

# Brint fra organisk materiale med ny proces

## Tryksat katalytisk omdannelse af våd biomasse

Af Karsten Pedersen, Teknologisk Institut, Kemiteknik, Århus, [karsten.pedersen@teknologisk.dk](mailto:karsten.pedersen@teknologisk.dk)

En ny katalytisk proces, hvor alt organisk stof opløst i vand omdannes til en ren blanding af brint og carbondioxid med en speciel katalysator, har set dagens lys.

Forskningen fortsætter med henblik på at opløse alt fast organisk materiale i vand under tryk i temperaturområdet 250-400°C. Målet er at omdanne organisk materiale som korn, halm, træ, slam, alger samt affald fra gummi, plast, papir og materiale af dyrisk oprindelse til værdifuld energi.

Processen foregår ved 100-200 bar, som sikrer, at brint efter separation af carbondioxid direkte kan lagres i brintlagre med trykcylindre eller specielle kulstof-nanotubes. De sidstnævnte har en energitæthed, der nærmer sig flydende brint, der har ca. 27% af energitætheden i benzin.

Brint fra processen kan direkte anvendes i brændselsceller på kraftværker eller i biler.

Produktgasen kan endvidere direkte anvendes til fremstilling af methanol eller benzin i efterfølgende tryksatte kommercielle katalytiske reaktorer.

Processen er forelagt IEA task group 16 (Hydrogen from Biomass) på et møde i London den 14.-15. marts i år med henblik på at føje processen til IEA's indsatsområder. Processen har fået en meget positiv modtagelse.

En indledende økonomisk analyse viser, at processen kan frembringe brint til en pris, der er lavere end prisen på brint fremstillet ved den gængse metode via steam reforming af naturgas - naturligvis under forudsætning af, at alt organisk stof omsættes. Der er indledt et samarbejde med det amerikanske institut NREL (National Resource Energy Laboratory, en afdeling af US-DOE), som skal udarbejde en endelig analyse af processen.

Processen åbner mulighed for, at vi i fremtiden kan køre i eldrevne biler med brint fra træstof og lidt vand.



Figur 2. Forsøgssopstilling.

### Baggrund

I udlandet og på Teknologisk Institut har der været forsket i forskellige højtryksprocesser til fremstilling af energiprodukter fra våd biomasse og organisk slam. Forskning med henblik på fremstilling af gas er foretaget af bl.a. prof. Michael Antal ved Universitet i Honolulu [1], som har påvist, at visse kulstof-baserede katalysatorer er i stand til at omsætte våd biomasse ved vands superkritiske tilstand til en simpel gasblanding af carbonmonoxid, brint, carbondioxid og methan ved temperaturer over 500°C. Vand bliver superkritisk over 374°C og 221 bar.

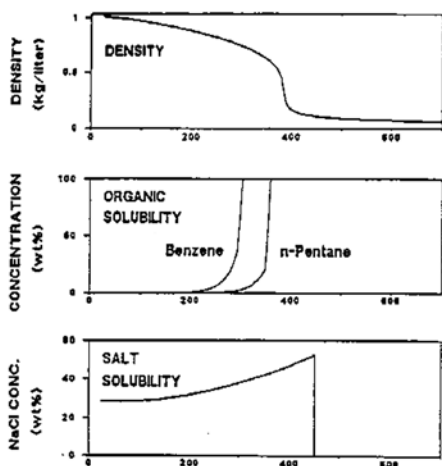
Ved temperaturer over 450°C mister superkritisk vand imidlertid pludselig sin ioniseringssevne [2], hvorved uorganiske salte fælder ud, hvilket kan medføre tilblækning af reaktor-systemet og give anledning til spændingskorrosion. Opløseligheden af salte og upolære organiske stoffer ses i figur 1.

For at undgå driftsmæssige problemer er det derfor overordentligt vigtigt, at processen foregår under 450°C.

Teknologisk Institut har fulgt op på den katalytiske udvikling og har fundet et system [3], der kan arbejde ved en lavere temperatur under den kritiske grænse. Undersøgelsen har været foretaget med forskellige vandige opløsninger af biomassens bestanddele, som består af omtrentlig lige dele af cellulose, hemicellulose og lignin.

### Eksperimentelt

Katalysatorforsøgene blev foretaget med vandige opløsninger af glucose fra cellulose, xylose fra hemicellulose og phenol



Figur 1. Opløselighed af upolært organisk stof og uorganiske salte i superkritisk vand.

samt metoxyphenoler fra lignin. Forsøgsopstillingen er vist i figur 2, hvor man i forgrunden ser en HPLC-pumpe, der pumper opløsningerne til en højtryksreaktor, som vist i figur 3. Reaktoren er 300 mm lang og har en indre diameter på 10 mm. Katalysatoren er neddelte til granulat med en diameter omkring 1 mm.

Forsøgene viste, at en speciel katalysatortype var i stand til effektivt at omdanne disse stoffer til en gasblanding, hovedsagelig brint og carbondioxid (69% H<sub>2</sub>, 29% CO<sub>2</sub> og 2% CH<sub>4</sub>) ved temperaturer under 400°C.

Glucose og xylose blev omdannet overordentligt effektivt og hurtigt, mens opløsninger af phenoler blev omsat lidt langsommere, men dog stadig meget hurtigt.

Eksempelvis blev phenolopløsninger omsat til den brintrige gas ved 100 bar, 380°C og en opholdstid på 6–12 minutter.

Sammensætningen af produktgassen er konstant under ca. 420°C. Ved højere temperatur øges indholdet af methan og indholdet af brint mindskes, som vist i figur 4. Termodynamiske beregninger viser, at ligevægten for produktgassen består af methan og carbondioxid. Med andre ord er methandannelsen effektivt blokeret til fordel for dannelsen af brint i processens operationsområde.

Reaktionen øges med temperaturen, som vist i figur 5, side 32 hvor reaktionens hastighedskonstant er afbildet mod den reciprokke Kelvin-temperatur, hvilket giver en ret linie for hastighedsudtrykket:

$$R = K \cdot C \cdot e^{-E/RT}$$

Hvor

- R Reaktionshastigheden [mol/liter/time]
- C Koncentrationen af organisk stof [mol/liter]
- E Aktiveringsenergi [J/mol]
- R Gaskonstant 8,31 [J/mol]
- T Temperatur [°K]

Reaktionen er en første ordens reaktion med hensyn til koncentrationen af organisk stof.

Omdannelse af methanol er meget hurtig, hvilket kan ses af den øverste kurve. Aktiveringsenergien for denne reaktion er 111 kJ/mol. Når phenol blandes i opløsningen, nedsættes omdannelseshastigheden af methanol, hvilket viser, at phenol og nedbrydningsprodukter heraf adsorberes kraftigere til katalysatorens aktive overflade. Den nederste kurve viser

omdannelseshastigheden for phenol. Aktiveringsenergien er omkring 32 kJ/mol. Som det ses af figuren, er der en del usikkerhed omkring måleværdierne, som skyldes, at katalysatorens aktivitet ændrer sig noget med tiden ved driftstilstanden.

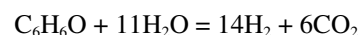
Af denne grund blev der foretaget målinger ved forskellige tryk, hvor reaktionshastigheden blev målt som funktion af driftstiden ved 400°C, som vist i figur 6 side 32. Det ses, at aktiviteten stabiliserer sig på et konstant niveau efter ca. et døgn drift, når trykket ligger imellem 100 og 200 bar. Er trykket lavere deaktiverer katalysatoren på grund af aflejring i katalysatoren.

Deaktiveringern er reversibel, fordi aflejringerne fjernes med en regenerering med en 10% methanolblanding ved 500°C.

Det er, som om der skal være et minimum af vanddamptryk til stede for at reagere og fjerne nedbrydningsprodukter af phenol i katalysatoren. Man iagttager, at reaktionshastigheden øges voldsomt med procestykket, ca. med kvadratet af trykket.

Mekanismen er sandsynligvis en sekventiel nedbrydning af det organiske stof til kulstof C<sub>1</sub>, som reagerer med to adsorberede vandmolekyler på katalysatorens overflade under dannelse af CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>.

Den overordnede reaktion er her illustreret med phenol



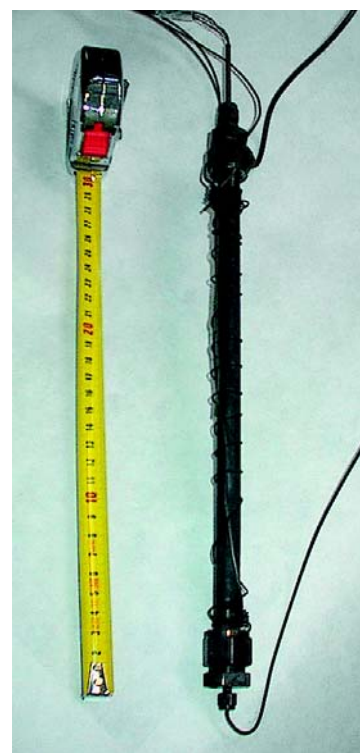
Processen er en smule endotherm, hvorfor varmeveksling og udnyttelse af restvarme er essentiel for denne reaktion.

Det er således vigtigt, at katalysatoren har en høj aktivitet, der skal sikre, at processen har en rimelig omsætning ved den adiabatisk temperatur, som er ca. 50°C lavere end indgangstemperaturen.

### Processkema

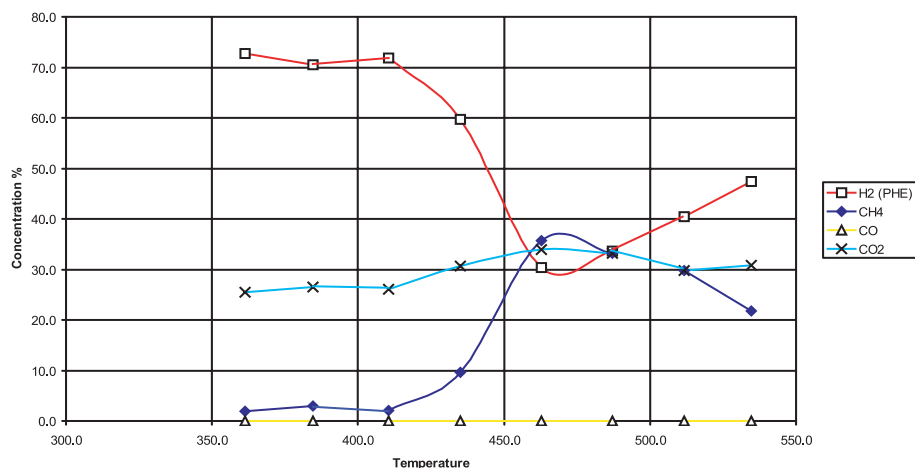
Processen har på nuværende tidspunkt kun været udført med opløsninger af organiske stoffer. Næste trin er at opløse organiske stoffer i sub- eller superkritiske solventer.

For at bringe f.eks. træ i opløsning kræves en speciel teknik, hvor der anvendes blandinger af vanddamp og carbondioxid under højt tryk. Teknikken bruges i dag i analyseteknik i mikroskala til at udtrække organisk stof fra forskellige prøvematerialer. Ved over 250–300°C går cellulose i opløsning, hvilket er ønskeligt i denne proces [4].



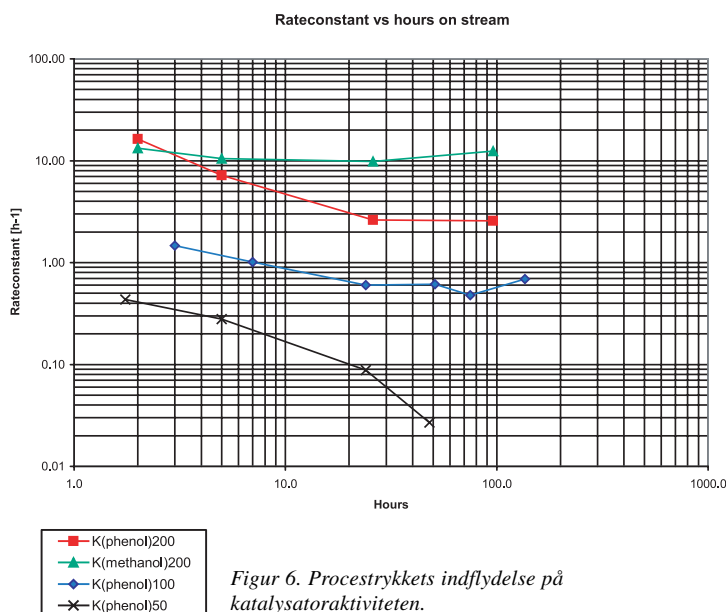
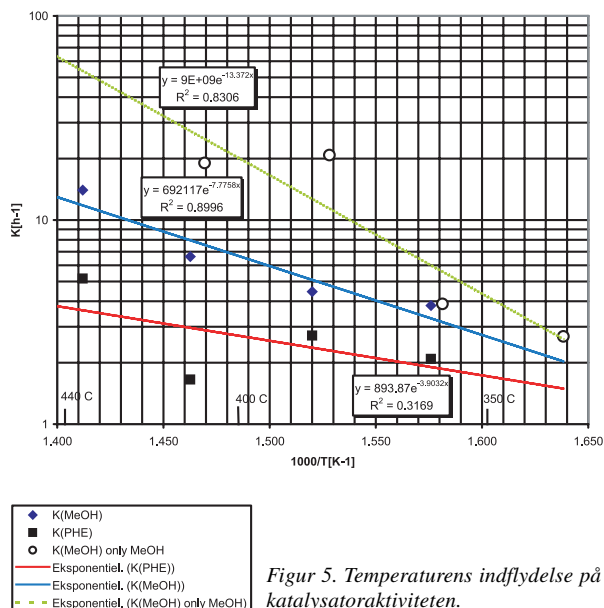
Figur 3. Højtryksreaktor.

Gascomposition by conversion of phenol and metanol at 100 bar and LHSV 5



Figur 4. Gassammensætning som funktion af temperaturen.

Reaction rate constant of methanol- and fenol decomposition at 100 bar and LHSV 5



Diffusionshastigheden for stoffer i superkritisk væske er næsten som for stoffer i gas, men alligevel har organiske såvel som uorganiske stoffer en opløselighed, som var det en væske. Blandingen af carbonmonoxid og vand er et bedre solvent end hver for sig, idet carbondioxid udviser upolære egenskaber og vand polære.

Der er med superkritisk vand opnået meget høje ekstraktionsudbytter af organisk stof fra træ. Det har indtil nu været muligt at opnå udbytter op til 74% af tørstof, hvis processen udføres ved en temperatur, hvor der sker en pyrolyse eller termisk nedbrydning af de polymere stoffer træ er sammensat af [2].

I stor skala anvendes ekstraktionsprocessen i dag til fremstilling af ren papirmasse, hvor træets brunfarvede limstof lignin opløses og udtrækkes ved ca. 200°C og et tryk omkring 30 bar i den såkaldte Steam Explosion-proces [5]. Processen er vist i figur 7.

I skrivende stund er et hold af internationale specialister ved at blive samlet med henblik på at tilvejebringe en ekstraktionsproces, hvor alt organisk stof opløses i trin uden anvendelse af kemikalier, ud over CO<sub>2</sub> og vand.

Det totale processkema er vist i figur 8. Træ er anvendt som eksempel.

Processen er baseret på, at vægtforholdet for organisk stof er 1:9. Forsøg vil vise, om dette forhold kan nedbringes.

Tør træmasse med et fugtindhold på 10% er anvendt i eksemplet. Træet komprimeres i en pillepresser til 150 bar, hvilket er det normalt forekommende ekstruderingstryk. Overheded damp med carbondioxid tilsættes og organisk stof ekstraheres. I eksemplet forudsættes en kulstofudnyttelse på 95%. Resten forlader systemet med asken. Det opløste organiske stof ledes i kontakt med katalysatoren, som frembringer en gas med samme selektivitet til brint og methan, som fundet i laboratorieforsøgene.

Et tons tør træmasse bliver med ovenstående forudsætninger omdannet til 2629 Nm<sup>3</sup> gas, hvoraf 1684 Nm<sup>3</sup> er brint.

Der skal tilsættes ca. 8,9 tons vand/damp. Der skal ikke tilsættes vanddamp til processen ved omsætning af slam med et fugtindhold omkring 90%.

### Anvendelsesmuligheder for brint

Brint kan anvendes i brændselsceller, som efterhånden er blevet meget effektive til at omdanne den kemiske energi til strøm. Det er muligt at opnå virkningsgrader op til 60%.

PEM-cellen (Proton Exchange Membrane) er en polymer-membran med elektrodepålægninger, som anvender fugtig ren brint omkring stuetemperatur.

Solid Oxide Fuelcell udmærker sig ved også at kunne udnytte methan. Haldor Topsøe [6] er sammen med Risø ved at bygge en forsøgsproduktionslinie til en ny type SOFC-brændselscelle, der arbejder ved en rimelig lav temperatur.

Brint kan endvidere anvendes i specialbyggede forbrændingsmotorer, og flere bilfabrikanter har allerede lavet modeller, som kan købes. Men der er kun få testområder, hvor brint kan købes til bilerne. I IEA studeres forskellige distributions-systemer til brint. Man forventer, at de første områder i Europa er etableret inden år 2008.

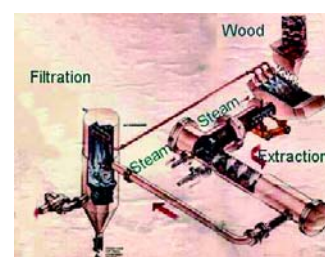
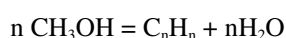
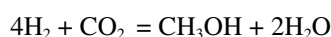
Brint kan distribueres i naturgasnettet [7], som omtalt i Dansk Kemi nr. 10.

Brint anvendes i stor skala i petroindustrien til afsvovlingsprocesser og fjernelse af aromater.

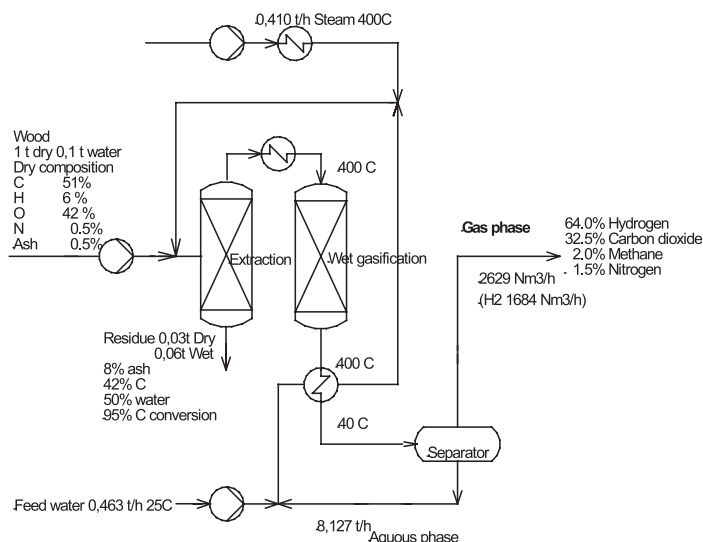
Den kemiske industri anvender også brint i vid udstrækning til f.eks. fremstilling af margarine, hydrogenperoxid m.m.

### Anvendelsesmuligheder for produktblandingen (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)

Den dannede gas kan vha. kommercielle katalytiske højtryksprocesser efterfølgende nemt omdannes til andre energirige produkter, som bl.a. methanol, dimethylether (DME) og kulbrinter [6].



Figur 7. Subkritisk (10 bar, 200°C) dampeks traction af lignin fra træmasse ved fremstilling af papirmasse.



Figur 8. Processkema.

Der er således rige anvendelsesmuligheder for hydrogen alene eller som produktblanding med carbondioxid.

### Anvendelsesmuligheder for restproduktet CO<sub>2</sub>

Carbondioxid i produktgasen har også rige anvendelsesmuligheder og er nem at separere og kondensere pga. den høje koncentration og det høje procestryk.

Væskeformig carbondioxid er et fortræffeligt opløsningsmiddel og kan erstatte organiske opløsningsmidler. I dag anvendes carbondioxid til forskellige procesmæssige formål med superkritisk CO<sub>2</sub>-teknik til bl.a.

- Imprægnering af træ [8]
- Rensning af tøj; erstatter chlorerede forbindelser [9]
- Ekstraktion af essentielle olier og smagsstoffer fra plantestof [10]
- Krystallisatorer til bl.a. solceller [11]
- Ekstraktion af råolieformationer med CO<sub>2</sub>-blandinger [12]

### Konklusion og bemærkninger

Det er lykkedes at omsætte organiske stoffer til en ren gas, bestående af 70% brint, 2% methan og 2 8% carbondioxid, som har overordentlig mange anvendelsesmuligheder.

Katalysatoren har nu arbejdet i over 3000 timer uden permanent deaktivering ved omsætning af vandige opløsninger af phenol.

Processen har været præsenteret for IEA (International Energy Agency), som har fundet processen perspektivrig og tilføjet processen til indsatsområderne for det kommende årti.

I den kommende periode vil der blive udført forsøg med fast organisk stof, som bringes i opløsning med sub/superkritiske vandblandinger for herigennem at fuldende processen til også at

kunne udnytte faste kulstofkilder, som træ og tørv samt udnytte muligheden for at anvende organisk affald.

### Fagre nye verden, glæd dig.....

Fremtidens energieffektive bil, hvor der anvendes brændsels-celler i forbindelse med katalytisk omdannelse af organisk materiale, er ved at se dagens lys.

#### Referencer

En særlig tak rettes til Energistyrelsen, som har medfinansieret forskningen under Energiministeriets Forskningsprogram EFP Journal nr. 99-0041.

1. Michael Antal and Xiaodong Xu, »Total, Catalytic, Supercritical Steam Reforming of Biomass« The Science of Biomass Pyrolysis, PyNe Workshop, Stratford upon Avon 1998, Publ in Abstracts by A.V. Bridgwater, Aston University
2. Poul Møller, »Superkritisk teknologi«, Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 7, 1995
3. Karsten Pedersen, »Production of Hydrogen by Pressurized Thermal Gasification of Wet Biomass. DTI March 2001. EFP Project No 1383/99-0005. Præsenteret på IEA Symposium on Small Stationary Reformers for Hydrogen Production« and »Biomass to Hydrogen Production«. Novotel, Hammersmith, London 14-15 March 2001
4. Supercritical Fluid, Chromatography, Extraction, and Processing. Symposium Papers, 19-22 August 2001, Myrtle Beach, SC USA.
5. <http://www.steamexplosion.com/pulp/tech.html>
6. <http://www.topsoe.dk/Technologies/Methanol/>
7. Aksel Hauge Pedersen, DONG, »Brint som energibærer i Danmarks fremtidige energisystem« dansk kemi 82, nr. 10, 2001
8. SuperTræ/Ndr. Snede (FLSmiljø A/S) Ingeniøren 10 august 2001
9. US-EPA Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/opptintr/dfe/garment/apparel/sess1.pdf> og Hangers <http://www.hangersdrycleaners.com/>
10. Flavex Naturextrakter <http://www.flavex.com>
11. GT Equipment technologies [www.gtequipment.com](http://www.gtequipment.com)
12. Siagian, U.W.R. and Grigg, R.B.»The Extraction of Hydrocarbons from Crude Oil by High Pressure CO<sub>2</sub>« 1998SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium Tulsa, April 19-22, 1998 <http://baervan.nmt.edu/publications/abstracts/grigg6.html>

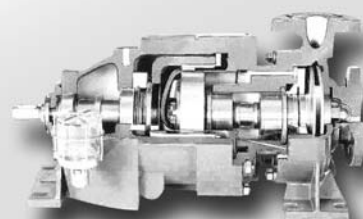


**DICKOW  
PUMPEN**



#### Centrifugalpumper

- Vandnorm EN 733
- Keminorm EN 22858
- Proces API 610
- Sidekanal pumper
- Flertrinspumper



Tætningsløs NMR pumpe iht. API 610 m/magnetdrev

DICKOW PUMPER Danmark tilbyder:

Problemløsning vedr. eksisterende pumpeinstallationer  
Energi optimering af pumpeinstallationer

DICKOW PUMPER Danmark • Tulstrup Have 34 • 3400 Hillerød  
Telefon: 48 28 68 34 • Telefax: 48 28 78 34  
E-mail: [michael@dickow-pumper.dk](mailto:michael@dickow-pumper.dk) • [www.dickow-pumper.dk](http://www.dickow-pumper.dk)