedarfe abgeleitet. Die Studie wurde in 2005/06 erstellt und von der FNR publiziert.<sup>1</sup>

Neben Bio-Wasserstoff wurden sechs weitere Biokraftstoffe für den Vergleich ausgewählt. Weitere Biokraftstoffe wie Dimethylether, Pyrolyseöle, HTU-Diesel oder Butanol spielten zum Zeitpunkt der Studieneerstellung nur eine untergeordnete Rolle und wurden deshalb nur nachrangig berücksichtigt.

Bei der Erstellung der Studie hat es sich als problematisch gezeigt, dass der Erkenntnisstand bei den einzelnen Biokraftstoffen unterschiedlich ausgeprägt ist. Während bei Biodiesel und Pflanzenöl das Wissen hinreichend für eine belastbare Analyse und Bewertung ist, ist dies bei Bioethanol aus Lignozellulose, bei BtL und bei der Nutzung von Biogas als Kraftstoff nicht der Fall. Kommerziell betriebene Produktionsanlagen sind bislang nicht im Betrieb, und technisch wie ökonomisch ausgereifte Verfahren sind noch nicht verfügbar. Noch problematischer ist die Situation

---

<sup>1</sup> FNR (Hrsg.): Biokraftstoffe. Eine vergleichende Analyse, Berlin 2006.

<b>Biodiesel</b>	Überwiegend produziert aus Rapsöl. In Deutschland in unterschiedlichen Einsatzformen am weitesten etablierter Biokraftstoff
<b>Reines Pflanzenöl (rP)</b>	Einsatz beschränkt sich bislang vor allem auf den gewerblichen Schwerlastverkehr
<b>Bioethanol</b>	Weltweit am stärksten verbreiteter Biokraftstoff, der aus Zuckerrohr (südliche Hemisphäre) oder Getreide (nördliche) hergestellt wird
<b>Bioethanol Lignozellul.</b>	Aus Gras, Stroh, Holz, Rest- und Abfallprodukten produziertes Ethanol. Technologie noch nicht im Markt
<b>BtL</b>	Mittels thermochemischer Umwandlung mit anschließender Synthese produzierte Biokraftstoffe, die grundsätzlich aus jeder Art von Biomasse gewonnen werden können.
<b>Biogas</b>	Regenerative Alternative zur Nutzung fossilen Erdgases und Möglichkeit der Biogasnutzung über die Stromerzeugung hinaus
<b>Wasserstoff</b>	Zukunftsoption der regenerativen Wasserstoffproduktion für die mobile Anwendung im Verbrennungsmotor und in der Brennstoffzelle

Abbildung 5: Sieben Biokraftstoffe im Vergleich

bei Wasserstoff. Bis zur kommerziellen Anwendung ist es noch ein weiter Weg; die Angabe von fundierten Werten für die ausgewählten Kriterien ist von daher erschwert. Da Wasserstoff aber einen breiten Raum in der Diskussion einnimmt, wurde er – trotz der großen Unsicherheiten – in die Darstellung mit einbezogen.

Zur vergleichenden Bewertung der Biokraftstoffe wurden folgende Kriterien zugrunde gelegt:

- **Bruttokraftstofftertrag (GJ/ha bzw. 1 Kraftstoffäquivalente/ha):** Der Bruttokraftstofftertrag/ha ist der Indikator für die Darstellung der Flächenproduktivität, d. h. für die mögliche Energiemenge der jeweiligen Biokraftstoffe, die pro ha produziert werden können.
- **Nettoenergieertrag (GJ/ha):** Der Nettoenergieertrag je ha ist die entscheidende Größe zur Feststellung der jeweils tatsächlich eingesparten Primärenergie je ha.
- **Erzeugungspotenzial:** Das Erzeugungspotenzial in % des substituierten Kraftstoffs ist entscheidend, um die Möglichkeit jedes Biokraftstoffs für sich allein betrachtet als Substitut für den zu ersetzenden fossilen Kraftstoff abzuschätzen. Es wird von einer Reihe schwer prognostizierbarer Faktoren, bspw. technologische Entwicklungen, Ertragsentwicklung in der Landwirtschaft, Flächen- und Nutzungskonkurrenzen, zukünftige relative Preise etc. bestimmt, so dass nur grobe Annäherungen möglich sind.
- **Produktionskosten (€/GJ):** Produktionskosten der Biokraftstoffe untereinander und im Vergleich zum fossilen Substitut sind der Hauptindikator für die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Biokraftstoffen. Für das fossile Substitut wurde in der Studie ein Rohölpreis von 50 \$/barrel zugrunde gelegt.
- **Internationale Wettbewerbsfähigkeit:** Auch Biokraftstoffe werden zunehmend zu einem international gehandelten Produkt. Da die Ausgangsbedingungen der Produktion in einzelnen Ländern unterschiedlich sind, bestehen auch unterschiedliche Produktionskosten.
- **CO<sub>2</sub>e-Einsparung/ha:** Ein Hauptziel der Förderung von Biokraftstoffen ist die Treibhausgasvermeidung. Die Darstellung der möglichen CO<sub>2</sub>e-Einsparungen ist damit ein entscheidendes Kriterium.
- **CO<sub>2</sub>e-Vermeidungskosten:** Die Vermeidungskosten sind ein wichtiger Indikator für die Effizienz klimapolitischer Maßnahmen und

erlauben eine Bewertung des Einsatzes der unterschiedlichen Biokraftstoffe zur Treibhausgasvermeidung.

- **Aufwand Markteinführung:** Der Aufwand für die Markteinführung ist ein wichtiges Kriterium, um Anhaltspunkte zur unterschiedlichen Marktreife der Biokraftstoffe und die notwendige Förderung zum Ausgleich ihres Kostennachteils zu bekommen.

Für das Jahr 2005 ergibt sich damit folgende Vergleichsmatrix (siehe Seite 58):

Ein Vergleich der Produktionskosten zeigt, dass reines Pflanzenöl der mit Abstand kostengünstigste Biokraftstoff ist, gefolgt von Biodiesel und Bioethanol. BtL und Bioethanol aus Lignozellulose sind etwa doppelt so teuer wie reines Pflanzenöl. Die Produktionskosten von Bio-Wasserstoff wurden auf 26–37 €/GJ geschätzt.

Wasserstoff wird heute überwiegend und am kostengünstigsten mittels Dampfreformierung aus Erdgas, Erdöl und Kohle gewonnen. Die größten Produktionskapazitäten bestehen in den USA. Die Dampfreformierung ist technisch etabliert. Jedoch bestehen weitere Optionen, u. a. die Produktion aus Biomasse durch die Freisetzung von Wasserstoff bspw. bei der Vergasung. Hier wird dann von Bio-Wasserstoff gesprochen. Das Erzeugungspotenzial ist hoch, da nahezu alle Biomasse eingesetzt werden kann.

Die Technik ist noch in der Erprobungsphase. Die Kosten sind entsprechend dem niedrigen heutigen Produktionsvolumen relativ hoch. Der Kraftstoff benötigt separate aber dennoch gut integrierbare Technologie an den Tankstellen. Eine öffentliche Tankstellen-Infrastruktur fehlt und mit einer breiten Markteinführung ist erst ab 2015 zu rechnen. Unternehmensvertreter der Fa. Linde, die im Herbst 2006 eine weitere Wasserstoff-Tankstelle in München eröffnete, schätzen, dass die Wasserstoff-Fahrzeugflotte in Europe bis zum Jahr 2020 auf sechs Mio. Fahrzeuge anwachsen kann.

Wasserstoff kostet rund das 1,5–2fache von Benzin und Diesel. Werden auch Lagerung und Transport berücksichtigt, erhöhen sich die Kosten noch mal erheblich. Dabei ist aber zu bedenken, dass Brennstoffzellen-Fahrzeuge im Vergleich zu herkömmlichen Fahrzeugen nur etwa die Hälfte an Energie für eine zurückgelegte Strecke benötigen. Bei regenera-

**Pflanzenöl weist die niedrigsten Produktionskosten im Jahr 2005 auf**

	Biodiesel	Reines Pflanzenöl	Bioethanol aus Zucker bzw. Stärke	Bioethanol aus Lignozellulose	BiL	Biogas (Biomethan aus Silomats)	Bio-Wasserstoff
Bruttokraftstoff-ertrag (GJ/ha bzw. 1 Kraftstoff-äquivalente/ha)	51 / 1408	51 / 1420	Zucker: 132 / 4054 Stärke: 54 / 1660	21 / 640	135 / 3907	178 / 4977	160 / 4742
Netto-energieertrag (GJ/ha)	38	35	Zucker: 88 Stärke: 30	18*	118	113	120
Erzeugung (oder Substitution) fossilen Kraftstoffs)	5,5	ca. 0,7	Zucker: 0 Stärke: 1,0	0	0	0	0
Produktionskosten (€/GJ)	19	14	Zucker: 24 Stärke: 22	30	30	21	26 - 37
Internationale Wettbewerbsfähigkeit	Faktor 1,2 bis 1,3	Faktor 1,3	im Vergleich zu BRA: Faktor 2,5	k.A.	k.A.	z.Z. kein internationaler Wettbewerb	k.A.
CO <sub>2</sub> -Einsparung t/ha	3,4	3,3	Zucker: 7,2 Stärke: 2,9	1,6	10	ca. 8	k.A.
CO <sub>2</sub> -Vermeidungskosten (€/t CO <sub>2</sub> )	154	83	Zucker: 290 Stärke: 252	295	272	273	k.A.

Abbildung 6: Vergleichsmatrix Biokraftstoffe 2005

**Weitere Kostensenkungen werden bis zum Jahr 2015 erwartet**

	Biodiesel	Reines Pflanzenöl	Bioethanol aus Zucker bzw. Stärke	Bioethanol aus Lignozellulose	BiL	Biogas (Biomethan aus Silomais)	Bio-Wasserstoff
Bruttokraftstoff-ertrag (GJ/ha bzw. I Kraftstoff-äquivalente/ha)	60 / 1656	60 / 1670	Zucker: 156 / 4776 Stärke: 68 / 2089	25 / 756*	158 / 4558	k.A. / k.A.	k.A.
Netto-energieertrag (GJ/ha)	45	41	Zucker: 104 Stärke: 38	21	138	k.A.	k.A.
Erzeugungspotential substituieren fossilen Kraftstoffe)	7	7	Zucker: 8,3 / 1,6 Stärke: 53,2 / 10,6	20,5 / 4,1	15,5**	hoch	Hoch, da nahezu alle Biomasse einsetzbar
Produktionskosten (€/GJ)	19	14	Zucker: 22 Stärke: 20	24	16	20	k.A.
Internationale Wettbewerbsfähigkeit	Faktor 1,3	Faktor 1,3 bis 1,4	Im Vergleich zu BRA: bis Faktor 2	Im Vergleich zu BRA: bis Faktor 2	k.A	k.A.	k.A.
CO <sub>2</sub> -Einsparung t/ha	4	3,8	Zucker: 8,5 Stärke: 3,7	2,1	12	k.A.	k.A.
CO <sub>2</sub> -Vermeidungskosten (€/t CO <sub>2</sub> )	145	78	Zucker: 276 Stärke: 220	179	115	k.A.	k.A.
Aufwand Markteinführung	Ausgleich Kostennachteil weiter nötig	Ausgleich Kostennachteil weiter nötig	Ausgleich Kostennachteil weiter nötig	Ausgleich Kostennachteil, weiter F&E	Ausgleich Kostennachteil, weiter F&E	Ausgleich Kostennachteil ggü. Ergas, Aufbau Infrastr.	Fördg. Markt-einführung, selektiv F&E

Abbildung 7: Vergleichsmatrix Biokraftstoffe 2015

tiver Produktion und Einsatz in der Brennstoffzelle entstehen weder Treibhausgasemissionen noch lokal wirkende Abgase.

Bei der Verwendung von Biomasse zur Wasserstofferzeugung können hohe Kraftstoffträge pro Hektar erzielt werden. Bio-Wasserstoff erreicht mit 4.742 Litern Kraftstoffäquivalente fast den Wert des Spitzenreiters Biogas (4.977 Liter). Die Ausbeute ist damit deutlich höher als bei den derzeit im Markt befindlichen Kraftstoffen wie Biodiesel (nur 1.408 Liter) oder Bioethanol aus Stärke (1.660 Liter). Unterstellt wurden 90 kg Wasserstoff pro t Biomasse und ein Ertrag von 15 t Biomasse pro ha.

Bis zum Jahr 2015 werden weitere Kostensenkungen erwartet, insbesondere bei den neuen Technologien.

Auf die erheblichen Unsicherheiten durch Marktpreisschwankungen bei den Roh- und Einsatzstoffen, den Kuppel- und Endprodukten sowie den fossilen Substituten soll an dieser Stelle ausdrücklich hingewiesen werden. Diese haben einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der Bewertungskriterien von Biokraftstoffen wie Produktionskosten, Treibhausgasvermeidungskosten, internationale Wettbewerbsfähigkeit und den Aufwand für die Markteinführung. Dies gilt insbesondere auch für den Rohölpreis und damit auch für die Produktionskosten fossiler Kraftstoffe.

Erhebliche Auswirkungen auf die Produktionskosten haben die Rohstoffkosten, wie das Beispiel Biodiesel zeigt. Rapsöl war in 2005 fast 100 €/t teurer als Sojaöl und rund 200 €/t teurer als Palmöl. Bei einer Beimischung von 5 % Biodiesel zu Diesel könnten rund 300 Mio. € p. a. Rohstoffkosten eingespart werden, wenn Rapsöl durch Palmöl substituiert werden würde.

Durch neue Technologien können die Kosten gesenkt und die Treibhausgaseinsparungen erhöht werden. Auch neue Rohstoffe lassen sich dabei erschließen. Die Fa. Neste Oil beispielsweise setzt ein neues Verfahren zur Herstellung eines „2<sup>nd</sup> generation Biodiesel“ ein, das die Verarbeitung verschiedener Öle und tierischer Fette zu einem „Low emission diesel fuel“ ermöglicht. Derartige Entwicklungen haben erhebliche Auswirkungen auf die relative Wettbewerbsposition der einzelnen Biokraftstoffe untereinander. Auch bei Bio-Wasserstoff wird davon ausgegangen, dass aufgrund von technologischen Verbesserungen sowohl die Kosten als auch die Treibhausgas-Emissionen bei der Bereitstellung und Nutzung noch deutlich gesenkt werden können.

**Erhebliche Auswirkungen auf die Produktionskosten haben die Rohstoffkosten, wie das Beispiel Biodiesel zeigt**

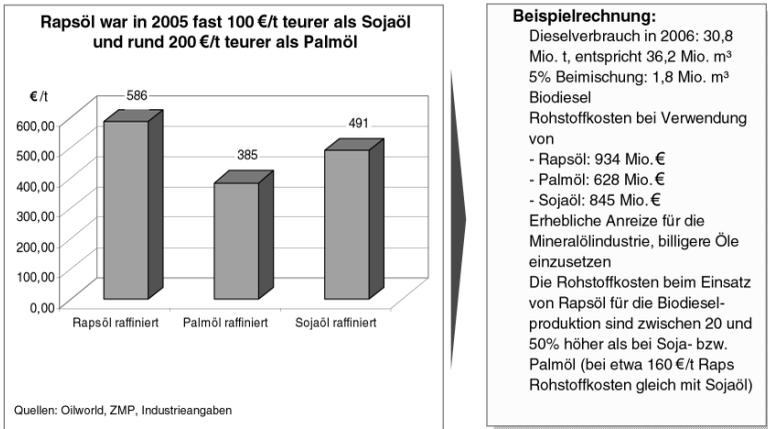


Abbildung 8: Auswirkungen von Rohstoffkosten auf die Produktionskosten

### 3 Bewertung

(Bio-)Wasserstoff als Kraftstoff ist ökonomisch derzeit nicht relevant. Bislang bestehen nur einige Wasserstoffprojekte, v. a. im Linienbusbereich, und es existieren einige wenige öffentliche Wasserstofftankstellen. Weltweit existieren rund 600 Pkw-Versuchsfahrzeuge.

Als Energieträger hat Wasserstoff allerdings erhebliche Vorteile: Wasserstoff ist sauber, ungiftig, sehr gut verfügbar und verursacht keine lokalen Emissionen. Wasserstoff kann sowohl in Verbrennungsmotoren als auch Brennstoffzellen eingesetzt werden, und auch eine industrielle Infrastruktur (Produktion, Lagerung, Transport) ist vorhanden. Die Gesamtemissionen sind abhängig vom Primärenergieeinsatz. Wird Wasserstoff regenerativ gewonnen, sinken die CO<sub>2</sub>-Emissionen erheblich im Vergleich zur konventionellen Erzeugung aus Erdgas durch Dampfreformation.

Allerdings stehen diesen Vorteilen auch einige gewichtige Nachteile entgegen. Die Speicherung ist sehr aufwändig, und auch eine neue Infrastruktur für Betankungen ist erforderlich. Die Kosten für den Aufbau der

Tankstelleninfrastruktur allein werden auf rund 3,5 Mrd. € geschätzt. Finanzierung und Ausbau des Tankstellennetzes sind von daher derzeit nicht absehbar. Die spätere Markteinführung von Bio-Wasserstoff kann durch die Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit konventioneller Biokraftstoffe, z. B. durch den Einsatz neuer Technologien oder kostengünstiger Rohstoffe, erschwert werden.

### Wasserstoff ist zukunftssträftig, wenn er regenerativ hergestellt wird

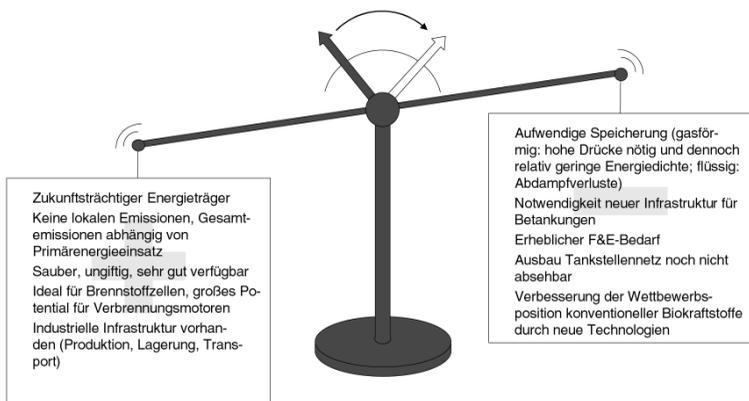


Abbildung 9: Bewertung von Bio-Wasserstoff

Technisch und ökonomisch ist Bio-Wasserstoff noch nicht marktreif. Mit der Markteinführung wird heute auch erst deutlich später gerechnet als noch vor einigen Jahren. Zur Lösung der technischen Herausforderungen sind erhebliche Anstrengungen erforderlich. Andere neue Biokraftstoffe wie BtL und Lignozellulose-Ethanol erscheinen da in einer deutlich besseren Wettbewerbsposition zu sein und werden voraussichtlich früher marktrelevant.

*Anschrift des Autors:*  
Dr. Norber Schmitz  
meo Consulting Team  
Weissenburger Straße 53  
50670 Köln  
schmitz@meo-consulting.com

# **Wasserstoff aus Biomasse – Eine Übersicht**

*T. Gottschau*

*Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*

Es folgen die Folien des Vortrags.

nachwachsende-rohstoffe.de



**Wasserstoff aus Biomasse – Eine Übersicht**

**Beitrag von  
Dr.-Ing. Thorsten Gottschau  
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)**

**Anlässlich des Fachgesprächs  
„Wasserstoff aus Biomasse“  
17./18. Oktober 2006 in Gülzow**

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE  
ROHSTOFFE E. V.  
HILDEBRANDTSTR. 1  
14195 BERGHEIM  
TEL. 030 94 100-100  
FAX 030 94 100-102  
WWW.FNR.DE

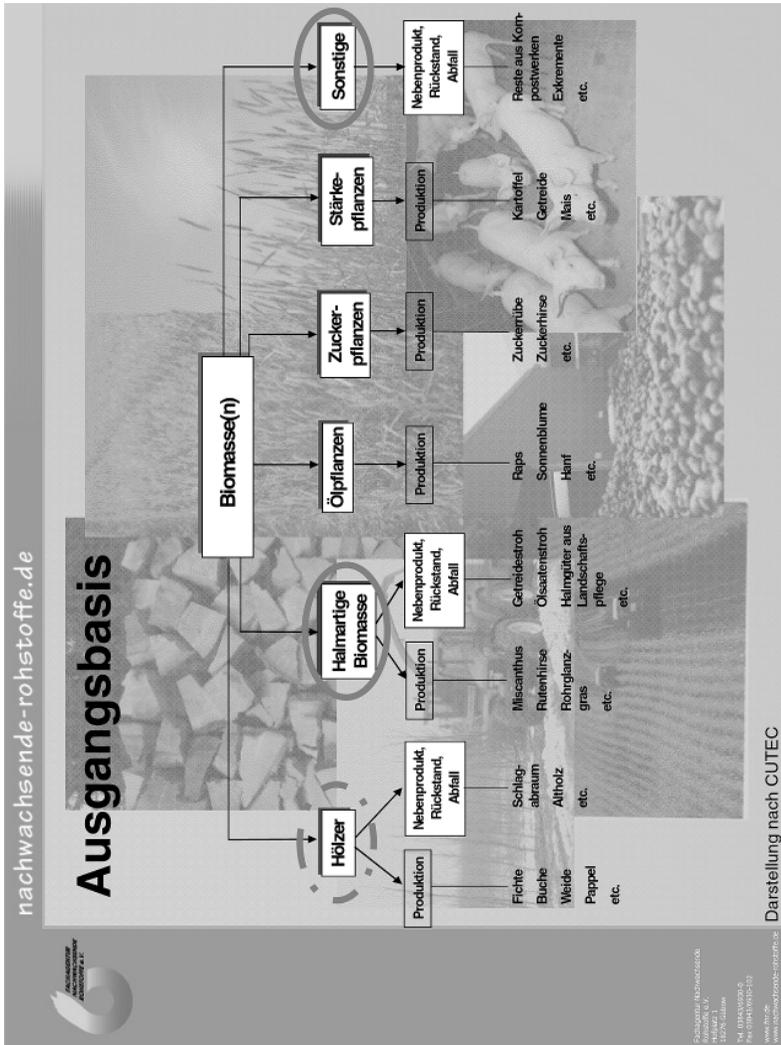
nachwachsende-rohstoffe.de



**Gliederung**

- **Problemstellung**
- **Herstellungsrouten**
- **Ableitungen**

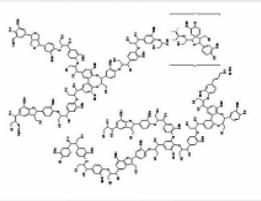
Fraunhofer Institute for Energy Efficient Materials  
IME  
Kameradenstr. 47  
10585 Berlin  
Tel. 030 84109312  
Fax 030 84109310  
www.ime.de  
www.fraunhofer-ime.org



nachwachsende-rohstoffe.de

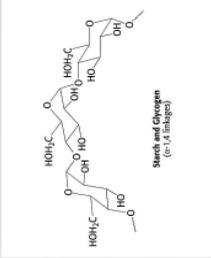
# Problemstellung

Lignin



Stoff	Anteil [%]
Cellulose	40 – 50
Lignin	20 – 30
Andere	20 - 30

Cellulose  
 $C_6H_{10}O_5$



Stärke und Glykogen  
( $n = 4$  bis  $1000$ )

**Komplexe organische Moleküle**

$CH_{1,4}O_{0,7}$

Nährstoffe  
Spurenstoffe

$H_2$

$C, O, \dots$



Fraunhofer  
Institut für  
Prozess-Technik IPT

Schäferstr. 1/2, D-76309  
Karlsruhe, CA  
10525-1000  
T +49 (0)7643 909-0  
F +49 (0)7643 909-103  
www.fraunhofer-ipt.de  
www.fraunhofer-ipt.de





## Übersicht Konversionsverfahren

### Biotechnologische Verfahren:

- Anaerobe Vergärung (Biogas)
- Direkte biologische Wasserstoffherzeugung

### Chemisch-physikalische Verfahren:

- Thermochemische Vergasung
  - mit CO-Shift/Gaskonditionierung
  - In-situ Gleichgewichtsverschiebung (z.B. AER-Prozess)

### Hydrothermale Verfahren (z.B. VERENA-Prozess)

Reformierung flüssiger biogener Sekundärenergieträger



## Wesentliche Probleme

Die technischen Probleme der Wasserstoffproduktion aus land- und forstwirtschaftlicher Biomasse ähneln denen der Biomass-to-Liquid(BtL)-Produktion:

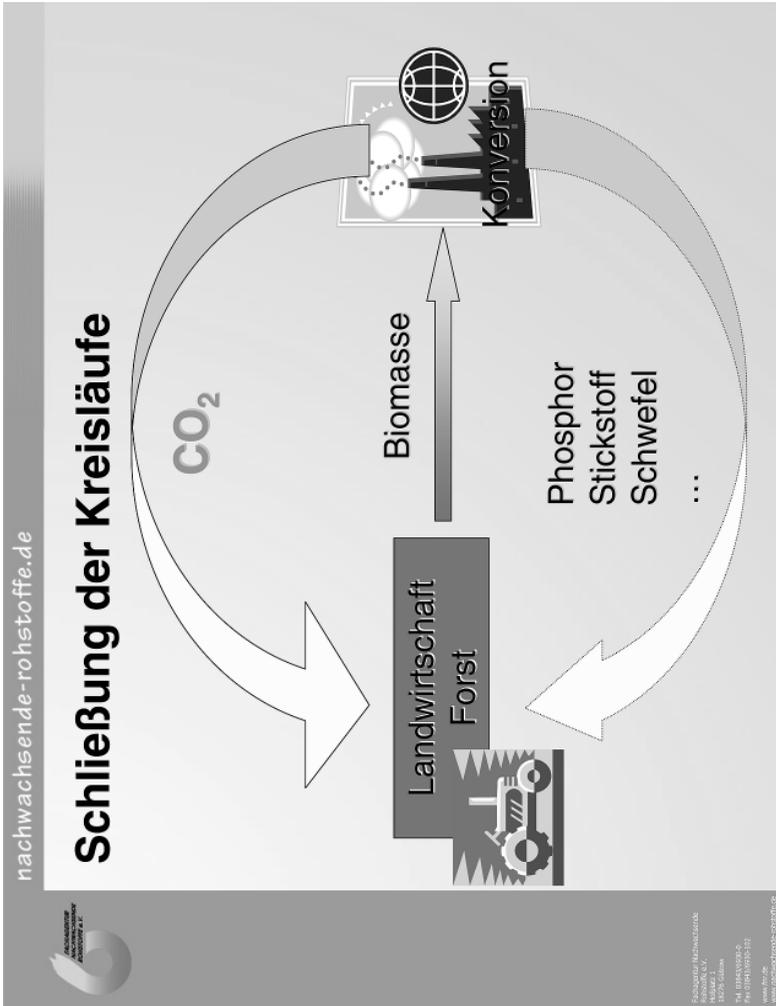
- **Aufbereitung/Konditionierung/Logistik der Biomasse zur Einbringung in technische Apparate**
- **Effiziente Gewinnung des Zielprodukts Wasserstoff, da sich Biomasse aus einer Vielzahl von Elementen zusammensetzt,**
- **Frage der Kohlenstoffverwendung**  
**Verbleib von für Land- und Forstwirtschaft wichtigen Nährstoff- und Spurenkomponenten (Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium u.ä.)**

# Problemkreis Verfahrenseffizienz am Beispiel BtL

		Energiepflanzenfläche nach Nitsch et al. Szenario Technisches Potenzial				
Bezugsjahr		2010	2020	2030	2040	2050
Fläche [Mio. ha]		2,5	3,4	4,3	5,2	6,1
Energieertrag [PJ/a]		694	944	1193	1443	1693
Verfahrens effizienz		Dieseläquivalent [Mio. t Diesel]				
0,2		<b>3,18</b>	<b>4,33</b>	<b>5,47</b>	<b>6,62</b>	<b>7,77</b>
0,3		<b>4,77</b>	<b>6,5</b>	<b>8,21</b>	<b>9,93</b>	<b>11,66</b>
0,5		<b>7,96</b>	<b>10,83</b>	<b>13,69</b>	<b>16,55</b>	<b>19,42</b>



Forschungszentrum  
nachwachsende  
Rohstoffe e.V.  
Waldhof 1  
38106 Salzgitter  
Tel. 05345393-0  
Fax 05345393-102  
www.fzj-nachwachsende-rohstoffe.de





## Grundsätzliche Frage: Zukünftige Bedeutung von Wasserstoff im Energiesystem Deutschlands

- Wasserstoff ist „nur“ ein Energieträger.
- Energieeffizienzprobleme werden durch Wasserstoff eher aufgeworfen als gelöst.
- Im Verkehrssektor häufen sich die kritischen Stimmen bezüglich der vollkommenen Umstellung des Verkehrs auf den Kraftstoff Wasserstoff.
- Marktumfang für Wasserstoff langfristig offen.
- Speziell für Biomasse gilt:  
Kohlenstoff der Biomasse wird nicht energetisch genutzt.  
Nutzungseffizienz ist für Biomasse insgesamt offen.

nachwachsende-rohstoffe.de

## Wasserstoffproduktion aus Biomasse - Fragstellungen

Grundsätzlich: Ist Biomasse die geeignete Ressource zur regenerativen Wasserstoffgewinnung? (Konkurrenzüberlegungen zu anderen Bioenergiearten)

- Thema des Fachgesprächs:  
Technische Fragestellungen:  
Welche Technologien lassen die Verwertung welcher Biobrennstoffe zu?
- Mit welchen Technologien lässt sich eine hohe Flächeneffizienz (t H<sub>2</sub>/ha\*a) erzielen?
- Wie können die Nähr- und Spurenstoffkreisläufe geschlossen werden?
- Wie ist die Kohlenstoffverwertung der jeweiligen Technologie einzuschätzen?



Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.  
Hofplatz 1  
18276 Gülzow  
Tel. 030934910-0  
Fax 030934910-302  
www.fnr.de  
www.nachwachsende-rohstoffe.de

*Anschrift des Autors:*

*Dr.-Ing. Thorsten Gottschau*

*Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*

*Hofplatz 1*

*18276 Gülzow*

*t.gottschau@fnr.de*

# Thermo-chemische Wasserstoffproduktion aus Biomassen – Sachstand, Verfahren, Entwicklungsmöglichkeiten

*W. Radig*

*TU Bergakademie Freiberg*

*Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*

## **1 Einleitung**

In der Diskussion um die nachhaltige Bereitstellung klima- und umweltverträglicher Energie kommt der Sekundärenergieträger Wasserstoff immer mehr in den Fokus des Interesses. Ob Wasserstoff zentraler Energieträger oder lediglich Teilkomponente eines weit komplexeren Versorgungssystems sein wird, ist nach wie vor Gegenstand energiepolitischer Debatten. Auch die Relevanz von Wasserstoff als atmosphärisch relevantes Klimagas in einer zentralisierten Wasserstoffwirtschaft kann noch nicht abschließend und erschöpfend behandelt werden /1,2/. Der Frage, in wieweit eine längerfristig tief greifende Umstrukturierung der Energieversorgung und -bereitstellung auf der Basis von Wasserstoff sinnvoll und zukunftsfähig ist, wird hier nicht nachgegangen. Die gegenwärtige Bedarfssituation für Wasserstoff stellt sich so dar, dass die Raffinerieprozesse in der Mineralölverarbeitung (Hydrierungen, Hydroraffination, Dealkylierung und Cracking) sowie die chemische Grundstoffproduktion (Ammoniak, Methanol) die wichtigsten Verbraucher sind. Es folgen Metallurgie, Elektronik und Lebensmittelindustrie (Öl- und Fetthydrierung). Wasserstoff basierte Antriebstechnologien, Brennstoffzellenanwendungen, emissionsfreie Kraft-Wärme-Konzepte und die strategisch angeordnete kommerzielle Erzeugung von BTL-Kraftstoffen sind im Augenblick noch ohne Bedeutung, könnten aber zu einem deutlichen Bedarfsanstieg für regenerativen Wasserstoff in den nächsten Jahren führen /2/. Es wird davon ausgegangen, dass aus der weiteren Einführung der

Brennstoffzellentechnik und dem zunehmendem Bedarf an Synthesewasserstoff eine wachsende Nachfrage resultiert /3/.

Der vorliegende Beitrag soll ein Überblick zum gegenwärtigen Entwicklungsstand der thermo-chemischen Biomassekonversion geben, wobei der Versuch unternommen wird, für die relevanten Verfahren eine Wasserstoffherstellungstechnologie technologisch zu entwerfen. Es wird schwerpunktmäßig auf die in Deutschland laufenden Projekte und Entwicklungen zur Biomassevergasung Bezug genommen, die die Herstellung wasserstoffangereicherter Rohgase in Aussicht stellen und mithin für die Wasserstoffproduktion relevant sind oder werden könnten.

Durch die modulare Betrachtung der Erzeugungskette wird deutlich, dass die Frage der Wasserstoffgenerierung durch thermo-chemische Behandlung von Biomassen in erster Linie auf die Techniken der Gas-erzeugung, also die Vergasungsverfahren für Biomasse und ihren Entwicklungsstand gerichtet ist.

## **2 Wasserstoffherzeugung – Stand der Technik**

Die gegenwärtige Weltwasserstoffproduktion beläuft sich auf etwa 500 Mrd. Nm<sup>3</sup>/Jahr, das entspricht einem Energieinhalt von 5.400 PJ. In Deutschland entfallen 1,5 % des Gesamtenergiebedarfes von etwa 14.500 PJ/Jahr auf Wasserstoff (ca. 20 Mrd. Nm<sup>3</sup>) /5/. Das am weitesten verbreitete großtechnisch realisierte Verfahren der Wasserstoffproduktion ist die *Dampfreformierung* von Erdölkohlenwasserstoffen. Diese Konvertierung mit Wasserdampf ist sehr energieintensiv.

Bei der *partiellen Oxidation* werden Rückstandsöle aus der Erdölverarbeitung, schweres Heizöl, Diesel, Erdgas oder Kohle (als Slurry) mit Sauerstoff exotherm umgesetzt. Zusätzliche Energie ist durch die gezielte Zuführung von Sauerstoff nicht erforderlich. Das Verfahren wird in Flugstromvergasern ausgeführt.

Die *autotherme Reformierung* (ATR) kombiniert beide Verfahren, indem Oxidator und Wasserdampf gleichzeitig mit dem Brennstoff zur Reaktion gebracht werden. Wie bei der partiellen Oxidation ist bei dieser Verfahrensweise keine zusätzliche Energiezufuhr nötig, da die erforderliche Wärme im Reaktionsraum selbst erzeugt wird. Die autotherme Reformierung hat einen deutlich geringeren Wärmeverbrauch als die Dampfrefor-

mierung und liefert wasserstoffreicheres Gas als die partielle Oxidation. Als Reaktionsapparate stehen in Abhängigkeit von der Konsistenz des Brennstoffes Flugstrom-, Festbett- oder Wirbelschichtvergaser zur Verfügung.

Allen Verfahren ist gemein, dass der im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff bei einer wasserstofforientierten Betriebsweise weitgehend oder vollständig in  $\text{CO}_2$  überführt werden muß, so dass Abtrennung, Verarbeitung oder Sequestrierung dieses Gases eine zusätzlich zu lösende Aufgabe darstellen.

$\text{CO}_2$ -freie Wasserstoffgenerierung wird durch *Wasserelektrolyse* erreicht. Optimierte großtechnische Elektrolyseanlagen erreichen Wirkungsgrade von 60–80 %. Die Elektrolyse ist durch hohen Energiebedarf charakterisiert und kommt für nachhaltige Wasserstofferzeugung nur in Betracht, wenn die benötigte elektrische Energie nicht sinnvoller eingesetzt werden kann. Eine ebenfalls  $\text{CO}_2$ -frei arbeitende Technologie ist das in Norwegen entwickelte *KVAERNER-Verfahren*. Kohlenwasserstoffe wie Erdgas oder Öl werden durch Pyrolyse bei 1.600 °C in einem Plasmabrenner im Lichtbogen gespalten, wobei reiner Kohlenstoff und Wasserstoff entstehen. Der Nachteil des Verfahrens liegt im sehr hohen Kühlwasser- und Elektroenergiebedarf. Das Verfahren befindet sich noch in der Erprobungsphase. Eine Pilotanlage erzeugt aus Erdgas Aktivkohle, Wasserstoff und Heißdampf. Unter Berücksichtigung aller Produkte wird ein Wirkungsgrad nahe 100 % erreicht /6/.

Die Verfahren der Rohgasreinigung, der Gaskonditionierung sowie der Abtrennung und Reinigung von Wasserstoff bis zu applikationsgerechten Reinheiten sind aus der Vergasungstechnik fossiler Brennstoffe und aus den klassischen Wasserstofftechnologien bekannt und großtechnisch eingeführt. Die Reindarstellung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen ist weit entwickelt, so dass die Erreichung von applikationsgerechten Wasserstoffreinheiten (bis 99,9999 %) aus Vergasungs- und Reformingprozessen von Erdgas, Erdölkohlenwasserstoffen und Kohlen als Stand der Technik nachgewiesen ist /9/.

Ungefähr 50 % des in Deutschland benötigten Wasserstoffs wird über die Dampfreformierung aus Erdgas und Naphta bereitgestellt. Die andere Hälfte wird als Nebenprodukt in Erdölraffinerien erzeugt und dort weitgehend in Hydrierprozessen verbraucht. Die Herstellung von Wasserstoff auf Basis regenerativer Primärenergieträger (Wind, Wasser, Solarenergie, Biomasse) hat bisher keine kommerzielle Bedeutung erlangt /3,4/.

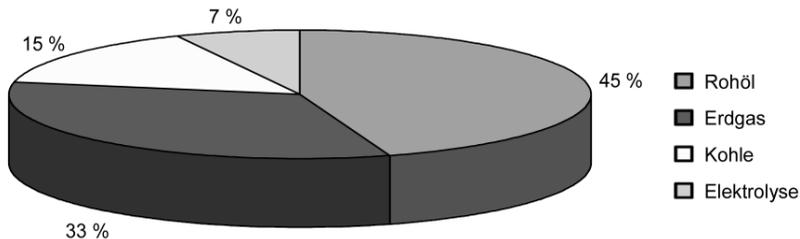


Abbildung 1: Anteil der Primärenergieträger für die Wasserstoffproduktion in Deutschland

### 3 Wasserstoff aus regenerativen Quellen

Auf dem Gebiet der Wasserstoffherzeugung aus erneuerbaren Ressourcen werden unterschiedliche Hauptentwicklungslinien verfolgt:

- Wasserstoff durch elektrolytische Wasserspaltung unter Einkopplung regenerativer Primärenergiequellen (Wasserkraft, Windkraft, Photovoltaik),
- Wasserstoff durch solarthermische Wasserspaltung,
- Wasserstoffherzeugung durch Algen oder Bakterien unter Nutzung von Biomassen und Sonnenlicht,
- Wasserstoff aus Biomassen durch thermische oder thermo-chemische Konversion.

### 4 Thermo-chemische Konversion von Biomasse

Unter thermo-chemischer Konversion soll der Umsatz der Brennstoffbestandteile in überwiegend gasförmige Reaktionsprodukte unter Einwirkung erhöhter Temperatur und der chemischen Umsetzung mit Reaktionspartnern (Vergasungsmitteln) wie Luft, Sauerstoff und Wasserdampf verstanden werden. Das Ziel besteht in der maximal möglichen Anreicherung des Wasserstoffs im erzeugten Rohgas. Als effizientestes Verfahren, regenerativen Wasserstoff aus Biomasse zu erzeugen, werden die Vergasung mit anschließender Shiftreaktion und die Pyrolyse in Kopplung mit

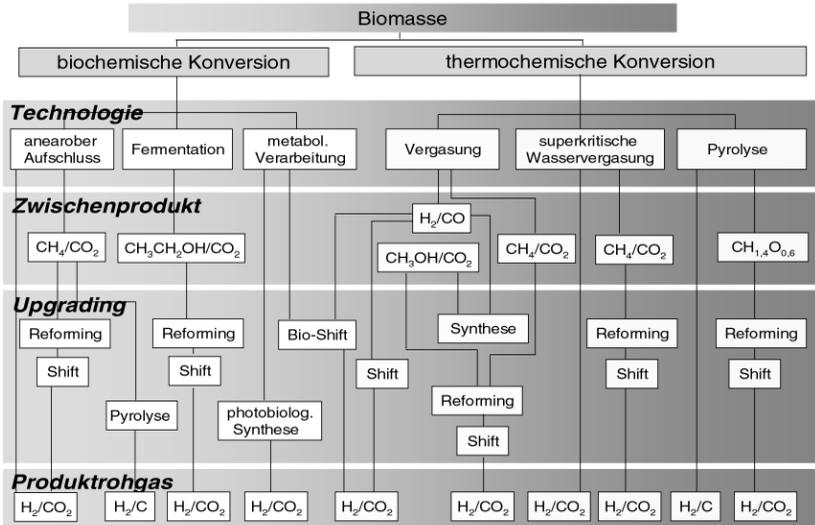


Abbildung 2: Wasserstoffpfade aus Biomasse

der Dampfreformierung der Pyrolyse angesehen. Hier sind die bereits aus der Kohlenwasserstoff- und Kohlekonvertierung bekannten Vergasungs- und Reformierungstechniken anwendbar /1,2,3,4/. Lignozellulosen in Form von Holzhackschnitzeln oder Stroh pellets sind geeignete Biomassen /10/. Es sind unter Anwendung spezieller Verfahren auch lignozellulosefreie Biomassen mit hohem Wassergehalt konvertierbar.

Bild 3 zeigt in stark abstrahierter Form das Fließschema für die Wasserstoffprozesskette aus Biomasse durch thermo-chemische Konversion ohne Berücksichtigung von Hilfsmedien oder Vergasungsmitteln /11/. Um feste oder flüssige, biogene Brennstoffe in Rohgas zu verwandeln, sind verschiedene Verfahrenswege und Vorgehensweisen möglich. Grundsätzlich erfordert die Erzeugung von Wasserstoff hoher Reinheit die Überführung der Biomasse in die Gasphase durch Vergasung (inklusive Heiß- oder Kaltgasreinigung) und nachgeschalteter Gasreinigung, Spurstoffentfernung und Trennung des Produktgasgemisches. Bis zur CO-Shift-Stufe besteht Analogie zur Synthese-gaserzeugungslinie.

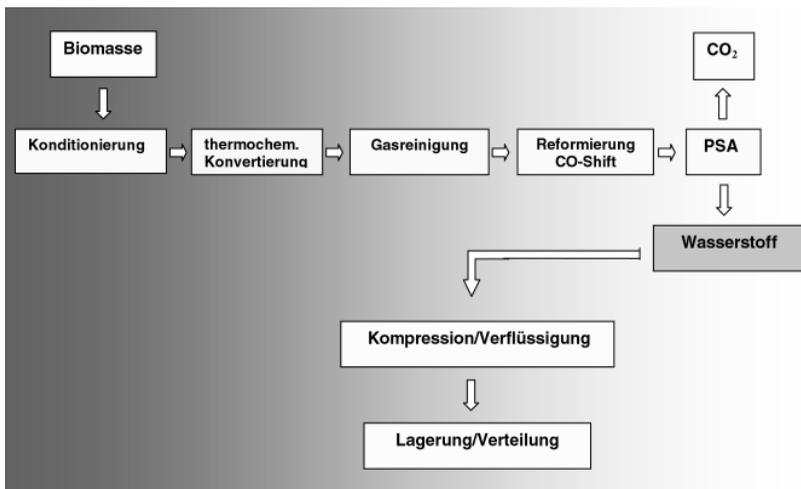


Abbildung 3: Prozesskette der Wasserstoffherzeugung aus Biomasse durch thermo-chemische Konversion

Einer, den spezifischen Rohgaseigenschaften angepassten Gasreinigungssektion (Entfernung von Schwefel-, Stickstoff- und Halogenverbindungen durch Adsorption oder physikalische Wäsche) folgt die Konversion noch vorhandenen Methans oder kondensierbarer organischer Verbindungen und Teere durch Reformierung mit Wasserdampf oder katalytisches Cracken. Dieser Prozess wird üblicherweise an Ni-Katalysatoren im Festbett realisiert. In Abhängigkeit vom Rest-CO-Gehalt wird das Gas noch der CO-Shift unterzogen, um den quantitativen Umsatz zu CO<sub>2</sub> zu erreichen und die Wasserstoffausbeute weiter zu steigern. Die letzte Reinigungsstufe besteht in der Abtrennung des Wasserstoffes durch Adsorption der Begleitgase (PSA) oder durch Abtrennung an Membranen. Die Effizienz des Verfahrens steigt mit Wasserstoffgehalt und Brennwert des Rohgases. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass sich die Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffproduktion zum Aufwand für Entschwefelung, Reforming, CO-Shift und die folgenden Wasserstoffseparierung durch Druckwechseladsorption oder Membrantechniken umgekehrt proportional verhält. Minimierung der Invest- und Betriebskosten und Wiedereinkopplung von Restenergien (Tail Gas,

Dampf) in den Prozess haben insbesondere in kleiner dimensionierten Produktionseinheiten den größeren Einfluss auf die Wasserstoffgestehungskosten. Mit steigender Anlagenkapazität wird der Biomassepreis zur limitierenden Größe /12/.

## **5 Vergasungsentwicklungen und Wasserstoffoption**

Für die Option der Wasserstoffproduktion interessanten Vergasungsentwicklungen aus der deutschen Forschungslandschaft, ihr gegenwärtig erreichter Entwicklungsstand, die absehbaren Leistungsgrenzen der Vergasungstechnik, die erzielbare Wasserstoffanreicherung sowie zu erwartende Effizienz werden gegenübergestellt. Aus verfahrensspezifischen Merkmalen wie Brennstoffanforderungen und Brennstoffflexibilität, Arbeitsdruck und der technischen Komplexität leitet sich die Skalierbarkeit des Systems bezüglich der durchsetzbaren Brennstoffmengen und der erzeugbaren Rohgasvolumina ab. Geordnet nach dem thermischen Verfahrensprinzip sind die berücksichtigten Verfahren in der Tabelle 1 gelistet.

Beispielhaft für alle betrachteten Konversionstechniken soll hier die Wasserstoffoption auf der Basis der Wirbelschichtvergasung unter erhöhtem Druck erörtert werden.

### **HTW-Verfahren**

#### **Entwickler:**

Deutschland: Rheinbraun AG (HTW-Demoanlage Berrenrath)

International: HTW-Vergaser Oulu, Finnland

#### **Verfahrensbeschreibung:**

Das in den 70er Jahren für die Kohlevergasung entwickelte, aber auch auf Biomassen anwendbare HTW-Verfahren (High Temperature Winkler) wurde ab 1986 in einer 130-MW<sub>th</sub>-Anlage über mehrere Jahre zur Synthesegasproduktion betrieben. Die Intention der in den siebziger Jahren begonnenen und auf der Winkler-Festbettvergasung beruhenden Entwicklung lag in der Konvertierung von Braunkohlen und subbituminösen Brennstoffen wie Torf, Holz, Klärschlamm und Hydrierrückständen im mittleren (5–20 MW) und größeren (> 20 MW) Leistungsbereich. Das Ziel war die Synthesegasherstellung mit hohem Wertgasanteil und hohem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis. Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit wurde über

Tabelle 1: Charakteristische Daten der thermo-chemischen Konversionsverfahren zur Wasserstoffproduktion aus Biomassen

Verfahren	therm. Prinzip/ Vergasungsmittel	Brennstoff	Druck [bar]	Prozestufen der Wasserstoffkette
<b>einstufige Vergasungsverfahren</b>				
<b>Gestufte Reformierung</b>	allotherm, Pyrolyse + Dampfreformierung der flüchtigen Pyrolyse VM: Dampf	Grünschnitt, Holz, Stroh, Klärschlamm, $H_2O < 30\%$	drucklos	Vorpyrolyse Koksabtrennung Koksverbrennung Dampfreformierung Entschwefelung Nachreformierung CO-Shift PSA (Membran) Dampfaufbereitung
<b>AER-Verfahren</b>	allotherme Wirbelschicht (zirkulierend), in-situ- $CO_2$ -Absorption VM: Dampf BM: Calcit, Olivin	Holz (Pellets) Bioöl	drucklos	Dampfreforming $CO_2$ -Desorption Entschwefelung Nachreformierung CO-Shift PSA (Membran) Dampfaufbereitung
<b>GNS-Verfahren</b>	autotherm (partiell allotherm), Festbett VM: Luft	Holzhack-schnitzel (minimale Feuchte)	drucklos	Zweizonenfestbettvergasung Recycling Bettmaterial Entschwefelung Reforming CO-Shift Membran (PSA)
<b>ZWS (CUTEC)</b>	autotherm, zirkulierende Wirbelschicht VM: Dampf Luft (opt. $O_2$ )	Holz (Hackgut, Pellets), Stroh (Pellets)	drucklos	ZWS-Vergasung Entschwefelung (Adsorption) Reforming CO-Shift PSA (Membran) Dampfbereitung (opt. Sauerstoffanlage)
<b>HTW</b>	autotherm, zirkulierende Wirbelschicht VM: Dampf Sauerstoff	Braunkohle, Koks, Torf, Holz (in Pilotanlage getestet), 12–18 % Feuchte	10–20	Wechseldruckschleuse HTW-Vergasung COS-Hydrolyse CO-Sauergasshift Entschwefelung (physik. Wäsche) PSA Dampfbereitung Sauerstoffanlage

Thermo-chemische Wasserstoffproduktion aus Biomassen –  
Sachstand, Verfahren, Entwicklungsmöglichkeiten

---

H <sub>2</sub> -Gehalt max. im Trokchengas [vol%]	Effizienz	therm. Brennstoffleistung [MW <sub>th</sub> ]		aktueller Entwicklungsstand
		ist*	Limit**	
50-80 (feuchteabhängig)	80–85 % KGW, 40 % EGW (motorische Gasnutzung)	1	10-15	Pilotstadium
> 80	> 75 % EGW	0,06	50	Technikum (Pilotversuch in Vorbereitung)
12	25 % (elektr. WG bei gasmotorischer Nutzung)	0,17	0,5	Technikum
32 (für O <sub>2</sub> -Vergasung)		0,4		Technikum
36 (> 85 bei maximaler Shift)	96 % Kohlenstoffumsatz	130	250	größentechnische Demonstration

Tabelle 1: Charakteristische Daten der thermo-chemischen Konversionsverfahren zur Wasserstoffproduktion aus Biomassen (Forts.)

Verfahren	therm. Prinzip/ Vergasungsmittel	Brennstoff	Druck [bar]	Prozessstufen der Wasserstoffkette
PHTW	autotherm, zirkulierende Wirbelschicht VM: Dampf Sauerstoff BM: opt. Kalk o. ä.	Holz (Pellets, Hackschnitzel), Stroh (Pellets), Kohle, Klärschlamm (Pellets)	25	Wechseldruckschleuse PHTW-Vergasung COS-Hydrolyse Entschwefelung CO-Shift PSA Dampfbereitung Sauerstoffanlage
SCWG	allotherm,	feuchte Biomassen, organische Reststoffe und Abfälle, Gärsub- strate, Trester u. ä.	250–350	Slurry-Bereitung Kompressionsstufe SCW-Vergasung Methankonvertierung CO-Shift (opt.) PSA (Membran) CO <sub>2</sub> -Wäsche
<b>mehrstufige Vergasungsverfahren</b>				
Heatpipe- Verfahren	allotherm, stat. Wirbelschicht VM: Dampf	Holz (Pellets) Klärschlamm, Hackschnitzel	1–3 (Reforming)	Reformierung Koksverbrennung Entschwefelung Nachreformierung CO-Shift PSA (Membran)
Carbo-V <sup>®</sup>	autotherme Niedertemperatur- vergasung (NTV) mit autothermer zwei- stufiger Flugstrom- vergasung (HTV) VM: Sauerstoff	kohlenstoffhal- tige Brennstoffe, Lignozellulose (getrocknet)	1 (NTV) 25–30 (HTV)	NT-Vergasung Koksabtrennung Koksmahlung HT-Vergasung (2-stufig) Entschwefelung CO-Shift Membran (PSA)
Pyrolyse und Slurry-Verga- sung nach GSP-Verfah- ren	Flashpyrolyse und autotherme Flug- stromvergasung VM: Sauerstoff	Slurries aus Pyrolysekoks und Pyrolyseöl (Stroh, Holz)		Pyrolysestufe Koksauskreisung Koksmahlung Slurryerzeugung GSP-EF-Vergasung Entschwefelung CO-Shift  PSA (Membran) Dampfbereitung Sauerstoffanlage
Abkürzungen: SCWG Super critical water gasification; EF Entrained flow gasification; HTV Hochtemperaturvergasung; VM Vergasungsmittel;				

Thermo-chemische Wasserstoffproduktion aus Biomassen –  
Sachstand, Verfahren, Entwicklungsmöglichkeiten

---

H <sub>2</sub> -Gehalt max. im Trockengas [vol%]	Effizienz	therm. Brennstoffleistung [MWth]		aktueller Entwicklungsstand
		ist*	Limit**	
30	85 % KGW ~50 % EGW > 99 % Kohlenstoffumsatz	10 (in Planung)	150–200	noch keine Referenzanlage
30–80 (brennstoffabhängig)	> 80 % EWG (60–70 % für Großanlagen)	0,1	10	Technikum
37–47		0,1	1	Labor
46 (Sauerstoff) 19 (Luft)	> 82 % KGW	5 (50 im Bau)	150	Pilotmaßstab (ind. Anlage in Planung)
29	~75 % KGW (Pyr. + EFG)	Vergasung: 6 (Versuchsanlage) 230 (im SVZ demonstriert)  Flashpyrolyse: 0,04	250 (EF) 50 (Pyrolyse)	EF – Pilot- und Großanlage  Pyrolyse-Labor
KGW Kaltgaswirkungsgrad; EWG Energiewirkungsgrad; NTV Niedertemperaturvergasung; PSA Pressure swing adsorption				

die Schritte Technikumsanlage – Pilotanlage – Demonstrationsanlage entwickelt. Die Demonstration konnte ab 1986 erfolgreich bis 1994 geführt werden. Der Forderung nach höheren Durchsätzen und verbesserter thermischer Effizienz konnte mit dieser Entwicklung nachgekommen werden. Möglich wurde das durch die Auslegung des Vergasers für den Betrieb unter erhöhtem Druck, die Verwendung von reinem Sauerstoff als Vergasungsmittel, die Rezirkulation nicht vergaster Kohleteile und die Anhebung der Arbeitstemperatur /13/. Neben verschiedenen Kohlen wurden für den Brennstoffeinsatz auch Holz und Torf in der der Demonstration vorausgehenden Versuchsanlage erfolgreich getestet. In der Betriebsphase der Demonstrationsanlage kamen schließlich Torf sowie rheinische Braunkohlen und Braunkohlenkokse zum Einsatz.

Das Fließbild der Synthesegaserzeugung nach dem HTW-Verfahren wird durch die folgende Grafik illustriert. Der allgemeine Verfahrensablauf besteht im kontinuierlichen Brennstoffeintrag durch Druckschleusen, die autotherme Vergasung mittels Sauerstoff und Wasserdampf bei gleichzeitiger Fluidisierung des Brennstoffbettes. Der ausgetragene Staub wird gemeinsam mit nicht konvertiertem Kohlenstoff in einem Zyklon abgefangen und über den Siphon erneut in die Brennzonen des Vergasers geführt.

Durch das hohe Temperaturniveau und ein gleichmäßiges Temperaturprofil sowie die lange Nachvergasungszone gekoppelt mit der Staubrückführung sind Teerabbau und hoher Kohlenstoffumsatz erreichbar.

Das Rohgas wird durch Wasserwäsche und Sauerstoff-Shift (schwefelresistenter Co-Mo-Kat. 270–450 °C) sowie COS-Hydrolyse nachbehandelt. Die Feinreinigung geschieht durch unspezifische Rectisol-Wäsche, um die Spezifikation für die Methanolsynthese zu erreichen. Dazu ist die Zwischenverdichtung des Rohgases auf 40 bar Arbeitsdruck der Rectisol-Anlage erforderlich.

**Brennstoffe/Brennstoffanforderungen:**

Holz, Torf, Hydrierrückstand, Klärschlamm, Braunkohlen, Kokse, Brennstofffeuchte: 12–18 % (demonstriert)

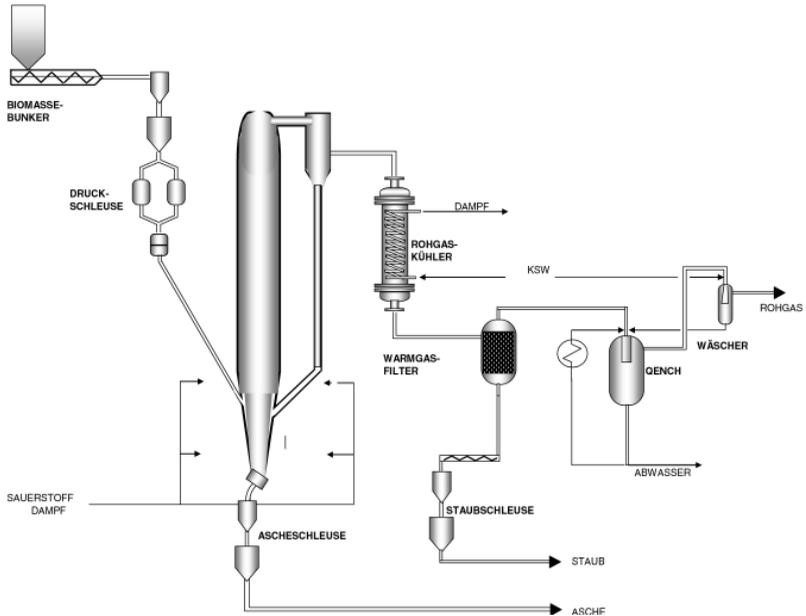


Abbildung 4: Druckaufgeladene, autotherme Hochtemperaturwirbelschichtvergasung (HTW)

**Allgemeine Verfahrensdaten:**

*thermische Prozessführung:*

autotherme Vergasung durch partielle Oxidation mit Sauerstoff, Nutzung der Shift-Wärme zur Dampferzeugung

*Arbeitsdruck:*

10 bar demonstriert, 25 bar angestrebt (im Technikum realisiert, Anlage Weseling)

*Arbeitstemperatur:*

950–1.000 °C

*Vergasungsmittel:*

Sauerstoff und Wasserdampf (Synthesegas), Luft für Brenngaserzeugung möglich

*H<sub>2</sub>-Anteil im trockenen Rohgas:*

36 (H<sub>2</sub>-Gehalte > 85 % durch max. Shift demonstriert)

Rohgaszusammensetzung  
(Trockengas, Brennstoff  
Braunkohle) in Vol.-%:

H <sub>2</sub>	36,0
CO <sub>2</sub>	20,1
CO	39,6
CH <sub>4</sub>	3,6
H <sub>2</sub> S	0,05
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	< 50 mg/m <sup>3</sup>
Staub	< 5 mg/m <sup>3</sup>

Kohlenstoffvergasungsgrad [%]: 96

Wertgasanteil (CO + H<sub>2</sub>)

in Vol.-%: 75

technische Komplexität,

Zahl der Prozessstufen:

Brennstoffvorbehandlung  
(Konditionierung, Siebung)  
Brennstoffeintrag über Zellradsschleuse,  
Sauerstoff/Dampfaufbereitung und Ein-  
speisung,  
Staubabtrennung durch Zykclone,  
Staub- und Ascheausschleusung, Nass-  
entstaubung,  
Rohgaskühlung, Rohgaswäsche/Ent-  
staubung,  
CO-Shift (Sauger), COS-Hydrolyse,  
Zwischenverdichtung Rohgas (37 bar)  
Rectisol-Wäsche (unspezifisch),  
Schwefelgewinnung, CO<sub>2</sub>-Konzentrierung  
Fackeln, optional für H<sub>2</sub>-Erzeugung:  
Abtrennung Methan und Restgase  
durch PSA (CH<sub>4</sub>, CO, KW'e, N<sub>2</sub>)

Brennstoffdurchsatz: 27 t/h Torf, 30 t/h Braunkohle

Vergaserleistung: 150 MW<sub>th</sub>

Gasleistung: bis 120.000 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas

längster geschlossener

Arbeitszyklus: 3.800 h

erreichte Zeitverfügbarkeit: 91 %

### Gegenwärtiger Entwicklungsstand:

Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg mit Torf und Siebbraunkohle in Ville/Berrenrath demonstriert (inclusive MeOH-Synthese). Die weitere Kommerzialisierung wurde nicht forciert, da die Konkurrenzfähigkeit zum preiswerter verfügbaren Erdgas für die Methanolproduktion nicht erreichbar war. Das Verfahren lieferte die Basistechnologie für das Kobra-Projekt und die Grundlage für weiterführende Entwicklungen (PHTW, HTW mit integrierter Nachoxidation im Festbett). Ein HTW-Ver-gaser zur Biomassekonvertierung, errichtet durch die Firma Uhde Dortmund, ging 1988 in Oulu/ Finnland in Betrieb /14/.

### Probleme/Entwicklungsbedarf:

Die weitere Erhöhung des Kohlenstoffumsatzes, die bessere Beherrschung von Korrosionsproblemen und die Realisierung eines Arbeitsdruckes von 25 bar sind die wesentlichen Entwicklungs-herausforderungen. Darüber hinaus sind die Zusammenhänge zwischen der Bildung den Prozess störender Ablagerungen im Gaskühlsystem und dem Gehalt an anorganischen Brennstoffbestandteilen (Kalium, Schwefel) Untersuchsgegenstand.

### Prozessfließschema für die Wasserstoffkette:

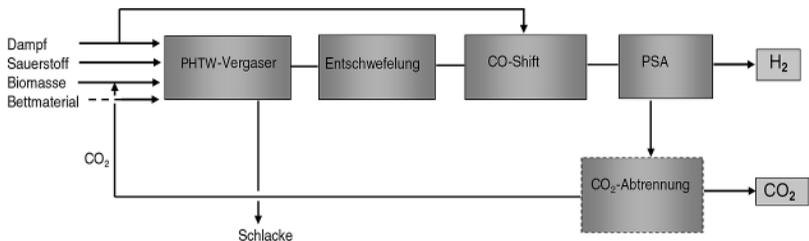


Abbildung 5: Prozessfließschema für die Wasserstoffkette

### Bewertung im Hinblick auf die Option der Wasserstoffherzeugung:

Das HTW-Verfahren liefert bisher den weitesten und erfolgreichsten Fortschritt bei der Demonstration der Wirbelschichtvergasungstechnik unter Druck im kommerziellen Maßstab für subbituminöse Brennstoffe. Die Erzeugung eines wasserstoffreichen Rohgases durch Einkopplung

entsprechender Shift-Technik belegt die Eignung für großtechnische Wasserstoffproduktion. Die Adaption an den Biomasseeinsatz wird als technisch beherrschbar eingeschätzt.

Die Wirbelschichtvergasungstechnologie unter erhöhtem Druck wurde auch in der Versuchsanlage Värnamo (18 MW<sub>th</sub>) in Schweden zur Verarbeitung von Biomassen bei einem Arbeitsdruck von 18 bar erfolgreich angewendet. Die Anlage wurde nach dreijährigem Probebetrieb aus Wirtschaftlichkeitsgründen (Biomassepreise) 1999 wieder stillgelegt. Der Vergaser soll nunmehr im Rahmen eines komplexen Versuchsprogrammes zur Erzeugung hochkaloriger Gase und zur weiteren Entwicklung der Gasreinigungstechnik (auch mit der Option der Wasserstoffherzeugung) wieder in Betrieb gehen /15/.

## **6 Kostenbetrachtungen zur Wasserstoffherzeugung durch thermo-chemische Konversion von Biomasse**

Wie die durchgeführte Recherche zeigt, haben die meisten der vorgestellten Konversionsverfahren und Technologien noch nicht das Entwicklungsniveau erreicht, das Aussagen über die optimale Komponentenauswahl einer möglichen Wasserstoffherzeugungskette, die Dimensionierung der einzelnen Module und schließlich die Invest- und Betriebskosten kompletter Anlagen zulässt. Das Ergebnis der vorgreifenden Ermittlung von Wasserstoffherzeugungskosten kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur sehr fehlerbehaftet sein und allenfalls orientierenden Charakter haben. Verfahrensspezifische Basisdaten zur Kostenkalkulation und Bilanzgrößen sind aufgrund des Entwicklungsstandes nicht verfügbar. Sowohl avisierte Produktionskapazitäten als auch zu erwartende Invest- und Betriebskosten, Erlöse für Kuppelprodukte (Pyrolysefraktionen, Reinkohlendioxid) oder Gutschriften für Energien sind nicht bestimmbar, da entsprechende Demonstrationsanlagen fehlen oder gerade erst das Pilotstadium erreicht haben. Zur Betrachtung der Wasserstoffherzeugungskosten sind belastbare Aussagen zu den Biomassebereitstellungskosten erforderlich. Letztere wiederum werden durch landesspezifische Subventionen, Lager- und Konditionierungskosten sowie die Transportkosten (Mineralölpreise, Kraftstoffkosten) beeinflusst. Aufgrund des Fehlens oder der Nichtvorhersagbarkeit solcher Daten, wurde hier auf Kostenschätzungen zurückgegriffen, die sich verallgemeinernd auf die

Wasserstoffherzeugung aus Biomassen durch Vergasung und Pyrolyse beziehen, und teilweise internationalen Veröffentlichungen entstammen. Grundlage dieser Kalkulationen bilden Erfahrungen aus der Gaserzeugungstechnik, basierend auf fossilen Ressourcen und gegenwärtige Biomasseeinstandskosten.

Die hier herangezogenen Daten zu den Wasserstoffherzeugungskosten sind aus der verfügbaren Literatur und soweit zugänglich den aktuellsten Studien und Erhebungen zu diesem Thema zusammengestellt worden. Zugrunde gelegte Annahmen bezüglich der Biomasseszenerarien und sich daraus ableitender Biomasseeinstandskosten sind ausgewiesen. Soweit Angaben zu Biomasseeinstandspreisen vorliegen, ist dies vermerkt. Um die Vergleichbarkeit der angegebenen Daten für Wasserstoff zu erleichtern, sind die Relationen zwischen Stoffmengen und Energieinhalten in der Tabelle 2 zusammengefasst.

*Tabelle 2: Bilanz – und Energiegrößen von Wasserstoff*

	<b>Mol</b>	<b>Masse [kg]</b>	<b>Volumen [Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>Energieinhalt [MJ]</b>	<b>Energieinhalt [kWh]</b>
1 mol	1	0,002	0,0224	0,24	0,07
1 kg	500	1	11,126	120,00	33,30
1 Nm <sup>3</sup>	44,6	0,0892	1	10,70	2,97
1 MJ	4,2	0,0083	0,0933	1	0,28
1 kWh	14,9	0,0298	0,3340	3,58	1

Die folgende Tabelle fasst bisher publizierte Kostenschätzungen für komprimierten Wasserstoff (GH<sub>2</sub>) aus Biomasse zusammen. Soweit dabei Bezug auf ein konkretes Biomassevergasungsverfahren, eine Technologie oder definierte Anlagenkapazitäten genommen wurde, ist das in der Spalte Bemerkungen angezeigt. Produktionsmethode, Investitionskosten, Biomassekosten, Betriebs- und Instandhaltungskosten als auch die Kosten der Hilfsenergien sind die wichtigsten Einflußgrößen auf die Wasserstoffgestehungskosten. Ihre Variabilität erschwert die Kostenabschätzung und bestimmt die Unschärfe und Schwankungsbreite.

Die Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffherzeugung im unteren Leistungsbereich (bis 300 Nm<sup>3</sup>/h) wird im Wesentlichen durch die Investkosten der Anlagen bestimmt.

Die den Kalkulationen zugrunde liegenden Biomassekosten von 15–44 €/t<sub>TM</sub> beziehen sich auf Restbiomassen. Für Energie-Biomasse wird eine Verdreifachung des Preises angenommen. Das korreliert dann mit in Deutschland publizierten Daten für die Erzeugerkosten von Energiepflanzen, die mit 60–90 €/t<sub>TM</sub> erwartet werden /16/.

Im Vergleich zu durchschnittlichen Gestehungskosten für Wasserstoff auf der Basis von Erdgas (5–8 €/GJ) bzw. Kohle (9–12 €/GJ) /17,18/ wird deutlich, dass die Erzeugung aus Festbrennstoffen technologiebedingt kostenintensiver ist /19/. Hier ist nochmals zwischen Kohle und fester Biomasse (Brennstoffkosten) zu unterscheiden.

Tabelle 3: Wasserstoffgestehungskosten für die Vergasung von Biomasse

Referenz	Kapazität [Nm <sup>3</sup> /h]	Wasserstoffkosten			Bemerkungen Szenarium
		[€/GJ]	[€/kWh]	[€/kg]	
/20/ MANN 1995	29.200	12,45	0,045	1,49	43,4 €/t <sub>TM</sub> bei 40 % Feed-Kosten
/20/ MANN 1995	9.170	10,13	0,037	1,22	
/20/ MANN 1995	917	16,21	0,058	1,94	
/17/ NREL 1999		8,25– 16,21		0,98– 1,94	
/21/ 2003		8,33	0,03	0,99	
LEEMANN 2001		27,8	0,1	3,33	
/22/ SPATH, P.		11,7–14,2 13,3–17,5			Batelle/FERCO IGT
/17/ NREL 1999	29.200 916.667	10,9 7,24			BCL/FERCO
/23/ FVV 2004		10–46			H <sub>2</sub> -Verteilung für versch. Szenarien, Rohstoff Lignozellulose

Table 3: Wasserstoffgestehungskosten für die Vergasung von Biomasse (Forts.)

Referenz	Kapazität [Nm <sup>3</sup> /h]	Wasserstoffkosten			Bemerkungen Szenarium
		[€/GJ]	[€/kWh]	[€/kg]	
/24/ NITSCH, J. 2003		19,44–36,1	0,07–0,13		H <sub>2</sub> -Verteilung, Rohstoff Biomasse
/25/ SURESH, P. 2001		10–10,8			35,6 €/t <sub>TM</sub>
/26/ SCHULTE, A. 2001			0,04		3fach höhere Biomassekosten für Europa
/27/ TETZLAFF, K.H. 2003			0,03		73 €/t <sub>TM</sub>
/28/ SPECHT, M.			0,07–0,12		
/29/ KEYWAN, R, 2003	80–800 MW <sub>th</sub>	6–7 11			
/30/ ReFuelNet			0,08		
/31/ WOLF, B.	10.000	16,1–19,3			Koppelprodukt Elektroenergie

Die erkennbaren Kostenunterschiede sind hauptsächlich durch die Annahme unterschiedlicher Anlagenkapazitäten (Invest- und Kapitalkosten) und Biomassepreise (Betriebskosten) verursacht.

Anlagenkapazität und Höhe der Investition bestimmen maßgeblich die Gesteungskosten. Der Einstandspreis für Trockenbiomasse (TM) frei Anlage kommt bei kleineren Produktionskapazitäten deutlicher zum Tragen. Grundsätzlich wird aber davon ausgegangen, dass die Produktionskosten bestimmende Größe kleinerer Anlagen die Kapitalkosten sind, wohingegen der Biomassepreis für Großanlagen zur Kosten dominierenden Größe wird und mit bis zu 40 % in die Gesteungskosten für Wasserstoff eingeht.

Eine alternative Konversionsstrategie besteht in der Reformierung von Bioöl, hergestellt durch Flashpyrolyse. Als weitere, die Kosten güns-

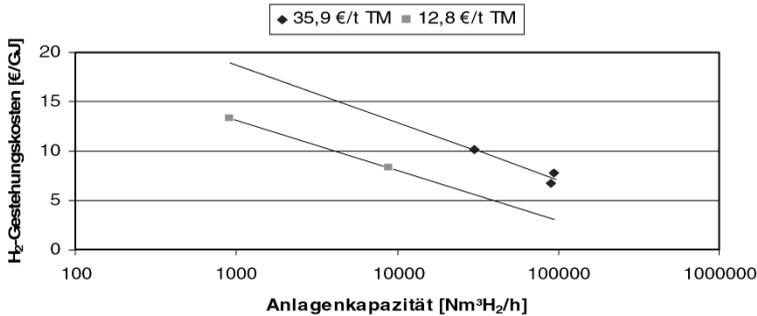


Abbildung 6: Wasserstoffgestehungskosten (Vergasung der gesamten Biomasse) für variable Einstandspreise (TM - Trockenmasse) /17/

tig beeinflussende Option wird die Aufarbeitung und rohstoffliche Vermarktung der phenolhaltigen Fraktion diskutiert. Der Kostenvorteil dieser Verarbeitungsvariante beruht auf der Annahme, dass für die phenolreiche Fraktion ein Markt existiert. So könnte diese Strategie mit kommerziellen Wasserstoffrouten auf Basis fossiler Brennstoffressourcen konkurrieren /33/.

## 7 Vergleichende Bewertung der Pfade

Mangels belastbarer Bilanzdaten und Angaben zu verfahrensspezifischen Kosten lassen sich grundlegende Aussagen aus den Parametern *Wasserstoffgehalt* im Rohgas (zu erwartender Gasreinigungsaufwand), *Arbeitsdruck* der Gaserzeugung (Kompressionskosten) und technisch absehbare *Leistungsgrenzen* bezüglich Brennstoffkonversion und erzeugbarer Gasmenge ableiten. Alle der Betrachtung unterzogenen Verfahren der thermo-chemischen Biomassekonversion sind hinsichtlich oben genannter Kriterien verglichen worden. Es zeichnet sich die Orientierung der einzelnen Technologien auf charakteristische Leistungsbereiche ab.

Die Grafik verdeutlicht, dass es nach bisherigem Stand des Wissens den Wirbelschicht- und Flugstromvergasungsverfahren vorbehalten bleibt, im industriellen Maßstab zu arbeiten. Unsicherheit besteht hin-

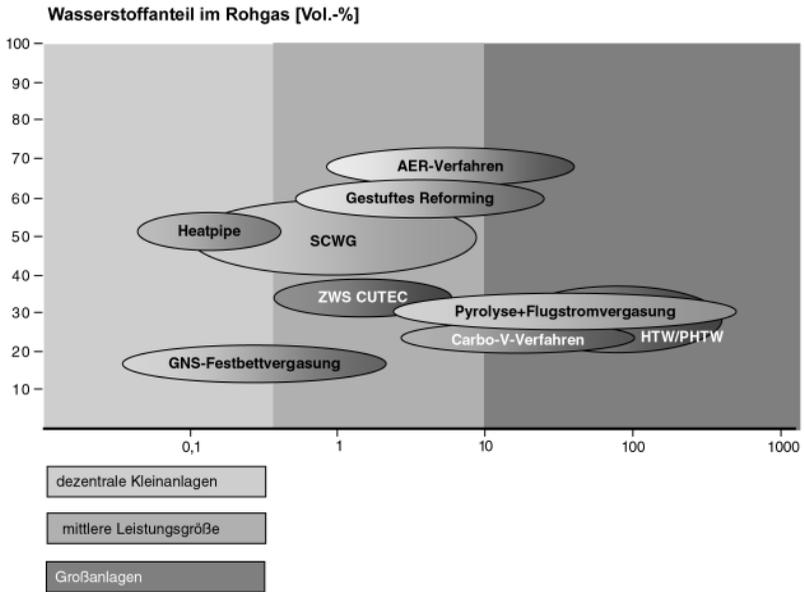


Abbildung 7: Leistungsgrenzen und Wasserstoffanreicherung der betrachteten Konversionsverfahren

sichtlich des AER-Prozesses. Hier liegen keine Entwicklerangaben vor. Die Einordnung wurde aufgrund der Ähnlichkeit zum FERCO-Batelle-Prozess vorgenommen. Das Heatpipe-Verfahren als auch die Festbettvergasungssysteme sind für dezentrale kleine Versorgungseinheiten geeignet. Nach Aussagen der Entwickler ist das Verfahren der gestuften Reformierung im ähnlichen Leistungsbereich anzusiedeln. Für allotherme Vergasungsverfahren im allgemeinen reichen die Einschätzungen hinsichtlich der erreichbaren Brennstoffleistung von 2,5 MW<sub>th</sub> bis maximal 100 MW<sub>th</sub> /34, 35/.

Wenn man die für die einzelnen Verfahren ausgewiesene technische Reife oder den Entwicklungsstand in die Kategorien

- Labormaßstab (Grundlagenentwicklung, Prinziplösung),

- Technikumsmaßstab (kleintechnische Anlage, technische Machbarkeit),
- Pilotanlage (scale up Fähigkeit, Versuchs- und Kampagnenbetrieb, Bilanzierung),
- Demonstrationsanlage (großtechnischer Nachweis, Verfügbarkeit, Wirtschaftlichkeit),
- Industrieanlage (kommerzielle Produktion),

einteilt, und die Verfahren danach einordnet, ergibt sich folgendes Bild:

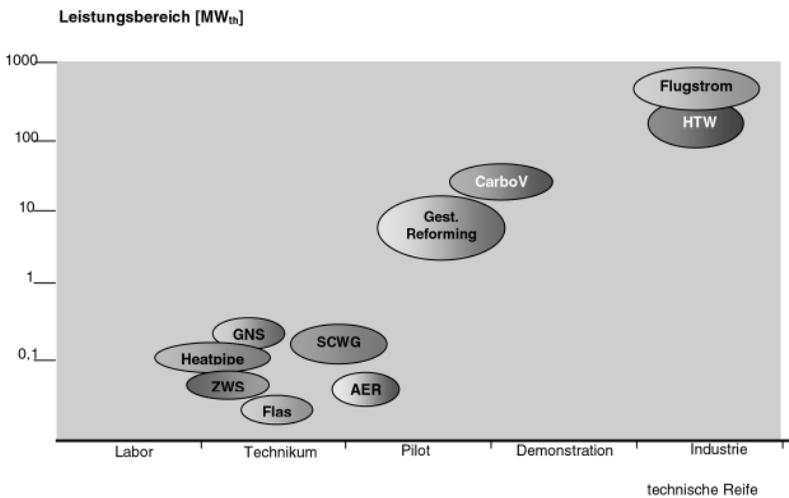


Abbildung 8: Entwicklungsstand der thermo-chemischen Biomassekonversion

Hier zeigt sich ebenfalls, dass die Flugstrom- und Wirbelschichttechnik dem Industriemaßstab und der großtechnischen Anwendung am nächsten stehen, bzw. schon industriell demonstriert sind. Die Flashpyrolyse als Vorkonditionierungstechnik für die Slurry-Flugstromvergasung hat deutlichen Entwicklungsbedarf. Erwartungsgemäß können auch die bereits im Demonstrations- und Industriemaßstab realisierten Verfahren die längsten unterbrechungsfreien Arbeitszyklen vorweisen. Hervorzuheben ist der über mehrere Jahre nachgewiesene Betrieb der Druckwirbelschichtvergasung (HTW) mit Zeitverfügbarkeiten bis 90 % /13,14/.

## 8 Resumee und Ausblick

Um die Zukunftsfähigkeit der betrachteten Verfahrensentwicklungen unter dem Aspekt der Wasserstoffproduktion zu bewerten oder einzuschätzen, sind augenblicklich noch keine abschließenden oder endgültigen Aussagen möglich. Aufgrund der noch fehlenden Breitenanwendung von Wasserstoff steht die Entwicklung der Kette von seiner Erzeugung bis zur Verteilung und Abgabe infrastrukturell und logistisch erst am Anfang. Entsprechende Produktionsanlagen sind nicht existent. Demonstration und Kommerzialisierung der Wasserstofferzeugung auf Basis von Biomasse stehen bisher aus. Die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit zu Wasserstoff aus fossilen Ressourcen, insbesondere aus Erdgas ist nicht darstellbar. Die Option verspricht allerdings höhere Effizienz als die elektrochemische Wasserspaltung. Limitierende Faktoren werden einerseits Kosten und Verfügbarkeit der Biomasse und andererseits die Leistungsgröße der Konversionsanlagen sein. Dieses Problem steht in völliger Analogie zur BTL-Problematik. Techniken für die dezentrale Konversion der Biomasse in hochkalorige, lager- und transportfähige Zwischenprodukte sind kommerziell nicht verfügbar.

Der Wasserstoffpfad über das Steam Reforming von Biomethan (Biogas) erfordert die extensive und kostenaufwändige Gasreinigung auf Erdgasqualität. Die Vergasungsrouten für feste Biomassen verlangen hingegen mehr oder weniger teure Vorkonditionierung (Pyrolyse, Trocknung, Pelletierung usw.). Das senkt die Effizienz der Wasserstofferzeugung gegenüber der Dampfreformierung von Erdgas und hat hohe Gesteungskosten zur Folge. Die kommerzielle Verwertung der Nebenprodukte Elektroenergie und Wärme werden ein die Machbarkeit beeinflussendes Kriterium. Eine andere interessante Option könnte die autotherme Reformierung von Pyrolyseölen werden. Das setzt aber zunächst die technische Reife der Pyrolysetechnik voraus.

Vergasungstechniken, die aus technologischen Gründen an Kapazitätsgrenzen stoßen, werden am ehesten für lokale Anwendungen in Frage kommen, dabei aber zwangsläufig in wirtschaftliche Konkurrenz zu alternativen Erzeugungsverfahren für regenerativen Wasserstoff, etwa durch Elektrolyse (Windstrom, Photovoltaik) geraten. Während die „Economy of Scale“ Biomassekonversionsanlagen in der Größenordnung von wenigstens 100 MW<sub>th</sub> fordert. Das wiederum kann nur von Produktions-

anlagen geleistet werden, deren Herzstück entsprechend dimensionierbare Vergaser bilden. Mithin richtet sich der Fokus auf die autotherm arbeitende und unter erhöhtem Druck zu betreibende Flugstrom- und Wirbelschichtvergasungstechnik, allerdings unter Berücksichtigung der bereits erwähnten Vorkonditionierungs- und Brennstoffeintragserfordernisse. Hier wird deutlich, dass Wasserstoffgenerierung und BTL-Kraftstoffherzeugung bezüglich der Vergasungstechnik und des Wasserstoffbedarfs bzw. Angebots in Synergie stehen, die es für avisierte Konversionskonzepte sinnvoll zu nutzen gilt.

Die Herausforderung an zukunftsfähige Vergasungsanlagen für Biomasse könnte darin bestehen, bei hoher Brennstoffflexibilität in Abhängigkeit vom Bedarf sowohl im Synthesegas- als auch im Wasserstoffproduktionsmodus arbeitsfähig zu sein. Die dafür notwendigen technischen Module sind bis zur CO-Shift mit der BTL-Produktionslinie im Wesentlichen identisch. Die in der jeweiligen Prozesskette einzusetzenden Gasaufarbeitungstechniken sind verfügbar und der Gasnutzungsstrategie anpassbar/36/.

Es lassen sich zusammenfassend folgende Feststellungen machen:

- Die Wasserstoffherzeugung durch thermo-chemische Konversion von Biomasse ist bisher nicht demonstriert und im Vergleich mit den fossilen Routen gegenwärtig auch nicht wirtschaftlich darstellbar.
- Die Energiewirkungsgrade der Vergasungsverfahren liegen allgemein zwischen 40 und 50 %. Wirkungsgrade für die Wasserstoffherzeugung sind mangels Daten nicht generierbar.
- Die technisch fortgeschrittenen autothermen Verfahren der Flugstromvergasung und der Wirbelschichtdruckvergasung sind für die großtechnische Biomassekonversion geeignet. Begrenzend wirken hier die biomasselogistischen (Verfügbarkeit, Nutzungskonkurrenzen usw.) und kostentechnischen (aufwändige Vorkonditionierung, technisch anspruchsvoller Biomasseeintrag, Verteilungs- und Speicherlogistik) Probleme.
- Das autotherme Reforming von Bioölen kann unter gewissen Rahmenbedingungen (Vermarktung der Koppelprodukte) eine interessante Option sein, setzt aber die Verfügbarkeit entsprechend dimensionierter Pyrolyseanlagen voraus.

- Konversionsverfahren für Anwendungen im kleinen und mittleren Leistungsbereich (0,5–10 MW<sub>th</sub>) befinden sich in Entwicklung, überwiegend im Labor-, Technikums- und im beginnenden Pilotmaßstab.
- Die allotherme Reformierung (AER, Blauer Turm) generiert wasserstoffreiche Rohgase und wird nach Erlangung der technischen Reife im mittleren Leistungsbereich (10–20 MW<sub>th</sub>) erwartet /37/.
- Die Vergasung im superkritischen Wasser ist von der Brennstofffeuchte unabhängig durchführbar, aber für Lignozellulose konditionierungsbedingt wenig geeignet. Dafür bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, lignozellulosefreie Biomassen mit hohem Wasseranteil zu konvertieren. Die Entwicklung verspricht ein robustes, kostengünstiges Verfahren mit eleganter CO<sub>2</sub>-Abtrennung. 10 MW thermische Brennstoffleistung werden hier als mögliche Leistungsobergrenze gesehen.
- Festbettvergaser im niedrigen Leistungsbereich fokussieren auf die Brenngaserzeugung und -nutzung. Sie werden für die Wasserstoffherzeugung keine Bedeutung erlangen.
- Die Technologien der Gasaufarbeitung (inklusive CO<sub>2</sub>-Abtrennung) sind Stand der Technik und marktverfügbar.
- Die Wasserstoffgestehungskosten werden vom angewendeten Konversionsverfahren, der Produktionskapazität und den Brennstoffkosten bestimmt werden. Sie sind für „fiktive“ Erzeugungslinien auf Biomassebasis mangels praktischer Erfahrungen nicht bestimmbar. Nach publizierten Kostenbetrachtungen wird von 1,5- bis 3fach höheren Gestehungskosten im Vergleich zu erdgasbasiertem Wasserstoff ausgegangen.

## 9 Literatur und Referenzen

- /1/ SCHEER, H. „Solare Wasserstoffwirtschaft – nur ein Element einer künftigen Energieversorgung aus erneuerbaren Energien“, Solarzeitalter, Ausgabe 03/2001 [www.hermann-scheer.de/artikel](http://www.hermann-scheer.de/artikel)
- /2/ [www.energieportal24.de](http://www.energieportal24.de)
- /3/ HILLER, R.: „Wasserstoffherzeugung und -speicherung – Grenzen und Möglichkeiten“ 6. Symposium der Energieagentur NRW, 2004 „PEM-Brennstoffzelle“ in [www.wc-heraeus.de/wch2](http://www.wc-heraeus.de/wch2)

- /4/ OBERSTEINER, M.; AZAR, C. et al.: „Managing climate risk“ Letter to Science, Oct 26, 2001, 785
- /5/ L-B-Systemtechnik: „Erzeugung von Wasserstoff“, HyWeb-Wissen-Wasserstoff in der Energiewirtschaft“, 2002
- /6/ www.hydrogeit.de „Wasserstoff-Herstellung“
- /7/ WOLF, J.: „Die neuen Entwicklungen der Technik – Elemente der Wasserstoffinfrastruktur“, Medienforum Deutscher Wasserstofftag 2003, www.linde-gas.de/wasserstofftag03
- /8/ HAPPE, T.; MÜLLNER, K.: „Biokraftstoffe aus Algen: Photobiologische Wasserstoffproduktion und CO<sub>2</sub>-Fixierung“, www.uni-saarland.de/fak7/fze.
- /9/ www.linde-process-engineering.com
- /10/ SCHINDLER, J.; SCHMIDT, P.: „Brennstoffzellen- und Wasserstoff-Technologien als wirtschaftliche Chance für Hamburg“, Endbericht Jan 2004, www.lbst.de
- /11/ HEMMES, K.; DE GROOT, A.; DEN UIL, H.: „Bio-H<sub>2</sub> Application potential of biomass related hydrogen production technologies to the Dutch energy infrastructure of 2020–2050“ Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) Utrecht, 2003
- /12/ MILNE, T.; ELAM, C.; EVANS, R.: „Hydrogen from Biomass – State of the Art and Research Challenges“, Report for the International Energy Agency, Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials 2001, IEA/H2/TR-02/001
- /13/ WOLF, B.: „Wasserstoff aus Biomasse“, BWK, Bd. 54 (2002) Nr. 12
- /14/ HAUSERMANN, W. B.: „High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass“ 9<sup>th</sup> world hydrogen energy conference, Paris, 1992, 63–71
- /15/ WALDHEIM, L.; MORRIS, M.; STAHL, K.; GARDMARK, L.: „CHRISGAS-Project – Manufacture of a clean hydrogen-rich gas through biomass gasification and hot gas upgrading“, Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe Band 25 „Synthetische Biokraftstoffe Techniken – Potenziale – Perspektiven“, Landwirtschaftsverlag Münster 2005
- /16/ VETTER, A.: „Bereitstellungsketten- und -kosten land- und forstwirtschaftlicher Biomassen zur Produktion von BTL-Kraftstoffen“, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“, Bd. 25 „Synthetische Biokraftstoffe Techniken – Potenziale – Perspektiven“, Landwirtschaftsverlag Münster 2005, S. 82

- /17/ PADRO, C.; PUTSCHE, V.: „Survey of the Economics of Hydrogen Technologies“ Technical Report, NREL, US Department of Energy, 1999
- /18/ BABU, S. P.: IEA „Thermal Gasification of Biomass“, Bioenergy Task 33, Spring 2001, Task Meeting, April 4 to 6 2001
- /19/ CONCAVE/EUCAR/JRC – Well-to-Wheels Assessment of Alternative Road Transport Fuels – Well-to-Tank (2003)
- /20/ MANN, M. K.: „Technical and economic assessment of producing hydrogen by reforming syngas from the Batelle indirectly heated biomass gasifier“, National Renewable Energy Lab, NREL/TP-431-8143, 1995
- /21/ [www.dft.gov.uk/stellent/groups/dft](http://www.dft.gov.uk/stellent/groups/dft) „Platinum and hydrogen for fuel cell vehicles“ Hydrogen Resource Costs, 2004
- /22/ SPATH, P. L.; DAYTON, D. C.: „Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-derived Syngas“, NREL, Colorado USA, 2003
- /24/ NITSCH, J.: „Potenziale der Wasserstoffwirtschaft“, Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003 „Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit“, Berlin, Heidelberg 2003
- /25/ SURESH, P.: „Thermal Gasification of biomass“, 2001
- /26/ SCHULTE, A.; BÖSWALD, K.; JOSTEN, R.: „Wasserstoffwirtschaft und Holz – die Chance erkennen“, Weltwirtschaft nach Kyoto, S. 307–318, Shaker Verlag Aachen, 2001
- /27/ TETZLAFF, K. H.: „Gutachten über eine Energiewirtschaft mit Bio-Wasserstoff als sekundärem Energieträger“, [www.k-tz.de](http://www.k-tz.de), 2003
- /28/ SPECHT, M.; ZUBERBÜHLER, U.; BANDI, A.: „Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen – Potenziale, Herstellung, Perspektiven“ 2003
- /29/ RIAH, K.: „Langfristiges Potenzial der Wasserstoffwirtschaft zur Senkung von CO<sub>2</sub>-Emissionen im 21ten Jahrhundert“, Energiegespräche, Technisches Museum Wien, Sept 2003
- /30/ ReFuelNet, Teil III: „Systemanalytische Begleitforschung“ Arbeitspaket 1, „Konventionelle und regenerative Kraftstoffe“, Okt 2003
- /31/ WOLF, B.: „Die neuen Entwicklungen der Technik, Elemente der Wasserstoff-Infrastruktur von der Herstellung bis zum Tank“, Präsentation zum Deutschen Wasserstofftag 2003, Linde AG, Okt 2003

- /32/ BERENDS, R.; BREM, G.: „Two-stage gasification of biomass for the production of syngas with application to high pressure chemical processes“ <http://bioproducts-bioenergy.gov>
- /33/ WANG, D. et al.: „Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils“, *EnergyFuels*, 12, 19–24 (1998)
- /34/ SCHINDLER, J.; SCHMIDT, P.: „Brennstoffzellen- und Wasserstoff-Technologien als wirtschaftliche Chance für Hamburg“ LBS-Studie im Auftrag der Stadt Hamburg, Jan 2004
- /35/ VOGEL A. et al.: „Vergasung zur Kraftstoffbereitstellung – Grundsätzliche konzeptionelle Überlegungen“, Internat. Tagung Biomassvergasung – Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Wärmebereitstellung, Leipzig 2003
- /36/ L-B-Systemtechnik: „Handhabung, Speicherung und Transport von Wasserstoff“, [www.hyweb.de/Wissen/w-i-energie/w4.html](http://www.hyweb.de/Wissen/w-i-energie/w4.html)
- /37/ MÜHLEN, H. J.: persönliche Mitteilung, Dez 2004

*Anschrift des Autors:*

*Dr. Wolfram Radig*

*TU Bergakademie Freiberg*

*Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (IEC)*

*Reiche Zeche*

*09599 Freiberg*

*[wolfram.radig@iec.tu-freiberg.de](mailto:wolfram.radig@iec.tu-freiberg.de)*

# **Der AER-Prozess Verfahren zur Gewinnung wasserstoffreicher Produktgase**

*U. Zuberbühler, M. Specht, T. Marquard-Möllenstedt,  
P. Sichler, B. Stürmer, M. Dürrbeck  
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)*

## **1 Zusammenfassung**

Bei der Wasserdampfvergasung von Biomasse nach dem AER-Verfahren (Absorption Enhanced Reforming) zirkuliert ein reaktives Bettmaterial zwischen zwei Wirbelschichtreaktoren, das entstehendes CO<sub>2</sub> während des Vergasungsprozesses aus dem Produktgas abtrennt. Hierdurch resultiert ein Rohgas mit dem höchsten, in der Biomassevergasung gemessenen Wasserstoffgehalt von ca. 70 Vol.-%. Nach einem erfolgreichen, kontinuierlichen Laborbetrieb wird die Erprobung des Verfahrens in einer 8 MW-Anlage vorbereitet. Die Integration des AER-Prozesses in dezentrale Versorgungsstrukturen mit Anbindung an Energieverteilnetze ermöglicht die Poly-Generation von Strom, Wärme, und Kraftstoff (z. B. H<sub>2</sub> oder SNG, Substitute Natural Gas). Aufgrund der in situ-Gaskonditionierung im AER-Vergasungsreaktor eignet sich das H<sub>2</sub>-reiche Produktgas entweder zur H<sub>2</sub>-Abtrennung mittels Druckwechseladsorption PSA oder zur Herstellung von SNG mittels einer nachgeschalteten Methanisierungsstufe.

## **2 Thermo-chemische H<sub>2</sub>-Herstellung aus Biomasse**

Für die thermo-chemische Konversion von Biomasse kommen eine ganze Reihe von Vergasungsverfahren in Frage, die sich anhand der Prozessbedingungen (z. B. Temperatur, Druck, Vergasungsmittel) und in der technischen Ausführung (z. B. Festbett-, Wirbelschicht-, Flugstromvergaser)

unterscheiden. Bei allen Vergasungsverfahren wird ein Produktgas erzeugt, das sich im Wesentlichen aus den heizwertreichen Komponenten  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_nH_m$  und den inerten Komponenten  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  zusammensetzt. Maßgeblich bestimmend für die Anteile der einzelnen Gasbestandteile sind die Prozessbedingungen und das verwendete Vergasungsmittel (z. B. Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder Gemische). Abhängig von der Art der Wärmezufuhr unterscheidet man in autotherme und allotherme Verfahren. Bei autothermen Verfahren wird die Energie für die Vergasung durch eine Teilverbrennung der Edukte direkt in den Prozess eingebracht. Wird dabei Luft verwendet, enthält das Produktgas den inerten  $N_2$ -Anteil aus der Luft, was sich für eine nachfolgende  $H_2$ -Abtrennung eher ungünstig auswirkt. In Abb. 1 sind exemplarisch die trockenen Produktgaszusammensetzungen verschiedener Vergasungsverfahren dargestellt. Die entsprechenden Vergasungsverfahren sind ausführlich in [1] beschrieben.

Anhand der Vergasungstemperatur lassen sich zwei grundsätzlich verschiedene  $H_2$ -Herstellungspfade beschreiben. Das ist zum einen der „Hochtemperaturpfad“ mit Vergasungstemperaturen im Bereich 1.200–1.400 °C. Hierbei wird ein Teer- und kohlenwasserstoffarmes Produktgas mit ungefähr gleichen Anteilen an  $H_2$  und  $CO$  erzeugt. Zur Steigerung des  $H_2$ -Anteils kann in einer Shift-Stufe das  $CO$  zusammen mit  $H_2O$  in  $H_2$  und  $CO_2$  umgewandelt werden. In der Regel kommen hier Flugstromvergaser in Kombination mit Sauerstoff und Dampf als Vergasungsmittel zum Einsatz. Dieser Konversionspfad ist somit prädestiniert für den Einsatz in Großanlagen (> 500 MW). Im Gegensatz dazu eignet sich der „Niedertemperaturpfad“ mit Vergasungstemperaturen im Bereich 800–1.000 °C eher für dezentrale Anlagen. Hier werden in der Regel Wirbelschichtvergaser eingesetzt. Bedingt durch die niedrige Vergasungstemperatur enthält das Produktgas nennenswerte Anteile an  $CH_4$  und höheren Kohlenwasserstoffen. Dennoch eignet sich der „Niedertemperaturpfad“ besonders zur dezentralen Herstellung von  $H_2$ , wie es im Folgenden am Beispiel des AER-Prozesses beschrieben ist.

### **3 Prinzip des AER-Prozesses**

Das allotherme Vergasungsverfahren nach dem AER-Prozess arbeitet mit einem Vergasungs- und einem Verbrennungsreaktor, zwischen denen ein

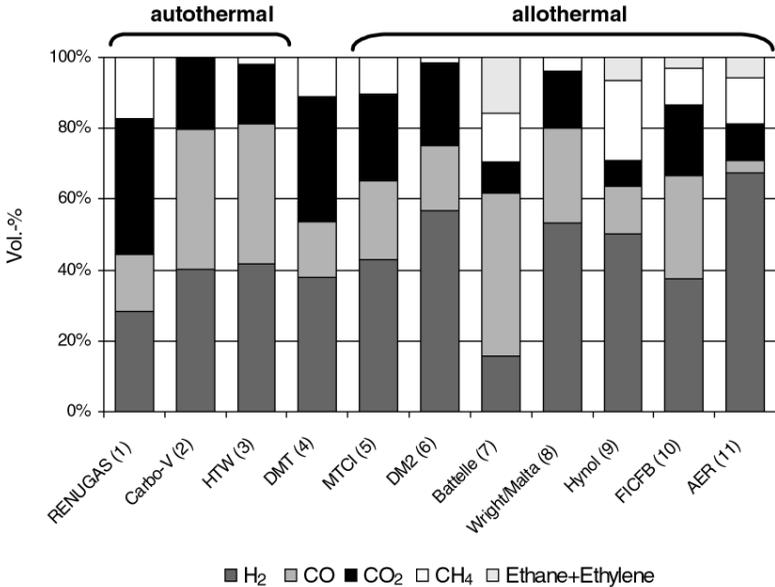


Abbildung 1: Beispiele der trockenen Gaszusammensetzungen verschiedener Vergasungsverfahren mit unterschiedlichen Prozessbedingungen und Vergasungsmitteln (keine Luftvergaser) /1/

reaktives Bettmaterial zirkuliert. Dieses CO<sub>2</sub>-Absorptionsmittel auf der Basis von CaO trennt das während der Biomassevergasung entstehende CO<sub>2</sub> *in situ* ab und ermöglicht hierdurch die Erzeugung eines wasserstoffreichen Rohgases (H<sub>2</sub> > 70 Vol.-%) mit geringem Teergehalt (< 1 g/m<sub>NTP</sub><sup>3</sup>). Durch die CO<sub>2</sub>-Absorption wird zum einen das thermodynamische Gleichgewicht der Konversionsreaktionen in Richtung der gewünschten Produkte (i. w. Wasserstoff) verschoben und zum anderen die Wärme für die endotherme Vergasung bei Temperaturen von 600–700 °C innerhalb des Vergasungsreaktors bereitgestellt. Beladenes Absorptionsmaterial wird in einem separaten Reaktor durch Verbrennen von Vergasungsrückstand bei Temperaturen > 800 °C regeneriert und wieder dem Vergasungsreaktor zugeführt. Im Unterschied zu Verfahren mit einem inerten Bettmaterial transportiert das sorptive Bettmaterial zusätzlich chemische Reaktionswärme, die bei der CO<sub>2</sub>-Absorption im Vergasungsreaktor frei-

gesetzt wird. Die Biomassekonversion im Vergasungsschritt ist so eingestellt, dass in der Verbrennungsstufe neben Restkoks (aus der Vergasung) zusätzlich Brennstoff (z. B. ein Teilstrom des Produktgases) für die Calcination benötigt wird.

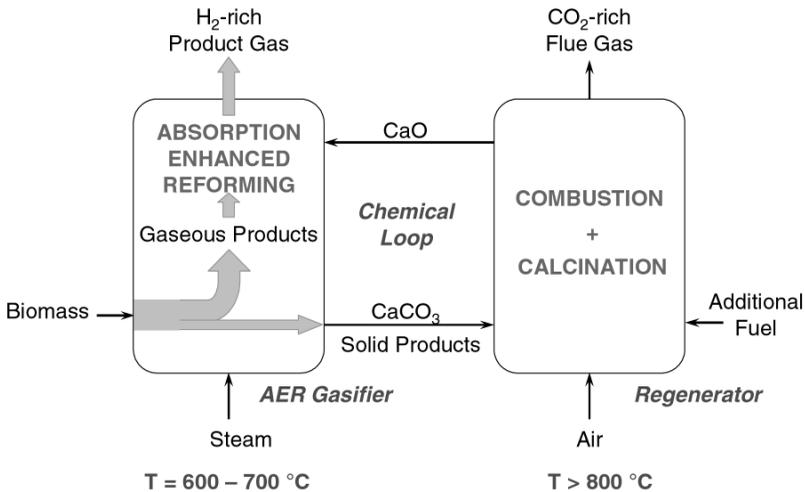


Abbildung 2: Prinzip des AER-Prozesses zur kontinuierlichen Biomassevergasung in einer 2-Bett Wirbelschicht. Umlaufendes CO<sub>2</sub>-Sorbens dient als „CO<sub>2</sub>-Pumpe“. CaO trennt als Sorbens während der Vergasung CO<sub>2</sub> ab. Gebildetes Carbonat wird durch Verbrennen von Restkoks unter CO<sub>2</sub>-Freisetzung regeneriert und in den Vergaser rückgeführt.

Abb. 2 zeigt eine mögliche technische Realisierung des AER-Prozesses, die Adaption von existierenden Konzepten mit zwei gekoppelten Wirbelschichten nach dem BATTELLE- /2/ bzw. FICFB-Prozess (Fast Internally Circulating Fluidised Bed) /3/ auf das AER-Verfahren.

Im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte wurde die Machbarkeit des AER-Verfahrens demonstriert. Die experimentellen Arbeiten und deren Ergebnisse sind in /4–10/ beschrieben und werden hier kurz zusammengefasst. Bei der Holzvergasung in einem AER-Wirbelschichtreaktor im

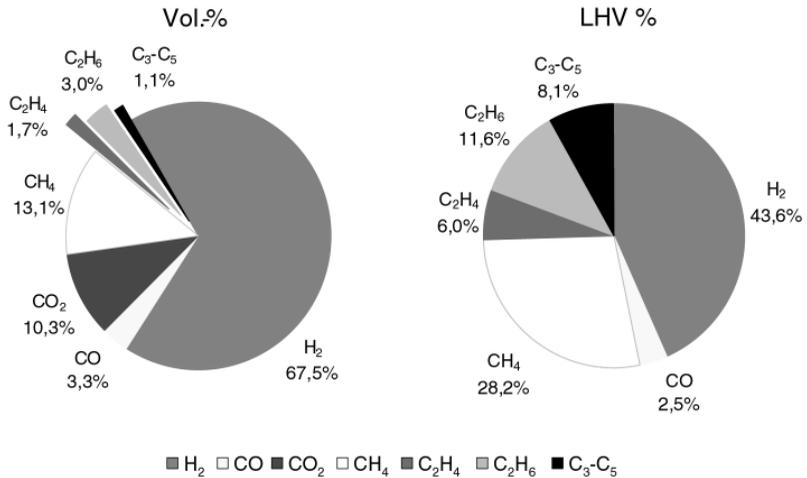


Abbildung 3: Zusammensetzung des Rohgases (trocken) sowie des Heizwertes (LHV) bei der kontinuierlichen AER-Holzvergasung im FICFB-Reaktor.

Batchbetrieb (ohne kontinuierliche Regeneration des CO<sub>2</sub>-Sorbens) beträgt der Wasserstoffgehalt anfänglich ca. 80 Vol.-% und nimmt mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Beladung des Bettmaterials ab. Parallel hierzu steigt der Teergehalt an. Der stationäre Betrieb wurde im FICFB-Laborreaktor untersucht, wobei das Produktgas eine konstante Gaszusammensetzung mit ca. 70 Vol.-% H<sub>2</sub> aufweist. Abb. 3 zeigt eine typische Zusammensetzung des trockenen Rohgases und des unteren Heizwertes (LHV, Lower Heating Value). Hierbei ist hervorzuheben, dass der Anteil des Methans bereits über 25 % des Heizwertes und der der Kohlenwasserstoffe zusammen bereits mehr als 50 % beträgt.

#### 4 Zyklusstabilität des sorptiven Bettmaterials im AER-Prozess

Für einen sicheren stationären Betrieb einer technischen Anlage muss das Bettmaterial eine Mindeststabilität gegenüber mechanischer und thermischer Beanspruchung aufweisen. Außerdem sollen die sorptiven Eigen-

schaften, v. a. bezüglich  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität und Sorptionskinetik, auch nach vielen Carbonatisierung/Calcinierungszyklen erhalten bleiben. Nicht zuletzt müssen die Kosten für das Material, dessen Vorbehandlung und Entsorgung berücksichtigt werden. Für den Einsatz von Biomasse im AER-Prozess wird ein natürliches CaO-haltiges Material favorisiert, das geringfügig vorbehandelt bzw. modifiziert wird. Kalkstein wird seit Jahrzehnten zur Entschwefelung bei der Kohleverbrennung in Wirbelschichten eingesetzt. Für diese Anwendung wurde das Abriebverhalten von Kalkstein von diversen Autoren bereits eingehend untersucht /11–13/. In einer Wirbelschicht bei Temperaturen oberhalb  $850\text{ }^\circ\text{C}$  wird der tendenzielle Verlauf des Abriebs einer Kalksteinprobe folgendermaßen beschrieben: Der anfänglich hohe Abriebverlust nimmt mit zunehmender Fluidisierungsdauer exponentiell ab und konvergiert schließlich gegen einen kleinen, nahezu konstanten Wert.

Neben den beschriebenen Materialverlusten durch mechanischen Abrieb tritt auch ein Verlust an aktivem Material durch Sinterung auf (Materialalterung). Diese Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl ist ausführlich in /14/ beschrieben. Aufgrund der relativ kurzen Verweilzeit ( $< 5\text{ min}$ ) im AER-Vergasungsreaktor findet der Feststoffumsatz jedoch nicht vollständig, sondern nur in der äußeren Partikelschale statt. Bei der Carbonatbildung wird z. B. in /15/ davon ausgegangen, dass die Reaktion zunächst an der Partikeloberfläche stattfindet. Die  $\text{CaCO}_3$ -Produktschicht wächst dann gemäß dem „Shrinking Core Model“ langsam ins Kornzentrum. Im vorliegenden Fall erfährt folglich nur die äußerste Partikelschale Materialalterung durch die zyklisierenden Sorptionsreaktionen. Aufgrund des in einer Wirbelschicht immer entstehenden Abriebs wird die äußerste Partikelzone nach und nach abgerieben, so dass das Partikel zwar langsam kleiner wird, aber stets eine reaktive Partikeloberfläche aufweist. Der Abrieb und die Asche werden v. a. mit dem Abgasstrom aus dem Calcinierungsreaktor ausgetragen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die mechanische Abriebfestigkeit die wichtigste Anforderung an das sorptive Bettmaterial ist. Durch die Bestimmung des Abriebs verschiedener CaO-haltiger Sorbenzien werden geeignete Materialien für den AER-Prozess im FICFB-Vergaser identifiziert. In einer Wirbelschicht tritt selbst bei festen Bettmaterialien immer ein geringer Abrieb auf. Dieser kommt im vorliegenden Fall der Aktivität des Bettmaterials zugute: Die durch partielle Carbonatisie-

zung gealterte äußerste Partikelschicht wird kontinuierlich geringfügig abgerieben, so dass sich die Partikeloberfläche selber „erneuert“ und ein „zyklenstabiles CO<sub>2</sub>-Sorbens“ resultiert. Als Zielwert für den Sorbensbedarf wird 50 bis 100 kg Carbonat pro t Biomasse angestrebt (zum Vergleich liegt der Austrag eines inerten Bettmaterials in einer 2-Bett-Wirbelschicht bei < 40 kg pro t Biomasse).

## **5 Anwendung des AER-Verfahrens zur Erzeugung von Wasserstoff oder Erdgassubstitut (SNG)**

Das AER-Produktgas (LHV: 15–17 MJ/m<sub>NTP</sub><sup>3</sup>) unterscheidet sich im hohen H<sub>2</sub>-Gehalt sowie im geringen Inertgas- und CO<sub>x</sub>-Anteil deutlich von dem anderer thermo-chemischer Konversionsverfahren (s. Abb. 1). Aufgrund der Zusammensetzung (s. Abb. 3) bietet sich neben der Verstromung die Erzeugung von Wasserstoff und/oder Erdgassubstitut (SNG) an. Die Abtrennung von H<sub>2</sub> bzw. von SNG aus dem erzeugten AER-Produktgas kann durch geeignete Gastrenntechnologien erfolgen. Zur Erzeugung von reinem H<sub>2</sub> wird dieser mittels Druckwechseladsorption (PSA) aus dem H<sub>2</sub>-reichen Produktgas abgetrennt, wobei das restliche kohlenwasserstoffhaltige Gas z. B. in einem Gasmotor zur Strom- und Wärmeerzeugung genutzt wird. Der Anteil von H<sub>2</sub> am Produktspektrum (H<sub>2</sub>, Strom, Wärme) kann durch eine der PSA vorgeschalteten katalytischen Reformierungsstufe für die im Produktgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe erhöht werden.

Alternativ zu H<sub>2</sub> können auch die Kohlenwasserstoffe (ca. 50 % des LHV) aus dem Produktgas abgetrennt werden. Um hierbei die Produktausbeute an SNG (hauptsächlich CH<sub>4</sub>) zu maximieren, ist die vollständige oder partielle Umwandlung des AER-Produktgases durch eine Methanisierung möglich. Dabei reagiert H<sub>2</sub> mit dem CO<sub>x</sub>-Anteil im Produktgas unter Bildung von CH<sub>4</sub>. Durch entsprechende Wahl der AER-Verfahrensparameter kann in einer bestimmten Bandbreite der CO<sub>x</sub>-Anteil im Produktgas eingestellt werden. Im Idealfall können die AER-Gaszusammensetzung und die nachgeschaltete Methanisierungsstufe so eingestellt werden, dass ohne weitere Gastrennstufen eine in das Gasnetz einspeisefähige SNG Qualität erzielt wird (unter Gastrennstufen ist hier nicht die in jedem Fall nötige Gasreinigung zu verstehen).

Abb. 4 zeigt exemplarisch ein experimentelles Ergebnis für die Änderung der volumetrischen Gaszusammensetzung sowie die entsprechenden LHV-Anteile eines AER-Produktgases vor und nach der Methanisierungsstufe. Durch die Wahl der AER-Reaktionsbedingungen (Vergasungstemperatur, Bettmaterialumlauf, etc.) wurde der  $\text{CO}_x$ -Anteil so angepasst, dass die Stöchiometrie auf die einstufige chemische Konversionsstufe abgestimmt ist. Hierbei ist das Ziel, nach der Methanisierung ein Austauschgas zu erhalten, das ohne weitere Gastrennprozesse den DVGW-Einspeiselinien entspricht.

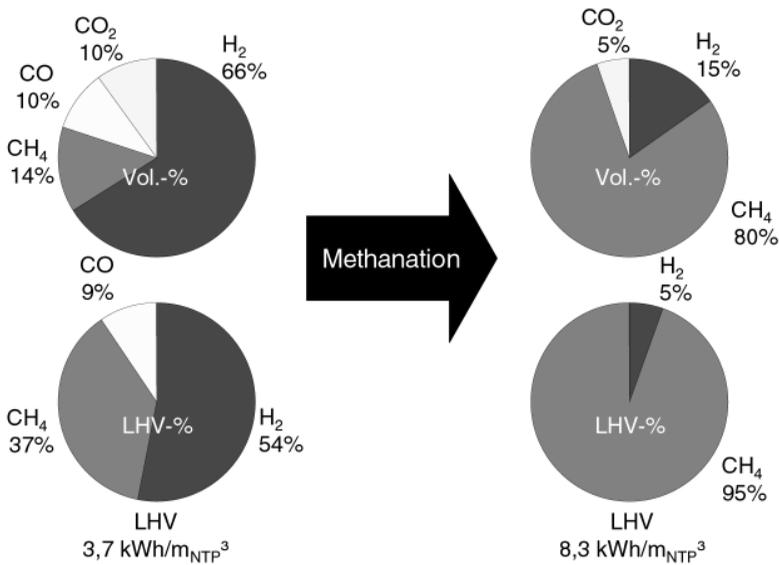


Abbildung 4: Methanisierung eines AER-Produktgases zu einem methanreichen Erdgassubstitut (SNG)

Bei dem in Abb. 4 dargestellten Versuchsergebnis wäre der  $\text{H}_2$ -Anteil für ein Austauschgas nach DVGW-Richtlinie noch zu hoch. Durch weitere Optimierung der in situ-Konditionierung während des AER-Vergasungsprozesses und Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes in der Methanisierung erscheint es möglich, eine einspeisefähige Gasqualität zu erzielen.

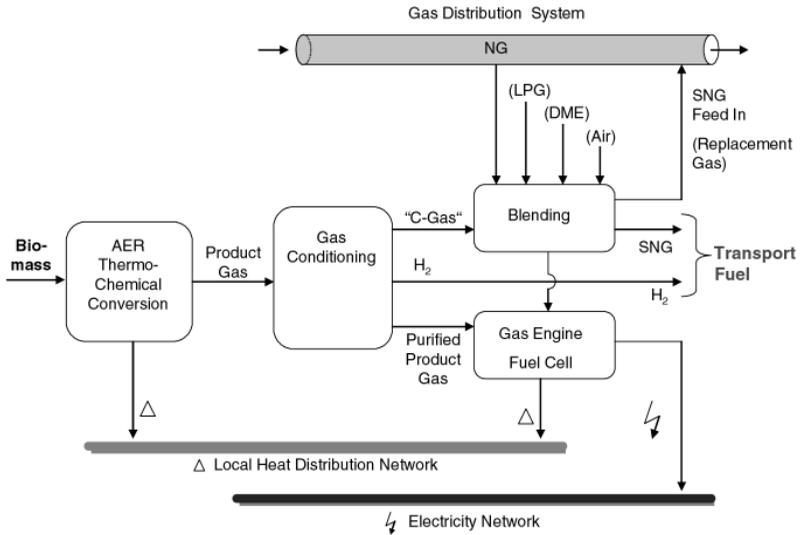


Abbildung 5: Poly-Generation von Strom, Wärme und gasförmigen Kraftstoffen durch effiziente Nutzung von Biomasse in dezentralen AER-Anlagen. (NG: Natural Gas; LPG: Liquefied Petroleum Gas; DME: Dimethyl-Ether).

Abb. 5 zeigt die Integration des AER-Prozesses in eine dezentrale Versorgungsstruktur mit Strom-, Erdgas- und Wärmenetz. Wie bereits oben dargestellt, kann der AER-Prozess entsprechend den Bedürfnissen und Möglichkeiten an einem Standort, z. B. auf eine H<sub>2</sub>- oder SNG-Produktion optimiert werden. Auch bei einer Fokussierung auf gasförmige Produkte sollte zur Verwertung von Prozessabwärme und Restgasen eine Stromerzeugung und Wärmenutzung vorgesehen werden. Bei einer vorgesehenen Gaseinspeisung bietet die in Abb. 5 skizzierte Zumischung verschiedener Gase eine weitere Möglichkeit zur Gaskonditionierung um letztlich die geforderte Erdgasqualität zu erzielen.

Durch die Nutzung des Erdgasnetzes zur SNG-Einspeisung bzw. Durchleitung ist ein großes Potenzial an Kraft-Wärme-Kopplung bei der Verstromung des SNG erschließbar. Neben der stationären Nutzung eignet sich SNG aufgrund der geringen Schadstoffemissionen auch als „sau-

berer Kraftstoff“ für den Verkehrsbereich. Wegen des hohen Wasserstoffgehalts des AER-Produktgases von ca. 70 Vol.-% ist außerdem die Bereitstellung von regenerativem Wasserstoff möglich, die langfristig v. a. für Brennstoffzellen-Anwendungen – insbesondere für den Verkehrsbereich – von Interesse ist.

## 6 Danksagung

Die Forschungsarbeiten werden im 5. und 6. Forschungsrahmenprogramm von der Europäischen Union, von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) sowie im Rahmen des BMBF-Netzwerkes „Re-GasNet“ gefördert. Besonderer Dank gilt den Projektpartnern, insbesondere der Universität Stuttgart (IVD) und der Technischen Universität Wien.

## 7 Literatur

- /1/ Specht M., Bandi A.: Renewable carbon-based transportation fuels. Landolt-Börnstein, New Series VIII/3C, p. 478 (2006)
- /2/ Paisley M., Farris G.: „Development and Commercialization of a Biomass Gasification/Power Generation System“, Proc. „Second Biomass Conference of the Americas“, August 21-24, Portland, Oregon, p. 553 (1995)
- /3/ Hofbauer H., Rauch R.: „Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Güssing (A) mit 2 MWe/4,5 MWt – Konzept, Betriebserfahrungen und Wirtschaftlichkeit“, 7. Holzenergie-Symposium, Oktober 18, ETH Zürich (CH), S. 151 (2002)
- /4/ Marquard-Möllenstedt T., Sichler P., Specht M., Michel M., Berger R., Hein K. R. G., Höftberger E., Rauch R., Hofbauer H.: „Wasserstoffherstellung durch absorptionsunterstützte Wasserdampfvergasung von Biomasse“, DGMK Tagungsbericht 2004-1, S. 177 (2004)
- /5/ Marquard-Möllenstedt T., Sichler P., Specht M., Michel M., Berger R., Hein K. R. G., Höftberger E., Rauch R., Hofbauer H.: „New Approach for Biomass Gasification to Hydrogen“, Proc. „2<sup>nd</sup> World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection“, May 10–14, Rom, p. 758 (2004)

- /6/ Kübel M., Gfrereis C., Waizmann J., Michel M., Hein K. R. G.: „Hydrogen Rich Syngas Production from Steam Gasification of BCO in a FB Reactor – Gas Composition and Tar Formation at Various Conditions“, Proc. „2<sup>nd</sup> World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection“, May 10–14, Rom, p. 763 (2004)
- /7/ Zuberbühler U., Specht M., Marquard-Möllenstedt T.: „Implementation of Absorption Enhanced Reforming (AER) in Gasification Processes employing Fluidised Bed and Pyrolysis Reactor“, Proc. „14<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection“, October 17–21, Paris (2005)
- /8/ Puchner B., Höftberger E., Rauch R., Hofbauer H.: „Biomass Gasification with a CO<sub>2</sub>-Absorptive Bed Material to Produce a Hydrogen Rich Gas“, Proc. „14<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection“, October 17–21, Paris (2005)
- /9/ Bandi A., Marquard-Moellenstedt T., Sichler P., Axmann P., Specht M., Ioannides T., Stucki S.: „High Temperature Absorbents for CO<sub>2</sub> Capture“, Proc. „7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies“, September 5–9, Vancouver, Canada (2004)
- /10/ Specht M., Dürrbeck M., Marquard-Möllenstedt T., Sichler P., Zuberbühler U.: „Der AER-Prozess: Neues thermo-chemisches Biomasse-Vergasungsverfahren mit flexiblen Edukt- und Produktströmen“, DGfM Tagungsbericht 2006-2, S. 59–66 (2006)
- /11/ Benedetto A., Salatino P.: „Modelling Attrition of Limestone During Calcinations and Sulfation in a Fluidized Bed Reactor“, Powder Technology 95, p. 119 (1998)
- /12/ Gil J., Caballero M. A., Martin J. A., Aznar M.-P., Corella J.: „Biomass gasification with Air in a Fluidized Bed: Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions“, Ind. Eng. Chem. Res. 38, p. 4226 (1999)
- /13/ Scala F., Cammarota A., Chirone R., Salatino P.: „Comminution of Limestone During Batch Fluidized-Bed Calcination and Sulfation“, AIChE Journal, Vol. 43, No. 2, p. 363 (1997)
- /14/ Abanades J.C., Alvarez D.: „Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime“, Energy & Fuels 17, p. 308 (2003)

/15/ Alvarez D., Abanades J.C.: „Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO<sub>2</sub>“, Ind. Eng. Chem. Res. 44, p. 5608 (2005)

*Anschrift der Autoren:*

*Dr.-Ing. Ulrich Zuberbühler, Dr. Michael Specht, Tonja Marquard-Möllenstedt,  
Peter Sichler, Bernd Stürmer, Michael Dürrbeck*

*Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)*

*Industriestr. 6*

*70565 Stuttgart*

*ulrich.zuberbuehler@zsw-bw.de*

# Die VERENA-Anlage – Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse

*N. Boukis, U. Galla, H. Müller und E. Dinjus  
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie*

## 1 Einführung

Wasserstoff ist als sekundärer Energieträger für die zukünftige Energieerzeugung in der Diskussion und spielt eine wichtige Rolle als Chemierohstoff. Freier Wasserstoff kommt bekanntlich auf der Erde nur in geringen Mengen vor. Somit muss Wasserstoff chemisch oder elektrochemisch erzeugt werden. Heute wird Wasserstoff überwiegend durch die Reformierung von Erdgas hergestellt. Eine regenerative Quelle für die Wasserstoffherstellung ist Biomasse. Dabei wird kein fossiler Kohlenstoff in die Atmosphäre freigesetzt.

Ziel der hier vorgestellten Forschungsarbeiten ist die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse, bevorzugt aus Restbiomasse. Neben Wasserstoff werden auch Methan, sowie geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe gewonnen. Die Thematik der energetischen Nutzung von Biomasse wird im Forschungszentrum Karlsruhe intensiv bearbeitet /1–9/. Die organischen Bestandteile von Biomasse im Allgemeinen lassen sich in ihrer Zusammensetzung in etwa durch die Formel  $C_6H_9O_4$  beschreiben. Über eine Reaktion mit Wasser (idealisierte Reaktion:  $C_6H_9O_4 + 8H_2O = 6CO_2 + 12,5H_2$ ) bei hohen Temperaturen lässt sich die Wasserstoffausbeute erheblich steigern. Dies ist ein wesentlicher Grund, um nasse Biomasse für die Erzeugung von Wasserstoff einzusetzen. Ein anderer ebenso wichtiger Grund ist die Verfügbarkeit nasser Biomassen, die oft ein Entsorgungsproblem darstellen. Zwar lassen sich solche Biomassen bakteriologisch umsetzen, jedoch ist es bis jetzt trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, Wasserstoff in nennenswerten Mengen über biologische Prozesse aus Biomasse herzustellen.

Der Prozess wird im Druck-Temperatur-Bereich des überkritischen Wassers durchgeführt ( $T > 374 \text{ °C}$ ,  $p > 22,1 \text{ MPa}$ ) und wird als „Biomassevergasung in überkritischem Wasser“, im Englischen als „Supercritical Water Gasification“, bezeichnet.

Bei diesem Prozess wird das nasse Edukt (Biomasse) nach einer geeigneten, von der Konsistenz des Edukts abhängigen, Vorkonditionierung (Zerkleinerung, Konzentrationseinstellung, Zusatz von katalytisch aktiven Salzen) mit einer Hochdruckpumpe auf Betriebsdruck gebracht. Da es sich um eine flüssige, wässrige Suspension handelt, ist der erforderliche Energieaufwand gering. Die komprimierte Suspension wird über einen Wärmetauscher und einen extern beheizten Vorwärmer dem Reaktor zugeführt. Dort entsteht nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt, das hauptsächlich Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid enthält.

Der Wärmehalt des Reaktionsproduktes wird im Wärmetauscher zur Eduktaufheizung genutzt. Schließlich werden die Gase vom wässrigen Effluent separiert und das Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vom Produktgas getrennt. Das Produktgas oder nach weiterer Separation der Wasserstoff können für die Verstromung z. B. in Brennstoffzellen und/oder für die Synthesechemie eingesetzt werden.

Dieses recht einfache Prozessschema wurde in der ersten Pilot-Anlage für den Prozess umgesetzt. Nachdem flüssige Biomasse (Holzessig, Bioethanol) erfolgreich umgesetzt worden ist /10/, konzentrieren sich die laufenden Arbeiten auf die Umsetzung feststoffhaltiger Biomasse /11/.

## **2 Edukte**

Das Spektrum potenzieller Edukte für die Wasserstoffproduktion aus nasser organischer Materie ist breit. Aus wirtschaftlicher Sicht sind Abfallbiomassen und organisch belastete Abwässer oder Schlämme aus industriellen und landwirtschaftlichen Produktionsprozessen sowie aus der Lebensmittelproduktion am interessantesten. Substrate aus biologischen Prozessen zur energetischen Nutzung von Biomasse (Bioethanol-, Methanherzeugung) gehören ebenfalls dieser Kategorie an. Bei dieser bisher nicht genutzten Biomasse handelt es sich überwiegend um nasse Biomasse mit einem Wasseranteil von über 50 %, meist über 80 %. Oft fallen für diese Reststoffe Entsorgungskosten an. Nasse Biomasse kann zwar ge-

trocknet und dann mit Hilfe eines konventionellen Verfahrens vergast werden, allerdings ist die Trocknung bei hohem Wassergehalt mit erheblichem Energieaufwand verbunden.

Abfallbiomasse	Organische Abfälle	Kraftstoffe	Energiepflanzen
Landwirtschaft ( <u>Gewächshaus, Abfälle, Gülle, Trester</u> ) Getränkeindustrie Lebensmittelindustrie	Industrie (Pharma, Chemie, Papier) Klärschlamm	Bioalkohol BCO	Mais Raps Algen (Schlempe, Gärschlamm)

Das Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Kassel hat das Konzept der Feuchtkonservierung der geernteten Biomasse in Silos vorgeschlagen. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Kompetenznetzwerkes *ReFuelNet* wurde Maissilage als Edukt für den Prozess der Konversion in überkritischem Wasser ausgewählt. Der Anbau von Energiepflanzen könnte, nach einer entsprechenden steuerlichen Förderung, dazu beitragen, die Menge an regenerativ erzeugter organischer Materie signifikant zu steigern und gleichzeitig der europäischen Agrarwirtschaft eine Perspektive geben.

Das Edukt Maissilage bedarf einer mechanischen Vorzerkleinerung über ein Dispergierwerkzeug. Die Faserlänge wird dadurch reduziert und beträgt maximal wenige mm. Die Eduktkonzentration liegt bei bis zu 20 Gew.-%.

### **3 Versuche in der Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe (VERENA).**

Die Versuchsanlage VERENA (s. Abb. 1), wurde aufgrund der guten Laborergebnisse und den Erfahrungen mit einer älteren, kleineren Pilot-Anlage konzipiert und gebaut. Die VERENA ist weltweit die erste komplett ausgestattete kontinuierlich arbeitende Anlage für den Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser.

Ziel der Arbeiten mit der Pilot-Anlage VERENA ist die Demonstration des Prozesses, die Messung der notwendigen Daten zur Erstellung von Massen- und Energie-Bilanzen für die Anwendung des Prozesses auf ver-

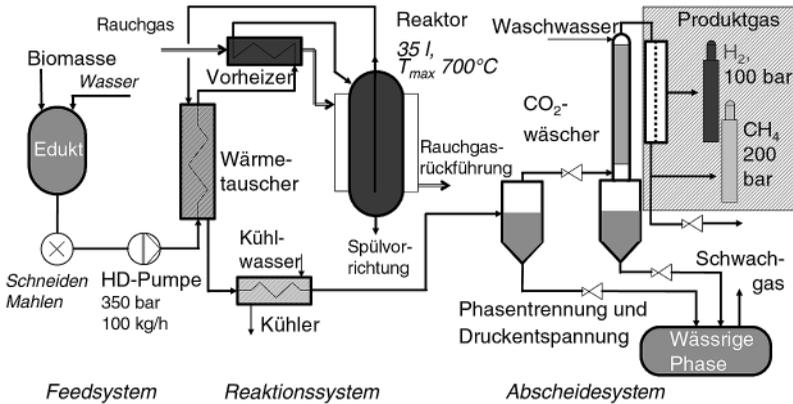


Abbildung 1: Pilot-Anlage VERENA. Die  $H_2$ -Abtrennung ist in Planung.

schiedene Edukte (Biomassen) und die Schaffung der technischen Voraussetzungen für das Scale-up in den technischen Maßstab.

Bei einem Durchsatz bis zu 100 kg/h wasserhaltiges Edukt, kann die Anlage bis zu einer maximalen Reaktortemperatur von 700 °C und einem Druck bis zu 350 bar betrieben werden. Das Reaktorvolumen beträgt 35 l.

Der thermische Wirkungsgrad wurde in der Anlage VERENA mit verdünnten Methanollösungen bestimmt. Dadurch werden mit Kohlenstoffkonzentrationen im Edukt, die auch mit Biomasse angestrebt werden, möglichst genaue Daten zur Energiebilanz gewonnen. Die Daten zur Energiebilanz bei Einsatz verschiedener Methanollösungen sind in der Abb. 2 zu sehen.

Bereits ab einer Konzentration von nur 5 Gew.-% organischer Materie ist der Prozess energetisch autark. Bei höheren Konzentration ist der Energieinhalt des Produktgases (Hu) wesentlich höher als der Energieverbrauch, der benötigt wird, um den Prozess aufrecht zu erhalten (Heizung und elektrische Leistung der Pumpen, ohne jedoch den Energieinhalt des wässrigen Eduktes). Diese Berechnungen stützen sich auf experimentell gemessene Werte. Die Pilot-Anlage VERENA hat jedoch einen 10- bis 500-mal kleineren Durchsatz als eine kommerzielle Anlage und somit wesentlich höhere spezifische Wärmeverluste als eine Produktionsanlage.

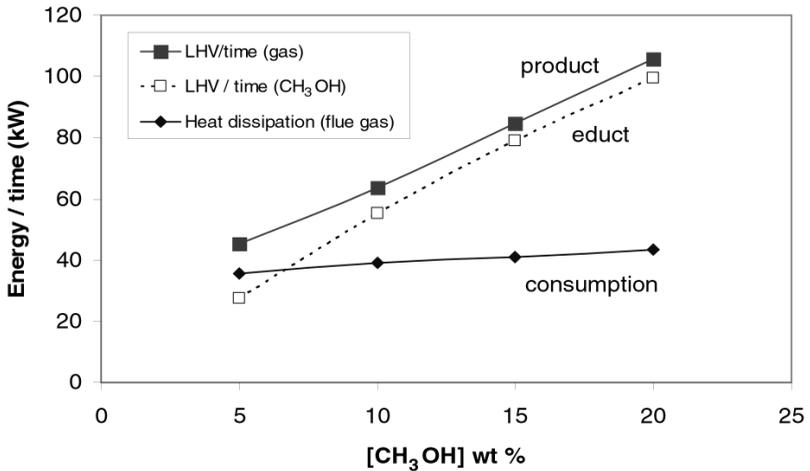
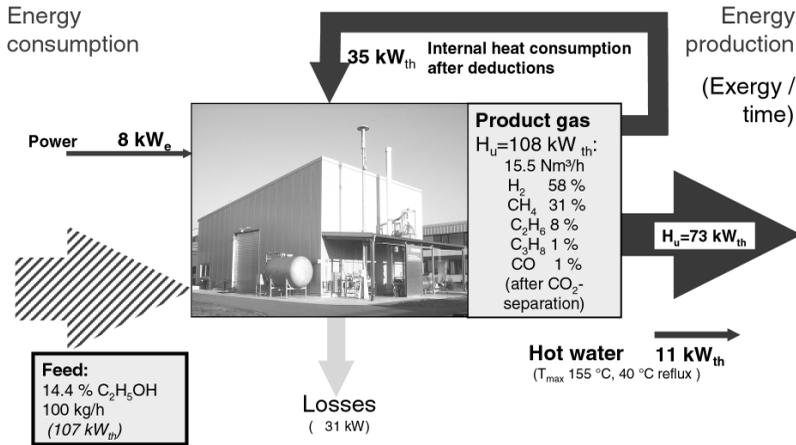


Abbildung 2: Unterer Heizwert (LHV) des Produktgases und des Eduktes (Methanol) als Funktion der Methanolkonzentration. Die Kurve „consumption“ stellt die Energieabgabe des Rauchgases an das Reaktionssystem dar.

Mithilfe der Messdaten wurden die verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden für die Auslegung der Ausrüstungen experimentell überprüft und in ihrer Anwendbarkeit voll bestätigt. Dies betrifft insbesondere den Wärmeeintrag in das Reaktionsmedium, der mit Hilfe von s. g. dimensionslosen Kennzahlen (Reynolds, Nußelt), berechnet worden ist. Somit ist eine wichtige Voraussetzung für eine zukünftige Maßstabsvergrößerung erfüllt.

Aufbauend auf den Laborversuchen wurde in der Pilot-Anlage VERENA eine leichte Pyrolyseöl-Fraktion (Holzessig, 10 Gew.-% OM) zu einem Brenngas aus H<sub>2</sub> und Methan umgesetzt. Es wurden 500 kg Edukt durch die Anlage gefahren. Der Durchsatz wurde auf 50 kg/h und die Reaktionstemperatur auf ca. 620 °C eingestellt. Der Vergasungsumsatz lag bei 97 %. Die Gaszusammensetzung ergab wieder ein wasserstoffreiches Produktgas (36 Vol.-%, s. Abb. 4). Die Methankonzentration lag bei 31 Vol.-%. Das wässrige Effluent hatte eine gelb-orange Färbung. Spuren von Naphthalin (63 ppm) wurden in der wässrigen Phase nachgewiesen.



Reaction temperature=  $615 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 28 \text{ MPa}$ , C-gasification yield 98.6 %, mass balance 99.3 %

Abbildung 3: Energetische Darstellung des Prozesses für eine 14,4 Gew.-% Ethanollösung mit 100 kg/h Durchsatz (gerechnet als thermische bzw. elektrische Leistung)

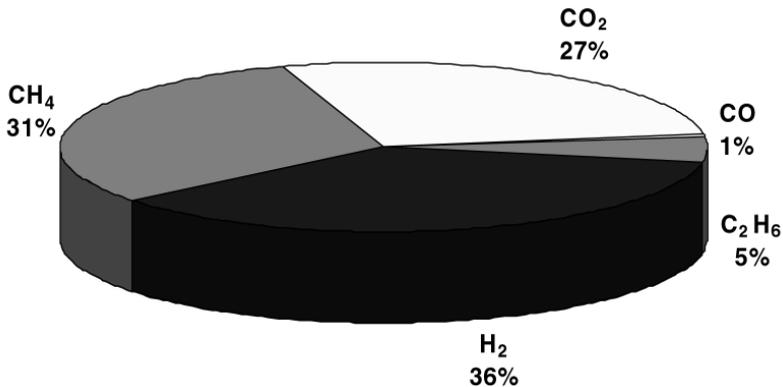


Abbildung 4: Produktgaszusammensetzung aus der Vergasung einer 10 Gew.-% Holzessig-Lösung. Gasdurchsatz  $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Das Abwasser könnte direkt in die biologische Stufe der Kläranlage eingeleitet werden.

Für den Versuch in der Anlage VERENA wurde Maissilage (Ernte 2004) eingesetzt. Bei der Anlieferung wies die Maissilage einen Trockensubstanz-Gehalt von 36,7 Gew.-% vor und bestand aus Teilen bis zu mehreren cm Länge. Die Zusammensetzung der Trockensubstanz war: C 44,3; O 42,8; H 6,3; N 1,05; K 3,2; Ca 0,38; Fe 0,05; Cl 0,74; Si 0,55; S 0,3; P 0,3 (alle Werte in Gew.-%). Verdünnung mit Wasser ergab eine Konzentration (TS) von 9,2 Gew.-%. Eine mit rotierenden Messern bestückte Apparatur wurde eingesetzt, um die Biomasse bis auf wenige mm zu zerkleinern. Einige wenige harte, kugelförmige Partikel (bis zu 3 mm Durchmesser) haben zu Problemen bei den Ventilen der HD-Pumpen geführt. Deswegen wurde ein zweiter Zerkleinerungsschritt mit einer Kolloidmühle durchgeführt. Nach dieser Behandlung bestanden 84 % der gesamten Masse aus Partikeln kleiner 0,5 mm. Der TOC-Gehalt des Eduktes war 3,96 Gew.-% der pH 3,7 (bedingt durch die Silierung). Diese Suspension war mit dem in der Anlage VERENA installierten Pumpsystem gut pumpbar.

Nachdem das Feedsystem der Anlage VERENA für den Betrieb mit faserigen Edukten ertüchtigt und getestet worden ist, wurde die Wasserstoff- und Methanerzeugung aus Maissilage im Pilotmaßstab demonstriert.

Die Versuchsbedingungen waren: Durchfluss 50 kg/h,  $T_{\max}$  (im Reaktor) = 640 °C,  $p = 28$  MPa, mittlere Verweilzeit 4 min.

Zum ersten Mal ist es bei diesem Versuch gelungen, mit feststoffhaltiger Biomasse den Durchfluss während der gesamten Versuchszeit konstant zu halten. Aktiviert war auch der s. g. Sumpfabzug /12/. Dabei wird vom unteren Teil des Reaktors diskontinuierlich aber mit hohem Durchsatz (stoßweise, mittlerer Durchfluss 2 kg/h) Reaktionsgemisch unter Umgehung des Wärmetauschers abgezogen. Dort werden ausgefallene Salze (die Temperatur ist weit überkritisch) und eventuelle Reaktionsrückstände erwartet. Es gab keinerlei Anzeichen einer Blockierung (Durchflussunterbrechung) des Wärmetauschers. Dies ist ein Indiz für die Wirksamkeit des Sumpfabzuges. Die Zusammensetzung des Produktgases ist in Abb. 5 zu sehen.

Das Produktgas wurde in der zweiten Stufe der Druckregelung (s. Abb. 6 und Kapitel CO<sub>2</sub>-Abtrennung) von CO<sub>2</sub> gereinigt. Dadurch wurde

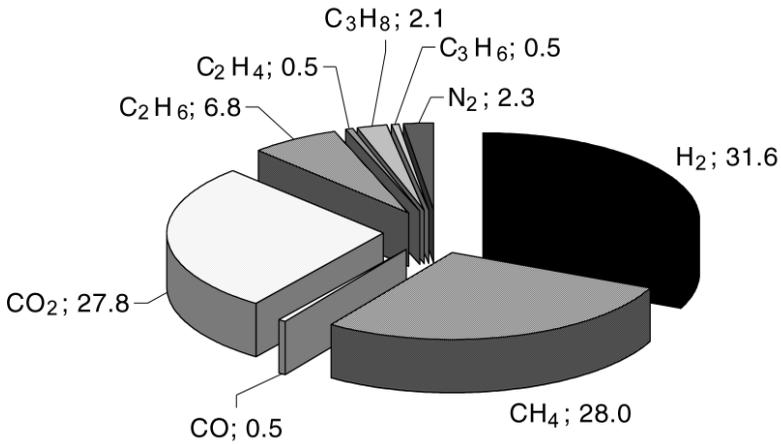


Abbildung 5: Zusammensetzung des Produktgases in Vol.-%, vor der CO<sub>2</sub>-Abtrennung, bei dem Versuch in der Pilot-Anlage VERENA.

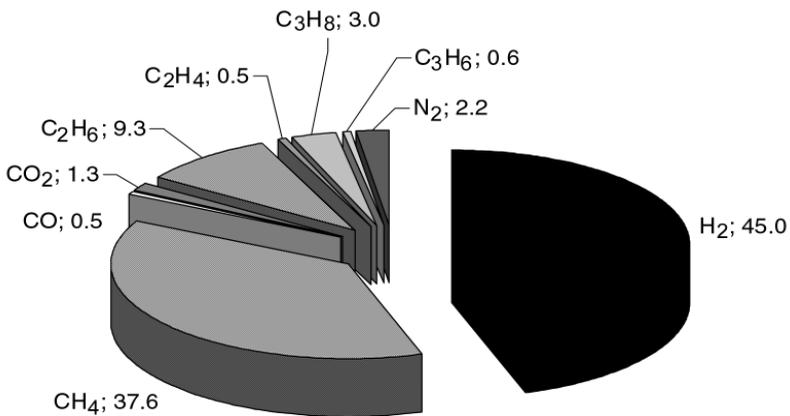


Abbildung 6: Zusammensetzung des Produktgases in Vol.-%, nach der CO<sub>2</sub>-Abtrennung, bei dem Versuch in der Pilot-Anlage VERENA.

eine signifikante Erhöhung der Konzentration der brennbaren Komponenten des Produktgases erreicht (s. Abb. 6).

Dieses Gas wurde direkt in Hochdruckflaschen abgefüllt. Mit diesem Gas konnte ein Gasmotor mit Stromgenerator problemlos betrieben werden.

Interessant ist der Vergleich der Gaszusammensetzung mit den Werten aus dem Versuch mit dem Edukt Holzessig /10/. Maissilage besteht zum größten Teil aus chemisch unveränderter Biomasse, Holzessig dagegen besteht aus Essigsäure und anderen wasserlöslichen oder flüssigen teerartigen Substanzen. Die recht ähnlichen Zusammensetzungen des Produktgases in beiden Fällen könnte dadurch erklärt werden, dass in der kurzen Zeit, in der das Edukt aufgeheizt wird, die Biomasse zerfällt und als Zwischenprodukt eine Zusammensetzung ähnlich der von Holzessig erreicht. Diese Reaktionen dürften im Bereich von sec ablaufen. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass auch die Schnellpyrolyse von Holz, die zur Bildung von Holzessig führt, im Bereich weniger 10 sec und Temperaturen um die 500 °C abläuft. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Maissilage und Holzessig ist der Vergasungsumsatz (97 % im Fall von Holzessig, 90 % bei Maissilage). Die restlichen 10 % des Kohlenstoffs lagen in Form öligere oder wasserlöslicher Nebenprodukte vor. Dies ist ein Indiz, dass einige Komponenten der Maissilage nur langsam in gasförmige Substanzen zersetzt werden. Die Kohlenstoffbilanz konnte geschlossen werden.

Der Versuch mit Maissilage hatte eine wesentlich höhere Menge anorganischer Salze in das Reaktionssystem eingebracht als alle vorangegangenen Versuche. Es ist bekannt, dass anorganische Salze bei überkritischen Temperaturen ausfallen. Dies ist vermutlich auch nach etwa 3,5 Stunden Versuchszeit im Vorheizer der Anlage VERENA passiert. Diese Komponente, mit nur 8 mm Innendurchmesser, verstopfte, konnte nicht freigespült werden und wurde ersetzt.

#### **4 CO<sub>2</sub> und Wasserstoffabtrennung**

Der hohe Prozessdruck von über 20 MPa ermöglicht eine einfache Abtrennung des Kohlendioxids durch eine prozessintegrierte Druckwasserwäsche, die ohne Zusatz von basischen Verbindungen oder energieaufwendiges Kühlen, wie bei anderen gängigen Verfahren, auskommt. Bei

diesen hohen Drücken ist die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser bei Umgebungstemperatur wesentlich höher als die Löslichkeit der anderen Prozessgaskomponenten Wasserstoff und Methan. Die Kohlendioxidabtrennung erfolgt dabei ohne Verlust im Druckniveau.

In die Pilotanlage VERENA ist eine einstufige Gaswäsche in Form einer Gegenstrom-Füllkörperkolonne integriert. Bei dem Versuch mit Maissilage wurde auch die CO<sub>2</sub>-Abtrennung angewandt. Die Waschkolonne war mit Pall-Ringen bestückt. Eine wesentlich leistungsfähigere HD-Wasserpumpe für die Gaswäsche ist ebenfalls neu eingesetzt worden.

Bei einem Washwasserdurchfluss von 80 kg/h bei 150 bar Druck konnte der CO<sub>2</sub>-Gehalt bis auf 1,3 Vol.-% reduziert werden. Dabei wurden nur geringe Mengen Wasserstoff und Methan mit dem Washwasser abgetrennt (s. Abb. 7).

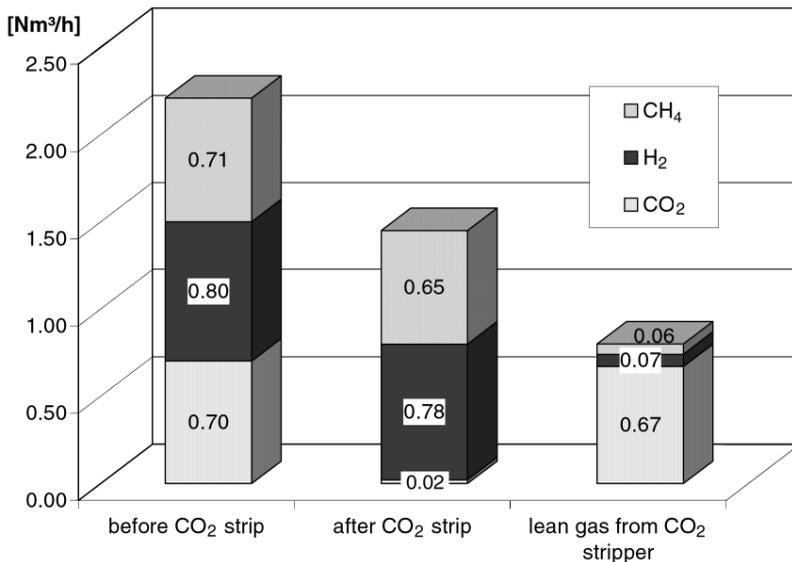


Abbildung 7: Durchfluss der Hauptkomponenten des Produktgases vor und nach der CO<sub>2</sub>-Abtrennung. Das Schwachgas (lean gas) wird bei der Entspannung des Washwassers auf Umgebungsdruck freigesetzt.

Die eingesetzte Wassermenge war vermutlich viel zu groß. Theoretische Berechnungen zeigen, dass auch mit weniger Wassermenge eine vergleichbar gute CO<sub>2</sub>-Abtrennung erreicht werden kann. Die Verluste an H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> dürften dann wesentlich geringer ausfallen.

Nach der absorptiven Abtrennung des CO<sub>2</sub> besteht das unter einem Systemdruck von 20 bis 25 MPa stehende Produktgas hauptsächlich aus H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sowie geringen Anteilen an C+-Alkanen. Für die Abtrennung und somit Herstellung von technisch reinem Wasserstoff bieten sich Membranverfahren an. Die Gastrennung wird unter Systemdruck durchgeführt. Nach der CO<sub>2</sub>-Abtrennung ist mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt mit 50 bis 70 Vol.-% im Produktgas zu rechnen. Systemdrücke von 20 bis 25 MPa entsprechen Partialdrücken von 10 bis 17,5 MPa als nutzbare Druckdifferenz. Dies bedeutet, dass H<sub>2</sub> mit einem Druck von ca. 10 MPa als technischer Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden kann.

## 5 Schlussfolgerung

Die experimentelle Untersuchung des Prozesses hat die Machbarkeit, die chemische und energetische Effizienz sowie folgende Punkte im Einzelnen bestätigt:

- Wasserstoff kann aus nicht getrockneter Biomasse mit hoher Ausbeute (90 %) und geringen CO-Gehalten in einem Prozessschritt erzeugt werden.
- Es wird wenig Teer und Koks gebildet.
- H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> können unter Druck gewonnen werden. Es fällt keine Kompressionsarbeit für die Verdichtung der Produktgase an. Das CO<sub>2</sub> ist leicht abtrennbar.
- Die Produktgasreinigung ist einfach, weil die Heteroatome in der wässrigen Lösung verbleiben.
- Die zukünftigen Arbeiten konzentrieren sich auf die Verbesserung des Prozessschemas für stark salzhaltige Edukte, die Optimierung der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Abtrennung sowie die Eduktvorbereitung.

## 6 Danksagung

Die Autoren möchten sich beim BMBF für die Finanzierung der Anlage VERENA und des Kompetenznetzwerkes *ReFuelNet* bedanken. Den beteiligten Mitarbeitern des Instituts gilt unser besonderer Dank.

## 7 Literatur

- /1/ N. Boukis, A. Kruse, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus.  
Forschungszentrum Karlsruhe, Nachrichten, Jahrgang 35, 99–105,  
3/2003
- /2/ N. Boukis, U. Galla, V. Diem, P. D'Jesus and E. Dinjus.  
Chem. Eng. Trans., Vol. 4, 131–136, (2004)
- /3/ N. Boukis, V. Diem, W. Habicht, E. Dinjus.  
Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 42, 728–735 (2003).
- /4/ V. Diem, N. Boukis, E. Hauer, E. Dinjus.  
Chem. Eng. Trans., Vol. 4, 99–104, (2004)
- /5/ A. Sinag, A. Kruse, J. Rathert.  
Ind. Eng. Chem. Res. 43 502–508 (2004).
- /6/ A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf.  
Ind. Eng. Chem. Res. 42 3519–3521, (2004).
- /7/ M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R. L. Smith Jr., K. Arai, A. Kruse,  
E. Dinjus.  
Chem. Rev. 5803–5821, (2004).
- /8/ N. Boukis, V. Diem, U. Galla, P. D'Jesus, A. Kruse, H. Müller,  
E. Dinjus.  
Forschungszentrum Karlsruhe, Nachrichten, Jahrgang 37, 116–123,  
3/2005
- /9/ N. Boukis, V. Diem, U. Galla, E. Dinjus.  
Com. Sci. Tech., 178: 467–485, (2006).
- /10/ N. Boukis, U. Galla, V. Diem, P. D'Jesus, E. Dinjus.  
DGMK-Fachbereichstagung: Velen VI, 289–296, (2004)
- /11/ N. Boukis, U. Galla, P. D'Jesus, H. Müller, E. Dinjus.  
Energetische Nutzung von Biomassen – Velen VII, 24./26. April  
2006 in Velen/Westf., 91–98, (2006)
- /12/ U. Galla, N. Boukis.  
Gebrauchsmuster DPMA 202 20 307.7, (2003)

*Anschrift der Autoren:*

*Dr. Nikolaos Boukis, Ulrich Galla, H. Müller, Prof. Dr. Eckhard Dinjus*

*Forschungszentrum Karlsruhe*

*Institut für Technische Chemie*

*Postfach 3640*

*76021 Karlsruhe*

*nikolaos.boukis@itc-cpv.fzk.de*

# Wasserstoffanreicherung über Membranprozesse

*M. Gaggli, U. Kuhlmann, K. Schulz-Tönnies, F. Behrendt  
Technische Universität Berlin, Institut für Energietechnik  
Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer  
Energien*

## 1 Einleitung

In den letzten Jahren ist die Diskussion über die globale Erderwärmung zunehmend ins öffentliche Interesse gerückt. In dem am 16. Februar 2005 in Kraft getretenen Klimaschutzprotokoll von Kyoto verpflichten sich 141 Länder, den weltweiten Ausstoß der sechs Treibhausgase (Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Lachgas (Distickstoffoxid N<sub>2</sub>O), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC), halogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFC) und Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>)) bis zum Jahr 2012 um mindestens 5,2 % gegenüber 1990 zu reduzieren. Für den gleichen Zeitraum ist eine Reduktion der EU-weiten Kohlendioxid-Emissionen um 8 % gegenüber 1990 festgeschrieben. Deutschland hat sich mit Unterzeichnung des Protokolls dazu verpflichtet, seinen Kohlendioxid-Ausstoß um 21 % zu senken. Einen möglichen Weg zum Erreichen dieses Zieles stellt die verstärkte Substitution fossiler Brennstoffe durch regenerative Energieträger wie z. B. Biomasse dar.

Biomasse als Quelle für Strom und Wärme sowie als Lieferant von Rohstoffen für die Erzeugung von Biokraftstoffen (z. B. mittels Fischer-Tropsch-Synthese) gewinnt zunehmend an Bedeutung. Die eingesetzten Umwandlungsverfahren sind Vergasung und Vergärung. Biogas als Produkt der Vergärung besteht hauptsächlich aus Methan, welches vor dem Einsatz in Brennstoffzellen erst durch partielle Oxidation in CO und H<sub>2</sub> überführt werden muss. Bei der Vergasung von Biomasse ergeben sich je nach eingesetztem Verfahren, Beschaffenheit der Biomasse und Vergasungsmittel unterschiedliche Produktgaszusammenset-

zungen. Zur Erhöhung des Nutzwertes der Produktgase können Membranverfahren eingesetzt werden. Die Aufbereitung der Gasgemische, deren Hauptbestandteil neben CO und H<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> ist, erfolgt hierbei durch selektive Anreicherung ausgewählter Komponenten.

Auch Wasserstoff als Energieträger wird ein großes Potenzial zur Lösung der Energieprobleme zugesprochen. Er besitzt einen akzeptabel hohen Heizwert ( $H_u = 10,8 \text{ MJ/Nm}^3$ ) und kommt auf der Erde in gebundener Form praktisch unbegrenzt vor. Er lässt sich zum einen als Brennstoff in Motoren thermisch nutzen, zum anderen kann die in Wasserstoff gebundene chemische Energie mit Hilfe von Brennstoffzellen emissionsfrei in elektrische Energie umgewandelt werden. Der gerade für den zweiten Prozess notwendige Wasserstoff hoher Reinheit kann durch Abtrennung aus den Produktgasen der Biomassevergasung bereitgestellt werden.

Bisher zur Gastrennung verwendete Membranmaterialien sind zum Teil stark temperaturempfindlich und daher für den direkten Einsatz in der Produktgasaufbereitung nicht geeignet. Zudem ist der Herstellungsprozess sehr aufwändig und teuer. Der hier vorgestellte Einsatz von Zementstein als Membranwerkstoff ist daher auch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten attraktiv.

In diesem Beitrag wird über erste Ergebnisse von Untersuchungen zum Einsatz mikroporöser Membranen aus Zementstein zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen berichtet. Dabei wird die so genannte Knudsen-Diffusion ausgenutzt, die Moleküle abhängig von deren Molekulargewicht voneinander trennt. Das Verhalten verschiedener Probestkörper gegenüber einem Zweikomponentengemisch aus gleichen Teilen H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sowie auch der Einzelgase wurde getestet.

## 2 Grundlagen

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird das Prinzip der Gastrennung mit Membranen erläutert. Im zweiten Abschnitt geht es um Zementstein als Membranwerkstoff und dabei auch um die Charakterisierungsmethoden.

## 2.1 Gastrennung mit Membranen

Gastrennung mit Membranen basiert auf der Ausnutzung der unterschiedlichen Permeabilitäten von Gasen durch die verwendeten Membranmaterialien. Als Membranen werden semi-permeable, selektive Barrieren zwischen Phasen unterschiedlicher Konzentration bezeichnet.

Das Gasgemisch, das dem Trennapparat zugeführt wird, wird als Feed bezeichnet. Im Trennapparat wird dieser Stoffstrom geteilt. Als Permeat wird der Strom bezeichnet, der die Membran durchdringt, als Retentat der Teilstrom, der die Trenneinheit abgereichert verlässt /1/. Die treibende Kraft bei diesem Transport ist die Differenz der chemischen Potenziale zwischen den Phasen zu beiden Seiten der Membran.

Für die Gasführung im Permeator sind verschiedene Strömungsführungen möglich. Wird der Permeatraum kontinuierlich mit einem Spülgas beaufschlagt, ist das im Gegen- oder Gleichstrom zur feedseitigen Strömungsführung möglich /1/.

Membranen können porös oder porenfrei sein. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Membran zählt zu den porösen, weshalb auf die Transportvorgänge innerhalb dieses Membrantyps im Folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

## 2.2 Transportvorgänge in porösen Medien

Die Art der Strömung durch eine Pore ist abhängig von dem Verhältnis zwischen dem Porendurchmesser  $d_p$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Gasmoleküle.  $\lambda$  ist ein Maß für die Strecke, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt und berechnet sich wie folgt:

$$\lambda = kT/(p\sigma 2^{0,5})$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $p$  der Versuchsdruck,  $T$  die Versuchstemperatur und  $\sigma$  der Stoßquerschnitt. Dieser berechnet sich bei einer Teilchensorte mit  $\sigma = \pi d^2$  und bei zwei Teilchensorten mit  $\sigma = p[(d_A + d_B)/2]^2$ .  $d$ ,  $d_A$  und  $d_B$  bezeichnen den Moleküldurchmesser /2/. Für einige Gase ist  $\sigma$  in /3/, Tabelle 26-2, tabelliert. Das Verhältnis  $\lambda/d_p$  wird Knudsen-Zahl (Kn) genannt.

Für den Fall  $Kn \gg 1$  liegt die so genannte Knudsen-Diffusion vor. Der Porendurchmesser ist sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge des

Moleküls und die Moleküle stoßen häufiger an die Porenwand als gegeneinander. Sie behalten so ihre Impulse und Geschwindigkeiten bei und es kommt zu einer Trennung in Abhängigkeit der Molekülmassen.

Knudsen hat 1909 für diese Strömungsbedingungen den Volumenstrom einer Komponente durch einen Kanal berechnet /5/. Neumann und Futterer /6/ haben basierend hierauf Beziehungen für den Molenstrom einzelner Komponenten in einer Pore hergeleitet.

Der andere Extremfall ist die Diffusion nach Hagen-Poiseuille ( $Kn \ll 1$ ). Die mittlere freie Weglänge  $l$  der Moleküle ist hierbei sehr klein verglichen mit dem Porendurchmesser  $d_p$ , was dazu führt, dass die Moleküle häufiger mit anderen Molekülen zusammenstoßen als auf die Porenwand auftreffen. In diesem Fall tritt kein Trenneffekt auf, da sich die Strömungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Molekülsorten nach kurzer Zeit angleichen und der Molenfluss sich ohne stoffspezifische Größen ausdrücken lässt /6,7/.

Nach Bielza et al. /8/ tritt für  $Kn > 1$  Knudsen-Diffusion und für  $Kn < 1/3$  Diffusion nach Hagen-Poiseuille auf. Dabei wird eine Zylinderpore ohne Tortuosität angenommen und die Oberflächendiffusion vernachlässigt. Unter Tortuosität versteht man die Verwindung einer zylindrischen Pore.

Die Grenzen zwischen beiden Diffusions-Regimes sind fließend und der Übergangsbereich verschiebt sich bei Temperaturerhöhung oder Druckabsenkung zu größeren Poren.

### 2.3 Kenngrößen von Gastrennmembranen

Die wichtigsten Kenngrößen zur Charakterisierung von Gastrennmembranen sind Permeabilität, Trennfaktor, Selektivität und Anreicherungsfaktor. Diese Bezeichnungen werden in der Literatur jedoch nicht einheitlich verwendet.

Die Permeabilität hängt von der Druckdifferenz zwischen Hoch- und Niederdruckseite (d. h. Feed- und Permeatseite) der Membran ab. Gewünscht sind Membranen mit möglichst hoher Permeabilität, da dies die notwendige Membranfläche für eine Trenneinheit verringert.

Die experimentelle Bestimmung der Permeabilität erfolgt über die Messung des Permeatvolumenstroms, der sich mit Hilfe des idealen Gasgesetzes in einen Stoffmengenstrom umrechnen lässt /9/.

Der Trennfaktor für ein Gaspaar ist als Quotient der Molenbruch-Verhältnisse vor und nach der Trennung definiert und charakterisiert die Trennleistung der Membran /10/.

Die Selektivität ergibt sich aus dem Verhältnis der Permeabilitäten. Werden Permeabilitäten eingesetzt, die mit reinen Stoffen ermittelt wurden, so spricht man von idealer Selektivität. Die ideale Selektivität ist in der Regel wesentlich höher als die mit Stoffgemischen erhaltene reale Selektivität.

Eine weitere Kenngröße zur Charakterisierung von Gastrennmembranen ist der Anreicherungsfaktor. Er bezieht sich auf eine Gaskomponente  $i$  und ist als Quotient ihres Molenbruches auf der Feedseite definiert /5/.

## **2.4 Messmethoden**

Ein Membran-Trennprozess kann instationär (statisch) und stationär (dynamisch) erfolgen. Im instationären Fall wird die Verzögerungszeit des Gasdurchtritts durch einen Probekörper erfasst /11,12/. Die Trennung eines Zweikomponentengemisches kann mit dieser Messmethode nur so lange effektiv erfolgen, solange eine Komponente von der Membran vollständig zurückgehalten wird, während die andere die Membran bereits passiert. Die Trennwirkung der Membran lässt kontinuierlich nach und ist nach einiger Zeit erschöpft, da sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Hoch- und Niederdruckseite einstellt. Die Apparatur muss gespült und der Prozess neu gestartet werden.

Im stationären Fall, der 1941 von Wicke und Kallenbach /13/ beschrieben wurde, erfolgt die Gastrennung kontinuierlich. Die Niederdruckseite der Membran wird mit einem Spülgas beaufschlagt, wodurch die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Membranseiten aufrechterhalten bleibt. Der Feed strömt die Membran an und feedseitig als Retentat wieder ab. Nur ein Teil des Feedstromes durchdringt die Membran als Permeat. Mit dieser Methode kann der Diffusionskoeffizient einer Membran bestimmt werden.

## **2.5 Zementstein als Membranwerkstoff**

Als Zementstein wird die ausgehärtete Mischung aus Zement und Wasser (Zementleim) bezeichnet, der die Grundlage für Beton bildet. Das Mischungsverhältnis der beiden Stoffe gibt der so genannte Wasserzement-

wert (w/z-Wert) an, der eng mit der Ausbildung der Poren verknüpft ist. Durch gezielte Einstellung der Porengröße und des gesamten Porenvolumens können Transport- und Trenneigenschaften beeinflusst werden. Die thermische Stabilität wird durch Zugabe geeigneter Zusatzstoffe erreicht. Diese Eigenschaften sowie die vergleichsweise einfache und preisgünstige Herstellung machen Zementstein bzw. Beton als Membranwerkstoff interessant.

Beton enthält neben Zement und Wasser stets auch Gesteinskörnung. Die Kombination dieser drei Bestandteile mit der in den Poren gebundenen Luft wird als klassisches Vierstoffsystem bezeichnet. Durch Beimengung von Zuschlagstoffen und Zusatzmitteln sowie durch Variation des Wasserzementwertes können die Betoneigenschaften Konsistenz, Festigkeit und Porosität verändert und den Anforderungen angepasst werden. Zu den Zusatzmitteln zählen Fließmittel, Betonverflüssiger, Luftporenbildner, Verzögerer, Beschleuniger und Stabilisierer. Diese werden in kleinsten Mengen zugegeben. Als Zuschlagstoffe finden Flugasche, Gesteismehle und Farbpigmente Anwendung.

Zementstein und Beton weisen je nach Wassergehalt und Zusammensetzung verschiedene Porenarten auf. Die Gesamtporosität erfasst alle Poren im Bereich von 1 nm bis zum 1 mm. Der Wasserzementwert hat dabei den größten Einfluss auf die Porengrößen und die Ausbildung des gesamten Porenvolumens. Mit zunehmendem Wassergehalt entstehen mehr und größere Poren.

Nach Romberg /14/ werden folgende Porenarten unterschieden:

- Gelporen (1–10 nm) entstehen bei der Bildung des Zementgels und sind damit Bestandteil des Raumes, den das Zementgel einnimmt. Zementgel bildet sich, wenn Anmachwasser mit dem Zement in Berührung kommt. Dies ist der Beginn der Hydratation. Mit fortschreitender Hydratation erstarrt das Zementgel und wird zu Zementstein. Gelporen sind unter Normalbedingungen stets mit Porenlösung gefüllt und praktisch undurchlässig für Gase. Häufig werden Gelporen und Schrumpfporen als Gelporen bzw. Gelporosität zusammengefasst.
- Schrumpfporen (ca. 10 nm) entstehen bei der Hydratation, da das Volumen der Ausgangsstoffe größer ist als das der Hydratationsprodukte. Teilweise werden sie dem Gelporenbereich von 0,5 bis 30 nm zugeordnet.

- Kapillarporen (10 nm–100  $\mu\text{m}$ ) entstehen durch das überschüssige Wasser im Zementstein, das nicht an der Hydratation teilgenommen hat und auch nicht physikalisch in den Gelporen gebunden ist. Bei einem Wasserzementwert von 0,36 bis 0,38 sollten bei vollständiger Hydratation theoretisch keine Kapillarporen vorliegen. Bei Kapillarporen handelt es sich um unregelmäßig geformte Hohlräume, die hauptsächlich für die Transportphänomene im Zementstein verantwortlich sind.
- Luftporen (1  $\mu\text{m}$ –1 mm) sind die größten im Zementstein vorkommenden Poren und sind zum Teil mit bloßem Auge sichtbar. Meist sind sie von kugelförmiger Gestalt. Sie werden beim Anmachen des Zements in den Zementleim eingeführt und durch die nachfolgende Verdichtung nie restlos ausgetrieben.
- Verdichtungsporen (> 1 mm) entstehen durch unvollständige Verdichtung. Verdichtungsporen sind meist unregelmäßig geformt.

Die für die vorliegenden Untersuchungen relevanten Poren sind die Kapillarporen. Sie sind als durchgängige Poren für die Transportprozesse im Zementstein verantwortlich. Beim Herstellungsprozess lassen sich diese Poren gezielt beeinflussen, was Zementstein als Membranmaterial zur Gastrennung interessant macht. Im Baugewerbe und der Industrie hingegen sind diese Poren meist unerwünscht, da sie den Zementstein durchlässig für Gase und Flüssigkeiten machen.

## 2.6 Charakterisierungsverfahren

Zur Ermittlung der eingestellten Porengrößen und der Porengrößenverteilung für verschiedene Wasserzementwerte einerseits und zur Charakterisierung der Membranoberfläche andererseits dienen Quecksilberporosimetrie bzw. Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Mit dem Verfahren der Quecksilberporosimetrie kann die Porenverteilung innerhalb poröser Feststoffe in einem Porenradienbereich von  $2 \text{ nm} < r_p < 250 \mu\text{m}$  ermittelt werden /15/.

Die Quecksilberporosimetrie beruht auf dem Prinzip, dass Quecksilber als nichtbenetzende Flüssigkeit nur unter Druck in ein poröses System eindringt. Das in eine Messprobe eingepresste Quecksilbervolumen wird in Abhängigkeit vom angewandten Druck gemessen. Der Porendurchmesser kann unter Annahme eines zylindrischen Porenmodells berechnet werden.

Neben der Porenvolumenverteilung, dem häufigsten Porenradius und Median sowie dem Gesamtporenvolumen beim maximalen Druck dient dieses Verfahren auch zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Rohdichte und Dichte sowie der Porosität.

### 3 Versuchsaufbau und -durchführung

#### 3.1 Messaufbau

Beim vorhandenen Versuchsaufbau handelt es sich um eine instationäre Messeinrichtung. Die Wasserstoff-Abtrennung aus dem Zweikomponentengemisch kann nur so lange erfolgen, solange  $\text{CO}_2$  von der Membran zurückgehalten wird, während Wasserstoff die Membran bereits passiert. Vor der Durchführung einer weiteren Messung muss die Apparatur mit einem Spülgas (z. B. Stickstoff) gespült werden.

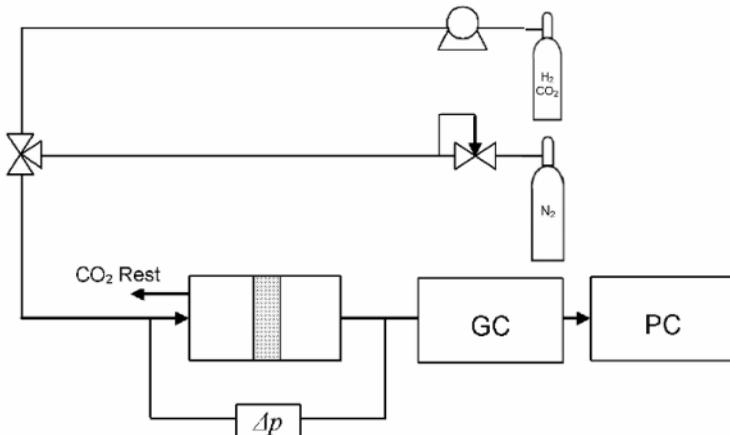


Abbildung 1: Schema der Versuchsanordnung

Abbildung 1 zeigt ein Schema der gesamten Versuchsanordnung. An der Druckgasflasche sind ein Druckminderer und ein Feinmessmanometer zur exakten Druckeinstellung montiert. Am Eingang der Messzelle befinden sich eine Probenahmestelle zur Gasanalyse, ein Kugelventil sowie eine Druckmesseinrichtung. Am Austritt gibt es eine weitere Probenahmestelle sowie einen Blasenähler, der den Permeatvolumenstrom misst. Die Temperatur wird direkt an der Probe mit einem Thermoelement gemessen. Die Gasproben werden manuell in zwei Gaschromatographen eingespritzt, wobei die Signalaufzeichnung in einem Fall über einen PC, im anderen Fall über einen Integrator erfolgt.



*Abbildung 2: Die verwendete Messzelle*

Die eigentliche Messzelle ist eine gasdichte, zylinderförmige Apparatur (Abb. 2) aus Edelstahl, in die scheibenförmige Probekörper eingespannt und mit Gas aus Druckgasflaschen beaufschlagt werden. Zur Verfügung stehen Scheiben aus Zementstein/Beton mit einem Durchmesser von 50 mm, den Stärken 5, 10, und 20 mm sowie den Wasserzementwerten  $w/z$  0,3, 0,4, 0,5 und 0,6.

### 3.2 Probekörper

Bei den Probekörpern handelt es sich um Scheiben aus Beton, die im Fachgebiet für Baustoffe und Baustoffprüfung des Instituts für Bauingenieurwesen und angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin (TUB) angefertigt werden. Dazu werden Quarzsand, Zement, Kalk und Wasser unter Zugabe eines Treibmittels gut vermengt und in Gießformen gegossen.

Die nach dem Abbinden entstandenen zylinderförmigen Rohblöcke werden in scheibenförmige Probekörper unterschiedlicher Dicke geschnitten und 28 Tage lang getrocknet. In Tabelle 1 sind die physikalischen und geometrischen Daten von vier Probekörpern unterschiedlicher Wasserzementgehalte (bezeichnet mit A, B, C und D) zusammengestellt.

*Tabelle 1: Physikalische und geometrische Daten der untersuchten Membranen*

		A	B	C	D
Wasserzementgehalt	w/z [-]	0,3	0,4	0,5	0,6
Gesamtporenvolumen	$V_p$ [mm <sup>3</sup> /g]	43,74	66,61	75,07	65,97
Gesamtporenvolumen	$P_W$ [V%]	12,94	16,96	20,03	19,81
Pelletedichte/ Rohdichte	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,24	2,14	2,07	2,06
Feststoffdichte/ Reindichte	$P_S$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,57	2,58	2,60	2,57
Gesamtporosität	$\epsilon_P$ [%]	9,79	14,2	20,03	13,83
Mittl. Mikroporen- radius	$r_p$ [mm]	30	50	57	55
Probekörperdicke	L [mm]	10	10	10	10
Stirnfläche	A [mm <sup>2</sup> ]	1963	1963	1963	1963
Wasseraufnahme	M [%]	6,21	8,53	10,5	10,5
Spez. Oberfläche	$S_m$ [m <sup>2</sup> /g]	3,806	4,014	4,479	

Ein Teil der tabellierten Daten wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt.

Nach Stark /16/ handelt es sich bei dem untersuchten Beton um ein stark poröses, zelliges Material. Die Gesamtporositäten der untersuchten Probekörper liegen zwischen 9 und 20 %, die Porenverteilungsmaxima zwischen 30 und 57 nm. Durch Variation des Wasserzementwertes lassen sich im Herstellungs- und Trocknungsprozess sowohl die Porengrößenverteilung als auch das gesamte Porenvolumen einstellen. Mit zunehmendem Wassergehalt entstehen beim Herstellungsprozess in der Regel mehr und größere Poren.

## **4 Durchführung der Versuche**

### **4.1 Vorüberlegungen**

Zunächst wird mit den Einzelgasen Wasserstoff und Kohlendioxid geprüft, wie sich die Parameter Membrandicke, Wasser/Zement-Verhältnis (und damit zusammenhängend Porengröße), Druckdifferenz zwischen Hoch- und Niederdruckseite sowie Temperatur auf die Durchlässigkeit der Proben und die zeitliche Verzögerung des Gasdurchtritts durch die Membran auswirken.

Den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie können Anhaltswerte für die Porengrößen der zur Verfügung stehenden Probekörper entnommen werden. Der mittlere Porenradius liegt bei der untersuchten Probe mit dem w/z-Wert 0,3 bei 30 nm, bei der mit dem w/z-Wert 0,6 bei 65 nm.

Um eine optimale Trennung der beiden Gase unter Ausnutzung der Knudsen-Diffusion zu erzielen, muss  $Kn \gg 1$  und damit  $\lambda \gg d_p$  gelten. Der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Beton liegt bei  $6-12 \cdot 10^{-6} 1/K$  und die Wärmeausdehnung demnach bei einer Temperaturänderung von 500 °C noch unterhalb von 1 % /17/. Eine Veränderung der Knudsen-Zahl ist daher nur über  $\lambda$  mittels Druck- und Temperaturvariation möglich. Je höher die Temperatur und je geringer der Druck, desto größer ist der Wert für  $\lambda$ .

Da sich das Gefüge von Zementstein und Beton ab 573 °C aufgrund einer deutlichen Volumenzunahme des Quarzes (Quarzsprung) verändert /18/, kann maximal bis zu dieser Temperatur gemessen werden.

## 4.2 Messeinstellungen

Die Messungen werden mit dem in Abb. 1 gezeigten Messaufbau durchgeführt. Zu den veränderbaren Parametern zählen die

- Dicke der Probekörper  $L$ , der
- Wasserzementwert  $w/z$ -Wert, die
- Druckdifferenz zwischen Hoch- und Niederdruckseite  $\Delta p$  und die
- Temperatur  $T$ .

Bereits nach wenigen Messungen stellt sich heraus, dass die 5 mm dicken Probekörper der mechanischen Beanspruchung nicht standhalten, weshalb sie im weiteren Messverlauf nicht mehr zum Einsatz kommen. Da sich der angefertigte Messzylinder bei eingelegter 20 mm-Scheibe nicht vollständig abdichten lässt, werden die Messungen ausschließlich mit Probekörpern der Dicke 10 mm durchgeführt.

Der Probekörper mit dem  $w/z$ -Wert 0,3 (A) wird mit Ausnahme von 2 Messeinstellungen komplett vermessen. Bei den beiden nicht durchgeführten Messungen handelt es sich um die mit reinem Wasserstoff bei einem Feeddruck von 1,2 bar, der sich mit dem zur Verfügung stehenden Druckminderer nicht einstellen lässt.

Bei steigender Druckdifferenz ist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C der gleiche Trend (eine Verschlechterung des Trenneffektes bei gleichzeitigem Anstieg der Durchflussmenge) zu beobachten. Die Ergebnisse der Messungen mit dem Gemisch stimmen gut mit den Ergebnissen der Reingasmessungen überein. Aus diesen Gründen wird der Probekörper D mit dem Gemisch bei allen drei Drücken, mit den reinen Gasen jedoch nur bei einer Druckdifferenz von 0,5 bar vermessen.

Die Probekörper B und C werden mit dem Gemisch bei einem Druck von 0,5 bar vermessen, um einen Anhaltswert für diese  $w/z$ -Werte zu haben. Die Messwerte für die übrigen Parameterkonfigurationen können aus den Erfahrungswerten der beiden vermessenen Proben A und D abgeschätzt und einzelne Messungen bei Bedarf nachgeholt werden.

Der Wahl der Druckdifferenzen zwischen Hoch- und Niederdruckseite der Membran liegt folgende Überlegung zugrunde: je höher die Druckdifferenz, desto größer wird der Permeatvolumenstrom und desto kürzer die Zeitverzögerung, mit der  $\text{CO}_2$  die Membran gegenüber  $\text{H}_2$  durchdringt. Da bei der vorliegenden statischen Filtration jedoch eine möglichst große Zeitverzögerung erwünscht ist, werden als Druckdifferenzen 0,2, 0,5 und 0,8 bar gewählt.

Die Temperaturvariation beschränkt sich auf die Werte 25 °C und 100 °C, da höhere Temperaturen mit dem vorhandenen Messaufbau aus Sicherheitsgründen nicht realisiert werden können.

## 5 Ergebnisse und Auswertung

Unabhängig von den im Folgenden näher untersuchten Parameterkonfigurationen zeigt sich, dass die Probekörper für Wasserstoff besser durchlässig sind als für CO<sub>2</sub>. Wasserstoff dringt zum einen schneller aus der Membran aus und ist im Permeat früher nachzuweisen, zum anderen liegt sein Volumenanteil im Permeat stets höher als der von CO<sub>2</sub>. Diese Abhängigkeit der Diffusion von den Molekülmassen bestätigt das Vorliegen eines Knudsen-Diffusions-Regimes.

### 5.1 Variation der Druckdifferenz

Die Auswirkungen der Feeddruck-Variation werden am Beispiel des Probekörpers A ( $w/z$ -Wert 0,3) mit Reingasen bei Raumtemperatur dargestellt. In Abb. 3 ist der Volumenanteil der Gase H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> für die Druckdifferenzen 0,2, 0,5 und 0,8 bar über der Versuchsdauer von 60 min aufgetragen.

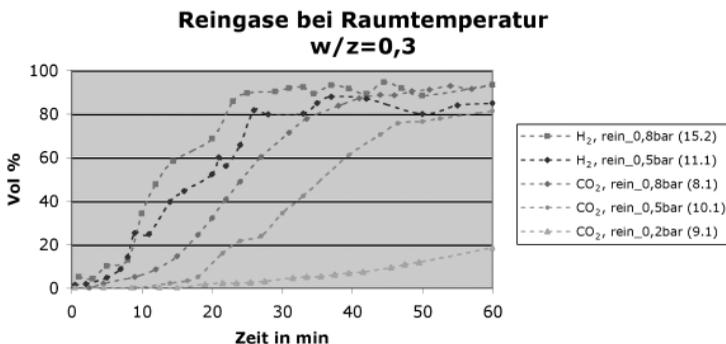


Abbildung 3: Variation der Druckdifferenz - Reingase bei Raumtemperatur,  $w/z$ -Wert 0,3

Mit steigender Druckdifferenz steigt der Volumenanteil des zu vermessenden Gases im Permeat an und der Zeitpunkt der erstmaligen Detektion verschiebt sich zu früheren Zeitpunkten. Damit verbunden verkürzt sich der Zeitraum, innerhalb dessen die Gastrennung erfolgen kann.

Es lässt sich erkennen, dass Wasserstoff bei einer Druckdifferenz von 0,5 bar erstmals nach etwa 0,5 min detektiert wird und der Gehalt nach etwa 5 min einen Wert von 5 % erreicht hat. CO<sub>2</sub> durchdringt die Membran bei gleichen Bedingungen erst nach 14 min und weist nach 18 min einen Wert von 5 % auf. Die Zeitspanne, in der Wasserstoff abgetrennt werden kann, beträgt bei diesem Druck demnach etwa 13,5 min.

Mit steigender Druckdifferenz steigt der Volumenanteil des zu vermessenden Gases im Permeat an und der Zeitpunkt der erstmaligen Detektion verschiebt sich zu früheren Zeitpunkten. Damit verbunden verkürzt sich der Zeitraum, innerhalb dessen die Gastrennung erfolgen kann.

Bei einer Druckdifferenz von 0,8 bar und sonst gleichen Bedingungen werden bereits nach 1 min 5 % Wasserstoff und nach 4,5 min erstmals CO<sub>2</sub> detektiert. Nach 9 min erreicht der CO<sub>2</sub>-Gehalt 5 %. Eine effektive Trennung kann bei diesem Druck also nur für die Dauer von 3,5 min erfolgen.

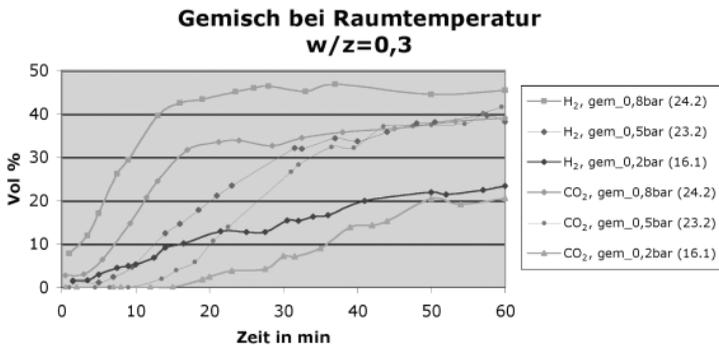


Abbildung 4: Variation der Druckdifferenz - Gemisch bei Raumtemperatur, w/z-Wert 0,3

Abbildung 4 zeigt das Gemisch bei den gleichen Bedingungen. Die Ergebnisse zeigen Übereinstimmungen mit Ergebnissen der Reingas-Messungen, was darauf hindeutet, dass die Gase einander nicht oder nur schwach beeinflussen. Bei einer Druckdifferenz von 0,2 bar passiert Wasserstoff die Membran 17,5 min früher als CO<sub>2</sub>, bei 0,5 bar beträgt die Zeitdifferenz 7,5 min und bei 0,8 bar werden bereits nach 0,5 min beide Gase detektiert.

## 5.2 Variation des w/z-Wertes

Mit zunehmendem w/z-Gehalt vergrößern sich die Porendurchmesser und insbesondere das Gesamt-Porenvolumen, was bei sonst gleichen Bedingungen dazu führt, dass schneller größere Permeatvolumenströme erreicht werden. In Abbildung 5 sind die Verläufe für die Probekörper A (w/z-Wert 0,3) und D (w/z-Wert 0,6) am Beispiel von CO<sub>2</sub> bei 0,5 bar und Raumtemperatur gezeigt.

Bei einem w/z-Wert von 0,3 wird CO<sub>2</sub> erstmals nach 14 min im Permeat detektiert, während es bei einem w/z-Wert von 0,6 bereits nach 1–2 min nachweisbar ist. Nach 30 min liegt der CO<sub>2</sub>-Anteil im Permeat für den Probekörper A bei 34 Vol.-%, der für den Probekörper D bei 87 Vol.-%.

Abbildung 6 zeigt die Messergebnisse für das Gemisch bei oben beschriebenen Bedingungen. Die Zeitspanne, innerhalb derer die Trennung erfolgen kann, ist bei Probekörper D deutlich kürzer als bei Probekörper A, was auf die Zunahme des Gesamt-Permeatstromes bei Anstieg des w/z-Wertes zurückzuführen ist. Bei Messungen mit Probekörper D sind bereits nach 5 min beide Gase im Permeat mit Anteilen von 5 % oder mehr nachzuweisen. Bei Messungen mit Probekörper A erreicht Wasserstoff nach 6 min einen Wert von 2 %, während CO<sub>2</sub> erst 7,5 min später detektiert wird. Auch hier zeigt sich die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Reingas-Messungen und den mit dem Gemisch ermittelten Werten.

## 5.3 Temperaturvariation

Eine Temperaturerhöhung führt bei konstantem Druck nach obiger Formelbeziehung zu einem größeren Wert von  $\lambda$  und dies bei konstantem Porendurchmesser zu einer Vergrößerung der Knudsen-Zahl.

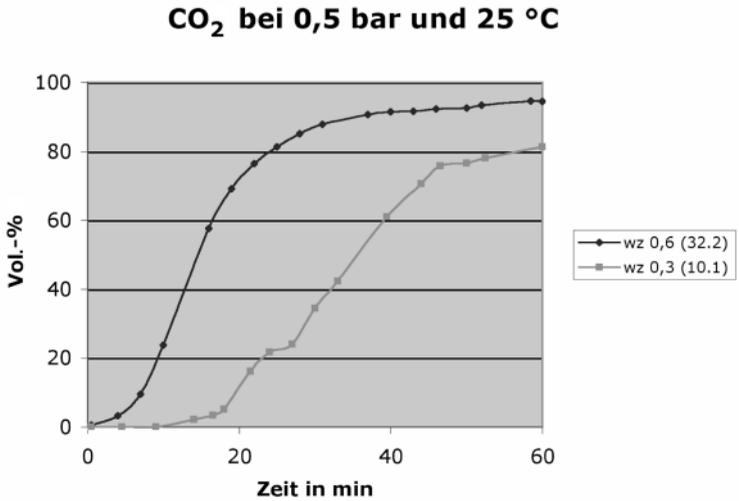


Abbildung 5: Variation des w/z-Wertes – CO<sub>2</sub> bei 0,5 bar und 25 °C

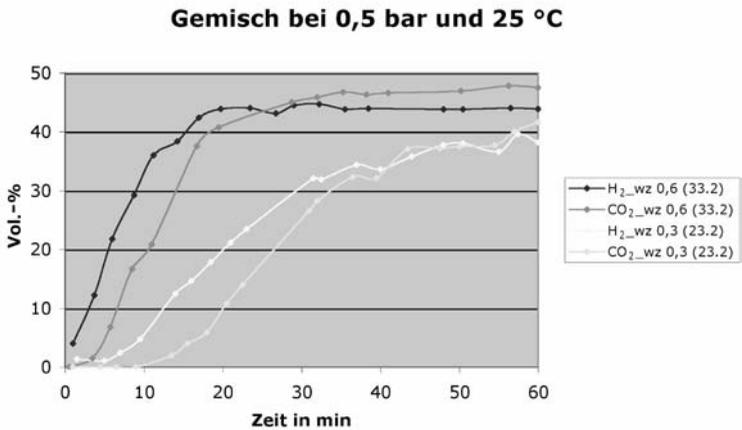


Abbildung 6: Variation des w/z-Wertes – Gemisch bei 0,5 bar und 25 °C

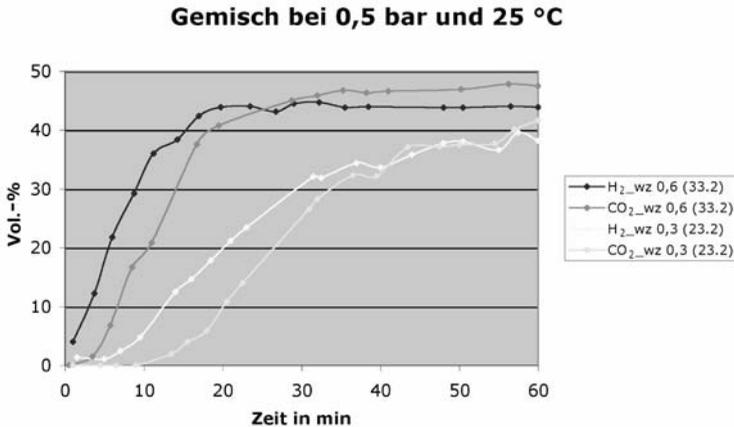


Abbildung 7: Variation der Temperatur – Gemisch bei 0,2 bar, w/z-Wert 0,3

Abbildung 7 zeigt den Einfluss der Temperaturänderung anhand der für Probekörper A (w/z-Wert 0,3) mit dem Gemisch bei 0,2 bar erzielten Messergebnisse. Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme der Volumenanteile beider Gase im Permeat zu verzeichnen, die Permeabilität der Membran sinkt. Damit verbunden verschieben sich die Zeitpunkte des erstmaligen Gasdurchtritts nach hinten. Da dies jedoch für beide Gase gleichermaßen der Fall ist, verändert sich die Trennwirkung der Membran nicht.

## 6 Zusammenfassung

Eine Möglichkeit der Wasserstoffgewinnung ist die Abtrennung des Wasserstoffs aus Produktgasen der Biomassevergasung mittels Membranverfahren. Zahlreiche Membranmaterialien sind auf dem Markt, sind aber teilweise sehr teuer und nicht beständig gegenüber hohen Temperaturen.

Die Trenneigenschaften von Beton als neues Material, das temperaturbeständig bis ca. 500 °C und preiswert herzustellen ist, sollen untersucht werden. Porengröße und Porengrößenverteilung in Beton lassen sich gezielt über den Wasserzementwert einstellen. Gastrennung mit porösen

Membranen basiert auf der Knudsen-Diffusion, die eine Trennung in Abhängigkeit der Molmassen der Komponenten erlaubt.

In der Arbeit werden zylinderförmige Probekörper unterschiedlicher Wasserzementwerte mit einer statischen Messaufbau auf ihre Trennleistung untersucht. Dazu werden Feed- und Permeatstrom in regelmäßigen Abständen für eine Dauer von 60 min pro Messung mittels GCs auf ihre Zusammensetzung untersucht. Variiert werden neben dem w/z-Wert die Druckdifferenz über der Membran sowie die Temperatur.

Das eingesetzte Charakterisierungsverfahren Quecksilberporosimetrie erlaubt die exakte Bestimmung der strukturellen Parameter Porengröße und Porengrößenverteilung. Die graphische Auswertung der REM-Aufnahmen liefert qualitative Ergebnisse, da die Aufnahmen nur die äußere Oberfläche der Poren wiedergeben können.

Gemessen wird mit den reinen Gasen Wasserstoff und Kohlendioxid sowie mit einem Zweikomponentengemisch aus jeweils 50 % der beiden Gase. Bereits bei den Reingasmessungen zeigt sich, dass Wasserstoff die Membran schneller und in größeren Mengen durchdringt als Kohlendioxid.

Die Ergebnisse mit dem Gemisch zeigen, dass mit steigendem Wasserzementwert die Permeabilität der Scheiben steigt. Dies korreliert mit den Porosimetrie-Ergebnissen, die für einen Wasserzementwert von 0,3 ein Gesamt-Porenvolumen von 12,94 % und für einen w/z-Wert von 0,6 ein Gesamtporenvolumen von 19,81 % liefern. Die zeitliche Verzögerung, mit der die Gase die Membran durchdringen, nimmt mit steigendem Wasserzementwert ab. Dies zieht eine Verkürzung der möglichen Trenndauer nach sich, da beide Gase bereits nach kurzer Zeit die Membran passieren und mit der vorliegenden statischen Messmethode nur so lange effektiv getrennt werden kann, wie ein Gas die Membran durchdringt, während das andere noch zurückgehalten wird.

Mit steigender Druckdifferenz zeigt sich ein ähnliches Bild. Der Permeatvolumenstrom steigt an und die Trenndauer verkürzt sich.

Bei einem Anstieg der Temperatur von Raumtemperatur auf 100 °C ist eine Abnahme der Volumenanteile im Permeat zu verzeichnen. Zu einer Verbesserung der Trennwirkung kommt es jedoch nicht, da die zu trennenden Gase die Membran gleichermaßen verzögert durchdringen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht im Aufbau eines dynamischen Messaufbaus, mit dem eine kontinuierliche Gastrennung erfolgen kann. Die Bestimmung des Permeabilitätskoeffizienten wird damit möglich. In

einem weiteren Schritt kann über die Beschichtung der Poren mit Katalysatormaterial nachgedacht werden, um die Effektivität der Gastrennung weiter zu erhöhen.

## 7 Literatur

- /1/ PCA GmbH Webpage,  
[www.pca-gmbh.com/tutorial/itms/gastrennung.htm](http://www.pca-gmbh.com/tutorial/itms/gastrennung.htm), 22.11.2006
- /2/ Reimann, H.: Gezielte Einstellung von Porengrößen in anorganischen Membranen  
Dissertaion, Universität Paderborn (2003)
- /3/ Atkins, P. W.: Physikalische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987)
- /4/ Knudsen, M.: Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren  
Annalen der Physik 28 (1909), 5–130
- /5/ Neumann, B.; Futterer, E.: Untersuchungen zur Trennung von Gasen an mikroporösen Membranen  
Chem.-Ing.-Tech. 67(6) (1995) 724–730
- /6/ Brink, N.: Untersuchungen zur Gastrennung mit porösen Membranen  
Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3 290, Düsseldorf (1990)
- /7/ Weiss, G.: Charakterisierung von Membranen zur Abtrennung von Wasserstoff mittels Gaspermeation  
Diplomarbeit, TU Hamburg Harburg (1993)
- /8/ Bielza, J. M.; Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Knudsen-Poiseuille Transition by Means of Pneumatic Scanning Force Microscopy  
Langmuir 18, 8129–8133 (2002)
- /9/ Maier, G.: Polymermembranen zur Gastrennung  
Angewandte Chemie 110, 3128–3143 (1998)
- /10/ Strathmann, H.; Bell, C. M.; Gudernatsch, W.; Kimmerle, K.: Die Entwicklung von lösungsmittelselektiven Membranen und ihre Anwendung in der Gastrennung und Pervaporation  
Chem.-Ing.-Tech. 60, 560–609 (1988)
- /11/ Burghardt, A.; Smith, J. M.: Dynamic Response of a Single Catalyst Pellet  
Chemical Engineering Science 34, 267–273 (1979)

- /12/ Furusawa, T.; Suzuki, M.; Smith, J. M.: Rate Parameters in Heterogeneous Catalyst by Pulse Techniques  
Catal. Rev.Sci. Eng. 12, 43–76 (1976)
- /13/ Wicke, E.; Kallenbach, R.: Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxid in aktiven Kohlen  
Kolloid-Zeitschrift 97, 135–51 (1941)
- /14/ Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften  
Betoninformationen 50–55 (1978)
- /15/ Rübner, K. R.; Fritz, T.; Jacobs, F.: Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel  
Forschungsbericht der BAM 250 (2001)
- /16/ Stark, J.: Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff  
Birkhäuser Verlag, Basel (2000)
- /17/ Müller, H. S.: Baustoffkunde und Konstruktionsbaustoffe  
Skriptum zur Vorlesung, Karlsruhe, 2006
- /18/ Thienel, K.-C.: Bauschäden Beton, Stahlbeton und Spannbeton, 2006

*Anschrift der Autoren:*

*Prof. Dr. Frank Behrendt, Maria Gaggl*

*U. Kuhlmann, Dr. Karen Schulz-Tönnies,*

*Technische Universität Berlin*

*Institut für Energietechnik*

*Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien*

*Fasanenstraße 89*

*1623 Berlin*

*frank.behrendt@tu-berlin.de*

# Reformierung von Biogas

V. Scholz, R. Schmersahl

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e. V. (ATB)

## 1 Einleitung

Einer der Vorzüge der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung besteht darin, dass die gesamte Prozesskette von der Bereitstellung der Substrate bis zur Netzeinspeisung der Produkte Strom oder Gas hochgebunden erfolgt und somit ein Beitrag zur Wertschöpfung im ländlichen Raum geleistet wird. Für die Biogasverstromung werden derzeit überwiegend Verbrennungsmotoren eingesetzt, die relativ geringe Wirkungsgrade und Standzeiten aufweisen. Außerdem werden mitunter die Emissionsgrenzwerte nicht eingehalten /1-2/. Durch die Reformierung von Biogas eröffnen sich neue, energieeffizientere und emissionsärmere Nutzungsrouten auf der Basis von mobilen und stationären Brennstoffzellen (Abb. 1).

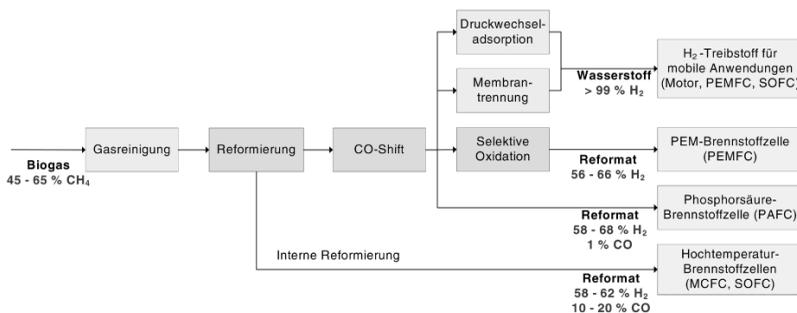


Abbildung 1: Reformierung von Biogas für den Einsatz in Brennstoffzellen

Bei der Reformierung wird ein wasserstoffreiches Reformatgas mit ca. 60 % Wasserstoff ( $H_2$ ) und 15 % Kohlenmonoxid (CO) erzeugt, welches für Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) und Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) geeignet ist. Für Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind weitere Aufbereitungsschritte erforderlich /3-4/. Mit der Wassergas-Shift-Reaktion (CO-Shift) wird der Kohlenmonoxidanteil auf unter 1 % gesenkt und damit der Einsatz in Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC) möglich /5/. Durch die nachgeschaltete selektive Oxidation mit Umgebungsluft kann ein weitgehend CO-freies Brenngas ( $CO < 10$  ppm) erzeugt werden, das den strengeren Anforderungen von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) genügt /6/.

## 2 Reformierungsverfahren

Die Reformierung ist ein etabliertes chemisches Verfahren zur Produktion von Wasserstoff ( $H_2$ ) aus flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Jährlich werden auf diesem Wege ca. 500 Mrd. Norm-Kubikmeter ( $Nm^3$ ), also über 80 % des Weltbedarfs an Wasserstoff erzeugt /7/. Als Verfahren haben sich die Dampfreformierung (steam reforming) und die partielle Oxidation (partial oxidation) mit Sauerstoff durchgesetzt. Die Dampfreformierung ist effizienter und hat deutlich höhere Wasserstoffausbeuten als die partielle Oxidation, deren Vorteile wiederum in der besseren Dynamik und der Unempfindlichkeit gegenüber Katalysator schädigenden Begleitgasen bestehen (Tabelle 2).

Die Erfordernisse der dezentralen Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellenanwendungen haben zur Entwicklung einer Vielzahl von Reformervarianten geführt /8-10/. Für mobile Anwendungen wurden vor allem in den USA so genannte onboard-Reformer favorisiert, die sich durch eine hohe Leistungsdichte und eine gute Dynamik auszeichnen. Sie arbeiten überwiegend autotherm oder mit katalytisch partieller Oxidation. Für stationäre Anwendungen ist die Dynamik weniger wichtig, sondern die Kriterien Effizienz, Wasserstoffausbeute und Kosten. Hier ist die Dampfreformierung, bei der pro Molekül Methan bis zu vier Moleküle Wasserstoff gewonnen werden, prinzipbedingt im Vorteil und wird je nach Art der Wärmezufuhr in externe, direkte interne, indirekte interne und Plasma-Reformierung unterschieden (Tabelle 2).

Tabelle 1: Hauptreaktionen der Reformierung und Kohlenmonoxideliminierung

Verfahren	Reaktionen	$D_R H^0$ <sup>a</sup> in kJ/mol	Temperatur in °C	H <sub>2</sub> <sup>b</sup> in %
Dampf- reformierung	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	206	600–800	75–80
	$CH_4 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 4 H_2$	165		
Partielle Oxidation	$CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$	-36	1.300	31–34
CO-Shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41	HT <sup>c</sup> 350–420 NT <sup>d</sup> 220–280	CO < 1 %
Selektive Oxidation	$2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$	-283	60–180	CO < 10 ppm
	$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	-246		

- a. Reaktionsenthalpie
- b. Erdgasreformat nach CO-Shift
- c. Hochtemperatur-Shift
- d. Niedertemperatur-Shift

Tabelle 2: Vergleich der Reformierungsverfahren /8-10/

Verfahren	Wärme- zufuhr	Effizienz	Kosten	Dyna- mik	Anwen- dung
Dampfreformierung (extern)	Brenner	+	0	-	Stationär H <sub>2</sub> , BZ
Partielle Oxidation	Prozess	-	-	+	Stationär Syngas
Katalytische partielle Oxidation	Prozess	0	0	+	Stationär Syngas, mobil
Autotherme Reformierung	Prozess	0	0	+	Stationär BZ, mobil
Plasma-Reformierung	Elektrisch	?	?	+	Stationär H <sub>2</sub> , BZ
Direkte interne Reformierung	BZ- Abwärme	+	?	0	MCFC, SOFC
Indirekte interne Reformierung	BZ- Abwärme	+	0	0	MCFC, SOFC

BZ: Brennstoffzelle

Die interne Reformierung nutzt die Abwärme von Hochtemperatur-Brennstoffzellen durch thermische Integration (indirekt) von Reformier- und Brennstoffzelle oder durch die Platzierung des Reformierungskatalysators in den Gasverteilstrukturen im Brennstoffzellenstack (direkt). Es muss kein Brenngasteilstrom für eine externe Befehung aufgewendet werden, wodurch sich hohe elektrische Systemwirkungsgrade erreichen lassen. Allerdings ist die direkte interne Reformierung sehr empfindlich gegenüber Kohlenstoffablagerungen, so dass eine Vorreformierung erforderlich ist.

Die großtechnische Dampfreformierung in konventionellen Festbetteformern erfolgt bei Temperaturen von 750–850 °C und Betriebsdrücken von 3–35 bar. Die Wärme für die endotherme Reaktion wird durch die Verbrennung eines Erdgasteilstroms (bis zu 25 Vol.-%) oder die Abgase nachgeschalteter Wasserstoffreinigungsprozesse (extern) bereitgestellt. Die Vorteile dieser Reformer sind ein hoher Durchsatz, eine hohe Verfügbarkeit und die problemlose Koppelung mit einer nachgeschalteten Druckwechseladsorption (PSA) zur Erzeugung von hochreinem Wasserstoff für industrielle Anwendungen.

Für kleinere Anlagen, insbesondere für stationäre Brennstoffzellen, wurden in den letzten Jahren Kompaktreformer mit thermischen Leistungen zwischen 1 kW und mehreren MW entwickelt, die sich durch niedrigere Arbeitstemperaturen (650–750 °C) und geringe Betriebsdrücke (< 3 bar) auszeichnen. Die Vorteile bestehen in einer höheren Effizienz und in geringeren Kosten (Abb. 2).

Plattenreformer, bei denen die Katalysatoren für die Verbrennung und Reformierung auf beiden Seiten einer Edelstahlplatte aufgebracht sind, gewährleisten im Vergleich zu Katalysatorschüttungen einen besseren Wärmeübergang, gute Skalierbarkeit und hohe Leistungsdichten (Abb. 3). Neuere F&E-Ansätze beinhalten auch den Einsatz von Membranen zur Wasserstoffabtrennung und die Nutzung von Sorptionsmitteln zum Kohlendioxidaustrag /12/.

### **3 Anpassung von Erdgasreformern für Biogas**

Aus Sicht der Biogasanlagenbetreiber bieten Brennstoffzellen die Möglichkeit, durch höhere energetische Wirkungsgrade die Wertschöpfung der Biogasproduktion zu steigern. Darüber hinaus verfügen sie über her-

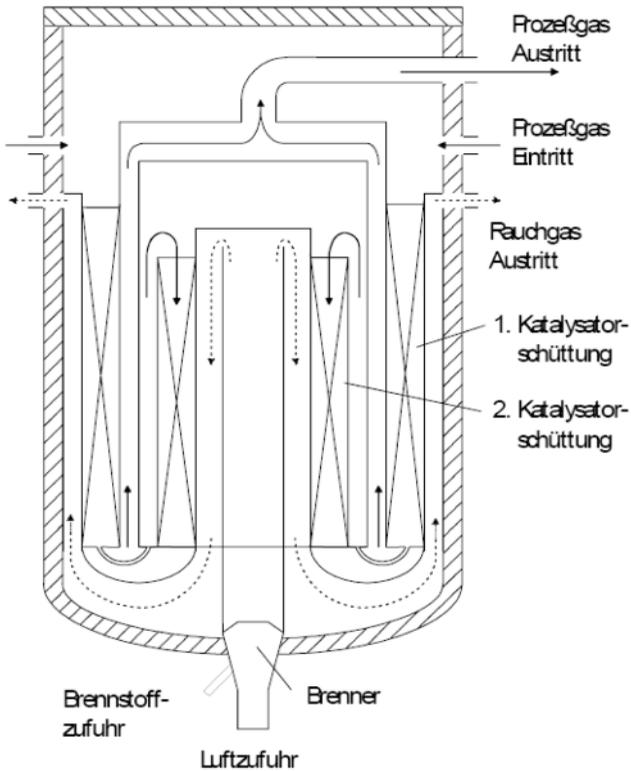


Abbildung 2: Kompakter Dampfreformer der Firma Haldor Topsoe für PAFC-Brennstoffzellen /11/

vorragende Umwelteigenschaften. Gegenüber konventionellen BHKW-Technologien sind die Emissionen von Schadstoffen und Lärm deutlich geringer.

Während die intern reformierenden Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC, SOFC) vorzugsweise für hohe Leistungen in Frage kommen, sind die einen externen Reformer erfordernden Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) besonders für kleine bis mittlere Leistungen geeignet, wie sie für landwirtschaftliche Hofanlagen typisch sind

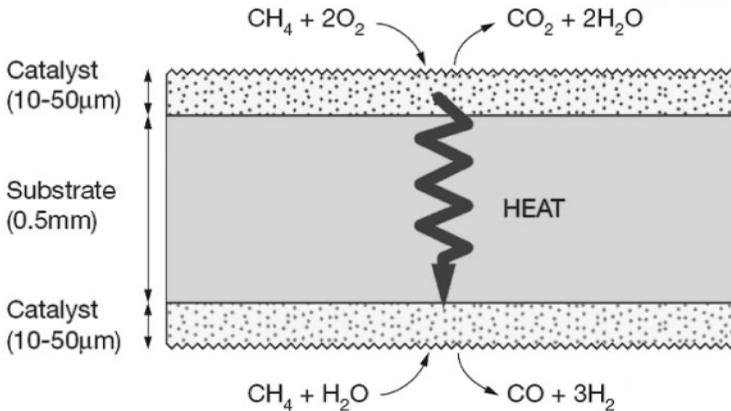


Abbildung 3: Prinzip des Plattenreformers [12]

(Abb. 4). Aufgrund der niedrigen Arbeitstemperatur (70 bis 200 °C) stellen sie geringe Ansprüche an die Materialien, was niedrige Kosten und eine lange Lebensdauer bewirkt. Die Skalierbarkeit durch den modularen Systemaufbau ist ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorzug der PEM-Brennstoffzellen.

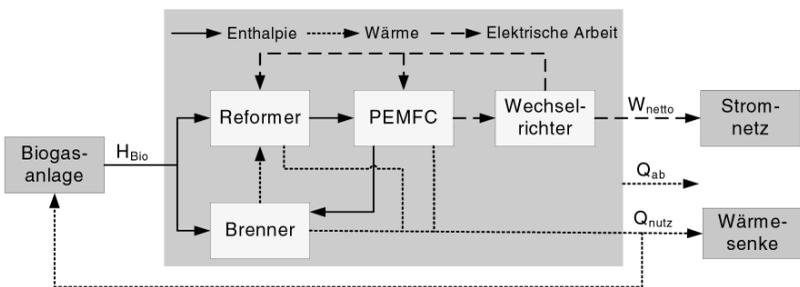


Abbildung 4: Systemintegration Biogasanlage und PEM-Brennstoffzelle

Um die für Erdgas entwickelten Brennstoffzellensysteme für Biogas verfügbar zu machen, müssen die Unterschiede zwischen Biogas und Erdgas erfasst und deren Auswirkungen auf die Brennstoffzelle ermittelt und kontrolliert werden. Biogas und dessen Reformate weisen im Vergleich zu Erdgas eine höhere Kohlendioxidfracht und einen geringeren Brenngasanteil auf (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammensetzung von Biogas und Erdgas sowie deren Reformaten

Komponente <sup>a</sup>	Biogas	Erdgas	Biogas-reformat <sup>b</sup>	Erdgas-reformat <sup>b</sup>
CH <sub>4</sub> in %	45–65	> 80	0–5	0–5
CO <sub>2</sub> in %	30–50	< 10	25–45	10–20
H <sub>2</sub> in %	-	-	55–68	70–80
N <sub>2</sub> in %	< 10	< 15	3–8	3–10
O <sub>2</sub> in %	< 2	0	< 1	< 1
NMHC <sup>c</sup> in %	0	4–15	0	0
S-Verb. in ppm	< 6.000	< 20	0	0

- a. Molfraktionen des trockenen Gases
- b. nach CO-Eliminierung
- c. Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe

Der Methangehalt von Biogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen liegt in Abhängigkeit von Substrat und Verfahren im Bereich von 50–65 % des trockenen Gases und kann im zeitlichen Verlauf erheblich variieren /13/, /15-16/. Neben Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) enthält Biogas eine große Anzahl organischer Begleitgase /15/, /17/. Nachdem die Aufmerksamkeit lange Zeit nur dem Schwefelwasserstoff (bis 4.000 ppm) galt, zeigen neuere Untersuchungen die Existenz einer Vielzahl von Schwefelverbindungen, wie zum Beispiel Carbonylsulfid (COS) mit Konzentrationen im unteren ppm-Bereich und Spuren weiterer organischer Schwefelverbindungen /17-18/. Während NH<sub>3</sub> im Allgemeinen über das Kondensat ausgetragen wird /16/, erfordert die Entfernung der Schwefelverbindungen eine aufwändige Gasreinigung /3/, /19-20/.

Die Anforderungen des Reformers an das Biogas sind in erster Linie von den verwendeten Katalysatoren abhängig. Die derzeit kommerziell

verfügbaren Nickel-Katalysatoren sind nicht schwefeltolerant. Der Verkokungsgefahr, die vor allem von den im Erdgas vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe ausgeht, wird durch ein Dampf-zu-Methan-Verhältnis ( $S/C$ )  $< 3$  und eine hohe Arbeitstemperatur entgegengewirkt. Für Biogas ergeben die Berechnungen von Sasaki eine geringere Verkokungsgefahr /21/. Während einige experimentellen Arbeiten dieses Ergebnis bestätigen (Kohlenstoffbildung erst bei  $S/C < 1,8$ ), traten bei anderen Untersuchungen Verkokungen auch bei höheren Dampfanteilen ( $S/C > 3$ ) auf /22-23/.

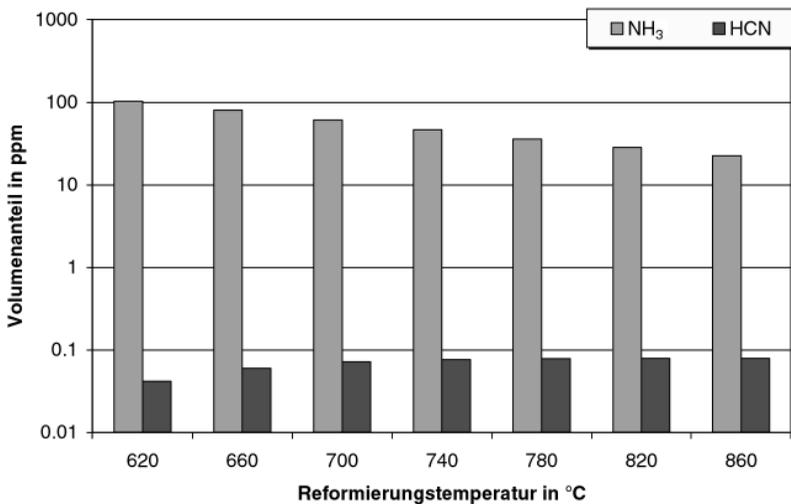


Abbildung 5: Berechnete Konzentration von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Blausäure (HCN) am Reformerausgang bei 8 % Stickstoff im Biogas

Bei der Reformierung kann u. U. die Bildung von Ammoniak Probleme bereiten /24/. Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass Ammoniak und auch Blausäure während der Reformierung aus im Biogas enthaltenem Stickstoff entstehen können (Abb. 5).

Im Unterschied zu den Erdgas-Brennstoffzellen, die auf einen wärmegeführten Betrieb an einem verbrauchernahen Standort ausgelegt werden, besteht im Umfeld landwirtschaftlicher Biogasanlagen häufig nur ein geringer Wärmebedarf. Im Sinne einer ressourceneffizienten und

wirtschaftlich erfolgreichen Biogasnutzung müssen daher Auslegung und Betriebsführung der Biogas-Brennstoffzellensysteme auf einen hohen elektrischen Wirkungsgrad ausgerichtet sein. Deshalb sind hier eine interne Wärmerückgewinnung und die Nutzung des niederkalorischen Anodenabgases durch den Reformerbrenner erforderlich.

#### **4 Aktuelle F&E-Arbeiten am ATB**

Die Ziele der Brennstoffzellenforschung des Leibniz-Instituts für Agrartechnik Potsdam-Bornim e. V. (ATB) bestehen in der Nutzung der PEM-Brennstoffzellentechnologie für Biogas durch

- Anpassung und Optimierung des Dampfreformers,
- Ermittlung von System-schädigenden Spurengasen im Biogas und Reformat,
- Test und Auswahl geeigneter PEM-Stackkonfigurationen und
- energetische Optimierung des Gesamtsystems.

Die bisherigen Arbeiten /6/, /25/ erfolgten mit einem in den USA entwickelten Dampfreformer mit zweistufigem Shiftreaktor und selektiver Oxidation und einem Brennstoffzellenmodul des Berliner Unternehmens Schalt- und Regeltechnik GmbH. Es kamen drei verschiedene Brennstoffzellenstacks (4, 6 und 14 Zellen) zum Einsatz. Die Gasversorgung erfolgte mit Biogas aus der institutseigenen Anlage zur Feststoffvergärung. Durch Zugabe von technischen Gasen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) wurden unterschiedliche Methangehalte realisiert. Die Analyse der Prozessgase erfolgte über drei Probenports. Die Zusammensetzung von Biogas, Reformat und Anodenabgas wurde mit einem Prozessgas-Analysesystem (IR und WLD) bestimmt und aufgezeichnet (Abb. 6).

Im Rahmen eines von der FNR geförderten Forschungsvorhabens wird die Versuchsanlage um einen neuen, in Zusammenarbeit mit der TU Bergakademie Freiberg und der Firma Schalt- und Regeltechnik GmbH entwickelten, Dampfreformer erweitert, der die Bilanzierung und damit die Optimierung der einzelnen Prozessstufen ermöglicht (Abb. 7). Die Gasversorgung kann sowohl mit nativem Biogas als auch mit definierten Gasmischungen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) erfolgen. Zur Analyse von Biogas und Reformat kommt ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor zum Einsatz.

Die ersten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Reformierung von Biogas mit dem bisherigen Versuchsreformer liefert einen maximalen Wasserstoffgehalt ( $H_2$ ) von 64 %. Der Wasserstoffgehalt und die Wasserstoffleistung des Reformats werden nur geringfügig vom Methangehalt ( $CH_4$ ) des Biogases bestimmt. Eine Erhöhung des  $CH_4$ -Gehalts von 55 auf 65 % bewirkt eine mittlere Zunahme des  $H_2$ -Gehaltes von 53 auf 56 %.

Der Biogasreformer zeigt mit steigender Last einen deutlichen Rückgang der Methanumsatzrate und der Reformierungstemperatur, was auf unzureichende Wärmeübertragung oder Brennerleistung hinweist (Abb. 8).

Der thermische Wasserstoffwirkungsgrad lag in den durchgeführten Versuchen deutlich unter den vom Hersteller prognostizierten Angaben (Tabelle 4).

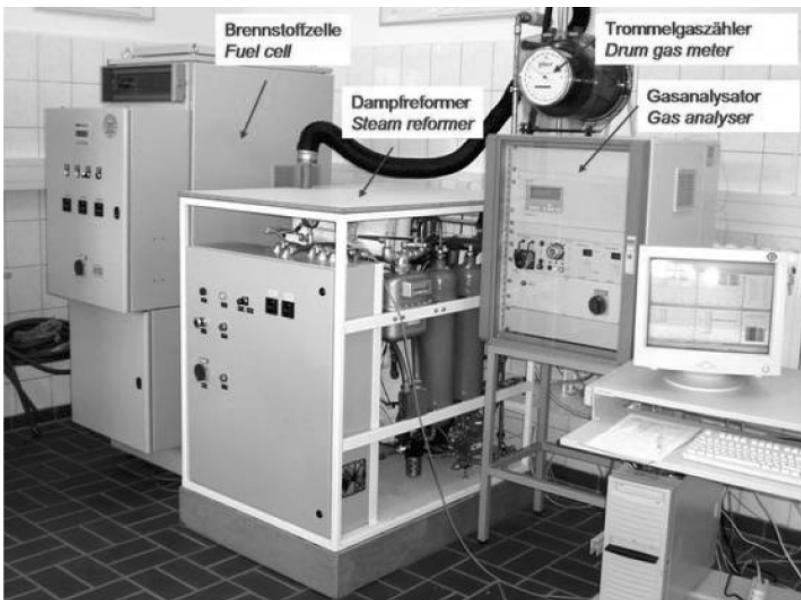


Abbildung 6: Brennstoffzellen- und Reformerversuchsstand des ATB (Stand 2004)

Die Zusammensetzung des Reformats hat nur geringen Einfluss auf die Zellspannung und damit auf den Wirkungsgrad einer PEM-Brennstoffzelle. Bei einem geringeren Wasserstoffgehalt ist allerdings die maximal erreichbare Leistung eingeschränkt. Für den stabilen Betrieb von PEM-Brennstoffzellen ist eine Kohlendioxidabtrennung bei üblichen Biogasreformaten offenbar nicht erforderlich (Abb. 9).

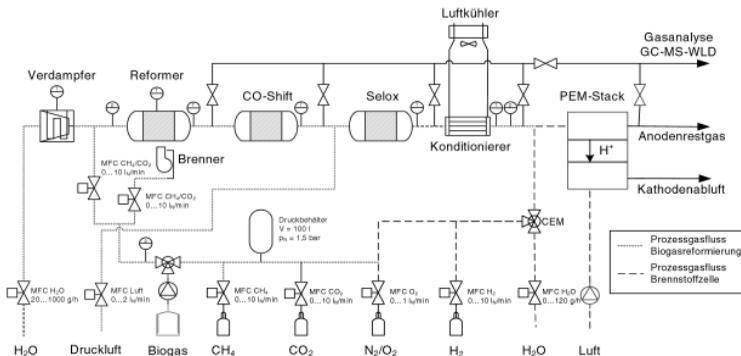


Abbildung 7: Erweiterter Brennstoffzellen- und Reformerversuchsstands des ATB

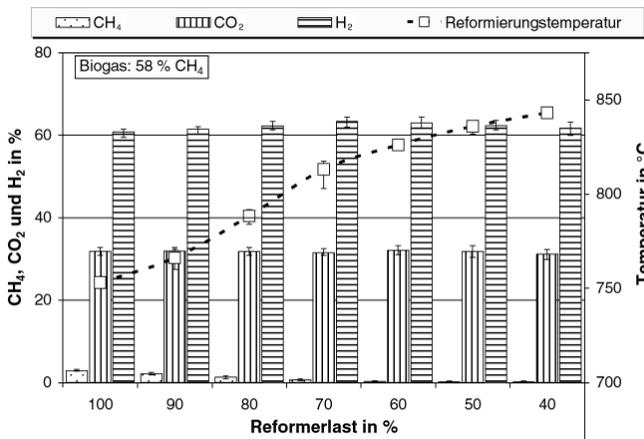


Abbildung 8: Reformatzusammensetzung und Reformierungstemperatur in Abhängigkeit von der Reformerlast

Tabelle 4: Ergebnisse des untersuchten Biogasreformers

Parameter	Herstellerangaben (für 60 % CH <sub>4</sub> )	V Versuchsergebnisse
Wasserstoffwirkungsgrad	68 %	35–38 %
Methanumsatzgrad	98 %	73–91 %
Wasserstoffanteil	64 %	max. 64 % Ø 53 % (55 % CH <sub>4</sub> ) Ø 55 % (60 % CH <sub>4</sub> ) Ø 56 % (65 % CH <sub>4</sub> )
Kohlenmonoxidanteil	< 10 ppm	0 ppm bei 5 % Luftzugabe

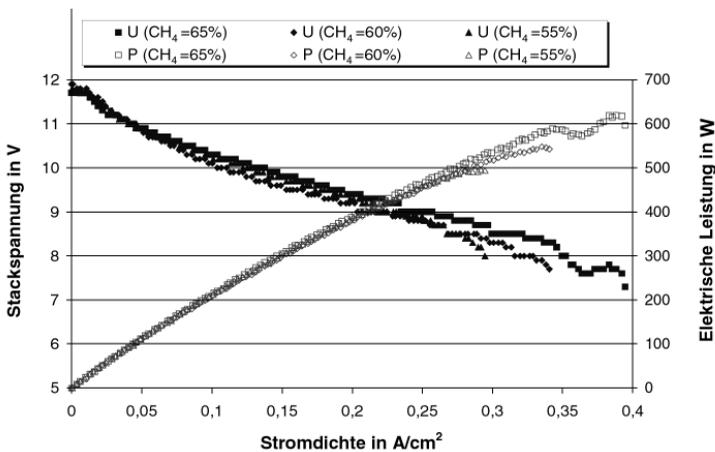


Abbildung 9: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und Leistungskurven des untersuchten PEM-Brennstoffzellenstacks (14 Zellen) bei unterschiedlichen Reformatzusammensetzungen

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die bestehenden Erdgas-Dampfreformerkonzepte sind prinzipiell auch für die Reformierung von Biogas geeignet, sollten allerdings an die abweichende Gaszusammensetzung angepasst werden. Dazu müssen die Auslegungsgrundlagen für Biogasreformer geschaffen und die Betriebsparameter für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass die höhere Kohlendioxidfracht des Biogases im Vergleich zu Erdgas zu einer geringeren Wasserstoffausbeute führt und daher insbesondere für druckbetriebene Reformer energetisch ungünstig ist. Eine Abtrennung des Kohlendioxids ist jedoch nicht erforderlich.

Durch optimale Integration des Dampfreformers in das Brennstoffzellensystem sowie durch Verbesserung einzelner Komponenten wie Katalysatoren, Brenner, Wärmeübertrager und Verdampfer sind deutliche Effizienzsteigerungen und Kostensenkungen zu erwarten. Zur Eignung neuer, in Entwicklung befindlicher Reformierungs- bzw. Wasserstoffabtrennungs-Verfahren lassen sich derzeit noch keine Aussagen machen.

## 6 Literatur

- /1/ Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR): Ergebnisse der Biogas-Messprogramms. Gülzow 2005
- /2/ Aschmann, V.; Kissel, R.; Kaiser, F.; Effenberger, M.; Gronauer, A.: Exhaust emissions and performance of biogas-driven combined-heat-and-power plants. VDI-Berichte 1958: World Congress: Agricultural Engineering in a Better World, Book of Abstracts, Bonn 3–6. September 2006. VDI-Verlag, Düsseldorf, p. 705–706
- /3/ Schmack, D.; Tamm, D.: Einsatz von landwirtschaftlich erzeugtem Biogas zur Gewinnung elektrischer Energie mittels Brennstoffzellen. Forschungsbericht der ARGE Biogas-MCFC, FKZ 22010200, 2004
- /4/ Schuler, A.: Sulzer Hexis SOFC-System – Möglichkeiten zur Nutzung von Biogas in Brennstoffzellen, Symposium Biogas – Brennstoffzellen Systeme, Steyr 15.05.2001
- /5/ Kubota, K.; Kuroda, K.; Akiyama, K.: Present Status and Future Prospects of Biogas Powered Fuel Cell Power Units. Fuji Electric Review 49 (2003) 2, p. 68–72

- /6/ Scholz, V.; Schmersahl, R.: Biogas in PEM-Brennstoffzellen. Agrartechnische Forschung 11 (2005) Heft 1, S. 1–10
- /7/ Aicher, T.; Blum, L.; Specht, M.: Wasserstoff aus Erdgas – Anlagenentwicklung und Systemtechnik. In: Wasserstoff und Brennstoffzellen – Energieforschung im Verbund, Jahrestagung des ForschungsVerbund Sonnenenergie 25.–26.11.2004 in Berlin. FVS Themen 2004, S. 60–64
- /8/ Ogden, J. M.: Review of small stationary reformers for hydrogen production. Report to the International Energy Agency. Princeton, NJ, USA 2001.
- /9/ Siddle, A.; Pointon, K. D.; Judd, R. W., Jones, S. L.: Fuel processing for fuel cells – a status review and assessment of prospects. ETSU F/03/00252/REP, URN 031644, UK 2003.
- /10/ Ferreira-Aparicio, P.; Benito, M. J.; Sanz, J. L.: New Trends in Reforming Technologies: From Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers. Catalysis Reviews 47 (2005) 4, p. 491–588
- /11/ Udengaard, N. R.; Christiansen, L. J.; Summers, W. A.: Demonstration of a High Efficiency Steam Reformer for Fuel Cell Power Plant Applications. Interim Report 1987
- /12/ Yi, K. B.; Harrison, D. P.: Low-pressure sorption-enhanced hydrogen production. Industrial Engineering and Chemical Research 44 (2005), p. 1665–1669
- /13/ Heiermann, M.; Schelle, H.; Plöchel, M.: Biogaspotenziale pflanzlicher Kosubstrate, Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 32, Potsdam-Bornim 2002, S. 15–22
- /14/ Rieger, C.; Ehrmann, T.; Weiland, P.: Ergebnisse des Biogasmes- sprogramms zur Biogasqualität landwirtschaftlicher Kofermentationsanlagen, Gülzower Fachgespräche: Workshop „Aufbereitung von Biogas“, Braunschweig 2003, S. 24–31
- /15/ Zell, B.: Gasmessungen an Biogasanlagen / Neue Erkenntnisse, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg 2001
- /16/ Schnell, H.-J.: Störstoffe im Biogas, Gülzower Fachgespräche: Workshop „Aufbereitung von Biogas“, Braunschweig 2003, S. 46–52
- /17/ Ahrens, T.; Weiland, P.: Biogasqualität bei Vergärung nachwachsender Rohstoffe, Gülzower Fachgespräche: Workshop „Aufbereitung von Biogas“, Braunschweig 2003, S. 32–45

- /18/ Ott, M.; Tamm, D.: Anforderungen beim Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen, Güzlöwer Fachgespräche: Workshop „Aufbereitung von Biogas“, Braunschweig 2003, S. 60–70
- /19/ Haberbauer, Marianne: EFFECTIVE EU-Forschungsprojekt zur Systemintegration von Biogas und MCFC-Technologie, Tagungsband Biogas-Brennstoffzellensysteme, Steyr 2001, S. 79–99
- /20/ Hiller, R.; Schleitzer, D.: Bewertung von Verfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse durch Brennstoffzellenverfahren. Endbericht FKZ: 22004798, Oberhausen 2001
- /21/ Sasaki, K.; Teraoka, Y.: Equilibria in Fuel Cell Gases. Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) 878–884
- /22/ Effendi, A.; Zhang, Z.G.; Hellgardt, K.; Honda, K.; Yoshida, T.: Steam reforming of a clean model biogas over Ni/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluidized- and fixed-bed reactors, Catalysis Today 77 (2002) 181–189
- /23/ Weiland, P.; Ahrens, T.: Energetische Nutzung von Biogas in PEM-Brennstoffzellen - Ergebnisse mehrjähriger Versuche im Pilotmaßstab, ATB-Workshop „Brennstoffzellen für Biogas – Stand und Perspektiven“. Potsdam-Bornim, 28.04.2005
- /24/ Heiming, A.; Kail, H.-J.; Wismann, G.: Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen – Erfahrungen aus einem 5-jährigen Versuchsbetrieb mit 200 kW-PAFC-Anlagen, Ledjeff-Hey/Mahlen-dorf/Roes (Hrsg.): Brennstoffzellen, Heidelberg 2001, S. 121–144
- /25/ Schmersahl, R.; Scholz, V.: Testing a PEM Fuel Cell System with Biogas Fuel. Agricultural Engineering International Vol. VII (2005) EE 05 002. Website: [cigr-ejournal.tamu.edu](http://cigr-ejournal.tamu.edu)

*Anschrift der Autoren:*

*Dr.-Ing. Volkhard Scholz, Dipl.-Ing. (FH) Ralf Schmersahl  
Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e. V. (ATB)  
Max-Eyth-Allee 100  
14469 Potsdam  
[vscholz@atb-potsdam.de](mailto:vscholz@atb-potsdam.de)*

## **Biologische Wasserstoffherzeugung – Chancen und Probleme**

*M. Meyer, D. Rechtenbach und R. Stegmann  
Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität  
Hamburg-Harburg (TUHH), Deutschland*

**ABSTRACT:** Wasserstoff ( $H_2$ ) wird als Energieträger der Zukunft angesehen. In drei Testsystemen (Sensomat System 500 ml, ATS 6 l und Rührreaktor 30 l) wurden thermophile Laboruntersuchungen zur fermentativen Biowasserstoffproduktion bei 60 °C mit Glucose und landwirtschaftlichen Produkten als Substrat im Batch- und diskontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Als Inokulum diente ausgefauter hitzevorbehandelter Klärschlamm, der eine natürliche anaerobe Mischkultur darstellt. Die höchste spezifische Wasserstoffproduktion mit 280 Nml  $H_2$ /g oTS (Umsetzungsrate 112 %) wurde im Rührreaktor mit Glucose und pH 5,5 im Batchbetrieb erreicht. Mais- und Kartoffelstärke erzielten 211 Nml  $H_2$ /g oTS (Umsetzung 75 %) und 123 Nml  $H_2$ /g oTS (Umsetzung 45 %). Die landwirtschaftlichen Produkte Zuckerrübe (192 Nml  $H_2$ /g oTS, 70 %) und Futterrübe (185 Nml  $H_2$ /g oTS, Umsetzung 65 %) zeigten ein hohes Potenzial zur biologischen Wasserstoffproduktion. Auch Kartoffeln, Steckrübe und Mais, sowie der Bioabfall Kartoffelschale konnten viel versprechende Wasserstoffproduktionen mit Abbauraten von 60 %, 50 %, 49 % und 30 % aufweisen. Diskontinuierlich wurden Wasserstoffproduktionsraten von 0,4 NI/(IR\*d) bis 1,3 NI/(IR\*d), sowie Ausbeuten von 83 bis 445 Nml  $H_2$ /g TS erzielt.

**KEYWORDS:** Biowasserstoff, Fermentation, thermophil, Biogas

## **1 Einleitung**

Für die zukünftige Energieversorgung müssen vorhandene bzw. neue regenerative, emissionsarme Energiequellen eingesetzt werden, die nicht auf Erdöl, -gas und Kohle basieren. Wasserstoff ist eine saubere, CO<sub>2</sub>-neutrale Energiequelle, die das Potenzial hat, fossile Energieträger teilweise zu ersetzen (Maddy et al., 2003). Wasserstoff ist, wie Elektrizität, ein Energieträger, der aus Wasser, Sonne oder organischen Materialien (regenerativ oder fossil) gewonnen werden kann. Wasserstoff lässt sich darüber hinaus gut speichern und transportieren. In Brennstoffzellen kann Wasserstoff emissionsfrei eingesetzt werden, da als Abgas nur Wasserdampf entsteht.

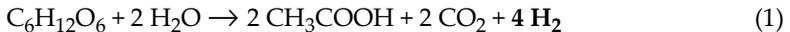
Am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft (TUHH) wird ein dreijähriges Forschungsprojekt zur thermophilen, fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen durchgeführt, das von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe finanziert wird. Durch die Optimierung von substrat- und verfahrenstechnischen Parametern (Roh-, Reststoff, Temperatur, pH etc.) sollen hohe Wasserstoffproduktionsraten und Ausbeuten erzielt werden.

## **2 Grundlagen der Wasserstoffproduktion**

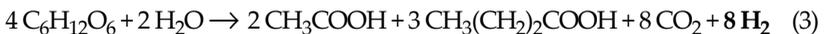
Die Wasserstoffproduktion kann in physikalische, chemische und biologische Verfahren unterteilt werden. Zurzeit wird Wasserstoff hauptsächlich durch Dampfreformierung aus Erdgas oder Methan oder durch den energieintensiven Prozess der Elektrolyse hergestellt. So lange die Herstellungsverfahren auf fossilen Energieträgern basieren oder energieintensiv sind, kann der Wasserstoff nicht als emissionsfreie, alternative Energiequelle angesehen werden. Die biologische Wasserstoffproduktion aus biogenen Roh- und Reststoffen durch Mikroorganismen ist eine interessante, neue Technologie zur nachhaltigen Energieerzeugung. Die biologischen Verfahren werden nach den eingesetzten Mikroorganismen, den Substraten und der Lichtabhängigkeit unterschieden. Üblich ist die Differenzierung aufgrund der Lichtabhängigkeit in die heterotrophe und photoheterotrophe Prozessweise. Bei der heterotrophen Wasserstoffproduktion brauchen die Mikroorganismen für ihren Stoffwechsel nur die

chemische Energie aus den Substraten. Bei der photoheterotrophen Fermentation wird zusätzlich die Energie der Sonne benötigt. Beide Verfahren sind noch in der Entwicklungsphase (Maddy et al., 2003).

Erfolg versprechend ist die biologische Wasserstoffproduktion durch die heterotrophe Fermentation. Wasserstoff entsteht in der acitogene und acetogene Phase der Vergärung. Gleichzeitig muss die Methanphase gehemmt werden, da der produzierte Wasserstoff mit  $\text{CO}_2$  zu Methan umgewandelt wird. Das Substrat wird durch anaerobe Bakterien in Wasserstoff, Kohlendioxid und organischen Säuren abgebaut. Die hauptsächlichen Stoffwechselnebenprodukte sind dabei Essig- und Buttersäure. Die maximale Wasserstoffausbeute von 4 mol  $\text{H}_2$ /mol Glucose wird mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) als Endprodukt erreicht (1). Bei Buttersäure ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ) als Endprodukt entstehen nur 2 mol  $\text{H}_2$ /mol Glucose (2).



Werden bei der biologischen Wasserstoffproduktion Mischkulturen als Inokulum eingesetzt, entstehen häufig Essig- und Buttersäure. Daraus resultiert eine maximale Wasserstoffproduktion von 2 mol  $\text{H}_2$ /mol Glucose (3). Hallenbeck (2004)



Bei der anaeroben Vergärung von Glucose kann u. a. auch Milchsäure ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ) als Fermentationsprodukt auftreten. Dieses Stoffwechselprodukt ist unerwünscht, da bei dessen Entstehung kein Wasserstoff gebildet wird (4). Außerdem können Milchsäurebakterien wie *Lactobacillus paracasei* oder *Enterococcus durans* für die Wasserstoffproduzenten toxische bzw. hemmende Stoffwechselzwischenprodukte bilden (Noike et al., 2002).



Der Vorteil der fermentativen Wasserstoffherzeugung ist das große mögliche Substratspektrum sowie hohe Wasserstoffausbeuten (Nandi et al.,

1998). Außerdem kann bei einem thermophilen Prozess die Energiegewinnung aus Biomasse mit einer gleichzeitigen Hygienisierung des Substrats gekoppelt werden. Nach Hawkes et al. (2002) gibt es zurzeit keine großen kommerziellen Biowasserstoffanlagen. Aus diesem Grund arbeitet die Forschung mit Hochdruck an der Einführung von Anlagen im großtechnischen Maßstab.

## **2.1 Material und Methoden**

### **2.2 Versuchsanlagen**

Die Versuche zur biologischen Wasserstoffproduktion wurden in drei Versuchssystemen durchgeführt (Sensomat System, Anaerobes Testsystem (ATS) und Rührreaktor (CSTR)). Im Folgenden werden Versuche präsentiert, die unter thermophilen Bedingungen bei 60 °C im Sensomat System und im CSTR als Batch-Betrieb, sowie im ATS als diskontinuierlicher Versuch durchgeführt wurden.

Das Sensomat System besteht aus 500-ml-Glasflaschen (Duran MhGL45, Sh2xGL4, HWS Labortechnik, Mainz, Deutschland), die mit Sensorköpfen (Sensomat Scientific, OXITOP®-C 6, VWR International, Hannover, Deutschland) verschlossen werden. Die Flaschen enthielten 100 ml Versuchsflüssigkeit, die aus ausgefaultem Klärschlamm (25 % v/v) als Inokulum, destilliertem Wasser und dem Substrat als Kohlenstoffquelle zusammengesetzt war. Das Sensomat System (Abbildung 1 links) ist ein manometrisches Testsystem, in dem die Druckänderung aufgrund der Biogasproduktion über die Sensorköpfe gemessen wird. Über ein mobiles Auslesegerät (Sensomat) können die Daten über eine Infra-Rot-Schnittstelle ausgelesen und über eine serielle Schnittstelle an einen Computer weitergegeben werden. Aus den aufgezeichneten Daten können Volumina und die Gasproduktion berechnet werden.

Der Start-pH wurde in allen Flaschen mit Natronlauge (1M) und Salzsäure (1M) auf pH 7 eingestellt. Um eine anaerobe Atmosphäre zu gewährleisten, wurden die einzelnen Ansätze mit Stickstoff begast. Anschließend wurden sie bei 60 °C im Trockenschrank inkubiert. Es wurden jeweils Dreifachansätze durchgeführt. Blindansätze (ohne Substrat) wurden nicht angesetzt, da das Inokulum in Vorversuchen keine Eigenproduktion aufwies.

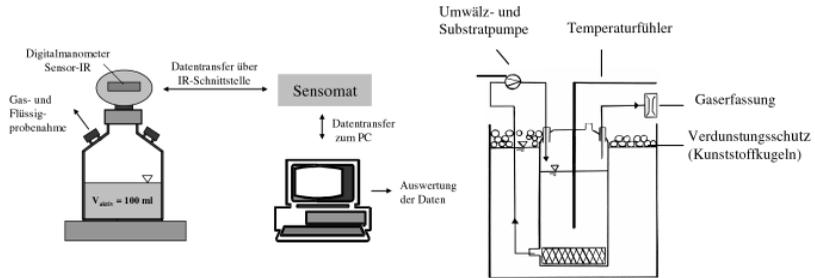


Abbildung 1: Sensomat System (links) und Anaerobes Testsystem (ATS) (rechts) zur Biowasserstoffproduktion

Das Anaerobe Testsystem besteht aus vier sechs Liter Glasreaktor, die über ein Wasserbad auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  beheizt wurden. An jeden Reaktor sind eine Gaserfassung, mit der Möglichkeit zur Probenahme, ein Temperaturfühler und die Umwälzpumpe angeschlossen (Abbildung 1 rechts). Über die Pumpe kann zusätzlich Medium zu- und abgeführt werden. Das Versuchsflüssigkeitsvolumen betrug fünf Liter und setzte sich aus 25 % (v/v) ausgefaultem Klärschlamm, destilliertem Wasser und Glucoselösung zusammen. Der Start-pH wurde wie beim Sensomat System auf pH 7 eingestellt. Um anaerobe Bedingungen herzustellen, wurde das Head-Space mit  $\text{N}_2$  begast. Das ATS ist ein volumetrisches System, bei dem die Gasproduktion über Gaszähler erfasst wird.

Für ein Scale-Up der Versuche wird ein 30 Liter Rührreaktor (Bioengineering, Wald, Schweiz, Typ NLF 22) mit einem Arbeitsvolumen von 20 l verwendet. Der Bioreaktor wurde kontinuierlich gerührt und besitzt automatische Regelungen für die Temperatur, den pH-Wert und das Redox-Potenzial. Des Weiteren ist eine (dis-)kontinuierliche Substratbeschickung möglich. Die Beheizung erfolgt über einen externen Dampferzeuger, der auch eine Sterilisation des Reaktors ermöglicht. Eine online Gasanalyse (Sick Maihak, Reute, Deutschland) ermöglicht die kontinuierliche Erfassung der Gasmenge, sowie der  $\text{H}_2$ -,  $\text{CO}_2$ -,  $\text{CH}_4$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentration. Alle Werte wurden über einen Messrechner erfasst und teilweise gesteuert. Die gesamte Anlage ist in Abbildung 2 dargestellt.



*Abbildung 2: Das automatische System zur Biowasserstoffproduktion besteht aus Messrechner, Gasmessschrank, Bioreaktor mit Regeleinheit und Dampferzeuger (von rechts nach links)*

### **3 Analysenmethoden**

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung werden das Sensomat- und Anaerobe Test-System mit einer gasdichten Glasspritze (Hamilton, Bonaduz, Schweiz) beprobt und mittels Gaschromatographen (HP 5890 Series II, Agilent, Waldbronn, Germany) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und den Säulen Molecular Sieve 5A (2m, 1/8", 60/80 mesh) und HayeSep N (2m, 1/8", 80/100 mesh) analysiert. Detektiert werden können die Permanentgase Wasserstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Methan. Als Trägergas wird Helium 4.6 mit einer Flussrate von 70 ml/min verwendet.

Bei der Online-Gasanalyse (Sick Maihak, Reute, Deutschland) des Rührreaktors wird das Gas über die Module THERMOR (H<sub>2</sub>), FINOR (CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) und OXOR (O<sub>2</sub>) geleitet und detektiert. Die Gasmenge wird über Gaszähler erfasst.

Die über die Gaszähler erfassten und die über den Druck im Sensomat System berechneten Gasvolumina werden in Normbedingungen (0 °C,

1.013 mbar) umgerechnet und in Normvolumen VN [Nml, NI] angegeben. Berücksichtigt ist jeweils die Temperatur, der Wasserdampf- und Luftdruck. Um die Wasserstoffproduktion zu ermitteln, werden die Normvolumen mit den Konzentrationen der Gaschromatographie multipliziert. Die spezifischen Produktionsraten werden pro Gramm organische Trockensubstanz (oTS) angegeben, die sich aus der eingewogenen Masse des Substrats und dem organischen Trockensubstanzgehalt ergeben [Nml/g oTS, NI/kg oTS].

In der Flüssigphase wird täglich der pH-Wert gemessen. Dafür wird beim Sensomat System pH-Papier (Sigma-Aldrich, Schleicher & Schuell, Dassel, Deutschland) und beim ATS eine pH-Elektrode (WTW, Weilheim, Deutschland) verwendet. Im Bioreaktor wird der pH automatisch über eine autoklavierbare Elektrode (Bioengineering, Wald, Schweiz) aufgezeichnet. In allen Versuchssystemen werden während und nach dem Versuch flüchtige organische kurzkettige Fettsäuren (VFA) mittels HPLC (high performance liquid chromatography) analysiert. Die HPLC-Anlage (HP Serie 1100) besteht aus einem UV-Detektor (UV-VIS, Wellenlänge 210 nm, Chrompack) und der Säule (organic acid resin, 250 x 8 mm, CS GmbH) zum Auftrennen organischer Säuren. Detektiert werden Zitronen-, Milch-, Ameisen-, Essig-, Propion-, i-Butter-, n-Butter-, i-Valerian-, n-Valerian- und Hexansäure. Am Ende einer Versuchsreihe werden die Parameter TOC, DOC,  $VFA_{ges}$ ,  $HCO_3$ , pH, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit nach den DIN-Vorschriften gemessen.

Für die eingesetzten Substrate und den ausgefauten Klärschlamm werden die Trockensubstanz (DIN 38414), der Glühverlust (DIN 38409), sowie die Elemente C, N und S mit einem CNS-2000-Analysator (Leco, St. Joseph, USA) bestimmt.

#### **4 Inokulum**

Als Inokulum wurde ausgefauter Klärschlamm aus der Flüssigphase der Zentrifuge von der Kläranlage Köhlbrandhöft, Hamburg verwendet. Klärschlamm ist eine natürlich vorkommende Mischkultur von Mikroorganismen, die u. a. Clostridien enthält und in der Lage ist, Biowasserstoff aus organischem Material zu produzieren. Meistens werden dabei organische Säuren, Alkohole und Wasserstoff gebildet. Bei einem Einsatz von Reinkulturen wären sterile Arbeitstechniken notwendig, um eine einfa-

che Kontamination zu verhindern (Reith et al., 2003). Der Einsatz von Klärschlamm wäre daher vorteilhaft, allerdings müssen die enthaltenen methanogenen Bakterien, die Wasserstoff konsumieren durch eine Hitzevorbehandlung gehemmt werden. Dazu wurde der Schlamm für 30 min bei 80 °C erhitzt. Wasserstoffbildner werden dadurch nicht geschädigt. Aufgrund der besseren Effektivität der Wasserstoffbildung nach einer Schlammvorbehandlung (Zurawski et al., 2005) werden in diesem Paper nur Ergebnisse mit hitzevorbehandeltem Schlamm präsentiert.

Die Klärschlammparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: *charakteristische Klärschlammparameter*

Inokulum	Trockensubstanz [%]	Glühverlust [%]	C [g/kg TS]	N [g/kg TS]	S [g/kg TS]
ausgefaulter Klärschlamm	2,7	54,6	316	41	6

## 5 Substrate

Als Kohlenstoffquelle können verschiedene biogene Roh- und Reststoffe für die biologische Wasserstoffproduktion eingesetzt werden. Potenzielle Substrate sind nachwachsende Rohstoffe, Ernteüberschüsse oder Ernterückstände wie Zuckerrübe, Mais, Kartoffel etc. Des Weiteren können landwirtschaftliche oder industrielle Abfälle wie Rückstände aus der Stärkeproduktion oder der Verarbeitung von Kartoffel/Zuckerrüben verwendet werden. Für die dargestellten Ergebnisse wurden das Modellsupstrat Glucose (Merk, Darmstadt, Deutschland) und die Agrarprodukte Zucker-, Futter-, Steckrübe, Mais, Kartoffel, Kartoffelschale, sowie Kartoffel- und Maisstärke verwendet. Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) ist ein leicht abbaubares Monosaccharid, das gut für erste Untersuchungen zur Optimierung der Prozessbedingungen eingesetzt werden kann. In Tabelle 2 sind die charakteristischen Parameter der Substrate aufgelistet. Für weitere Berechnungen wurde für alle Substrate die Summenformel von Stärke ( $(C_6H_{12}O_6)_n$ ) zu Grunde gelegt.

Tabelle 2: charakteristische Parameter der eingesetzten Substrate

Substrat	Trockensubstanz [%]	Glühverlust [%]	C [g/kg TS]	N [g/kg TS]
Glucose	100	100	400	0
Maisstärke	89,6	99,9	487	< 1
Kartoffelstärke	86,2	99,7	438	< 1
Zuckerrübe	26,3	98,3	449	7
Futterrübe	12,1	89,9	454	13
Steckrübe	9,3	94,6	570	22
Kartoffel, Kartoffelschale	17,7	93,3	447	11
Mais (getrocknet)	82,0	98,0	483	20

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Wasserstoffproduktion mit unterschiedlichen Substraten im Batch-Versuch

Im Sensomat System wurden verschiedene Substrate in unterschiedlichen Konzentrationen im Batch-Versuch untersucht, um ihr Potenzial zur biologischen Wasserstoffproduktion zu ermitteln. Neben dem Modellsupstrat Glucose wurden die Agrarprodukte Zucker-, Futter-, Steckrübe, Mais, Kartoffel, sowie Kartoffel- und Maisstärke verwendet. Als landwirtschaftliches Restprodukt wurden Kartoffelschalen eingesetzt, um das Potenzial von Bioabfällen als Kohlenstoffquelle zu demonstrieren. Um die optimale Substratmenge zu ermitteln, wurden alle Substrate (außer Kartoffelschale) in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Mais wurde in drei verschiedenen Varianten verwendet: Maismehl, gemahlene getrocknete Maiskörner (Popcornmais) und frische vorgekochte Maiskörner. Die höchsten Wasserstoffausbeuten konnten mit den getrockneten Maiskörnern erzielt werden. Im Folgenden sind jeweils die optimalen Konzentrationen und deren spezifische Wasserstoffproduktionsraten dargestellt.

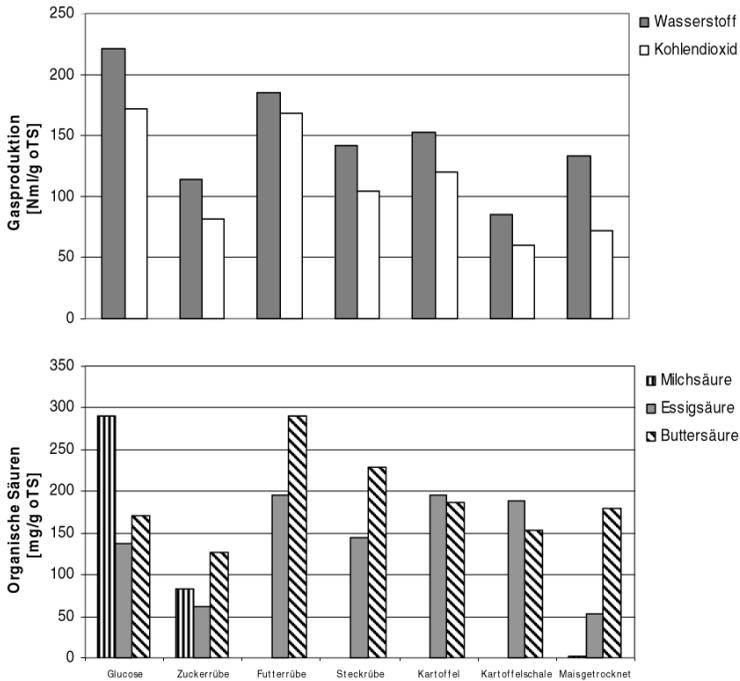


Abbildung 3: Spezifische H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>- und organische Säurekonzentration: Substrate Glucose (10 g/l), Zucker-, Futter-, Steckrübe (je 100 g/l), Kartoffel, Kartoffelschale (je 150 g/l) und getrockneten Maiskörnern (40 g/l)

Abbildung 3 zeigt die spezifische Wasserstoff- und Kohlendioxidproduktion der untersuchten Substrate (oben), sowie die entstandenen organischen Säuren (unten), aus denen wichtige Informationen über den Stoffwechselweg erkannt werden können.

Die höchste Wasserstoffproduktion wurde mit Glucose erreicht. Nach einer kurzen lag-Phase stieg die Wasserstoffproduktion in den folgenden Stunden sehr stark an. Das Monosaccharid kann von den Bakterien schnell abgebaut werden. Bei stärkehaltigen Substraten erfolgt der Anstieg der Gasproduktion sehr viel langsamer. Dies ist auf die Struktur der Stärke

zurückzuführen, da sie als Polysaccharid-Bindungen zwischen den Monomeren besitzt, die zuerst aufgebrochen werden müssen. Erst danach kann die Wasserstoffproduktion einsetzen. Aus diesem Grund werden normalerweise für alle komplexeren Substrate (verglichen mit Glucose) geringere Wasserstoffproduktionen und langsamere Umsetzungsraten erreicht.

Die maximale Biogasproduktion von 221 Nml H<sub>2</sub>/g oTS und 172 Nml CO<sub>2</sub>/g oTS wurde mit einer Glucosekonzentration von 10 g/l und hitze-vorbehandeltem Klärschlamm erzielt. Da Klärschlamm eine natürliche Mischkultur ist und die Bakterienkonzentrationen in jeder Charge unterschiedlich sind, variierten die Produktionsraten in verschiedenen Versuchsreihen zwischen 150 Nml H<sub>2</sub>/g oTS und 221 Nml H<sub>2</sub>/g oTS.

Mit den Substraten Zucker-, Futter- und Steckrübe konnten 114 Nml H<sub>2</sub>/g oTS, 185 Nml H<sub>2</sub>/g oTS und 142 Nml H<sub>2</sub>/g oTS erzielt werden. Die optimale Konzentration lag bei allen Rübenarten bei 100 g/l. Die spezifischen Wasserstoffproduktionen von 150 g/l Kartoffeln und 40 g/l getrockneten Maiskörner lagen bei 153 Nml H<sub>2</sub>/g oTS und 134 Nml H<sub>2</sub>/g oTS. Auch der Bioabfall Kartoffelschale (150 g/l) zeigte in ersten Versuchen mit 85 Nml H<sub>2</sub>/g oTS ein Wasserstoffbildungspotenzial. Die optimale Konzentration muss in weiteren Versuchen gefunden werden. Bei allen untersuchten Substraten lag die Wasserstoff- über der Kohlendioxidproduktion. Für eine Bewertung dieser Ergebnisse wurden Umsetzungsraten/Ausbeuten berechnet, die im Folgendem näher erläutert werden.

Bei der Umsetzung der Substrate entstanden hauptsächlich Essig- und Buttersäure, wobei die Höhe und die Differenz der Säuren je nach Substrat unterschiedlich sind. Bei zuckerhaltigen Substraten wie Glucose und Zuckerrübe entstand zusätzlich Milchsäure. Bei Glucose ist Milchsäure die dominierende Säure (291 mg/g oTS). Aber auch die Produktion von 82 mg/g oTS Milchsäure bei Zuckerrüben führt zu einer verminderten Wasserstoffproduktion, da bei dem Abbau zu Milchsäure kein Wasserstoff produziert wird. Bei Futter-, Steckrübe und Kartoffelschale konnte keine, bei Kartoffel und Mais nur sehr geringe Mengen Milchsäure von 0,7 und 2 mg/g oTS nachgewiesen werden. Die höchste Wasserstoffkonzentration (185 Nml H<sub>2</sub>/g oTS) mit einem Agrar-Substrat konnte mit Futterrübe erzielt werden, wobei auch die höchsten Essig- und Buttersäurebildungsraten (195 und 290 mg/g oTS) auftraten.

Charakteristisch für Glucose und Zuckerrübe ist ein hoher Zuckergehalt, Futter-, Steckrübe, Kartoffel und Mais sind dagegen stärkehaltiger. Ein Zusammenhang zwischen dem Zuckergehalt und der Milchsäureproduktion scheint wahrscheinlich. Zucker kann schneller abgebaut werden als Stärke, daher verläuft der Abbau von organischer Substanz zu Biogas und Säure von zuckerhaltigen Substraten schneller. Dabei sinkt der pH-Wert des Systems rapide auf pH 4,5 und der Wasserstoffpartialdruck  $p_{H_2}$  steigt. Es ist möglich, dass der geringe pH und der hohe  $p_{H_2}$  die Bildung von Milchsäure fördern und dadurch die Essig- und Buttersäurebildung hemmen. Bei einem Einsatz von einem pH-Puffer ( $CaCO_3$ ) stieg die Wasserstoffproduktion von 114 auf 192 Nml/g oTS um 68 % an. Der genaue Zusammenhang von Wasserstoff- und Säureproduktion soll in weiteren Versuchen untersucht werden.

## 6.2 Scale-up der Batch-Versuche im Rührreaktor

Mit dem kontinuierlich gerührten Bioreaktor erfolgte ein Scale-up der Versuche auf 20 l Arbeitsvolumen. Des Weiteren ist eine kontinuierliche pH-Regelung und Gaserfassung über die online-Gasanalyse möglich. Nach der Inbetriebnahme und der Einfahrphase bzw. dem Testbetrieb wurden zwei erfolgreiche Batch-Versuche mit dem Modelsubstrat Glucose (10 g/l) und hitzevorbehandelten Klärschlamm bei 60 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min durchgeführt.

Im ersten Versuch wurde ohne pH-Regelung gearbeitet, es konnten 184 NI  $H_2$ /kg oTS und 190 NI  $CO_2$ /kg oTS (akkumulierte Werte) erreicht werden. Während des Versuchs fiel der pH-Wert vom Start-pH 7,7 bis zum Versuchsende auf pH 4,2. Der zweite Versuch wurde mit einer automatischen pH-Regelung bei pH 5,5 gefahren. Zur pH-Werteinstellung wurden Natronlauge und Salzsäure verwendet. In Abbildung 4 sind die akkumulierten Gasproduktionen der beiden Versuche dargestellt. In Versuch 2 konnten Gasproduktionen von 280 NI  $H_2$ /kg oTS und 171  $CO_2$ /kg oTS erzielt werden. Dies ist die höchste Wasserstoffproduktion, die von den Autoren bis jetzt erreicht wurde. Durch die pH-Regelung konnte der pH-Wert konstant bei pH 5,5 gehalten werden.

Die ersten Versuche im Bioreaktor lassen vermuten, dass infolge des Scale-up sowie der pH-Regelung höhere Biowasserstoffproduktionen zu erreichen sind.

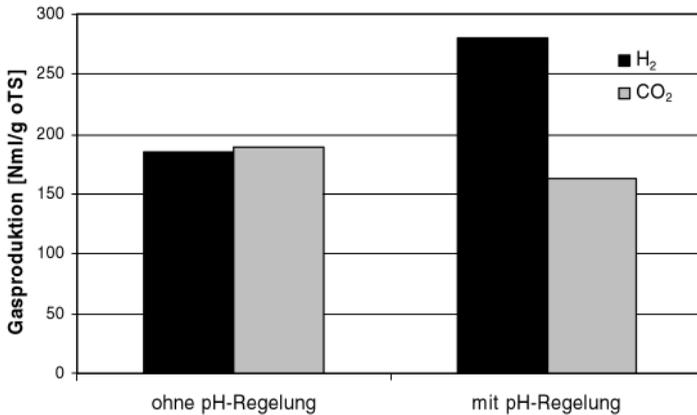


Abbildung 4: Akkumulierte Gasproduktion von 10 g/l Glucose im Batch-Versuch bei 60 °C im Bioreaktor ohne und mit pH-Regelung bei pH 5,5

### 6.3 Diskontinuierliche Versuche im ATS

Erste diskontinuierliche Versuche wurden bei 60 °C im Anaeroben Testsystem (ATS) mit hitze-vorbehandeltem Klärschlamm durchgeführt. Als Substrat wurden 10 g/l Glucose eingesetzt. Nach einer Adaptionsphase von 2 Tagen wurde der diskontinuierliche Betrieb gestartet. Dafür wurde täglich Versuchsflüssigkeit abgezogen und neues Substrat (2 g/l) zugeführt. Die Aufenthaltszeit lag bei 3,3 Tagen. Im Reaktor 4 wurde der pH-Wert täglich einmal auf pH 5 mit Hilfe von NaOH und HCl eingestellt, in Reaktor 2 wurde ein pH-Puffer aus CaCO<sub>3</sub> eingesetzt. Ziel des Versuchs war die Ermittlung der optimalen Raumbelastung, dafür wurde diese schrittweise bis auf 4 g/l Glucose erhöht. Um die Bakterienauswaschung zu minimieren, wurde täglich eine kleine Menge neuer Klärschlamm zugeführt. Die Wasserstoffproduktion und die Raumbelastung sind in Abbildung 5 für zwei Reaktoren im Vergleich dargestellt. Nach einer Einfahrphase von 11 Tagen stieg die Wasserstoffproduktion im Reaktor 4 im Mittel von 0,6 NI/(IR · d) auf 1,3 NI/(IR · d) an, bei Reaktor 2 von 0,4 NI/(IR · d) auf 1,1 NI/(IR · d). In der Gasphase waren 70 % H<sub>2</sub> und 30 %

CO<sub>2</sub> (Reaktor 4) bzw. 55 % H<sub>2</sub>, 40 % CO<sub>2</sub> und 5 % CH<sub>4</sub> (Reaktor 2) enthalten. Der pH-Wert von Reaktor 4 lag vor der Substratzugabe (vor dem Einstellen) bei etwas pH 4,8. Durch die tägliche Korrektur konnte ein pH-Wert von etwa pH 5 gewährleistet werden. In Reaktor 2 wurde der pH durch den Puffer bei pH 5 gehalten. Insgesamt lieferte Reaktor 4 bessere Ergebnisse (Gasproduktion und -zusammensetzung). Bei diesem Versuch konnten Wasserstoffausbeuten zwischen 83 und 445 Nml H<sub>2</sub>/g TS erzielt werden. Der maximale Wert liegt etwa 100 % über der besten Ausbeute der Batch-Versuchen mit Glucose. Die optimale Raumbelastung konnte noch nicht ermittelt werden, da der Versuch noch nicht beendet ist.

In folgenden Versuchen sollen die komplexen Betriebsparameter der diskontinuierlichen Betriebsweise weiter optimiert werden. Außerdem ist ein Scale-up im Rührreaktor geplant.

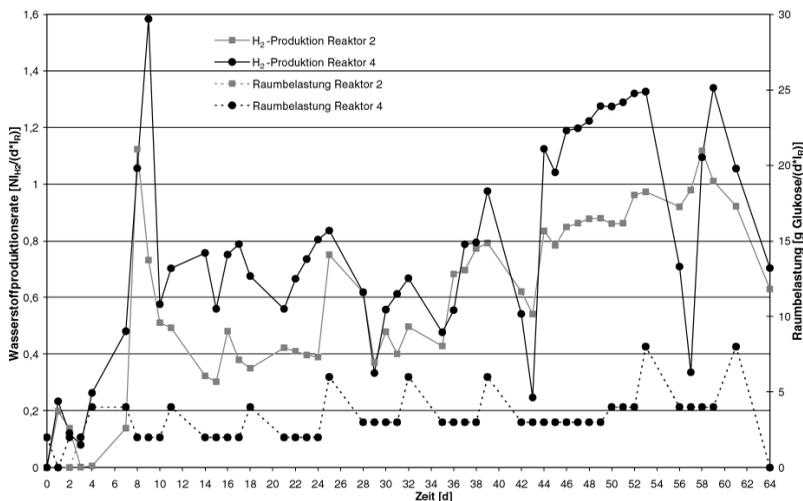


Abbildung 5: Wasserstoffproduktion und Raumbelastung im diskontinuierlichen Versuch mit Glucose und hitzevorbehandeltem Klärschlamm bei 60 °C für Reaktor 2 (pH-Puffer) und Reaktor 4 (manuelle pH-Regelung).

## 6.4 Wasserstoffumsetzungsraten

Um die Wasserstoffproduktion bewerten zu können, wurden prozentuale Umsetzungsraten berechnet, die für die unterschiedlichen Substrate in den verschiedenen Testsystemen in Tabelle 3 dargestellt sind. Sie wurden von den Autoren in Batch-Versuchen unter optimalen Prozessbedingungen erreicht. Die Werte von der Kartoffelschale und dem diskontinuierlichen Versuch sind Anhaltswerte, bei denen die optimalen Bedingungen noch gefunden werden müssen. Als erstes wurde die molare Masse der Substrate berechnet und auf die organische Trockensubstanz (oTS) bezogen. Danach wurde die Wasserstoffproduktion von Nml/g oTS in mol H<sub>2</sub>/mol Substrat (S) umgerechnet. Anschließend wurde die erreichte Produktion mit der theoretisch möglichen verglichen. Dabei wurden zwei Bedingungen beachtet. Zum einen der Vergleich mit der theoretisch maximal möglichen Umsetzung zu 4 mol H<sub>2</sub>/mol S mit Essigsäure als Endprodukt (Gleichung 1). Zum anderen wurde die eher realistische Umsetzung zu 2 mol H<sub>2</sub>/mol S (Wert in Klammern) mit Essig- und Buttersäure als Endprodukt (Gleichung 3) betrachtet, da bei der Animpfung mit Mischkulturen in der Regel beide Säuren auftreten. Mathematisch führt das z. T. zu Abbauraten über 100 %, was auf einen parallel ablaufenden Abbau über die Gleichungen 1 und 3 zurückgeführt wird.

Wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, wurde die höchste Wasserstoffproduktion im Batch-Versuch (280 Nml H<sub>2</sub>/g oTS) mit Glucose im Bioreaktor mit pH-Regelung erreicht. Daraus ergibt sich auch die höchste Umsetzungsrate von 56 % (bzw. 112 %). Im Sensomat System wurden ohne pH-Regelung 45 % (90 %) Substrat zu Biowasserstoff umgesetzt. Für den diskontinuierlichen Versuch können nur gemittelte Werte angegeben werden. Bei einer mittleren Gasproduktion von 263 Nml H<sub>2</sub>/g oTS wurden 53 % (106 %) Substrat verwertet.

Alle anderen aufgelisteten Substrate wurden im Sensomat System untersucht. Mit Maisstärke konnten 38 % (75 %) und mit Kartoffelstärke 23 % (45 %) Substrat umgesetzt werden. Auch die Agrarprodukte zeigten ihr Potenzial zur biologischen Wasserstoffproduktion mit Umsetzungs-raten von 24–35 % (49–70 %), wobei Zucker- und Futterrübe mit 35 und 33 % (70 und 65 %) die höchsten Ausbeuten erzielten. Mit Kartoffel (30 bzw. 60 %) als Kohlenstoffquelle konnten höhere Umsetzungs-raten als mit Kartoffelstärke (23 bzw. 45 %) ermittelt werden. Nachwachsende Rohstoffe und Energiepflanzen zeigen damit ein hohes Potenzial zur bio-

logischen Wasserstoffproduktion eingesetzt werden zu können. Der Abfallstoff Kartoffelschale erzielte mit 15 % (30 %) die geringste Umsetzung, diese kann möglicherweise durch höhere Substratkonzentrationen verbessert werden.

Tabelle 3: Maximale Wasserstoffproduktion und Umsetzungsraten der verschiedenen Substrate

Substrat (S)				Tabelle 4:H <sub>2</sub> -Produktion		max. H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> Umsetzung
Name	Formel	[g/l] <sup>a</sup>	[mmol SoTS]	[Nml/g oTS]	[mol/mol S]	[mol/mol S]	[%]
Glucose <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	10	5.6	280	2.2	4 <sup>c</sup> (2) <sup>d</sup>	56 <sup>e</sup> (112) <sup>f</sup>
Glucose <sup>g</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	10	5.6	221	1.8	4 (2)	45 (90)
Glucose <sup>h</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	4	5,6	263	2,1	4 (2)	53 (106)
Maisstärke <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	20	11.0	211	1.5	4 (2)	38 (75)
Kartoffelstärke <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	20	10.6	123	0.9	4 (2)	23 (45)
Zuckerrübe <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	100	15.9	192	1.4	4 (2)	35 (70)
Futterrübe <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	100	6.7	185	1.3	4 (2)	33 (65)
Steckrübe <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	100	5.4	142	1.0	4 (2)	25 (50)
Kartoffel <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	150	15.3	160	1.2	4 (2)	30 (60)
Kartoffelschale <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	150	15.3	89	0.6	4 (2)	15 (30)
Mais (getrocknet) <sup>g</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	40	22.0	134	1.0	4 (2)	24 (49)

- Substratkonzentration im System [g Substrat(Feuchtmasse)]/l Reaktor]
- Versuch im 30 l Bioreaktor mit pH-Regelung (pH 5.5)
- Stöchiometrisches Umsetzungsmaximum von 4 mol H<sub>2</sub> pro mol Substrat (Gleichung 1)
- Realistisches Umsetzungsmaximum von 2 mol H<sub>2</sub> pro mol Substrat bei Animpfung mit einer Mischkultur (Gleichung 3)
- Wasserstoffumsetzung basierend auf dem Maximum von 4 mol H<sub>2</sub>/mol S
- Wasserstoffumsetzung basierend auf dem Maximum von 2 mol H<sub>2</sub>/mol S
- Versuche im 500 ml Sensomat System ohne pH-Regelung
- diskontinuierlicher Versuch im ATS mit manueller pH-Regelung

## 6.5 Zusammenfassung

Um die thermophile fermentative Produktion von Biowasserstoff zu untersuchen, wurden Batch- und diskontinuierliche Versuche bei 60 °C durchgeführt. Als Inokulum wurde hitzevorbehandelter Klärschlamm eingesetzt. Voruntersuchungen zeigten, dass die Hitzebehandlung eine effektive Methode zur Anreicherung wasserstoffbildender Bakterien ist (Zurawski et al., 2005). Neben dem Modells substrat Glucose wurden verschiedene Agrarprodukte als Kohlenstoffquelle getestet. Glucose wurde im Sensomat System, im ATS und im Bioreaktor eingesetzt. Alle weiteren Substrate sind nur im Sensomat System getestet wurden.

In allen Systemen wurde mit Glucose die höchste Wasserstoffproduktion erreicht. Im Bioreaktor wurden von den Autoren die bis jetzt höchsten akkumulierten Ausbeuten von 280 Nl H<sub>2</sub>/kg oTS und 171 CO<sub>2</sub>/kg oTS erzielt. Die Umsetzungsrate des Substrats zu Biowasserstoff betrug dabei 56 % (verglichen mit der maximalen Ausbeute von 4 mol H<sub>2</sub>/mol Substrat) bzw. 112 % (verglichen mit der maximalen Ausbeute von 2 mol H<sub>2</sub>/mol Substrat). Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass ein Scale-up und eine pH-Regelung die Wasserstoffproduktion begünstigen. Im Sensomat System wurde mit Glucose eine Wasserstoffproduktion von 221 Nml/g oTS erreicht, was einer Umsetzung von 45 % bzw. 90 % entspricht.

Die Wasserstoffproduktionen von Mais- und Kartoffelstärke lagen bei 211 Nml/g oTS und 123 Nml/g oTS und entsprechen einer Abbaurate von 75 bzw. 45 %, wenn von dem realistischen Wert von maximal 2 mol H<sub>2</sub>/mol Substrat ausgegangen wird. Landwirtschaftliche Produkte und Bioabfall sind Erfolg versprechende Substrate für die Wasserstoffproduktion. Zucker- und Futterrübe erzielten hohe spezifische Wasserstoffausbeuten und Umsetzungsraten (192 Nml/g oTS, 70 % mit pH-Puffer CaCO<sub>3</sub> und 185 Nml/g oTS, 65 %). Potenzial zeigten Kartoffeln, Steckrübe und Mais mit Umsetzungsraten von 60 %, 50 % und 49 %. Viel versprechend ist auch die Wasserstoffproduktion aus dem Bioabfall Kartoffelschale mit 89 Nml H<sub>2</sub>/g oTS und einer Abbaurate von 30 %. Die optimale Substratkonzentration muss hierfür in folgenden Versuchen ermittelt werden.

Im anaeroben Testsystem wurden erste diskontinuierliche Versuche mit Glucose und hitzevorbehandeltem Klärschlamm bei 60 °C und einer Aufenthaltszeit von 3,3 Tagen durchgeführt. In dem in diesem Paper präsentierten Versuchsreaktoren konnten Wasserstoffproduktionsraten von 0,4 NI/(lR\*d) bis 1,3 NI/(lR\*d) erreicht werden. Die Wasserstoffausbeuten lagen zwischen 83 und 445 Nml H<sub>2</sub>/g TS. Eine mittlere Ausbeute von 263 Nm H<sub>2</sub>/g TS entspricht einer Umsetzungsrate von 53 % (106 %). Über eine täglich manuell durchgeführte pH-Regelung bzw. einen pH-Puffer konnte der pH-Wert bei etwa pH 5 gehalten werden. Im Reaktor mit manueller pH-Regelung konnten insgesamt bessere Ergebnisse erzielt werden als mit dem Einsatz eines pH-Puffers. In folgenden Versuchen sollen die komplexen Betriebsparameter weiter optimiert werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die biologische Wasserstoffproduktion durch Fermentation ein hohes Potenzial besitzt eine Komponente für eine nachhaltige, emissionsfreie Energieversorgung zu werden. Außerdem hat die thermophile Betriebsweise den Vorteil, bei einem Einsatz von Bioabfall als Substrat, eine gleichzeitige Hygienisierung zu gewährleisten. In folgenden Versuchen sollen ein Scale-up mit unterschiedlichen Substraten, sowie die Animpfung mit Misch- und Reinkulturen untersucht werden. Des Weiteren werden die Prozessparameter des diskontinuierlichen Betriebs optimiert und ein Scale-up im Bioreaktor durchgeführt.

## **6.6 Danksagung**

Seit dem 1. Oktober 2004 wird am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der Technischen Universität Hamburg-Harburg ein Forschungsprojekt zur thermophilen Biowasserstoffproduktion durchgeführt. Das Projekt wird von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) gefördert. Die FNR ist ein Projektträger des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV).

## 7 Literatur

- Bursche, W. (2004): Untersuchungen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus verschiedenen biogenen Roh- und Reststoffen. Project Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg TUHH, unveröffentlicht.
- Ginkel, S. van; Sung, S.; Lay, J.-J. (2001): Biohydrogen as a function of pH and substrate concentration. *Environ. Sci. Technol.* 35, S. 4726–4730.
- Hallenbeck, P. C. (2004): Fundamentals of the fermentative production of biohydrogen. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Congress of Anaerobic Digestion*, Montreal, S. 241–248.
- Hawkes, F. R.; Dinsdale, R. M.; Hawkes, D. L.; Huss, I. (2002): Sustainable fermentative hydrogen production: Challenges for process optimization. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, S. 1339–1347.
- Hernández Leal, L. (2005): Lab-scale investigations on fermentative production of hydrogen and methane using digested sewage sludge as inoculum: influences of temperature, substrate concentration and steps towards the continuous fermentation. Master Thesis am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg TUHH, unveröffentlicht.
- Hinrichs, R.-A.; Kleinbach, M. (2002): *Energy: Its use and the environment*. Fort Worth, Harcourt, 3. edition, ISBN 0-03-031834-3.
- Jorde, F. (2006): Laboruntersuchungen zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff in den Testsystemen Sensomat und ATS unter Einsatz von Rein- und Mischkulturen. Diplomarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg TUHH, unveröffentlicht
- Kalb, S. (2005): Laboruntersuchungen zur fermentativen Erzeugung von Wasserstoff und Methan mit ausgefaultem Klärschlamm als Inokulum. Bachelor Thesis am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg TUHH, unveröffentlicht.
- Maddy, J.; Cherryman, S.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Dinsdale, R. M., Guwy, A. J.; Premier, G. C., Cole, S. (2003): *Hydrogen 2003*. Report Number 1, ERDF part-funded project entitled „A sustainable energy supply for Wales: towards the hydrogen economy“, University of Glamorgan, Pontypridd, Mid Glamorgan, Wales, UK, ISBN 1-840540-90-7.

- Nandi, R.; Sengupta, S. (1998): Microbial production of hydrogen: An overview. *Critical. Rev. Microbiol.* 24 (1), S. 61–84.
- Noike, T.; Takabatake, H.; Mizuno, O.; Ohba, M. (2002): Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, S. 1367–1371.
- Plath, M. (2006): Untersuchung und Optimierung der diskontinuierlichen Erzeugung von Biowasserstoff in dem Testsystem ATS unter Einsatz von Klärschlamm und Glukose, Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg TUHH, unveröffentlicht.
- Radtke, A. (2006): Inbetriebnahme, Testbetrieb und Versuchsdurchführung im Bioreaktor zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff. Diplomarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg TUHH, unveröffentlicht.
- Zurawski, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2005): Fermentative production of biohydrogen from biowaste using digested sewage sludge as inoculum. In: *Proceedings of Sardinia 2005 – Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*. Cossu, R.; Stegmann, R. (ed.). CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 03–07.10.2005.

*Anschrift der Auoren:*

*Mareike Meyer, Dorothea Rechtenbach, Prof. Dr.-Ing. Rainer Stegmann  
Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH)  
Institut für AbfallRessourcenWirtschaft  
Harburger Schlossstraße 36  
21079 Hamburg  
mareike.meyer@tu-hamburg.de*

# Wasserstoff aus Biomasse Einsatz von Pflanzenölen in der Autothermen Reformierung

*S. Köhne, EVT Energieverfahrenstechnik GmbH;  
R. Wollenweber, K. Lucka, H. Köhne,  
Oel-Wärme-Institut gGmbH, Aachen*

## **Kurzfassung**

Flüssige Brennstoffe stellen für die autarke Energieversorgung auf Basis von Reformierungseinheiten zur Energiebereitstellung für Brennstoffzellen einen optimalen Energieträger dar, da sowohl Lagerung als auch Transport einfach darstellbar sind. Problematisch kann aber unter anderem der Schwefelgehalt im Brennstoff sein, da die der ATR nachfolgenden katalytischen Komponenten wie z. B. die Shift Stufen empfindlich auf geringe Schwefelkonzentrationen reagieren. Ebenso kann sich der Schwefelgehalt auf die Performance des ATR-Katalysators auswirken. Pflanzenöle bieten unter diesen Gesichtspunkten aufgrund ihres sehr niedrigen Schwefelgehaltes einen erheblichen Vorteil verglichen mit fossilen Brennstoffen. Zudem sind die Preise für Pflanzenöle verglichen mit fossilen Energieträgern niedriger und es bietet sich die Möglichkeit der Verwertung von gebrauchten Ölen aus dem Lebensmittelsektor. Die Verbrennung von Pflanzenölen kann dazu als CO<sub>2</sub> neutral angesehen werden.

## **Abstract**

Liquid fuel oils are a suitable energy source for distributed power units based on fuel cell systems as both transportation and storage of the fuel are easy to manage. The Sulfur content in the fuel can be critical, as the catalytic components, such as shift-stages and other gas-purification units, downstream of the reformer are sensitive to lowest sulfur concentration

within the reformat stream. The performance of the ATR catalyst is also likely to be affected by sulfur components in the fuel. Compared to fossil fuels, vegetable oils can offer a wide range of advantages concerning their low sulfur content. The prices for vegetable oil are, compared to commonly used fuels, much lower and the possibility to apply used oils from the food sector is very attractive. In addition the combustion of vegetable oils can be considered as CO<sub>2</sub> neutral.

## 1 Einleitung

Bei der Entwicklung autarker Reformierungssysteme, welche lediglich auf den Einsatz von Heizöl angewiesen sind, muss das im Prozess benötigte Wasser durch Schließen der Wasserbilanz zurückgewonnen werden. Hier ergibt sich eine Herausforderung im Hinblick auf den Schwefelgehalt des Brennstoffes, da schwefelsaures Kondensat zum einen zu Korrosion führt und zum anderen vor der Wiedereinbringung in den Prozess neutralisiert werden muss. Ein möglichst niedriger Schwefelgehalt ist außerdem für die wesentlichen Gasprozesskomponenten wie ATR und Shift-Stufe wegen geringer Schwefeltoleranz sinnvoll. Somit stellt die Entschwefelung des Brennstoffes in der Gas- oder in der Flüssig-Phase nach wie vor das einzig adäquate Mittel zur Sicherstellung der Funktionalität der einzelnen Prozess-Komponenten sowie zur Vermeidung von Emissionen im Abgas dar.

Zusätzlich sind nach dem aktuellen Stand der Forschungsarbeiten nicht genügend Erfahrungen bezüglich des Verhaltens von PEM Brennstoffzellen bei hohen Schwefelgehalten vorhanden. Durch den Einsatz von Pflanzenölen als Kraftstoff kann diese Problematik geschickt umgangen werden. Außerdem weisen Pflanzenöle durch ihre geringeren Kosten im Vergleich zu Heizöl oder Diesel und die nachhaltige Verfügbarkeit eine hohe Attraktivität auf.

Die prinzipielle Möglichkeit des Einsatzes von Pflanzenölen in herkömmlichen Reformierungsreaktoren wurde durch Versuche an einem ATR Reaktor bestätigt.

## 2 Versuchsaufbau

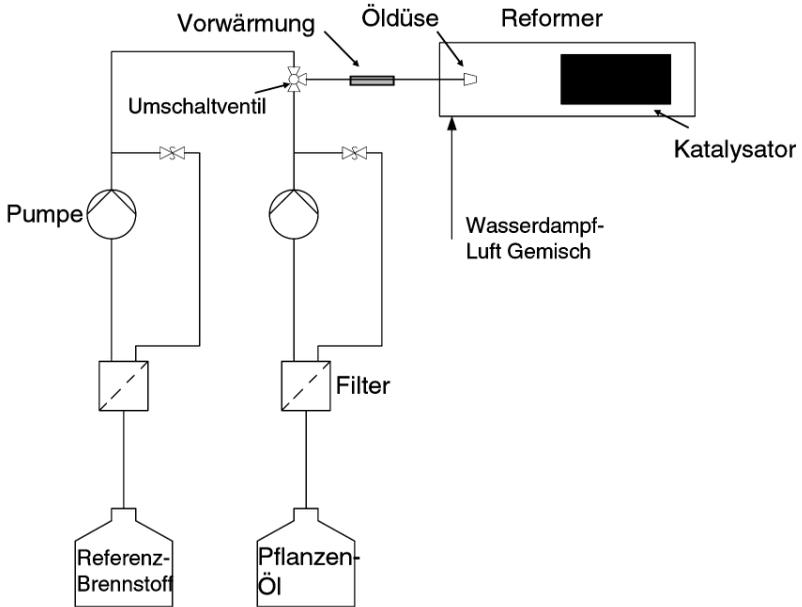


Abbildung 1: vereinfachtes Schema der Versuchsanordnung

Die Versuche wurden an einem Teststand für die Autotherme Reformierung flüssiger Brennstoffe vorgenommen. Der ATR-Reaktor wurde elektrisch beheizt, um die erforderliche Starttemperatur zu erreichen. Die Oxidationsluft wurde ebenfalls elektrisch vorgeheizt und über einen Massendurchflussmesser dosiert. Wasserdampf kann über eine externe Verdampferereinheit in exakter Menge dem Luftstrom hinzugegeben werden. Eine Ölvorwärmung erhitzt den Brennstoff vor der Düse auf ca. 80 °C, um die erforderliche Viskosität einzuhalten. Der Brennstoff wurde über eine Standard Ölbrenner-Düse (0,4 Gph) in den Gemischbildungsraum des ATR-Reaktors injiziert. Die Gemischbildung erfolgte nach dem Prinzip der Kalten Flamme (Cool Flame Vaporizer, CFV).

Um eventuelle Effekte bei der Reformierung von Pflanzenölen auf die Performance des ATR-Reaktors zu beobachten, sollte der Reaktor

abwechselnd mit Referenzbrennstoff und Pflanzenöl betrieben werden. Es wurde ein schwefelfreier Referenzbrennstoff verwendet, um Effekte die auf dem unterschiedlichen Schwefelgehalt beruhen, auszuschließen. Zur Vermeidung der Durchmischung der Brennstoffe mussten zwei separate Brennstoffversorgungseinheiten bestehend aus Brennstofftank, Standard Ölfilter mit integrierter Entlüftung und Ölpumpe mit integriertem Bypass aufgebaut werden. Durch die Parallelschaltung der beiden Versorgungssysteme kann über ein Umschaltventil die Brennstoffversorgung schlagartig gewechselt werden. Beim Wechsel der Pflanzenölsorte wurde der Versorgungsstrang bis zum Umschaltventil ausreichend mit dem einzusetzenden Pflanzenöl gespült.

Der Start des ATR-Reaktors erfolgte grundsätzlich mit dem Referenzbrennstoff. Nach dem Erreichen der erforderlichen Prozesstemperaturen wurde in einem quasi-stationären Zustand die Brennstoffversorgung während des Betriebs umgeschaltet. Um die Pflanzenölsorte zu wechseln, musste der ATR-Reaktor in der Zwischenzeit wiederum mit Referenzbrennstoff betrieben werden. Es ergibt sich demnach ein intermittierender Betrieb zwischen Pflanzenöl und Referenzbrennstoff. Die Brennstoffleistung variierte zwischen den eingesetzten Brennstoffsorten wegen der unterschiedlichen Viskosität und der damit einhergehenden Änderung des Durchsatzes an der Öldüse.

Die eingesetzten Pflanzenöle sind kommerziell verfügbare Lebensmittel-Öle aus dem Einzelhandel. Es wurden Frittieröl, bestehend aus Sonnenblumenöl, Palmöl und Erdnussöl, reines Sonnenblumenöl sowie reines Rapsöl verwendet.

### **3 Reformierungsprozess/Pflanzenölversuche**

Im Autothermen Reformier wird der Brennstoff unter Zugabe von Wasser und Luft katalytisch in ein wasserstoffreiches Gas überführt. Um eine homogene Gemischbildung vor dem Katalysator in dem ATR Reaktor zu gewährleisten, wird der Brennstoff nach dem Prinzip der Kalten Flamme in den gasförmigen Zustand überführt. Die Brennstoffleistung des eingesetzten ATR-Reaktors kann im Auslegungsfall bis zu 12 kW betragen.

In Abbildung 2 ist ein Referenzversuch dargestellt, der als genereller Vergleich zu den nachfolgenden Versuchen gelten kann. Von entscheidender Bedeutung ist unter anderem die Konzentration an Methan, da

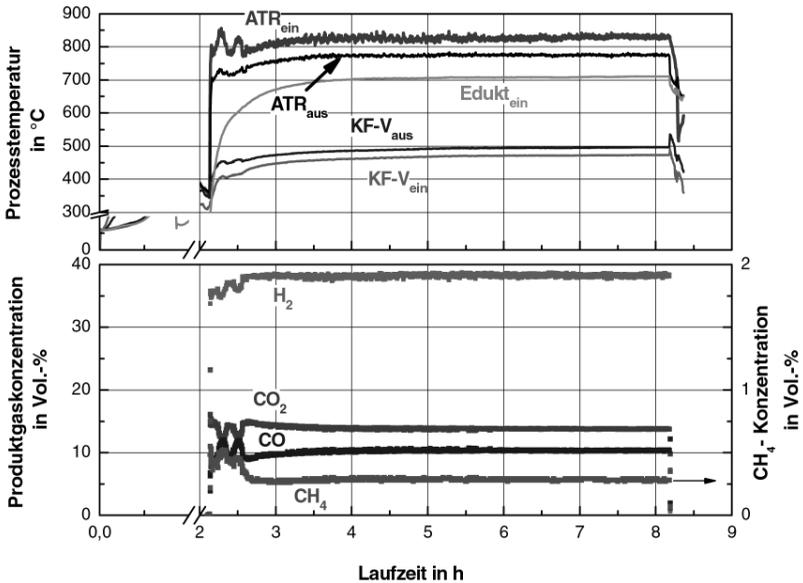


Abbildung 2: Produktgaskonzentrationen (trocken) nach dem ATR-Reaktor in einem Dauerversuch bei 10 kW Brennstoffleistung. Referenzbrennstoff, schwefelfrei [GrFCS05]

diese auch Aufschluss über die Güte der Reformierung und den damit einhergehenden Gehalt an Restkohlenwasserstoffen im Produktgas geben kann.

Die Relevanz des Schwefelgehaltes geht aus der folgenden Abbildung 3 hervor. Über eine gezielte Zudosierung der typischen Schwefelverbindung von Heizöl EL in den Vergleichsbrennstoff konnte der erwünschte Schwefelgehalt eingestellt werden. In den Versuchen wurde dem schwefelfreien Vergleichsbrennstoff im stationären Betrieb des Reformers 1-Benzothiophen repräsentativ als typische Schwefelverbindung in mehreren Zyklen zudosiert. Analysen bestätigten 1-Benzothiophen als eine typische Schwefelverbindung im Heizöl EL schwefelarm. Messungen der Temperatur und der Produktgaskonzentration geben Rückschlüsse auf reversible und irreversible Katalysatordeaktivierungen

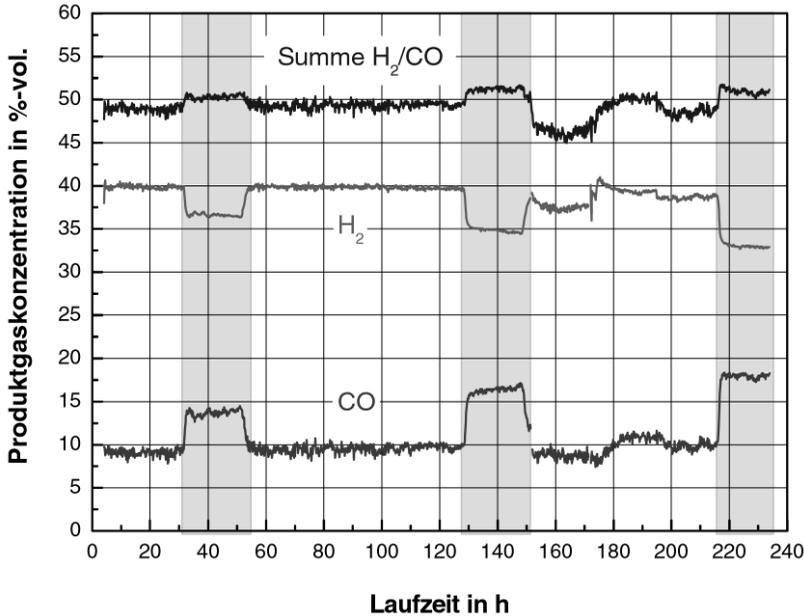


Abbildung 3: Gemessene Produktgaskonzentration (trocken) über die Zeit, Schwefelgehalt des Brennstoffs  $\xi_{S} = 10 \text{ ppm}$  (grau) u.  $\xi_{S} = 0 \text{ ppm}$ ;  $SCR = 2,5$ ;  $P = 5,5 \text{ KW}$ ;  $\lambda = 0,29$

wieder. Auswirkungen des Schwefelgehalts auf die autotherme Reformierung können so erfasst werden.

Die in Abbildung 3 dargestellten Produktgaskonzentrationen sind den Versuchen, bei denen ein Schwefelgehalt von  $x_s = 10 \text{ ppm}$  im Brennstoff eingestellt wurde, entnommen. In mehreren Zyklen fanden ein vierundzwanzig Stunden Betrieb mit schwefelhaltigem Brennstoff sowie eine Regenerationsphase im schwefelfreien Betrieb statt. Die grau hinterlegten Bereiche stellen den Betrieb mit Schwefelbelastung dar. Wie erwartet, ist ein leichter Einbruch der Wasserstoffausbeute beim schwefelhaltigen Betriebszustand zu erkennen. Nach Umstellen in einen schwefelfreien Betrieb zeigte sich eine nahezu vollständige Regeneration des Katalysators. Die Wasserstoffausbeute weist Werte wie vor dem Betrieb mit Schwefel auf. Analog zur Verschlechterung der Wasserstoffausbeute ist

ein Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration zu beobachten. Hier kommt es aufgrund der Anwesenheit der Schwefelkomponente zu einer Verschiebung des Wassergas-Reaktionsgleichgewichts zu Lasten der Wasserstoffausbeute.

Ein erster Versuch zur Reformierung von Pflanzenöl ist in Abb. 4 dargestellt. Der Versuch wurde an einem ATR-Reaktor durchgeführt.

Das eingestellte SCR sowie der berechnete Luftüberschuss beziehen sich jeweils auf die äquivalente Referenz-Brennstoffleistung, wobei ein Heizwert von 36,6 MJ/kg für das Pflanzenöl angenommen wurde. Es ist zu erkennen, dass am Umschaltzeitpunkt auf Frittieröl (senkrechter Balken)

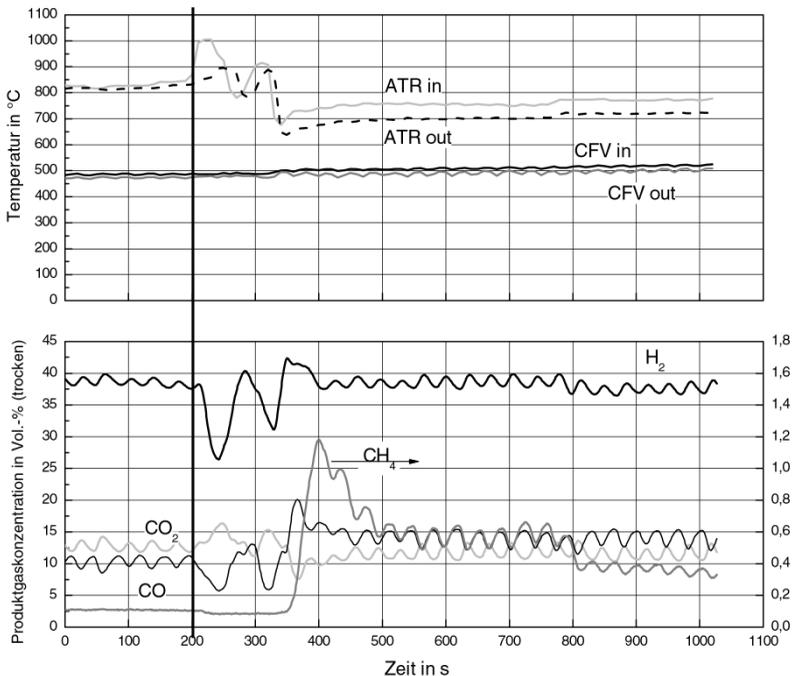


Abbildung 4: Gemessene Produktgaskonzentration während des Brennstoffwechsels von Referenzbrennstoff auf Frittieröl. Brennstoffleistung: 5 kW (Referenzbrennstoff), 9 kW Frittieröl, SCR = 2,0, Luftüberschuss = 0,26 bezogen auf Referenzbrennstoff

Temperaturschwankungen auftreten. Diese Schwankungen entstehen bei Umstellung auf einen anderen Brennstoff aufgrund der unterschiedlichen Brennstoffeigenschaften. Die Reformierregelung stellt dann automatisch einen optimalen Betriebspunkt ein, der vorwiegend durch ein Temperaturfenster definiert ist.

Bei allen Versuchsreihen mit Pflanzenöl konnten folgende Beobachtungen gemacht werden, die auch in Abbildung 4 wiedergegeben werden. Die Wasserstoffkonzentration im trockenen Produktgas bleibt überwiegend gleich und liegt damit bei Werten um 37 bis 38 Vol.-%. Ein Anstieg in der Kohlenmonoxidkonzentration tritt bei allen eingesetzten Pflanzenölen auf.

Besonders stark ist der Anstieg der Methankonzentration zu verzeichnen. Im Wesentlichen können diese Indikatoren für die Güte der Reformierungsreaktion sein. Es wird vermutet, dass in den vorliegenden Ver-

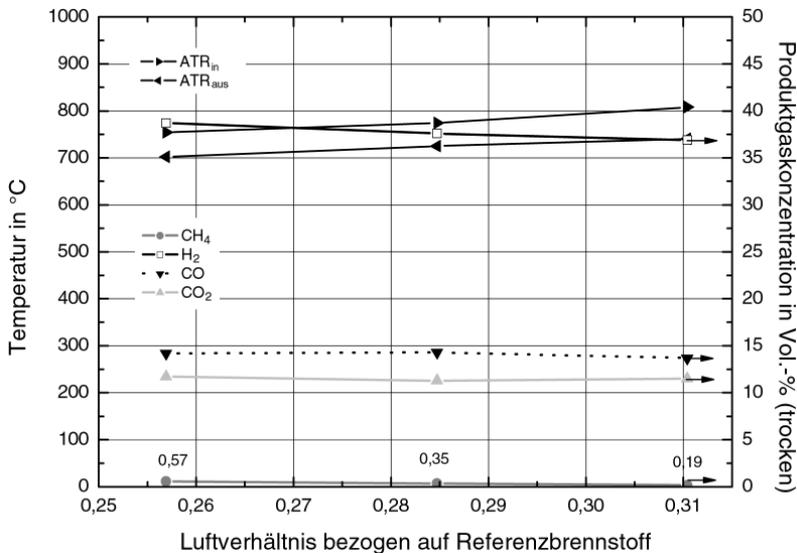


Abbildung 5: Einfluss des Luftverhältnisses auf die Reformierung auf Frittieröl. Brennstoffleistung: 9 kW. SCR = 1,8 bezogen auf Referenzbrennstoff

suchen der Anstieg der Methankonzentration vorwiegend durch den niedrigen eingestellten Pumpendruck von 5 bar vor der Düse und die damit einhergehende beeinträchtigte Spray-Bildung begründet ist. Bei der Umschaltung von Pflanzenöl auf Referenzbrennstoff ergaben sich wiederum Produktgaskonzentrationen, die mit dem Betrieb vor dem Einsatz von Pflanzenöl vergleichbar sind.

Der Anstieg in der Methankonzentration konnte durch eine entsprechende Erhöhung des Luftverhältnisses weitgehend kompensiert werden (siehe Abbildung 5). Es war möglich, die Methankonzentration von 0,57 Vol.-% auf 0,19 Vol.-% zu reduzieren, indem das Luftverhältnis bezogen auf den Referenzbrennstoff um 0,05 von ca. 0,26 auf 0,31 erhöht wurde. Die Temperatur im ATR-Ein- bzw. Austritt stieg dabei um ca. 50 K.

Ein Vergleich der Produktgaskonzentration beim Einsatz von unterschiedlichen Pflanzenölen ist Abbildung 6 zu entnehmen. Hier ist wiederum der oben bereits beschriebene Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration bei allen eingesetzten Pflanzenölen zu beobachten. Die Wasserstoffkonzentration ist beim reinen Rapsöl mit 38,8 Vol.-% am höchsten. Der Einsatz von Frittieröl zeigte die niedrigste Methankonzentration im Produktgas. Rapsöl führte zu einer relativ hohen Methankonzentration, obwohl die ATR-Austrittstemperatur mit 750 °C 20 K über der Austrittstemperatur beim Einsatz von Sonnenblumenöl lag.

#### **4 Zusammenfassung/Ausblick**

Die prinzipielle Möglichkeit zum Einsatz von Pflanzenölen bei der Autothermen Reformierung konnte in mehreren Versuchsreihen bestätigt werden. Besonders der niedrige Schwefelgehalt in den Brennstoffen führt zu guten Ergebnissen bezüglich der Produktgasausbeuten. Generell kann davon ausgegangen werden, dass die einzelnen Pflanzenölkraftstoffe untereinander austauschbar sind, da die Versuchsergebnisse auf keine gravierenden Abweichungen in der Produktgaskonzentration sowie in der möglichen Prozessführung hindeuten. Die erhöhten gemessenen Methankonzentrationen können zum einen durch unzureichende Gemischbildung oder „Überfahren“ des Katalysators entstanden sein. Ferner kommt eine vom Optimum abweichende Einstellung des Luftverhältnis-

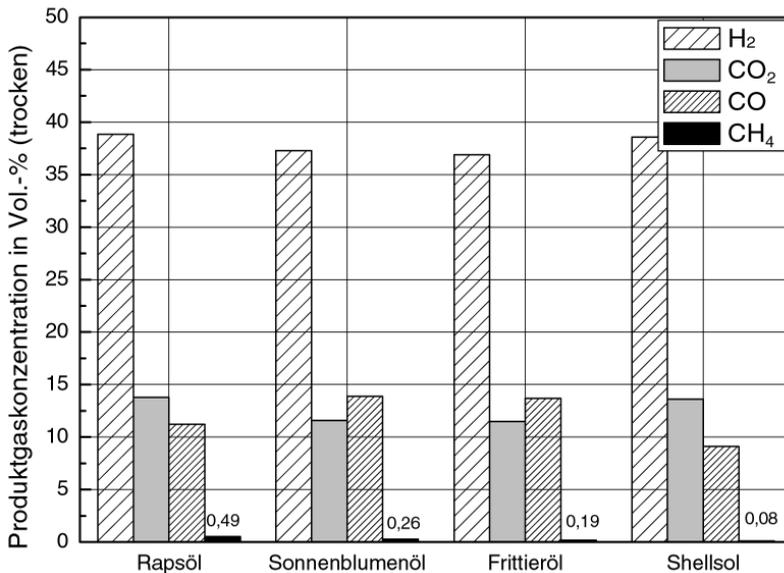


Abbildung 6: Vergleich der Produktgaskonzentration beim Einsatz verschiedener Pflanzenöle, Durchschnittswerte der ersten Versuchsreihe, Brennstoffleistung: Pflanzenöl = 9 kW, Referenzbrennstoff = 5 kW, RG 22.000 h<sup>-1</sup> (Referenzbrennstoff), Luftüberschuss = 0,33, SCR = 2 bezogen auf Referenzbrennstoff, SCR = 2,5 bei Referenzbrennstoff

ses und des SCR wegen unzureichender Kenntnis über die exakte Zusammensetzung des Brennstoffes in Betracht.

Weiteren Versuchen soll insbesondere die Analyse bzw. Erfassung der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenöle vorangehen, um genaue Rückschlüsse auf das eingestellte Luftverhältnis und das SCR ziehen zu können. Daraufhin kann die maximale Belastung der ATR-Katalysatoren im Vergleich zum Einsatz von Diesel oder Heizöl ermittelt werden. Insbesondere soll ein Screening durchgeführt werden, welches Aussagen über die optimale Prozessführung bezüglich des Luftverhältnisses und des SCR generiert.

## 5 Literatur

- [GrFCS05] Christian Mengel, Martin Konrad, Melanie Grote, Klaus Lucka, Heinrich Köhne, Oel-Wärme-Institut gGmbH, Aachen, „Development of a compact Diesel ATR reformer for an APU application“, Grove Fuel Cell Symposium, 2005

*Anschriften der Autoren:*

*Dr.-Ing. Stephan Köhne*

*EVT Gesellschaft für Energieverfahrenstechnik mbH*

*Kaiserstraße 100*

*52134 Herzogenrath*

*s.koehne@evt-aachen.de*

*Dipl.-Ing. Roland Wollenweber, Dr.-Ing. Klaus Lucka*

*Prof. Dr.-Ing. Heinrich Köhne*

*Oel-Wärme-Institut gGmbH*

*Kaiserstraße 100*

*52134 Herzogenrath*

# **Wasserstoffherzeugung aus Biomasse in der Gesamtschau Bio-chemische und thermo-chemische Verfahren im Vergleich**

*F. Müller-Langer, M. Kaltschmitt  
Institut für Energetik und Umwelt gGmbH*

## **1 Einleitung**

Alle Analysen gehen übereinstimmend davon aus, dass mittelfristig die Energienachfrage global weiter deutlich ansteigen wird. Beispielsweise wird in den Mitgliedsstaaten der EU-25 bis zum Jahr 2020 ein Anstieg des Endenergieverbrauchs von insgesamt etwa 15 % auf rund 57 EJ/a prognostiziert, wobei allein vom Transportsektor etwa 16,8 EJ/a (d. h. etwa 11 % mehr als im Jahr 2005) nachgefragt werden wird. Für Deutschland wird für den gleichen Zeithorizont eine Endenergieverbrauchszunahme von etwa 7 % (d. h. 10,3 EJ/a) erwartet, wenngleich hier von einem leichten Sinken des Energieverbrauchs im Transportsektor um etwa 4 % auf 2,6 EJ/a ausgegangen werden kann /7/.

Gegenwärtig sind über 98 % der im Transportsektor eingesetzten Energieträger fossiler Herkunft (insbesondere Mineralöl), das in Deutschland nahezu ausschließlich über Importe – einhergehend mit einer entsprechend hoher Import-Abhängigkeit – bezogen wird. Damit ist der Transportsektor auch einer der Hauptverursacher der anthropogenen Treibhausgasfreisetzungen – und das bei steigender Tendenz. Trug der Transportsektor z. B. in den Mitgliedsstaaten der EU-25 im Jahr 1990 ca. 21 % zum energiebedingten CO<sub>2</sub>-Ausstoß bei, werden es 2020 ca. 28 % (1.115 Mio. t/a) sein; auch in Deutschland wird – trotz der intensiven Anstrengungen, alternative Kraftstoffe zu etablieren – der Anteil des Transportsektors am Gesamt-CO<sub>2</sub>-Ausstoß um 7 % auf etwa 24 % (200 Mio. t/a) steigen /7/.

In diesem Kontext ist insbesondere Wasserstoff wegen seiner unbestritten positiven Eigenschaften (z. B. CO<sub>2</sub>-freie Verbrennung am Ort der

Nutzung, vielseitige Einsetzbarkeit in allen Bereichen des Energiesektors) als viel versprechender Energieträger respektive als Energiespeicher eine aus nationaler Sicht sowie aus Sicht der Europäischen Union und auch ausgewählter außereuropäischer Staaten eine viel diskutierte Option.

Gegenwärtig kommt Wasserstoff jedoch überwiegend nur als chemischer Grundstoff zum Einsatz. Die aktuelle Wasserstoffproduktion beträgt weltweit etwa 54 Mio. t/a (Abb. 1), wobei Westeuropa einen Wasserstoffverbrauch von etwa 5,5 Mio. t/a hat /1,14/. Etwa 96 % dieses Wasserstoffs wird in den verschiedenen Industriezweigen zur Deckung des jeweiligen Eigenbedarf produziert; weltweit sind dies die Ammoniakindustrie, Erdölraffinerien (z. B. für Hydrotreatingprozesse) sowie die Methanolindustrie. Zukünftig kann von einer signifikant steigenden Wasserstoffnachfrage (ca. 5 bis 7 %/a der vorhandenen Wasserstoffkapazitäten) ausgegangen werden, der insbesondere auf den steigenden Verbrauch in der Petrochemie, aber auch auf gestiegene Umweltauflagen zurückzuführen ist /17/.

Während die heutige Wasserstoffwirtschaft maßgeblich auf der Nutzung fossiler Ressourcen basiert (u. a. Reformierung von Erdgas, Vergasung von Kohle sowie – für Nischenanwendungen – der Wasserelektrolyse), sollen mittel- bis langfristig erneuerbare Energien die Grundlage

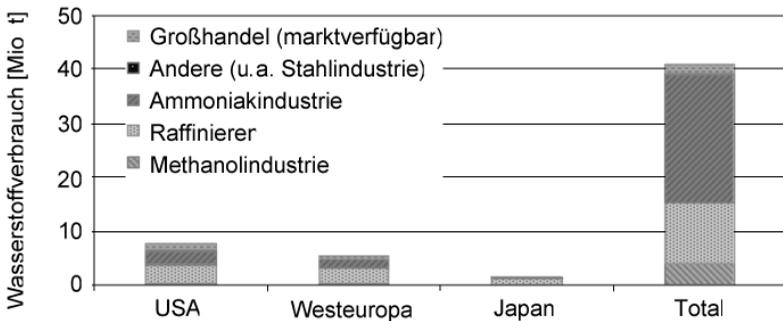


Abbildung 1: Wasserstoffverbrauch in verschiedenen Industriezweigen  
ARGONNE NATIONAL LABORATORY: Configuration and  
Technology Implications of Potential Nuclear Hydrogen System  
Applications. The University of Chicago for the U. S. Department  
of Energy, Chicago, 2005

für die Wasserstoffproduktion bilden. Hierbei könnte insbesondere Wasserstoff auf Basis von Biomasse eine entscheidende Rolle spielen.

Eine mögliche zukünftige Implementierung von Wasserstoff als Energieträger muss dabei sowohl den jeweiligen energiepolitischen Zielen als auch den technischen Anforderungen genügen. Als übergeordnete politische Ziele sind die der Europäischen Union zu nennen, wie die Erhöhung

- der Versorgungssicherheit, d. h. insbesondere Verfügbarkeit und zielführender Einsatz von Potenzialen und Ressourcen,
- der Effizienz, d. h. Verbesserung der Systemtechnik im Hinblick auf den Entwicklungsstatus und erzielbare Wirkungsgrade sowie die Verbesserung der Kosteneffizienz,
- des Umwelt- und Klimaschutzes, d. h. die Verbesserung der ökologischen Effekte, insbesondere im Hinblick auf die Verminderung der Treibhausgasemissionen.

Aufbauend darauf sind u. a. mit der European Biofuel Directive 2003/30/EC politische Zielvorgaben zu den Anteilen erneuerbarer Kraftstoffe bis 2010 vorgegeben worden (vgl. Abb. 2); für darüber hinausgehende Zeiträume gibt es Anhaltswerte. Zielvorgaben für den Einsatz von Wasserstoff im Verkehrssektor werden z. B. im Rahmen der COM 547 (2001) gemacht; demnach ist bis zum Jahr 2020 in den Mitgliedsstaaten der EU-25 einen Wasserstoffanteil von mindestens 5 % am Gesamtenergieverbrauch im Transportsektor wünschenswert /6/. Darüber hinaus gilt es für die Implementierung neuer Kraftstoffe in den Transportsektor (i) die Kraftstoffvielfalt zu beschränken, (ii) die bestehende Infrastruktur für die Kraftstoffdistribution zu nutzen und (iii) (Bio-)Kraftstoffe mit klar definierten Eigenschaften zu produzieren, bei deren Einsatz heutige, aber insbesondere zukünftige Emissionsstandards wie EURO IV/V sicher eingehalten werden können.

Vor diesem Hintergrund werden nachfolgend wesentliche Bereitstellungsoptionen für Wasserstoff auf der Basis von Biomasse vorgestellt. Zusätzlich werden ausgewählte Verfahren der bio-chemischen und thermo-chemischen Biomassekonversion hinsichtlich des aktuellen Technikstands und des bestehendem Forschungs- und Entwicklungsbedarfs charakterisiert. Im Anschluss daran erfolgt eine Gegenüberstellung dieser Verfahren nach systemtechnischen, ökonomischen und ökologischen Aspekten. Die Ergebnisse werden abschließend zusammengefasst und ein Ausblick für die Identifizierung viel versprechender Lösungen für die Bereitstellung von Wasserstoff aus Biomasse gegeben.

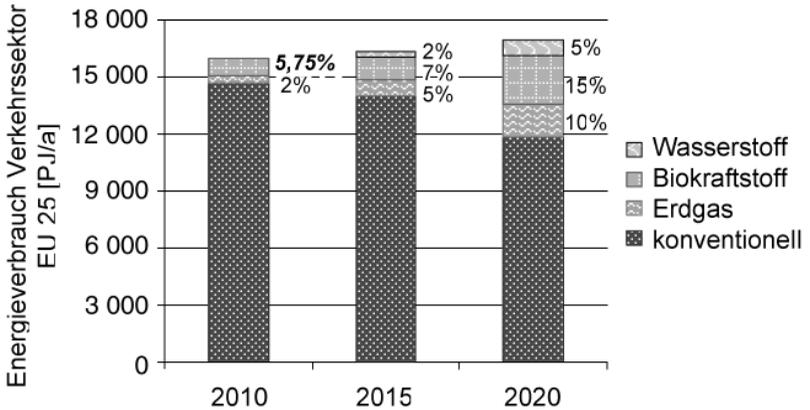


Abbildung 2: Anteile alternativer Kraftstoffe am Gesamtenergieverbrauch des Transportsektors EU-25

## 2 Bereitstellungsoptionen für Wasserstoff aus Biomasse

Wasserstoff ist ein Energieträger, der – in etwa vergleichbar zu elektrischer Energie – aus einer sehr großen Bandbreite sowohl fossiler als auch regenerativer Primärenergieträger über vielfältige Konversionsrouten verfügbar gemacht werden kann. Für die Bereitstellung von Wasserstoff auf der Basis von Biomasse bieten sich prinzipiell die nachfolgend dargestellten Pfade an<sup>1</sup>, die sich entlang der gesamten Kette unterteilen lassen in (i) Verfügbarmachung und Bereitstellung des Rohmaterials, (ii) Konversion zu Bio-Wasserstoff, (iii) Infrastruktur zur Verteilung des Bio-Wasserstoffs zum Endverbraucher sowie (iv) energetische Nutzung desselben (Abb. 3).

Ausgehend davon kann Wasserstoff über die elektro-chemische Konversion von Wasser in Elektrolyseuren hergestellt werden. Grundvoraussetzung dafür ist jedoch die Bereitstellung von Strom aus Biomasse, der

<sup>1</sup> Ohne Anspruch auf Vollständigkeit

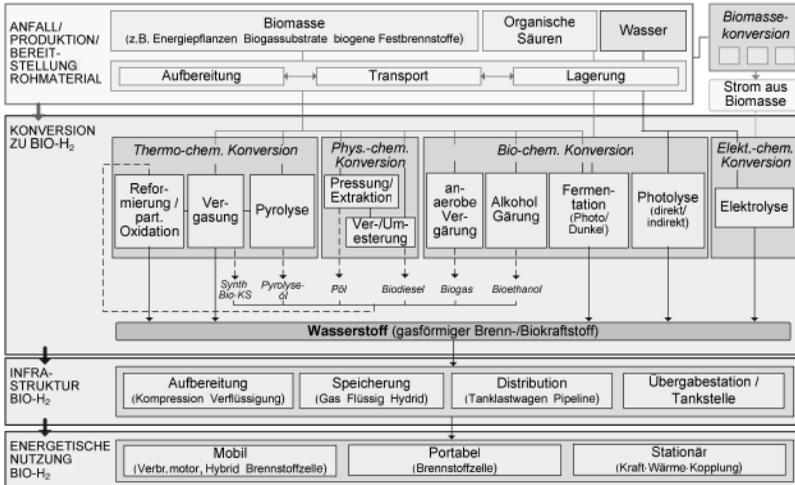


Abbildung 3: Bereitstellungsoptionen von Wasserstoff auf Basis von Biomasse

zuvor über ebenso entsprechend vielfältige Konversionsverfahren verfügbar gemacht werden muss. Über den Pfade der bio-chemischen Konversion kann Wasserstoff zum einen direkt über die Photolyse von Wasser oder die Fermentation von Biomasse bzw. daraus generierten organischen Säuren gewonnen werden. Weiters ist über diesen Pfad eine Produktion von Sekundärenergieträgern wie Biogas (über die anaerobe Vergärung) und Bioethanol (über die alkoholische Gärung) möglich, die ihrerseits anschließend über Reformierungsverfahren zu Wasserstoff umgewandelt werden können. Gleiches gilt sinngemäß für die Herstellung von Pflanzenölen und Biodiesel über den Pfad der **physikalisch-chemischen Konversion**. Der Pfad der **thermo-chemischen Konversion** inkludiert die direkte Biomassevergasung bzw. Pyrolyse mit anschließender Vergasung sowie die Reformierung respektive partielle Oxidation von Sekundärenergieträgern (d. h. neben den oben genannten prinzipiell ebenso synthetische Kraftstoffe wie Methanol oder Pyrolyse-öle).

Zur Bereitstellung von Wasserstoff zum Endverbraucher muss selbiger – je nach Qualitätsansprüchen – entsprechend aufbereitet werden. Dazu zählen u. a. Kompression zu Druckwasserstoff (GHyd.) und Ver-

flüssigung zu Flüssigwasserstoff (LHyd.). Die stationäre bzw. mobile Wasserstoffspeicherung kann über verschiedene Wege erfolgen, z. B. in sog. Druckgastanks, Kryotanks oder Hydridspeichern. Für die Wasserstoffdistribution können Tanklastwagen und – unter geeigneten Randbedingungen – ebenso Pipeline zum Einsatz kommen. Je nach Bedarf kann Wasserstoff sowohl flüssig als auch gasförmig (bei 350 oder 700 bar) über entsprechende Tankstutzsysteme betankt werden.

Für die energetische Nutzung von Wasserstoff gibt es vielfältige Optionen: (i) mobil für den Transportsektor als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren und Brennstoffzellenantriebe, (ii) mobil auf Brennstoffzellenbasis für Kleinanwendungen und netzunabhängige Systeme und (iii) stationär, insbesondere für Kraft-Wärme-Kopplungssysteme.

### **3 Charakteristika ausgewählter Verfahren**

Von den vorgestellten Konversionspfaden zur Wasserstoffproduktion werden nachfolgend wesentliche bio-chemische und thermo-chemische Verfahren hinsichtlich des Standes der Technik sowie des gegebenen Forschungs- und Entwicklungsbedarfs analysiert und charakterisiert.

#### **3.1 Bio-chemische Verfahren**

##### **3.1.1 Biophotolyse**

Bei der sog. Biophotolyse erfolgt keine Biomassekonversion im eigentlichen Sinne. Vielmehr werden die bei photosynthetisch aktiven Mikroorganismen (z. B. Grünalgen, Cyanobakterien) ablaufenden Stoffwechselprozesse genutzt, um Wasser unter Einsatz von Lichtstrahlung in Sauerstoff sowie Wasserstoffprotonen und Elektronen zu spalten. Diese werden ihrerseits mit Hilfe des Hydrogenaseenzym zu Wasserstoffmolekülen umgewandelt, wobei die Hydrogenase die Energie der Elektronen aus der photosynthetischen Lichtreaktion direkt nutzt /8/. Das wasserstoffreiche Gas muss – ähnlich der Elektrolyse – anschließend einer weiteren Gasreinigung unterzogen werden (Abb. 4).

Die Wasserstofferzeugung im zellulären System läuft zumeist in zwei Phasen ab: (i) die Wachstumsphase der Grünalgen und (ii) die Wasserstoffproduktionsphase /16/.

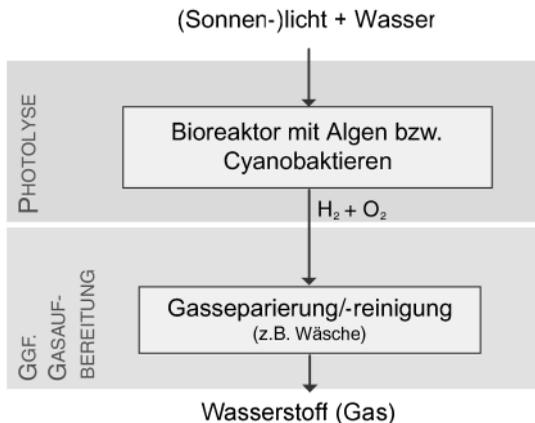


Abbildung 4: Prozessschema zur photobiologischen Wasserstoffzeugung

Für die photobiologische Wasserstoffherzeugung kann eine vergleichsweise einfache Apparatechnik eingesetzt werden. Dafür wird eine mittlere Wasserstoffbildungsrate der Grünalgen von 5 bis 10 ml Wasserstoff je Stunde und Liter Algenkultur angegeben. Abschätzungen gehen davon aus, dass durch eine Optimierung dieses natürlichen Systems die Wasserstoffproduktionsrate der Algen um das 10fache gesteigert werden kann /10/. Entsprechende Untersuchungen im Labormaßstab laufen u. a. an den Universitäten Bochum und Kiel. Zudem gibt es ein Demonstrationsprojekt auf Hawaii /2/.

Die gegenwärtig limitierenden Faktoren sind u. a. ungünstige Produktionsraten, Verfügbarkeit und effiziente Ausnutzung der Solarstrahlung sowie die Empfindlichkeit der Hydrogenase-Enzyme gegenüber Sauerstoff.

Ziele laufender Forschungsarbeiten sind beispielsweise beim Einsatz von Grünalgen die Schaffung von Schwefelmangelbedingungen, um dadurch die Wasserstoffproduktion auszuweiten. Bei Schwefelmangel wird die photosynthetische Sauerstoffproduktion der Algen reduziert. Infolge dessen wird mehr Sauerstoff konsumiert als erzeugt, so dass die Sauerstoffkonzentration in der Kultur sinkt, was zu einer besseren Umsetzung der Hydrogenase-Enzyme führt /10/. Darüber hinaus besteht F&E-Bedarf bei der Anpassung der Mikroorganismen (u. a. durch Gen-

technik) sowie der biologischen Wasserstoffherzeugung auf Photosynthesebasis. Weiters gilt es, den Bioreaktor (u. a. in Hinblick auf eine effiziente Lichtkonversion und 2-Phasen-Systeme) in Bezug auf Design und damit Anlagenkosten zu optimieren. Zudem – dies gilt für alle bio-chemischen Verfahren – gibt es Bedarf hinsichtlich der technischen, ökonomischen und ökologischen Beurteilung der Machbarkeit, dem Upscale zu marktfähigen Reaktorgrößen sowie der Demonstration selbiger Anlagen.

### **3.1.2 Dunkel- und Photofermentation**

Bei der Fermentation wird Biomasse – ähnlich der Biogaserzeugung – über mikrobielle Abbauprozesse zu Wasserstoff umgewandelt. Dazu muss die Biomasse zunächst vorbehandelt werden, um optimal geeignete Substrate für die Dunkelfermentation bereitzustellen. Das Substrat wird anschließend unter thermophilen anaeroben Bedingungen in einem sog. Thermo-Dunkelreaktor vergoren. Hier entsteht ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid sowie organischen Säuren (z. B. Essigsäure). Da es sich bei der Dunkelfermentation in der Regel um eine unvollständige Oxidation handelt, sind weitere Umwandlungsschritte der nach der Wasserstoffherzeugung noch verbleibenden Biomasse sinnvoll. Diese können beispielsweise eine weitere Fermentation zu Methan beinhalten oder die Umsetzung der organischen Säuren in einem photo-heterotrophen Fermentationsprozess. Letzterer beinhaltet zur Steigerung der Wasserstoffausbeute die bio-chemische Umsetzung der organischen Säuren in einem Photoreaktor (beispielsweise unter Einsatz von Solarstrahlung), in dem diese Zwischenprodukte ebenfalls zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt werden [18]. Anschließend muss das Produktgas gereinigt werden (Abb. 5). Die Gasaufbereitung muss dabei – ähnlich der Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität – in der Lage sein, kleine und sich häufig ändernde Gasvolumenströme unterschiedlicher Gaszusammensetzung handhaben zu können.

Durch den möglichen Einsatz einer Vielzahl wasserstoffproduzierender Bakterienarten ergibt sich theoretisch eine große Bandbreite verwertbarer Biomassen (d. h. insbesondere industrielle und landwirtschaftliche Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle, aber auch Energiepflanzen wie z. B. *Miscanthus*). Je nach den eingesetzten Mikroorganismen und Biomassesortimenten können sehr unterschiedliche theoretische thermische

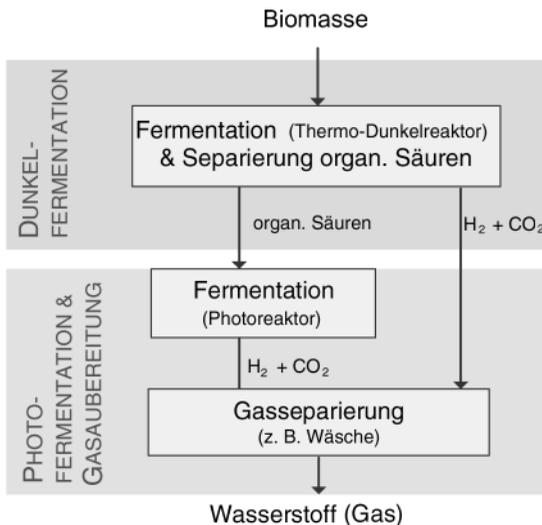


Abbildung 5: Prozessschema zur fermentativen Wasserstoffzeugung

Gesamtwirkungsgrade<sup>1</sup> resultieren. Durchgeführte Versuche mit lignocellulosehaltiger Biomasse führten beispielsweise zu einem Wirkungsgrad von etwa 25 % /18/.

Untersuchungen zur Dunkelfermentation im Labormaßstab werden u. a. an der Technischen Universität Hamburg-Harburg durchgeführt. Die Demonstration des oben genannten zweistufigen Fermentationsprozesses wird beispielsweise im Rahmen des EU-Projekt Hyvolution untersucht.

Ausgehend von diesen laufenden Forschungsaktivitäten wird weiterer F&E-Bedarf im Bereich der Grundlagenforschung und Demonstration zur fermentativen Wasserstofferzeugung gesehen u. a. im Hinblick auf die Bakterienaktivität zur Steigerung der Wasserstoffproduktivität für unterschiedliche Biomassefraktionen, insbesondere im Bereich der thermophilen Dunkelfermentation und der Optimierung der Konversionseff-

1 Hier definiert als Energiegehalt ( $H_u$ ) des Endproduktes Biowasserstoff zu Energiegehalt ( $H_u$ ) eingesetztem Biomassensortiment bzw. -substrat sowie entsprechender extern bereitzustellender Hilfsenergien (d. h. Wärme und Strom).

fizienz durch Solarstrahlung für die Photofermentation. Zudem gilt es – ausgehend vom aktuellen Entwicklungsstand – die technische und wirtschaftliche Machbarkeit detailliert zu untersuchen und auch hinsichtlich ökologischer Aspekte zu bewerten.

### **3.2 Thermo-chemische Verfahren**

Anders als die bio-chemischen Verfahren befinden sich die in der Regel anlagentechnisch weitaus komplexeren thermo-chemischen Verfahren hinsichtlich ihres Entwicklungsstandes in einem vergleichsweise fortgeschrittenen Stadium. Nachfolgend werden exemplarisch für derartige Verfahren die thermo-chemische Vergasung nasser Biomasse und biogener Festbrennstoffe sowie die Reformierung von Biomethan diskutiert.

#### **3.2.1 Vergasung nasser Biomasse**

Ein Großteil biogener Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle (z. B. Trester, Klärschlamm), die oft auch als Reststoffe bezeichnet werden, fällt mit einem sehr hohen Wassergehalt an (d. h. mehr als 70 Gew.-%). Diese Reststoffe energetisch zu nutzen, ist das Ziel des am Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten Verfahrens zur Vergasung nasser Biomasse in überkritischem Wasser (Abb. 6). Diese sog. hydrothermale Vergasung (oder Super Critical Water Gasification) läuft bei Temperaturen größer 374 °C und einem Betriebsdruck von mehr als 221 bar ab. Dabei wird das Edukt Biomasse nach einer geeigneten Vorkonditionierung (u. a. Zerkleinerung, Konzentrationseinstellung und Zusatz von katalytischen Salzen) mit einer Hochdruck-Dosierpumpe auf den Betriebsdruck komprimiert. Anschließend wird das komprimierte Gemisch über einen Wärmeübertrager und einem mit Abgas extern beheizten Vorwärmer dem Reaktor zugeführt. Dort reagieren – ohne Zusatz von Sauerstoff – organische Substanzen mit überkritischem Wasser, wobei Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> oxidiert und sowohl aus den organischen Substanzen als auch aus dem Wasser Wasserstoff freigesetzt wird. Das wasserstoffreiche Gasmisch wird abschließend einer Druckwasserwäsche unterzogen, um CO<sub>2</sub> vom Produktgas zu trennen /4/. Je nach Biomassetyp sind hohe thermische Wirkungsgrade durch eine hohe Wasserstoffausbeute erzielbar (z. B. in Größenordnungen von 60 % bis zu 80 %) /3/.

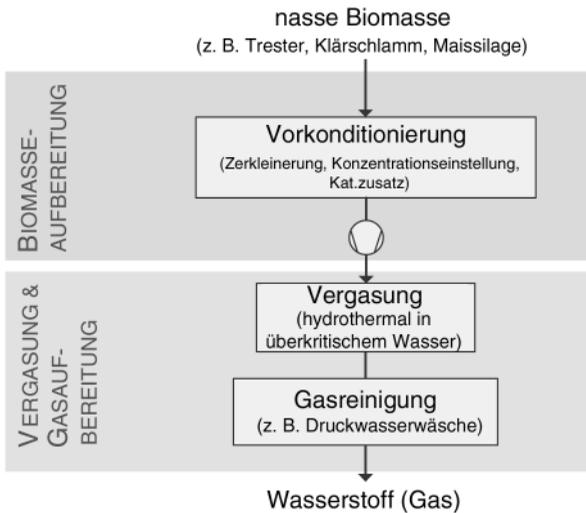


Abbildung 6: Prozessschema zur Wasserstoffzeugung auf Basis der hydrothermalen Vergasung

Die hydrothermale Biomassevergasung wurde bislang erfolgreich im Pilotmaßstab (VERENA) demonstriert und ermöglichte experimentelle Untersuchungen zur Machbarkeit sowie der chemischen und energetischen Effizienz.

Schwerpunkte des weiteren F&E-Bedarfs liegen im Upscale der Vergasungsreaktoren auf größere Anlagenkapazitäten sowie die ingenieurtechnische Auslegung für unterschiedliche Biomassesortimente. Sinnvoll wären auch eine Demonstration und eine Optimierung des Zusammenspiels der unterschiedlichen Anlagenkomponenten einschließlich deren technischer, ökonomischer und ökologischer Optimierung.

### 3.2.2 Vergasung biogener Festbrennstoffe

Die Herstellung von Wasserstoff auf der Basis biogener Festbrennstoffe kann (i) über die Vergasung (z. B. in einem Wirbelschichtvergasungsreaktor) von entsprechend vorbehandelter in der Regel trockener holzartiger Biomasse (z. B. Kurzumtriebsplantagenholz) oder (ii) über die Vergasung

(z. B. in einem Flugstromvergasungsreaktor) von Pyrolyseslurry, das in einem vorgelagerten Konversionsschritt der thermo-chemischen Pyrolyse aus fester Biomasse (z. B. Stroh) hergestellt wurde (Abb. 7) /12/. Ähnlich wie bei der Herstellung von Synthesegas (z. B. für die Produktion von Fischer-Tropsch-Diesel) muss dabei ein Rohgas mit einem möglichst hohen  $H_2/CO$ -Verhältnis erzeugt werden.

Anschließend muss in Abhängigkeit der eingesetzten Biomasse und der Vergasungstechnik sowie der daraus resultierenden Rohgaseigenschaften das produzierte Gas gereinigt und konditioniert werden. Die Gasreinigung kann über bekannte nasse und trockene Verfahren oder – im Falle der  $CO_2$ -Abscheidung – über sog. In-situ-Verfahren erfolgen /9/, /15/. Die Gaskonditionierung kann optional über eine endotherme Dampfreformierung realisiert werden mit dem Ziel, noch im Produktgas enthaltenes Methan in Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid umzuwandeln. Letzteres wird dann ein- oder mehrstufig über eine exotherme Wasser-Gas-Shift-Reaktion zu zusätzlichem Wasserstoff und  $CO_2$  konvertiert. Die abschließende Gasreinigung zu reinem Wasserstoff erfolgt nach der Auskondensation von im wasserstoffreichen Gas enthaltenem Wasser über die Druckwechseladsorption, welche in parallel geschalteten Adsorbentien stattfindet. Je nach Konzept sind so theoretische thermische Gesamtwirkungsgrade von bei ca. 38 bis 56 % erzielbar.

Kommerzielle Erfahrungen zur Wasserstoffproduktion gibt es für die Kohlevergasung. Konzepte für die Biomassevergasung sind bislang nur für kleine Anlagenkapazitäten demonstriert; auch die thermo-chemische Biomasseaufbereitung zu Pyrolyseslurry und dessen Transport befinden sich nach wie vor im F&E-Stadium. Aktuelle Forschungsanstrengungen für die Wasserstoffproduktion auf Basis von Biomassevergasung gibt es u. a. am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), wo das innovative AER-Verfahren (Absorption Enhanced Reforming) entwickelt und erfolgreich im Laborbetrieb demonstriert wird. Bei diesem Verfahren zirkuliert ein reaktives Bettmaterial zwischen zwei Reaktoren, wobei das entstehende  $CO_2$  in-situ während des Vergasungsprozesses abgetrennt wird /15/.

Zukünftiger F&E-Bedarf liegt – wie auch im Bereich der synthetischen Biokraftstoffproduktion – im Upscale der Biomassevergasungsreaktoren für wasserstoffreiche Rohgase auf große Anlagenkapazitäten (insbesondere aus Gründen von Economy of scale). Darüber hinaus gilt es, umfangreichen Anforderungen an die Gasreinigung und -konditionierung

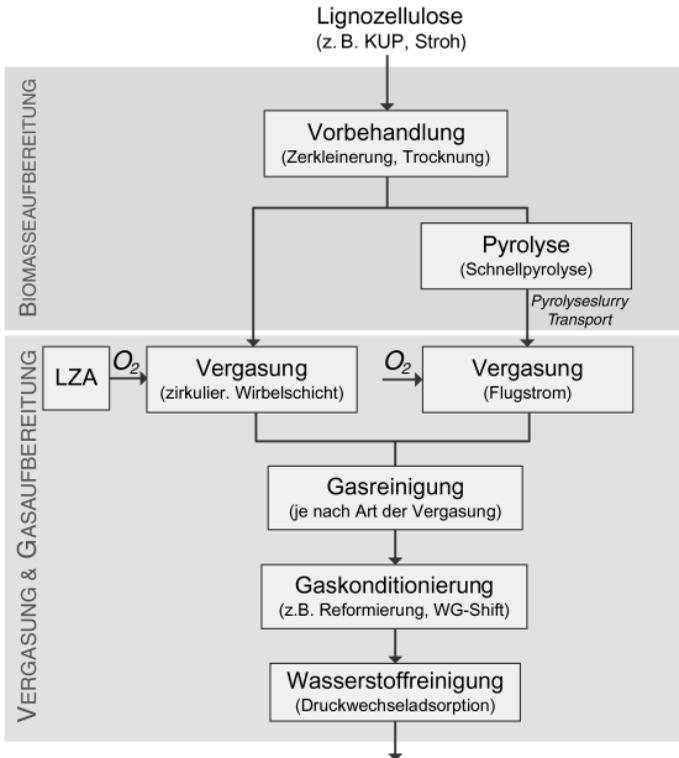


Abbildung 7: Prozessschema zur Wasserstoffzeugung auf Basis der Vergasung biogener Festbrennstoffe

gerecht zu werden. Gleiches gilt ebenso für die Demonstration des Zusammenspiels der unterschiedlichen Anlagenkomponenten sowie deren Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit.

### 3.2.3 Reformierung von Biomethan

Wasserstoff kann – allerdings nur mit relativ geringeren energetischen Gesamtwirkungsgraden – auch über die thermo-chemische Dampfreformierung von zuvor bio-chemisch erzeugten (z. B. über Nass- und/oder Trockenfermentation biogener Reststoffe und Energiepflanzen) und ent-

sprechend gereinigtem Biogas (z. B. über die Druckwasserwäsche /19/) gewonnen werden. Nach der Reformierung erfolgt die Erhöhung des Wasserstoffanteils über die oben genannte Wasser-Gas-Shift-Reaktion und die abschließende Reinigung in einer Druckwechseladsorption (Abb. 8). Die zu erwartenden theoretischen thermischen Gesamtwirkungsgrade liegen je nach Konzept bei ca. 30 bis 60 %.

Wenngleich die einzelnen Technologien generell verfügbar sind, ist dieses Verfahren bislang nur in der direkten Kopplung von Biogaserzeugung und Reformierung im Technikumsmaßstab in Deutschland (z. B. EU-Craft, Demoanlage in Leonberg) und Japan realisiert worden /11/, /13/.

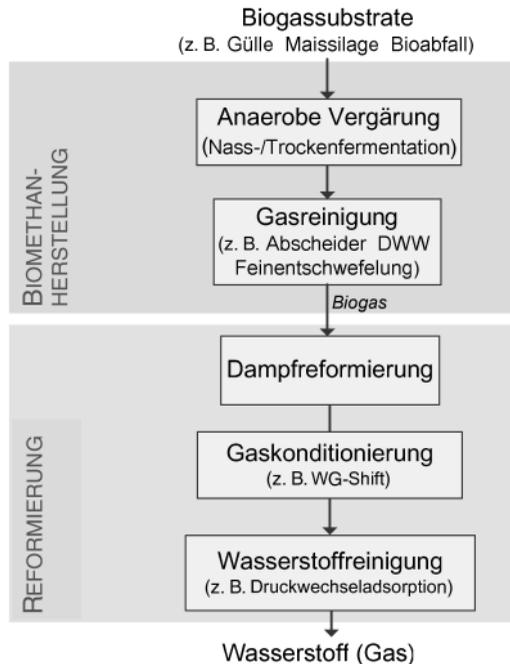


Abbildung 8: Prozessschema zur Wasserstoffherzeugung auf Basis der Biomethanreformierung

Der weitere F&E-Bedarf liegt insbesondere in der Weiterentwicklung, Optimierung und dem Upscale der Biogasfermenter und der Gasausbe-  
reitung auf größere Anlagenkapazitäten sowie die Adaption/Optimie-  
rung der für Erdgas verfügbaren Dampfreformierung für Einsatz von  
Biogas.

## **4 Gegenüberstellung der Verfahren**

Ausgehend von den vorgestellten Verfahren zur Wasserstofferzeugung  
auf Basis bio-chemischer und thermo-chemischer Konversionsprozesse  
werden selbige Verfahren nachfolgend im Vergleich zu Bereitstellungs-  
optionen konventioneller Wasserstoffproduktionsverfahren (d. h. basie-  
rend auf der Dampfreformierung von Erdgas, Vergasung von Kohle so-  
wie der alkalischen Elektrolyse von Wasser) gegenübergestellt. Dies  
erfolgt in Bezug auf entsprechende Systemtechnik sowie auf ökonomi-  
sche Aspekte und Klimaschutzeffizienz.

### **4.1 Systemtechnische Aspekte**

Die Gegenüberstellung der genannten Verfahren zur Wasserstoffproduk-  
tion erfolgt anhand des aktuellen Entwicklungsstandes, hinsichtlich der  
zu erwartenden Anlagenkapazität sowie der theoretischen thermischen  
Gesamtwirkungsgrade (Tab. 1). Dabei gilt für die zwei letztgenannten  
Aspekte, dass für die bio-chemischen und thermo-chemischen Produk-  
tionsrouten nach gegenwärtigem Kenntnisstand nur vergleichsweise unsi-  
chere Angaben gemacht werden können.

Demnach befinden sich bio-chemische Produktionsverfahren wie die  
Biophotolyse und die Fermentation im Konzept- und Laborstadium,  
während die thermo-chemischen Verfahren der Vergasung und der Bio-  
methanreformierung bereits ein fortgeschritteneres Pilotstadium erreicht  
haben.

Während die kommerziellen, marktetablierten Verfahren sowohl im  
kleinen Maßstab (z. B. auf Basis der Erdgasreformierung und der Elektro-  
lyse) als auch als großtechnische Anlagen (d. h. insbesondere Kohlever-  
gasung, aber auch Erdgasreformierung) realisiert werden, hat die  
zukünftige Umsetzung bio-chemischer Verfahren nach dem gegenwärtig  
vorliegenden Kenntnisstand im kleinen Leistungsbereich ggf. gewisse

Tabelle 1: Gegenüberstellung systemtechnischer Aspekte

	AKTUELLER ENTWICKLUNGSSTAND			ANLAGENKAPAZITÄT <sup>a</sup> (BIO-)WASSERSTOFF [MW <sub>th</sub> ]	THERM. GESAMT- WIRKUNGSGRAD <sup>b</sup> [%]
	Konzept/ Labor	Pilot/ Dem	Markt	0 5..... 150	10..... 80
(Bio-)Wasserstoffverfahren				0 5..... 150	10..... 80
<i>Bio-chemisch<sup>c</sup></i> Biophotolyse Fermentation	→ →			■ ? ■ ?	■
<i>Thermo-chemisch<sup>c</sup></i> Hydrothermale Vergasung Vergasung bio. Festbst. Reformierung Biomethan	→ → → →			■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
<i>Vergleichsoptionen<sup>d</sup></i> Erdgas-Dampfreformierung Kohle-Vergasung Alkalische Elektrolyse	→ → → →			■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■

- a. erwartete Kapazität, bezogen auf MJ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>
- b. für Biophotolyse nicht quantifizierbar
- c. gemäß Entwicklungsstand unsichere Angaben für Kapazität und Gesamtwirkungsgrad
- d. da kommerziell Angaben zu Kapazität und Gesamtwirkungsgrad und weitgehend sicher

Marktchancen. Ähnliches gilt auch für die Reformierung von Biomethan, wengleich diese – aufbauend auf der technisch etablierten Erdgasreformierung – prinzipiell ebenso für große Kapazitäten einsetzbar wäre. Anders als bei den Konzepten auf der Basis der hydro-thermalen Vergasung (eher kleiner bis mittlerer zu erwartender Leistungsbereich), ist hingegen bei den Konzepten der Vergasung biogener Festbrennstoffe von mittleren bis größeren Leistungsbereichen auszugehen.

Die theoretischen Gesamtwirkungsgrade liegen für die Produktion von Biowasserstoff tendenziell eher unter denen der konventionellen Verfahren, wobei die thermo-chemischen Verfahren mit Wirkungsgraden von 30 bis zu 80 % vergleichsweise günstiger abschneiden als bio-chemische Verfahren.

## 4.2 Ökonomische Aspekte

Trotz der gegebenen Unsicherheiten bezüglich des aktuellen Entwicklungsstandes der bio- und thermo-chemischen Verfahren zur Biowasserstoffproduktion werden nachfolgend auf Basis vorhandener Studien die spezifischen Investitionen und die zu erwartenden Gestehungskosten für die verschiedenen Optionen zur Wasserstoffherstellung gegenübergestellt und zudem mit den Kosten der Bereitstellung von Erdgas und Mineralölkraftstoffen (d. h. Diesel- und Ottokraftstoff) verglichen (Abb. 9).

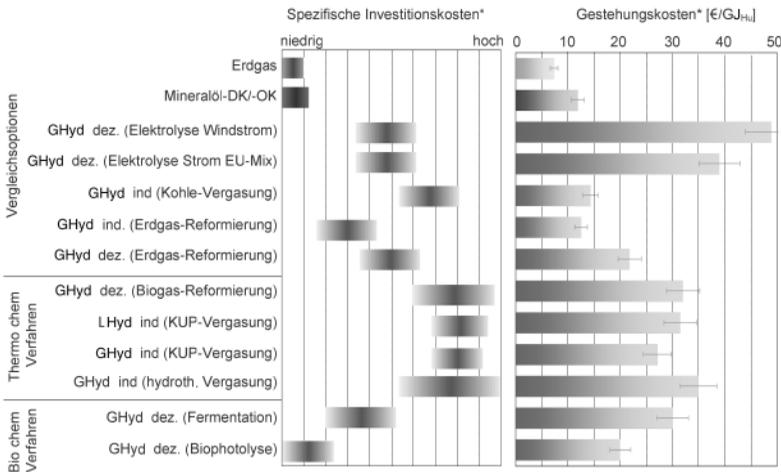


Abbildung 9: Gegenüberstellung spezifischer Investitionen und Wasserstoffgestehungskosten<sup>a</sup>

a. Abschätzung auf Basis von /2/, /5/, /11/, /18/

Hinsichtlich der spezifischen Investitionen wird deutlich, dass diese für vergasungsbasierte Verfahren vergleichsweise hoch sind (insbesondere für die Vergasung biogener Festbrennstoffe). Weitaus günstigere spezifische Investitionskosten sind – aufgrund der einfacheren Anlagentechnik – für bio-chemische Wasserstoffproduktionsverfahren (insbesondere auf Basis der Biophotolyse) zu erwarten.

Ausgehend davon zeigt die Gegenüberstellung der Wasserstoffgestehungskosten, dass die Kosten für Biowasserstoff im Vergleich zu konventionell hergestelltem Wasserstoff mitunter bis zu doppelt so hoch sein können. Verglichen mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff (z. B. durch Elektrolyse auf Windstrombasis) ist Biowasserstoff jedoch weitaus weniger kostenintensiv. Ein Vergleich der Biowasserstoffoptionen untereinander zeigt, dass Wasserstoff auf Basis der bio-chemischen Konversion zu günstigeren Kosten produziert werden kann. Dabei sind bei den vergasungsbasierten Konversionsverfahren neben den Investitionskosten und den damit verbundenen kapitalgebundenen Kosten die Bereitstellungskosten für Biomasse entscheidend.

### **4.3 Ökologische Aspekte**

Bezogen auf die Nutzenergiebereitstellung (d. h. je gefahrenen Pkw-Kilometer mit aktuellen und zukünftigen Antriebskonzepten) sind in Abb. 10 Kosteneffizienz (d. h. Nutzenergiebereitstellungskosten) und Klimateffizienz (d. h. Treibhausgasemissionen) für verschiedene Optionen des konventionell sowie des thermo-chemisch hergestellten Biowasserstoffs gegenübergestellt. Darüber hinaus werden diese Wasserstoffoptionen vergleichend zu unterschiedlichen Biokraftstoffoptionen der 1. Generation (d. h. Pflanzenöl, Biodiesel und Bioethanol) und 2. Generation (d. h. synthetische Kraftstoffe wie Fischer-Tropsch-Diesel, Bio-SNG, Methanol und Dimethylether sowie Biogas) und konventionellen fossilen Kraftstoffoptionen aufgezeigt.

Hiernach zeigen alle Biokraftstoffoptionen positive Klimateffekte im Vergleich zu den konventionellen Kraftstoffen fossiler Herkunft. Biowasserstoff auf Basis der thermo-chemischen Vergasung ist im Vergleich zur Mehrzahl der anderen Biokraftstoffoptionen hingegen sowohl aus Kosten-, als auch aus Klimateffizienzsicht weniger viel versprechend. Für Wasserstoff auf Basis bio-chemischer Produktionsverfahren stehen bislang vergleichbare Ökobilanzen aus. Es ist jedoch zu erwarten, dass – je nach Biomasse bzw. eingesetzten Mikroorganismen – die Treibhausgasemissionen wahrscheinlich vergleichsweise günstiger sind als für thermo-chemische Verfahren auf Basis der Biomassevergasung.

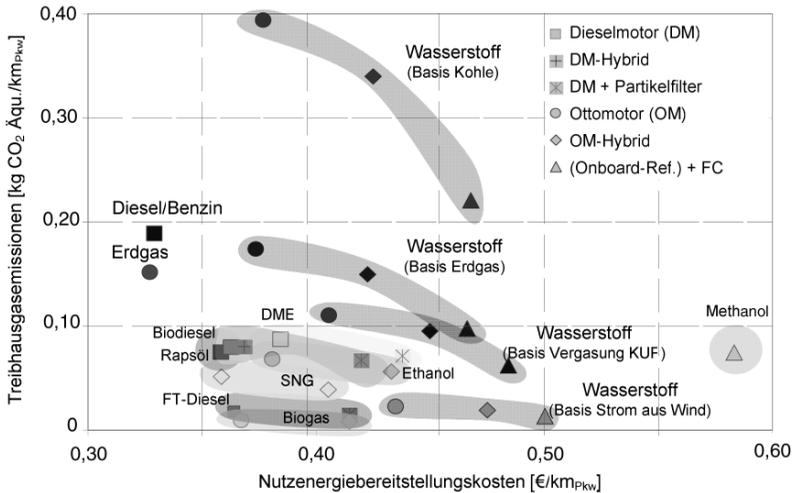


Abbildung 10: Nutzenergiebereitstellungskosten versus Treibhausgasemissionen je Fahrzeugkilometer

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Produktion des Energieträgers Wasserstoff auf der Basis von Biomasse gibt es mittel- und langfristig gesehen vielfältige Optionen (u. a. basierend auf der bio-chemischen und thermo-chemischen Konversion). Ausgehend von dem aktuellen Kenntnisstand ist gegenwärtig jedoch kein „Königsweg“ identifizierbar. Unabhängig davon lässt sich die Charakteristika der verschiedenen hier untersuchten bio- und thermo-chemischen Konversionspfade wie folgt zusammenfassen.

- **Bio-chemische Verfahren.** Charakteristisch für diese Verfahren (d. h. Biophotolyse und Fermentation) ist der Einsatz von Mikroorganismen (d. h. Bakterien unterschiedlichster Art, Algenkulturen) zur Wasserstoffproduktion. Je nach Konzept ist prinzipiell ein Einsatz vielfältiger Biomassen möglich. Jedoch gilt es, die Prozesse (d. h. Verfahren bzw. Technologie) – ähnlich der Biogasproduktion – an die Wachstums- respektive Konversionsbedingungen der jeweiligen

Mikroorganismen anzupassen. Gegenwärtig befinden sich alle Verfahren in einem frühen F&E-Stadium, so dass neben der Demonstration derartiger Anlagen noch umfangreicher Bedarf an Grundlagenforschung besteht. Die zukünftig zu erwartende Anlagenkapazität ist daher zunächst eher im kleinen Leistungsbereich – bei niedrigen Gesamtwirkungsgraden – anzusetzen. Aufgrund der einfacheren Anlagentechnik werden für die Wasserstoffproduktion vergleichsweise niedrigere Kosten bei gleichzeitig hoher Klimateffizienz erwartet.

- **Thermo-chemische Verfahren.** Aus systemtechnischer Sicht sind diese Verfahren (d. h. Biomassevergasung und Reformierung) bezüglich der erforderlichen Prozessstufen in der Regel komplexer, ermöglichen aber ebenso den Einsatz vielfältiger Biomassearten. Im frühen Labor- bzw. Pilotstadium befindlich stehen die großtechnische Demonstration des Gesamtprozesses sowie der Nachweis der Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit bislang aus. Zukünftige Anlagenkapazitäten sind – aufgrund des Economy of Scale – im mittleren bis großen Leistungsbereich zu erwarten. Dabei kann Wasserstoff zu vergleichsweise höheren Gesamtwirkungsgraden hergestellt werden. Im Vergleich zu anderen Biokraftstoffoptionen ist die Wasserstoffproduktion auf der Basis der Vergasung jedoch nicht nur kostenintensiver, sondern auch aus Sicht der Klimateffizienz weniger viel versprechend.

Ausgehend von dieser ersten Einschätzung zu Biowasserstoff nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand ergeben sich für die Identifizierung viel versprechender Lösungen (d. h. effizient im Hinblick auf Systemtechnik, Kosten und Klimarelevanz) für die Bereitstellung von Biowasserstoff weitere Fragestellungen. Diese lassen sich zum einen der Nachfrageseite (d. h. dem Markt mit einem Bedarf an Wasserstoff) und zum anderen der Angebotsseite (d. h. der Bereitstellung von Wasserstoff auf der Basis von Biomasse) zuordnen.

### **Nachfrageseite – Wasserstoffbedarf**

- Welche Einsatzbereiche bzw. Nischen (d. h. Wasserstoff als Grundstoff für die Industrie und als Energieträger/-speicher) werden welchen Anteil am zukünftigen Gesamtwasserstoffbedarf haben?
- Welche Anforderungen an die Wasserstoffqualität ergeben sich in den einzelnen Einsatzbereichen?

- Zu welchen Kosten respektive Preisen könnte Biowasserstoff in den einzelnen Märkten untergebracht werden?

#### **Angebotsseite – Wasserstoff aus Biomasse**

- Welche Verfahren werden für welche Leistungsbereiche wann kommerziell verfügbar sein?
- Welche Biomassebasis würde dafür – u. a. vor dem Hintergrund der durch eine potenziell zukünftige BtL-Erzeugung ggf. hervorgerufene Nutzungskonkurrenz um verschiedene Biomassefraktionen – zum Einsatz kommen?
- Welches technische Potenzial wäre damit für welchen Markt erschließbar, d. h. welche Anteile am Gesamtwasserstoffbedarf kann Biowasserstoff tatsächlich beitragen?
- Welche Effekte im Hinblick auf System- und Kosteneffizienz sowie Klimateffizienz sind damit verbunden?

Kurz- und mittelfristige Forschungsanstrengungen sollten daher auch eine detaillierte gesamtheitliche Einschätzung und Einordnung der verschiedenen Wasserstoffproduktionsverfahren auf der Basis von Biomasse untereinander, aber auch im Kontext zu anderen zukünftigen Biokraftstoffoptionen beinhalten.

## **6 Referenzen**

- /1/ ARGONNE NATIONAL LABORATORY: Configuration and Technology Implications of Potential Nuclear Hydrogen System Applications. The University of Chicago for the U. S. Department of Energy, Chicago, 2005
- /2/ NEMANN, J. R.: Photosynthesis, Algae, CO<sub>2</sub> and Bio-Hydrogen. Institute for Environmental Management, Inc., Presentation, GCEP Energy Workshop, Stanford University, 2004
- /3/ BOUKIS, N. ET AL.: Wasserstoffreiches Brenngas aus nasser Biomasse. Erste Ergebnisse mit der Pilot-Anlage VERENA, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“ vom 19. bis 21. April 2004
- /4/ BOUKIS, N. ET AL.: Wasserstoffherzeugung aus Biomasse. Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe Jahrg. 37, 3/2005 S. 116–123

- /5/ EUCAR, CONCAWE & JRC/IES: Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. Version 2b, May 2006
- /6/ EUROPEAN COMMISSION: Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the economic and social Committee and the Committee of the Regions on alternative Fuels for Road Transportation and on a set of measures to promote the use of biofuels. COM(2001) 547, 2001
- /7/ EUROPEAN COMMISSION: European Energy and Transport Trends to 2030 – Update 2005. Directorate General for Energy and Transport, Office for Official Publications of the European Communities, ISBN 92-79-02305-5, Luxembourg, 2006
- /8/ GUTTHANN, F. & LORENZEN, K.: Summary zum Forschungsvorhaben Untersuchungen zur Optimierung der sonnenlichtgetriebenen Wasserstoffproduktion mit Mikroalgen. Botanischen Institut der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2005
- /9/ HAMELINCK, C. N. & FAAIJ, A., P. C.: Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. Journal of Power Sources 111 (2002) 1–22, Department of Science, Technology and Society, Utrecht University, The Netherlands, 2002
- /10/ HAPPE, TH. & MÜLLNER, K.: Biokraftstoffe aus Algen - Photobiologische Wasserstoffproduktion und CO<sub>2</sub>-Fixierung. Artikel der AG Photobiotechnologie, Lehrstuhl Biochemie der Pflanzen, Ruhr-Universität Bochum, 2004
- /11/ HEMMES, K.; DE GROOT, A. & DEN UIL, H.: Bio-H<sub>2</sub> Application potential of biomass related hydrogen production technologies to the Dutch energy infrastructure of 2020–2050. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Utrecht, 2003
- /12/ HENRICH, E.; DINJUS, E. & MEIER, E.: Biomassenutzung durch Flugstromvergasung von Pyrolyseprodukten. Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Holzchemie (BFH), Tagungsband Regenerative Kraftstoffe Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven, Fachtagung des Forschungsverbund Sonnenenergie (FVS), Stuttgart, 13./14. November 2003
- /13/ JENSEN, J. K. & JENSEN, A. B.: Biogas and Natural Gas Fuel Mixture for the Future. Presented at the 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, 2000
- /14/ LINDE AG: The cleanest energy carrier ever. Hydrogen Solutions from Linde Gas, Brochure, Höllriegelskreuth, 2005

- /15/ MARQUARD-MÖLLENSTEDT, T.; ZUBERBÜHLER, U. & SPECHT, M.: Der AER-Prozess: Ein innovatives Vergasungsverfahren. Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, 2005
- /16/ MÜLLNER, K.: Algen geben Gas. 3. Bochumer Energietag, Energieforschung für Morgen „Dezentrale Energieversorgung“. Vortrag, 2005
- /17/ RANKE, H. & SCHOEDEL, N.: Hydrogen Production Technology – Status and New developments, OIL GAS European Magazine 01/04, Hamburg, Urban Verlag GmbH, 2004
- /18/ REITH, J. H.; WIJFFELS, R. H. & BARTEN, H.: Bio-methane and Bio-hydrogen - Status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Dutch Biological Hydrogen Foundation, c/o Energy research Centre of The Netherlands (ECN) ISBN: 90-9017165-7, Petten, 2003
- /19/ SCHULZ, W.; HILLE, M. & TENTSCHER, W.: Untersuchung zur Aufbereitung von Biogas zur Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten. Bremer Energieinstitut, Bremen, Juni 2003

*Anschriften der Autoren:*

*Franziska Müller-Langer*

*Institut für Energetik und Umwelt gGmbH*

*Torgauer Straße 116*

*04347 Leipzig*

*franziska.mueller-langer@ie-leipzig.de*

*Prof. Dr. Martin Kaltschmitt*

*Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft*

*Technische Universität Hamburg-Harburg*

*Eissendorfer Str. 40*

*21073 Hamburg*

*mk@ie-leipzig.de*

## **Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung**

*O. Fuchs, S. Daebeler*

*Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*

Ziel des Gülzower Fachgesprächs „Wasserstoff aus Biomasse“ am 17. und 18.10.2006 in der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffen e. V. (FNR) in Gülzow war es, zu zeigen, inwiefern die Gewinnung von Wasserstoff aus Biomasse eine vorzügliche und sinnvolle Strategie für eine zukünftige und nachhaltige Energiegewinnung auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen darstellt.

Grundlage der Diskussion waren die vorstehenden Referate zum Stand der Wissenschaft und Technik, den Perspektiven, den Potenzialen und zu den möglichen zukünftigen Strategien bei der Gewinnung von Wasserstoff aus Biomasse.

Die Verfahren, die bei der Erzeugung von Wasserstoff nachwachsende Rohstoffe verwenden und somit diesen Energieträger regenerativ und nachhaltig produzieren können, sind zum einen die direkte Vergasung und Fermentation mit anschließender Reformierung bzw. Konditionierung und zum anderen die weitere Aufbereitung von Energieträgern, die bereits aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden, wie beispielsweise Biogas oder Ethanol.

Die FNR fördert als Projektträger des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) in den Bereichen Vergasung und Vergärung bereits verschiedene Vorhaben zur Wasserstoffgewinnung aus Biomasse. Hierbei handelt es sich um Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die im Labor und Technikum durchgeführt werden. Eine großtechnische und kommerzielle Demonstration der möglichen Verfahren zur regenerativen Wasserstofferzeugung wurde in Deutschland bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht umgesetzt.

Dennoch zeigen die bisherigen Ergebnisse aus den Forschungs- und Entwicklungsarbeiten grundsätzlich gute Ansätze für eine biomasseba-

sierte Wasserstofferzeugung. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass nach jetzigem Kenntnisstand die Wasserstoffproduktion aus Biomasse im Vergleich zur erdgasbasierten Wasserstoffherstellung um den Faktor 1,5 bis 3 höhere Gestehungskosten aufweist.

In der abschließenden Diskussion des Fachgesprächs wurde klargestellt, dass es für eine zukünftige nachhaltige Energiestrategie von vorrangiger Bedeutung ist, neben einer klimafreundlichen Energiebereitstellung auch auf eine hoch effiziente Nutzung der produzierten Energie zu achten. Dabei steht die dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) im Mittelpunkt des Interesses. Hier ist es das vorrangige Ziel, die Wirkungsgrade für den elektrischen und thermischen Bereich weiter zu erhöhen.

Insgesamt zeigten die Referate und die geführten Diskussionen, dass es vielfältige Optionen gibt, Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen. Es zeigte sich aber auch, dass nach dem aktuellen Kenntnisstand kein „Königsweg“ identifiziert werden konnte.

Durch die Darlegung des Standes der Wissenschaft und der Technik und dem anschließenden Meinungs-austausch wurde klargestellt, dass für eine umfassende Beantwortung der Frage, ob die Gewinnung von Wasserstoff aus Biomasse eine vorzügliche und sinnvolle Option für die Zukunft sein kann, zum jetzigen Zeitpunkt die Datengrundlage fehlt.

Im Wesentlichen besteht ein Defizit an detaillierten Informationen in folgenden Sachbereichen:

- Beurteilung der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit der einzelnen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse und deren Marktfähigkeit.
- Beurteilung der Ökologie der einzelnen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse.
- Ökologischer, technischer und ökonomischer Vergleich der verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse (Festlegung von Beurteilungs- und Verfahrensgrenzen, Beurteilungsrichtlinien und -normen, Bezugsgrößen).
- Ökologischer, technischer und ökonomischer Vergleich zwischen den möglichen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse und den bereits etablierten bzw. zukünftigen Energiebereitstellungsverfahren, die ebenfalls Biomasse nutzen. Zu nennen sind hier beispielsweise die Biogaserzeugung und die Herstellung von Kraftstoffen, wie Pflanzenöl, Biodiesel, Ethanol oder auch den zukünftigen BtL-Kraftstoffen.

Zu berücksichtigen sind hier ebenfalls die Kosten für den Aufbau zusätzlicher bzw. die Nutzung vorhandener Infrastrukturen.

- Vergleich der verschiedenen Nutzungsrouten in Bezug auf deren Effizienz bei der energetischen Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Flächen.
- Ermittlung der optimalen technischen Anlagengröße der einzelnen Verfahren vor einer Demonstration im großtechnischen Maßstab.

Unbestritten bleibt jedoch, dass die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger eine klimafreundliche Anwendung ist, da keine bzw. nur geringe Mengen an klimaschädigenden Schadstoffen in den „Abgasen“ entstehen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist jedoch nicht nur die alleinige Anwendung, sondern die ökologische Gesamtbetrachtung aller notwendigen Herstellungs- und Nutzungspfade.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die allgemeine Forschung, Entwicklung und Demonstration im Bereich der Energiegewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen weiter verstärkt und konsequent umgesetzt werden muss. Dabei ist darauf zu achten, dass man die Bemühungen nicht auf beliebige Energieträger im Vorfeld festlegt, sondern auf einen Energiemix aus verschiedenen festen, flüssigen und gasförmigen Formen setzt, um letztendlich Abhängigkeiten von einzelnen Herstellern und Lieferanten zu vermeiden. Im Vordergrund der zukünftigen Aktivitäten muss dabei die klimaschonende Herstellung, die optimale Ausnutzung der begrenzten Ressourcen und die effiziente Nutzung der zukünftigen Energieformen stehen.

Abschließend sei an dieser Stelle allen Referenten und Teilnehmern für ihre konstruktive und aktive Mitarbeit am Fachgespräch gedankt.

*Anschrift der Autoren:*

*Dr. Steffen Daebeler (Abteilungsleiter Projektmanagement)*

*Olaf Fuchs (Mitarbeiter im Projektmanagement, Bereich Bioenergie)*

*Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)*

*Hofplatz 1*

*18276 Gülzow*

*info@fnr.de*





## Herausgeber

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)  
Hofplatz 1 • 18276 Gülzow  
Tel. : 0 38 43 / 69 30 - 0  
Fax: 0 38 43 / 69 30 - 1 02  
info@fnr.de • www.fnr.de

Gefördert durch das Bundesministerium für  
Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Gedruckt auf Papier aus Durchforstungsholz  
mit Farben auf Leinölbasis