

**Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 6556**

**Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung  
mit Biomasse und Kohle**

**H. Schmieder, E. Henrich, E. Dinjus**

**Institut für Technische Chemie**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000**

## **Zusammenfassung**

Diese Abhandlung soll dazu beitragen den chemischen und verfahrenstechnischen Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die zukünftige Energieversorgung, die neben verbesserter Energieeffizienz zunehmend auf erneuerbare Energien bauen wird, deutlicher zu erkennen und die in dieser Hinsicht bestehenden Lücken aufzuzeigen. Zur Einführung in das komplexe Thema wird eine zusammengefaßte Einschätzung der zuständigen internationalen Gremien über die Entwicklung des Energiebedarfes und dessen Deckung im laufenden Jahrhundert vorangestellt. Daraus kann für die Biomasse eine bedeutende Rolle abgeleitet werden. Die Nutzung der in der Biomasse gespeicherten Sonnenenergie zur Wasserspaltung könnte eine nicht unwesentliche Rolle beim Ersatz von Öl und Erdgas spielen. Daneben wird die Kohle im laufenden Jahrhundert wahrscheinlich noch einen großen Beitrag leisten müssen. Bei der Kohlenutzung, ob für die Elektrizitätserzeugung oder Kraftstoffherstellung, steht die Effizienzverbesserung der Umwandlungsverfahren und die Senkung der Emissionen und Immissionen im Vordergrund. Dieses Ziel ist nach heutigem Wissensstand am besten über Vergasung zu erreichen; für die Elektrizitätserzeugung in Verbindung mit GuD oder den heute noch teuren Brennstoffzellen.

Die Verfahrensprinzipien der Vergasung sind für die verschiedenen kohlenstoffhaltigen Edukte – von der Biomasse bis zum Anthrazit – die gleichen, die Unterschiede in der Reaktivität und bei den Begleitstoffen erfordern allerdings ein besseres Verständnis der chemisch – physikalischen Vorgänge und verfahrenstechnische Fortschritte, um bei hohem Gaswirkungsgrad die restriktiven Reinheitsspezifikationen der Speisegase für Gasturbinen oder Brennstoffzellen sicher zu stellen. Der Stand der Technik für die Wasserstoffherstellung wird ausführlich dargestellt und diskutiert, auch im Hinblick auf die Nutzung erneuerbarer Energien.

Die Verfahrensentwicklungen zur Vergasung von Biomasse sind im Vergleich mit der heute noch teuren Elektrolyse bei Nutzung von erneuerbarer Elektrizität (PV, Wind) überraschender Weise am wenigsten fortgeschritten. Nach Beschreibung von F & E Vorhaben, die auf dem Prinzip der traditionellen Vergasung aufbauen, wird ein neuer Verfahrensvorschlag zur Wasserspaltung unter hydrothermalen Bedingungen vorgestellt. Abschließend wird der Forschungs- und Entwicklungsbedarf diskutiert.

## **Hydrogen production by water splitting with biomass and coal**

### **Abstract**

This study shall contribute to recognise the chemical and engineering research and development need for the future energy supply which besides the improvement of the energy efficiency will increasingly use renewable energies. As an introduction to the complex topic a summarised opinion of competent international experts about the development of energy requirements and its supply in the current century is put in front. An important role can be derived from this for the biomass. The use of the solar power accumulated in the biomass for water splitting to produce the low-emission fuel hydrogen could play a significant role to substitute oil and natural gas. Besides this, the coal which has today the largest foreseeable reserves of the fossil fuels probably will have to make an important contribution. Dominant for the use of coal is the efficiency improvement of the transformation processes and the reduction of the emissions / immissions, as well for electricity production as for synthetic fuel production. This aim should most likely be achieved by gasification and for the electricity production in connection with gas turbines (combined cycle) or also hydrogen fuel cells.

The principles of the gasification for the different carbonaceous educts - from biomass up to anthracite - are the same. The differences in reactivity and in accompanying substances require both a better understanding of the chemical - physical fundamentals and technological progress, to guarantee the required high process efficiency and the restrictive purity specifications of gas turbines or fuel cells. The state of the art for the hydrogen production also with a view to the use of renewable energies is presented and discussed in detail. The process developments for the gasification of biomass are surprisingly little progressed in comparison with the expensive electrolysis using renewable electricity (photo voltaic, wind).

After describing of R & D projects which build up on the principles of traditional gasification a new process concept is presented to the split of water under hydrothermal conditions. In conclusion the research and development need is discussed.

# INHALT

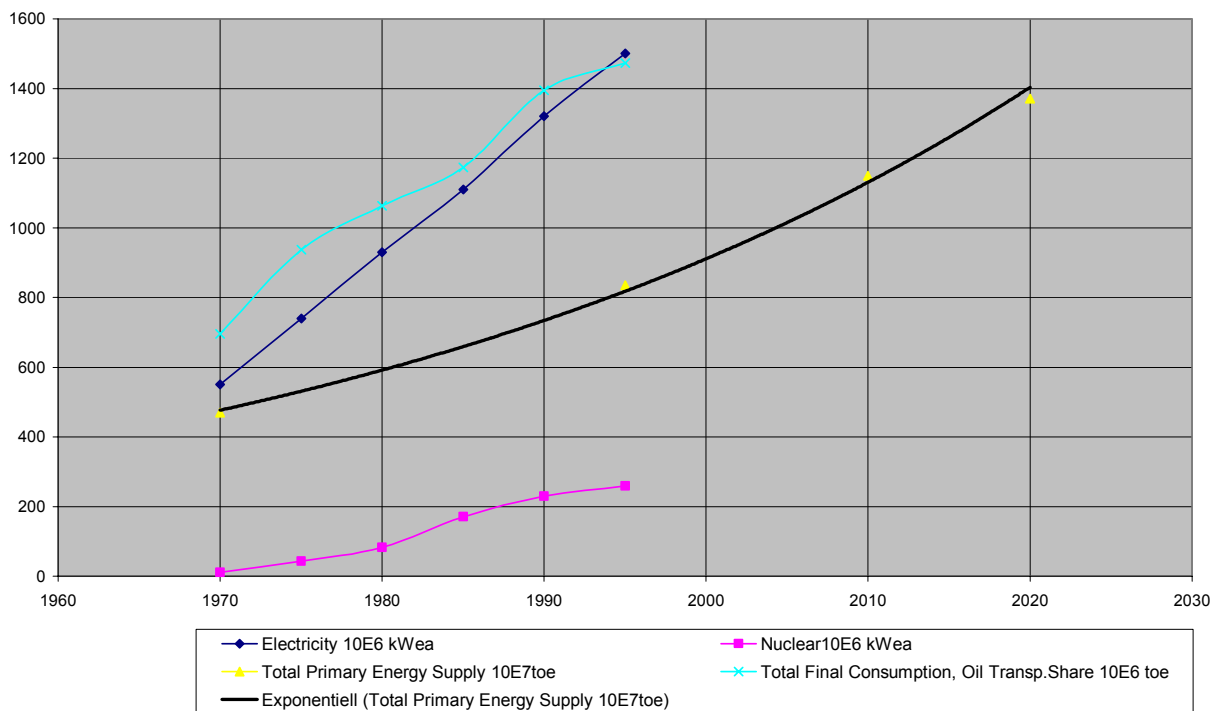
<b>Abstract</b>	
<b>1. Globale Energieversorgung</b>	<b>1</b>
<b>Stand und Prognosen</b>	<b>1</b>
<b>Erneuerbare Energien</b>	<b>5</b>
<b>2. Industrielle Verfahren zur Wasserstoffherstellung</b>	<b>9</b>
<b>Vergasung und Reforming</b>	<b>10</b>
Chemische und reaktionstechnische Modellvorstellungen	10
Reaktoren und Verfahren	13
<i>Erdgas - Reforming</i>	13
<i>Kohle- und Rückstandsvergasung</i>	14
<b>Wasserelektrolyse</b>	<b>17</b>
<b>3. Entwicklungsprojekte und Forschungsarbeiten zur Wasserstoffherstellung</b>	<b>17</b>
Allotherme Kohlevergasung mit nuklearer Wärme	17
Thermochemische Wasserspaltung	18
Andere Forschungsarbeiten	19
<b>4. Wasserstoff aus Biomasse</b>	<b>20</b>
<b>Potentielle Mengen</b>	<b>20</b>
<b>Verfahrensentwicklungen</b>	<b>21</b>
USA	21
Europa	22
Deutschland	22
<i>Deutsche Montan Technologie</i>	22
<i>UET / Bergakademie Freiberg</i>	24
<i>Forschungszentrum Karlsruhe</i>	25
- <i>Strohvergasung</i>	25
- <i>Hydrothermales Verfahrenskonzept</i>	28
<b>5. Resümee</b>	<b>35</b>
<b>6. Literatur und Glossar</b>	<b>39</b>
<b>Anhang</b>	<b>42</b>
<b>Erläuterungen und Zeittafeln zur Wasserdampfvergasung und Gasnutzung</b>	<b>45</b>
<b>Prozeßsimulation des überkritischen Oxidationsreaktors</b>	<b>59</b>

# 1. Globale Energieversorgung

## Stand und Prognosen

### 1970 bis 1995

Die heutige Lage der globalen Energieversorgung ergibt gemäß der International Energy Agency, IEA folgendes Bild, das die Fig.1 veranschaulicht (Abkürzungen und Quellen s. Glossar):



**Fig.1 Primärenergieversorgung (TPES), Elektrizitätsproduktion und Ölverbrauch im Transportsektor, 1970 bis 1995, IEA**

- Die jährliche prozentuale Wachstumsrate der Weltbevölkerung nimmt seit den siebziger Jahren ab, hat heute zu einer Weltbevölkerung von 6 Mrd. geführt und lässt 2020 eine Population von etwa 7,5 und 2050 von etwa 9 Mrd. erwarten (US CENSUS Bureau). Die Pro-Kopf Energieversorgung betrug 1995 im Durchschnitt etwa 1,5 toe Total primary energy supply, TPES (Umrechnung der benutzten Energieeinheiten s. Anhang, Tab.A-1), ist aber regional sehr ungleich verteilt (1996 USA: 8, China: 0,9 toe TPES und 1,5 bzw. 0,09 kWe).

- Der TPES hat sich von 1970 bis 1995 auf 8,35 Mrd toe, um 77% erhöht. Am stärksten ist der Transportsektor und vor allem die Elektrizitätserzeugung in diesem Zeitraum gewachsen: Transport 1995, Total final consumption, TFC Öl-Anteil 1,5 Mrd. toe, 112% Steigerung gegenüber 1970; Elektrizitätserzeugung 1995 1500 GWea, 173% Steigerung gegenüber 1970.

- Die nukleare Anteil an der Elektrizitätserzeugung betrug 1995 etwa 17% (260 Gwea), ist seit 1970 am stärksten gewachsen, zeigt aber in den neunziger Jahren diesbezüglich eine deutliche Abschwächung.

- Die erneuerbaren Energien sind in ihrem Anteil nur ungenau zu quantifizieren, wenn die traditionelle Biomassenutzung (nichtkommerziell, Feuerholz usw.) in den unterentwickelten und armen Ländern einbezogen wird. Dieser Anteil wird auf etwa 15% des Weltenergieverbrauches geschätzt (IEA, Biomass Study, 1998). Weit mehr als 90% der erneuerbaren Energie macht die Wasserkraft aus; in der Summe wurden 24% der gesamten Elektrizität mit erneuerbaren Energien produziert. Der geothermische und der solare Anteil an der Elektrizitätserzeugung einschließlich der von brennbarer Biomasse / Abfall und von Wind hat sich zwischen 1973 und 1996 verdoppelt (0,7 bzw. 1,4%).

### ***Energie für das laufende Jahrhundert***

Die Einschätzung der zukünftigen Entwicklung des Energieverbrauches durch die Experten der internationalen Behörden, Agenturen und Energiekonzerne und vor allem dessen Deckung, zeigt kein einheitliches Bild. Auch deshalb nicht, weil die Fragestellung keineswegs nur im technologisch-ökonomischen Kontext zu sehen ist. Durch die ökologischen Fragen wird ein sehr weites Feld von Interessen bis hin zu ideologischen berührt und auf Grund der hohen Aufmerksamkeit in den Medien ist das Thema zu einem bedeutenden Betätigungsfeld der Politik geworden.

Der Verbesserung der Energieeffizienz über die gesamte Energiekette - Herstellung der Primär- und Sekundärenergieträger sowie Endverbrauch - wird insbesondere in den Entwicklungsländern ein erhebliches Potential zur Senkung des Rohstoff-Verbrauches zugestanden, allein schon deshalb, weil die erwartete Ablösung der nichtkommerziellen Energie durch hochwertige kommerzielle Energieträger wie Elektrizität, einen wesentlichen Beitrag leisten wird.

Das UN Development Programme, UNDP [1] sieht weltweit beispielsweise folgende Einsparpotentiale: Industriesektor (43% des globalen Energieverbrauches, 1992) zeigt deutlich sinkendes Wachstum für die eingesetzte Energie von 0,3%/a zwischen 1988 und 1992 gegenüber 1,9% zwischen 1971 und 1992. Im Sektor der Energieversorgung von Gebäuden (36% des globalen Energieverbrauches 1992) werden Einsparpotentiale bis zu 60% gesehen. Im Transportsektor werden trotz der global prognostizierten starken Zunahme der Kraftfahrzeuge so große Effizienzverbesserungen durch technologische Fortschritte und effizientere Verkehrssysteme für möglich gehalten, daß 2020 der Kraftstoffverbrauch um 30% niedriger sein könnte als 1992 (World Energy Council, WEC, 1995).

Von modernen Technologien werden bei der Endumwandlung (Gasturbine; Kohlevergasung / GuD, IGCC), auch für die Nutzung von Biomassen und Abfällen, erhebliche Einsparungen erwartet (Effektivitätssteigerungen für fossile Brennstoffe von heute durchschnittlich 30% auf bis zu 60 - 70%, Kraftwärmekopplung). Im Endverbrauch werden große Einsparbeiträge durch den Einsatz von Brennstoffzellen für mobile (Fahrzeugantrieb) und stationäre Anwendungen (Versorgung von Gebäuden) erwartet. Brennstoffzellen haben in der Tat in den letzten Jahren eine rasante und sehr erfolgreiche Entwicklung erlebt (s. [2, 2c] sowie US National Hydrogen Association, NHA und Deutscher Wasserstoffverband, DWV). Die Markteinführung sowohl

der PEMFC mit Wasserstoff aus Methanol und der SOFC mit reformiertem Methan wird in einigen Jahren erwartet, obwohl die Kosten heute noch sehr hoch sind.

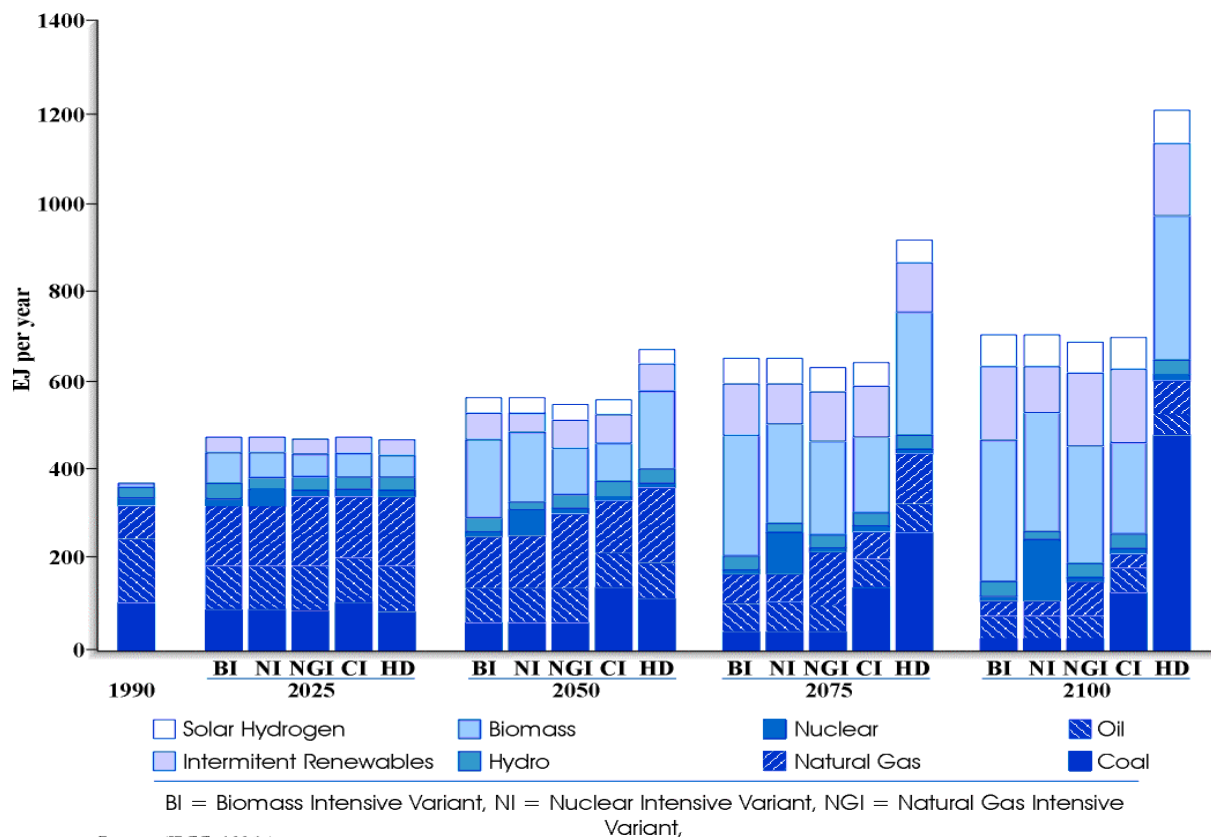
Die meisten Szenarien gehen nicht davon aus, daß die Erschöpfung der fossilen Brennstoffvorräte im laufenden Jahrhundert zum bestimmenden Problem wird, auch deshalb nicht, weil große Reserven an Ölsand und -schiefer bekannt sind. In einem Szenario der WEC wird beispielsweise eine um das 3,5 fache gesteigerte Kohleproduktion in 2100 gegenüber 1990 nicht ausgeschlossen. Als Triebkräfte für den prognostizierten verstärkten Einsatz der erneuerbaren Energien gelten vor allem: *Senkung der Emissionen / Immissionen*, die *Versorgungssicherheit durch Verminderung der Abhängigkeit* (Ballung der Reserven an Öl und Gas im Nahen Osten und auf dem Gebiet der früheren Sowjetunion) und *Zweifel an der rechtzeitigen Bereitstellung der notwendigen großen Kapazitäten für Förderung und Umwandlung der fossilen Brennstoffe*.

Von der IEA wird auf der Basis eines ökonomisch bestimmten Modells (business as usual: BAU) mit einer Erhöhung der TPES um 65% für den Zeitraum von 1995 bis 2020 gerechnet (1995: 8,3, 2020: 13,7 Mrd. toe). Damit würde sich die mittlere globale Pro-Kopf-Versorgung von etwa 1,5 auf 1,8 toe/a erhöhen. Durch den Einsatz moderner Umwandlungs- und Endverbrauchstechnologien wird für die Entwicklungsländer auch ohne eine drastische Steigerung der Pro-Kopf-Versorgung eine beträchtliche Steigerung des Lebensstandards für möglich gehalten (Durchschnitt Entwicklungsländer 1990: 0,78 toe, West-Europa 70'er Jahre: 0,93 toe; s. UNDP 1997). 90% des Bedarfszuwachses wird in den Entwicklungsländern erwartet. Der Ausbau erfordert Investitionen bis zu 30 Billionen ( $10^{12}$ ) 1990-US\$ zwischen 1990 und 2020 (WEC, 1998; 150% des Welt-BSP, 1990)

Der Anteil der einzelnen Energieträger zur Deckung des Bedarfes führt mit dem BAU-Modell der IEA für 2020 zu folgendem Bild. Öl bleibt mit 38% TPES-Anteil der dominierende Energieträger mit wachsendem Transportanteil. Der Gasanteil wächst und erreicht mit 25% den der Kohle. Diese erreicht zusammen mit den brennbaren Erneuerbaren und den Abfällen mehr als 29%. Der nukleare Anteil sinkt auf 4,4% (1996 6,6%), die Wasserkraft bleibt annähernd gleich und erreicht 2,6% und die anderen Erneuerbaren (solar, geothermisch und Wind) verdoppeln sich gegenüber 1996 und erreichen 0,8%.

Sollten die Beschlüsse der Kyoto-Konferenz 1997 zur international bindenden Begrenzung der Emission von Treibhausgasen, denen auch die USA gegen massive interne Kritik [s.z.B. 3] zugestimmt haben, in die Tat umgesetzt werden, geht die IEA auf der Basis ökologisch bestimmter Modelle davon aus, daß dies durch Steigerung der Energieeffizienz und verstärkten Ersatz der fossilen Brennstoffe durch nukleare und erneuerbare Energie erreicht werden kann [4]. Nukleare Energie aus Brutreaktoren mit geschlossenem Brennstoffkreislauf hat ohne Zweifel das Potential auch für die ferne Zukunft große Beiträge zur Elektrizitätserzeugung und für die Bereitstellung von Hochtemperaturwärme zu leisten [5]. Eine verstärkte Nutzung der Kernenergie wird wahrscheinlich in erster Linie dadurch bestimmt werden, ob es gelingt, das Mißbrauchsrisiko von waffenfähigem Material durch technologische Entwicklungen insbesondere im nuklearen Brennstoffkreislauf und administrative Maßnahmen weiter zu vermindern. Dies war der Grund für die Blockade der Brüterentwicklung und der Wiederaufarbeitung durch die Administration von Präsident Carter [6]. Die mangelnde Akzeptanz, die insbesondere in den reichen Industrieländern beobachtet wird,

wird sich dann verlieren, wenn die Öffentlichkeit wahrnimmt, daß die Risiken einer anhaltenden Energieunterversorgung der Mehrheit der Menschheit größer sind, als die der Kernenergie.



**Fig.2 IPCC Modelle für den globalen Energiebedarf und dessen Deckung**  
(CI= Coal Intensive; HD= High Demand)

Für die Zeit nach 2020 wurden von zahlreichen Gruppen globale Energie-Szenarien entwickelt [1]. Das WEC erwartet in seinem Referenz Szenario 1995 für die Primärenergienutzung in 2100 das 4,2-fache gegenüber 1990, während im ökologisch bestimmten Modell vom 2,4-fachen ausgegangen wird. SHELL International, 1994 kommt für den gleichen Zeitraum im "Sustainable Growth Szenario" zu einer siebenfachen Steigerung und im "Dematerialization Szenario" (Effizienzsteigerung, sehr viel geringerer Energieeinsatz) zum dreifachen. Der International Panel on Climate Change, IPCC, 1996 hat unter der Vorgabe massiver CO<sub>2</sub> Begrenzung variierte Szenarien publiziert (abgekürzt LESS, s. Fig.2). Für hohen und niedrigen Bedarf, wobei letzterer jeweils noch für den bevorzugten Einsatz der Energieträger Biomasse, Kernenergie, Erdgas und Kohle unterschieden wird. Im Szenario Hochbedarf ergibt sich in 2100 eine dreifache Steigerung gegenüber 1990, wobei jeweils etwa 40% durch Kohle und erneuerbare Energie gedeckt werden. Unabhängig von dem bevorzugten Einsatz des jeweiligen Energieträgers ergeben die Modellrechnungen in den niedrigen Szenarien schon in 2050 für die Erneuerbaren einen Beitrag an der globalen Primärenergienutzung von mehr als einem Drittel, der in 2075 auf etwa die Hälfte ansteigt und 2100 deutlich darüber liegt. Während der Anteil an solarem Wasserstoff in diesem Beitrag vergleichsweise gering bleibt, wird der größte Anteil der Biomasse zugeteilt; in 2050 bis zu 180, in 2075 bis zu 270 und in 2100 bis zu 320 EJ (1 EJ (th) = 10<sup>18</sup> J = 23,88 Mio toe). 320 EJ(th) entsprechen mehr als 7 Mrd. toe oder dem

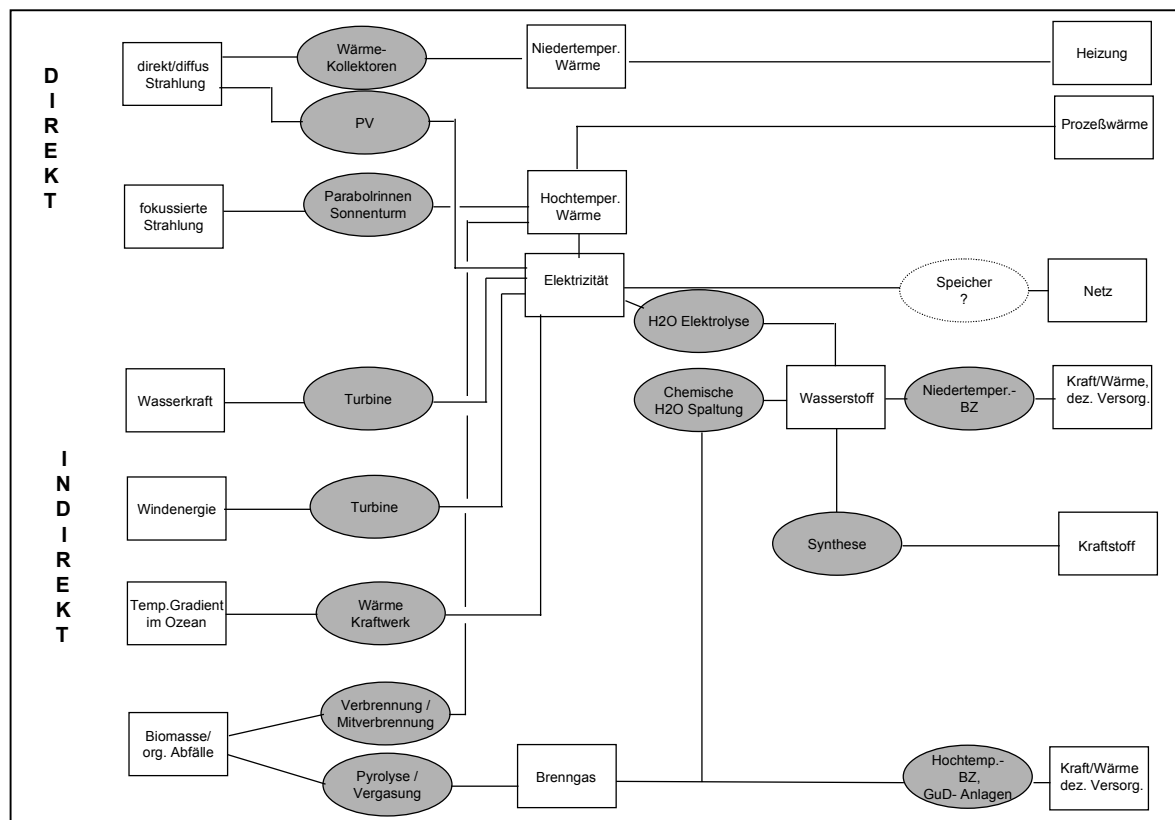
Heizwert von mehr als 16 Mrd. t Brennholz, eine Menge deren nachhaltige Verfügbarkeit kaum vorstellbar ist.

Die SHELL Szenarien kommen zu ähnlichen Ergebnissen und erwarten ab etwa 2030 auf Kosten der Fossilen einen stark ansteigenden Beitrag der Erneuerbaren allerdings mit einem höheren solaren Anteil.

Eine allen Studien gemeinsame Feststellung ist, daß ohne Innovation und große Anstrengungen im Forschungs- und Entwicklungsbereich mit öffentlicher Unterstützung für die erneuerbaren Energien, ihre rechtzeitige Marktverfügbarkeit in Frage steht. Die Deutsche Shell sagt dazu: "Wir brauchen ein großes nationales Forschungsprogramm zur Entwicklung der Wasserstoff-Technologie, eine Bündelung der Kräfte aus Großforschungseinrichtungen, Industrie und Universitäten" [7].

### Erneuerbare Energien

In Fig.3 sind die von der Sonnenenergie im weitesten Sinne ableitbaren Ressourcen mit den bevorzugten Umwandlungspfaden und den wichtigsten Endnutzern zusammengefaßt.



**Fig.3 Direkte und indirekte solare Ressourcen mit den wichtigsten Umwandlungspfaden und Endnutzung**



In der Abbildung ist beispielsweise die mikrobielle Vergärung von Biomasse (Depotie, Kläranlage, Gülle), die über Biogas zur Wärmeerzeugung heute kommerziell genutzt werden kann, aber nur zu unvollständigen Kohlenstoffumsatz führt, nicht erfaßt. Das methanreiche Biogas (~ 60 V% CH<sub>4</sub>, ~ 35 V% CO<sub>2</sub>) könnte allerdings nach Gasfeinreinigung und gegebenenfalls CO<sub>2</sub>-Abreicherung für eine SOFC direkt geeignet sein. Auch die Herstellung von Bio-Ethanol als Kraftstoff kombiniert mit der Vergasung der pflanzlichen Rückstände und der Rückstände aus dem Fermentationsprozeß ist eine Variante, deren ganzheitliche Bewertung noch aussteht.

Für die thermochemische Vergasung von organischen Abfällen bieten sich neben Klärschlämmen als Edukte u.a. Rückstände aus der Lebensmittel- und Getränkeindustrie sowie der Cellulose- und Papierindustrie an (Heizwerte, Asche- und Wassergehalte von Biomassen und Abfällen, Anhang, Tab.A-2).

Eine allgemeine Einschätzung der Chancen der erneuerbaren Energien für die zukünftige Energieversorgung wird in einer Studie der UNDP von 1997 behandelt [1]:

- Für die **Wasserkraft** wird ein „long term economic potential“ von 6000-9000 TWh/a (~ 60% 1995 Elektrizität) angenommen, mit Einschränkungen, was die Realisierbarkeit betrifft.
- Für die **Windenergie** wird das „practical potential“ auf 20000! TWh/a geschätzt, ~ 150% der 1995 Elektrizitätserzeugung (WEC 1994). In Regionen mit guten Windverhältnissen sollen schon jetzt Gestehungskosten erreicht werden, die mit denen eines neuen Kohlekraftwerkes vergleichbar sind (< 4 US-Cents/kWh). Allerdings ist wohl auch für die Windenergie, genauso wie für die Photovoltaik, bei größerem Angebot im Falle der Netzeinspeisung, aber auch als alleinstehende Versorgung, eine Zwischenspeicherung erforderlich, um den zeitlich schwankenden Ertrag auszugleichen.
- Für die **Biomassenutzung** wird vor allem für ländliche Gebiete in Entwicklungsländern ohne Elektrizitätsnetz eine große Chance gesehen. Es wird erwartet, daß über die Vergasung mit Brennstoffzellen und/oder GuD für Kapazitäten bis zu einigen 10 MW (Gesamtwirkungsgrad 40%) Elektrizität unter diesen Umständen zu wettbewerbsfähigen Kosten produziert werden kann. Als Zukunftschance wird die Nutzung von Energiepflanzen aus Plantagen angesehen. (Anmerkung: Unter der Annahme, daß beispielsweise 50% der Halme und Rückstände der Weltgetreide- und Wurzelfruchternte und 50% der Brenn- und Rundholzproduktion mit einer Effektivität von 40% in Elektrizität umgewandelt werden könnten, ergibt sich daraus ein Potential von ca. 3400 TWh, etwa 25% des globalen Elektrizitätsverbrauches von 1995. Welternte1995: 2,6 Mrd. t, World Resources Institut, WRI/UN Food and Agriculture Organization, FAO; Holzproduktion 1995: ~ 2 Mrd. t, WRI/FAO ).
- Die **Photovoltaik**, PV hat ihren Platz auf dem Markt der Elektronik mit geringer Leistung gefunden und ist auf dem Weg in entlegenen Gegenden ohne Elektrizitätsnetz an Bedeutung zu gewinnen. Netzverbundene PV ist heute nicht wettbewerbsfähig. In Europa wird mit Gestehungskosten von mehr als 1 DM/kWh gerechnet; in Deutschland wird PV sogar mit 0,99 DM/kWh subventioniert. In Gebieten hoher Insolation werden allerdings auch sehr viel geringere Preise gehandelt. Wie unterschiedlich die Wirtschaftlichkeit der PV gesehen wird, zeigen die

folgenden beiden Beispiele. Die US Amoco/Enron Solar Company verfolgte ein Projekt in der Wüste von Nevada (100 MW ) bei dem die kWh nur 0,05 \$ kosten sollte (30 Jahre Vertrag, jährlicher Kostenaufschlag 3%). Nach Abzug aller Subventionen kommt das NCPA zu einem Preis von 0,1 \$, der jedoch nicht die wahren PV Kosten widerspiegelt, weil das Projekt in Verbund mit einer Erdgas -Turbine betrieben werden sollte und das Preisangebot offenbar auf einer Mischkalkulation basiert. In Australien wird von der Australian National University seit mehreren Jahren eine solarthermische Versuchs-Anlage mit 400 m<sup>2</sup> Parabolspiegel, Dampferzeuger und 50 kWe Generator betrieben (60 MWeh über vier Jahre, Gesamtwirkungsgrad 11%); die Stromerzeugungskosten werden für eine 20 MWe Anlage auf 0,1 bis 0,15 DM/kWh geschätzt (CADET, Technical Brochure No. 105). Für PV und auch für die konzentrierte solar-thermische Nutzung ist der Verbund mit einem Energiespeicher unumgänglich. Dazu wird für größere Kapazitäten über Elektrolyse hergestellter Wasserstoff präferiert, dessen Kosten mit PV Elektrizität heute allerdings 10 bis zu 40 mal höher geschätzt werden, als die über Methan - Reformierung [2].

In Tab.1 werden erneuerbare Ressourcen zur Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Bewertungskriterien verglichen. Grau abgesetzt sind die entsprechenden Daten für die endliche Ressource Erdgas aufgeführt; das zumindest für den Zeitraum bis 2050 hohe Potential ergibt sich aus der Abschätzung der konventionellen Reserven (s. Legende der Tab.1).

	Geschätztes global realisierbares Potential <sup>1)</sup> TWh/a	Elektrizitätsertrag pro Landfläche (Lebenszyklus) GWh/ha/a [8]	CO <sub>2</sub> -Emissionen (Lebenszyklus) <sup>4)</sup> [9] kg/GWh	Materialverbrauch (Lebenszyklus) Kg/GWh [9, gerundet]			Wasserstoff Herstellungskosten DM/Nm <sup>3</sup> [2b]	Entwicklungsstand
				Eisenerz	Kupfererz	Bauxit		
<b>PV</b>	?	0,7	141-183	4200-40500	215-520	250-4770	3-6 <sup>9)</sup>	Demo-Anlagen
<b>Wasserkraft</b>	6000-9000 [1]	6,5	12-20	1500-2800	10-13	16-19	0,34 <sup>9)</sup>	kommerziell
<b>Wind</b>	20000 [1]	0,2 -18	24-39	5150-10800	90-200	210-530	1,4 <sup>9)</sup>	kommerziell
<b>Biomasse</b>	3400 <sup>2)</sup>	0,015 <sup>5)</sup>	~ 20 [8]	950 <sup>6)</sup>	26 <sup>6)</sup>	28 <sup>6)</sup>	0,3 <sup>5,8)</sup>	Einzelne Pilotprojekte <sup>10)</sup>
<b>Erdgas</b>	~ 25000 <sup>3)</sup> [8]	35 <sup>7)</sup>	424	1810	12	33	0,15	kommerziell

<sup>1)</sup> unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Aspekte sowie der öffentlichen Akzeptanz, <sup>2)</sup> Annahme: 50% der pflanzlichen Rückstände der Weltemitte (Getreide u. Wurzelfrüchte 1995) sowie 50% der Brenn- u. Rundholzproduktion (Welt 1995) werden mit 40% Effektivität (Vergasung/BZ, GuD) in Elektrizität umgewandelt; <sup>3)</sup> Annahme: 393 Mrd. toe [1] remaining recoverable conventional natural gas resources, high (US Geological Survey Estimates, 1995); durchschnittlicher Verbrauch (1990-2050, Vorräte zu ~ 2/3 ausgeschöpft) ca. 178 EJ/a = 25000 TWh/a (WEC/IASA, 1995; Reference), 50% Umwandlungseffektivität; <sup>4)</sup> übrige wichtige Emissionen (z.B. NO<sub>x</sub> u. SO<sub>2</sub>) führen bei verschiedenen Autoren zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen, vgl. z.B. [8] u. [9]; <sup>5)</sup> Vergasung von Miscanthus; <sup>6)</sup> Braunkohlenverstromung; <sup>7)</sup> Kohle; <sup>8)</sup> Anlage 300 MWth; <sup>9)</sup> gekoppelt mit Elektrolyse; konvert. alkal. Elektrolyse, 100 Nm<sup>3</sup>/h, Wirkungsgrad 70%, ~ 0,7 DM/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> [Ullmann 1999, 4.61, Fig. 61]; <sup>10)</sup> Vergasung, Kraft/Wärme

**Tab.1 Potential und Bewertungskriterien erneuerbarer Energien im Vergleich mit Erdgas**

Mit Abstand das größte Potential wird für die Windenergie gesehen; im Falle der Wasserstoffherzeugung über Elektrolyse wird allerdings mit hohen Kosten gerechnet. Die Abschätzung des vergleichsweise niedrigen Potentials für die Biomasse wurde aus der angenommenen Teilnutzung der pflanzlichen Rückstände und der Holzproduktion abgeleitet (s. oben). Allerdings könnte mit Energie-Plantagen eine bedeu-

tende Steigerung erreicht werden. Eine zuverlässige ganzheitliche Bewertung dazu, ist den Autoren nicht bekannt.

Die Einschätzung der zukünftigen Rolle der PV ist am unsichersten, nicht zuletzt deshalb, weil zumindest heute noch die Kosten extrem hoch sind, wie die Spalte Wasserstoff - Herstellungskosten zeigt. Auch die ökologischen Belastungen durch die CO<sub>2</sub>-Emissionen (Herstellung der Systeme) und durch den Materialverbrauch sind um Faktoren höher als bei den anderen erneuerbaren Ressourcen.

Der Elektrizitätsertrag pro ha ist bei der Biomasse mehr als zehnmal geringer als für die PV. Das Kriterium ist jedoch für einen bewertenden Vergleich wenig hilfreich. Weil nach Ernte und Transport der Biomasse ein Edukt mit gespeicherter Sonnenenergie ( $6\text{CO}_2+6\text{H}_2\text{O}+\{h\nu\} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{O}_2$ ,  $\Delta H_r^0$  2744 kJ Mol<sup>-1</sup>; Heizwert > 50% der Braunkohle, wasserfrei ca. 18 MJ/kg) für die Umwandlung in Wasserstoff bereitsteht, dessen Kosten auch für ein räumlich begrenztes Einzugsgebiet mit 10-20 km Radius zumindest im Vergleich mit Heizöl, gering sind. Dagegen muß die von der mit viel Aufwand und teuer hergestellten photoelektrischen Zelle abgegebene Energie noch umgewandelt werden, um die Wasserspaltung mit Elektrolyse zu ermöglichen.

In der Tab.2 wird die aufzuwendende Reaktionsenthalpie für die endotherme Wasserspaltung verschiedener Reaktionen verglichen. Pro Mol Wasserspaltung ist die thermodynamisch berechnete, erforderliche Energie für Glucose und Vanillin (Vertreter für Cellulose und Lignin, den Hauptbestandteilen von Biomasse) zehnmal geringer als für die thermische bzw. elektrochemische Wasserspaltung. Dabei stammt bei vollständiger Umsetzung zu CO<sub>2</sub> die Hälfte bzw. drei Viertel des gebildeten Wasserstoffes aus dem Wasser. Bei Temperaturen über 500°C ist die Vergasung von Glucose und Vanillin deutlich exergon (s. Spalten Gleichgewichtskonstante bzw. Gibbs Energie, Tab.2).

	Mole H <sub>2</sub> aus der Wasserspaltung pro Mol Produkt-H <sub>2</sub>	Reaktionsenthalpie $\Delta H_r^0$ / kJ Mol <sup>-1</sup> Reaktionswasser	Gleichgewichtskonstante, lg K <sub>p</sub> 800 K	Gibbs Energie $\Delta G$ / kJ Mol <sup>-1</sup> 800 K
<b>H<sub>2</sub>O (g) = 0,5 O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	1	242	- 13,5	221
<b>H<sub>2</sub>O (l) = 0,5 O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	1	286	- 40,4 (300 K)	237 (300 K)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>+12H<sub>2</sub>O=6CO<sub>2</sub>+19H<sub>2</sub> (Hexan)</b>	0,63	59,1	11,8 33,3 (1500K)	155 -236
<b>C+2H<sub>2</sub>O=CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub> (Graphit)</b>	1	45,1	-1,1 1,6 (1500 K)	44,4 - 46,0 (1500 K)
<b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>+13H<sub>2</sub>O=8CO<sub>2</sub>+17H<sub>2</sub> (Vanillin)</b>	0,76	28,1	28,9	- 136
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>+6H<sub>2</sub>O=6CO<sub>2</sub>+12H<sub>2</sub> (Glucose)</b>	0,5	26,4	47,1	- 415
<b>Na (s)+H<sub>2</sub>O = NaOH+0,5H<sub>2</sub></b>	1	- 126	8,4 (300 K)	- 52 (300 K)

**Tab.2 Reaktionsenthalpie und Gibbs Energie (freie Reaktionsenthalpie) für die Wasserspaltung**

Dies bedeutet, daß die Wasserspaltung mit Biomasse zur Wasserstoffherstellung energetisch der thermischen oder elektrolytischen Wasserspaltung vorzuziehen ist, was letztlich auch die niedrigen Wasserstoffkosten in der Tab.1 erklärt, die etwa denen aus billiger aber begrenzter Groß-Wasserkraft mit Elektrolyse großen Durchsatzes entsprechen. Darüber hinaus werden für die Biomasse insgesamt gesehen auch

die geringsten ökologischen Belastungen erwartet, wie Tab.1 zeigt. Deshalb ist die *Bereitstellung einer zuverlässigen Vergasungstechnologie für die Herstellung von Wasserstoff mit hohem Gaswirkungsgrad und minimierten Emissionen / Immissionen ein notwendiges und aussichtsreiches Unternehmen. Neben der Biomassevergasung wird im laufenden Jahrhundert die Kohlevergasung mit den gleichen Zielen und auf den gleichen Verfahrensprinzipien beruhend, eine wesentliche Rolle spielen müssen.* Es empfiehlt sich deshalb, die Entwicklungsarbeiten für die Biomasse und die Kohle in enger Abstimmung durchzuführen.

Aus der Spalte Entwicklungsstand (Tab.1) wird allerdings überraschend deutlich, daß für die Technologieentwicklung in der Vergangenheit vergleichsweise wenig unternommen wurde; erst seit Ende der 90er Jahre ist hier weltweit eine Änderung zu beobachten. Die meisten diesbezüglichen Projekte sind der Verbrennung und Co-Verbrennung gewidmet. Einen Überblick über die aktuellen deutschen Aktivitäten vermittelt der Tagungsbericht der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle, DGMK [10].

## **2. Industrielle Verfahren zur Wasserstoffherstellung**

Der globale Wasserstoffverbrauch betrug Anfang der neunziger Jahre ~ 500 Mrd. Nm<sup>3</sup>/a (~ 120 Mio toe) [2a] und zeigt insbesondere bei der Erdölverarbeitung für wasserstoffreichere Kraftstoffe eine steigende Tendenz. Etwa 40% davon gehen in die Ammoniaksynthese, der Rest verteilt sich im wesentlichen auf die Petrochemie, die Methanol- und Oxosynthese sowie die Metallurgie.

Neben den industriellen Verfahren zur Wasserstoffherstellung, die überwiegend auf Reformierung/Vergasung fossiler Brennstoffe und Rückständen aus der Erdölverarbeitung basieren, wird eine Reihe anderer Entwicklungen erforscht, von denen die wichtigsten im folgenden genannt werden.

Der weitaus größte Anteil des Wasserstoffes wird derzeit durch Reforming von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus Erdgas, produziert. Während des letzten Weltkrieges hat die vorwiegend in Deutschland entwickelte Kohlevergasung für die Herstellung von Synthesekraftstoffen eine bedeutende Rolle gespielt. Heute erleben die zahlreichen dazu entwickelten Verfahrensvarianten eine Renaissance. Einerseits für die Vergasung von Rückständen aus der Erdölverarbeitung und andererseits für die effiziente Kohleverstromung. Mit IGCC-Anlagen ermöglicht die im Carnot-Zyklus wirksame obere Temperatur von mehr als 1000°C in der Gasturbine in Kombination mit einem Dampfkreislauf höhere Wirkungsgrade als mit einem Dampfkreislauf allein. Bei der Kohleverstromung wird das entstehende Brenngas in Gasturbinen mit gekoppeltem Dampfkreislauf (GuD) genutzt. In jüngster Zeit werden damit Gesamtwirkungsgrade von über 40% bei geringeren Emissionen (S, NO<sub>x</sub>, Staub) erreicht [11, 12]. Betriebsergebnisse, insbesondere zur Langzeitzuverlässigkeit (Verfügbarkeit) dieser Verfahren sind nur vereinzelt bekannt geworden. Das Gas mit H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> als Hauptbestandteilen ist prinzipiell auch für Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) geeignet. Für eine Nutzung in der Niedertemperatur-Brennstoffzelle (PEMFC), in der nur Wasserstoff oxidiert werden kann, muß das im Rohgas enthaltene CO durch Wasserspaltung und katalytische Oxidation bis auf die restriktive Spezifikation von <100 ppm reduziert werden. In der Tab.3 sind wichtige Reinheitsspezifikationen der Speisegase für die Gasturbine und Brennstoffzellen zusammengestellt.

	Staub ppm(w)	Teer ppm(w)	CO ppm	Summe Na+K ppm(w)	H <sub>2</sub> S ppm(v)	HCl ppm	V ppm (w)	Pb ppm (w)	Höhere KW V%
<b>Gasturbine (Erdgas) [12]</b>	≤ 20 ges. ≤ 1,5 (d~10µm)	5 [13]		≤ 0,3	≤ 10	? Cl: 2,45 [12a]	≤0,5	1	≤ 10
<b>PEMFC [13]</b>			10...100						≤ 0,5 (CH <sub>3</sub> OH)
<b>SOFC [13]</b>			verträglich		< 1 <2000 [14] (H <sub>2</sub> S/COS)	< 1 [14]			

**Tab.3 Wichtige Reinheitsspezifikationen für die Speisegase [12-14]**

Die Angaben für die Brennstoffzellen sind unvollständig, was auf die noch nicht ausreichenden Langzeiterfahrungen zurückzuführen ist.

Durch Anpassung sollten mit den bestehenden Verfahren zur Gasreinigung (Überblick in [16]) sogar noch restriktivere Spezifikationen erreicht werden können, allerdings auf Kosten von Energieverlust. Die direkte Reinigung im heißen Rohgas könnte solche Verluste umgehen, wenn es gelingt zuverlässige Verfahren zur Heißgasreinigung zu entwickeln.

Weniger als ein Zehntel des gesamten Wasserstoffes wird heute elektrolytisch mit billiger Elektrizität aus Groß-Wasserkraftanlagen produziert.

## Vergasung und Reforming

### Chemische und reaktionstechnische Modellvorstellungen

Die festen kohlenstoffhaltigen Edukte der Vergasung unterscheiden sich neben ihren unterschiedlichen Wasser- und Aschegehalten auch ganz wesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung, was aus den Summenformeln der folgenden Beispiele zu ersehen ist.

Anthrazit,	$\sim\text{CH}_{0,45}\text{O}_{0,03}$	H <sub>2</sub> O ~1 G%,	Asche ~3 G%
Braunkohle,	$\sim\text{CH}_{0,8}\text{O}_{0,25}$	H <sub>2</sub> O 15-65 G%,	Asche 1-60 G%
Biomasse,	$\sim\text{CH}_{1,45}\text{O}_{0,65}$	H <sub>2</sub> O 15-95 G%,	Asche 0,3-7 G%
Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$			

Die Inkohlung von pflanzlichem Material wird als ein Deoxygenierungs- / Aromatisierungs-Vorgang angesehen. Der unterschiedliche Inkohlungsgrad (vom Anthrazit bis zum Torf) drückt sich vor allem im Sauerstoffgehalt aus, der in funktionellen OH-, CO-, COC-, COOH- und OCH<sub>3</sub>-Gruppen gebunden ist und im Torf mehr als 30% erreicht [15]. Als Konsequenz zeigen die Edukte stark unterschiedliche Reaktivität, die schon bei der Thermolyse deutlich wird, die nach der Entwässerung den zweiten Schritt im Reaktionsablauf darstellt. Dabei werden niedersiedende Bestandteile verflüchtigt, die im Edukt enthalten oder durch Spaltung (Cracken) - zuerst der oxygenierten Brücken - entstanden sind. Darüber hinaus werden die letztlich unerwünschten Zwischenprodukte Öl, Teer und Koks gebildet, die über nachfolgende heterogene

Reaktionen (z.B. Reaktionen 2 und 3 in Tab.4) bei hohen Temperaturen (bis etwa 2000 K in Flugstromvergasern) und homogene Reaktionen (Reaktion 4 für optimale Wasserstoffausbeute, homogene Wassergasreaktion) im Reaktor umgesetzt werden müssen, wenn vollständige Vergasung das Ziel ist. Die Reaktionsabläufe bei der Thermolyse werden vereinfacht durch folgende Sequenz wiedergegeben:

### **THERMOLYSE / PYROLYSE**

Entwässern ..... Verflüchtigen  $\rightleftharpoons$  KW, oxygen. Verbindg., Öl ..... Cracken  $\rightleftharpoons$  CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, C, Teer

Nr.		$\Delta H_r^0 / \text{kJMol}^{-1}$	$\lg K_p$ (800 K)	
1	$\text{C} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$	-394	25,8	
2	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131	-1,6	Heterogene Wassergasreaktion
3	$\text{C} + \text{CO}_2 \Rightarrow 2\text{CO}$	172	-2,0	Boudouard Reaktion
4	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,4	0,5	Homogene Wassergasreaktion, shift reaction
5	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206	2,2	Methanisierungsreaktion
6	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2$	158	47,1	Glucose - Reforming
7	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \Rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$	-335	52,3	Glucose - Spaltung
8	$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	75,4	-0,6	Methan - Spaltung
9	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	-2,2	Methan - Reforming
10	$\text{C}_6\text{H}_6 + 12\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 6\text{CO}_2 + 15\text{H}_2$	458	7,0	Benzol - Reforming
11	$2\text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	64,9	-4,9	Ethan - Bildung

**Tab.4 Wichtige Reaktionen bei der Vergasung / Reforming**

Die Reaktionen 1 - 4 (Tab.4) stellen einen einfachen kompletten linear unabhängigen Satz von Gleichungen zur Beschreibung der Vergasung ohne Berücksichtigung der Methanbildung dar.

Die Wasserspaltung durch CO, die auch shift-reaction genannt wird, ist schwach exotherm und exergon unter 1000 K. In der Praxis wird die Reaktion mit Katalysatoren zweistufig durchgeführt (Cr-Fe-oxid bis 970 K und Cu-Cr-oxid oder Co/Mo-sulfid für niedrigere Temperaturen, 500 K).

Neben Druck und Temperatur hat auch die Aufheizrate im Reaktor wesentliche Bedeutung für das Produktspektrum der Thermolyse. Beim schnellen Aufheizen und kurzer Verweilzeit in der heißen Zone werden bevorzugt ölige Produkte und weniger Gase gebildet. Dieser Mechanismus ist nur sehr unzureichend verstanden.

Die Umsatzraten werden außerdem durch die Stückigkeit der Edukte (Wärme- und Stofftransport, Porendiffusion) und durch katalytisch wirksame Aschebestandteile (Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle) auch schon im Thermolyseschnitt beeinflusst. Bei Temperaturen zwischen 900 und 1200 K wird die chemische Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Zwischen 1200 und 1500 K ist die Diffusion der Reaktanden in die Poren der langsamste Schritt und darüber wird die Diffusion durch Grenzschicht am Kohlekorn als geschwindigkeitsbestimmend angesehen [20]. Ein orientierender Vergleich der relativen Reaktivitäten bei der Vergasung zeigt folgendes Bild: Steinkohlen-Koks 0,17 - 0,29, Anthrazit 0,48, bituminöse Kohle 1,

Braunkohle 5,9 und Holz 3,9 [16]; Gehalt an flüchtigen Bestandteilen s. Anhang, Tab.A-2.

Die Reaktionssequenz der parallel und seriell ablaufenden Vorgänge ist nicht allgemein festlegbar, weil die Makrokinetik mit Wärme- und Stoffübergang nur sehr unzureichend beschrieben werden kann und wie oben erläutert für die verschiedenen Edukte von zahlreichen Einflußgrößen abhängt. Das gilt insbesondere für die Vorgänge während des Thermolyseschlusses. Die aus der Literatur bekannten kinetischen Untersuchungen sind für eine Reaktorauslegung nur sehr begrenzt brauchbar und meist nur für einen engen Parameterbereich und für den verwendeten experimentellen Aufbau gültig. Die Thermolysekinetik wird meist mit Gleichungen erster Ordnung folgender Form beschrieben:

$$dV/dt = k_0 \exp(-E_A/RT)(V^* - V),$$

worin  $V$  für die Menge des gebildeten Produktes z. Zeit  $t$  und  $V^*$  für die Menge nach  $t \rightarrow \infty$  steht [16, Chapter Gas Production 4.1.2]. Diese sehr vereinfachte Ratengleichung unterstellt, daß die Verflüchtigung exponentiell erfolgt. Untersuchungen wurden beispielsweise für die Teer-, Methan- und Wasserstoffbildung an einzelnen Edukten durchgeführt. Kinetische Daten ( $k_0$ ,  $E_A$ ) für die Thermolyse sind in Reviews zusammengestellt. [z.B. 17].

Die Geschwindigkeiten der heterogenen Vergasungsreaktionen (Glg. 2 und 3 in Tab.4) werden ebenfalls mit einfachen Differential-Gleichungen beschrieben; Untersuchungen dazu s. z.B. [18].

Bei höheren Temperaturen sind die Reaktionen zunehmend thermodynamisch kontrolliert, d.h. kinetische Hemmungen verlieren an Bedeutung. Deshalb ist die thermodynamische Analyse der simultanen Gleichgewichte in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Reaktorspeisestromes ein nützliches Unternehmen, das die im Gleichgewicht zu erreichende Gaszusammensetzung zeigt und mit heutigen numerischen Hilfsmitteln einfach zu lösen ist.

Ein Beispiel für die Berechnung eines simultanen Gleichgewichtes findet sich im Abschnitt *Hydrothermales Verfahrenskonzept*, das den Einfluß der Hauptparameter veranschaulicht und das Ergebnis mit experimentellen Befunden in einem Rohrreaktor vergleicht.

Die Umsetzung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen (einschließlich schwerem Naphtha) mit Wasser:



wird Reforming genannt und mit Ni-Katalysatoren durchgeführt. Reforming von Erdgas in allothermen Reaktoren ist umfassend experimentell untersucht und technisch genutzt. Im Vergleich mit der heterogenen Vergasung, werden die Vorgänge im Reaktor gut verstanden [19, 19a], das gilt auch für die partielle Oxidation, der Alternative zum Reforming. Das simultane Gleichgewicht der Reaktionen 4 und 9 in Tab.4 dominiert die Vorgänge.

Die Produktgaszusammensetzung wird neben  $T$  und  $P$  ganz wesentlich durch das Wasser / Erdgas - Verhältnis im Eduktstrom bestimmt (s. Berechnungsbeispiel, Abschnitt *Hydrothermales Verfahrenskonzept*).

Der katalytische Umsatz ist bei niederen Temperaturen reaktionskontrolliert und bei höheren Temperaturen über  $\sim 1000\text{ K}$  transportkontrolliert. Störende Kohlenstoffabscheidungen resultieren hauptsächlich aus der Boudouard-Reaktion (umgekehrte Reaktion 3) und der Methanspaltung (Reaktion 8). Solche Abscheidungen werden jedoch erst oberhalb  $900\text{ K}$  beobachtet, was kinetisch zu erklären ist. Trägermaterialien sind Aluminiumoxid und Aluminium-Magnesiumoxid. Das wichtigste Katalysatorgift ist Schwefel, der weitgehend aus den Edukten entfernt werden muß; daneben beeinträchtigen As, Schwermetalle und Halogene die Katalysatoraktivität.

## Reaktoren und Verfahren [20].

### Erdgas - Reforming

Fig.4 zeigt die wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten eines Dampf-Reforming Prozesses für Erdgas, der bei Drücken bis zu  $20\text{ bar}$  abläuft. Im ersten Schritt wird zum Schutz des Ni-Katalysators eine Entschwefelung mit Absorbieren oder an einem Zinkoxid-Bett bei  $\sim 400^\circ\text{C}$  durchgeführt; bei Anwesenheit von COS und organischen Schwefelverbindungen kann zusätzlich ein Hydrierungsschritt erforderlich werden, wobei  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet wird. Das Gas wird vor dem Reformier mit Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C} > 2$ ) vermischt und vor den Katalysator - Rohrbündeln allotherm auf etwa  $500^\circ\text{C}$  erhitzt; die Austrittstemperatur beträgt etwa  $850^\circ\text{C}$ . Nach Abkühlung auf  $\sim 350^\circ\text{C}$  wird das CO in einer ersten Hochtemperatur-Stufe ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) Eisenoxid-Katalysatoren und in einer zweiten Niedertemperatur-Stufe ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) über die schwach exotherme homogene Wassergasreaktion (Reaktion 4) abgebaut. Danach folgt eine Naßwäsche mit Ethanolamin, Kaliumcarbonat o.a. zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  und der restlichen Verunreinigungen. In Fig.4 wird die gewünschte Gasqualität mit einer Druckwechseladsorption unmittelbar nach der Hochtemperatur-Stufe, bei der Adsorberbetten im zyklischen Wechsel betrieben werden, erreicht. Für einen Kubikmeter hochreinen Wasserstoff werden  $0,42\text{ m}^3$  Methan unter Berücksichtigung des gesamten Hilfsenergiebedarfes bei dieser Verfahrensweise benötigt [2a].

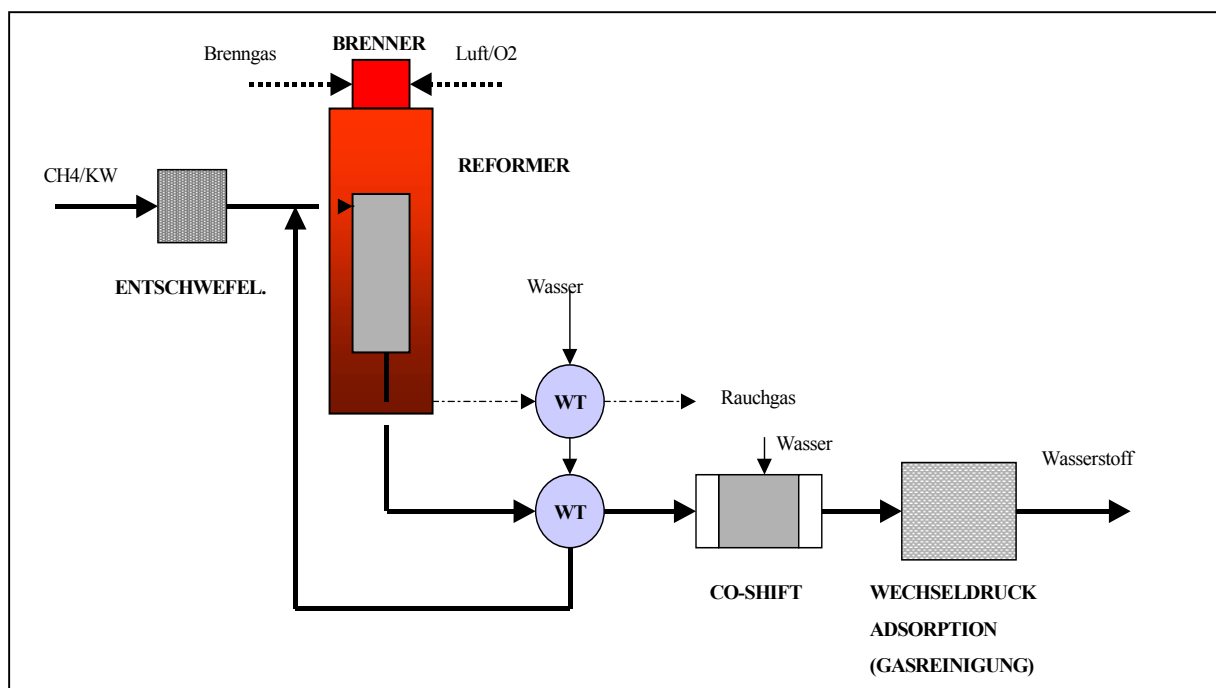


Fig.4 Verfahrensschema zum Erdgas - Reforming



## **Kohle und Rückstandsvergasung**

Die Entwicklung der Verfahren zur Vergasung von Kohle ist in engem Zusammenhang mit den zeitlich früheren Erfahrungen bei der Kokerei-, Leucht- und Stadtgasserzeugung und auch der Verschwelung von Kohle zu sehen (eine Darstellung der geschichtlichen Entwicklung und technische Erläuterungen finden sich im Anhang, **Erläuterungen und Zeittafeln zur Entwicklung der Wasserdampfvergasung und der Gasnutzung**). Die Entstehung der zahlreichen Verfahrensvarianten zur Kohle- und Rückstandsvergasung aus der Erdölverarbeitung (Rektifikationssümpfe u.a.) hat neben der Effizienzverbesserung in erster Linie zwei Ursachen: Anpassung des Verfahrens an die unterschiedliche Qualität der Edukte (Stückigkeit, Wassergehalt) mit ihrem unterschiedlichen Gehalt an Begleitstoffen (Asche) und Optimierung bezüglich der gewünschten Zusammensetzung des Produktgases und dessen weiterer Verwendung (Synthesegas unterschiedlicher Zusammensetzung, Brenngas, Wasserstoffproduktion für die Ammoniaksynthese usw.).

Industriell durchgesetzt hat sich die autotherme Verfahrensweise, d.h. die Vergasungsenergie (Reaktion 2, Tab.4) wird durch Teilverbrennung des Eduktes aufgebracht. Als Reaktortypen werden Festbetten, Wirbelschichten und Flugstromvergaser genutzt, von denen zahlreiche Ausführungsvarianten bekannt sind.

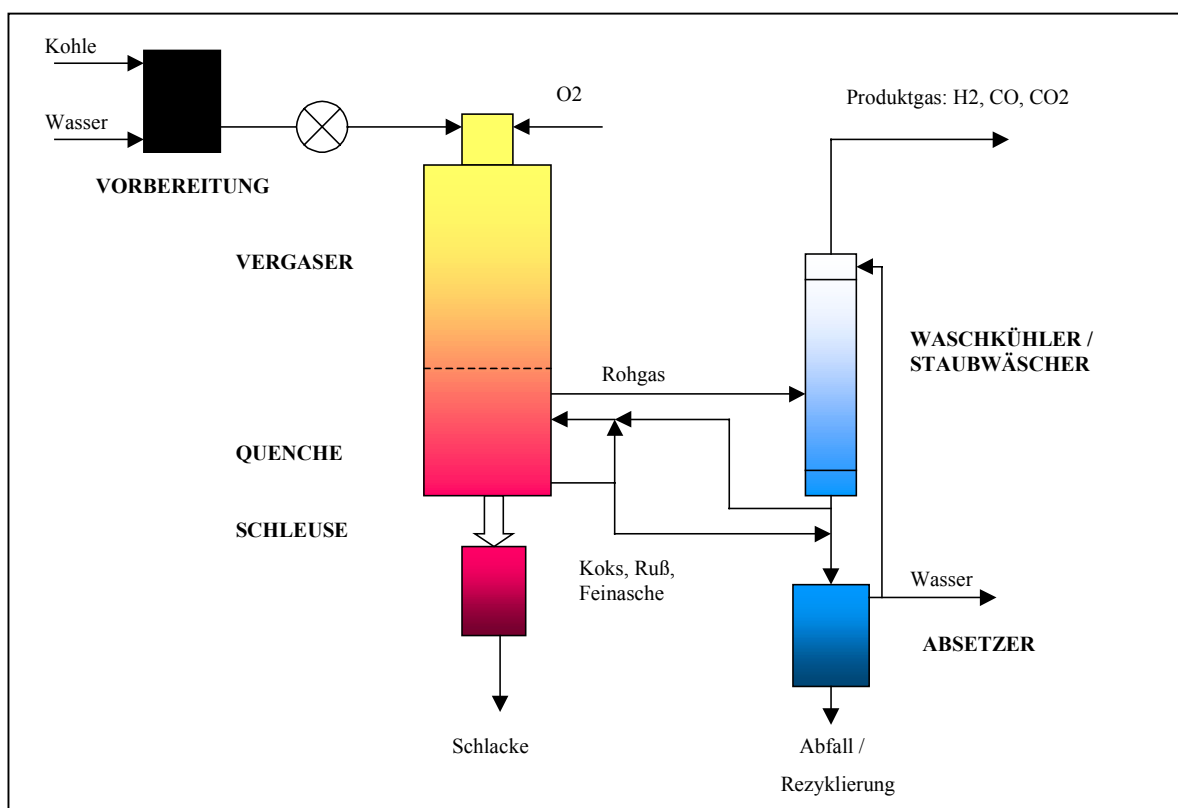
Bei den **Festbetten** kommen Gleich- und Gegenstromreaktoren zur Anwendung. Letztere zeigen im Vergleich mit der Gleichstromvariante höheren Vergasungsumsatz und den besseren thermischen Wirkungsgrad und sie sind unempfindlicher gegenüber der Stückigkeit und dem Wassergehalt der Edukte. Allerdings ist der Teer- und Ölgehalt im Rohgas wesentlich höher als im Gleichstromreaktor.

Bei sehr viel günstigerem Wärme- und Stofftransport zeigt die **Wirbelschichtvergasung** ein einfacheres Betriebsverhalten für den kontinuierlichen Betrieb als das Festbett, wenn die Stückigkeitsgrößen von 0,5 - 8 mm eingehalten werden. Es werden die Varianten stationär und zirkulierend unterschieden. Letztere führt höhere Asche-, Kohle- und Teeranteile im Rohgas mit und erfordert zu deren Abscheidung ein aufwendiges Zyklonsystem aus dem Koksreste rezykliert werden. Verursacht durch Rückvermischung werden höhere Teeranteile im Rohgas mitgeführt als im Gleichstrom - Festbett - Vergaser.

Der **Flugstromvergaser** ist ein Hochtemperatur - Gleichstromreaktor der neben flüssigen nur staubförmige Edukte verarbeiten kann. Durch die sehr hohe Temperatur wird die Teerbildung weitgehend unterdrückt. Durch Rezyklierung der Koksreste im Rohgas kann bei hohen thermischen Wirkungsgraden vollständig vergast werden. In Tab.5 sind die wichtigsten Merkmale der drei Vergasertypen zusammengefaßt.

Für die Wasserstoffherstellung, abgesehen von der Nutzung für die Ammoniaksynthese, wird als Vergasungsmittel reiner Sauerstoff (< 5% N<sub>2</sub>) eingesetzt. Im Flugstromvergaser (Koppers-Totzek- bzw. Texaco- und Shell-Prozeß) kann durch die hohe Vergasungstemperatur die Methanausbeute minimiert werden; das CO wird über die homogene Wassergasreaktion (CO-shift - Reaktor, 4 Tab.4) abgebaut und das Gas einer weiteren Reinigung unterzogen (s. Methan-Reforming, Fig.4). Mit dem Flugstromvergaser (Betriebs-T 1250 - 1400°C, Druck 20 - 80 bar) wird z.B. aus bituminöser Kohle ein Rohgas mit ~36 V% H<sub>2</sub>, ~45 V% CO und 18 V% CO<sub>2</sub> erzeugt.

Fig.5 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema zur Kohlevergasung. Die feingemahlene Kohle wird mit dem Vergasungswasser zu einem förderbaren Brei verarbeitet, auf Betriebsdruck gebracht und dem wassergekühlten Brenner zugeführt. Der Schachtvergaser ist ausgemauert. Die bei der hohen Betriebstemperatur flüssig anfallende Asche wird in der Quenche (Wasserbad) abgekühlt und granuliert. Die Schlacke wird über ein Schleusensystem abgezogen. Die Wärme des teerfreien Rohgases wird in Wärmetauschern (in Fig.5 nicht enthalten) zur Dampferzeugung genutzt. Im Washkühler werden Partikel (Staub) weitestgehend abgeschieden. Der im Rohgas enthaltene Koks und Teile der Flugasche werden in die Quenche oder auch zum Brenner rezykliert. Durch weitgehende Wasserrezyklierung entsteht wenig Abwasser.



**Fig.5 Verfahrensschema mit Flugstromreaktor zur Kohlevergasung (Texaco-Prozeß)**

	Anforderung an Eduktbeschaffenheit	Wichtige Verfahrensvarianten	Vorteile / Nachteile
<b>Festbett, Gegenstrom</b>	Grobe Stückigkeit, unempfindlich gegen variable Wassergehalte	Lurgi-Druckvergaser: Stückige Kohle (Anthrazit bis Braunkohle), 5-30 mm; Luft o. O <sub>2</sub> , Dampf; Betr. Druck 20-30 bar; Entwässerg. +Verflüchtigen bis 700°C, Vergasen bis 900°C, Verbrennungszone 1100°C; Wassermantel z. Dampferzeugung, Waschkühler, Ascheabzug über Drehrost, auch flüssiger Schlackeabzug.	Guter thermischer Wirkungsgrad, hoher Vergasungsgrad; höherer Öl- u. Teeranteil im Rohgas als beim Gleichstrom.
<b>Festbett, Gleichstrom</b>	Grobe Stückigkeit (nichtbackend), empfindlicher bezgl. Wassergehalt		Hohe Rohgas-Temp., daher wenig Öl und Teer im Rohgas; backende Kohle und Schlackenbildung problematisch; therm. Wirkgrd. mäßig.
<b>Wirbelschicht, stationäre und zirkulierende</b>	0,5 - 8 mm, auch backende Kohlen	Winkler-Generator: anfangs bei Normaldruck später bis 10 bar erprobt; mit Luft o. O <sub>2</sub> , Dampf im Rohgas-WT erzeugt; T unter Ascheschmelzpunkt (900°C), höhere T (1100°C) durch Kalkzusatz, vermeidet CH <sub>4</sub> im Produktgas. Synthane-Verfahren: bis 70 bar, hohe CH <sub>4</sub> -Ausbeute.	Sehr guter Wärme- u. Stofftransport; hervorragendes kontinuierliches Betriebsverhalten, durchsatzflexibel; stat.: wenig Staub, Kohle, Teer im Rohgas, zirkul.: mehr Staub, Kohle, Teer, deshalb Rezykl., höhere spez. Leistung
<b>Flugstrom</b>	Feinkörnig, Staub, < 90 µm	Koppers-Totzek: Gleichstromvergaser, anfangs bei Normaldruck; Luft o. O <sub>2</sub> , Dampf von Rohgas-WT; T am Brenner (gekühlt) bis 1800°C, ausgemauerter, gekühlter Reaktor, flüss. Schlackeabzug aus Quenche. Druckvarianten: Prenflo, Saarberg-Otto, Texaco bis 80 bar (siehe Fig.5)	Unabhängig von Inkohlungsgrad des Eduktes einsetzbar; kein Teer und Öl im Rohgas, C-Umsatz bis >99%; thermischer Wirkgrd. ~ 90% (Saarberg-Otto).

**Tab.5 Merkmale der wichtigsten Reaktortypen bei der Kohle- und Rückstandsvergasung (weitere Erläuterungen siehe Anhang)**

Die Kosten der Wasserstoffherstellung durch Erdgas - Reforming oder Kohlevergasung variieren nicht nur mit der Anlagengröße und den Betriebsmittelkosten, sie sind auch ganz wesentlich durch die schwankenden Eduktkosten bestimmt. Sie können beim Erdgas 3/4 und bei der Kohlevergasung 1/3 für Braunkohle und für Steinkohle bis 1/2 der Herstellungskosten ausmachen. Für eine Großanlage mit 100 000 Nm<sup>3</sup>/h wurden für die Bundesrepublik Kosten von 0,23 DM für Erdgas, 0,31 DM für Steinkohle und 0,24 DM für Braunkohle pro Nm<sup>3</sup> Wasserstoff errechnet [Chapter Hydrogen, Fig.59, 16].

## **Wasserelektrolyse [21, 22]**

Für die Elektrolyse von Wasser werden in Großanlagen mit bis zu mehreren 10 000 Nm<sup>3</sup>/h in Verbindung mit billiger Elektrizität aus Groß-Wasserkraft-Anlagen geteilte Filterpressen-Zellen in bipolarer Ausführung mit alkalischen Elektrolyten kommerziell seit vielen Jahren genutzt. Als Kathode dient meistens Stahl, als Anode Ni. Der produzierte Wasserstoff und Sauerstoff ist hochrein (Spuren O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>). Die Elektrolyttemperatur beträgt bis zu 90°C, die Zellspannungen bis zu 2,1 V. Mit steigender Temperatur sinkt die reversible Energie, d.h. die Zersetzungsspannung nimmt ab, während der thermische Anteil anwächst bis in der Summe  $\Delta H_r^0$  (s. Tab.2) erreicht ist. Das bedeutet, daß bei höherer Temperatur teure Elektrizität teilweise durch billigere Wärme ersetzt werden kann. Dies ist ein Grund für die Entwicklungsanstrengungen bei der Dampfphasenelektrolyse.

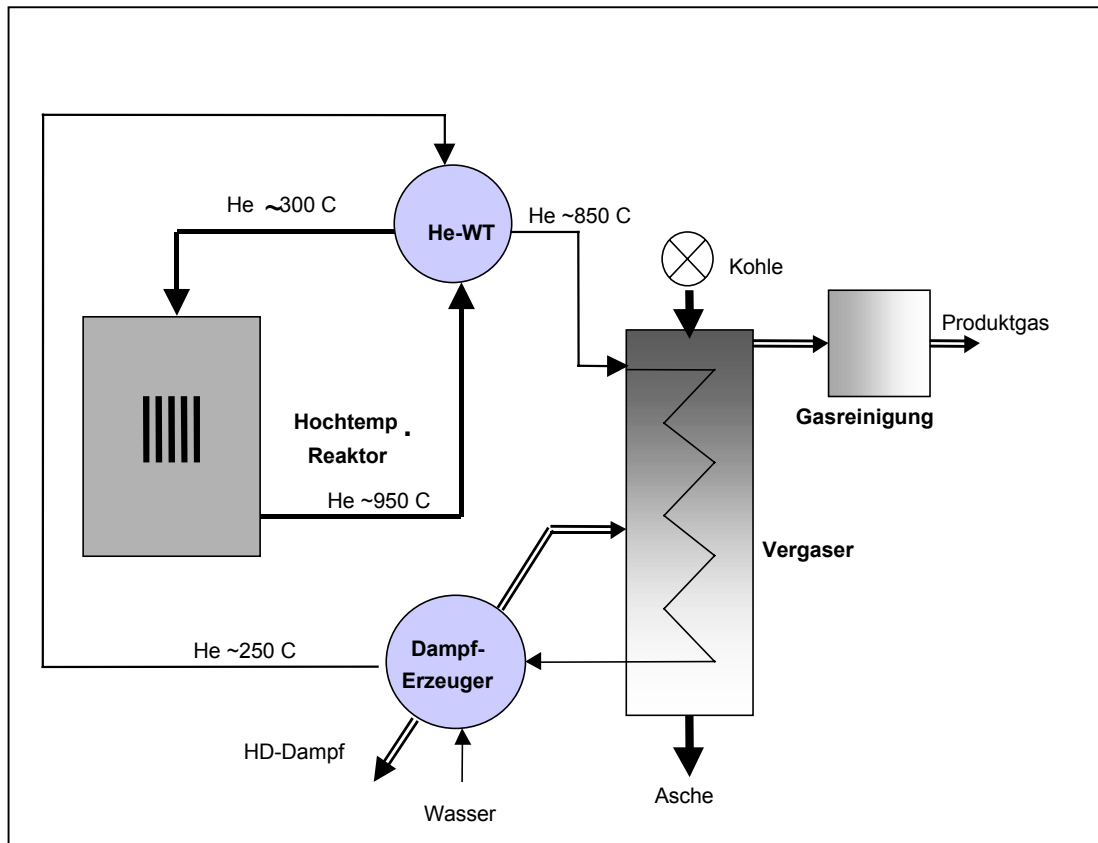
Eine anderes wichtiges Entwicklungsziel bei der Wasserelektrolyse ist die Absenkung der Ohm'schen Verluste im Elektrolyten, was durch Minimierung der Elektrolyt-Schichtdicke erreicht werden kann. Die industriellen Anlagen werden mit Stromdichten von 200 - 300 mA/cm<sup>2</sup> betrieben und es wird mit einem Energiebedarf bis zu 5 kWh/Nm<sup>3</sup> Wasserstoff gerechnet. Auf dem Markt werden inzwischen auch Druckelektrolyse-Zellen bis 200 bar angeboten, was dem Bedarf der Wasserstoffnutzer entgegenkommt (Hydrierung usw.).

Für kleine Produktionsanlagen mit 10-100 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h ist die Elektrolyse bei Stromkosten von 0,09 - 0,15 DM/kWh dem Erdgas - Reforming vorzuziehen. Die Herstellungskosten betragen etwa 0,6 bzw. 1 DM/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Bei größerem Durchsatz ab 1000 - 100 000 Nm<sup>3</sup>/h sinken die Herstellungskosten für das Reforming von etwa 0,5 auf 0,2 DM/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ab und sind niedriger als für die Elektrolyse in großen Anlagen [Chapter Hydrogen, Fig.61, 16].

## **3. Entwicklungsprojekte und Forschungsarbeiten zur Wasserstoff - Herstellung**

### ***Allotherme Kohlevergasung mit nuklearer Wärme***

Ein Beispiel für ein allothermes Kohle-Vergasungsverfahren, das von der KFA Jülich vorgeschlagen wurde und das nukleare Wärme aus dem Hochtemperatur - Reaktor [23] nutzt, ist in der Fig.6 dargestellt. Über einen He/He - Wärmetauscher wird die nukleare Wärme dem Kohle-Vergaser (Betriebsdruck 40 bar) zugeführt und mit der verbleibenden, im Kreis geführten Wärme, Dampf erzeugt, der als Vergasungsmittel dient. Weil die Teilverbrennung der Kohle unterbleibt - die nukleare Wärme bringt die Vergasungsenergie auf - werden bis zu 40% der im traditionellen Verfahren erforderlichen Kohle eingespart und die entsprechenden Emissionen / Immissionen (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> u. andere Schadstoffe) vermieden. Es wird mit einem Gesamt - Nutzungsgrad von 60% und einer Kostenersparnis von 20% gerechnet [24].



**Fig.6 Allotherme Kohlevergasung mit nuklearer Wärme**

Das Verfahren wurde bis zum Maßstab kleiner Versuchsanlagen mit Forschungs- und Industriepartnern entwickelt. Nach Einstellung der Entwicklungen zum Hochtemperaturreaktor wird es zumindest in Deutschland, nicht mehr weiter verfolgt.

### ***Thermochemische Wasserspaltung***

Die rein thermische Spaltung von Wasser erfordert Energie auf hohem Temperaturniveau, wie die Tab.2 zeigt. Bei 800 K hat die *freie* Reaktionsenthalpie noch einen hohen positiven Wert von 221 kJ/Mol (stark endergon). Thermodynamisch berechnet, ist erst bei Temperaturen um 2000 K etwa 1 Mol% des Wassers gespalten. Deshalb konzentrieren sich seit den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts zahlreiche Forschungsaktivitäten darauf, Kreisprozesse von chemischen Reaktionen zu finden, bei denen die Wasserspaltung bei niedrigeren Temperaturen abläuft [25] (< 1000°C, für technische Nutzung erreichbare Temperatur für solare Wärme im Solenturm, [21a]). Dabei soll der Einsatz von elektrischer Energie weitgehend vermieden werden, weil bei der fossilen Elektrizitätserzeugung heute im Durchschnitt 2/3 der eingesetzten Primärenergie verlorengehen. Reversibilität der Reaktionen, ausreichend große Reaktionsrate, verfahrenstechnische Machbarkeit der in der Reaktionskette erforderlich werdenden Trennungen und eine möglichst geringe Anzahl von gekoppelten Einzelreaktionen auf niedrigem Temperaturniveau sind die wichtigsten Voraussetzungen für den Erfolg eines thermochemischen Kreisprozesses.



Die **Photobiologische Wasserstoffherzeugung, PB** beruht auf der Fähigkeit von Algen und Bakterien mit Sonnenlicht  $H_2$  freizusetzen. Dabei werden Protonen mit Hilfe von Enzymen durch Elektronentransfer reduziert (direkte PB Wasserstoffbildung). Die bisher erreichten Bildungsraten sind sehr gering; die untersuchten Systeme sind außerdem gegenüber dem gebildeten Sauerstoff extrem empfindlich, so daß höhere Strahlungsdichten bisher nicht angewendet werden können.

Eine wenig untersuchte Möglichkeit ist die **Spaltung von Schwefelwasserstoff**, der in größeren Mengen als Neben- bzw. Abfallprodukt bei der Entschwefelung von fossilen Brennstoffen und bei verschiedenen anderen chemischen Prozessen anfällt. Die Spaltungsreaktion ist endotherm und erfordert hohe Temperaturen (500 - 800°C, Übergangsmetallsulfide als Katalysator). Deshalb wurden thermochemische Kreisprozesse oder eine in das Reaktionssystem integrierte Abtrennung des Wasserstoffes zur Verschiebung des Gleichgewichtes vorgeschlagen [Chapter Hydrogen, 4.5.4, 16].

#### 4. Wasserstoffherstellung aus Biomasse

Eine detaillierte Darstellung der Entwicklungsaktivitäten findet sich z.B. in [30].

##### Potentielle Mengen

Das World Energy Council, 1993 unterscheidet die Biomasse in zwei Kategorien:

1- traditionelle (nichtkommerzielle), hauptsächlich in den Entwicklungsländern genutzte, mit Brennholz und Holzkohle, Stroh und Reishülsen, anderen Pflanzenrückständen und tierischen Abfällen, sowie

2- moderne (zukünftige Biomassenutzung zum Ersatz von fossilen Brennstoffen), mit Holzurückständen, Bagasse, Siedlungsabfall und Biobrennstoffen einschließlich Energiepflanzen - Rückständen.

In 1990 wurde die globale Biomassenutzung auf mehr als 1 Mrd. toe geschätzt. Für 2020 wird mit ~1,6 Mrd. toe gerechnet, wovon die größten Anteile für Asien als vorwiegend traditionelle und für Lateinamerika mit mehr als der Hälfte moderne Biomasse erwartet werden (Szenarien bis 2100 s. Fig.2).

Das für eine energetische Verwertung in Frage kommende Rest - Biomasse - Aufkommen in Deutschland wird auf 70 - 80 Mio t organische Trockensubstanz (~ 30 Mio toe, mehr als 8% des aktuellen Primärenergieverbrauchs) mit folgenden Hauptanteilen geschätzt [28]:

Stroh/Heu Überschuß	22,6 %
Kartoffel/Rübenkraut	5,2
Gülle u. Festmist	29,7
Klärschlamm	2,6
Küchen/Gartenabfälle	6,3
Papier/Pappeabfälle	6,6
Holzabfälle (Industrie- u. Altholz)	7,7
Waldrestholz	10,4
Pflegegut	3,6
Sonstiges	5,2

Das Müllaufkommen (Hausmüll, Sperrmüll, hausmüllähnlicher Gewerbeabfall) lag 1997 in Deutschland bei ~25 Mio t.

Schätzungen zum Biomasse - Aufkommen für die Niederlande und Europa siehe [29,30].

Heute sind die Bereitstellungskosten der biogenen Edukte für die Vergasung / Wasserstoffherstellung, zumindest im Hochlohnland Deutschland, ohne Berücksichtigung externer Kosten höher als für Importkohle, so daß ihr Einsatz nur mit einem Emissions / Immissions - Minderungsbonus bzw. bei deutlichem Anstieg der fossilen Preise zur Wirtschaftlichkeit führen kann. Wird allerdings unterstellt, daß die Folgen der globalen Erwärmung so ernst zu nehmen sind wie prognostiziert - die Nutzung von Energiepflanzen hat das Potential einer nahezu ausgeglichenen Bilanz bezüglich der Freisetzung von klimawirksamen Gasen - und wird unterstellt, daß die im Vorspann dargestellten Prognosen der zuständigen internationalen Gremien zur Deckung des Energiebedarfes auch nur teilweise eintreffen werden, ist die rechtzeitige Entwicklung einer effizienten und zuverlässigen Technologie zur energetischen Nutzung von Biomasse mehr als nur vernünftig und unterstützt die europäischen Selbstverpflichtungen zur Emissionsreduktion klimawirksamer Gase (s. Komm. d. EG: 2000/0116 COD, Mai 2000). Dies betrifft neben der Elektrizitätserzeugung auch Kraftstoffsynthesen [31], auf die in diesem Aufsatz nicht eingegangen wird. Die Fig.A-1 im Anhang veranschaulicht das Potential der Kraftstoffproduktion via Methanol.

## Verfahrensentwicklungen

Einen Einblick in die internationalen F & E Aktivitäten zur Biomasse Vergasung vermitteln die Projektlisten der Renewable Energy Information, CADDET, die der US-NHA, National Hydrogen Association, eine Monographie zu den europäischen Arbeiten [32], der Deutsche Wasserstoffverband, DWV und die Tagungsberichte der DGMK 2000 und 1998 [10, 33].

## USA

Von den in den Vereinigten Staaten laufenden F & E Aktivitäten, die vom DOE koordiniert und gefördert werden, sind zwei Versuchsanlagen hervorzuheben.

Beim **Hawai Project**, das als Edukt Biomasse unterschiedlichster Qualität (Holzschnitt, Grünschnitt, Reisstroh, Altöl, Cellulose-Abfälle u. Bagasse) verarbeiten soll wird Schwach- ( $5 \text{ MJ/m}^3$ ) bis Mittelgas ( $15 \text{ MJ/m}^3$ ) erzeugt (Luft bzw.  $\text{O}_2$  zur Oxidation). Das Edukt wird nach Vortrocknung über eine Schnecke (Durchsätze von 10 - 40 t/Tag; erreichte Betriebszeiten 110 bis 1500 h) unter Zugabe von Dampf in einen Druck-Wirbelschicht-Vergaser (11 - 35 bar) mit Aluminiumoxid-Granulat als Wärmeüberträger und großem Freiraum zur Separation eingespeist. Die Gasreinigung vor der Turbine soll ausschließlich über eine Heißgasreinigung erfolgen. Nach der ersten Betriebsphase von 110 h wurde Westinghouse 1996 in das Projektkonsortium aufgenommen.

Beim **Vermont Project** wird in zwei Stufen zur Erzeugung eines mittel-kalorischen Gases gearbeitet und es soll über GuD Strom erzeugt werden. Als Edukte sind Holz, Sägespäne, landwirtschaftliche Rückstände und Energiepflanzen vorgesehen. Das Projekt ist erstmals 1998 erfolgreich mit Holz betrieben worden, dabei wurde das Produktgas für Heizzwecke genutzt.



Die getrocknete Biomasse (Auslegung: 200 t/Tag) wird bei Normaldruck in einen von Battelle-Columbus entwickelten Wirbelschicht-Vergaser mit Sand als Wärmeüberträger unter Zugabe von Dampf bei etwa 1000°C vergast. Das Rohgas beladen mit Sand, Koks und Teer wird in einem ersten Zyklon von den Feststoffen getrennt und über einen Teercracker und Wärmetauscher einer Naßwäsche zugeführt. Sand und Koks werden der zweiten Reaktor-Stufe zugeführt, in der Koks mit Luft verbrannt wird und der heiße Sand über ein zweites Zyklon zur ersten Stufe rezykliert wird. Die Leistung der zu installierenden Gasturbine soll 15 MWe betragen. Ergebnisse des ersten Versuchsbetriebes sind im Internet nicht veröffentlicht.

Die Investitionskosten für GuD Erdgasbetrieb werden mit 600 bis 800\$/kWe (18 bzw. 55 MWe) angegeben; die Kosten der Vergaser werden auf 450 bis 650\$/kW geschätzt. Die optimierten Gesamtwirkungsgrade werden mit bis zu 45% erwartet. Für Kalifornien wird mit Biomasse - Kosten von ~25\$/t gerechnet.

### Europa [32]

Neben nationalen Entwicklungsaktivitäten sind in Europa drei größere teilweise EU geförderte Projekte mit Wirbelschichtvergäsern zu nennen, die im Verbund mit Gasturbinen (bis 12 MWe) betrieben werden sollen:

- **ARBRE**, GB im Bau, Normaldruckbetrieb, 10 MWe, Holz, Weide als Energiepflanze; Kelda Group u. TPS (Vergaser); Kosten: 35 MECU Projekt, Biomasse bis 53 ECU/t [34],
- **ENERGY FARM**, Italien im Bau? o. Planung, Normaldruckbetrieb, 12 MWe, Holz, Lurgi u.a.; Kosten: 37 MECU Projekt, Biomasse 57 ECU/t [34a], und
- **BIOFLOW**, Schweden, fertiggestellt, Druckbetrieb, 6 MWe, Holzabfälle, Heißgasreinigung vorgesehen!, Ahlstrom u. Sydkraft; Kosten: 35 MECU Projekt, Biomasse 56 ECU/t [34b]

Darüberhinaus wird in Skandinavien, Värnamo von Carbona Inc. eine Versuchsanlage (Druck; 6 MWe, 9 MWth; Holz u. Forstrückstände) betrieben [34c].

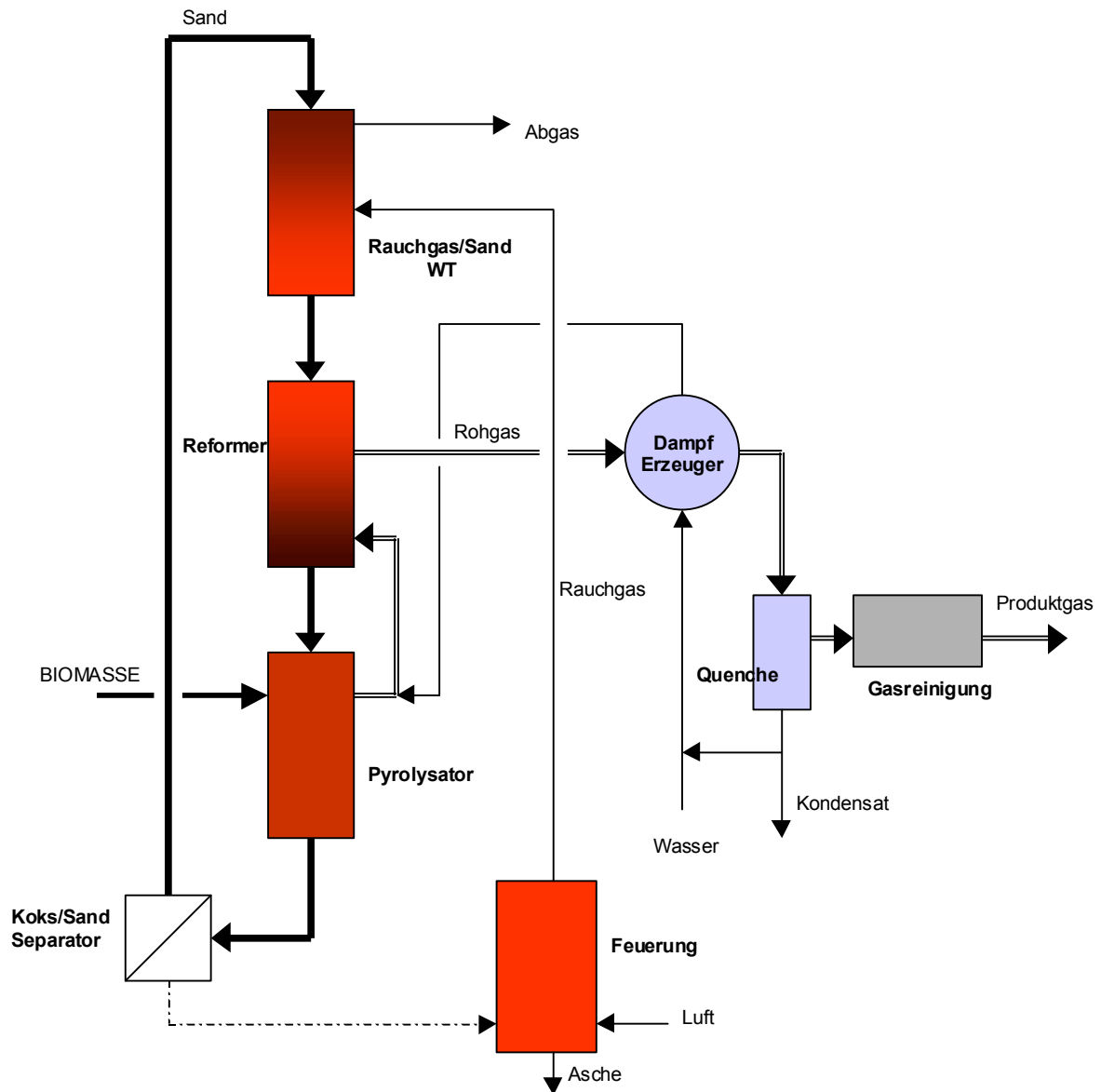
### Deutschland [10, 33]

In Deutschland sind an mehreren Universitäten (Stuttgart, Freiberg, München u.a.) und Institutionen teilweise in Zusammenarbeit mit industriellen Partnern insbesondere ingenieurwissenschaftliche Untersuchungen (Wärme- u. Stofftransport) bis zum halbtechnischen Maßstab an verschiedenen Vergasertypen unterwegs.

Im folgenden soll auf einige Verfahrensvorschläge näher eingegangen werden, für die der Bau von größeren Versuchsanlagen vorgesehen bzw. schon geschehen ist.

Die **Deutsche Montan Technologie Essen, DMT** [10, S. 39 - 46] arbeitet an einem Verfahren mit einem Wärmeüberträger-Kreislauf (Sand, metallisches Granulat), das aus drei Prozeßstufen besteht, s Fig.7.

Die drei Stufen des Verfahrens - Pyrolysator, Reformer und Wärmeträger / Rauchgas-WT sind über den Wärmeträger-Kreislauf verbunden. Die Vergasungswärme wird durch Verbrennung des Pyrolysekokes, der für Biomassen in geringeren Anteilen anfällt als bei der Kohlevergasung, via fest/gasförmig WT mit dem Wärmeträger dem Reformer und anschließend dem Pyrolysator zugeführt. Nach



**Fig.7 Prinzip des "Gestuftes Reforming" der DMT [10]**

wird durch Verbrennung des Pyrolysekokes, der für Biomassen in geringeren Anteilen anfällt als bei der Kohlevergasung, via fest/gasförmig WT mit dem Wärmeträger dem Reformer und anschließend dem Pyrolyseur zugeführt. Nach Trennung von Wärmeträger und Pyrolysekoks wird der Koks der Feuerung zugeführt und der Wärmeträger zum WT rezykliert. Nach Passage des Reformers wird die sensible Wärme des Rohgases zur Dampferzeugung genutzt, das Rohgas gequenchet und zur Gasreinigung geführt. Die Überschüsse des Vergasungsmittels Dampf (allothermer Prozeß; das Rauchgas verdünnt das Produktgas nicht!), die aus der Feuchte der Biomasse, dem Reaktionswasser bei der Pyrolyse und aus dem der Dampferzeugung zugeführtem Wasser entstehen, sollen weitestgehend rezykliert werden (Kondensatrückführung).

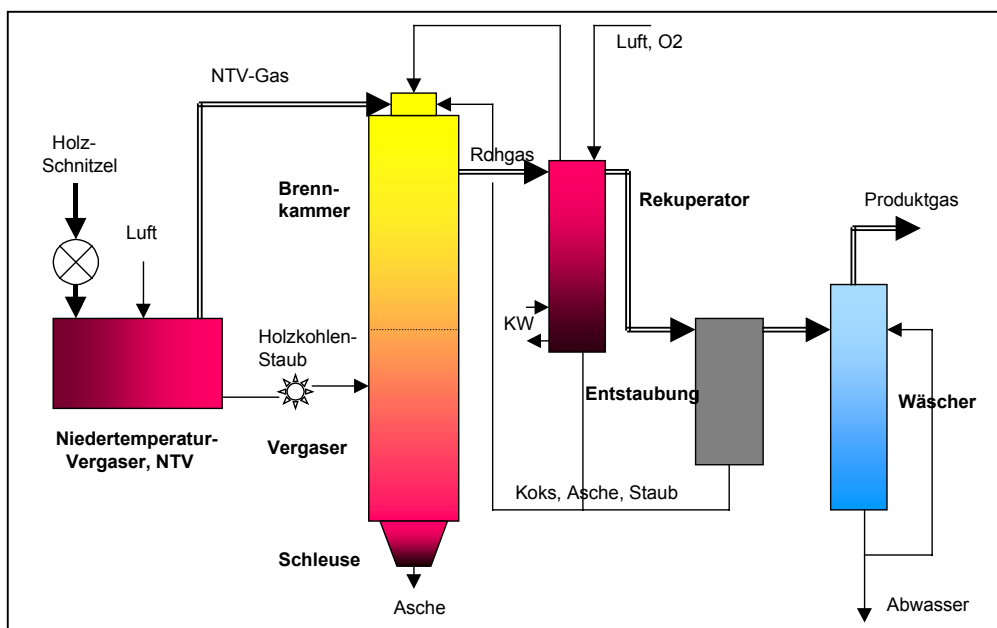
Der Grundgedanke des Verfahrens – auf die Vergasung des Kokes zu verzichten und diesen zur Wärmeerzeugung zu nutzen und Überschüsse zu exportieren – wird reaktionstechnisch begründet. Die heterogene Wassergasreaktion (2, Tab.4) läuft bei Normaldruck sehr viel langsamer ab als die Reaktionen in der Gasphase. Es wird mit einem Produktgas (trocken, 1,5 Nm<sup>3</sup>/kg trockenes Holz) folgender Zusammensetzung gerechnet: H<sub>2</sub> 57, CO 18, CO<sub>2</sub> 24 u. CH<sub>4</sub> 1,5 V%, Heizwert 9 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Die essentiellen Teile des Verfahrensvorschlages sollen in einer 1 MWth (200 kg Holz waf/h) Versuchsanlage (Dr. Mühlen GmbH / NRW-EU-Förderung) noch in diesem Jahr demonstriert werden. Die Prozeßwärme wird dabei über einen Gasbrenner erzeugt, der Koks ausgeschleust und das Produktgas verbrannt. Zur Kreislaufförderung des Wärmeüberträgers ist ein Becherwerk vorgesehen.

Für die Zukunft wird das Verfahren ab einer Anlagengröße von 2,5 MWth für wirtschaftlich gehalten, wenn das Edukt Holz gratis zur Verfügung steht.

Die **UET Freiberg / Bergakademie Freiberg** bearbeitet ein zweistufiges Verfahren mit Flugstromvergaser [10, S. 205-212]. Die Fig.8 zeigt ein Schema des Carbo - V - Verfahrens . Die Wahl der Hochtemperatur-Flugstromvergasung hat ihre Begründung in den restriktiven Gas-Spezifikationen, insbesondere bezüglich des Teergehaltes bei der nachfolgenden Verstromung (Gasturbine, Brennstoffzelle).

Ein weiterer Vorzug des Verfahrens ist die Vergasung des in der ersten Stufe (Niedertemperaturvergasung, NTV) anfallenden Kokes (Kohlenstaub) in der Vergasungszone des Flugstromreaktors, wo das Brennkammergas von bis zu 1500°C auf etwa 800°C abgekühlt werden kann. Das Quenchen erfolgt hier "chemisch" (s. Fig.5), indem die sensible Wärme als Vergasungsenergie genutzt und so in chemische Energie umgewandelt wird ("chemical cooling"). Das trägt zur Effizienzverbesserung bei. Die Koksvergasung ist unter den Verfahrensbedingungen unvollständig und erfordert die Rezyklierung der Reste aus dem Rekuperator und Entstauber (Fig.8). Das zweite wesentliche Merkmal des Prozesses ist die verfahrenstechnisch in zwei Stufen aufgeteilte Vergasung. In der ersten NTV-Stufe (300 - 600°C, Erfahrungen aus der Kohleverschwelung) läuft das Entwässern, Verflüchtigen und Cracken des Eduktes ab. Dieser Vorgang ist im Vergleich mit der partiellen Oxidation und der endothermen Vergasung ein sehr langsamer Vorgang und wird beim Carbo - V - Verfahren deshalb unter Luftzugabe in einer separaten Einheit durchgeführt (autotherme Pyrolyse).



**Fig.8 Prinzip der Flugstromvergasung der UET / Bergakademie Freiberg [10]**

Eine 1 MWth Versuchsanlage wurde 1998/99 über 3000 Stunden mit Holz, organischen Reststoffen und Steinkohle unter Vermeidung jeglicher Teerbildung betrieben.

Auch mit "junger" Steinkohle wurde bei  $T > 900^\circ\text{C}$  kein Teer im Rohgas gefunden; die Schlacke verglast granulatbildend im Wasserbad zu einem eluierfestem Produkt.

Die Brennkammer des Flugstromvergasers wird in das Reaktor-Druckgefäß eingehängt und bildet einen Flammenkäfig, der durch die äußere Medienführung und Strahlungskühlung (ausgemauertes Druckgefäß) einen inneren Schlackepelz bildet. Der Vergasungsteil ist mit Schamotte belegt. Für das chemische Quenchen reicht eine Bauhöhe von 3 - 4 m aus; für eine 500 MW Anlage zur Steinkohlenvergasung wird mit einer Gesamtbauhöhe (Brenner, Brennkammer, Vergaser, Schleuse) von 20 m gerechnet.

Im **Forschungszentrum Karlsruhe** wird nach experimentellen Vorarbeiten an einem Anlagenkonzept zur **Vergasung von Stroh** gearbeitet [s.a. S. Rumpel et al. in 10, S. 291 - 300]. Im Folgendem wird "Stroh" als Synonym für halmartige, dünnwandige und schnell trocknende Biomasse mit niedrigem Wassergehalt benutzt. Beim Heizwertpotential steht Stroh nach Holz an zweiter Stelle. Den weitaus größten Anteil davon macht Getreidestroh aus. Die Welternte an Getreidestroh ist genauso groß wie die Kornernte und beträgt 2,1 Mrd. t/a. Das entspricht einem Heizwert von etwa 1 Mrd. toe. Etwa die Hälfte wird nicht als Streu, Rauhfutter, Humusbildner u.a. benötigt. Daher steht dieses Reststroh als Koppelprodukt der Nahrungs-, Futtermittel- und Industriepflanzenproduktion praktisch überall ohne zusätzliche Anbau- und Erntekosten relativ preiswert und in verlässlicher Menge pro Kopf zur Verfügung. Das Energiepotential dieses Strohteils entspricht etwa 4% des Welt-Primärenergieverbrauches.

In Deutschland beträgt die Getreideernte 45 Mio. t/a. Bei dem Korn-/Strohverhältnis von 1,2 in unserer Intensivlandwirtschaft macht die Hälfte des Strohs 18 Mio. t aus. Dieses Energiepotential entspricht 2% des deutschen Primärenergieverbrauches. Mit zusätzlichen trockenen Restbiomassen aus der Landwirtschaft läßt sich dieser Prozentsatz auf 2,5 bis 3% aufstocken.

Im Vergleich zu Holz hat Stroh einige unangenehme Eigenschaften. Strohballen haben nur eine Dichte von  $0,1 \text{ t/m}^3$ , was Transport und Lagerung verteuert. Die Zusammensetzung des großen Lignocellulose - Anteils von Stroh und Holz ist praktisch gleich  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O})_2$  (waf). Aber alle schnell wachsenden Biomassen, wie Gräser, Getreide und Blätter enthalten mehr Asche und Heteroatome (N, S, Cl usw.) als Holz. Diese Bestandteile werden für das schnellere Wachstum in höherer Konzentration benötigt. Vor allem die Asche-, Kalium- und Chlorgehalte in Gras oder Stroh sind rund eine Größenordnung größer als in Holz ohne Rinde. Insbesondere die höheren Kalium- und Chlorkonzentrationen verursachen technische Probleme bei der Verbrennung oder Vergasung:

- Die höhere HCl-Konzentration in den Rauch- oder Brenngasen verursacht (1) Korrosionsprobleme (2) Katalysatorvergiftung bei der Gasreinigung und (3) PCDD/F-Bildung auf der Oberfläche der Flugasche bei der Verbrennung.

- Kalium erniedrigt die Ascheerweichungstemperatur, eventuell bis unter  $700^\circ\text{C}$ . Dies erhöht das Risiko der Reaktorverschlackung durch klebende Ascheteilchen.



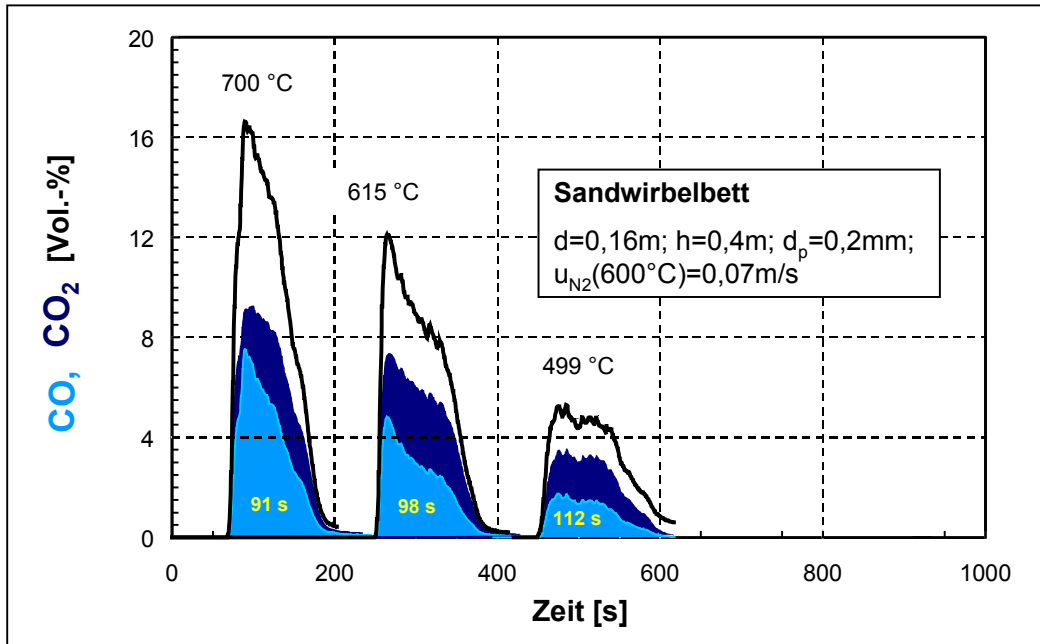


Fig.10 Pyrolyse von Strohpresslingen (12 mm) in einer Sandwirbelschicht  
hellblaues Feld: CO, blau: CO<sub>2</sub>, weiß: Summe [10a]

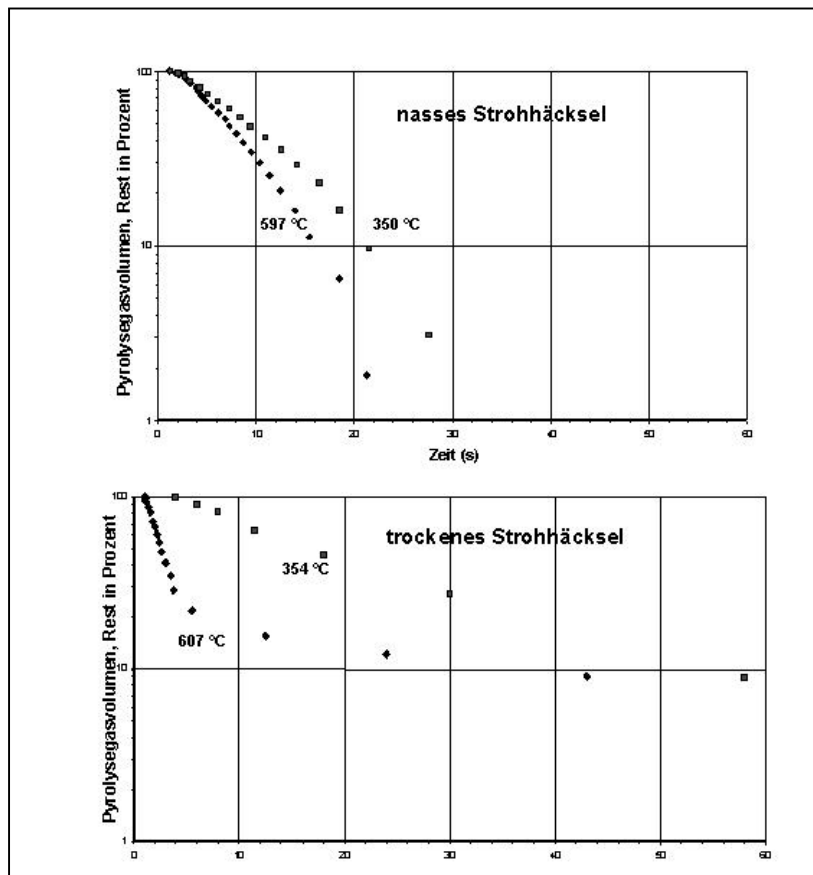


Fig.11 Freisetzungsrates von Pyrolysegas während der Strohhäckselpyrolyse

Dieses Fließschema nützt die speziellen Eigenschaften von Strohhäcksel für eine schnelle Umsetzung aus. Wegen der geringen Halmwandstärke  $\sim 0,5$  mm (zerquetschte Halmknoten) erfolgt die Pyrolyse relativ schnell. Der leichte und spröde Strohkoks kann sehr einfach zu einem feinen Staub für den Flugstromvergaser vermahlen werden. Strohhäcksel selbst läßt sich wegen der Cellulosefasern nicht direkt zu Staub vermahlen. Die Pyrolyse dient also nur der thermischen Versprödung des Ausgangsmaterials.

Am *Forschungszentrum Karlsruhe* wird nach umfangreichen Untersuchungen ein weiteres allothermes, **Hydrothermales Verfahrenskonzept** verfolgt, das einen neuen Weg geht, auf dem in einem Verfahrensschritt eine fast vollständige Wasserspaltung mit nur geringer Methanbildung erreicht werden kann [10, S. 47-56]. Der Prozeß läuft unter hydrothermalen Bedingungen, genauer gesagt, in überkritischem Wasser ab. Weil diese Variante in der Literatur bisher wenig bekannt geworden ist, sollen die experimentellen Befunde und das Konzept der Versuchsanlage zum Abschluß dieses Aufsatzes ausführlicher vorgestellt werden.

Ein wesentlicher Teil der Restbiomasse fällt nass an und enthält bis zu 95% Wasser. Mit der traditionellen Vergasung werden bei hohen Wassergehalten nur noch unakzeptabel niedrige Wirkungsgrade erzielt (80% Wasser:  $\sim 10\%$  Gaswirkungsgrad [35]). Insbesondere für solche nassen Edukte stellt die hydrothermale Vergasung eine vorteilhafte Alternative dar.

Erste Experimente zur Konversion von Kohlehydraten in heissem Hochdruckwasser wurden am MIT durchgeführt [36], gefolgt von Untersuchungen am PNL [37,38] und an der Universität von Hawai [39 - 41]. Am Forschungszentrum Karlsruhe wurden die Experimente zur hydrothermalen Konversion von organischem Material Anfang der neunziger Jahre mit der Thermolyse von tert-Butylbenzol [42] begonnen und mit der Behandlung von Modellverbindungen, realer Biomasse und Abfällen im Batch und in Durchflussreaktoren fortgesetzt [43 - 44,48]. Die verwendeten Autoklaven haben ein Reaktionsvolumen von 100 ml (gerührt;  $T_{\max}$  700°C, 1000 bar) und 1000 ml (geschüttelt;  $T_{\max}$  500°C, 500 bar). Die kontinuierlichen Durchflußapparaturen sind Rohrreaktoren. Eine Miniaturanlage mit einem Volumendurchsatz von 0,03 - 0,2 und eine Versuchsanlage mit  $\sim 15$  l/h [45], die ursprünglich für die überkritische Wasseroxidation gebaut und über mehrere Jahre dafür betrieben wurde ( $T_{\max}$  700°C, 500 bar).

Für den überwiegenden Teil der Experimente zum Einfluss der Hauptparameter – Temperatur, Druck, Verweilzeit und Anwesenheit von Alkalimetall – auf den Umsatz wurden Durchfluss - Rohrreaktoren verwendet.

Tab.7 zeigt den Einfluß der Temperatur auf den TOC- (total organic carbon) Vergasungsumsatz von Glucose (TOC(res) = TOC im wässrigen Effluent). Die bei Temperaturen unter 550°C in beträchtlichen Mengen auftretende Teer- und Rußbildung ist beim TOC-Umsatz bei den Werten in Klammern annähernd berücksichtigt. Die Zugabe von Alkalimetallen, bevorzugt Kalium, beschleunigt offenbar auch im überkritischem Wasser die Reaktion und unterdrückt die Teer- und Rußbildung, was durch die Versuche bei 600°C mit und ohne Zugabe von KOH bestätigt wird. Insgesamt zeigen die Resultate, dass bei Temperaturen  $> 550^\circ\text{C}$  unter Zugabe von Kalium ein vollständiger Umsatz von Glucose erreicht wird und nur Spuren von Teer und Ruß gebildet werden. Im wässrigen Effluent werden mit GC-MS im ppm-Konzentrationsbereich neben Phenolen hauptsächlich niedere aliphatische Ketone identifiziert.

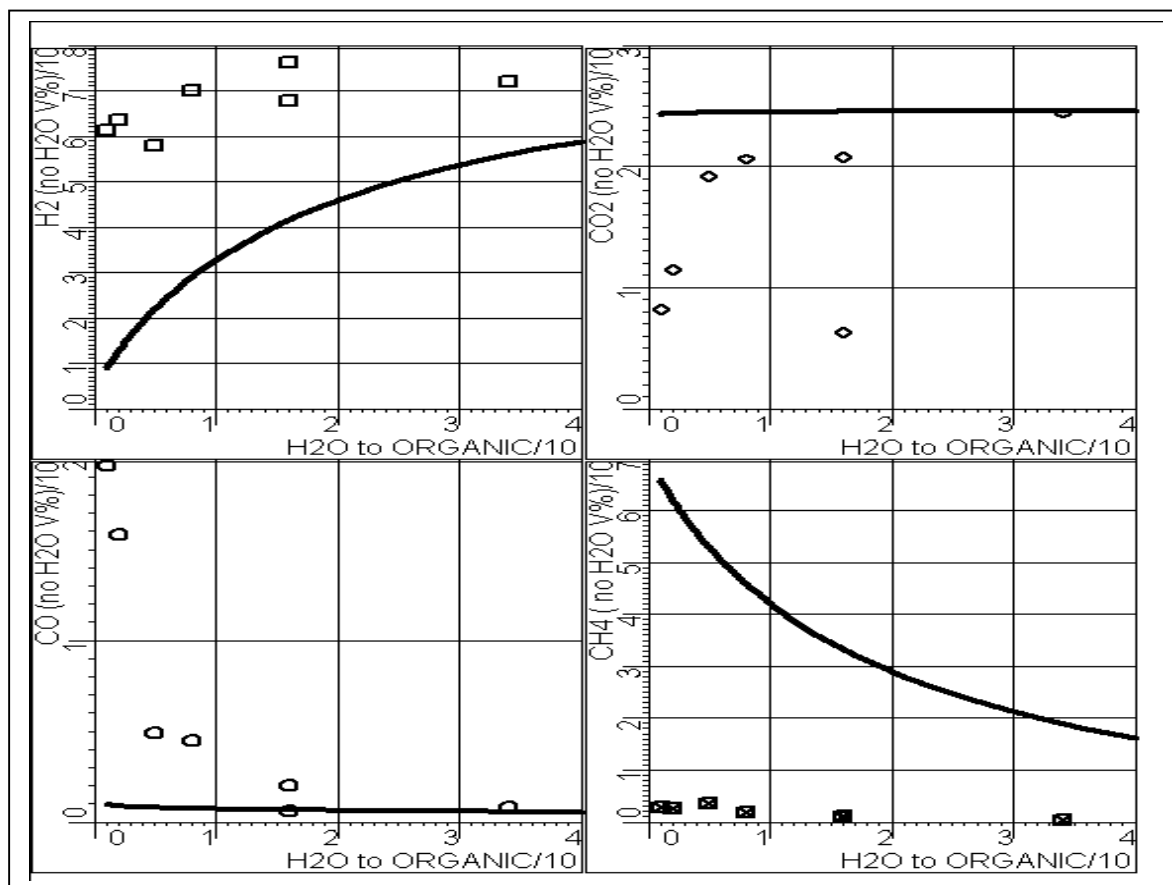
T / °C	1-TOC(res) / TOC(feed)	P / bar	Feed / M	[K] / M
400	~0.35 (~0.12)	300	0.2	$1.8 \times 10^{-3}$ (KOH)
500 <sup>1</sup>	~0.6 (~0.46)	300, 450	0.2	$1.8 \times 10^{-3}$ (KOH)
550 <sup>2</sup>	0.83 – 0.9	270, 310	0.1 – 0.3	$1.3 \times 10^{-3}$ (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
600 <sup>2</sup>	~0.88	210, 310	0.1	0
600 <sup>1</sup>	0.99	100(!) - 300	0.1	$1.8\text{-}5 \times 10^{-3}$ (KOH)

<sup>1</sup> Miniatur Anlage, <sup>2</sup> Versuchsanlage; Verweilzeit: 60 - 140 sec

**Tab.7 TOC-Umsatz von Glucose als Funktion der Temperatur**

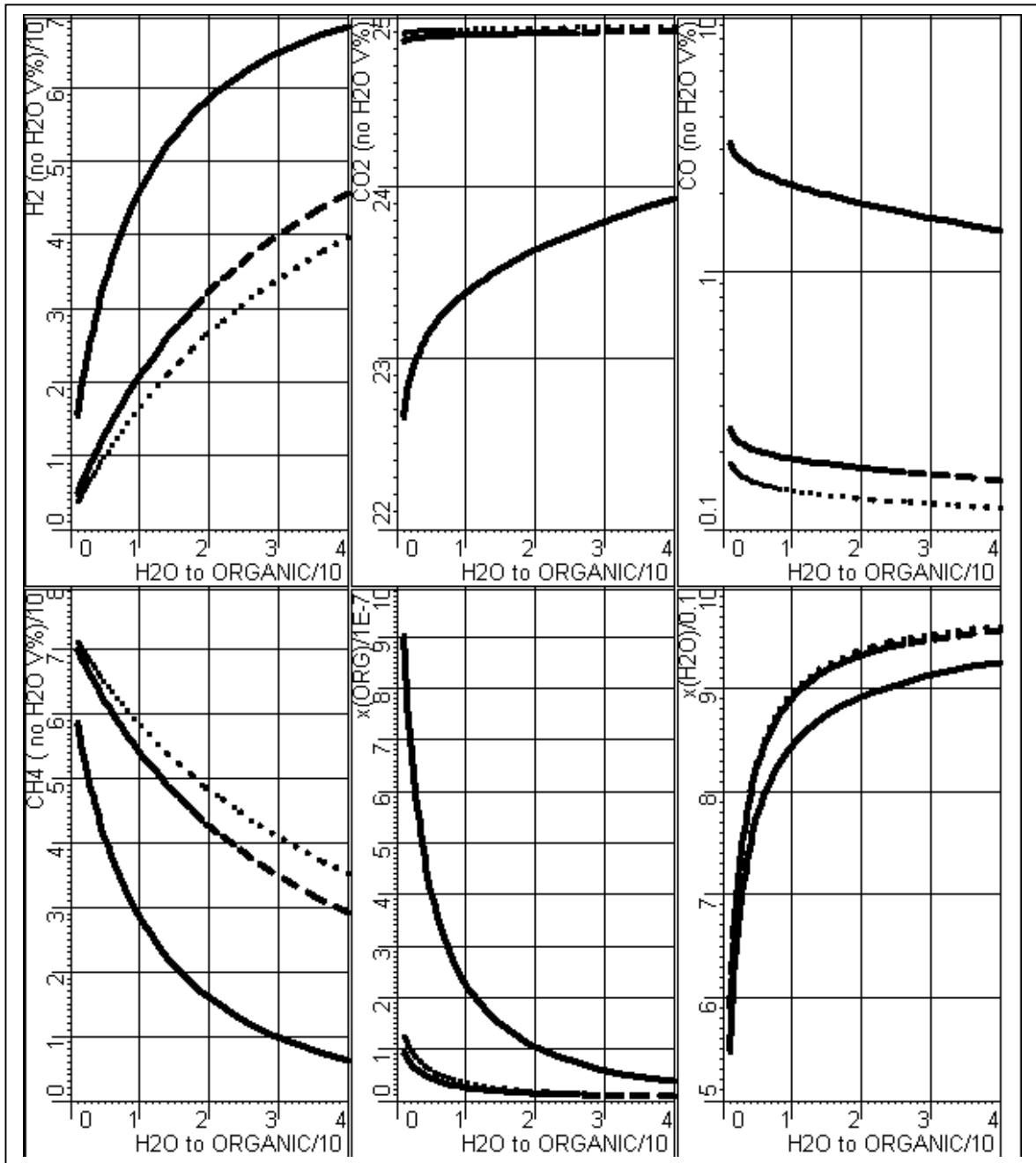
Auch für die Umsetzung von Brenzcatechin wurde ein vergleichbarer Einfluss von Temperatur und Kalium auf den Umsatz beobachtet.

Eine Ausnahme bezüglich der Anwesenheit von Kalium auf den Vergasungsumsatz wird bei Experimenten mit Methanol beobachtet. Dabei wird vollständiger Umsatz ohne Bildung von Ruß und Teer über einen weiten Konzentrationsbereich ohne Zusatz von Kalium in Langzeitexperimenten ( bis zu 1000 h) mit der Miniatur Anlage gefunden (Fig.12).



**Fig.12 Gemessene und berechnete Gaszusammensetzung bei der Vergasung von Methanol (Miniatur Anlage; 600°C, 250 bar;  $t_r < 1$ min); — berechnet**





**Fig.12a Thermodynamisch berechnete Gaszusammensetzung beim Methanol Reforming**

(durchgezogen 700 - 220, gestrichelt 500 - 220, punktiert 500°C - 400 bar)

Beim Langzeitversuch wurden für den TOC-Umsatz 99,9% gemessen und die Kohlenstoffbilanz mit 99,6% geschlossen. Die Berechnungen der simultanen Gleichgewichte wurden mit dem BENSON Code/Data Base (NIST) für  $K_p$  und mit einem eigenen Code (VISCO [47], das Programm ist auf Anfrage über [georg.petrich@itc-cpv.fzk.de](mailto:georg.petrich@itc-cpv.fzk.de) erhältlich) für die Druck- und die Konzentrationsabhängigkeit der Edukte durchgeführt, wobei hier das Methanol-Reforming sowie die Reaktionen 4 und 5 in Tab.4 die Basis bilden.

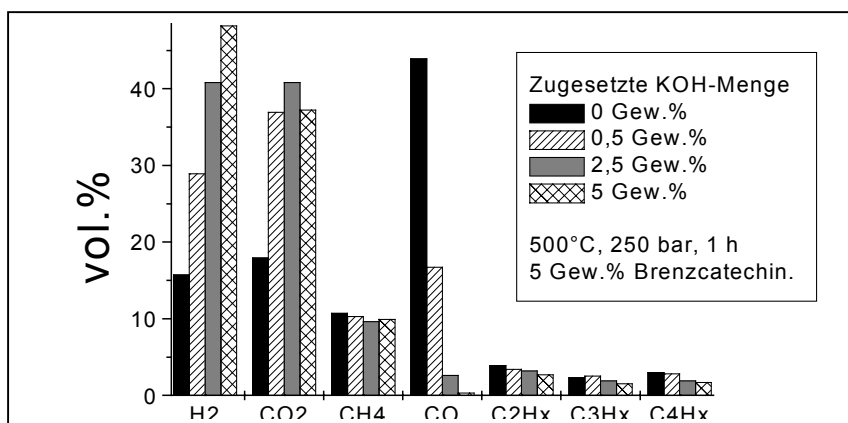
Der gegenwärtige Stand der Kenntnisse zum Reaktionsmechanismus in überkritischen Wasser erlaubt auch für C<sub>1</sub>-Edukte noch keine schlüssige elementarreaktions-

kinetische Beschreibung, obwohl dazu zahlreiche Arbeiten, einschliesslich der im FZK, seit einiger Zeit unterwegs sind. Eine vereinfachte makrokinetische Modellierung des hydrothermalen Reaktors für das Beispiel der Oxidation in überkritischem Wasser ist im Anhang beschrieben (*G. Petrich: Prozeßsimulation des überkritischen Oxidationsreaktors*).

Die gemessene H<sub>2</sub>-Ausbeute ist erheblich grösser als im gerechneten thermodynamischen Gleichgewicht, was (Fig. 12) im Einklang mit der entsprechend unterdrückten CH<sub>4</sub>-Bildung auf die kinetisch gehemmte Methanisierungsreaktion hinweist.

Untersuchungen des Reaktorrohres aus Inconel 625 auf Wasserstoffversprödung zeigen bisher keinen positiven Befund.

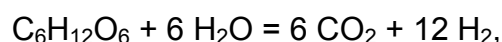
Bei anderen Edukten als Methanol wird durch Zugabe von Kalium auch ein signifikanter Einfluss auf den CO-Gehalt im Produktgas beobachtet. Für Glucose oder Vanillin sinkt der CO-Gehalt von 20 bzw. 36 auf 0,6 bzw. 1,5 V% durch Zugabe von Kalium ab [44]. In der Fig.13 sind Experimente mit dem Schüttelautoklaven für Brenzcatechin zusammengefaßt, die diesen Befund veranschaulichen [48].



**Fig.13 Einfluß von KOH auf die Gaszusammensetzung**

Unter den hydrothermalen Bedingungen wird angenommen, dass sich Alkalimetalle als Säure-Base Katalysatoren für die Shift-Reaktion betätigen; dieser Effekt ist bei Erdalkalimetallen bedeutend weniger ausgeprägt [46].

In der Tab.8 sind die Mittelwerte aus mehreren Experimenten für die Vergasung von Glucose und Brenzcatechin in der Miniatur Anlage bei 600°C und Eduktkonzentrationen von 0,2 M zusammengefaßt. Die C-Bilanz ist in allen Fällen besser als 96%. Ausgehend von der Bruttogleichung



wird eine Wasserstoffausbeute von 76% der theoretischen erzielt. Entsprechend ergibt sich für Brenzkatechin eine Wasserstoffausbeute von 82% der theoretischen.

	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Vol%	59.7±0.55	0.43±0.08	31.8±1.1	3.2±0.3	0.65±0.2
mol Gas / mol Glucose	9.1	< 0.1	5.1	0.6	< 0.2 (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )

**Tab.8a Mittelwerte der Gasausbeute für Glucose bei 600°C, P: 250 bar;  
t<sub>r</sub>: 30-120 sec; [KOH]: 1,8x10<sup>-3</sup> M; TOC<sub>res</sub>= 19 ± 18 ppm**

	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Vol%	61.5±2.4	0.52±0.04	29.3±2.0	2.2±0.7	0.52±0.26
mol Gas / mol Brenzcatech.	10.6	< 0.1	5.0	0.5	< 0.2 (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )

**Tab.8b Mittelwert der Gasausbeute für Brenzkatechin bei 600°C, P: 200-300 bar;  
t<sub>r</sub>: 30-120 sec; [KOH]: 1,8x10<sup>-3</sup> M; TOC<sub>res</sub> = 68±19 ppm**

Bei höheren Eduktkonzentrationen (geringerer Wasserüberschuß) wird ein deutlicher Einfluß auf den TOC-Umsatz und die Gasausbeute gemessen, wie es die Ergebnisse in Tab.9 zeigen. Die Wasserstoffausbeute sinkt durch geringere Wasserbeteiligung an der Reaktion, was auch thermodynamisch zu erwarten ist (s. Fig.12a). Insbesondere bei den Experimenten mit 1,2 M Brenzkatechin-Lösung wurde neben geringerem TOC-Umsatz auch erste Rußbildung beobachtet. Dieser Befund ist für die verfahrenstechnische Umsetzung von Bedeutung, weil durch Ablagerungen im Hochdruckbereich Probleme beim Anlagenbetrieb zu erwarten sind. Neben der Parameteroptimierung (p, T, Kalium oder andere Additive) wird erwartet, daß dieses Problem durch optimale Reaktorauslegung vermieden werden kann.

Es wird ein deutlicher Einfluß des Druckes auf die Wasserstoffausbeute gefunden, während die Methanbildung nur eine schwache Druckabhängigkeit aufweist (Tab.9). Der Einfluß der mittleren Verweilzeit auf den Umsatz wurde in der Miniatur-Anlage bei 600 und 700°C und 300 bar mit 0,6M Brenzkatechinlösung systematisch untersucht [48]. Dabei zeigte sich, dass bei 700°C eine Verweilzeit von 0,5 min ausreicht um 99,9% TOC-Umsatz zu erzielen, während bei 600°C hierfür mehr als 1 min notwendig wird.

Konzentration	Druck bar	TOC <sub>Rest</sub> %	H <sub>2</sub> mol / mol Brenz.	CO <sub>2</sub> mol / mol Brenz.	CH <sub>4</sub> mol / mol Brenz.	COmol / mol Brenz.	Höhere KWmol/ mol Brenz.
0,6 M	200	0,032	7,8	4,4	0,8	0,17	0,13
	300	0,039	6,3	4,1	1,0	0,13	0,28
	400	0,083	5,1	3,8	1,1	0,10	0,37
1,2 M	200	0,072	4,9	3,1	0,8	0,14	0,24
	300	0,433	2,7	2,7	1,0	0,08	0,44
	400	0,234	2,9	3,1	1,3	0,10	0,46

**Tab.9 Einfluss von Eduktkonzentration und Druck auf den Umsatz von Brenzkatechin bei 700°C in der Miniatur-Anlage; Mol KOH/Mol Brenzkatechin: 0,0083;  
t<sub>r</sub> = 1min; C-Bilanz: 85-99%**

Mit realer Biomasse und realen Abfällen wurden bisher ausschließlich Batch-Experimente in den Autoklaven durchgeführt. Bei 570°C wurde für Lignin ein TOC-Umsatz von mehr als 99% im gerührten Autoklaven bei Reaktionszeiten von 30 – 60 min gemessen. Dabei konnte der Vergasungsumsatz und die C-Bilanz nicht exakt bestimmt werden, weil Spuren von Ruß und Teer und das Gasvolumen nicht quantitativ erfasst werden konnten [44]. Im wässrigen Effluent wurden im ppm-Bereich Brenzcatechin, Methoxyphenol und Phenol als Hauptbestandteile mit GC-MS identifiziert. Die Experimente mit Holz, Stroh und Klärschlamm wurden im Schüttelautoklaven durchgeführt, der für maximal 500°C ausgelegt ist. Die Ergebnisse dieser orientierenden Versuche bestätigen die Befunde, daß eine vollständige Vergasung unter hydrothermalen Bedingungen erst oberhalb 550°C möglich ist.

#### *F & E Bedarf :*

Die hydrothermale Vergasung ist insbesondere für nasse Biomasse und organische Abfälle ein neuer Ansatz, dessen Weiterverfolgung sich lohnt, weil:

- für nasse Edukte ein besserer Gaswirkungsgrad als bei der traditionellen Vergasung erwartet werden darf;
- in einem Prozeßschritt ein wasserstoffreiches und CO armes Gas erzeugt werden kann;
- mit einer Hochdruckwäsche eine einfache CO<sub>2</sub> Abreicherung möglich wird;
- keine aufwendige Abgasbehandlung benötigt wird, weil die im Edukt enthaltenen Heteroatome (S, N, Halogene) den Prozess mit dem wässrigen Effluent verlassen;
- ein unverdünntes (allothermes Verfahren) Produktgas bei hohem Druck entsteht.

Eine Abschätzung für die Auslegung der Hochdruckwasserwäsche zeigt, daß unter Zusatz von Waschwasser mit wenigen theoretischen Stufen nahezu vollständige CO<sub>2</sub>-Abreicherung erreicht werden kann. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Franck-Christoforakos-Zustandsgleichung [49] und dem VISCO-Code [47] durchgeführt.

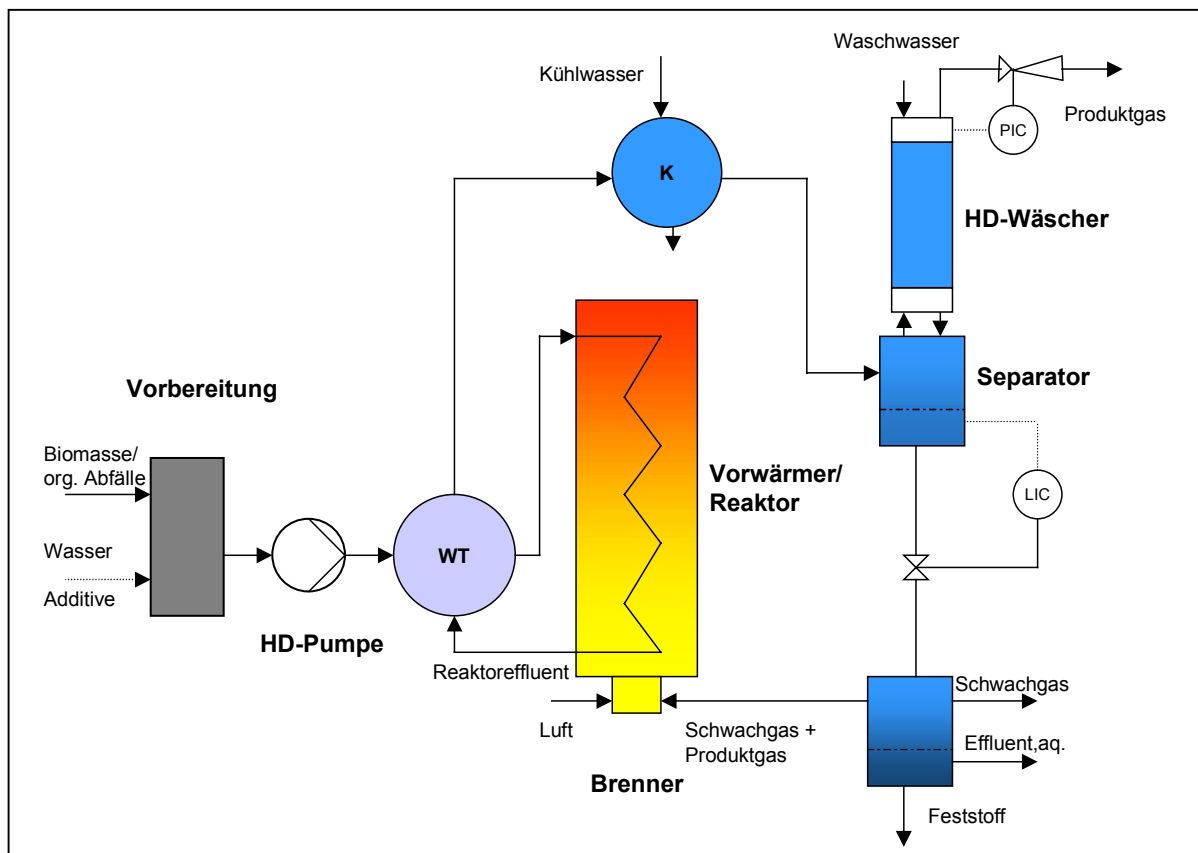
Für die Optimierung der Prozeßparameter (p, Additive), insbesondere im Hinblick auf höhere Eduktkonzentrationen ( $\geq 15$  G%), besteht noch erheblicher Entwicklungsbedarf. Die Eduktkonzentration und der Wirkungsgrad des Wärmetauschers sind die Schlüsselgrößen, von denen die Energieausbeute und damit die Ökonomie des Verfahrens abhängen.

Für eine Konzentration von ~18 G% einer „Cellulose-Lignin“ Mischung, unter der Annahme vollständigen Umsatzes zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, werden die Rohwasserstoff – Kosten auf 0,25 – 0,40 DM/Nm<sup>3</sup> geschätzt, wobei die Verfahrenskosten mit 200 - 400 DM/t Edukt, die Eduktkosten mit 100 DM/t und der Wärmetauscherwirkungsgrad mit 75% angenommen wurden. Unter Berücksichtigung eines Entsorgungsbonus (- 150 DM/t Edukt) sinken die geschätzten Kosten für das hydrothermale Verfahren auf 0,04 – 0,20 DM/Nm<sup>3</sup> Roh-H<sub>2</sub>.

Auch in verfahrenstechnischer Hinsicht sind eine Reihe Hürden bei der Entwicklung des hydrothermalen Verfahrens zu nehmen. Dazu gehören in erster Linie:

- die Zuverlässigkeit der Hochdruck-Schlammpumpe;
- die Beherrschung des Fouling-Problems bei salzhaltigem oder niederschlagsbildendem Edukt;
- das Werkstoffproblem, insbesondere im Hinblick auf Wasserstoffversprödung und Spannungsriss-Korrosion.

Die notwendigen verfahrenstechnischen Untersuchungen und Optimierungen werden im Verbundbetrieb mit einer Pilotanlage durchgeführt, die sich gegenwärtig für einen Feeddurchsatz von 50 – 100 l/h im Aufbau befindet (Fig.14).



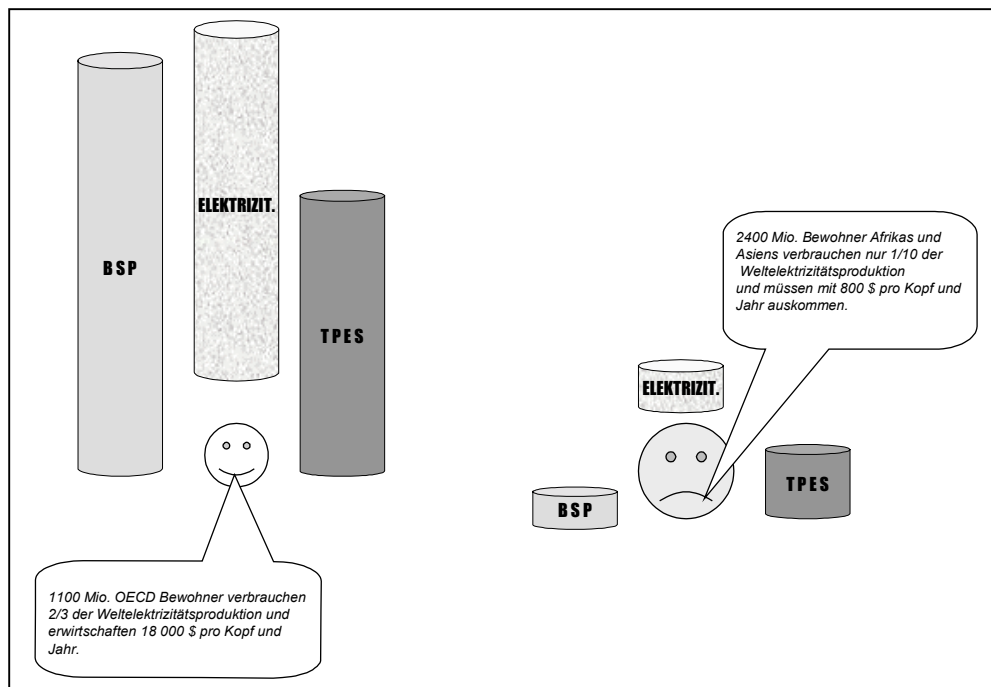
**Fig.14 Konzept der hydrothermalen Pilotanlage**

## 5. Resümee

Pessimisten in den reichen Ländern sehen schon für die nahe Zukunft finstere Zeiten für die Menschheit voraus, verursacht durch Unterversorgung mit Energie und durch die globale Erwärmung. Optimisten schätzen die Reichweite der fossilen Ressourcen sehr viel höher ein, vertrauen auf die Beiträge der erneuerbaren und nuklearen Energieerzeugung und sehen in den Konsequenzen der globalen Erwärmung keine ernsthafte Bedrohung.

Wir leben in einem reichen Industrieland das zur OECD gehört, die 80% des Welt-Bruttosozialproduktes erwirtschaftet, mehr als die Hälfte der globalen Energieversorgung beansprucht und etwa 2/3 der Elektrizität verbraucht aber nur 1/5 der Weltbevölkerung ausmacht. Wir leben außerdem in einem gemäßigten Klima und das Vertrauen in das Technologiepotential ist aus Erfahrung groß. Grund zum Pessimismus in dieser Lage?

Aus der Sicht von Bewohnern Asiens und Afrikas, die 40% der Weltbevölkerung (ohne China) mit steigender Tendenz repräsentieren und noch dazu in klimaempfindlichen Zonen leben, ergibt sich allerdings ein sehr viel unfreundlicheres Bild für die Zukunft: Sie vermögen nur 1/12 des Welt-Bruttosozialproduktes zu erwirtschaften und verbrauchen nur 1/6 der globalen Energie und 1/10 der Elektrizität. Sie sind unterversorgt. Wenn dieser Zustand andauert, sind die Chancen für eine Verbesserung der wirtschaftlichen Verhältnisse für die Hälfte der Weltbevölkerung gering, weil ausreichende Energieversorgung ein Grundelement für erfolgreiches Wirtschaften ist. Die Fig.15 veranschaulicht die Situation.



**Fig.15 Bruttosozialprodukt, Total Primary Energy Supply und Elektrizitätsverbrauch im Vergleich zwischen OECD Ländern und Asien mit Afrika (ohne China)**

Für die Folgen, die sich daraus in einer über Verkehr und Information immer enger verbundenen Welt ergeben werden, ist die internationale Politik zuständig. Sicherlich keine erstrebenswerten, wahrscheinlich schmerzhaften Folgen, auch für den reichen Norden.

Alle Indikatoren deuten darauf hin, daß das Zeitalter der billigen fossilen Rohstoffe zu Ende geht. Der Kontrast zwischen arm und reich würde sich deshalb weiter vergrößern, wenn es nicht gelingt, andere Ressourcen bezahlbar und zuverlässig verfügbar zu machen. Dies bedeutet in erster Linie Technologie - Entwicklung für drei Bereiche:

- **Effizienzverbesserung bei der Bereitstellung, bei den Umwandlungsverfahren und im Endverbrauch bei minimierten Emissionen / Immissionen,**
- **Verfahrensentwicklung für die Energiegewinnung mit erneuerbaren Ressourcen, und nicht zuletzt**
- **Weiterentwicklung der Kernenergie.**

Angesichts der im Vorspann dargestellten Deckungs-Szenarien für den Energiebedarf im laufenden Jahrhundert, käme es einer gefährlichen Torheit gleich, wenn nicht auch alle Anstrengungen unternommen würden, um die Kernenergie vor allem in Richtung eines mißbrauchsicheren Brennstoffkreislaufes für Brutreaktor-Systeme zu entwickeln. Sollten die hohen Erwartungen bezüglich der erneuerbaren Energien und der Kohlenutzung nicht realisiert werden können und sollten sich die großen, in die Effizienzverbesserung gesetzten Hoffnungen als nicht erfüllbar erweisen, dann würde sich die Vernachlässigung der Weiterentwicklung der Kernenergie als Fehler mit lang anhaltenden Folgen erweisen. Die Etablierung eines Energiesystems erstreckt sich über Jahrzehnte, wie die Analysen der Energievergangenheit zeigen. Es ist unumstritten und zu begrüßen, daß die erneuerbaren Energien mit öffentlichen Mitteln gefördert werden, weil diese Förderung ganz wesentlich dazu beiträgt, daß sie überhaupt und rechtzeitig ihre Rolle finden können. Im Grundsatz ist die Technologie-Förderung durch die EU auch so angelegt, daß alle Chancen, neben der Fusion auch die der Kernspaltungsenergie, verfolgt werden. Obwohl nur die Industriestaaten über die notwendigen Mittel verfügen diese Aufgabe zu übernehmen, wird letztere allerdings vernachlässigt. Die Dämonisierung der Kernenergie durch Politik und Medien in einigen Mitgliedsstaaten hat diese Fehlentwicklung verursacht. Es wäre fatal, wenn das nicht alsbald korrigiert werden könnte.

Der wichtigste Befund des Aufsatzes ist, daß für die effiziente Nutzung der Biomasse - über die Vergasung zur Verstromung aber auch zur Kraftstoffsynthese - *im Vergleich zur Nutzung anderer erneuerbarer Energien* bisher nur wenig für die Verfahrensentwicklung unternommen wurde. Thermodynamisch betrachtet liegt es auf der Hand, daß der Weg über die Nutzung der in der Biomasse gespeicherten Sonnenenergie, energetisch, ökonomisch und ökologisch sehr aussichtsreich ist. Das gilt ganz besonders für die deutschen Entwicklungen zur Biomassevergasung und überrascht deshalb, weil die Verfahren zur Kohlevergasung und zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe zum überwiegenden Teil in Deutschland entstanden sind und bis in die sechziger Jahre in großem Stil in der DDR betrieben wurden.

Die Kohlevergasung erlebt heute den Beginn einer industriellen Renaissance. Diese Tatsache und weil die Verfahrensprinzipien für die Vergasung kohlenstoffhaltiger E-

dukte - von der Biomasse bis zum Anthrazit - die gleichen sind, macht es notwendig, die F & E Aktivitäten zusammenzuführen und koordiniert zu bearbeiten. Dabei ist das übergeordnete Ziel der technologischen Entwicklung: *Hohe Energieeffizienz des Vergasungsverfahrens bei Einhaltung der restriktiven Gasspezifikationen und Minimierung der Emissionen / Immissionen.*

Im einzelnen sind dabei noch eine Reihe grundsätzlicher Fragen zu beantworten und in erster Linie folgende Felder vom Labor bis in den technischen Maßstab zu bearbeiten:

- Die **chemisch reaktionstechnischen Grundlagen** der komplexen Vorgänge bei der heterogenen Vergasung sind nur sehr unzureichend verstanden, so daß es auch nicht annähernd gelingt, für die Edukte mit unterschiedlichem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Wasser und Asche, der die Reaktivität und die Geschwindigkeit der simultanen chemischen Abläufe beeinflusst, eine modellgestützte Auslegung der Reaktoren zu ermöglichen. Ganz allgemein sind innovative Schritte bei einer Technologie nur durch verbessertes grundlegendes Verständnis zu erwarten.

- Die **Wahl des Reaktortyps** gründet meistens auf den bisherigen Erfahrungen einer Institution mit einem einmal gewählten Reaktortyp. Die Wahl des Reaktors bedarf aber einer sorgfältigen Analyse, *die in erster Linie* die Qualität des Eduktes und den Verwendungszweck des Produktgases berücksichtigt: Verstromung über GuD, PEMF oder SOFC; Wasserstoff für Verbrennungsmotor; Synthesegas. Aus dieser Analyse leiten sich auch die zu wählenden Hauptparameter Druck und Temperatur für die Prozeßstrecke sowie Vorbehandlungsschritte des Eduktes ab, z.B. Stückigkeit. Mit steigendem Druck wächst zum Beispiel im thermodynamischen Gleichgewicht die Ausbeute an Methan und höheren Kohlenwasserstoffen, während sie mit steigender Temperatur sinkt (s. Berechnungsbeispiel, *Hydrothermales Verfahrenskonzept*). Bei hohen Temperaturen insbesondere im Flugstromvergaser kann die Teerbildung vermieden werden. Teer muß bei Anwendung von Gasmotoren, Gasturbinen und Brennstoffzellen weitestgehend entfernt werden und würde deshalb einen zusätzlichen Reinigungsschritt erfordern (katalytischer Teer-Cracker). Beim Betrieb mit erhöhtem Druck eröffnet sich die Möglichkeit durch einfache Wäsche eine Abtrennung von Kohlendioxid zu erreichen (s. *Hydrothermales Verfahrenskonzept*).

- Die **Energieeffizienz der Vergasung** wird ganz wesentlich durch den Anteil der in die Prozeßstrecke eingetragenen fühlbaren Wärme - chemische Wärme entspricht dem Heizwert des Eduktes bzw. Produktes - und deren Rückgewinnungsgrad beeinflusst. In der Regel wird angestrebt den Anteil der fühlbaren Wärme gering zu halten, etwa 10 - 25%. Dies ist möglich, wenn die Überschussmenge des Vergasungsmittels Wasser klein ist. Für das Zielprodukt Wasserstoff bedeutet dies, daß in einer temperaturgestuften katalytischen Prozeßstrecke die Wasserspaltung über die homogene Wassergasreaktion nachgeholt werden muß. Die Steigerung der Wärme-Rückgewinnung ist eine der wichtigsten verfahrenstechnischen Aufgaben bei der Vergasung. Dabei geht es um die Beherrschung von Korrosions- und Ablagerungsproblemen im Rohgaswärmetauscher bzw. im Effluentwärmetauscher beim *Hydrothermalen Verfahrenskonzept*.

- Bei der Wahl zwischen **autothermer und allothermer Verfahrensführung** bei der Vergasung sind sowohl ökonomische als auch ökologische aber auch reaktionstechnische Gesichtspunkte zu diskutieren. Letztere betreffen vor allem die Geschwindig-



keit des Energieeintrages in das Edukt, deren Rolle auf den Umsatz (Anteile der Koksbildung, bevorzugte Reaktionspfade bei der Thermolyse) mechanistisch nicht verstanden ist. Bei der allothermen Verfahrensweise ist wegen des Wärmeüberganges durch eine Wand generell ein langsamerer Energieeintrag zu erwarten als bei der partiellen Verbrennung des Eduktes im Reaktor. Dies kann entspannter gesehen werden, wenn ein dispergierter Wärmeüberträger verwendet wird.

Bei der autothermen Variante sollte die Verwendung von Sauerstoff ökonomischer sein, weil die Verdünnung des Produktes mit Luftstickstoff am Ende teurer ist als die zusätzlichen Sauerstoffkosten.

Bezüglich der Emissionen / Immissionen ist das gewählte Verfahrenskonzept im Detail zu prüfen. In jedem Fall sind bei der Vergasung geringere spezifische gasförmige Freisetzungen zu erwarten als bei der traditionellen Verbrennung. Emissionen / Immissionen betreffen auch den Anfall von flüssigen und festen Reststoffen. Es ist anzustreben, daß die Asche, zumindest für die Kohlevergasung in Form einer auslaugfesten, verwertbaren Schlacke anfällt und der Anfall an Abwasser durch weitgehende Rezyklierung minimiert wird. Bei der Biomasse wäre es vorteilhaft, wenn die Asche als Dünger verwertet werden könnte.

- Das **Gasreinigungsverfahren** wird durch die geforderten Reinheitsspezifikationen des Nutzers und das gewählte Vergasungskonzept bestimmt. Es ist zu prüfen, ob wesentliche Verbesserungen im Gaswirkungsgrad zu erwarten sind, wenn es gelingt, ein zuverlässiges Heißgasreinigungsverfahren zu entwickeln.

- Für die Vergasung von Biomasse steht eine **ganzheitliche Bewertung** - Rohstoffe, Vergasungsverfahren, Gasaufbereitung, Gasnutzung und Emissionen / Immissionen - insbesondere für den Fall der Nutzung von Energiepflanzen, noch aus. Für die Restbiomasse wäre eine neuere Erhebung über Mengen und Qualität in Europa mit Erfassung der Einzugsgebiete und abgeschätzten Eduktkosten von Nutzen, weil die Anlagengröße die Verfahrenskosten entscheidend bestimmen wird.

- Die **Wasserstoffherstellung über thermochemische Zyklen** ist ein Gebiet, dessen weitere Verfolgung sich möglicherweise lohnt. Die Auswahl günstiger Reaktionsketten sollte mit Hilfe eines noch auszuarbeitenden, computergestützten Suchprogrammes geschehen, das neben den chemisch-thermodynamischen Daten soweit wie möglich auch praktische Wirkungsgrade und kinetische Daten berücksichtigt, so daß von vornherein die Chancen besser eingegrenzt werden können.

Ganz allgemein sollte zumindest eine enge Abstimmung mit den Institutionen gesucht werden, die an den Umwandlungsverfahren arbeiten. Auf der industriellen Seite gehören in Deutschland beispielsweise der Siemens-Konzern und die Automobilhersteller dazu.

## 6. Literatur und Glossar

- [1] United Nations Development Programme, "Energy After Rio: Prospects and Challenges, [www.undp.org/](http://www.undp.org/)
- [2] U. Bünger, Vorträge: "Die Zukunft des Wasserstoffs muß heute beginnen", 6.10.1997 und U. Bünger, J. Schindler, "Technol. Entwicklungsstand u. absehbare Marktentwicklungen bei Wasserstoffgewinnung und Brennstoffzelle.", 13.7. 1998, [www.hydrogen.org/](http://www.hydrogen.org/)
- [2a] J.P. Daum, "Was kostet Wasserstoff ?", Chemie-Anlagen u. Verfahren, Sept. 1993
- [2b] Forschungsverbund Sonnenenergie, Themen 94/95, Hahn-Meitner-Institut, Berlin
- [2c] Forschungsverbund Sonnenenergie, Themen 1999-2000
- [3] Global Warming Information Page, [www.globalwarming.org/](http://www.globalwarming.org/)
- [4] M. Argiri, F. Birol, OECD Observer, Energy Resources, No. 215, Jan. 1999
- [5] W. Häfele, Atomwirtschaft, Juli 1989, 330
- [6] Nuclear Power Issues and Choices, Ford Foundation, Battlinger Publishing Company, Cambridge, Mass., 1977
- [7] Interview mit F. Vahrenholt, „Wir werden Atomstrom aus der Ukraine importieren“, [www.anti-atom.de/](http://www.anti-atom.de/)
- [8] Benign Energy - The Background to the Development of Renewable Energy, IEA, Oct. 1998
- [9] Publikationen des Instituts für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, Universität Stuttgart, [www.ier.uni-stuttgart](http://www.ier.uni-stuttgart), s. z.B. Atomwirtschaft, 45 (2000) 4, 220
- [10] Tagungsbericht DGMK 2000-1, "Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und Biomassen", Velen/Westfalen, April 2000, ISBN 3-931850-65-X
- [10a] S. Rumpel, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6490, Sept. 2000
- [11] private Mitteilung
- [12] Chapter Gas Production, 7.3.1, in [16] sowie [11]
- [13] H. Spliethoff in Broschüre "Workshop Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellenverfahren", Dez. 1998, S. 34-62, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Hofplatz 1, 18276 Gülzow
- [14] I.C. Vinke in [13], S. 111-113
- [15] M. Siskin, A.R. Katritzky, Science, vol. 254 (291), 231
- [16] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 1999, *hier* Chapter Gas Production 4.3, Tab.14
- [17] H. Jüntgen, K.H. van Heek, Fuel Processing Technol. 2 (1979) 261-293
- [18] H. Yoon, J. Wie, M.M. Denn, J. AIChE 2 (1978) 885-903
- [19] M. Appl, Nitrogen 100 (1976) 47-58
- [19a] J.R. Rostrup-Nielsen, "Steam Reforming Catalysts", Teknisk Forlag, Kopenhagen 1975
- [20] Winnacker, Küchler, „Chemische Technologie“, Band 5, S. 422 ff, Carl Hanser Verlag, 1981
- [21] H. Wendt, in C.J. Winter, J. Nitsch: Wasserstoff als Energieträger, Springer Verlag, 1986
- [21a] H. Wendt, G.H. Bauer, in der zweiten Auflage von [21], 1989
- [22] G. Sandstede, Chemie Ingenieur-Technik, 61 (1989) 349-61
- [23] Barnet - Münch - Schulten, Der Hochtemperaturreaktor, in: Münch, Tatsachen über Kernenergie, 3. Auflage, Essen 1983

- [24] J. Grawe, Möglichkeiten und Grenzen neuer Technologien der Energiegewinnung, 6. Auflage, Technische Werke der Stadt Stuttgart (TWS), 1986
- [25] J.E. Funk, R.M. Reinstrom, Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 5 (1966) 366
- [26] G. DeBeni, J. Electrochem. Soc. 128 (1982) 1
- [27] G.E. Besenbruch et al., Hydrogen Production by General Atomic S - I - Process, Third World Hydrogen Energy Conference, Tokyo 1980
- [28] L. Leible et al., TA-Datenbank-Nachrichten, 1, 9.Jg., März 2000, 53
- [29] A.P.C. Faaji, Ph.D. Thesis, Utrecht, 1997
- [30] M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater (eds.), Biomass Gasification and Pyrolysis - State of the Art and Future Prospects, CPL Press, Newbury, UK, 1997, *hier* M. Kaltschmitt, L. Dinkelbach, p. 7
- [31] J.G. Highfield, "The central role of catalysis in a future energy cycle based on renewable hydrogen and carbon dioxide as LIQUEFIER", Trends in Physical Chemistry, 5 (1995) 91-159
- [32] M. Kaltschmitt, C. Rösch, L. Dinkelbach, EU Commission, GD XII, EUR 8224 EN
- [33] Tagungsbericht der DGMK, "Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen", Velen/Westfalen, April 1998, ISBN 3-931850-40-4
- [34] K. Pitcher, H. Lundberg, in: Biomass for Energy and Environment, Pergamon 1996, S. 1096
- [34a] P. Barbucci, G. Neri, in: [34], S. 1068
- [34b] K. Stahl, in: [34], S. 176
- [34c] K. Salo, H. Keränen, Seminar "Power production from biomass II", Espoo, Finnland, März 1995
- [35] J.M.L. Penninger, private communication
- [36] M. Modell, in: R.P.Overend, T.A.Milne, L.K.Mudge (Eds.), Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 95
- [37] D.C. Elliott, L.J. Sealock, Jr., E.G.C. Baker, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 558-565
- [38] D.C. Elliott, M.R. Phelps, L.J. Sealock, Jr., E.G.C. Baker, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 566-574.
- [39] D. Yu, M. Aihara, M.J. Antal, Jr., Energy & Fuels, 7 (1993) 574-577
- [40] X. Xu, Y. Matsumura, J. Steinberg, M.J. Antal, Jr., Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 2522-2530.
- [41] X. Xu, M.J. Antal, Jr., Environ. Prog., 17 (1998) 215-220.
- [42] A. Kruse, K.H. Ebert, Chemical Reactions in Supercritical Water – 1. Pyrolysis of tert.-Butylbenzene, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) 80-83
- [43] A. Kruse, J. Abeln, E. Dinjus, M. Kluth, G. Petrich, M. Schacht, E. Sadri, H. Schmieder, in: Proc. Intern. Meeting of the GVC-Fachauschuß "Hochdruckverfahrenstechnik", Wissenschaftliche Berichte FZKA 6271, Karlsruhe, 1999, 111-114
- [44] H. Schmieder, J. Abeln, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht, Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes, in: Proc. Fifth Conf. on Supercritical Fluids and their Applications, 1999, p. 347
- [44a] H. Schmieder et al., Journal of Supercritical Fluids 17 (2000) 145-153
- [45] H. Schmieder, J. Abeln, Supercritical Water Oxidation: State of the Art, Chem. Eng. Technol. 22 (1999) 11, 903

- [45a] H. Goldacker, J. Abeln, M. Kluth, A. Kruse, H. Schmieder, G. Wiegand, in: High Pressure Chemical Engineering, P.R. von Rohr und C. Trepp, Elsevier 1996, S. 61
- [46] L. Sealock D.C. Elliott, E.G. Baker, R.S. Butner, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1535
- [47] G. Petrich, private communication
- [48] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, M. Schacht, ISSF 2000; April 8-12, 2000; Atlanta, Georgia, USA
- [49] E.U. Franck, M. Chritoforakos, Ber. Bunsen Ges., Phys. Chem. 90 (1986) 780-789

## Glossar

IEA	International Energy Agency	<a href="http://www.iea.org/">www.iea.org/</a>
TFC	IEA: Total Final Consumption (end-use sectors)	
TPES	IEA: Total Primary Energy Supply	
USCB	US Census Bureau	<a href="http://www.census.gov/">www.census.gov/</a>
WEC	World Energy Council	<a href="http://www.worldenergy.org/">www.worldenergy.org/</a>
UNDP	UN Development Programme	<a href="http://www.undp.org/">www.undp.org/</a>
WRI	World Resources Institute	<a href="http://www.wri.org/">www.wri.org/</a>
NCPA	National Center for Policy Analysis	<a href="http://www.ncpa.org/">www.ncpa.org/</a>
NHA	US National Hydrogen Association	<a href="http://www.ttcorp.com/nha/">www.ttcorp.com/nha/</a>
DWV	Deutscher Wasserstoff Verband	<a href="http://dww.info.de/">http://dww.info.de/</a>
FAO	UN Food and Agriculture Organization	<a href="http://www.fao.org/">www.fao.org/</a>
SHELL	Shell International Petroleum Company	<a href="http://www.shell.com/">www.shell.com/</a>
IPCC	International Panel on Climate Change	<a href="http://www.ipcc.ch/">www.ipcc.ch/</a>
CADDET	Renewable Energy Information	<a href="http://www.caddet.co.uk/">www.caddet.co.uk/</a>
DOE	Department of Energy	<a href="http://www.eren.doe.gov/biopower/">www.eren.doe.gov/biopower/</a>
PNL	US Pacific Northwest National Laboratory	
MIT	Massachusetts Institute of Technology	
toe	Tonne Öläquivalent = 41868 MJ	
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	
GuD	Gasturbine und Dampfkreislauf	
NT-BZ	Niedertemperatur-Brennstoffzelle, z.B. PEMFC	
HT-BZ	Hochtemperatur-Brennstoffzelle, z.B. SOFC	
PV	Photovoltaik	
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle	

## Anhang

	<b>TJ</b>	<b>toe</b>	<b>t-SKE</b>	<b>GW<sub>th</sub>h</b>
<b>TJ</b>	1	23,88	34,12	0,278
<b>toe</b>	0,0419	1	1,43	0,0116
<b>t-SKE</b>	0,0293	0,7	1	0,00812
<b>GW<sub>th</sub>h</b>	3,6	86	123	1

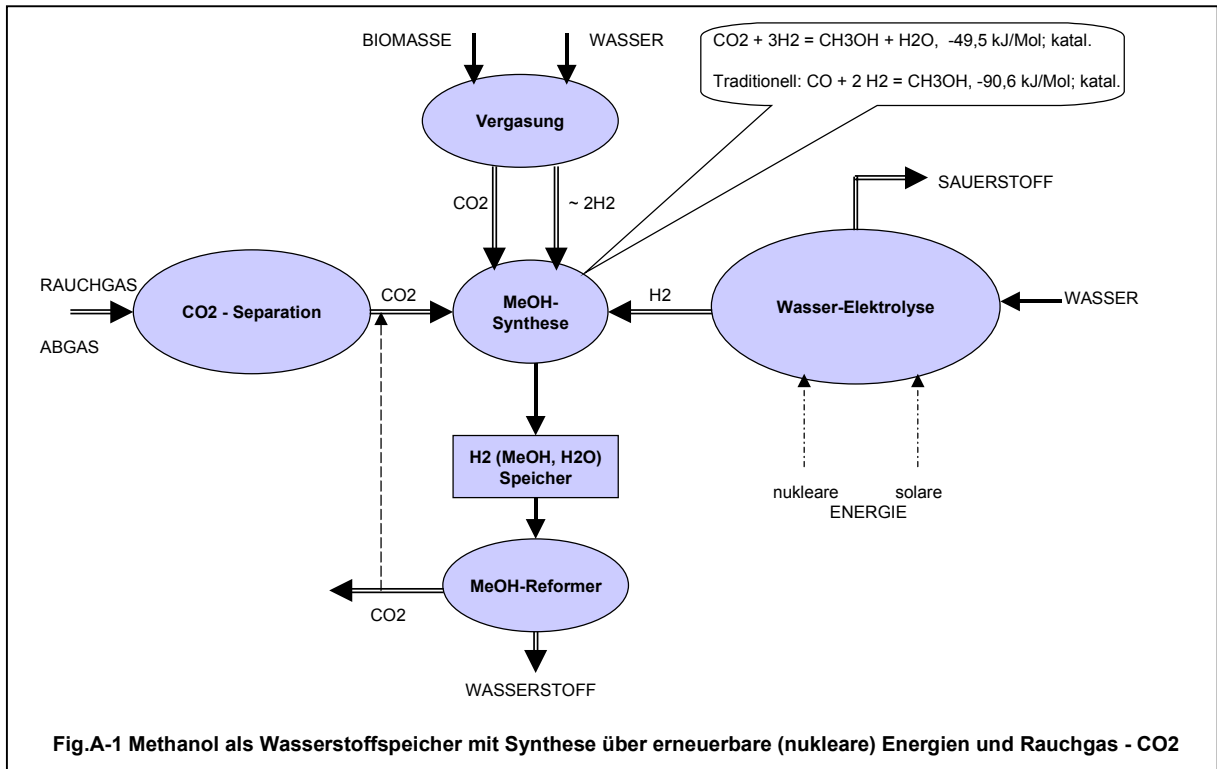
**Tab.A-1 Umrechnung von Energieeinheiten**

SKE: Steinkohleeinheiten, 7000 kcal/kg

<b>BRENNSTOFF / t</b>	<b>Flüchtige / wt. %</b>	<b>MJ</b>	<b>kWh<sub>th</sub></b>
Oil equivalent, toe		41 868	11 630
Steinkohleneinheiten, t-SKE (7000 kcal/kg)		29 307	8 141
Brown coal (waf)* (53,8%H <sub>2</sub> O, 2,8%ash)	62	26 261	7 294
Bituminous coal (waf)* (2,5%H <sub>2</sub> O, 6%ash)	34,6	32 598	9 055
Groningen natural gas (wf)* (C 58, H 19, O 1,5, N 22 w%)		38 047	10 569
Industrial wood waste, dust* (waf) (11,3%H <sub>2</sub> O, 0,4%ash)	81,3	18 465 16 037	5 129 4 455
Untreated wheat straw (waf)* (12,8%ash, wf)		18 325 15 983	5 090 4 440
Microalgae, Spirulina* (waf) (6,7%H <sub>2</sub> O, 7,2%ash)		19 850 16 930	5 514 4 703
Manure, beef feedlot (wf)*		14 051	3 903
Paper residue sludge* (waf) (63,3%H <sub>2</sub> O, 15%ash)	91,5	13 343 3 145 (HHV)	3 706 874
Klärschlamm (waf) (~95%H <sub>2</sub> O, 10-60%ash)		22 500 (Mittelwert)	6 250

**Tab.A-2 Heizwerte, flüchtige Anteile, Wasser- und Aschegehalte von Fossilen, Biomassen und Abfällen**

\* PHYLLIS Database, [www.ecn.nl/phyllis/](http://www.ecn.nl/phyllis/); LHV (used for PHYLLIS data): lower heating value, wf: water free, waf: water and ash free



## Erläuterungen und Zeittafeln zur Wasserdampfvergasung und Gasnutzung

Als Vergasung bezeichnet man die Erzeugung brennbarer Gase aus festen Brennstoffen. Sie ist von grosser technischer Bedeutung, weil sich brennbare Gase bequemer handhaben, leichter reinigen und effizienter und flexibler nutzen lassen als feste Brennstoffe. Benennung und Zusammensetzung der wichtigsten Industriegase sind in Tab. 1 und die wichtigsten Anwendungen in Tab. 2 zusammengestellt.

Name	typische Zusammensetzung, Vol%:						Heizwert MJ/Nm <sup>3</sup>	Rohstoff
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	KW		
1. Leuchtgas	7	2	3	<b>48</b>	<b>40</b>	4	22	Kohle
2. Kokereigas	7	3	12	<b>53</b>	<b>23</b>	3	18	Kohle
3. Gichtgas	<b>26</b>	<b>14</b>	<b>58</b>	2	-		3.4	Koks
4. Luftgas (Generatorgas)	<b>26</b>	4	<b>69</b>	0.6	0.2		ca. 3.8	aus Koks
	<b>24</b>	5	<b>63</b>	6	2			aus Kohle
5. Wassergas (Syngas, Blaugas)	<b>43</b>	4	4	<b>48</b>	1		ca. 6.5	aus Koks bzw. Kohle
6. Kraftgas	<b>29</b>	4	<b>56</b>	<b>10</b>	1			aus Koks
	<b>25</b>	6	<b>53</b>	<b>15</b>	1			aus Kohle

**Tab. 1: Wichtige Industriegase und ihre Zusammensetzung**  
(Hauptbestandteile fett)

1. **Leuchtgas** für die Strassenbeleuchtung mit Auer-Glühstrümpfen (ThO<sub>2</sub> mit 1% Ce).
2. **Heizgas** für die Erzeugung von Hochtemperatur-Prozesswärme im Zement-Drehrohr, Kalk- und Ziegelbrennöfen, Glasschmelzwannen etc., "Stadtgas" (Ferngas) für Versorgung von Haushalten und Kleinindustrie.
3. **Reduktionsgas** zur Direktreduktion von Eisenerz oder anderen Erzen mit CO-reichen Gasen.
4. **Brenngas** für Gasmotoren oder Gasturbinen meist zur Stromerzeugung, seltener als "Kraftgas" zum Antrieb.
5. **Synthesegas** für katalysierte chemische Synthesen, wie Methanol, Benzin (Fischer-Tropsch) oder die Oxo-Synthese. Verstromung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen möglich.
6. **Wasserstoff** für die katalysierte NH<sub>3</sub>-Synthese, die Kohlenhydrierung oder andere Hydrierungen. Verstromung von CO-freiem (≤ 10 ppmv) H<sub>2</sub> in Niedertemperatur-Brennstoffzellen.

**Tab. 2: Technische Anwendungen von Brenngasen**

**Teilvergasung durch Pyrolyse (Thermolyse) von Holz oder Kohle:** Brenngase aus Biomasse oder Kohle wurden zuerst durch Pyrolyse bei etwa 300 bis 700°C hergestellt. Diese Niedertemperaturpyrolyse wird auch als Verschwelung bezeichnet.



Bei der Holzpyrolyse in Meilern – die schon in der Antike bekannt waren - wurde nur die Holzkohle, nicht aber das Brenngas genutzt. Erst später bei der Pyrolyse in Retorten wurden aus dem Holzgas Kondensate wie Holzteer, "Holzgeist" (Methanol), Aceton, Holzessig usw. als Chemierohstoffe isoliert. Diese Nebenprodukte der Holzverkokung waren bis zum ersten Weltkrieg eine wichtige Rohstoffquelle der chemischen Industrie.

Bei der Steinkohlepyrolyse in Retorten wurde das unreine Pyrolysegas als *Leuchtgas* benutzt (Strassenbeleuchtung in London 1808, Paris 1816, Berlin 1826).

Beim Verkoken von Steinkohle in den Ofenbatterien einer Kokerei bei ca. 1100°C entsteht Steinkohlenteer und ein wasserstoff- und methanreiches Kokereigas (Volumenprozent H<sub>2</sub> ~ 60, CH<sub>4</sub> ~ 25, CO ~ 5, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ~ 2, CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> ~ 10). Nach einer Reinigung dient Kokereigas als hochkaloriges (ca. 20 MJ/Nm<sup>3</sup>) Stadtgas. Bis in die 50er Jahre wurde es auch zur Strassen- und Raumbeleuchtung mit Auer-Glühstrümpfen benutzt, was für die Aussenbeleuchtung teilweise billiger war als eine elektrische Beleuchtung.

Der Steinkohlenteer war anfangs eine der wichtigsten Rohstoffquellen für die aufstrebende chemische Industrie, insbesondere zur Farbstoffherstellung. Etwa 70 Gewichtsprozent der Kohle bleiben als Koks zurück. Koks wurde im grossen Umfang für die Eisenerzverhüttung und als raucharmer Brennstoff in Industrie und Haushalten benötigt.

Die Pyrolyse oder Verkokung ist eine rein thermische Entgasung und Zersetzung der hochmolekularen Rohstoffe in H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-reiche Gase, kondensierbare Öle und Teere sowie feste, meist hochporöse und relativ wasserstoffarme Kokse. Für alle drei Produkte fest, flüssig und gasförmig, gibt es eine Reihe von Anwendungen und Bedarf in Energiewirtschaft, Chemie und Industrie, sodass eine Verkokung als Veredelungsoperation für organische Rohstoffe auch heute noch wirtschaftlich sinnvoll ist.

Bei einer vollständigen Umsetzung des Kohlenstoffs durch exotherme Verbrennung oder endotherme Vergasung spielt die relativ schnell ablaufende Pyrolyse eine wesentliche Rolle als Vorstufe im Reaktionsablauf. Die eigentliche Verbrennung erfolgt danach an zwei verschiedenen Stellen: (1) durch homogene Oxidation der organischen Pyrolysegase und Dämpfe in der Gasphase und (2) durch heterogene O<sub>2</sub>-Reaktion an der Koksoberfläche. Genau die gleiche Aufteilung gilt auch für die homogenen und heterogenen Umsetzungen bei der endothermen Vergasung. Diese Abfolge und Aufteilung des Reaktionsablaufs und Kenntnisse der entsprechenden Reaktionsmechanismen sind für eine vernünftige Reaktionsbeschreibung und Reaktorauslegung unentbehrlich aber nur sehr ungenügend vorhanden.

**Vollständige Vergasung mit Wasserdampf:** Durch endotherme Umsetzung von Kohle und Biomasse mit Wasserdampf bei Temperaturen  $\geq 800^\circ\text{C}$ , wird auch der Pyrolysekoks noch vergast. Diese *vollständige* Kohlenstoffumsetzung zu brennbarem "Wassergas" aus H<sub>2</sub> und CO aber wenig CH<sub>4</sub>, ist seit etwa 200 Jahren bekannt, spielte im 19. Jahrhundert aber technisch noch keine Rolle.

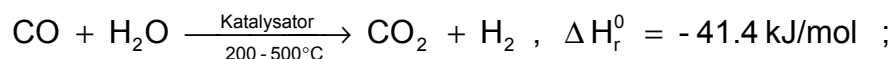
Der erste grosstechnische Einsatz der Kohle- und Koksvergasung mit Wasserdampf erfolgte zur Wasserstoffherstellung für die Ammoniaksynthese. Auch heute ist die NH<sub>3</sub>-Synthese mit einer Weltjahresproduktion von etwa 135 Mt NH<sub>3</sub> noch der grösste H<sub>2</sub>-Verbraucher (ca. 40% oder 23 Mjato bzw. 260 MrdNm<sup>3</sup> pro anno). Es folgt die Raffinerietechnik und die wichtigsten Syntheseverfahren mit derzeit ca. 25 Mjato für

Methanol, ca. 6 MJ/ato für die Oxo-Synthese (insbesondere Butanal und 2-Ethylhexanol) und ca. 5 MJ/ato Kraftstoffproduktion in den Fischer-Tropsch Anlagen bei Sasol, Südafrika.

*Chemie und Verfahrenstechnik der NH<sub>3</sub>-Synthese sind Meilensteine der Chemiegeschichte: Fritz Haber bekam 1918 den Chemienobelpreis für die Entwicklung der NH<sub>3</sub>-Synthese und Carl Bosch und Friedrich Bergius den von 1931 für die Entwicklung und technische Verwirklichung der chemischen Hochdruck-Verfahrenstechnik.*

Die ersten NH<sub>3</sub>-Fabriken wurden 1913 bei BASF, in Oppau und 1917 während des 1. Weltkriegs weit hinter der Frontlinie in Leuna in Betrieb genommen. Die Versuchsanlagen wurden noch mit teurem Elektrolysewasserstoff gefahren, für die grossen Produktionsanlagen wurde der Wasserstoff billiger in Koksvergasern erzeugt. Dabei wurde durch abwechselndes Verbrennen eines Koks-Festbetts beim Durchblasen von Luft (als "Heissblasen" bezeichnet) und anschliessende endotherme Umsetzung des heißen Kokes mit Wasserdampf ("Kaltblasen") quasi-kontinuierlich ein "Wassergas" mit etwa 50 Vol% H<sub>2</sub>, 30 Vol% CO, 10 Vol% CH<sub>4</sub> und je etwa 5 Vol% CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> hergestellt.

**Umwandlung von CO zu H<sub>2</sub>:** Mit dem Eisenschwamm-Verfahren sollte auch CO noch in H<sub>2</sub> umgewandelt werden: Eisenoxid wird dabei zuerst mit CO zu Eisenschwamm reduziert. Bei 800°C wird daraus durch Umsetzung mit Wasserdampf H<sub>2</sub> erzeugt und das Eisenoxid regeneriert. Das umständliche Eisenschwamm-Verfahren wurde sehr bald nach dem Auffinden geeigneter Katalysatoren durch die elegantere katalytische CO-Konvertierung durch Wasserspaltung ersetzt (homogene Wassergasreaktion):



Eine effiziente CO-Konvertierung zu H<sub>2</sub> wird heute zweistufig durchgeführt: zuerst mit einem relativ giftunempfindlichen "Hochtemperatur"-Shift-Katalysator aus Zn- und Cr-Oxiden bei etwa 400°C und darüber dann mit einem giftempfindlichen "Niedertemperatur"-Shift-Katalysator aus Cu bei etwa 200°C. Diese Unterteilung erlaubt eine bessere Wärmeabfuhr und ermöglicht aus thermodynamischen Gründen bei niedrigen Temperaturen einen besseren CO-Umsatz bis unter 0.5 Molprozent.

### Entwicklung von Vergasungsverfahren und Reaktortypen

In der kreativen und fruchtbaren Entwicklungsperiode der chemischen Technologie während der 20er und 30er Jahre wurden vor allem in Deutschland die grundlegenden Vergasungsverfahren und Reaktortypen entwickelt, die auch heute noch verwendet werden. In Tab. 3 sind die wichtigsten Reaktortypen und ihre Unterarten zusammengestellt.

<b>Reaktortyp:</b>	<b>Unterart:</b>
• Festbettvergaser (ein einfacher Schachtreaktor)	– Gleichstromvergaser (downdraft gasifier) – Gegenstromvergaser (updraft gasifier)
• Wirbelschichtvergaser	– stationäre Wirbelschicht – zirkulierende Wirbelschicht – rotierende Wirbelschicht
• Flugstromvergaser	– Brennkammer – Schlackenbad

**Tab. 3: Wichtige Typen von Vergasungsreaktoren**

### Entwicklung von Druckvergasern:

Im Gefolge der NH<sub>3</sub>-Synthese wurde nicht nur die Verfahrenstechnik der Kohlevergasung verbessert, sondern auch neue und heute noch technisch bedeutsame Hydrier- und Syntheseverfahren entwickelt. Alle diese neuen Verfahren waren meist Hoch- und Höchstdruckverfahren mit H<sub>2</sub> wie die NH<sub>3</sub>-Synthese selbst, und sie haben von deren Erfahrungen erheblich profitiert.

Anfänglich wurden Vergaser schon der Einfachheit halber nur für Normaldruck entwickelt, erst später auch für Druckbetrieb geeignete. Wegen der Volumenverdopplung während der Idealreaktion ist ein Druckbetrieb thermodynamisch ungünstig:

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ . Bei der endothermen Vergasung von "Kohlenstoffen" mit Wasserdampf oder CO<sub>2</sub> nimmt das Reaktionsvolumen immer zu, während es bei Synthesen mit Syngas (CO plus H<sub>2</sub>) durch Bildung grösserer Moleküle abnimmt. Syngasreaktionen sind daher überwiegend Mittel- und Hochdrucksynthesen. Die Anwendung von Druckvergasern spart die Gaskompressionskosten für die Synthesen und senkt die Kosten der Gasreinigung durch kleinere Druckapparate. Die Entwicklung von Druckvergasern war deshalb für die katalysierten Hochdrucksynthesen von eminenter Bedeutung.

Die Entwicklungsgeschichte der verschiedenen Vergasertypen ist in der Zeittafel Tab. 4 und diejenige der Hochdrucksynthesen mit Syngas (CO plus H<sub>2</sub>) in der Zeittafel Tab. 5 kurz zusammen gefaßt.

### Tab.4: Zeittafel zur Entwicklung der Vergasung mit Wasserdampf

#### Festbettvergasen

**1913** bei BASF

**1917** in Leuna

Grosse Festbett- Koksvergasen zur H<sub>2</sub>-Herstellung für die Ammoniak-Synthese. Im *periodischen Wechsel* von Heissblasen (ca. 1 min) und Kaltblasen (ca. 3 min) wird ein weitgehend N<sub>2</sub>-freier Wasserstoff erzeugt.

**30er Jahre:**

Ein N<sub>2</sub>-freies Synthesegas kann auch im *kontinuierlichen Betrieb* erzeugt werden, nachdem billiger Sauerstoff aus kryogenen Luftzerlegern zur Herstellung von O<sub>2</sub>/Wasserdampf-Mischungen als Vergasungsmittel zugänglich wurde. Endotherme Vergasung und exotherme Verbrennung laufen im Vergaser gleichzeitig direkt nebeneinander ab. Bei Verwendung von Luft statt Sauerstoff erhält man ein niederkalorisches Brenngas (< 5 MJ/N-m<sup>3</sup>) mit etwa 50 Vol% Stickstoff.

**30er Jahre:**

Entwicklung von Festbett-*Druckvergasern* bis ca. 35 bar mit *trockenem* Ascheabzug durch die Firma Lurgi (Lurgi-Druckvergasen).

**1945 bis 1950**

In Europa stellt eine Reihe kleinerer Firmen "Holzvergasen" für den LKW- und PKW-Antrieb her.

**1952**

Festbett-Druckvergasen mit *flüssigem* Schlackeabzug (Lurgi-Ruhrgas).

**1981**

ca. 40 Festbett-Druckvergasen in Sasol I, Südafrika.

**1982**

150 000 jato Versuchsanlage in Westfield, UK, vom British Gas/Lurgi mit Festbett-Druckvergasern und Flüssigschlacke-Abzug.

## Wirbelschichtvergaser

- 20er Jahre:** Entwicklung der Wirbelschicht durch C. Winkler, BASF.  
**1925** Erster grosstechnischer Wirbelschichtvergaser für feinkörnige Trockenbraunkohle in Leuna.
- 70er Jahre:** Reihen technischer Verbesserungen durch Firma Rheinbraun.  
**1986** Hochtemperatur-Winkler-(HTW-)-Verfahren bei ca. 10 bar und 1050°C mit Kalkzusatz; Inbetriebnahme der 600 000 jato Versuchsanlage in Berrenrath.
- 1998** Inbetriebnahme eines 100 MW(th) Wirbelschichtvergasers für Alt- und Abfallholz bei Zementwerken Rüdersdorf, Berlin, durch Firma Lurgi.

## Flugstromvergaser

- 40er Jahre:** Entwicklung der drucklosen Flugstromvergasung durch Koppers-Totzek.
- ab 1950** Schlackenbadverfahren durch Einblasen von Kohlenstaub und Vergasungsmittel in geschmolzene Schlacke: drucklos Rummel-Otto-Verfahren; unter Druck Saarberg-Otto-Verfahren.
- 1952** Erster kommerzieller Flugstromvergaser nach Koppers-Totzek in Finnland.
- 1978** Flugstromvergasung unter Druck im Texaco-Verfahren nach der Ruhrchemie/Ruhrkohle-Variante. Inbetriebnahme einer 40 bar Demoanlage bei Ruhrchemie.
- 1980** Flugstromvergasung unter Druck: Shell-Koppers-Verfahren. 150 tato Versuchsanlage in Hamburg-Harburg.
- 1986** Druckversion des Koppers-Totzek-Verfahrens: PRENFLO (pressurised entrained flow). Inbetriebnahme einer 30 bar Demoanlage in Fürstenhausen, Saar.
- 1987** Inbetriebnahme der Synthesegas-Anlage Ruhr nach dem Texaco-Verfahren für 250 000 jato Steinkohle.

## Allotherme Vergasungsverfahren

Der Wärmeeintrag für die endotherme Vergasung kann entweder durch Wände oder im direkten Kontakt mit gasförmigen oder festen Wärmeträgern erfolgen; die Wärmeträger werden meist im Kreislauf geführt.

- seit 1971** Entwicklung der allothermen Kohlevergasung mit Hochtemperatur-Prozesswärme (He von 950°C) aus dem Hochtemperatur-Reaktor (HTR) durch FZ-Jülich, Bergbauforschung und Fa. Rheinbraun.
- 1976** Projekt nukleare Prozesswärme (PNP), zusätzlich mit den Firmen HTR-Mannheim und HTR-Technik, Bensberg
- 1983** 50 tato Versuchsanlage bei 40 bar.

## Verfahren mit Wärmeträger-Kreislauf

- 1926** Pintsch-Hillebrand Verfahren mit Wälzgas-Kreislauf: Ein Teil des Produktgases wird in Regeneratoren überhitzt und zurückgeführt (Wälzgas). (Variante Wintershall-Schmalfeld-Verfahren).
- 1978** Lurgi-Ruhrgas-Verfahren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pebble Kreislauf (viele Varianten wie beispielsweise Coalcon-Verfahren, COED-Verfahren, Akzeptor-Verfahren mit gebranntem Dolomit u. a.)
- **Erdgas und Naphta-Reformierung** (katalysiert mit 10 bis 15% Ni auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger, bzw.  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- 1927** Erste technische Anlage zur Wasserdampf-Reformierung bei Standard Oil, USA.
- 1936** dito bei ICI in Billingham, UK
- 50er Jahre** in Europa setzt sich zur Syngas und  $\text{H}_2$ -Produktion wirtschaftlich zuerst die Naphta-Reformierung durch, die  $\text{CH}_4$ -Reformierung erst nach den Erdgasfunden in den Niederlanden und der Nordsee.
- 70er Jahre** Entwicklung des Adam- und Eva Prozesses bei FZ Jülich zum Transport von Hochtemperaturwärme aus dem Hochtemperatur-Reaktor

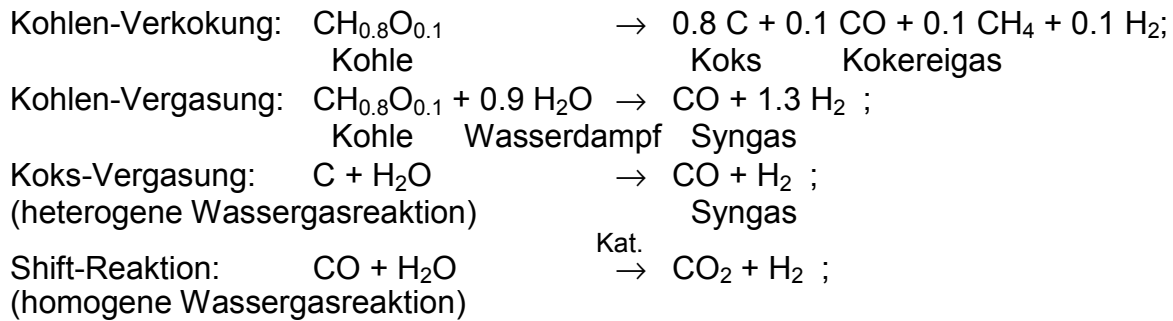
Einige übergeordnete Entwicklungslinien und allgemeinere Aspekte der obigen Zeitafel werden im folgenden erläutert.

Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wuchs mit der Industrialisierung der Eisen- und Koksbedarf stark an. Für die Eisenerzeugung wurden Grosskokereien in Nähe der Kohlegruben gebaut. Die Zusammensetzung des Kokereigases entspricht weitgehend der des Leuchtgases, auch wenn die Koksqualität bei der Verfahrensführung Vorrang hat. Als sog. "Stadtgas" wurde das Gas der Kokereien und Gaswerke nach einer Reinigung über ein Pipelinesystem an die dezentralen Verbraucher verteilt. Dieses ist die Basis des heutigen Ferngas-Verbundnetzes für Erdgas.

Beim Verkoken werden maximal nur etwa ein Drittel der Steinkohle in das bequemer handhabbare und vielseitiger verwendbare Stadtgas umgewandelt. Das Gas enthält fast den gesamten H-Anteil der Kohle, deren ungefähre Zusammensetzung mit  $\text{CH}_{0.8}\text{O}_{0.1}$  charakterisiert werden kann. Durch endotherme Umsetzung mit Wasserdampf bei  $\geq 800^\circ\text{C}$  lässt sich auch der wasserstoffarme Koks noch umsetzen: heterogene Wassergasreaktionen  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ . Die Koksvergasung war bekannt aber wirtschaftlich wenig attraktiv, solange ein hoher Koksbedarf für eine ausreichende Gasproduktion sorgte. Ausserdem war der Heizwert der als Synthesegas (Syngas) bezeichneten  $\text{CO} + \text{H}_2$  Mischungen höchstens halb so gross wie der des Kokereigases.

Die technische Gaserzeugung aus Kohle blieb bis zum Beginn des ersten Weltkriegs auf die Kohlepyrolyse in Kokereien und Gaswerken beschränkt. Erst der erhebliche  $\text{H}_2$ -Bedarf für die grosstechnische  $\text{NH}_3$ -Synthese hat die vollständige Kohle- oder Koksvergasung zur technischen Anwendung geführt. Fern der Kohlenreviere und

Hochöfen ist es wirtschaftlicher auch den Koks zu vergasen, anstatt nur die kleine, in der Kohle enthaltene H-Menge via Vergasung zu nutzen.



Wenn man berücksichtigt, dass sich durch Teilverbrennung von Methan und mit der Shift-Reaktion aus CO noch H<sub>2</sub> gewinnen lässt werden aus der gleichen Kohlenmenge beim Vergasen etwa 3 mal mehr Wasserstoff erzeugt als beim Verkokern. Anders ausgedrückt: Die Wasserdampfvergasung von Koks liefert über die Wasserspaltung etwa doppelt soviel Wasserstoff wie das entsprechende Kokereigas.

Im unmittelbaren Gefolge der NH<sub>3</sub>-Synthese wurden während der 20er und 30er Jahre vor allem bei der IG-Farbenindustrie in Deutschland eine Reihe weiterer Hochdrucksynthesen mit Wasserstoff entwickelt, die auch heute noch eine grosse technische Bedeutung haben: die Methanol-Synthese, die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch und die Kohlenhydrierung sind die wichtigsten davon.

In der Zeit zwischen und während der beiden Weltkriege haben sich diese gross-technischen Hochdrucksynthesen rasch entwickelt und parallel dazu die Vergasungsverfahren zur Erzeugung von Synthesegas oder Wasserstoff aus Stein- und Braunkohle. Während dieser fruchtbaren Entwicklungsperiode wurden alle auch heute noch technisch wichtigen Vergasungsverfahren und Vergasertypen entwickelt und erprobt: zuerst die Festbett-, dann die Wirbelschicht- und zuletzt die Flugstromvergaser. Nachdem die technischen Probleme bei Atmosphärendruck beherrscht wurden, war die Weiterentwicklung zu Druckvergasern wirtschaftlich sinnvoll, u. a. um Kosten für die Kompression des Syngases für die anschliessenden Drucksynthesen einzusparen.

Entsprechende Arbeiten zu Hochdrucksynthesen mit Wasserstoff oder Syngas und die zugehörige Vergaserentwicklung wurden von allen Industriestaaten mit Interesse und Nachdruck gefördert. Deutschland hatte mit den Chemikern und Verfahreningenieuren der IG-Farbenindustrie dabei bis zum 2. Weltkrieg die führende Position. Während des 2. Weltkriegs konnte in Deutschland eine Jahresproduktion von 4 Mt Synthesebenzin aus Kohle aufgebaut werden, was etwa der Hälfte des deutschen Kraftstoffverbrauchs entsprach, ohne die der 2. Weltkrieg früher geendet hätte. Rund 80% der Kapazität waren Anlagen zur Kohlenhydrierung, knapp 20% waren Fischer-Tropsch Anlagen. Der Wasserstoff und das Syngas dafür wurden vor allem durch Braunkohlevergasung erzeugt. Produktionsanlagen vergleichbarer Grösse für Synthesekraftstoff aus Kohle nach dem FT-Verfahren gibt es derzeit nur noch bei Sasol, Südafrika.

Auch nach dem 2. Weltkrieg bis etwa 1955 wurden die Entwicklungsarbeiten zur Kohlevergasung und Kohlenverflüssigung fortgesetzt, weil infolge der rasch wachsenden Motorisierung eine schnelle Erschöpfung der Erdölvorräte von den Ölkonzern-

nen befürchtet wurde. Die damalige Engpass-Situation bei der Kraftstoffversorgung in Europa direkt nach dem Krieg, lässt sich am besten durch die Nutzung der unbequemen Holzvergaser für den LKW- und PKW-Antrieb illustrieren. Die Befürchtung der schnellen Erschöpfung der Erdölvorräte war schon in den 20'er Jahren aktuell gewesen. Zu dieser Zeit hatte deshalb die Standard Oil mit der IG-Farben Verträge zum Synthesebenzin abgeschlossen.

Durch bessere Prospektion wurden allmählich die riesigen Erdölvorräte der arabischen Staaten bekannt und in den 60er Jahren wurde die zunehmende Erdgasförderung zu einer weiteren Quelle für Wasserstoff. In den folgenden zwei Jahrzehnten des billigen und in steigenden Mengen verfügbaren Erdöls trat die Vergasung oder Verflüssigung des technisch unbequemen Brennstoffs Kohle in den Hintergrund. Die bequemere und einfachere Gewinnbaren und handhabbaren fluiden Brennstoffe Erdöl und Erdgas haben in kurzer Zeit über die Hälfte der globalen Primärenergieversorgung übernommen, das ist auch heute noch so. Von der chemischen Industrie wurden Vergasungsverfahren zur H<sub>2</sub>-Gewinnung aus Erdgas und Erdölfraktionen entwickelt, die weitaus wirtschaftlicher als die Vergasung von Kohle arbeiten. Mit dem billigen Wasserstoff stieg die NH<sub>3</sub>- und Methanolproduktion weltweit stark an. Weil aus den Erdölraffinerien billiger Kraftstoff in ausreichender Menge verfügbar war, wurde die Kohlenhydrierung und die FT-Synthese nicht mehr gebraucht. Nur Sasol, Südafrika, war hier, auch verursacht durch Embargozwänge, eine Ausnahme. Von der chemischen Industrie wurden auf der Basis des bequemen und billigen Erdöls als Chemierohstoff die Produktion von Massenkunststoffen aufgebaut.

Mit der drastischen Erhöhung der Rohölpreise während der beiden Ölkrise von 1973 und von 1979 hat sich die Situation grundlegend geändert. Mit der zeitlichen Koinzidenz der Studie zu den "Grenzen des Wachstums" des "Club of Rome" (1972) und der Ölkrise von 1973 ist man sich der Endlichkeit der fossilen Brennstoffvorräte deutlicher bewusst geworden. Etwa zur gleichen Zeit entstand die Umweltbewegung.

Vor allem deshalb, weil die Vorräte von Erdöl und Erdgas um ein mehrfaches geringer sind als die der Kohle und deren schnelle Erschöpfung allein durch die wachsende Weltbevölkerung wieder befürchtet wird, erleben wir heute den Beginn eine Renaissance der Kohle als Chemie- und Energierohstoff. Die älteren Vergasungs- und Syntheseverfahren werden mit Hilfe der neuesten Techniken überarbeitet und verbessert und neue Verfahren entwickelt. Beispielsweise sind über die MTO-, MTA- und MTG-Verfahren (**M**ethanol **T**o **O**lefines, **A**romats or **G**asoline) der Firma Mobil die Grundchemikalien für die organisch-chemische Industrie einfach zugänglich, so dass durch eine Kohlevergasung mit Methanol-Synthese und die Mobil-Prozesse Erdöl als Chemierohstoff ersetzt werden kann. Auch als Kraftstoff oder Wasserstoffspeicher – beispielsweise zur Stromerzeugung in Brennstoffzellen – hat Methanol hervorragende Eigenschaften. Die Vergasung von Kohle oder Biomasse mit anschließender Verstromung in GuD-Systemen wird als effizienteres und umweltverträglicheres Verfahren zur Stromerzeugung heute bereits in einer Reihe von grossen Demonstrationsanlagen erprobt.

Während der 90er Jahre sind die Rohölpreise so stark abgefallen, daß ein erheblicher Teil der Entwicklungen zur Vergasung von Kohle und anderen Festbrennstoffen, wie schon einmal in den 80er Jahren, wieder eingestellt wurde. Innerhalb von wenigen Monaten ist z.Zt. der Rohölpreis erneut auf das Dreifache gestiegen. Das Auf und Ab der Preise begleitet das Erdöl seit Beginn seiner neueren Geschichte im

letzten Drittel des neunzehnten Jahrhunderts und hat seitdem zahlreiche Krisen im Weltgeschehen ausgelöst. Im laufenden Jahrhundert ist mit der Umweltbewegung eine neue Kraft wirksam, die, wenn sie sich von ideologischer Motivation befreit, mit-helfen könnte, die Abhängigkeit vom Öl als Energierohstoff zu vermindern und schließlich zu beenden.

## Konstruktions- und Betriebsmerkmale der Vergasertypen

**Festbettvergaser** sind einfach aufgebaute Schachtreaktoren mit einer Auskleidung aus Feuerfestmaterial wie z. B. Schamotte. Der feste und *stückige* Brennstoff mit cm-Abmessungen durchläuft die einige Meter hohe Schüttung per Schwerkraft im Ver-lauf von ca. einer Stunde. Beim kontinuierlichen Betrieb dient Luft oder Sauerstoff plus Wasserdampf als Vergasungsmittel. Es durchströmt das Brennstoffbett von o-ben nach unten im Gleichstromvergaser und von unten nach oben im Gegenstrom-vegaser. Die Stückigkeit des Brennstoffs muss die blockagefreie Gasströmung im Festbett sicherstellen.

Im **Gleichstrom-Betrieb** ist das gebildete Syngas beim Gasaustritt sehr heiss und enthält daher wenig Teer; der Kaltgas-Wirkungsgrad ist aber niedrig, wenn die fühl-bare Wärme nicht in den Prozess zurückgeführt wird.

Im **Gegenstrom-Betrieb** durchströmt das Syngas am oberen Austritt den kalt einge-speisten Brennstoff der dabei getrocknet, aufgeheizt und pyrolysiert wird. Dadurch wird zwar ein guter energetischer Wirkungsgrad erreicht aber das Syngas enthält grosse Mengen an Pyrolyseteer. Das Vergasungsmittel wird meist an einer Verengung oder "Kehle" des Schachtofens eingespeist, damit die Umsetzung über den gesamten Ofenquerschnitt sichergestellt ist.

**Wirbelschichtvergaser:** In einem *stationären* Wirbelschichtvergaser wird über ei-nem vom Vergasungsmittel durchströmten Düsenboden ein feinkörniges Bettmate-rial plus kleinstückiger Brennstoff bei Gasgeschwindigkeiten im Bereich von  $0.1$  bis  $1 \text{ m s}^{-1}$  in einen Zustand wie siedendes Wasser versetzt. Der Reaktor zeigt Rührkes-selverhalten und hat eine hohe Wärmekapazität und daher ausgezeichnete Tempe-raturkonstanz. Die Betriebstemperatur muss unterhalb der Ascheerweichungstempe-ratur liegen, weil sonst das Bettmaterial verklebt und der Fluidisierungszustand zu-sammenbricht. Das übliche Bettmaterial ist Quarzsand, der meist im Temperaturbe-reich von  $800$  bis  $1100^\circ\text{C}$  gefahren wird. Darunter sind die Vergasungsraten zu klein und darüber wächst das Risiko des Zusammensintern stark an. Der Feststoffaustrag aus einer Wirbelschicht ist typischerweise hoch und wird durch einen Primärzyklon mit Feststoffrückführung begrenzt. Bei der relativ niedrigen Reaktionstemperatur  $\leq 1000^\circ\text{C}$  ergeben sich mittlere Teergehalte bis um etwa  $1 \text{ g pro Nm}^3$ .

Bei höheren Gasgeschwindigkeiten bis auf  $2$  bis  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  im Wirbelbett im schlankeren und höheren Reaktoren, wird Brennstoff und Bettmaterial in erheblichem Umfang ausgetragen und muss mit einem geeignet ausgelegten Zyklon wieder zurückgeführt werden. Diese Verfahrensweise wird als *zirkulierende Wirbelschicht* (ZWS) bezeich-net (CFB circulating fluidised bed). Sie gestattet eine schnellere Durchmischung der Reaktanden und damit eine schnellere Umsetzung durch höhere Relativgeschwin-digkeiten zwischen Brennstoff und Gas. Wird die Wirbelgasgeschwindigkeit in zwei Bettbereichen einmal unter etwa  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  und einmal darüber eingestellt, ergibt sich



eine rotierende Wirbelschicht, wobei das Material auch über grössere Querschnitte rasch rotiert und vermischt wird.

Fast alle *Feststoffvergaser* werden autotherm betrieben. Die Reaktionswärme für die endotherme Umsetzung mit Wasserdampf und die Wärme zum Aufheizen der Reaktanden auf Vergasungstemperatur wird durch gleichzeitiges Verbrennen eines Teil des Brennstoffs direkt im Reaktor erzeugt. Dazu wird dem Wasserdampf eine bestimmte Menge Luft oder besser Sauerstoff zugemischt. Die Synthesegasverdünnung  $N_2$  und  $CO_2$  und die verminderte Kohlenstoff-Ausnutzung lassen sich vermeiden (allotherme Verfahrensführung), wenn durch die Wände eines Wärmetauschers oder durch Vermischen mit einem überhitzten festen Wärmeträger die Energie von aussen zugeführt wird. Durch einen dispergierten Wärmeträger in einer Wirbelschicht lässt sich das vergleichsweise einfach verwirklichen, weil der Wärmeübergang in die bewegte Masse hier besonders gut ist.

**Flugstromvergaser:** Im Gegensatz zu Festbett- und Wirbelschicht-Vergasern können Flugstromvergaser auch mit Gasen und Flüssigkeiten betrieben werden. Sie werden dafür meist in Form von außen geheizten Rohrreaktoren für die Vergasung von Erdgas und Erdölfractionen eingesetzt. Als Katalysatoren dienen meist Nickel auf  $Al_2O_3$ , CaO, MgO-Träger.

Mit festen Brennstoffen werden Flugstromvergaser nur autotherm betrieben. Der Brennstoff wird zu  $\leq 0.1$  mm grossem Staub vermahlen, mit dem Vergasungsmittel aus Wasserdampf und Sauerstoff bzw. Luft gründlich gemischt und in einer  $\geq 1300^\circ C$  heissen Staubflamme umgesetzt. Der feine Staub reagiert bei der hohen, durch die Sauerstoffmenge regelbaren Flammentemperatur in der kurzen Zeit von etwa einer Sekunde. Wegen der hohen Reaktionstemperatur ist das Synthesegas praktisch teerfrei. Es enthält aber viel Staub, weil auch die Aschebestandteile fein verteilt werden, schmelzen und bei der hohen Temperatur teilweise sublimieren. Ein Teil der geschmolzenen Asche bildet einen Schlackenpelz und schützt so die Innenwand des Reaktors vor Korrosion.

Wegen der sehr hohen Syngastemperatur kann ein Teil der fühlbaren Wärme mit *chemischem Quenchen* durch Einblasen von Kokspulver zurückgewonnen werden. Durch die endotherme Vergasungsreaktion  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ , kühlt sich das Syngas auf 1 000 bis  $900^\circ C$  ab, ohne dass nennenswerte Mengen an Teer gebildet werden. Der nicht umgesetzte Kokspulver-Überschuss muss abgeschieden und rezykliert werden.

### **Tab.5: Zeittafel zur Entwicklung der Hochdrucksynthesen mit Syngas und Wasserstoff**

**Ammoniak-Synthese** ( $N_2$ -Hydrierung):

**1913** Erste technische (30 tato) Produktionsanlage bei BASF, Werk Oppau  
P 250 bar, T  $500^\circ C$ , Kat Fe, A. Mitasch

**1917** Zweite Produktionsanlage im neu gegründeten Leuna-Werk für 130 000 jato.

**2000** Weltjahresproduktion ca. 130 Mt  $NH_3$ . Dafür werden ca. 40% der Welt- $H_2$ -Produktion verbraucht. Etwa 85% des  $NH_3$  gehen in die Düngemittelproduktion.

## Synthesegas-Verfahren

Aus Synthesegas lassen sich mit verschiedenen Katalysatoren in Kombination mit geeigneten Betriebsbedingungen verschiedene Verbindungen mit hoher Selektivität synthetisieren:

Fe	Alkane	(FT-Synthese)
Cu	Methanol	(bis über 99.9% Selektivität)
Ni	Methan	(Methanierung von CO und CO <sub>2</sub> )

## Methanol-Synthese:

**1923** Erste Grossanlage zur Methanolproduktion in Leuna nach Entwicklungsarbeiten bei BASF (A.Mittasch, Pier): Hochdruckverfahren bei 300 bar und 350°C am Cu-Chromit-Kontakt.

**ab etwa 1970** Niederdruckverfahren von ICI/Lurgi bei 50 bar und 250°C mit Cu-Kat.'s. Sie besitzen eine ausgezeichnete Selektivität, sind aber sehr giftempfindlich z. B. < 0.1 ppm Schwefel. Erst nach Entwicklung effizienter Gasreinigungsverfahren möglich.

**2000** Weltjahresproduktion derzeit etwa 25 Mt CH<sub>3</sub>OH (Produktionskapazität 27 Mt in 1995). Syngas wird heute überwiegend durch Erdgas-Reformierung erzeugt; der Erdgas-Reformer macht gut die Hälfte der Anlageninvestitionen einer Methanolanlage aus. Bei einer Syngasproduktion in aufwendigeren Kohlevergasern machen die Kohlevergaser etwa 80% der Anlageninvestitionen aus.

## Fischer-Tropsch (FT)-Synthese:

**1902** Grundlagen der katalysierten CO-Hydrierung: P. Sabatier und J.B. Senderens berichten in C.R. Acad. Sci. Paris (1902), 134, 514, dass CO an Ni- und Co-Katalysatoren mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> reduziert werden kann. P. Sabatier, Frankreich erhielt 1912 den Nobelpreis für eine Methode zur Hydrierung organischer Verbindungen durch Anwesenheit fein verteilter Metalle.

**1913** Ein Patent der BASF DP 293 787 (1913) berichtet, dass mit Co-Katalysatoren aus CO und H<sub>2</sub> bei hohen Drücken beträchtliche Mengen Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

**1928** Entdeckung der Benzinsynthese durch F. Fischer und Tropsch am KWI für Kohleforschung, Mülheim / Ruhr. Aus Syngas kann auch bei Normaldruck und etwa 600 K mit Co- oder mit Alkali promovierten Fe-Kat.'s (ähnlich wie für NH<sub>3</sub>-Synthese) "Benzin" erhalten werden.

**1936** Erste 200 000 jato Produktionsanlage bei Ruhrchemie.

**1937** Mitteldrucksynthese bei 7-30 bar mit Co-Kat.'s ist günstiger (Pichler).

**1939** Kreislaufverfahren.

**bis 1945** Zur Kraftstoffproduktion aus Kohle wurden während des 2. Weltkriegs in Deutschland auf Veranlassung der Reichsregierung insgesamt 9 FT-Anlagen im wesentlichen von Experten der IG-Farben geplant, gebaut und von verschiedenen Firmen betrieben. Im Jahr 1943 wurde die FT-Maximalproduktion von 0.7 Mega-jato erreicht. Die letzte dieser Anlagen wurde 1962 stillgelegt.

**1945 bis 1955** Entwicklungsarbeiten in USA, da aufgrund der wachsenden Motorisierung und des Kraftstoffbedarfs eine schnelle Erschöpfung der knappen damals bekannten Erdölvorräte befürchtet wurde.

**danach bis 1973** Vernachlässigung der FT-Synthese wegen des billigen Erdöls.

**1981** Ausbau der FT-Anlagen bei Sasol (Suid-Afrikaanse Steenkool-,OLieven Gas-korporasie Beperk in Johannesburg) von 0.26 auf ca. 2 Mt Kraftstoff pro Jahr

mit insgesamt 40 Lurgi Festbett-Druckvergasern und Festbettreaktoren des Arge-Typs (Arbeitsgemeinschaft Lurgi-Ruhrchemie).

**1984** Weiterer Ausbau der Sasol-Anlagen auf etwa 4.5 Mt pro Jahr mit Kellogg-Flugstaub-Reaktoren (P 22 bar, T 330°C; Höhe 36 m, Durchm. 2 m).

**Kohlehydrierung**, auch als "Kohleverflüssigung" bezeichnet

**1913** Nach mehrjährigen Untersuchungen patentierte F. Bergius ein Verfahren zur Gewinnung flüssiger Produkte durch Hochdruckhydrierung von Steinkohle (ohne Katalysator).

**1924** Beginn systematischer Versuche zur *katalysierten* Kohlehydrierung bei BASF durch Pier. Es wurden schwefelfeste Sulfidkatalysatoren entwickelt; MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> oder FeS können sich aus Metallsalzen und den Schwefelverunreinigungen der Edukte bilden.

**1929** Entwicklung einer 2-stufigen Prozessführung mit Sumpffasen- und Gasphasen-Hydrierung. Inbetriebnahme der ersten technischen Hydrieranlage für 100000 tato Braunkohle und Braunkohleteer in Leuna, D.

**1933** Erste technische Hydrieranlage für Steinkohle in Billingham, UK.

**1929 bis 1939** Vertrag zur Entwicklung und Anwendung der Kohlehydrierung zwischen der IG-Farbenindustrie AG und Standard-Oil (heute Mobil-Exxon) mit Versuchsanlagen in D und in USA (Baton Rouge).

**1939** Bei Ausbruch des 2. Weltkriegs befanden sich 7 Hydrieranlagen in Produktion und 5 im Bau. Im Jahr 1944 betrug die Jahreskapazität für die Kraftstoffproduktion fast 4 Mt; die höchste Monatsproduktion von 0.34 Mt wurde im März 1944 erreicht.

**ab etwa 1973** Weiterentwicklung des grosstechnisch erprobten, alten IG-Verfahrens. Beim neuen IG-Verfahren beträgt der Druck nur 300 statt 700 bar; der Abschamm wird im Druckvergaser zur Erzeugung von H<sub>2</sub> verwendet; der thermische Wirkungsgrad (Heizwert Produkt / Kohle) für die Benzinproduktion wurde von 42 auf 55% verbessert, für Heizöl auf ca. 70%.

- **Neues IG-Verfahren:** In der *Sumpffphase* wird eine Paste aus 40% Kohlepulver und 60% Anreibeöl (Schweröl und Mittelöl aus dem Prozess selbst) mit 2% Eisenpulver als Katalysator auf 300 bar gebracht, über einen Wärmetauscher auf 380°C geheizt und dann auf 425°C nachgeheizt. Danach findet in einem Röhrenofen im Verlauf einer halben Stunde unter Erwärmung auf 475°C die exotherme Hydrierung statt, wobei etwa zwei Drittel des Wasserstoffs verbraucht werden. Heteroatome S, N, O werden hydriert und als H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O entfernt. Das Produktspektrum wird durch p, T, Verweilzeit, Katalysator und Kohlesorte bestimmt.

Etwa 20% bleiben als schwer hydrierbarer Kohle-Abschamm zurück. Daraus werden in einem Druckvergaser bei 100 bar und 1 200°C etwa drei Viertel des erforderlichen Hydrierwasserstoffs erzeugt; für den Rest wird weitere Kohle vergast.

In einem Heissabscheider werden die gasförmigen Produkte bei 450°C von den mit Feststoff beladenen Flüssigprodukten getrennt. Durch Kondensation bis 325°C erhält man Schweröl und bis 200°C Mittelöl. Ein Gemisch beider wird als Anreibeöl zur Sumpffasenhydrierung verwendet. Die Fraktionen unter 200°C Kondensationstemperatur werden als Leichtöl oder Benzin bezeichnet.

Die weitere *Gasphasenhydrierung* erfolgt ebenfalls bei 300 bar und etwa 400°C bei nur 200 s Verweilzeit an teuren Mo- oder W-Sulfid-Katalysatoren, die regeneriert werden müssen. Zuerst werden durch eine Vorhydrierung S, N, O – Heteroatomreste entfernt, dann erfolgt die eigentliche “Benzinierung“. Als Produkte erhält man etwa 15% CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> Flüssiggase, 15% Benzin, 20% Mittelöl, 20% Schweröl, sowie 20% schwer hydrierbarer Kohle-Abschlamm und 10% Nebenprodukte. 3 t Steinkohle ergeben 1 t Produkte, was einem Wirkungsgrad von 55% entspricht.

Die Verwendung von deutscher Braunkohle ist kostengünstiger als die von deutscher Steinkohle, obwohl die Anlagen etwas komplexer und teurer werden.

- **Weitere Kohlehydrier-Verfahren:** In der folgenden Liste sind einige dieser Hydrierverfahren und ihre wichtigsten Merkmale skizziert. Vor allem in den USA wurden mehr als ein Dutzend weiterer Hydrierverfahren entwickelt, die teilweise auf ganz bestimmte Kohlesorten abgestimmt waren. Kohle-Extraktionsverfahren bei denen nur der Extrakt hydriert wird, werden zu den Hydrierverfahren dazugezählt. Übergeordnete Entwicklungsziele sind das Senken von Druck und H<sub>2</sub>-Verbrauch und damit der Kosten. Für die Erzeugung von Heizöl oder Diesel aus Kohle braucht man weniger Wasserstoff als für Benzin.

1. **H-Coal-Verfahren:** entwickelt von Hydrocarbon Research, USA (Vorläufer H-Oil-Verfahren für Ölrückstände). Es wird bei 450°C und ca. 200 bar nur in der Sumpffphase mit kostspieligen CoMo-Katalysatoren hydriert. Für 2 000 t Hydrierkohle wird 1 t Katalysator verbraucht. Der Rückstand wird nach einer Vakuumdestillation auf Wasserstoff vergast. Die staatliche Förderung wurde 1973 beendet. Das CFFC-Verfahren (clean fuel oil oder Lummus-Verfahren) bei 440°C und 150°C ist die Heizöl-Fahrweise von H-Coal. Die Anlagenkosten werden auf das dreifache entsprechender Raffinierkosten geschätzt.

2. **Das COED-Verfahren:** (Char Oil Energy Development) Dieses amerikanische Schwelöl-Verfahren entspricht im Prinzip der Schwelkoksherstellung. Durch Verschwelen einer hochflüchtigen Steinkohle wird viel Schwelkoks – der etwa den gleichen Wert wie Kohle hat – und wenig Pyrolyseöl hergestellt, das durch schwache Hydrierung mit dem Wasserstoff aus den Schwelgasen nachgebessert wird. Kohle mit einer mittleren Zusammensetzung von CH<sub>0,8</sub>O<sub>0,1</sub> lässt sich als “Mischung“ aus einem Kohlenwasserstoff und 0.1 mol Wasser auffassen: CH<sub>0,8</sub>O<sub>0,1</sub> ≈ CH<sub>0,6</sub> + 0.1 H<sub>2</sub>O;



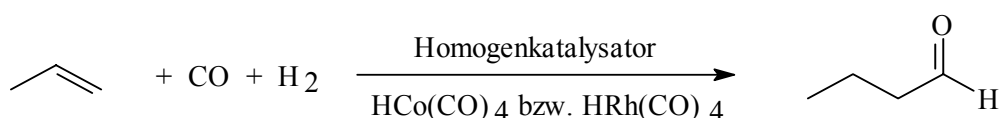
Kurz und vereinfacht ausgedrückt heisst das: Ölerzeugung durch Koksfeuerung statt Kohlefeuerung. Kohle wird in wasserstoffarmen Koks und wasserstoffreiches Pyrolyseöl umgewandelt. Dieses wird zur Gewinnung geeigneter Kraftstoffe bei 450°C und 240 bar am NiMo-Katalysator mild hydriert und entschwefelt.

Leider kann wegen der geringen Menge des in der Kohle sowieso vorhandenen Wasserstoff, nur ein geringer Anteil um 20% der Kohle auf relativ kostengünstige Weise in flüssige Kraftstoffe umgewandelt werden. Etwa 15% der Kohle geben brennbare Gase.

3. **Das Consol-Verfahren** wurde von Consolidation Coal Co., USA entwickelt. Getrocknete und feingemahlene Kohle wird bei 380°C und 16 bar mit etwa der gleichen Menge eines Lösemittels eine Stunde lang extrahiert. Etwa 38% der Kohle bleiben als Rückstand. Der Extrakt wird bei 425°C und 290 bar mit einem NiMo-Katalysator 1 Stunde lang hydriert, wofür 3% des Kohlegewichts an Wasserstoff verbraucht werden. Die Niedrigsieder bis 260°C werden mit 1% H<sub>2</sub> bei 400°C und 116 bar zu raffinerbaren Kraftstoffen weiter hydriert. Die Hochsieder über 260°C werden als Lösungsmittel zum Anmischen des Kohlepulvers rückgeführt. 1971 wurde eine Versuchsanlage stillgelegt.
4. **Das SRCII-Verfahren** (Solvent Refined Coal) wurde von Gulf Oil Co. unter Beteiligung von Ruhrkohle und Steag entwickelt. Die trockene, gepulverte Kohle wird mit prozesseigenem Lösemittel angemischt und bei 410°C und 150 bar vorhydriert. Als Katalysator wirkt der in vielen Kohlen reichlich vorhandene natürliche Pyrit. Flüssige Öle werden auskondensiert und anschliessend rektifiziert. Aus den gasförmigen KW's wird H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> abgetrennt. Als Ausbeute erhält man 5% brennbare Gase, 8% Naphta und ca. 37% von einer Art Heizöl mit einer Molmasse um ~ 230, Dichte ~ 1, und einem Siedebereich von 200 bis 490°C. Der thermische Wirkungsgrad beträgt ~ 70%, der H<sub>2</sub>-Verbrauch ~ 3.5%. 2 t Steinkohle ergeben etwa 1 t *schweres* Heizöl. (siehe auch Uhde-Pott-Broche Verfahren ohne Katalysator).
5. Weitere Hydrierverfahren sind **Exxon-Donar-Verfahren**, **Synthoil-Verfahren**, etc.. Schon 1965 wurde im US Bureau of Mines auch ein **Trockenhydrierverfahren** entwickelt. Koksstaub und Kohlenstaub im Verhältnis 1:1 werden mit 15% Zinnchlorid als Katalysator bei 515°C und 140 bar im Flugstrom zu 43% in Öl und zu 32% in Gas umgewandelt.

### Oxo-Synthese (= Hydroformylierung)

Beispiel:



**1938** Entdeckung der Oxo-Synthese durch O. Roelen bei Ruhrchemie; Homogenkatalysator HCo(CO)<sub>4</sub> bei 300 bar und 140 bis 180°C (BASF, Ruhrchemie).

**60er** LPO-Synthese (Low Pressure Oxo) von Dow Chemical; Homogenkatalysator ist HRh(CO)<sub>4</sub> bei 7 bis 25 bar und ~ 100°C (Shell), Union Carbide 30 bis 100 bar.

**1990** Weltweite Produktionskapazität der Oxo-Synthese ca. 7 Mt/anno.

# **Prozeßsimulation des überkritischen Oxidationsreaktors**

**G. Petrich**

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie

## **Zusammenfassung**

Die Einbeziehung eines einfachen globalkinetischen Modells der Oxidationsreaktionen in überkritischem Wasser in die parabolischen Differentialgleichungen eines Rohrreaktors wird beschrieben. Beispiele von lokalen und ortsveränderlichen Oszillationen der Reaktionszone werden gezeigt. Der Einsatz einer integrierten Entwicklungsumgebung für Leittechnik, Simulation und Parameterschätzung erlaubt die prozeßsynchrone Berechnung von nicht direkt meßbaren Zustandsgrößen. In günstigen Fällen kann eine Online-Verbesserung von Stoff- und Anlagenparametern des Modells durchgeführt werden.

## **Einleitung**

Modellbildung und numerische Simulation verfahrenstechnischer Experimente und Prozesse haben sich in den letzten Jahren zu einem Standardhilfsmittel für deren Vorbereitung, Durchführung und Auswertung entwickelt. Zu simulieren sind immer Konzentrationen, Temperaturen, Drücke und Stoffströme in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Ort und Betriebsparametern. Auch wenn sich die einzelnen Prozesse in Zielsetzung und Komplexität stark voneinander unterscheiden, die Vorgehensweise ist stets die gleiche: soweit bekannt werden Thermodynamik, Kinetik und Fluidodynamik strukturell in Teilmodellen präzisiert, häufig mit nur ungenau bekannten Prozeßparametern. Das aus den Teilmodellen erstellte Computerprogramm wird dann um die notwendigen numerischen Algorithmen, Ablaufsteuerung, visuelle Darstellung der Ergebnisse und Dialogführung mit dem Benutzer ergänzt.

Der simulierte Prozeß selbst wird über ein Leittechnik-Programm betrieben, das die primären Meßdaten erfaßt und aus Meß-, Anlagen- und Stoffdaten abgeleitete Daten berechnet. Die Daten werden für Steuerungs- und Regelungsaufgaben genutzt, sie werden visualisiert, und der Dialogteil der Leittechnik gestattet dem Operateur die Betriebsparameter zu setzen.

Für Simulationsarbeiten nutzbare mathematische Softwarepakete sind zweierlei Art. Entweder handelt es sich um grafische Benutzeroberflächen, mit denen je nach Befehlsumfang und

Datenbank auch sehr komplexe Probleme gerechnet werden können. Beispiele sind MatLab [i] oder Aspen Plus [ii]. Nicht im Lieferumfang enthaltene Formate und Programmteile können dagegen auch die Bearbeitung einzelner Anwendungen sehr mühsam machen oder ganz verhindern.

Eine zweite Art von Softwarepaketen bestehen ebenso wie in der Literatur zugängliche spezielle Algorithmen der Thermodynamik lediglich aus einer Programmsammlung zur numerischen Analyse auf der Basis von allgemeinen Sprachen wie C oder Fortran. Der Anwender muß Ablaufsteuerung, Visualisierung und Dialogführung stets für das spezielle Problem neu entwickeln, wofür in der Regel 60 - 90 % der Gesamtentwicklungszeit aufgewendet werden.

Leittechnik-Programme sind dagegen eher benutzerfreundlich. Häufig genügen relativ einfache Parametrierungen zur Anpassung an die spezielle Datenerfassungs-Hardware und die Eingabe eines Fließschemas zur Visualisierung. Zur Bearbeitung komplexerer numerischer Probleme sind diese Programme wenig geeignet.

Unterschiedlich bei Simulation und Leittechnik ist lediglich die Art der Datenerzeugung. Bezüglich Dialog, Datenhaltung und Visualisierung gibt es keine methodischen Unterschiede. Im Idealfall der perfekten Simulation liefern Modellrechnung und Prozeß identische Ergebnisse. Das Modell kann daher durch Vergleich mit den Prozeßdaten in Struktur und Parametern verbessert werden, oder umgekehrt kann der Prozeß mit Hilfe validierter Simulationsergebnisse geführt werden. Es liegt daher nahe, ein gemeinsames Programm für die Aufgaben Simulation und Leittechnik zu verwenden, so daß beide jeweils auf die synchronisierten Ergebnisse der Partneraufgabe zugreifen können, um sich schritthaltend zu korrigieren.

Basierend auf Erfahrungen bei der Purex-Prozeß Simulation [iii] wurde hierfür im FZK die frei programmierbare, integrierte Software VISCO entwickelt, die derzeit für Leittechnik, Auswertung und Simulation am überkritischen SCWO-Rohrreaktor und zur Entwicklung von Algorithmen der Mischphasen-Thermodynamik eingesetzt wird.

### **Fluß- und Reaktionsmodell des überkritischen Oxidationsreaktors**

Matrixwasser und Oxidationsluft werden getrennt vorgeheizt und am Eingang des Reaktors mit dem organischen Feed gemischt [iv]. Dichte  $\rho(z,t)$  und spezifische Wärme  $c_p(z,t)$  von Feed und Fluid werden als ideale Mischungen der reinen Phasen gerechnet. Im Modell wird der Gesamtmassenfluß  $M_{\text{feed}}(t)$  auch unterhalb der kritischen Temperatur als homogene Einzelphase betrachtet.

Das Temperaturprofil  $T(z, t)$  des Fluids zur Zeit  $t$  am Ort  $z$  ist unter Vernachlässigung radialer Effekte

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial(u \cdot T)}{\partial z} + \frac{\partial^2(D_T \cdot T)}{\partial z^2} + \frac{H_C \Phi(z, t) + 2k_W(T_W - T) / r}{\rho(z, t) \cdot c_p(z, T)} \quad (1)$$

mit der Lineargeschwindigkeit  $u(z, t) = M_{\text{feed}}(t) / (\pi r^2 \rho(z, t))$ .  $D_T$  ist thermische Leitfähigkeit,  $H_C$  die Verbrennungswärme,  $k_W$  der Wärmeübergangskoeffizient und  $r$  der Rohrradius.  $T_W$  ist entweder die Sandbadtemperatur oder die Rohrtemperatur, wenn durch eine simultane Gleichung das Temperaturprofil des Reaktorrohres mitgerechnet wird. Für die Oxidationsrate

$$\Phi(z, t) = k_0 \exp(-E_a / (R \cdot T)) \cdot c(z, t) \cdot O(z, t) \quad (2)$$

wird eine globale Reaktion 1. Ordnung für die organische Konzentration  $c(z, t)$  mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  angenommen [v]. Der zusätzliche Faktor

$$O(z, t) = O_{\text{feed}} - (\text{stöchiometrischer } O_2\text{-Bedarf}) (c_{\text{feed}}(t) - c(z, t)) \quad (3)$$

nähert die  $O_2$ -Abnahme durch die Reaktion an und ist bei hohem  $O_2$ -Überschuß nahe 1. Simultan wird die organische Konzentration  $c(z, t)$  mit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial(u \cdot c)}{\partial z} + \frac{\partial^2(D_C \cdot c)}{\partial z^2} - \Phi(c, T) \quad (4)$$

gerechnet, wobei der Eddy-Diffusionskoeffizient  $D_c$  die Abweichung von der Pfropfenströmung beschreibt. Die Randbedingungen der partiellen Differentialgleichungen am Feedpunkt  $z=0$  und am Ausgang  $z=L$  sind vom Typ

$$[d(D_C \cdot c)/dz]_{z=0} = [u \cdot c]_{z=0} - [u \cdot c]_{\text{feed}} \quad \text{and} \quad [d(D_C \cdot c)/dz]_{z=L} = 0 \quad (5)$$

Die Gleichungen werden in ihrer Zeit- und Ortsabhängigkeit numerisch mit einer dem Problem anpassbaren Maschenweite nach einem zentralen Differenzenverfahren gelöst, um höchstmögliche Integrationsgeschwindigkeit zu erzielen.

### Temperatur-Oszillationen als Simulationsbeispiel

Während des Reaktorbetriebs wurden gelegentliche Temperatur-Oszillationen beobachtet. Eine mögliche Erklärung liegt in Variationen der linearen Fluid-Geschwindigkeit. Abb.1 zeigt



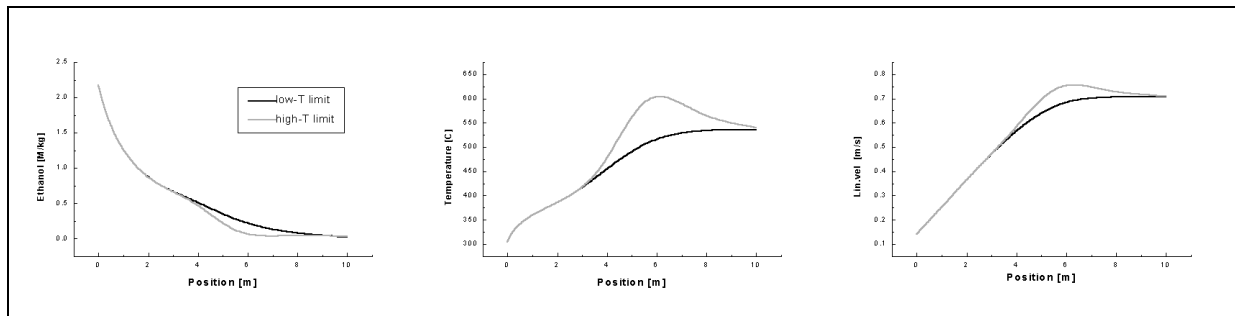


Abb. 1: Organische Konzentration, Temperatur und Lineargeschwindigkeit der Grenzzyklen einer lokalen Oszillation bei einer Wandtemperatur von 528°C und  $k_w=0.75 \text{ kJ/s/m}^2\text{K}$ . Zeit zwischen Minimal- und Maximaltemperatur ist 1.6 s.

die Grenzzustände einer örtlich stationären Oszillation bei der Oxidation von Ethanol mit einer Periodendauer von 1.6 s in etwa 6m Abstand von der Mischkammer. Die Oszillation entsteht, wenn unreaktiertes Ethanol auf einen in Flußrichtung positiven Temperaturgradienten trifft und wenn gleichzeitig die Abfuhr der Reaktionswärme ungenügend ist. Dann steigern sich innerhalb von Sekundenbruchteilen Reaktionsrate und lokale Fluidtemperatur wechselseitig, bis die Exkursion wegen Brennstoffmangel, bei geringerer Dichte erhöhter Fluid-Geschwindigkeit und verringerter lokaler Verweilzeit zusammenbricht. Damit sinkt die lokale Temperatur und bei unveränderter Prozeßführung steigt anschließend die Ethanolkonzentration solange wieder an, bis der Zyklus erneut startet. Bei lange andauernder Oszillation wird sich am Ausgang des Reaktors die Produktqualität verringern. Der Oszillationsbereich der Temperatur in obigem Beispiel ist eng. Wird die Sandbadtemperatur von 528°C auf 534°C bei sonst unveränderten Betriebsbedingungen erhöht, so breitet sich die Reaktionszone zu schnell in Richtung Mischkammer aus, um durch lokalen Brennstoffmangel zu erlöschen (Abb.2). Mehr Wärme wird erzeugt als an das Sandbad abgeführt werden kann. Im Rahmen dieses Modells steigt die Peak-Temperatur während der Ortsänderung an, da in Richtung Mischkammer mehr Ethanol zur Verfügung steht. Ist die Feedtemperatur gering genug, so wird die Reaktion dort erlöschen und es kann erneut unreaktierter Brennstoff stromab transportiert werden, dessen Reaktionsrate sich mit steigender Temperatur wieder erhöht. Ohne Gegenmaßnahmen kann auch dieser Zyklus erneut starten.

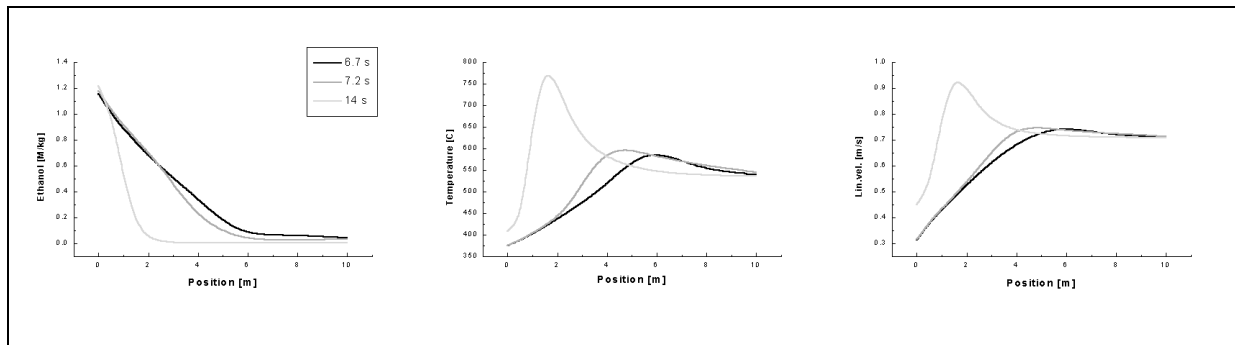


Abb. 2: Organische Konzentration, Temperatur und Lineargeschwindigkeit einer sich gegen die Fluid-Strömung bewegenden Reaktionszone bei einer Wandtemperatur von 534C und  $k_w=0.75 \text{ kJ/s/m}^2\text{K}$ .

### Parameterschätzung aus Betriebsdaten

Für die Simulation ist neben einer korrekten Modellstruktur die möglichst genaue Kenntnis von Stoff- und Apparatedaten entscheidend. Wenn gezielte Einzelexperimente zur unabhängigen Bestimmung dieser Daten schwer durchführbar sind, bleibt die Möglichkeit, Betriebsdaten zur Schätzung dieser Daten heranzuziehen. Das Standardverfahren, Modellparameter durch einen numerischen Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen ist nur dann unmittelbar anwendbar, wenn die Abweichung zwischen Modellrechnung und Experiment explizit berechenbar ist. Wenn das Modell dagegen aus einem nicht analytisch lösbaren System von Differentialgleichungen besteht, so muß die Matrix der jeweiligen Modellfehler mit den Änderungen der zu schätzenden Modellparameter aus für jede Iteration und für jeden Parameter wiederholten Lösungen der Differentialgleichungen über den gesamten vermessenen Zeitbereich berechnet werden. Neben dem hohen Rechenaufwand stellt die Fehlerfortpflanzung durch die numerische Integration in Schritten der Meßzeitpunkte das Hauptproblem dar. Im räumlichen Netz vermeidet die Wahl von Integrations-Stützstellen an genau den Meßorten zusätzliche Interpolationsfehler.

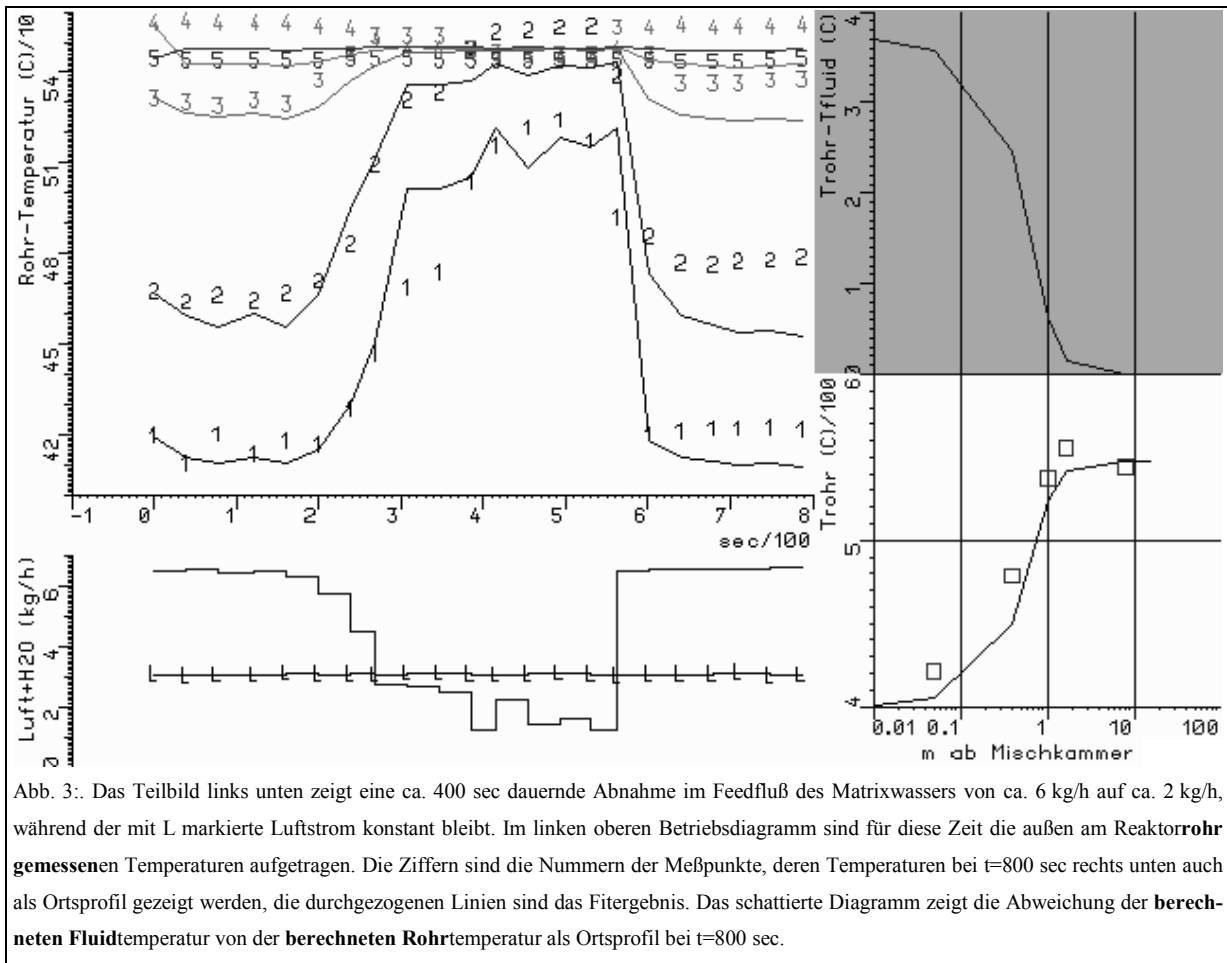


Abb. 3 ist ein Beispiel für eine simultane numerische Schätzung von Anlagenparametern aus den Betriebsdaten einer ca. 400 sec andauernden Betriebsstörung. Die Anlage befand sich zu diesem Zeitpunkt im eingeschwungenen stationären Zustand und die Störung betraf nur den einen Betriebsparameter Matrixwasserfluß. Da gleichzeitig alle relevanten Betriebsparameter zusammen mit den Meßdaten der Temperatur etwa alle 10 sec archiviert worden waren, konnten die unbekanntnen Anlagenparameter Wärmeübergangskoeffizient Fluid/Reaktorrohr  $k_w$  und Reaktorrohr/Sandbad  $k_s$  sowie Eddy-Diffusionskoeffizient  $D_c$  abgeschätzt werden. Um das Modell zu testen, wurde zusätzlich der an sich bekannte Wärmeleitungskoeffizient  $D_T$  des Reaktorrohres mit bestimmt. Das Ergebnis lag mit  $8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  zumindest in derselben Größenordnung wie der tabellierte Wert von  $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Die ermittelten  $k_w = 107 \text{ kJ/s/m}^2/\text{K}$  und  $k_s = 1.5 \text{ kJ/s/m}^2/\text{K}$  zeigen, daß der Wärmeübergangswiderstand praktisch nur durch die Ankopplung des Rohres an das thermostatisierende Sandbad bestimmt wird.  $D_c$  ergibt sich unter diesen Bedingungen zu  $0.27 \text{ m}^2/\text{s}$ . Für den Fit wurde die simultan stattfindende Reaktion vernachlässigt. Der Beitrag der Reaktionswärme zeigt sich in der höheren Temperatur des Meßpunktes 4 bei 1.7 m im Vergleich mit seinen Nachbarpunkten 3 bei 1.1 m und 5 bei

6.9 m. Die simultane Mitberechnung der Reaktion während der Parameterschätzung war wegen numerischer Stabilitätsprobleme nicht möglich.

Die im Zeitbereich über 800 s angepaßten Parameter beschreiben den Fortgang des Prozesses auch über die folgenden Stunden, wobei mit einer Änderung der Betriebsgrößen jeweils ein neuer Integrationsschritt beginnt.

### **Das virtuelle Meßgerät**

Die Fluidtemperatur ist wegen der Korrosivität des überkritischen Wassers nicht direkt meßbar. Aus dem oben gezeigten Beispiel für die Berechnung der Fluidtemperatur werden die Möglichkeiten und die Grenzen der mit einem Prozeß synchronisierten Simulation als virtuelles Meßgerät angedeutet.

Die Komplexität vieler Verfahren erzwingt für Prozeßkontrolle und Sicherheitstechnik eine intelligente Leittechnik. Eine Standard-Instrumentierung ist nur für die Basisdaten Druck, Temperatur und Massenfluß verfügbar. In-line Konzentrations-Messungen sind auf optische Verfahren begrenzt und erfordern im Hochdruckteil von Verfahren mit überkritischen Fluiden eine störanfällige Fenstertechnik. Eine modellgestützte Leittechnik kann durch Lösung der Modellgleichungen die Zustandsvariablen des Systems bestimmen, die einer direkten Messung nicht zugänglich sind. Hierzu zählen insbesondere die Konzentrationen im Prozeßraum und deren zeitliche Gradienten. Eine Extrapolation des aktuellen Anlagenzustandes ist möglich, wenn neben den Eingangsgrößen (Flüsse und deren Konzentrationen und Temperaturen) auch die Stoff- und Apparat-Eigenschaften hinreichend bekannt sind.

Das Programmsystem Leittechnik/Simulation/Parameterschätzung kann als virtuelles Meßgerät für direkt nicht meßbare orts- und zeitabhängige Zustandsvariable des Prozesses betrachtet werden. Die erzielten Genauigkeiten steigen mit der Vielfalt und Qualität der direkten Messungen und beziehen sich grundsätzlich auf die Struktur des momentan eingesetzten Modells.

Prinzipiell lassen sich so alle den Prozeß beschreibenden Zustandsgrößen berechnen. Häufig werden jedoch Schätzungen einiger oder aller Modellparameter notwendig sein. In günstigen Fällen lassen sich durch einen prozeßsynchronen Fit auch Stoff- oder Anlagenparameter im Bereich des aktuellen Arbeitspunktes schätzen, wenn sie einen ausreichend starken Einfluß auf die inline gemessenen Daten haben. Diese Schätzungen können im Prozeßverlauf verbessert werden, indem die einer direkten Messung zugänglichen Größen mit deren durch Lösung der Differentialgleichungen simulierten Werten ständig verglichen werden. Aus den Abweichungen wird eine Korrektur der allgemeinen Gleichungsparameter errechnet.

Die Weiterverarbeitung der vom virtuellen Meßgerät errechneten aktuellen und extrapolierten Zustandsvariablen zum Zweck der Prozeßführung erfolgt bei hoher Vorhersagequalität durch Lösung der Gleichungssysteme nach den für die Regler erforderlichen Stellwerten. Bei häufig wechselnden Edukten ist ein optimiertes Modell jedoch eher unwahrscheinlich. Für den praktischen Betrieb mit mäßig guten Modellen läßt sich die in VISCO integrierte Fuzzy-Algebra einsetzen. Wir erwarten uns von dieser Methode bei nicht zu hohem Entwicklungsaufwand eine robuste Prozeßführung, die laufend durch die Einbeziehung eher qualitativer Erfahrungen mit dem Prozeß verbessert werden kann.

- 
- [<sup>i</sup>] The MathWorks, Inc., 24 Prime Park Way, Natick, MA  
[<sup>ii</sup>] Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA  
[<sup>iii</sup>] Petrich, G.; Galla, U.; Goldacker, H.; Schmieder, H.: Chem.Eng.Sci. 41 (1986) 981;  
Schmieder, H.; Petrich, G.: Radiochimica Acta 48 (1989), 181  
[<sup>iv</sup>] Goldacker, H.; Abeln, J.; Kluth, M; Kruse, A.; Schmieder, H.; Wiegand, G.: in 'High Pressure Chemical Engineering', Elsevier (1996), 61-66  
[<sup>v</sup>] E.F.Gloyna, L. Li, Waste Management 13, 379-394 (1993)