



## Diplomarbeit

# Untersuchung von Schwefelverbindungen und deren Entfernung beim Prozess der Biomassevergasung

von

Christian Zuber, BSc

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung der  
Studienrichtung Maschinenbau an der Technischen Universität Graz über das Institut für  
Wärmetechnik vorgelegt.

### **Betreuer**

Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger

### **Begutachter**

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. René Rieberer

Graz, September 2012

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 11.09.2012

(Christian Zuber, BSc)

## Kurzfassung

Stichworte: Biomassevergasung; Hochtemperaturentschwefelung; Aktivkohle; GC-Analyse; organische Schwefelverbindungen

Biomasse kann einen Beitrag zur zukünftigen Energieversorgung leisten. Die effiziente Umwandlung von Biomasse in Elektrizität oder andere Energieträger ist erst in geringem Ausmaß verwirklicht und hat Potenzial in Zukunft eine größere Rolle zu spielen. Beispielsweise eröffnet die allotherme Vergasung von Biomasse eine Vielzahl von Nutzungsmöglichkeiten. Die Umsetzung des entstehenden Synthesegases in SNG (Substitute Natural Gas) stellt dabei eine der vielversprechendsten Varianten dar. Bei der katalytischen Teerreinigung und der Umsetzung des Synthesegases zu SNG werden nickelbasierende Katalysatoren verwendet. Durch Schwefel im Synthesegas kommt es zur Vergiftung des Katalysators. Darum muss vor dem Katalysator der Schwefelanteil im Synthesegas reduziert werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse der beim Prozess der allothermen Biomassevergasung entstehenden Schwefelverbindungen und deren Reduktion.

Zunächst wurden organische Schwefelverbindungen im Synthesegas des Laborvergasers am IWT untersucht. Die Analyse erfolgte mit einem Gaschromatographen. Bei der Probenahme wird ein schwefelbeladener Gasstrom durch mit Lösungsmittel gefüllte Gaswaschflaschen geleitet. Die Messung der wichtigsten Schwefelverbindungen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die gemessene Summenkonzentration der organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas liegt unter 1 ppm.

Bei Vergasungsversuchen im Vorfeld der Arbeit zeigte sich, dass der Restkoks im Vergasungsreaktor möglicherweise einen Einfluss auf die Konzentration der Leitkomponente Schwefelwasserstoff im Synthesegas hat. Dazu wurde im nächsten Schritt die Adsorption von Schwefelwasserstoff durch den bei der Vergasung entstehenden Restkoks in einem Temperaturbereich von 350 °C bis 700 °C untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass der Restkoks bei den betrachteten Versuchsbedingungen  $\text{H}_2\text{S}$  nur in geringem Ausmaß adsorbiert. Dabei wurde bei niedrigen Temperaturen eine bessere Adsorption beobachtet, bei einer Temperatur von 700 °C war die adsorbierte  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge jedoch größer als bei allen anderen Versuchen, was an der teilweisen Vergasung des Koks und an der Veränderung des Reaktionsmechanismus liegen kann. Die ermittelten Beladungen des Restkoks mit Schwefelwasserstoff liegen deutlich unter 1 mg  $\text{H}_2\text{S}$ /g Koks.

Im Synthesegas wären eigentlich auf Grund der Brennstoffzusammensetzung höhere Schwefelkonzentrationen zu erwarten als bei dieser Arbeit gemessen wurden. Der Verbleib des Schwefels im Reaktor konnte nicht geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Vorschläge für eine mögliche weitere Vorgehensweise sind im Ausblick der Arbeit dargelegt.

## Abstract

**Keywords:** biomass gasification; high temperature desulphurization; activated carbon; GC analysis; organic sulphur compounds

Along with other renewable sources, biomass can contribute to future energy supply. The efficient conversion of biomass into electricity or other energy sources has until now only been realized to a limited extent and has potential to play a major role in future. The allothermal gasification of biomass provides multiple opportunities. The conversion of the resulting synthesis gas to SNG (substitute natural gas) is one of the most promising ones. For the catalytic tar-cleaning and the conversion of the resulting synthesis gas to SNG, nickel-based catalysts are used. Sulphur in the synthesis gas leads to a poisoning of the catalyst, because sulphur is adsorbed on the catalyst surface and thus blocks the active surface. Therefore, the sulphur content in the synthesis gas has to be reduced before the catalyst. The present work deals with the analysis of sulphur compounds resulting from the process of biomass gasification and the reduction of these.

First, organic sulphur compounds in the synthesis gas of a lab scale gasifier had been studied. The analysis was performed using a gas chromatograph. For this purpose, a method for the analysis of liquid samples was developed. During sampling, a sulphur-loaded gas stream was passed through gas washing bottles filled with solvent, resulting in the dissolving of the organic sulphur compounds. The major sulphur compounds were measured successfully. The measured sum concentration of the organic sulphur compounds in the synthesis gas was below 1 ppm.

Gasification tests performed in advance of the work had shown that the residual coke in the gasification reactor might have an influence on the concentration of the main component hydrogen sulphide. In the next step, the adsorption of hydrogen sulphide by the residual coke formed during the gasification was examined in a temperature range of 350 °C to 700 °C. It was found that the residual coke adsorbs only a small extent of hydrogen sulphide at the considered experimental conditions. In general, better adsorption was observed at low temperatures. However, at a temperature of 700 °C the adsorbed amount of H<sub>2</sub>S quantity was greater than in all other tests, which might be due to the partial gasification of the coke and a changed reaction mechanism. The calculated loadings of the residual coke with hydrogen sulphide were far below 1 mg H<sub>2</sub>S/g coke.

Due to the fuel analysis, higher sulphur concentrations in the synthesis gas than measured in this work, can be expected. The remaining sulphur in the reactor could not be determined and requires further investigation. Suggestions for possible next steps are outlined in the outlook of this work.

## **Vorwort**

Diese Diplomarbeit entstand von Jänner bis August 2012 bei der Firma agnion in Zusammenarbeit mit dem Institut für Wärmetechnik an der TU Graz.

Einen großen Anteil am Gelingen dieser Diplomarbeit hatte mein Betreuer Thomas Kienberger, der mir bei der Suche nach dem Schwefel stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Vielen Dank für die tolle Unterstützung.

Bei Professor René Rieberer möchte ich mich für die Betreuung von Seiten des IWT und die Beurteilung der Arbeit bedanken.

Meinen Diplomarbeitskollegen Gerald, David und Fedor danke ich für die gute Zusammenarbeit und die erheiternden Momente während der gemeinsam verbrachten Zeit. Auch bei Andreas Schweiger bedanke ich mich für die Einführung in die Welt der Gaschromatographie.

Den Kollegen in der Werkstatt am Institut für Wärmetechnik danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlage und die geduldige Umsetzung der meist kurzfristig erforderlichen Umbauten.

Besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mir durch ihre große Unterstützung das Studium ermöglicht haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>3</b>
2.1	<i>Ausgangssituation.....</i>	3
2.2	<i>Vorgehensweise .....</i>	4
<b>3.</b>	<b>Theoretischer Hintergrund .....</b>	<b>6</b>
3.1	<i>Schwefelverbindungen aus der Biomassevergasung .....</i>	6
3.2	<i>Adsorption .....</i>	9
3.2.1	<i>Einteilung der Adsorptionsmechanismen .....</i>	9
3.2.2	<i>Schritte der Adsorption .....</i>	11
3.2.3	<i>Charakterisierung von Adsorbentien .....</i>	13
3.2.4	<i>BET-Isotherme .....</i>	14
3.3	<i>Grundlagen der Gaschromatographie .....</i>	17
3.4	<i>Kolorimetrisches Messprinzip zur Analyse von H<sub>2</sub>S.....</i>	20
3.5	<i>Raumgeschwindigkeit .....</i>	22
<b>4.</b>	<b>Stand der Technik .....</b>	<b>23</b>
4.1	<i>Hochtemperaturentschwefelung mit Metalloxiden.....</i>	24
4.1.1	<i>Zinkoxidbasierte Adsorbentien .....</i>	26
4.1.2	<i>Kupferoxidbasierte Adsorbentien .....</i>	28
4.2	<i>Hochtemperaturentschwefelung mit Aktivkohle .....</i>	29
4.2.1	<i>Adsorptionsmechanismen an Aktivkohle.....</i>	29
4.2.2	<i>Einfluss des Drucks .....</i>	30
4.2.3	<i>Einfluss der Temperatur .....</i>	31
4.2.4	<i>Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Aktivkohle .....</i>	32
4.2.5	<i>Einfluss der Gaszusammensetzung .....</i>	33
4.3	<i>Hydrodesulfurierung.....</i>	34
<b>5.</b>	<b>Versuchsaufbau und Versuchsvorbereitung.....</b>	<b>35</b>
5.1	<i>Inbetriebnahme und Vorbereitung des GC-PFPD.....</i>	35
5.1.1	<i>Auswahl des Probenahmeverfahrens .....</i>	35

5.1.2	Beschreibung des Gaschromatographen .....	37
5.1.3	Methodenentwicklung .....	41
5.1.4	Kalibrierung .....	43
5.2	<i>Aufbau der Probenahmeapparatur bei der Flüssigprobenahme</i> .....	46
5.3	<i>Bau der Probenahmestelle vor dem Filter des Vergasers</i> .....	49
5.4	<i>Aufbau des Entschwefelungs-Versuchsstandes</i> .....	51
5.5	<i>Bau eines Hochtemperaturentschwefelungsreaktors</i> .....	53
5.6	<i>Erzeugung von Restkoks mit dem Laborvergaser</i> .....	56
5.6.1	Vorgehensweise .....	56
5.6.2	Eigenschaften des Restkoks .....	58
5.7	<i>Verwendete Messinstrumente</i> .....	59
5.7.1	ABB Gasanalysator .....	59
5.7.2	Monocolor 1N .....	62
5.7.3	Gilibrator .....	64
5.7.4	Dräger-Kurzzeitröhrchen.....	64
<b>6.</b>	<b>Bestimmung organischer Schwefelverbindungen im Synthesegas des Laborvergasers mit GC-PFPD .....</b>	<b>66</b>
6.1	<i>Vorgehensweise bei der flüssigen Probenahme</i> .....	66
6.2	<i>Analyse der Flüssigproben</i> .....	68
6.3	<i>Messungen vor dem Filter</i> .....	71
6.4	<i>Messungen nach dem Filter</i> .....	75
6.5	<i>Vergleich der Messergebnisse vor und nach dem Filter</i> .....	78
6.5.1	Organische Schwefelverbindungen.....	78
6.5.2	Schwefelwasserstoff.....	79
<b>7.</b>	<b>Versuche zur Hochtemperaturentschwefelung mit Restkoks aus dem Vergasungsprozess .....</b>	<b>80</b>
7.1	<i>Versuchsmatrix</i> .....	80
7.2	<i>Zusammensetzung des Gasgemisches</i> .....	81
7.3	<i>Vorgehensweise bei den HTES-Versuchen</i> .....	82
7.4	<i>Auswertung der Ergebnisse bei den Entschwefelungsversuchen</i> .....	84
7.5	<i>Versuche zur Untersuchung des Temperatureinflusses</i> .....	87

7.5.1	Versuch HTES 01.....	87
7.5.2	Versuch HTES 02.....	87
7.5.3	Versuch HTES 03.....	90
7.5.4	Versuch HTES 04.....	92
7.5.5	Versuch HTES 05.....	93
7.5.6	Versuch HTES 06.....	94
7.5.7	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	96
7.6	<i>Variation des Wasseranteils - Versuch HTES 08.....</i>	<i>98</i>
7.7	<i>Versuch zur thermischen Desorption - HTES 07.....</i>	<i>100</i>
7.8	<i>Vergasungsversuche.....</i>	<i>102</i>
7.8.1	Restkoks – Versuch HTES 09.....	102
7.8.2	Pellets – Versuch HTES 10.....	105
7.8.3	Elementaranalysen.....	107
7.8.4	Schlussfolgerungen aus den Vergasungsversuchen.....	108
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>111</b>
8.1	<i>Ergebnisse der Messung organischer Schwefelverbindungen.....</i>	<i>111</i>
8.2	<i>Versuchsergebnisse bei der Entschwefelung an Restkoks.....</i>	<i>111</i>
8.3	<i>Schwefelbilanz des Laborvergasers.....</i>	<i>112</i>
8.4	<i>Ausblick auf weitere Versuche und Analysen.....</i>	<i>113</i>
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>115</b>
<b>10.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>118</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schema des agnion Heatpipereformers [2].....	2
Abbildung 3-1: Definition der verwendeten Begriffe [6] .....	9
Abbildung 3-2: Schritte des Adsorptionsvorgangs [6] .....	11
Abbildung 3-3: Messanordnung nach DIN 66132 [8].....	15
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des chromatographischen Trennprozesses [9].....	17
Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen [9].....	18
Abbildung 3-6: Messprinzip des Monocolor 1N [10] .....	20
Abbildung 3-7: Verlauf des Anzeigewertes des Monocolor 1N bei konstanter H <sub>2</sub> S- Konzentration des Messgases [10] .....	21
Abbildung 4-1: Einsatzbereiche von Metalloxiden zur Entschwefelung nach [11] und [15]...	25
Abbildung 4-2: Phasengleichgewicht der H <sub>2</sub> S-Adsorption an ZnO in Abhängigkeit der Temperatur .....	26
Abbildung 5-1: Mögliche im Synthesegas auftretende Komponenten und deren Siedetemperatur .....	36
Abbildung 5-2: GC Varian CP-3800.....	37
Abbildung 5-3: Liner für den Injektor.....	38
Abbildung 5-4: Säulenofen mit Säule.....	39
Abbildung 5-5: Stufen der gepulsten Verbrennung im PFPD [24] .....	40
Abbildung 5-6: Zeitlicher Verlauf der Lichtemissionen nach der Zündung [24] .....	40
Abbildung 5-7: Temperaturverlauf im Säulenofen während der Analyse.....	43
Abbildung 5-8: Kalibrierkurve von Thiophen .....	44
Abbildung 5-9: Kalibrierkurve von 2-Methylthiophen .....	44
Abbildung 5-10: Kalibrierkurve von 3-Methylthiophen.....	45
Abbildung 5-11: Kalibrierkurve von Benzothiophen.....	45
Abbildung 5-12: Fließbild zur flüssigen Probenahme bei der Vergasungsanlage.....	46
Abbildung 5-13: Probenahmereinheit mit Gasverdichter .....	48
Abbildung 5-14: Probenahmestelle 1 vor dem Filter des Laborvergaser.....	49
Abbildung 5-15: Fließschema des Entschwefelungsversuchsstands.....	51
Abbildung 5-16: mobile Gasregelstrecke .....	52
Abbildung 5-17: Hochtemperaturentschwefelungsreaktor.....	53
Abbildung 5-18: Zeichnung des Hochtemperaturentschwefelungsreaktors.....	54
Abbildung 5-19: Laborvergaser .....	56
Abbildung 5-20: Restkoks aus dem Laborvergaser .....	58

Abbildung 5-21: Gasanalysator ABB AO2020.....	59
Abbildung 5-22: Messprinzip des NDIR nach [28] und [11] .....	60
Abbildung 5-23: Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitssensors [28] .....	61
Abbildung 5-24: Gaslaufplan des Monocolor 1N nach [10].....	62
Abbildung 5-25: Gilibrator 2.....	64
Abbildung 6-1: Flüssigproben des Vergasergases.....	67
Abbildung 6-2: Chromatogramm einer Analyse .....	70
Abbildung 6-3: Konzentration von Thiophen im Synthesegas vor dem Filter .....	73
Abbildung 6-4: Konzentration von Dibenzothiophen im Synthesegas vor dem Filter.....	74
Abbildung 6-5: Konzentration von Thiophen im Synthesegas nach dem Filter.....	77
Abbildung 6-6: Konzentration von Dibenzothiophen im Synthesegas nach dem Filter .....	77
Abbildung 6-7: Vergleich der Konzentrationen organischer Schwefelverbindungen vor und nach dem Heißgasfilter .....	78
Abbildung 7-1: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 02 .....	87
Abbildung 7-2: Gaszusammensetzung HTES 02 .....	88
Abbildung 7-3: Reaktortemperaturverlauf HTES 02 .....	89
Abbildung 7-4: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 02 .....	89
Abbildung 7-5: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 03 .....	90
Abbildung 7-6: Gaszusammensetzung HTES 03 .....	91
Abbildung 7-7: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 04 .....	92
Abbildung 7-8: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 04 .....	93
Abbildung 7-9: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 05 .....	93
Abbildung 7-10: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 05 .....	94
Abbildung 7-11: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 06 .....	94
Abbildung 7-12: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 06 .....	95
Abbildung 7-13: Beladung des Koks über der mittleren Schüttungstemperatur .....	97
Abbildung 7-14: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 08 .....	98
Abbildung 7-15: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 08 .....	99
Abbildung 7-16: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 07 .....	100
Abbildung 7-17: Gaszusammensetzung HTES 09 .....	102
Abbildung 7-18: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 09 .....	103
Abbildung 7-19: Reaktortemperaturverlauf HTES 09 .....	104
Abbildung 7-20: Gaszusammensetzung HTES 10.....	105
Abbildung 7-21: H <sub>2</sub> S-Konzentration HTES 10 .....	106
Abbildung 7-22: Reaktortemperaturverlauf HTES 10 .....	106
Abbildung 8-1: gemessene Schwefelwerte im Gas des Laborvergasers.....	112

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Schwefelverbindungen aus der Biomassevergasung nach [5].....	7
Tabelle 3-2: Porenklasseneinteilung nach IUPAC [6] .....	14
Tabelle 5-1: Mögliche Verbindungen im Synthesegas (Daten gemäß [25]) .....	41
Tabelle 5-2: Konzentrationen der verwendeten GC-Standards.....	43
Tabelle 5-3: Waschflaschenanordnung bei der Flüssigprobenahme.....	47
Tabelle 5-4: kalibrierte Messbereiche des Monocolor 1N.....	63
Tabelle 6-1: verwendete Stoffwerte .....	70
Tabelle 6-2: Flüssigprobenahmen vor dem Filter .....	71
Tabelle 6-3: Ergebnisse GC-Analyse Probe 1.....	72
Tabelle 6-4: Ergebnisse GC-Analyse Probe 2.....	72
Tabelle 6-5: Ergebnisse GC-Analyse Probe 3.....	73
Tabelle 6-6: Flüssigprobenahmen nach dem Heißgasfilter.....	75
Tabelle 6-7: Ergebnisse GC-Analyse Probe 4.....	76
Tabelle 6-8: Ergebnisse GC-Analyse Probe 5.....	76
Tabelle 6-9: Ergebnisse GC-Analyse Probe 6.....	76
Tabelle 7-1: Versuchsmatrix bei den Entschwefelungsversuchen.....	80
Tabelle 7-2: Gaszusammensetzung bei den Versuchen HTES 01 bis HTES 08.....	81
Tabelle 7-3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zum Temperatureinfluss .....	96
Tabelle 7-4: Ergebnis der Analyse der Holzpellets .....	107
Tabelle 7-5: Ergebnis der Analyse des Restkoks .....	108

## Abkürzungsverzeichnis

BET	Verfahren zur Bestimmung der inneren Oberfläche (nach Brunauer, Emmet, Teller)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GHSV	Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity)
HDS	Hydrodesulfurierung
HTES	Hochtemperaturentschwefelung
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPA	Isopropanol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IWT	Institut für Wärmetechnik
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MFC	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
MS	Massenspektrometer
NDIR	Nicht-dispersive Infrarot-Absorption
PFPD	Pulsed Flame Photometric Detector (gepulster Flammenphotometrischer Detektor)
SCD	Sulphur Chemiluminescence Detector
SNG	Substitute Natural Gas
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

### Formelzeichen:

$c_{\text{Probe}}$	Massenkonzentration in der Flüssigprobe [ $\mu\text{g/l}$ ]
GHSV	Raumgeschwindigkeit [ $\text{h}^{-1}$ ]
k	Konstante [-]
$m_{\text{ads}}$	Adsorbierte Masse [g]
$\dot{m}_i$	Massenstrom des Stoffes i [ $\text{kg/h}$ ]

$M_i$	Molare Masse des Stoffes i [g/mol]
$m_{\text{Koks}}$	Masse des Koks [g]
$n$	Anzahl der durchgeführten Analysen [-]
$n_{\text{Gas}}$	Stoffmenge des Gases [mol]
$n_{\text{Probe}}$	Stoffmenge der Flüssigprobe [mol]
$p_0$	Sättigungsdampfdruck [Pa]
$p_{\text{amb}}$	Umgebungsdruck [Pa]
$R$	Allgemeine Gaskonstante [J/mol K]
$s$	empirische Standardabweichung [ppm]
$T_{\text{amb}}$	Umgebungstemperatur [K]
$V_{\text{ads}}$	Adsorbiertes Volumen [l]
$V_{\text{Gas}}$	Volumen des Gases [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}_{\text{Gas}}$	Volumenstrom des Gasgemisches [l/min]
$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen von Hohlraum und Festkörper [m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{H}}$	Hohlraumvolumen [m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{Mono}}$	Volumen bei der monomolekularen Bedeckung des Adsorbens [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}_{\text{Norm}}$	Volumenstrom bei Normbedingungen [m <sup>3</sup> /h]
$V_{\text{Probe}}$	Volumen der Flüssigprobe [ml]
$V_{\text{Schütt}}$	Volumen der Schüttung [m <sup>3</sup> ]
$w_{\text{H}_2\text{S}}$	Massenanteil von Schwefelwasserstoff [mg H <sub>2</sub> S/g]
$w_{\text{S}}$	Massenanteil von Schwefel [mg S/g]
$x$	Stoffmengenanteil [ppm] bzw. Volumenanteil von Gasen [%]
$x_{\text{ads,mittel}}$	Mittelwert adsorbierter H <sub>2</sub> S-Anteil [ppm]
$x_{\text{H}_2\text{S}}$	Aktuell auftretender H <sub>2</sub> S-Anteil [ppm]
$x_{\text{H}_2\text{S,Beg}}$	Gemessener Mittelwert des H <sub>2</sub> S-Anteils bei der Begasung [ppm]
$x_{\text{H}_2\text{S,ist}}$	Istwert des H <sub>2</sub> S-Anteils im Gasgemisch [ppm]
$x_i$	Ergebnis der Analyse i [ppm]
$\bar{x}$	arithmetischer Mittelwert [ppm]
$x_{\text{korr,Drift}}$	H <sub>2</sub> S-Anteil, korrigiert um den Langzeitdrift [ppm]

$x_{\text{korr,Drift,N}_2}$	H <sub>2</sub> S-Anteil, korrigiert um Langzeitdrift und Gasmenge [ppm]
$x_{\text{N}_2}$	Istwert des Stickstoffanteils [%]
$x_{\text{N}_2,\text{Beg}}$	Gemessener Mittelwert des Stickstoffanteils bei der Begasung [%]
$y_{\text{Probe}}$	Volumenkonzentration in der Flüssigprobe [ $\mu\text{l/l}$ ]
$\Theta$	Bedeckungsgrad [-]
$\varepsilon$	Schüttungsporosität [-]
$\lambda$	Luftüberschusszahl [-]
$\rho_0$	Reindichte bzw. wahre Dichte eines Feststoffes [ $\text{kg/m}^3$ ]
$\rho_i$	Dichte des Stoffes i [ $\text{kg/m}^3$ ] oder [ $\text{g/l}$ ]
$\sigma$	Dampfzahl [-]
$\tau$	Zeit [min]
$\tau_v$	Verweilzeit [h]

## 1. Einleitung

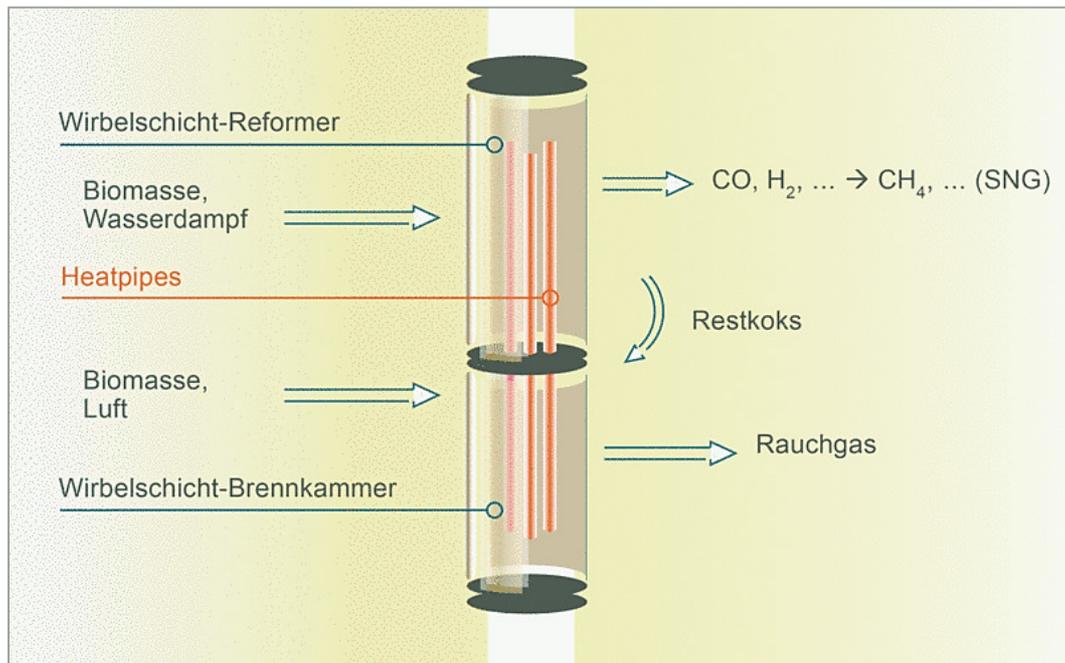
Vor dem Hintergrund der Abhängigkeit der Energieversorgung von nur begrenzt verfügbaren fossilen Ressourcen zur Bereitstellung von Energie und dem daraus resultierenden hohen globalen CO<sub>2</sub>-Ausstoß mit all seinen unabsehbaren Folgen ist es ein Gebot der Stunde, die Nutzung erneuerbarer Energien voranzutreiben. Überdies ist der Energiebedarf auf Grund der Bevölkerungsentwicklung und des zunehmenden Wohlstandes in den Schwellenländern trotz Bemühungen zur Erhöhung der Effizienz steigend, wodurch die Herausforderungen an die Energieversorgung der Zukunft noch größer werden.

Neben der Nutzung von anderen erneuerbaren Energieformen können nachwachsende Rohstoffe einen Beitrag zur Energieversorgung der Zukunft leisten. Besonders vorteilhaft ist in dieser Hinsicht die Verwendung von Holz und biogenen Reststoffen, weil es dabei zu keiner direkten Konkurrenzsituation zur Nahrungsmittelproduktion kommen kann. Auf Grund der geringen Energiedichte von Biomasse ist jedoch die dezentrale Nutzung von Biomasse wirtschaftlich und ökologisch vorzuziehen.

Die Entwicklung des Energiebedarfs wird nach Capros et al. [1] wie folglich beschrieben eingeschätzt: In der Europäischen Union soll der Primärenergieverbrauch bis 2030 nur in geringem Ausmaß steigen, der Bedarf an elektrischer Energie wird sich ausgehend von 2010 bis zum Jahr 2030 jedoch um über 30 % erhöhen. Der Anteil der erneuerbaren Energien bei der Elektrizitätserzeugung soll bis 2030 von 19,2 % auf 32,1 % steigen. Für den Bereich der Biomassenutzung entspricht das einer erzeugten Energiemenge von 241 TWh jährlich im Jahr 2030, was einer Verdopplung im Vergleich zu 2010 gleichkommt.

Die Firma agnion GmbH mit Sitz in Pfaffenhofen a.d. Ilm (D) beschäftigt sich seit 2007 mit der Entwicklung eines Systems zur allothermen Biomassevergasung. Im Gegensatz zur autothermen Vergasung wird bei der allothermen Vergasung die für den Prozess benötigte Energie von außen in den Vergasungsreaktor eingebracht, womit ein im Vergleich heizwertreicheres Gas erzeugt werden kann. Bei dem Vergaser handelt es sich um einen sogenannten Heatpipe-Reformer, dessen Aufbau in Abbildung 1-1 dargestellt ist. Wie in der Abbildung ersichtlich, besteht der Vergaser aus zwei übereinander angeordneten Wirbelschichten. Die Wärme wird in der Brennkammer erzeugt und mit Heatpipes in die darüber liegende Vergasungswirbelschicht eingebracht, wo die Biomasse mit Wasserdampf vergast wird. Die verwendeten Heatpipes erlauben eine Wärmeübertragung mit geringem Temperaturunterschied zwischen Brennkammer und Reformer. Das mit dem Reformer erzeugte Gas kann in einem Gasmotor verbrannt und die anfallende Abwärme in einem Nah- oder Fernwärmenetz genutzt werden. Laut agnion [2] kann mit dem Verfahren ein elektrischer Wirkungsgrad von

ca. 30 % erreicht werden, der Gesamtnutzungsgrad der KWK-Anlage liegt je nach Standort bei ca. 80 %. Der Kaltgaswirkungsgrad wird mit rund 70 % angegeben, dieser gibt das Verhältnis zwischen der chemisch gebundenen Energie im Synthesegas und dem Energiegehalt des eingesetzten Energieträgers (Heizwert) an.



**Abbildung 1-1: Schema des agnion Heatpipereformers [2]**

Das bei der allothermen Vergasung entstehende Synthesegas enthält neben den Hauptkomponenten Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser weitere, meist unerwünschte Bestandteile. Kondensierende, höhere Kohlenwasserstoffe, kurz Teere genannt, stellen dabei die größte Herausforderung dar und erfordern weitere, der Vergasung nachgeschaltete Prozessschritte. Dies kann eine Gaswäsche oder eine katalytische Nachbehandlung des Synthesegases sein.

Ein weiteres Problemfeld sind beim Vergasungsprozess entstehende Schwefelverbindungen, sie führen vor allem bei nachgeschalteten Prozessen wie der katalytischen Gasreinigung oder der katalytischen Umsetzung des Synthesegases zu SNG zu Problemen. SNG steht für Substitute Natural Gas und bezeichnet ein aus Biomassevergasung erzeugtes Erdgassubstitut. Die bei den oben genannten Verfahren verwendeten Katalysatoren basieren auf Nickel. Schwefel wird von Nickelkatalysatoren adsorbiert und führt zu einer Vergiftung des Katalysators und zu erhöhten Kosten im Betrieb der Anlage. Die Entschwefelung des teerbeladenen Synthesegases vor der Katalysatorstufe muss bei hohen Temperaturen erfolgen, weil es bei einer Abkühlung des Synthesegases unter ca. 350 °C zu Teerkondensation kommen kann.

## 2. Aufgabenstellung

Seit einigen Jahren gibt es eine intensive Kooperation der in Graz ansässigen Forschungsabteilung agnion Highterm Research GesmbH mit dem Institut für Wärmetechnik (IWT) an der TU Graz. Die von der agnion betriebenen Versuchsstände befinden sich am IWT. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit ist diese Diplomarbeit entstanden.

Die Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der Analyse von Schwefelkomponenten im biogenen Synthesegas des Laborvergasers am IWT, andererseits mit der Untersuchung des Verhaltens des bei der Vergasung entstehenden Restkoks im Hinblick auf die adsorptive Entfernung von Schwefelverbindungen bzw. deren Leitkomponente Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) bei unterschiedlichen Bedingungen.

### 2.1 Ausgangssituation

Beim Einsatz von katalytischen Prozessen zur Aufbereitung von biogenem Synthesegas muss vor dem katalytischen Schritt eine Reduktion der Gesamtschwefelbelastung des Synthesegases erfolgen. Dieses Ziel kann auf unterschiedliche Art und Weise erreicht werden. Eine gängige Variante ist die Reduktion des  $H_2S$ -Gehalts durch Adsorption an Metalloxiden bei hohen Temperaturen, wobei Zinkoxid und Kupferoxid am häufigsten verwendet werden. Die zur  $H_2S$ -Entfernung verwendeten Metalloxide sind Verbrauchsgüter und verursachen zusätzliche Kosten im Betrieb einer Anlage.

Beim Vergasungsprozess entsteht bei nicht vollständigem Koksumsatz Restkoks, der im Freeboard der Wirbelschicht des Laborvergasers bei einer Temperatur von etwa 750-800 °C vorliegt. Erfahrungsgemäß hat dieser Restkoks einen Einfluss auf den  $H_2S$ -Gehalt im Synthesegas. Die Untersuchung der Schwefeladsorption am Restkoks soll einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen. Wenn durch eine Vorentschwefelung des Synthesegases am Restkoks durch geeignete Prozessführung der Verbrauch an nachgeschalteten Adsorbentien gesenkt werden kann, so führt dies zu einer entsprechenden Reduktion der Betriebskosten.

Neben der Hauptkomponente Schwefelwasserstoff spielen auch die in geringeren Konzentrationen im Synthesegas vorkommenden organischen Schwefelverbindungen eine Rolle. Die qualitative und quantitative Bestimmung dieser Komponenten war bisher nicht möglich. Eine Methode zur Analyse dieser Komponenten mit einem am IWT vorhandenen Gaschromatographen sollte im Zuge dieser Arbeit entwickelt werden.

## 2.2 Vorgehensweise

Die bei der Erstellung dieser Diplomarbeit gewählte Vorgehensweise bzw. Methode wird in Folge kurz erklärt, um dem Leser einen Überblick über die Arbeit zu verschaffen.

- Literaturrecherche

Es soll eine Literaturrecherche zu folgenden Themen durchgeführt werden:

- GC-Analyse von organischen Schwefelverbindungen
- Hochtemperaturentschwefelung an Metalloxiden
- Hochtemperaturentschwefelung an Aktivkohle
- Hydrodesulfurierung (HDS) von organischen Schwefelverbindungen

- Inbetriebnahme und Vorbereitung eines Gaschromatographen

Am IWT ist ein GC vorhanden, der mit einem PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) ausgestattet und somit zur Analyse von Schwefelverbindungen geeignet ist. Dieser soll zur Messung von organischen Schwefelverbindungen verwendet werden. Dazu muss das Gerät in Betrieb genommen werden, ein geeignetes Messprinzip erarbeitet und eine Methode für die Analyse entwickelt werden. Des Weiteren muss der GC für die wichtigsten vorhandenen Schwefelverbindungen kalibriert werden.

- Messung organischer Schwefelverbindungen mit GC-PFPD

Die Messung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen vor und nach dem Filter des Laborvergasers ist durchzuführen. Dabei soll untersucht werden, ob der Restkoks im Filter des Vergasers einen Einfluss auf die Schwefelbeladung des Synthesegases hat. Für die Entnahme von Rohsynthesegas vor dem Heißgasfilter des Vergasers ist eine geeignete Probenahmestelle zu entwerfen und zu bauen.

- Durchführung von Entschwefelungsversuchen an Restkoks

Mit dem Laborvergasers des IWT, der von der Firma agnion betrieben wird, soll Restkoks erzeugt werden. Mit diesem sollen Entschwefelungsversuche mit einem Idealgasgemisch bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Dazu ist ein Versuchsprogramm zu erstellen und abzuwickeln. Das verwendete Gas soll dem Synthesegas des Vergasers entsprechen und mit einer mobilen Gasregelstrecke hergestellt werden.

Der strukturelle Aufbau dieser Arbeit ergibt sich aus der Aufgabenstellung. Im Zuge der Literaturrecherche wurden zunächst die theoretischen Grundlagen zu den Themen Schwefelverbindungen, Adsorption und der verwendeten Analysemethoden erarbeitet, des

Weiteren wurde der Stand der Technik bei der Entschwefelung recherchiert. Im Kapitel Versuchsaufbau und Versuchsvorbereitung werden die Inbetriebnahme des GC, die Entwicklung der GC-Methode und die vorbereitenden Arbeiten für die Entschwefelungsversuche beschrieben.

Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich auf Grund der Aufgabenstellung in zwei Kapitel. In Kapitel 6 wird die Messung der organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas des Laborvergasers beschrieben, Kapitel 7 beschäftigt sich mit den Entschwefelungsversuchen an Restkoks.

### **3. Theoretischer Hintergrund**

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erklärt die für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Die Theorie der Entstehung der Schwefelverbindungen im Synthesegas ist ein wesentlicher Punkt des Kapitels. Ein umfangreiches Kapitel wird den Grundprinzipien der Adsorption gewidmet, da die im Rahmen der Arbeit untersuchte Entschwefelung von Synthesegasen auf Adsorptionsmechanismen beruht. Eine wesentliche Eigenschaft von Adsorbentien ist ihre innere Oberfläche, zum besseren Verständnis wird auch die Oberflächenbestimmung nach BET hier behandelt.

Ein Teil dieser Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Analyse von Schwefelverbindungen, darum werden auch die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messprinzipien hier erklärt. Dies sind die Grundlagen der Gaschromatographie (GC) und der kolorimetrischen Messung von Schwefelwasserstoff.

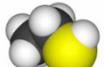
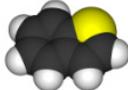
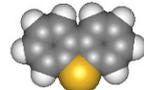
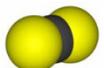
#### **3.1 Schwefelverbindungen aus der Biomassevergasung**

Schwefel ist ein wichtiges Element in fast allen lebenden Zellen und ist darum auch in jeder Form von Biomasse enthalten. Der elementare Massenanteil liegt laut Karl [3] bei Holz zwischen 0,01 % und 0,05 %. Bei halmgutartigen Biomassen ist der Massenanteil des Schwefels etwas höher. Die in dieser Arbeit verwendeten Holzpellets weisen einen Schwefelanteil von 0,030 % auf.

Der in der Biomasse enthaltene Schwefel wird laut Meng et al. [4] bei der Vergasung hauptsächlich in Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) übergeführt. Daneben sind nach Biollaz [5] auch weitere, meist organische Schwefelverbindungen zu erwarten welche in Tabelle 3-1 angeführt sind.

Im Zusammenhang mit organischen Schwefelverbindungen wird oft der Begriff Thiole verwendet. Dabei handelt es sich um Moleküle, die mindestens eine S-H-Gruppe als funktionelle Gruppe tragen.

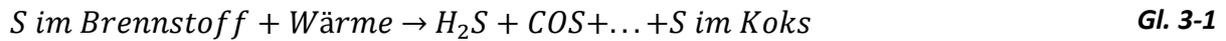
**Tabelle 3-1: Schwefelverbindungen aus der Biomassevergasung nach [5]**

Name	Summenformel	Strukturformel
Schwefelwasserstoff	$H_2S$	
Methanthiol	$CH_3SH$	
Ethanthiol	$CH_3CH_2SH$	
Thiophen	$C_4H_4S$	
Carbonylsulfid	$COS$	
Benzothiophen	$C_8H_6S$	
Dibenzothiophen	$C_{12}H_8S$	
Kohlenstoffdisulfid	$CS_2$	
Schwefeldioxid	$SO_2$	

Die Konzentration der einzelnen Schwefelkomponenten im Synthesegas hängt von Vergasungsparametern wie Druck, Temperatur, Vergasungsmedium und den Verweilzeiten in den unterschiedlichen Temperaturbereichen ab. Weitere Einflussfaktoren sind die Brennstoffzusammensetzung und das verwendete Bettmaterial.

Die Reaktionen, die laut Meng et al. [4] zur Entstehung der häufigsten Schwefelverbindungen führen, sind in Folge angeführt.

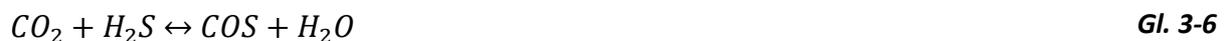
Beim Vergasungsprozess entstehen eine Vielzahl von Schwefelverbindungen. Die Entstehung kann allgemein durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die Oxidation des beim Vergasungsprozess entstehenden Koks bildet Carbonylsulfid, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid, siehe Gl. 3-2 bis Gl. 3-4:



Die Reaktionen in Gl. 3-5 bis Gl. 3-8 können in der Gasphase auftreten:

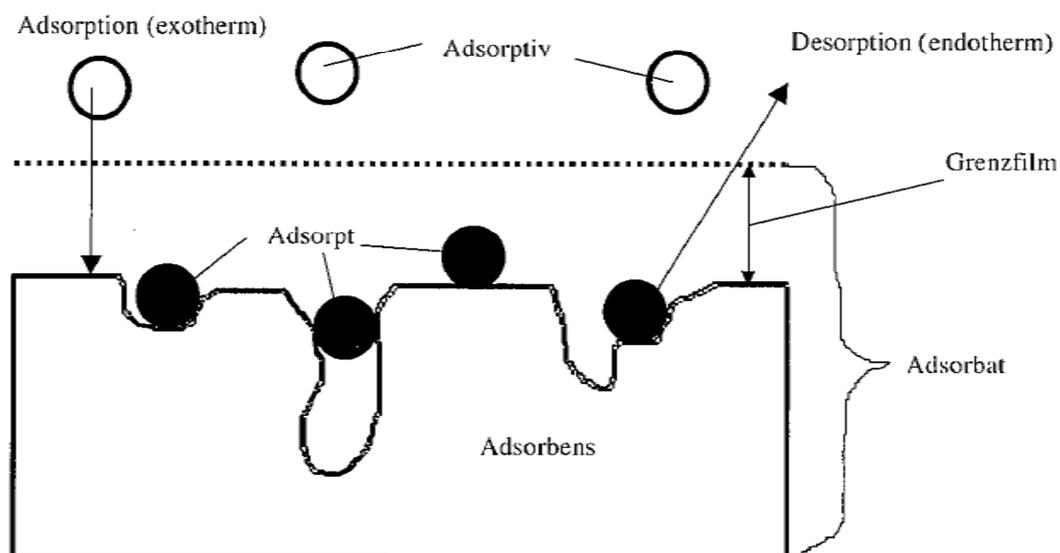


Die tatsächlich im Synthesegas auftretenden Verbindungen hängen vom Vorhandensein der jeweiligen Reaktionspartner und der Lage des chemischen Gleichgewichts ab. Betrachtet man den hier vorliegenden Fall der allothermen Vergasung, so ist im Synthesegas während des ganzen Prozesses kein Sauerstoff in Reinform vorhanden. Die Bildung von Schwefeldioxid nach Gl. 3-4 und Gl. 3-5 kann also in diesem Fall nicht auftreten.

## 3.2 Adsorption

Der Überbegriff der Sorption beschreibt den Vorgang der Anreicherung einer Phase (Sorbent) an der Grenzfläche einer Phase oder in einer Phase. Je nach Mechanismus wird die Sorption in Adsorption und Absorption unterteilt.

Unter dem Begriff Adsorption versteht man die Anlagerung von Molekülen aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase, welche Adsorptiv genannt wird, an eine Oberfläche einer festen Phase, dem Adsorbens. Der umgekehrte Vorgang wird Desorption genannt. In Abbildung 3-1 sind die Bezeichnungen der einzelnen Phasen nach Bathen et al. [6] zu sehen.



**Abbildung 3-1: Definition der verwendeten Begriffe [6]**

Von der Adsorption zu unterscheiden ist die Absorption, bei der das Sorptiv in das Volumen eines Absorbens eingelagert wird. Das Sorbens liegt dabei meist in flüssiger Form vor. Die Umkehrung des Vorgangs wird wiederum Desorption genannt.

### 3.2.1 Einteilung der Adsorptionsmechanismen

Zum besseren Verständnis werden Adsorptionsmechanismen nach unterschiedlichen Gesichtspunkten unterteilt. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten, wovon die zwei wichtigsten hier angeführt sind.

- Art und Stärke der auftretenden Bindung

Die am häufigsten verwendete Unterteilung der Adsorption erfolgt laut Bathen et al. [6] nach der Art und Stärke der auftretenden Bindungen in folgende drei Klassen:

### Chemisorption

Bei der Chemisorption gehen die adsorbierten Moleküle eine chemische Bindung mit den Molekülen des Adsorbens ein, dabei kommt es zu einem Elektronenübergang. Die frei werdende Bindungsenergie liegt in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien, was bei gasförmigen Adsorptiven der zwei- bis dreifachen Kondensationsenthalpie des Adsorptivs entspricht.

### Physisorption

Von Physisorption spricht man, wenn bei der Adsorption kein Austausch von Elektronen stattfindet. Die Bindungskräfte sind sogenannte Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Diese sind kleiner als Kräfte die bei chemischen Bindungen frei werden und liegen in der Größenordnung der 1,5-fachen Kondensationsenthalpie des adsorbierten Stoffs.

### Kapillarkondensation

Kapillarkondensation tritt auf wenn bereits alle Adsorptionsplätze des Adsorbens belegt sind. Dabei kommt es zu einer klassischen Kondensation des Gases in den Kapillaren des Adsorbens. Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv spielen keine Rolle, die Bindungsenergie entspricht der Kondensationsenthalpie.

- Einteilung nach Selektivitäten

Thermodynamische Systeme streben immer ein Minimum der freien Enthalpie an, daraus ergibt sich ein Gleichgewichtszustand, der nach genügend langer Verweilzeit erreicht wird. Es gibt Effekte welche die Lage dieses Gleichgewichts verändern können. Andere Effekte beeinflussen die Kinetik und damit die Geschwindigkeit der Adsorption von Adsorptiven am Adsorbens. Die Einteilung nach den Selektivitäten des Adsorptionsprozesses erfolgt nach Bathen et al. [6] in folgende vier Effekte:

### Gleichgewichtseffekt

Dieser beeinflusst direkt die Lage des Gleichgewichts. Beim Vorgang der Adsorption wird die Bindungsenergie frei, dadurch sinkt die freie Enthalpie des Systems weil die frei werdende Energie in Form von Wärme abtransportiert wird. Der Gleichgewichtseffekt bewirkt also, dass Stoffe mit einer höheren Bindungsenergie bei der Adsorption bevorzugt adsorbiert werden.

Statischer Kapazitätseffekt

Es besteht ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption. Wenn Komponenten eine im Vergleich geringere Desorptionsgeschwindigkeit aufweisen, werden diese bevorzugt adsorbiert. Weil die Desorptionsgeschwindigkeit in der Gasphase proportional zum Dampfdruck ist, bevorzugt dieser Effekt schwerflüchtige Verbindungen.

Sterischer Effekt

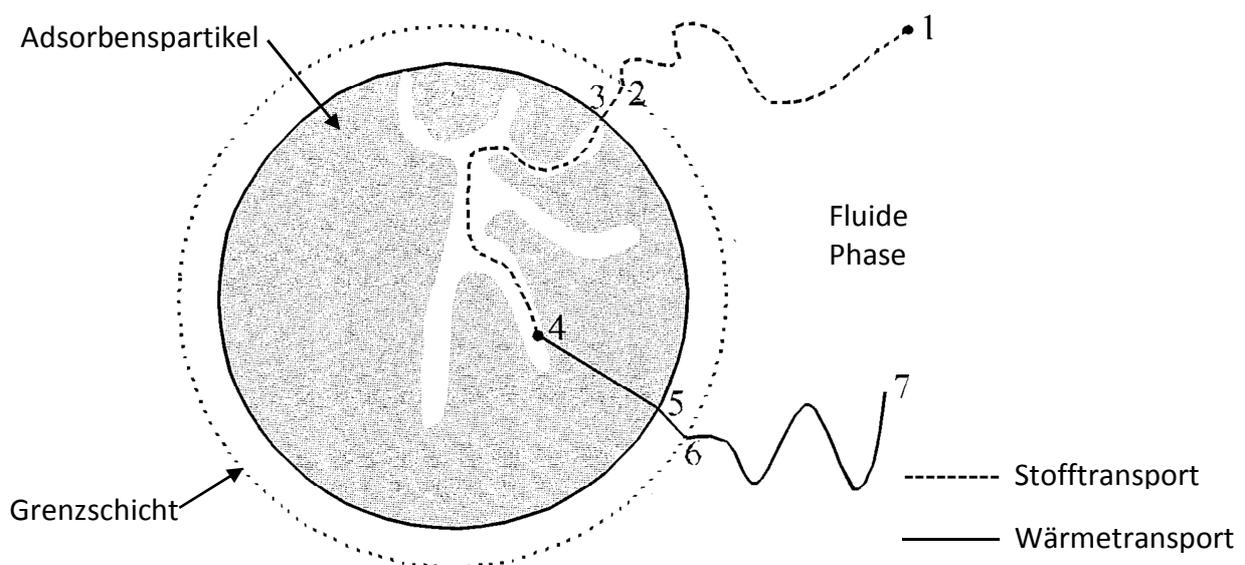
Dieser Effekt ist ein Siebeffekt, der auftritt wenn die Molekülgröße der Adsorptive in der Größenordnung der Porengröße des Adsorbens liegt. Kleinere Moleküle können in das Adsorbens diffundieren und dort adsorbiert werden, größere Moleküle bleiben in der fluiden Phase.

Kinetischer Effekt

Die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, wie schnell ein Molekül adsorbiert werden kann. Weil eine kleine Molekülgröße meist eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit bedeutet, ist die Selektivität dieses Effekts ähnlich der des sterischen Effekts.

**3.2.2 Schritte der Adsorption**

Der Prozess der Adsorption erfolgt nach Bathen et al. [6] in einzelnen Prozessschritten, die untereinander gekoppelt sind. Das heißt, dass der langsamste Vorgang die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses bestimmt. In Abbildung 3-2 sind die einzelnen Schritte der Adsorption schematisch dargestellt.



**Abbildung 3-2: Schritte des Adsorptionsvorgangs [6]**

Die Unterteilung eines Adsorptionsvorgangs erfolgt in insgesamt sieben Schritte, wobei die ersten vier Schritte dem Stofftransport zuzuordnen sind, die Übrigen sind Wärmetransportprozesse.

- Der konvektive bzw. diffusive Stofftransport in der fluiden Phase bis zu Grenzschicht stellt den ersten Schritt (1→2) dar.
- In der das Sorbens umgebenden Grenzschicht findet der zweite Schritt statt (2→3). Der Transport in der Grenzschicht findet durch Diffusion statt, es kann meist ein linearer Konzentrationsgradient im Grenzfilm angenommen werden.
- Danach muss das Adsorptiv in den Poren des Adsorbens weitertransportiert werden (3→4). Dabei spielen verschiedene Diffusionsmechanismen eine Rolle.
- Im vierten Schritt passiert die eigentliche Adsorption des Moleküls (4). Dieser Vorgang ist exotherm und erfolgt meist sehr schnell.
- Die bei (4) frei werdende Wärme wird danach durch Wärmeleitung im Adsorbens (4→5) an den Rand des Feststoffs transportiert. Besonders bei gasförmigen Adsorptiven erfolgt dieser Vorgang meist langsam, weil durch die Porosität des Feststoffs und das Gas in den Poren der Wärmeübergang limitiert sein kann.
- Der Energietransport durch die den Partikel umgebende Grenzschicht (5→6) erfolgt durch Wärmeleitung in der Gasphase.
- Den letzten Schritt stellt der Energietransport in der fluiden Phase dar (6→7).

Die Geschwindigkeit eines Adsorptionsprozesses wird nach [6] meist von der Diffusion in den Poren oder in der Grenzschicht limitiert.

### 3.2.3 Charakterisierung von Adsorbentien

Nach Bathen et al. [6] sind folgende Eigenschaften von Adsorbentien für deren Einsatztauglichkeit wichtig:

#### Partikelgrößenverteilung

Die Größe der verwendeten Partikel hat großen Einfluss auf den Stoffaustausch zwischen fluider und fester Phase. Dabei haben kleinere Partikel den Vorteil der kürzeren Diffusionswege, jedoch tritt auf Grund der höheren Schüttdichte ein höherer Druckverlust im Bett auf.

#### Dichte

Die Dichte eines Schüttgutes kann unterschiedlich angegeben werden. Einerseits gibt es Dichteangaben, die sich nur auf einzelne Partikel beziehen, wie die wahre Dichte oder die Partikeldichte. Die wahre Dichte berücksichtigt die Poren des Adsorbens nicht, wogegen in der Partikeldichte das Volumen der Hohlräume miteingerechnet wird.

Von praktischer Bedeutung ist vor allem die Schüttdichte, die die Dichte der Schüttung in einem Gefäß angibt.

#### Porosität

Auch bei der Porosität wird zwischen der Kornporosität und der Schüttungsporosität unterschieden. Die Kornporosität gibt den Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Partikels, die Schüttungsporosität gibt den Anteil des Volumens zwischen den Partikeln am Volumen der Schüttung an. Die Schüttungsporosität wird nach Gl. 3-9 berechnet.

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_{ges}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$$

**Gl. 3-9**

$\varepsilon$  Schüttungsporosität [-]

$V_H$  Hohlraumvolumen [m<sup>3</sup>]

$V_{ges}$  Gesamtvolumen von Hohlraum und Festkörper [m<sup>3</sup>]

$\rho$  Schüttdichte [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_0$  Reindichte bzw. wahre Dichte des Feststoffes [kg/m<sup>3</sup>]

#### Spezifische Oberfläche

Die innere oder spezifische Oberfläche ist die wahre Oberfläche eines Adsorbens an der der Adsorptionsprozess stattfindet, diese wird in m<sup>2</sup>/g angegeben.

### Porengrößenverteilung

Man unterscheidet vier Porengrößenbereiche. Die Verteilung dieser Porengröße ist entscheidend für das Adsorptionsverhalten. Während Makro- und Mesoporen hauptsächlich für den diffusiven Transport im Partikel wichtig sind, findet die Adsorption vorwiegend in Mikroporen statt. Die Porenklassen nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sind in Tabelle 3-2 angeführt.

**Tabelle 3-2: Porenklasseneinteilung nach IUPAC [6]**

Porenklasse	Porendurchmesser [nm]
Submikroporen	< 0,4
Mikroporen	0,1 – 2,0
Mesoporen	2,0 – 50,0
Makroporen	> 50,0

### 3.2.4 BET-Isotherme

Zur Beurteilung eines Adsorptionsvorgangs wird meist der Bedeckungsgrad  $\theta$  verwendet. Dieser ist nach Atkins et al. [7] definiert als:

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Bei der Adsorption eines Gases an der Oberfläche eines Festkörpers stehen das Adsorptiv und das Adsorpt in einem Gleichgewicht. Ein Maß für die Lage des Gleichgewichts stellt der Partialdruck des nicht adsorbierten Gases dar. Eine Adsorptionsisotherme stellt den Bedeckungsgrad in Abhängigkeit vom Partialdruck bei konstanter Temperatur dar. Es gibt verschiedene Isothermen-Modelle, die sich in den zu Grunde liegenden Annahmen und Adsorptionseffekten unterscheiden.

Die BET-Isotherme wird häufig zur Bestimmung von Oberflächengrößen verwendet und ist nach ihren Erfindern benannt. Sie ist von Stephen Brunauer, Paul Emmet und Edward Teller ausgehend von der Langmuir-Isotherme entwickelt worden. Die BET-Isotherme kann Mehrschichtenadsorption beschreiben, wie sie bei physikalischer Adsorption auftreten kann. Ihr liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Homogene Adsorptionsfläche

- Vom Bedeckungsgrad der Fläche unabhängige Wärmetönung
- Keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen der gleichen Schicht
- Unendlich viele Schichten können adsorbiert werden

Die Gleichung der BET-Isothermen lautet [7]:

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{k \cdot p}{(p_0 - p) \cdot \left[ 1 - (1 - k) \frac{p}{p_0} \right]} \quad \text{Gl. 3-11}$$

V adsorbiertes Gasvolumen [m<sup>3</sup>]

V<sub>Mono</sub> Gasvolumen das der monomolekularen Bedeckung des Adsorbens entspricht [m<sup>3</sup>]

p Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs [Pa]

p<sub>0</sub> Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs [Pa]

k Konstante, die Desorptions- und Verdampfungsenthalpie in Relation setzt [-]

In Abbildung 3-3 ist die Messanordnung zur Bestimmung der BET-Isothermen dargestellt.

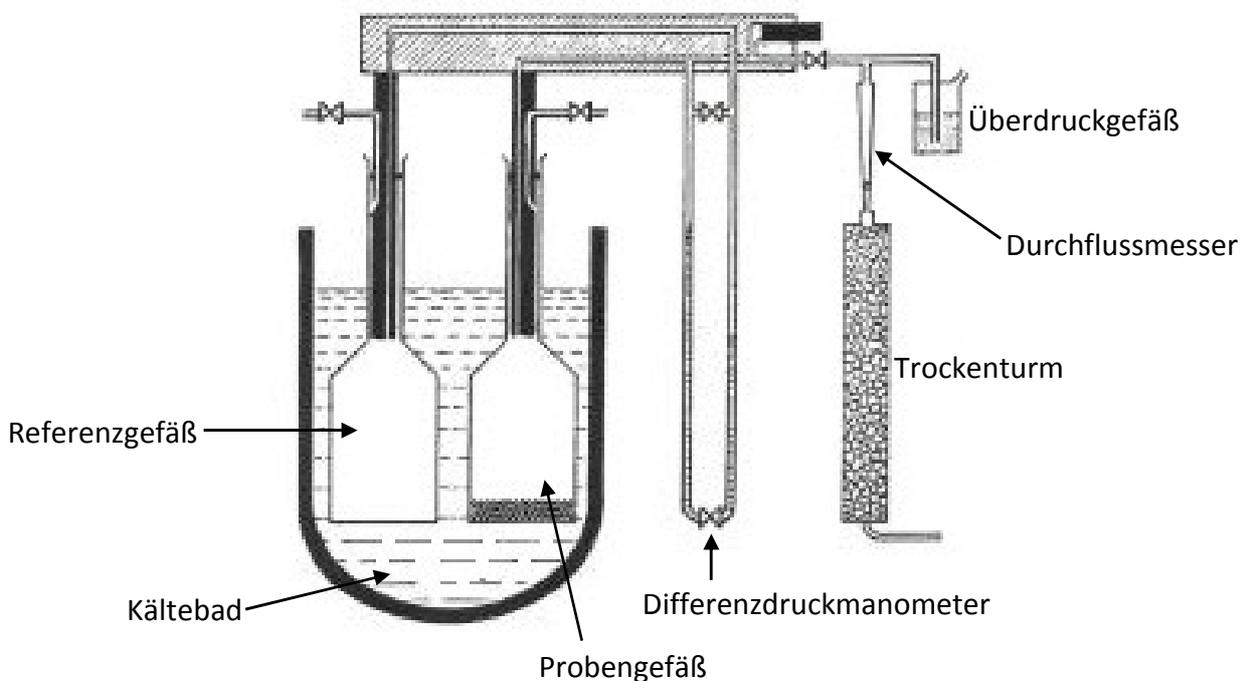


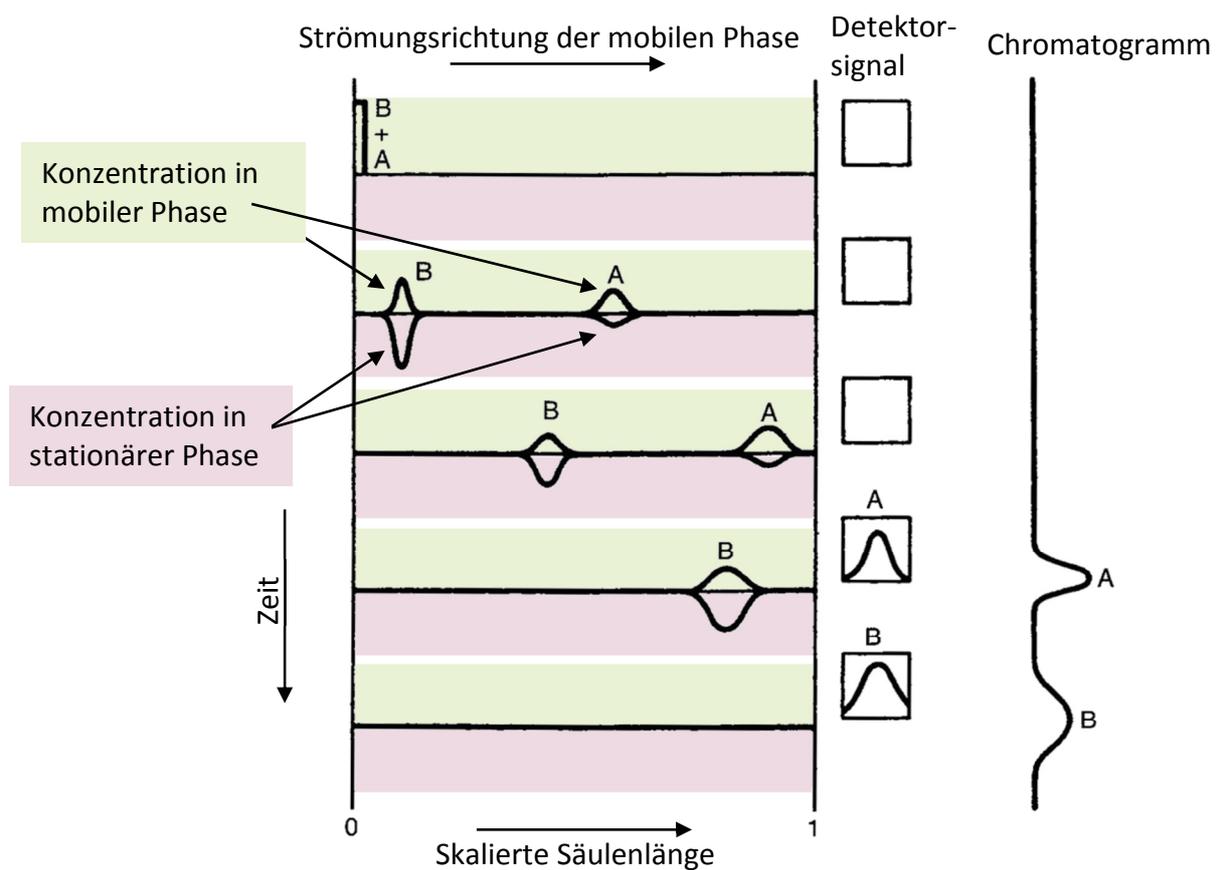
Abbildung 3-3: Messanordnung nach DIN 66132 [8]

Durch ein Differenzdruckmanometer sind zwei Glasgefäße miteinander verbunden. Im Probengefäß ist die zu vermessende Probe enthalten, das andere Gefäß ist leer und dient als Referenzgefäß. Beide Gefäße werden während der Konditionierung in einem Wasserbad mit Stickstoff gespült. Danach werden beide Gefäße abgesperrt und in einem Becken mit flüssigem Stickstoff auf ca.  $-196\text{ °C}$  abgekühlt. Ein Teil der Stickstoffmoleküle wird an der Oberfläche des Adsorbens adsorbiert wodurch ein Differenzdruck zwischen den beiden Gefäßen entsteht. Dieser kann am Differenzdruckmanometer abgelesen werden und ist ein direktes Maß für die adsorbierte Gasmenge. Aus der adsorbierten Gasmenge kann nach der BET-Theorie das Gasvolumen der monokularen Bedeckung der Oberfläche ( $V_{\text{Mono}}$ ) und damit die innere Oberfläche der Probe errechnet werden. [8]

### 3.3 Grundlagen der Gaschromatographie

Vergl. McNair et al. [9]

Chromatographie ist eine Methode, mit der einzelne Komponenten eines fluiden Gemisches getrennt werden können. Die Trennung der Spezies erfolgt durch die unterschiedliche Verweilzeit der Moleküle in zwei Phasen. Eine Phase ist fest, sie wird stationäre Phase genannt. Die andere Phase wird als mobile Phase bezeichnet und bewegt sich in eine bestimmte Richtung. In der Praxis heißt das, dass sich die stationäre Phase als Beschichtung (Kapillarsäule) oder als Schüttung (gepackte Säule) in einem Röhrchen, das Säule genannt wird, befindet, während die mobile Phase gasförmig durch die Säule strömt. Aus der Verweilzeit der einzelnen Komponenten in der stationären und der mobilen Phase ergibt sich mit der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase die Zeit, in der die Moleküle der jeweiligen Spezies die Säule durchströmen. Als Trägergase bzw. mobile Phase werden meist Helium, Stickstoff oder Wasserstoff verwendet.

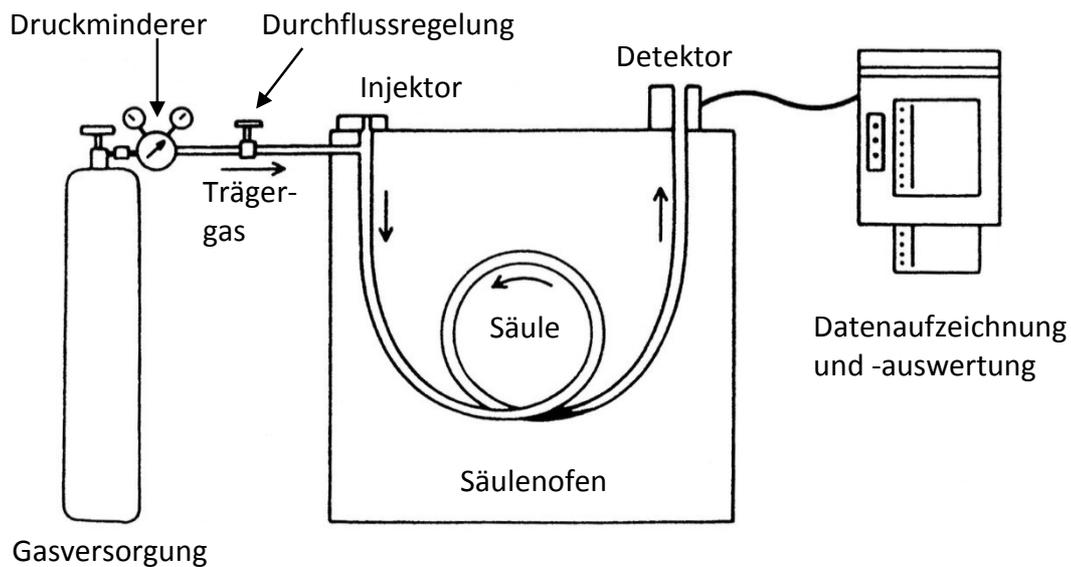


**Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des chromatographischen Trennprozesses [9]**

Der chromatographische Trennprozess ist in Abbildung 3-4 schematisch für zwei Komponenten dargestellt. Beim Start des Vorgangs befinden sich beide Komponenten am Beginn der

Säule. Während des Trennprozesses befinden sich jeweils ein Teil der Moleküle einer Komponente in der mobilen Phase bzw. in der stationären Phase. So sind im in Abbildung 3-4 dargestellten Beispiel weniger Moleküle der Komponente A in der stationären Phase und mehr in der mobilen Phase. Bei Komponente B verhält es sich umgekehrt, ein großer Teil der Moleküle befindet sich in der stationären Phase. Dieser Effekt bewirkt die zeitliche Trennung der Komponenten in der Säule. Daraus ergeben sich unterschiedliche durchschnittliche Bewegungsgeschwindigkeiten der beiden Stoffe durch die Säule, wodurch diese zu anderen Zeiten am Ende der Säule ankommen. Die Zeit, die eine Molekülspezies benötigt, um durch die Säule zu wandern wird Retentionszeit genannt, diese Zeit ist spezifisch für jede Komponente und hängt vom relativen Dampfdruck und der Affinität der Spezies zur mobilen bzw. stationären Phase ab. Die Wahl der Säule ist für den Erfolg einer chromatographischen Trennung sehr wichtig.

Abbildung 3-5 zeigt den typischen Aufbau eines Gaschromatographen.



**Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen [9]**

Um eine saubere Trennung von Gemischen zu erreichen deren Komponenten bei unterschiedlichen Temperaturen siedeln ist es erforderlich während des Trennvorgangs die Säulentemperatur zu erhöhen. Darum befindet sich die Säule zur Temperierung im sogenannten Säulenofen. Der Temperaturverlauf im Ofen während des Vorgangs beeinflusst die Trennung signifikant und ist bei der Entwicklung einer Methode eine der wichtigsten

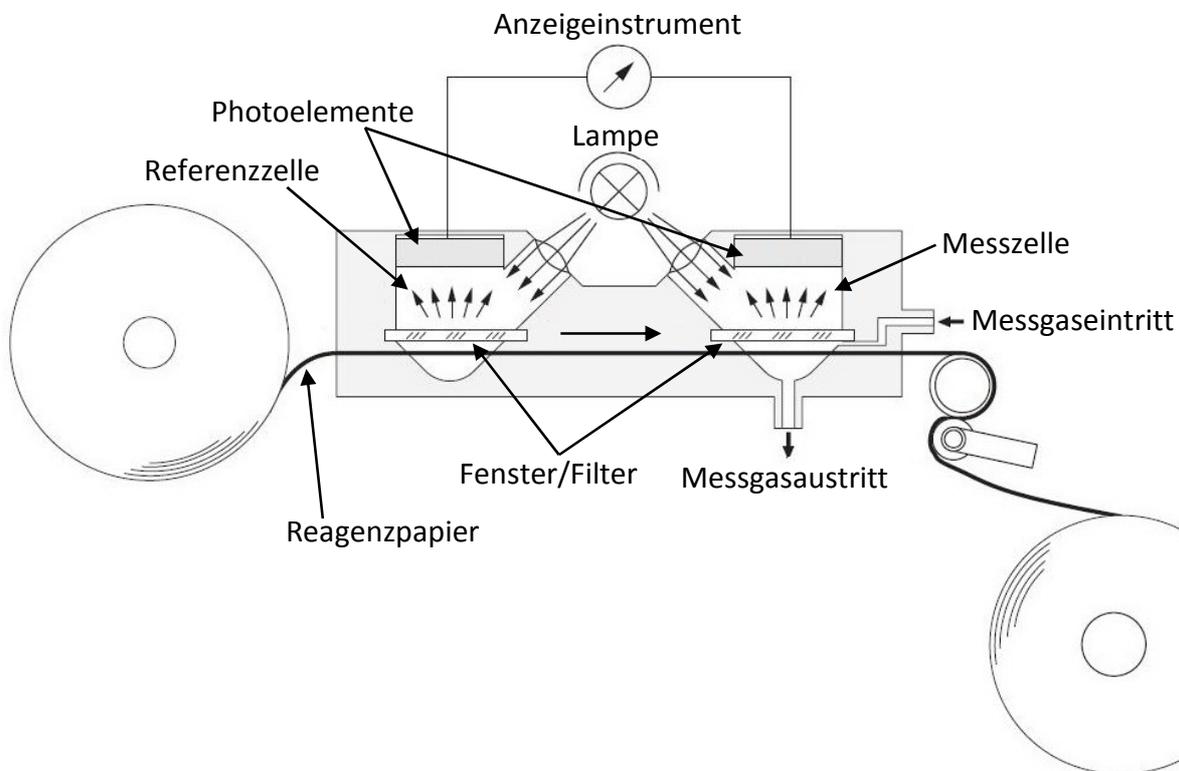
Stellgrößen. Unter dem Begriff Methode werden alle Parameter und Einstellungen des GC während einer Analyse zusammengefasst.

Am Ende der Säule werden die getrennten Komponenten von einem Detektor detektiert und in Form eines elektrischen Signals ausgegeben. Die Darstellung dieses Signals über der Zeit wird Chromatogramm genannt. Die Wahl des Detektors hängt von den zu detektierenden Komponenten ab. Es sind eine Vielzahl von Detektoren verfügbar, die am häufigsten verwendeten Detektoren sind der Flammenionisationsdetektor (FID), der alle brennbaren Stoffe detektieren kann und der Wärmeleitdetektor (WLD), der vor allem für die Bestimmung von Permanentgasen eingesetzt wird. Die Gaschromatographie kann auch mit einem Massenspektrometer (GC-MS) gekoppelt werden. Zur Detektion von Schwefelverbindungen werden PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) oder SCD (Sulphur Chemiluminescence Detector) verwendet.

Die Aufgabe des zu analysierenden Stoffgemisches erfolgt durch einen Injektor. Die Einbringung der Probe kann in flüssiger Form erfolgen, die Probe wird dann im Injektor verdampft. Proben können bei entsprechender Ausführung des Injektors auch gasförmig in den Injektor geleitet werden. Man unterscheidet grundsätzlich die Injektion mit und ohne Split (splitless). Bei der Injektion mit Split gelangt nur ein Teil der in den Injektor injizierten Probe in die Säule, der Rest wird aus dem Injektor gespült. Das Splitverhältnis gibt das Verhältnis zwischen Säulenstrom und Splitstrom an.

### 3.4 Kolorimetrisches Messprinzip zur Analyse von H<sub>2</sub>S

In Abbildung 3-6 ist das Messprinzip des zur Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Synthesegas verwendeten Messgeräts schematisch dargestellt.

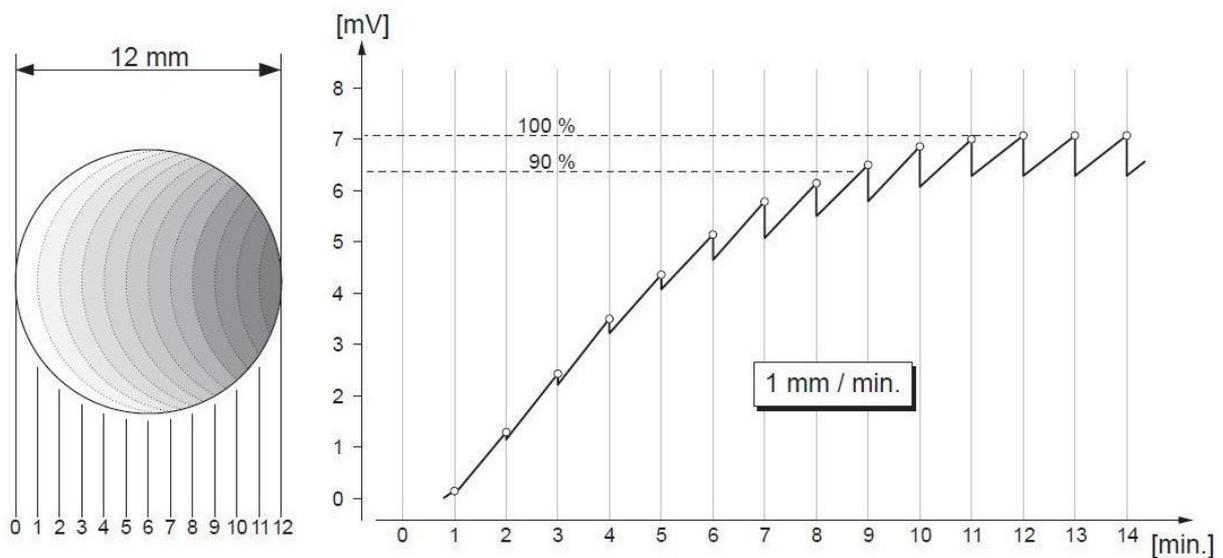


**Abbildung 3-6: Messprinzip des Monocolor 1N [10]**

Die kolorimetrische Messung von Schwefelwasserstoff erfolgt mit Hilfe eines Reagenz-papiers, das sich bei Beaufschlagung mit H<sub>2</sub>S verfärbt. Das verwendete Reagenzpapier ist mit Bleiacetat getränkt. Blei(II)-acetat (Pb[CH<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub>) ist farblos und reagiert bei Kontakt mit Schwefelwasserstoff zum braungrauen, metallisch glänzenden Blei(II)-sulfid PbS. Bei diesem Reagenzpapier besteht eine Querempfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> und Thiolen. Das Reagenzpapier wird diskontinuierlich durch den Messapparat geschoben. Der Messapparat enthält zwei Zellen: Die Messzelle wird von trockenem Messgas durchströmt, die Referenzzelle wird nicht durchströmt und enthält Luft. Bei jedem Papiervorschub gelangt unbegastetes Papier in die Messzelle. Beide Zellen werden von einer Lampe angeleuchtet. Die Verfärbung des Papiers in der Messzelle im Vergleich zur Referenzzelle wird mit Hilfe von zwei Photoelementen gemessen. Aus dem gemessenen Helligkeitsunterschied kann direkt auf den H<sub>2</sub>S-Gehalt im Messgas geschlossen werden. [10]

Der Messgasvolumenstrom wird durch einen Differenzdruckregler geräteintern konstant gehalten, das überschüssige Messgas wird über ein Überströmventil abgeleitet.

Durch den dem Messprinzip zu Grunde liegenden regelmäßigen, aber nicht kontinuierlichen, Papiervorschub kommt es zu einem Messsignal in Sägezahnform. Der Papiervorschub erfolgt beim verwendeten Gerät jede Minute, der Vorschub beträgt 1 mm. Das Photoelement in der Messzelle detektiert die Verfärbung des Papierstreifens auf einer Länge von 12 mm, siehe Abbildung 3-7. Darum ist der angezeigte Wert ein Mittelwert des Schwefelwasserstoffgehaltes des Gases der letzten 12 min. Das Erreichen eines stabilen Messwerts dauert ebenfalls 12 min. [10]



**Abbildung 3-7: Verlauf des Anzeigewertes des Monocolor 1N bei konstanter  $H_2S$ -Konzentration des Messgases [10]**

### 3.5 Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit, kurz GHSV (Gas Hourly Space Velocity), ist nach Kienberger [11] ein Maß für die Verweilzeit in einem Reaktor, sie berechnet sich nach Gl. 3-12 aus dem Gasvolumenstrom bei Normbedingungen (1013,25 mbar, 0 °C) und dem Volumen der durchströmten Schüttung.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Norm}}{V_{Schüttung}} = \frac{1}{\tau_V} \quad \text{Gl. 3-12}$$

GHSV    Raumgeschwindigkeit [ $\text{h}^{-1}$ ]

$\dot{V}_{Norm}$     Volumenstrom bei Normbedingungen [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]

$V_{Schütt}$     Volumen der Schüttung [ $\text{m}^3$ ]

$\tau_V$         Verweilzeit [h]

Die Raumgeschwindigkeit wird zur Angabe der Verweilzeit eines Gases in der Reaktionszone verwendet.

## 4. Stand der Technik

Die Entschwefelung von Synthesegasen kann mit verschiedensten Methoden erfolgen. Im Zusammenhang mit der thermochemischen Vergasung wird meist mit dem Begriff der Entschwefelung die Entfernung der Hauptkomponente  $\text{H}_2\text{S}$  verbunden, obwohl wie bereits eingangs erwähnt eine Vielzahl anderer Schwefelverbindungen in biogenen Synthesegasen auftreten können. Nach der Gastemperatur bei der Entschwefelung unterscheidet man nach [12] zwischen der Nieder- und der Hochtemperaturentschwefelung. Von Niedertemperaturentschwefelung spricht man bei Temperaturen von 20 bis 200 °C, bei Temperaturen über 200 °C von Hochtemperaturentschwefelung.

Zu Ersteren zählen biologische Verfahren, Gaswäsche, Adsorption an Aktivkohle, Membranverfahren und die kryogene Gastrennung. Für den hier untersuchten Anwendungsfall der Entschwefelung eines Synthesegases aus der Vergasung von Biomasse mit nachfolgender katalytischer Umsetzung sind diese Verfahren nicht optimal. Die Gründe dafür sind:

- die mögliche Kondensation der Teerbelastung des Synthesegases und
- die thermodynamisch ungünstige Verfahrensführung durch das Abkühlen und Wiederaufheizen des Gases.

Die Hochtemperaturentschwefelung wird im untersuchten Anwendungsfall ab einem Temperaturbereich von ca. 350 °C interessant, weil ab dieser Temperatur gewährleistet werden kann, dass keine Kondensation von großen Mengen an Teeren bei einer „sauberen“ Vergasung mit Temperaturen über 800°C auftritt. Teerkondensation im Entschwefelungsreaktor kann die Oberfläche des Adsorbentiums blockieren und so den Adsorptionsprozess beeinflussen.

Die in-situ Entschwefelung beim Prozess der Vergasung ist auch zu den Hochtemperaturverfahren zu zählen. Dazu werden natürlich vorkommende Materialien wie Kalkstein oder Dolomit als Bettmaterial verwendet. Effektiver sind jedoch künstlich hergestellte Sorbentien wie Calciumacetat und Calciummagnesiumacetat. Auf dieses Verfahren wird in weiterer Folge nicht näher eingegangen. [4]

Die Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus dem Synthesegas kann über den Weg der Hydrierung erreicht werden. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff kann mit den zuvor beschriebenen Verfahren entfernt werden.

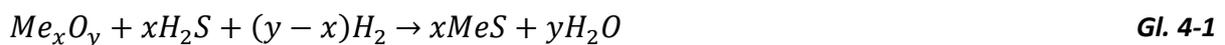
In diesem Kapitel wird der Stand der Technik bei der Hochtemperaturentschwefelung diskutiert. Der Schwerpunkt liegt dabei bei der Entschwefelung mittels Metalloxiden und der Hochtemperaturentschwefelung mit Aktivkohle.

## 4.1 Hochtemperaturentschwefelung mit Metalloxiden

Zur Reduktion des H<sub>2</sub>S-Gehalts in Gasen finden unterschiedlichste Metalloxide Anwendung. Die Verwendung von Metalloxiden zur Entschwefelung wurde vor allem im Rahmen der Forschung an IGCC-Kraftwerken ausgiebig untersucht. Die Entfernung von organischen Schwefelverbindungen mit MeO ist nur mit einer vorgeschalteten Hydrierung möglich (siehe Kapitel 4.3). Nach Westmoreland et al. [13] sind die Oxide folgender Metalle grundsätzlich für die Entschwefelung bei einer Temperatur um 350 °C geeignet:

- Eisen
- Zink
- Molybdän
- Mangan
- Vanadium
- Kobalt
- Kupfer
- Wolfram

Bei der Beladung des Adsorbens mit Schwefel werden die Metalloxide in Metallsulfide umgewandelt. Die allgemeine Reaktionsgleichung bei der Schwefeladsorption an Metallen gemäß Meng et al. [4] lautet:



Die Anforderungen an die Eigenschaften von Metalloxiden als Adsorbtionsmittel zur Entschwefelung sind nach Meng et al. [4]:

- Thermodynamisches Gleichgewicht klar auf der Seite des Metallsulfids
- Hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelaufnahme
- Die Reduktion des Metalloxids zu reinem Metall bei H<sub>2</sub>- und CO-reicher Atmosphäre soll gering sein
- Hohe Selektivität bezüglich der Sulfidierungsreaktion
- Ausreichende mechanische Stabilität des Adsorbens
- Einfache und kostengünstige Regenerierbarkeit des beladenen MeO

- Hohe Beladungskapazität des Adsorbens
- Niedrige spezifische Verbrauchskosten

Adsorbentien, die auf Zink- bzw. Kupferoxid aufbauen sind laut Meng et al. [4] am besten für die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  geeignet und werden darum genauer betrachtet. Eine ausführliche Diskussion der verfügbaren MeO-Adsorbentien und deren Eigenschaften ist in [4] zu finden.

In Abbildung 4-1 sind die Einsatzbereiche der verfügbaren Metalloxide hinsichtlich Temperatur und  $\text{H}_2\text{S}$ -Adsorptionsgleichgewicht dargestellt. Es ist ersichtlich, dass für die Entschwefelung bei 350 °C Zinkoxid, Kupferoxid, Eisenoxid und Nickeloxid geeignet sind. Bei der Entschwefelung an Nickeloxid ist die erreichbare Beladung im Vergleich zu Zinkoxid sehr gering, die Kosten des Nickel-Katalysators sind jedoch vergleichsweise hoch [14]. Die Entschwefelung an Nickeloxid gilt es bei der katalytischen Teerreinigung aus oben genannten Gründen durch eine entsprechende Vorentschwefelung zu vermeiden, weil der Katalysator dadurch vergiftet wird.

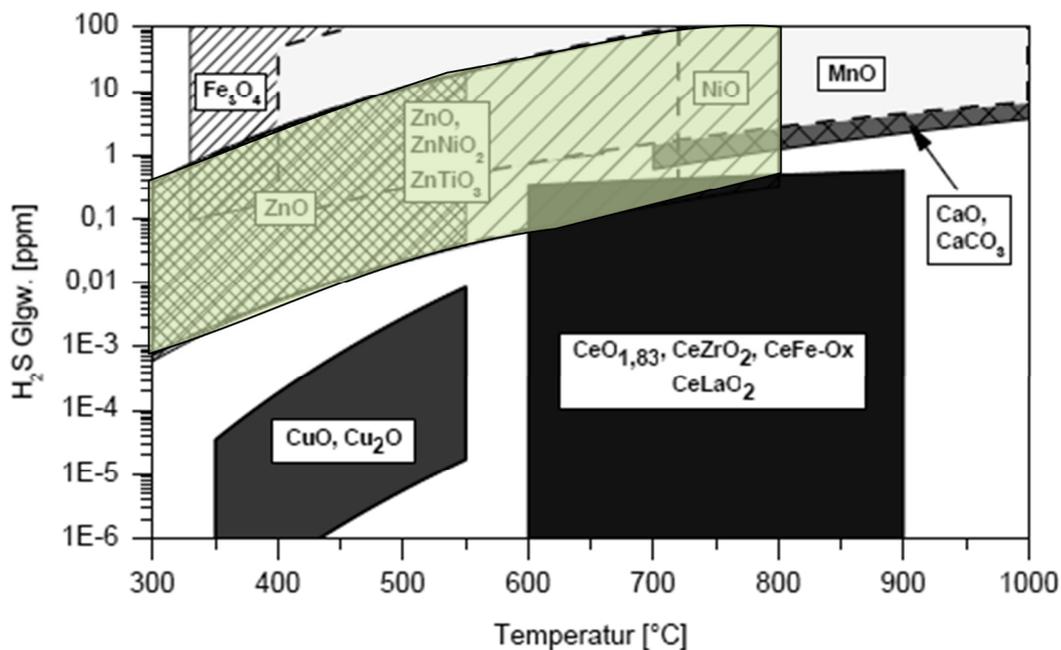
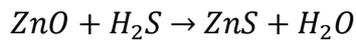


Abbildung 4-1: Einsatzbereiche von Metalloxiden zur Entschwefelung nach [11] und [15]

### 4.1.1 Zinkoxidbasierte Adsorbentien

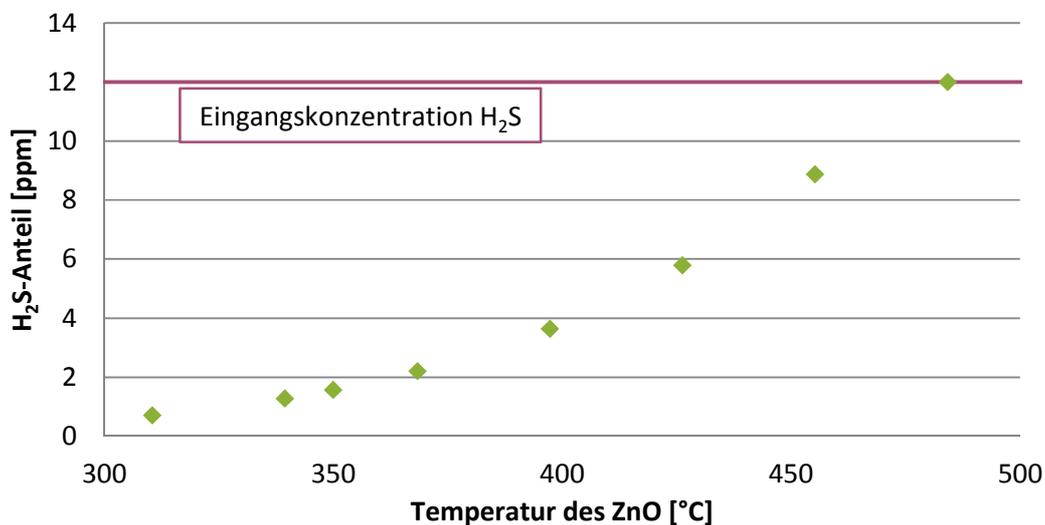
Vergl. Meng et al. [4]

Zinkoxid ist auf Grund seiner thermodynamischen Eigenschaften bestens für die Hochtemperatureschwefelung geeignet. Der Adsorption von Schwefelwasserstoff an Zinkoxid liegt folgende Reaktion zu Grunde [12], es tritt also Chemisorption auf, weil Adsorbens und Adsorptiv eine chemische Bindung eingehen:



**Gl. 4-2**

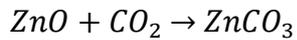
Mit ZnO können abhängig von der Ausgangskonzentration im Gas H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Synthesegas im niedrigen ppm-Bereich erreicht werden. In Abbildung 4-2 ist die erreichbare Schwefelwasserstoffkonzentration im Synthesegas in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 300 °C und 500 °C dargestellt. Diese Simulation wurde von der Firma agnion durchgeführt, die Eingangskonzentration des H<sub>2</sub>S war mit 12 ppm. Der H<sub>2</sub>S-Anteil nach dem Adsorbens ist stark von der Temperatur der Zinkoxidschüttung abhängig. Bei einer Temperatur von 350 °C kann eine Entschwefelung des Synthesegases auf unter 2 ppm erreicht werden, bei 500 °C hingegen tritt keine Adsorption mehr auf.



**Abbildung 4-2: Phasengleichgewicht der H<sub>2</sub>S-Adsorption an ZnO in Abhängigkeit der Temperatur**

Die theoretische Beladungskapazität von reinem ZnO beträgt 0,40 g S/g ZnO, die erreichbare Beladung wird abhängig vom Wassergehalt des Gases mit 0,18-0,32 g S/g ZnO angegeben, wobei sich H<sub>2</sub>O negativ auf die Beladung auswirkt.

Der theoretische Einsatzbereich liegt zwischen 360 °C und 1150 °C, jedoch kommt es ab einer Temperatur von 700 °C unter reduzierender Atmosphäre zum Abdampfen von elementarem Zink. [13] Unterhalb von 330 °C bildet sich - wenn CO<sub>2</sub> im Gas vorhanden ist - nach Gl. 4-3 Zinkcarbonat [16].



**Gl. 4-3**

Der optimale Einsatzbereich von ZnO liegt zwischen 450 °C und 650 °C. Wie in Abbildung 4-1 zu sehen ist sind niedrige Temperaturen von Vorteil, weil das Gleichgewicht dabei bei geringeren H<sub>2</sub>S-Konzentrationen liegt. Die Regenerierung des Materials bei höheren Temperaturen ist möglich, was eine Wiederverwendung des beladenen Materials ermöglicht.

Um die Eigenschaften des ZnO hinsichtlich Stabilität bzw. Adsorptionskapazität zu verbessern, können Eisen, Kupfer oder Titan zugegeben werden. Die Zugabe von Eisen führt zur Bildung von Zinkferrit ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das eine bessere Reaktivität als Zinkoxid aufweist. Die theoretische Adsorptionskapazität ist ähnlich hoch wie bei ZnO, wobei ca. 40-50 % des theoretischen Werts auch erreicht werden können. Die maximale Einsatztemperatur liegt bei 550 °C, wobei die Reduktion des Oxids und das daraus resultierende Abdampfen des Metalls begrenzend wirken.

Die Zugabe von Titan führt zur Erhöhung der Stabilität bei reduzierender Atmosphäre, womit die Betriebstemperatur auf bis zu 760 °C erhöht werden kann. Kupfer führt zwar zu einer erhöhten Reaktivität der Schwefeladsorption, die Stabilität des Adsorbens wird aber nicht verändert.

### 4.1.2 Kupferoxidbasierte Adsorbentien

Vergl. Meng et al. [4]

Kupferoxid kann in zwei Formen vorliegen, nämlich Kupfer(I)-Oxid  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Kupfer(II)-Oxid  $\text{CuO}$ . Die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  erfolgt nach Gl. 4-4 und Gl. 4-5 [12]. Dabei tritt wiederum Chemisorption auf.



Mit Kupferoxid kann  $\text{H}_2\text{S}$  bis zu Konzentrationen weit unter 1 ppm entfernt werden. Reines Kupferoxid wird allerdings, wenn Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im Synthesegas vorhanden sind, zu elementarem Kupfer reduziert und verliert dabei seine Adsorptionsfähigkeit. Die theoretische Beladung von reinem Kupferoxid ist auf 0,22 g  $\text{H}_2\text{S}$ /g  $\text{CuO}$  beschränkt. Eine Regeneration von beladenem Kupferoxid ist möglich, was die relativ hohen Kosten in der Anschaffung relativieren kann. Kupferoxid kann in einem Temperaturbereich zwischen 350 und 550 °C eingesetzt werden.

Die Eigenschaften von Kupferoxid können durch Zugabe anderer Metalle wie Titan, Eisen, Zink oder Chrom hinsichtlich Stabilität und Reaktivität verändert werden.

## 4.2 Hochtemperaturentschwefelung mit Aktivkohle

Als Aktivkohle bezeichnet man Kohlen mit einer porösen Struktur. Wie bereits im Namen erkennbar, besteht Aktivkohle zum Großteil aus Kohlenstoff (meist über 90 %). Die innere Oberfläche von Aktivkohlen kann zwischen 300 und 2000 m<sup>2</sup>/g liegen, was Aktivkohle zu einem effektiven Adsorbens macht. Der in weiterer Folge untersuchte Restkoks aus dem Laborvergaser ist Aktivkohle und weist laut Analyse eine spezifische Oberfläche zwischen 320 m<sup>2</sup>/g und 400 m<sup>2</sup>/g auf. Die große innere Oberfläche entsteht durch das Ausgasen der flüchtigen Bestandteile aus dem Ausgangsstoff Holz.

In der betrachteten Literatur werden keine erreichbaren Beladungen der Aktivkohle mit Schwefelkomponenten angegeben. Meist wird der qualitative Einfluss von Randbedingungen wie Temperatur, Druck oder Gaszusammensetzung auf die Adsorptionsfähigkeit beschrieben.

### 4.2.1 Adsorptionsmechanismen an Aktivkohle

Grundsätzliche Untersuchungen zur Adsorption von Schwefel an Aktivkohle bei 600 °C wurden von Puri et al. [17] im Jahr 1971 durchgeführt. Bei den Versuchen wurde die Adsorption von jeweils reinem elementarem Schwefel, Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffdisulfid und Schwefeldioxid an Aktivkohle untersucht. Dabei wurde aus Kokosnussschalen und Rohrzucker hergestellte Aktivkohle verwendet. Nach Puri et al. [17] gibt es zwei Mechanismen bei der Adsorption von Schwefel an Aktivkohle.

Der erste Mechanismus ist die Adsorption an freien Stellen der Aktivkohle. Schwefel belegt dabei, egal in welcher Form er auf die Aktivkohle aufgebracht wird, die ungesättigten Stellen der Aktivkohle.

Der zweite Mechanismus ist ein Austauschprozess von Schwefelatomen mit Sauerstoffatomen an der Oberfläche der Aktivkohle. Für die durch den Substitutionsmechanismus adsorbierte Schwefelmenge ist ein hoher Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt der Aktivkohle vor der Beschwefelung positiv. Der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt hängt primär von der Temperatur ab, mit der die Aktivkohle ausgegast wurde.

Sauerstoff, der als CO<sub>2</sub>-Komplex in der Aktivkohle vorhanden ist, hat nach Puri et al. [17] keinen Einfluss auf die Adsorption von Schwefelverbindungen.

Einen signifikanten Einfluss hat jedoch Sauerstoff, der in Form von CO-Verbindungen in der Aktivkohle vorliegt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den vorhandenen CO-Komplexen und der adsorbierten Schwefelmenge. Die CO-Verbindungen liegen in Form von phenolischen (OH-Gruppe) und ketonischen (C=O-Bindung) in der Aktivkohle vor. Diese

Verbindungen scheinen der Bildung von Sulfiden und Schwefelwasserstoffgruppen zugrunde zu liegen.

Der Wasserstoffgehalt in der Aktivkohle hat einen positiven Einfluss auf die Adsorption von Schwefel, ist jedoch nicht direkt für die Fixierung verantwortlich. Der positive Einfluss von Wasserstoff ist bei der Beladung der Aktivkohle mit  $H_2S$  nicht so ausgeprägt wie bei der Beladung mit  $S_2$ ,  $CS_2$  oder  $SO_2$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass  $S_2$ ,  $CS_2$  und  $SO_2$  mit dem sich während des Vorgangs lösenden Wasserstoff zu  $H_2S$  und elementarem Schwefel reagieren und  $H_2S$  und  $S$  bevorzugt auf der Aktivkohle adsorbiert werden. (Gl. 4-6 - Gl. 4-8)



Mit Schwefelwasserstoff kann eine solche Reaktion nicht auftreten, weshalb der Wasserstoff in der Aktivkohle auch keinen direkten Einfluss auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff haben kann.

Die Stabilität der gebildeten Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen ist sehr hoch. Erst ab 400 °C lösen sich die ersten Schwefelverbindungen als  $CS_2$  und  $H_2S$  von der Aktivkohle. Auch bei einer Ausgastemperatur von 1200 °C wird nur ein Teil des Schwefels desorbiert.

Der Schwefel tritt in der Aktivkohle immer in Form von Verbindungen mit Kohlenstoff auf. Schwefel, der auch bei hohen Ausgastemperaturen noch stabil ist, liegt in Form von C-S-C-Verbindungen in den aromatischen Ringen der Aktivkohle vor.

In weiterer Folge werden die Einflüsse von verschiedenen Randbedingungen auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle diskutiert.

#### 4.2.2 Einfluss des Drucks

Cal et al. [18] haben den Einfluss des Drucks auf die  $H_2S$ -Adsorption an unterschiedlich präparierten Aktivkohlen untersucht. Die Versuche wurden mit einem Idealgasgemisch durchgeführt, das einem Gas aus der Kohlevergasung entspricht. Die volumetrische Zusammensetzung wird von Cal et al. mit 12 %  $H_2$ , 18 %  $CO$ , 6 %  $CO_2$ , 0,55 %  $H_2S$  und 5 %  $H_2O$  in Stickstoff angegeben. Die Raumgeschwindigkeit GHSV wurde bei 2000  $h^{-1}$  konstant gehalten. Die Versuche zum Druckeinfluss wurden bei einer konstanten Temperatur von 550 °C

durchgeführt, die untersuchten Drücke sind 1 und 10 bar. Bei allen untersuchten Aktivkohlen zeigte sich bei höherem Druck eine höhere Durchbruchzeit, wobei ab einer H<sub>2</sub>S-Konzentration von 200 ppm nach dem Entschwefelungsreaktor von Durchbruch gesprochen wird.

### 4.2.3 Einfluss der Temperatur

Mehrere Autoren haben sich mit dem Temperatureinfluss auf die Adsorption von H<sub>2</sub>S an Aktivkohle beschäftigt. Die Erkenntnisse werden hier dargestellt und diskutiert.

Cal et al. [18] führten Versuche an einer mit Zink imprägnierten Aktivkohle bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C durch. Dabei liegt die Durchbruchzeit in einer engen Schwankungsbreite zwischen 76 und 82 min, es lässt sich kein eindeutiger Trend in den Ergebnissen feststellen.

Das heißt, dass die Temperatur im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C keinen erkennbaren Einfluss auf die Adsorptionskapazität der Aktivkohle hat. Das erklären Cal et al. damit, dass chemische Adsorption auftritt und der Prozess der Chemisorption temperaturunabhängig abläuft, wenn die notwendige Aktivierungsenergie für den Prozess aufgebracht wird.

Garcia et al. [19] untersuchten die Adsorptionsfähigkeit von verschiedenen Kohlen und Aschen bezüglich Schwefelwasserstoff. Die Versuche wurden mit einem trockenen, synthetischen Gasgemisch mit 0,5 % H<sub>2</sub>S durchgeführt. Die dabei untersuchten Temperaturen sind höher als bei Cal et al. und mit 600 °C, 700 °C und 800 °C angegeben. Es wurde Koks aus Kohlen und Klärschlamm verwendet. Ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von H<sub>2</sub>S ist auch hier nicht feststellbar.

Der Temperatureinfluss bei niedrigeren Einsatztemperaturen wurde von Itaya et al. [20] beschrieben. Bei den Versuchen wurde industriell hergestellte Aktivkohle aus Kohle mit einer spezifischen Oberfläche von 235 m<sup>2</sup>/g verwendet. Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 100 und 300 °C mit einer Eingangskonzentration von Schwefelwasserstoff von 200 ppm durchgeführt.

Die größte H<sub>2</sub>S-Adsorption trat bei 150 °C auf. Bei 100 °C war die adsorbierte Menge um mehr als die Hälfte geringer als bei 150 °C. Bei höheren Temperaturen (200 °C, 250 °C) wurde von Itaya et al. die halbe Adsorptionsmenge vom Höchstwert gemessen. Bei 300 °C nahm die Aktivität des Koks hinsichtlich der Adsorption von H<sub>2</sub>S weiter ab.

Dies lässt laut Itaya et al. auf eine physikalische Adsorption des Schwefelwasserstoffs schließen, weil bei diesem Mechanismus bei höheren Temperaturen die im Gleichgewicht aufnehmbare Menge sinkt. Höhere Temperaturen verbessern hingegen die Diffusion in den Poren des Adsorbens. Damit wird die maximale Adsorptionskapazität der Aktivkohle bei 150 °C erklärt.

Cal et al. schließen aus den durchgeführten Versuchen auf Chemisorption, was auch mit der Erklärung der Adsorptionsmechanismen von Puri et al. übereinstimmt. Diese Untersuchungen sind bei ähnlichen Temperaturen im Bereich von 600 °C durchgeführt worden. Die Ergebnisse von Itaya et al. lassen jedoch auf eine physikalische Adsorption auf der Aktivkohle schließen. Über den Adsorptionsmechanismus gibt es in der Literatur also keine einhellige Meinung, es muss aber auch berücksichtigt werden, dass die Versuche mit anderen Randbedingungen (Temperatur, H<sub>2</sub>S-Konzentration, Gaszusammensetzung) durchgeführt worden sind.

#### **4.2.4 Einfluss des Sauerstoffgehaltes der Aktivkohle**

Cal et al. [21] untersuchten den Einfluss des Sauerstoffgehaltes an der Oberfläche der Aktivkohle aus Steinkohle. Dazu wurden drei unterschiedlich aufbereitete Aktivkohlen verwendet. Der Massenanteil des Sauerstoffs an der Oberfläche wird mit Werten zwischen 0 und 15 % angegeben. Die anderen Versuchsparameter wie Temperatur und Druck sind konstant, ebenso die Gaszusammensetzung mit 0,5 % H<sub>2</sub>S und 50 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

Die besten Ergebnisse erzielten Cal et al. mit einer mit Dampf aktivierten und mit Salpetersäure oxidierten Aktivkohle. Die Zeit bis zum Durchbruch (200 ppm) lag bei ca. 300 min, die H<sub>2</sub>S-Konzentration am Ausgang des Reaktors lag ca. 200 min lang unter 20 ppm. Annähernd gleich gute Eigenschaften zeigte die nur mit Dampf aktivierte Aktivkohle, wobei die Konzentration nach dem Reaktor während des Versuchs etwas höher war, die Durchbruchzeit betrug 260 min. Die dritte Probe wurde vor dem Versuch thermisch desorbiert, wobei gleich bei Versuchsstart ein Anstieg der H<sub>2</sub>S-Konzentration am Ausgang des Reaktors beobachtet wurde, nach ca. 70 min kam es zum H<sub>2</sub>S-Durchbruch.

Den positiven Einfluss des Sauerstoffs an der Oberfläche der Aktivkohle führen Cal et al. auf den bereits in Kapitel 4.2.1 erwähnten Effekt zurück, dass Schwefel durch das Ersetzen der C-O-Komplexe an der Oberfläche der Aktivkohle durch C-S-Komplexe adsorbiert wird. [21]

### 4.2.5 Einfluss der Gaszusammensetzung

Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Adsorptionskapazität der Aktivkohle wird von Itaya et al. [20] und Cal et al. [21] beschrieben. Dabei wird auf den Einfluss von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Gas eingegangen.

Von Cal et al. [21] wurden Versuche zum Einfluss der Gaszusammensetzung mit einer Aktivkohle aus Kohle durchgeführt. Die verwendete Aktivkohle wurde mit Dampf aktiviert, mit Salpetersäure oxidiert und mit Zink imprägniert. Die Temperatur war bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  konstant, die  $\text{H}_2\text{S}$ -Beladung des Idealgasgemisches war  $0,5\%$ .

#### Kohlendioxid $\text{CO}_2$

Die Durchbruchzeit und damit die adsorbierte  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge steigen mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Gasgemisch. Ohne  $\text{CO}_2$  im Gas wird eine Durchbruchzeit von 160 min erreicht. Mit  $7,5\%$   $\text{CO}_2$  steigt die Durchbruchzeit auf 200 min an, die Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes auf  $50\%$  bewirkt eine weitere Verdopplung auf 400 min.

Der Grund für den positiven Einfluss des Kohlendioxids liegt laut Cal et al. in der teilweisen Vergasung der Aktivkohle und der Bildung von neuen C-O-Komplexen auf der Oberfläche des Adsorbens. Es wird auch berichtet, dass  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  im Reaktor COS bildet, wenn nach längerer Versuchsdauer die Aktivkohle bereits mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt ist.

Auch Itaya et al. [20] berichten vom positiven Einfluss von  $\text{CO}_2$  auf die von der Aktivkohle aufgenommene  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge.

#### Kohlenmonoxid $\text{CO}$

Die Zugabe von  $\text{CO}$  zum Gasgemisch hat einen negativen Einfluss auf die Durchbruchzeit. Diese sinkt laut Cal et al. durch die Zugabe von  $20\%$  Kohlenmonoxid im Gas von 160 min auf 100 min. Dieser negative Einfluss ist auch durch die Beimischung von  $7,5\%$   $\text{CO}_2$  zum  $\text{CO}$ -haltigen Gas nicht veränderbar. Der Grund dafür ist vermutlich die reduzierende Wirkung von  $\text{CO}$  auf die C-O-Oberflächenkomplexe auf der Aktivkohle.

#### Wasserstoff $\text{H}_2$

Den größten Einfluss auf die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle hat Wasserstoff. Die Durchbruchzeit sinkt durch die Beimischung von  $13\%$  Wasserstoff ausgehend von 160 auf 65 min. Die Beimischung von  $7,5\%$  Kohlendioxid bzw.  $20\%$  Kohlenmonoxid ändert die Zeit bis zum  $\text{H}_2\text{S}$ -Durchbruch nur in geringem Ausmaß. Das heißt, dass der Einfluss von Wasserstoff sowohl über den zuvor genannten positiven Einfluss von  $\text{CO}_2$  als auch die negative Auswirkung von  $\text{CO}$  dominiert. Wie zuvor bei  $\text{CO}$  ist anzunehmen, dass die reduzierende Wirkung von  $\text{H}_2$  auf die C-O-Komplexe an der Oberfläche der Aktivkohle ausschlaggebend ist.

### Wasser H<sub>2</sub>O

Wasserdampf im Gasgemisch wirkt sich ebenfalls negativ auf die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle aus, der negative Einfluss ist aber geringer als bei Kohlenmonoxid oder Wasserstoff.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die H<sub>2</sub>S-Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle durch eine reduzierende Atmosphäre stark vermindert wird.

## 4.3 Hydrodesulfurierung

Vergl. Rabou et al. [22]

Um organische Schwefelverbindungen (COS, CS<sub>2</sub>, Thiole) aus dem Synthesegas zu entfernen muss vor der H<sub>2</sub>S-Entfernung eine Hydrodesulfurierung (HDS) durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um eine katalytische Reaktion, bei der die organischen Schwefelverbindungen mit Wasserstoff hydriert werden. Dabei entsteht Schwefelwasserstoff, der in einem nachgeschalteten Prozessschritt beispielsweise mit den zuvor erklärten Maßnahmen entfernt wird.

HDS wird im großen Stil zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen in der Mineralölindustrie eingesetzt. Die dabei verwendeten Drücke liegen bei 80 bar, die Reaktionstemperatur beträgt ca. 350 °C. Durch den hohen Druck ergibt sich ein Wasserstoffpartialdruck von 30 bar und mehr. Die Randbedingungen sind bei der Entschwefelung von Gas aus der Biomassevergasung stark abweichend. Das zu hydrierende Medium liegt gasförmig vor, die ansonsten üblichen hohen Drücke sind nicht realisierbar. Auch die Konzentrationen der Schwefelkomponenten sind bei der Biomassenutzung um Größenordnungen geringer.

Rabou et al. [22] führten Versuche zur HDS von Synthesegas durch. Dabei wurde ein kommerziell erhältlicher Kobalt-Molybdän-Oxid-Katalysator verwendet. Die Versuche wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt.

Der verwendete Katalysator bewirkte bei Temperaturen über 350 °C folgende Reaktionen:

- Hydrierung von Thiolen
- Hydrierung von Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Ethin (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)
- Ablauf der Wassergas-Shift-Reaktion

Durch die ablaufenden exothermen Reaktionen stieg die Temperatur des Reaktors auf über 550 °C an. Es wurde ein Thiophenumsatz von über 98 % erreicht, wobei die Ausgangskonzentration von Thiophen im Gas bei 10 ppm lag. Die Raumgeschwindigkeit (GHSV) war bei den Versuchen bei Werten zwischen 40 h<sup>-1</sup> und 100 h<sup>-1</sup>. Dies erfordert einen relativ großen Reaktor, hat auf den Katalysatorverbrauch jedoch keine Auswirkung.

## 5. Versuchsaufbau und Versuchsvorbereitung

Die Vorbereitungsarbeiten für die Versuche bzw. Messungen lassen sich in zwei Bereiche unterteilen.

Zur Messung von organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas des Vergasers wurde ein GC-PFPD-System vorbereitet (Kapitel 5.1). Um das Synthesegas vor dem Filter des Laborvergasers analysieren zu können wurde eine neue Probenahmestelle eingebaut (Kapitel 5.3). Der Aufbau der Probenahmeapparatur bei der Flüssigprobenahme wird in Kapitel 5.2 beschrieben.

Kapitel 5.4 gibt einen Überblick über den Aufbau der bei den Entschwefelungsversuchen verwendeten Anlage. Die Vorbereitungsarbeiten zur Durchführung der Entschwefelungsversuche ( $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung) umfassen den Bau eines geeigneten Reaktors (Kapitel 5.5), die Herstellung von Restkoks (Kapitel 5.6) und die Vorbereitung der Messtechnik für die Entschwefelungsversuche (Kapitel 5.7).

### 5.1 Inbetriebnahme und Vorbereitung des GC-PFPD

#### 5.1.1 Auswahl des Probenahmeverfahrens

Der für die Messungen verwendete Gaschromatograph des IWT ist mit zwei Probeaufgabesystemen ausgestattet. Das erste System ist ein Splitinjektor, mit dem Schwefelverbindungen in flüssigen Proben durch die Säule im Säulenofen getrennt und mittels PFPD analysiert werden können.

Das zweite Aufgabesystem ermöglicht die Aufnahme von gasförmigen Proben mit Hilfe eines beheizten Ventil- und Säulensystems. Damit können Permanentgase getrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert werden. Zusätzlich kann die gasförmige Probe in den Injektor geleitet werden um die Schwefelkomponenten zu bestimmen.

Zur Analyse der Schwefelverbindungen im Vergasergas gibt es daher grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

- Probenahme und Analyse aus der Gasphase
- Flüssige Probenahme mit anschließender Analyse der flüssigen Probe

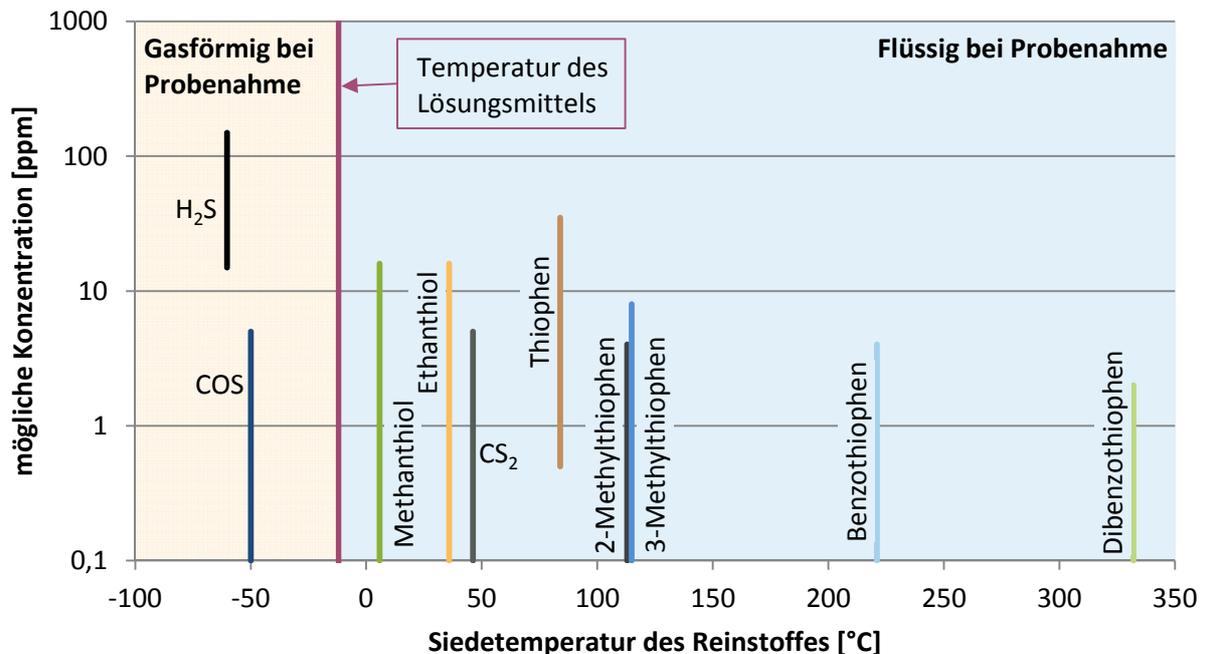
Die Probenahme aus der Gasphase hat den Vorteil, dass auch leicht flüchtige Komponenten wie Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) oder Carbonylsulfid ( $\text{COS}$ ) analysiert werden können. Dies ist

bei der flüssigen Probenahme nicht möglich, weil diese Komponenten in Isopropanol schlecht löslich sind (siehe Abbildung 5-1). Das Problem bei der Gasprobenahme stellen aber die schwerflüchtigen Komponenten (Teere) dar, die im Synthesegas des Vergasers vorhanden sind. Bei der direkten Probenahme aus der Gasphase muss die Kondensation der Teere verhindert werden, weil es ansonsten zu Verschmutzungen des Messsystems kommt. Dies wäre mit einer beheizten Leitung mit einer Temperatur von erfahrungsgemäß 350 °C von der Probenahmestelle des Vergasers bis zum GC realisierbar. Die Temperaturen im Ventilofen sind allerdings auf Grund der eingebauten Säulen und Ventile auf 220 °C beschränkt. Darum ist die Gefahr der Kondensation der Teere in diesem Bereich sehr groß.

Bei der flüssigen Beprobung der Schwefelverbindungen wird der Gasstrom durch Gaswaschflaschen geleitet. Dabei lösen sich Teere und Schwefelverbindungen im Lösungsmittel. Zur Bestimmung der Konzentration der zu analysierenden Stoffe in der Flüssigprobe wird diese in den GC injiziert. Mit den Umgebungsbedingungen, der Menge an Lösungsmittel und der abgesaugten Gasmenge kann die Konzentration der Stoffe in der Gasphase berechnet werden.

Wegen der Gefahr der Teerkondensation im GC bei der direkten Gasbeprobung wurde die Flüssigprobenahme gewählt.

In Abbildung 5-1 sind die Schwefelverbindungen dargestellt, die nach [5] bei der allothermen Vergasung entstehen können.

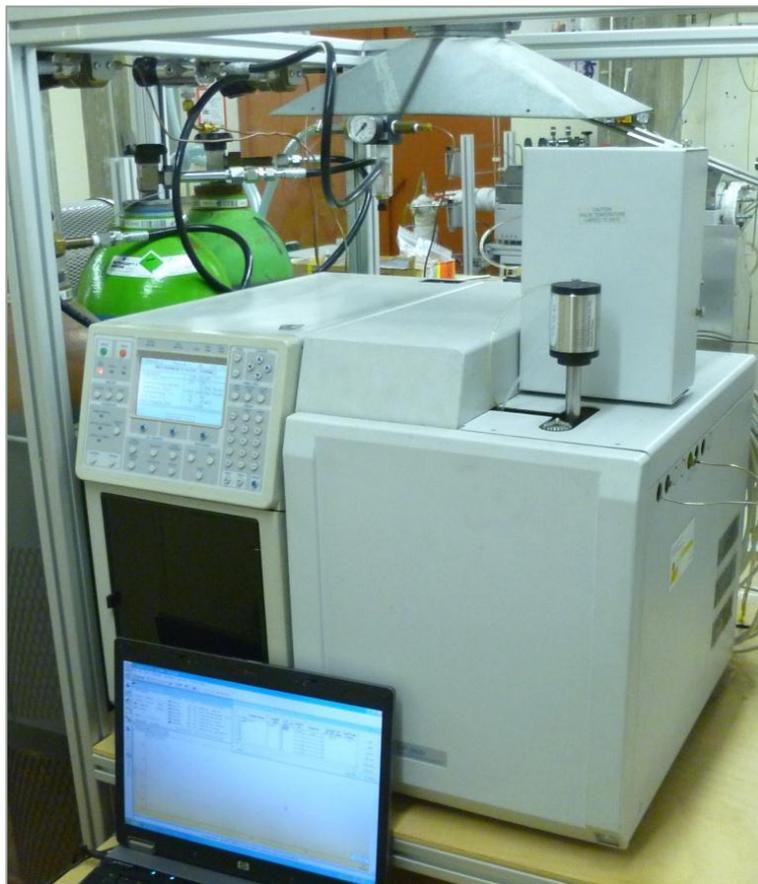


**Abbildung 5-1: Mögliche im Synthesegas auftretende Komponenten und deren Siedetemperatur**

Auf der Abszissenachse sind die Siedetemperaturen der Komponenten aufgetragen. Die zu erwartenden Konzentrationen der einzelnen Komponenten sind auf der Ordinate dargestellt. Es ist ersichtlich, dass ein Großteil der Verbindungen bei der Temperatur des Lösungsmittels Isopropanol bei der Flüssigprobenahme von ca.  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  in flüssiger Form vorliegen und damit im Lösungsmittel gelöst bzw. kondensiert werden können. Die leichtflüchtigen Komponenten Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid können im Lösungsmittel nicht gelöst werden.

### 5.1.2 Beschreibung des Gaschromatographen

Beim verwendeten GC handelt es sich um den in Abbildung 5-2 dargestellten Varian CP-3800. Die Methodenentwicklung, Kalibrierung und Auswertung wurde mit dem Softwarepaket Star Chromatography Workstation (Version 6.00) durchgeführt. Im Folgenden sind die verwendeten, wesentlichen Bauteile des GC-Systems erklärt. Auf Gasversorgung, Durchflusskontrolle der Ströme im GC und ähnliches wird nicht eingegangen, für nähere Angaben dazu sei auf die Fachliteratur und die Betriebsanweisungen des GC verwiesen.



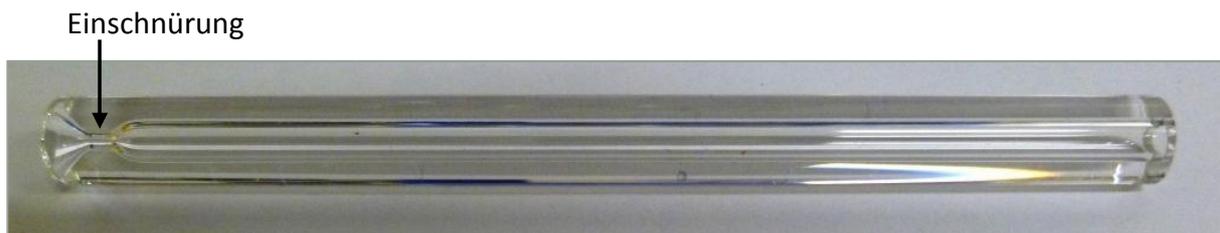
**Abbildung 5-2: GC Varian CP-3800**

### Injektor

Der im GC verwendete Injektor ist ein Varian CP-1177. Dieser kann bei Temperaturen zwischen 50 und 450 °C betrieben werden. Der Injektor verfügt über eine eigebaute Septumspülung.

Der Injektor kann sowohl mit als auch ohne Split betrieben werden. Bei der Analyse der Schwefelverbindungen wird der Injektor während der Injektion ohne Split betrieben, die injizierte Menge der Flüssigprobe ist 1 µl. Im Injektor befindet sich ein Glaseinsatz, der als Liner bezeichnet wird. Es sind verschiedenste Bauformen von Linern verfügbar, die Wahl des Liners richtet sich nach dem Splitverhältnis, dem injizierten Volumen und der Einspritzmethode. Der verwendete Liner ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

Mit diesem Splitless-Liner sind die Ergebnisse bei Probemessungen am besten reproduzierbar gewesen. Wie zu sehen ist, hat der Liner im oberen Bereich (im Bild links) eine Einschnürung, um ein Rückströmen der beim Injizieren verdampfenden Probe zu erschweren.

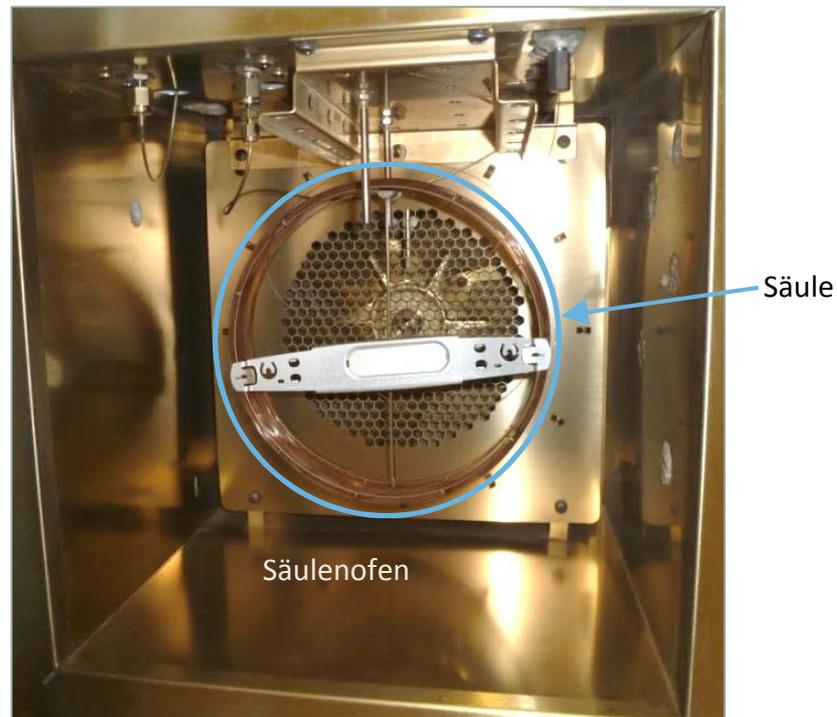


**Abbildung 5-3: Liner für den Injektor**

Beim Injizieren einer Flüssigprobe wird das Septum des Injektors mit der Kanüle der GC-Spritze durchstoßen und die Probe in den Liner injiziert, wo sie verdampft. Mit dem Injizieren der Probe wird auch die Analyse gestartet.

### Säule

Die im GC eingebaute Säule ist eine Varian CP-Sil 5 CB. Dabei handelt es sich um eine Kapillarsäule aus Quarzglas. Die Säule ist 50 m lang und hat einen Innendurchmesser von 0,32 mm. Die stationäre Phase besteht aus Polydimethylsiloxan, die Filmdicke der stationären Phase beträgt 5 µm. Die chromatographische Trennung erfolgt mit dieser Säule fast ausschließlich nach den Siedepunkten der Komponenten. Die maximale Betriebstemperatur der verwendeten Säule ist 325 °C. Die Säule ist in Abbildung 5-4 im eingebauten Zustand im Säulenofen zu sehen.



**Abbildung 5-4: Säulenofen mit Säule**

### Detektor

Vergl. Amirav et al. [23], Varian [24]

Der Pulsed Flame Photometric Detector, kurz PFPD, ist ein selektiver Detektor, dessen Funktionsweise auf dem Prinzip der Atomspektroskopie beruht. Die Detektion erfolgt durch Verbrennung der von der Säule in den Detektor strömenden Komponenten, der schematische Aufbau und der zeitliche Ablauf während der Verbrennung sind in Abbildung 5-5 dargestellt. Im Detektor wird das aus der Säule einströmende Gas mit Luft und Wasserstoff vermischt. Zusätzlich wird ein zündfähiges Gemisch außen an der Verbrennungskammer vorbei zur Zündkammer geleitet. Durch die Konstruktion der Kammern im Detektor kommt es zu einer gepulsten Verbrennung des Gasgemisches. Die Zündung des Gemisches erfolgt ca. dreimal pro Sekunde durch eine Zündspule in der Zündkammer. Das Gas aus der Säule verbrennt dabei nur in der Verbrennungskammer.

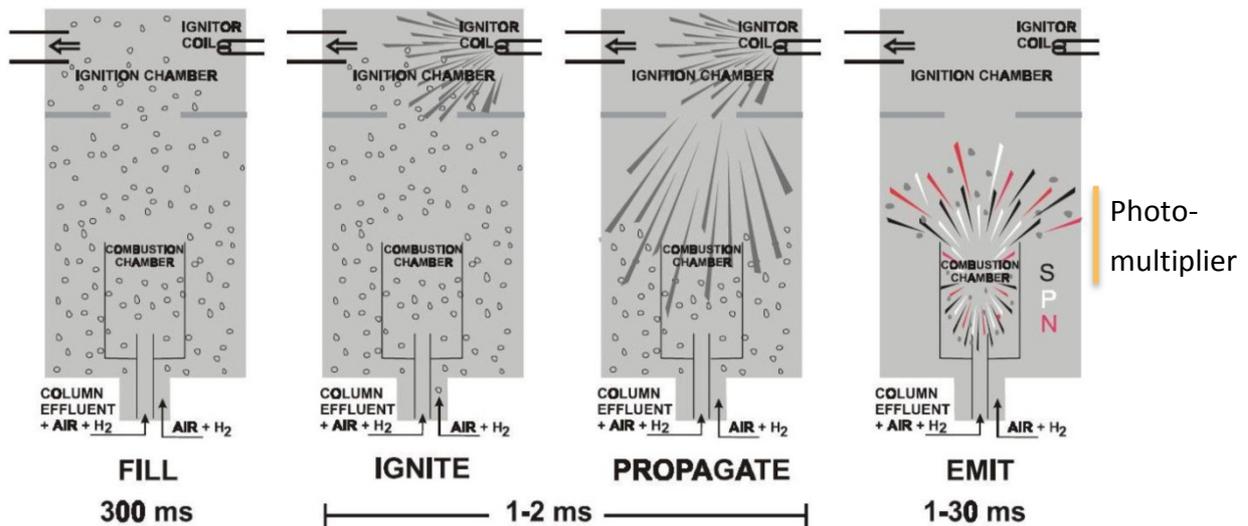


Abbildung 5-5: Stufen der gepulsten Verbrennung im PFPD [24]

Bei der Verbrennung wird durch die Anregung der Moleküle Licht emittiert, das von einem Photomultiplier, der hinter einem Saphirglas und einem optischen Filter angeordnet ist, detektiert wird. Die Selektivität auf Schwefelatome erreicht der Detektor durch die Ausnutzung des Effekts, dass die Emissionszeiten von Schwefelatomen (wie die von Stickstoff und Phosphor) länger sind als die Emissionszeiten anderer Atome (siehe Abbildung 5-6).

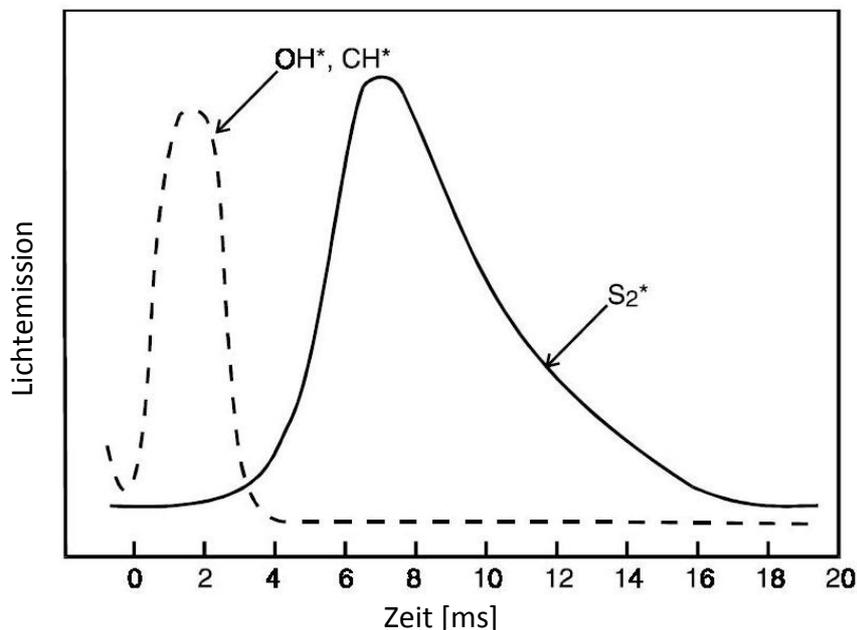


Abbildung 5-6: Zeitlicher Verlauf der Lichtemissionen nach der Zündung [24]

Angeregte Verbrennungsprodukte wie CH\*, C<sub>2</sub>\* oder OH\* erreichen das Maximum der Lichtemission während die Flamme durch den Verbrennungsraum fortschreitet, das ent-

spricht einem Zeitraum von 2-4 ms. Das Emissionsmaximum von angeregten Schwefelmolekülen wird erst 5-6 ms später erreicht. Durch die Detektion des Lichts in diesem Zeitfenster kann die Lichtemission der Schwefelmoleküle vom Hintergrundrauschen der restlichen Verbrennungsprodukte getrennt werden.

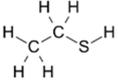
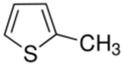
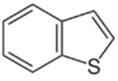
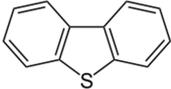
### 5.1.3 Methodenentwicklung

Bei der Entwicklung der Methode wurde auf eine vorhandene Methode nach [12] aufgebaut, die bereits von vorangegangenen Messungen von leichtflüchtigen Schwefelverbindungen vorhanden war. Diese Methode wurde an die neuen Anforderungen angepasst.

#### Identifikation und Trennung der Komponenten

Bei dieser Arbeit wurde eine Methode für den GC entwickelt, die für die Bestimmung von organischen Schwefelverbindungen geeignet ist. Auf Grund von Messergebnissen des PSI (Paul Scherer Institut) aus ähnlichen Vergasungsanlagen wurden sechs zu analysierende Verbindungen festgelegt. Diese Schwefelverbindungen und deren Eigenschaften sind in Tabelle 5-1 dargestellt, die Daten in dieser Tabelle sind [25] entnommen worden.

**Tabelle 5-1: Mögliche Verbindungen im Synthesegas (Daten gemäß [25])**

Verbindung	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Strukturformel
Ethanthiol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	62,134	-148	36	
Thiophen	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84,140	-38	84	
2-Methylthiophen	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	98,166	-63	113	
3-Methylthiophen	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	98,166	-69	115	
Benzothiophen	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	134,198	28-32	221	
Dibenzothiophen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,257	97-100	332	

Da für die flüssige Probenahme der Schwefelverbindungen als Lösungsmittel Isopropanol verwendet wird, wurden die GC-Standards (Lösungsmittel mit bekannter Konzentration der

zu messenden Verbindung) mit Isopropanol auf Konzentrationen gemischt, die den zu erwarteten Werten entsprachen.

Bei der Identifikation der einzelnen Komponenten wurde die Methode hinsichtlich eingespritzter Probenmenge, Temperaturführung im Säulenofen und Splitverhältnis laufend angepasst bis eine saubere Trennung der Peaks erreicht wurde.

Die Analyse von Ethanthiol konnte nicht reproduzierbar durchgeführt werden, was möglicherweise an der niedrigen Siedetemperatur von 36 °C und der daraus folgenden Flüchtigkeit des Stoffes liegt.

Die reproduzierbare Detektion von Dibenzothiophen war ebenfalls nicht möglich. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 332 °C und damit über der maximalen Säulentemperatur von 320 °C. Das führt dazu, dass die Komponente trotz des geringen Partialdrucks im Gasmisch nicht vollständig in die Gasphase übergeführt werden kann, wodurch eine chromatographische Bestimmung unmöglich wird.

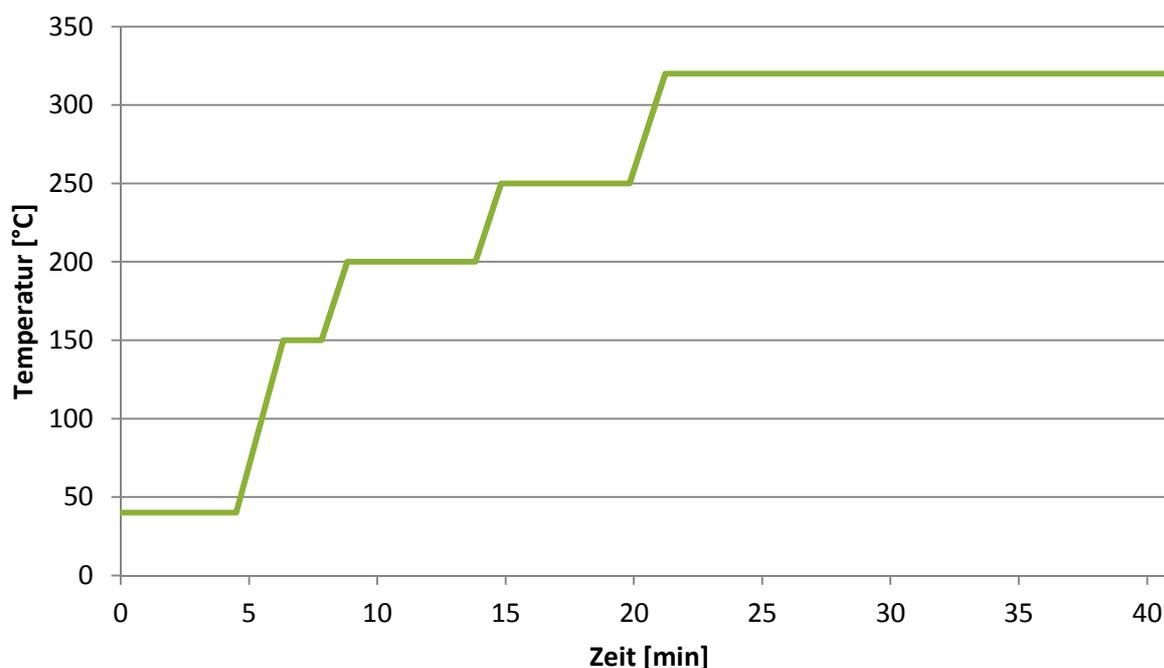
Die Retentionszeiten der gemessenen Komponenten sind:

Thiophen	9,52 min	3-Methylthiophen	10,78 min
2-Methylthiophen	10,68 min	Benzothiophen	17,10 min

### Beschreibung der Methode

Eine Analyse mit der verwendeten Methode zur Messung organischer Schwefelverbindungen dauert 41 min. Der Injektor hat während der Analyse eine konstante Temperatur von 250 °C. Die injizierte Probenmenge ist 1 µl. Wie bereits erwähnt erfolgt die Aufgabe der Probe in den Injektor ohne Split, das heißt die gesamte Probe gelangt unverdünnt in die Säule. Zwei Minuten nach der Injektion und dem Start der Analyse wird das Splitverhältnis für drei Minuten auf 1:100 gestellt, um nicht verdampfte Rückstände der Probe aus dem Injektor zu spülen. Als mobile Phase kommt Helium zum Einsatz, der Volumenstrom durch die Säule wird während der Analyse konstant gehalten und beträgt 2 ml/min.

Die Säulentemperatur liegt am Beginn bei 40 °C und wird während dem Ablauf der Methode schrittweise erhöht, was die Trennung der Komponenten bewirkt. Der Temperaturverlauf des Säulenofens ist in Abbildung 5-7 dargestellt. Das Halten der Temperatur für 20 Minuten bei 320 °C soll garantieren, dass keine Rückstände in der Säule bleiben welche die nächste Analyse beeinträchtigen könnten.



**Abbildung 5-7: Temperaturverlauf im Säulenofen während der Analyse**

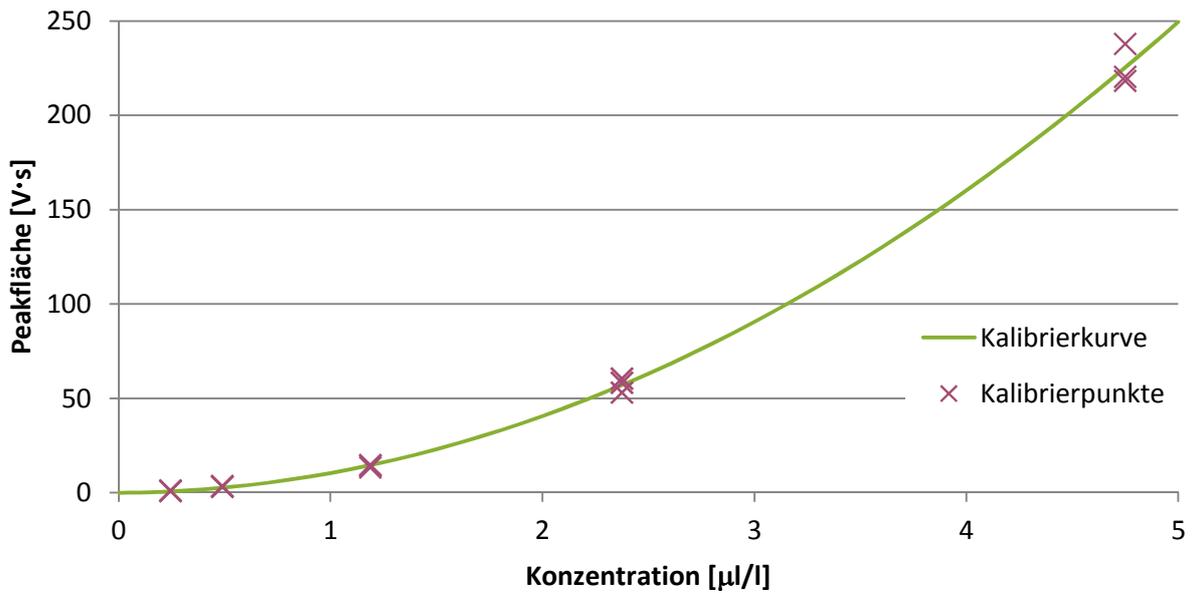
#### 5.1.4 Kalibrierung

Zur Kalibrierung der einzelnen Komponenten wurden jeweils fünf Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Die Kalibrierung der Komponenten Ethanthiol und Dibenzothiophen fand nicht statt, weil keine nachvollziehbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. In Tabelle 5-2 sind die Konzentrationen der verwendeten GC-Standards aufgelistet. Die Angabe der Konzentrationen der flüssigen Komponenten erfolgt in  $\mu\text{l/l}$ , die Konzentration des bei Raumtemperatur festen Benzothiophen wird in  $\mu\text{g/l}$  angegeben.

**Tabelle 5-2: Konzentrationen der verwendeten GC-Standards**

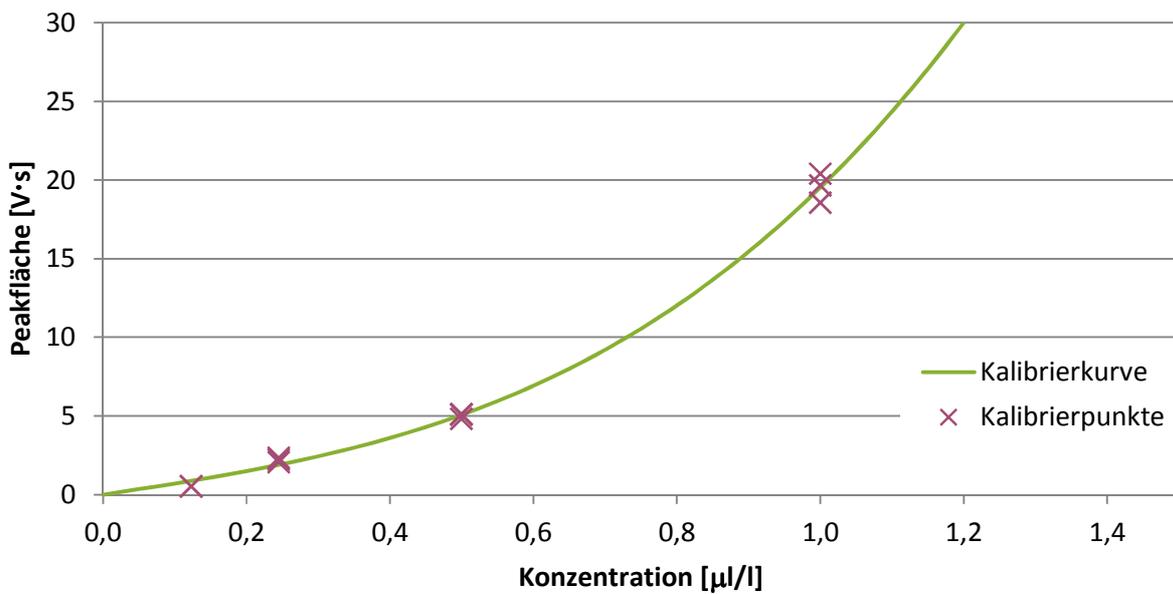
GC-Standard	Thiophen [ $\mu\text{l/l}$ ]	2-Methylthiophen [ $\mu\text{l/l}$ ]	3-Methylthiophen [ $\mu\text{l/l}$ ]	Benzothiophen [ $\mu\text{g/l}$ ]
1	4,750	2,000	2,000	1,520
2	2,375	1,000	1,000	0,760
3	1,188	0,500	0,500	0,380
4	0,490	0,245	0,250	0,190
5	0,245	0,123	0,125	0,095

Um eine ausreichende Genauigkeit der Kalibrierung zu gewährleisten wurden alle Standards 3-fach analysiert. Die Kalibrierkurven sind in Abbildung 5-8 bis Abbildung 5-11 dargestellt.



**Abbildung 5-8: Kalibrierkurve von Thiophen**

Bei der Kalibrierung von 2-Methylthiophen sind beim Standard mit der höchsten Konzentration (2,0 µl/l) starke Abweichungen im Verlauf der Kalibrierkurve aufgetreten. Da die gemessenen Konzentrationen bei dieser Komponente sehr gering waren, wurden diese Kalibrierpunkte von der Kalibrierkurve ausgenommen.



**Abbildung 5-9: Kalibrierkurve von 2-Methylthiophen**

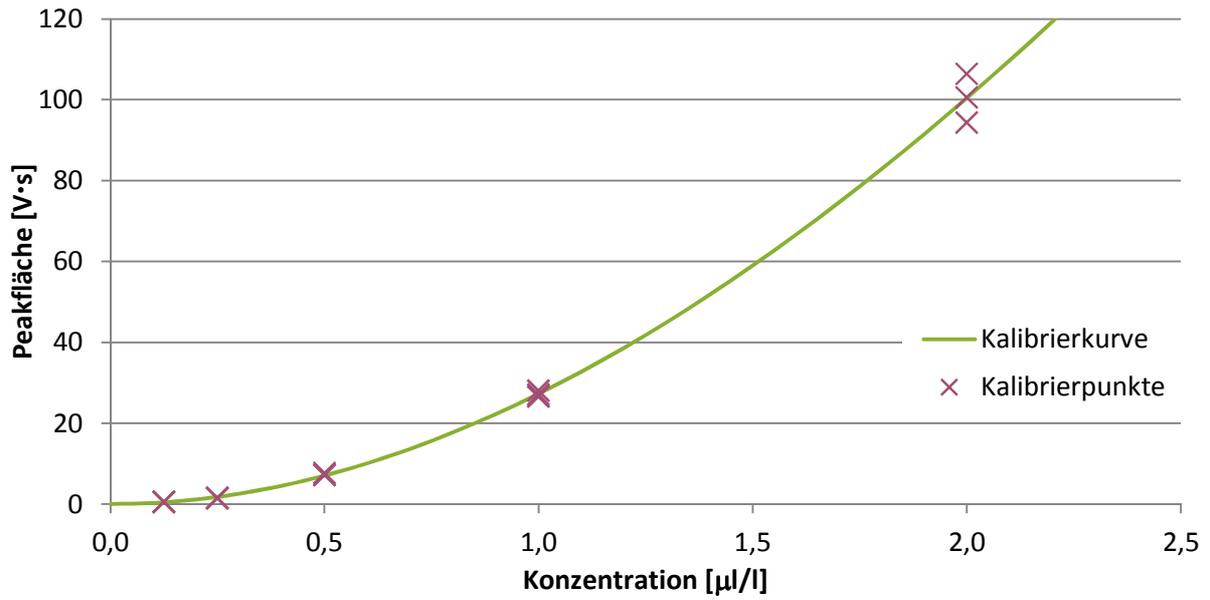


Abbildung 5-10: Kalibrierkurve von 3-Methylthiophen

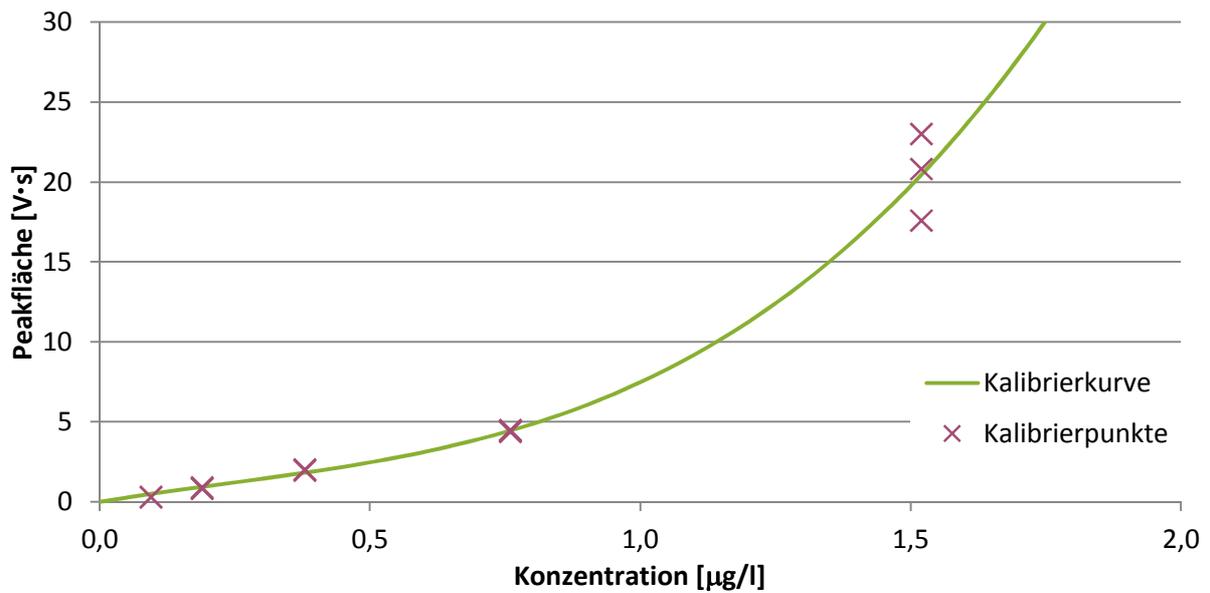


Abbildung 5-11: Kalibrierkurve von Benzothiophen

## 5.2 Aufbau der Probenahmeapparatur bei der Flüssigprobenahme

Die Flüssigprobenahme zur Bestimmung der organischen Schwefelverbindungen wurde an zwei Stellen des Laborvergasers durchgeführt. Die Probenahmestelle I ist vor dem Heißgasfilter des Vergasers angebracht. Der Aufbau der Probenahmestelle ist im nachfolgenden Kapitel 5.3 beschrieben. Probenahmestelle II befindet sich nach dem Filter des Vergasers.

Das Schema der Versuchsanlage zur Biomassevergasung mit der Vorrichtung zu Flüssigprobenahme ist in Abbildung 5-12 dargestellt.

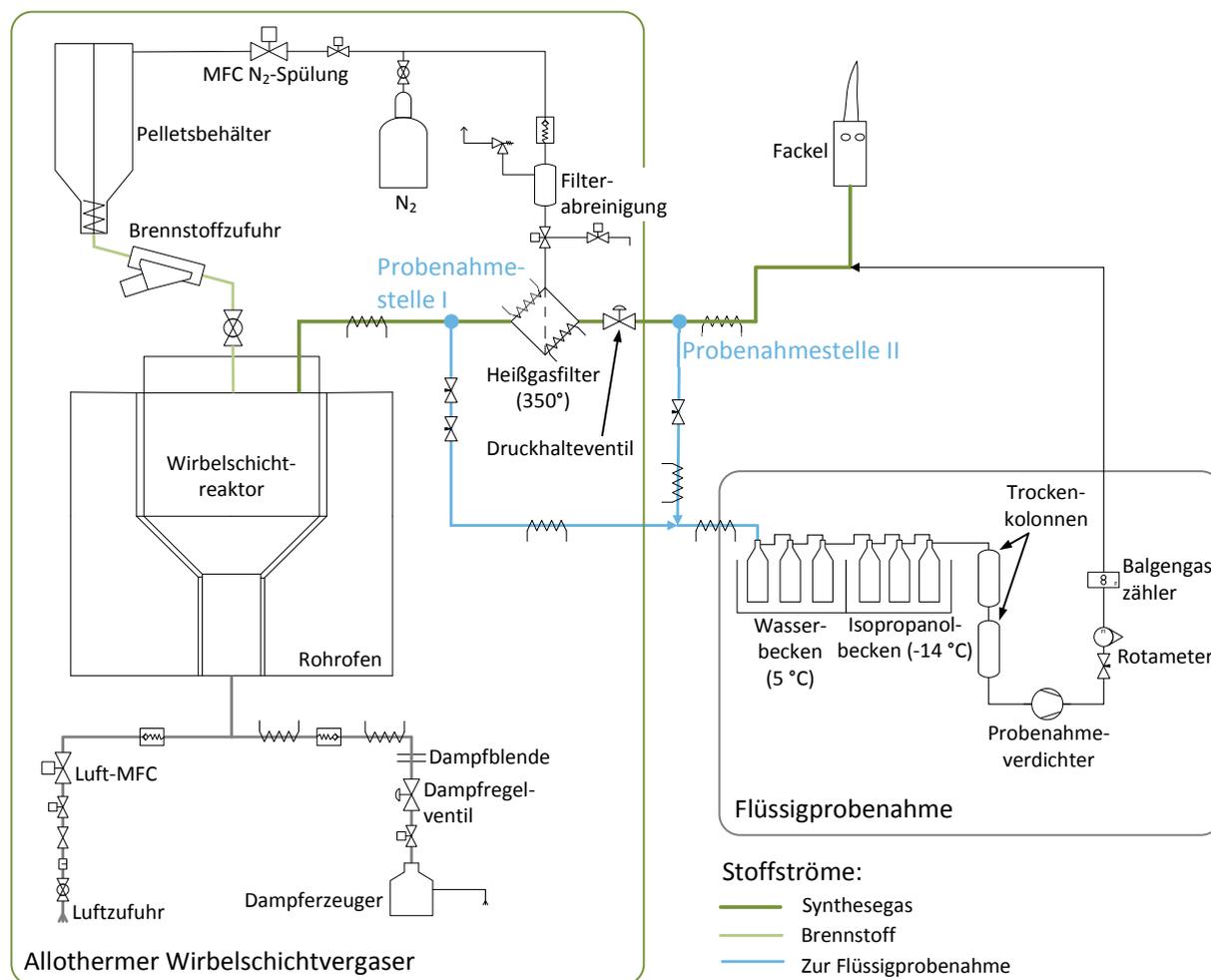


Abbildung 5-12: Fließbild zur flüssigen Probenahme bei der Vergasungsanlage

Die Abreinigung der Partikel im Synthesegas des Laborvergasers erfolgt mit einem Heißgasfilter. Der eingebaute Filter ist ein Sintermetallkerzenfilter mit einem Abscheidegrad von 98 % bei einer Partikelgröße von 24 µm. Die Abreinigung des Filters wird mit Stickstoff durchgeführt, die aus dem Gas abgeschiedenen Partikel verbleiben im groß dimensionierten Filtergehäuse. Der Filter wird bei einem Druck von 1 bar über Atmosphäre und einer Temperatur von 350 °C betrieben, um die Kondensation von Teeren zu verhindern. Im

Vergasungsbetrieb werden neben Bettmaterialabrieb und Aschepartikeln auch Restkokspartikel aus dem Vergasungsreaktor ausgetragen, welche im Filter abgetrennt werden. Im Filter befindet sich darum eine große Menge Restkoks bei 350 °C. Es wird untersucht ob dieser Restkoks in der Lage ist Schwefelwasserstoff aus dem Synthesegas zu adsorbieren. Um einen möglichen Einfluss des Heißgasfilters auf die Zusammensetzung des Synthesegases untersuchen zu können, muss die Synthesegaszusammensetzung vor und nach dem Filter gemessen werden.

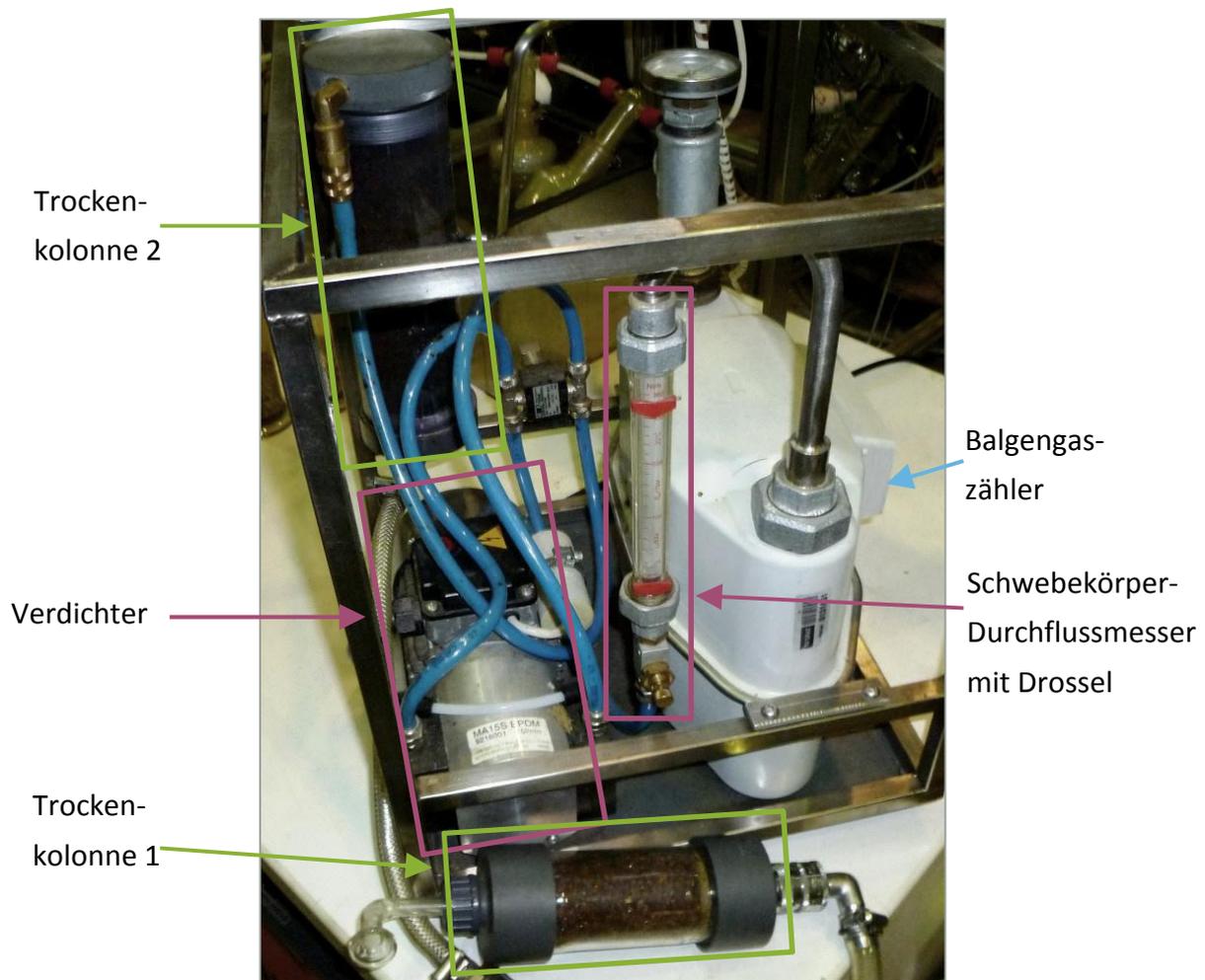
Der Aufbau der Apparatur zur Flüssigprobenahme ist ebenfalls in Abbildung 5-12 dargestellt. Die Gasleitungen von den Probenahmestellen bis zu den Gaswaschflaschen sind auf 350 °C temperiert. Das Gas wird meist durch sechs Gaswaschflaschen geleitet. Die ersten drei Waschflaschen befinden sich in einem mit Eis und Kühlakku gekühlten Wasserbecken, dessen Temperatur zwischen 4 und 6 °C beträgt. Die erste Gaswaschflasche ist leer, sie dient zur Kondensation des Wasserdampfes im Synthesegas. In den anderen Waschflaschen im Wasserbecken befindet sich eine Isopropanolvorlage von je ca. 50 ml in der das restliche Wasser kondensieren und die Schwefelverbindungen gelöst werden sollen. Drei ebenfalls mit Isopropanol (IPA) befüllte Flaschen stehen in einem Isopropanolbecken. Das IPA im Becken wird mit einem Kryostaten auf -12 bis -15 °C gekühlt.

Die Anordnung, Größe und die Einsätze der Gaswaschflaschen wurden während den Probenahmen angepasst. Anfangs wurden Waschflascheneinsätze mit Fritten verwendet, dabei trat immer wieder das Problem auf, dass die Fritten während der Probenahme zufroren. Die Fritten wurden in weiterer Folge weggelassen. Bei der Auswertung der Proben konnte kein Unterschied in den Ergebnissen festgestellt werden. In Tabelle 5-3 ist die Waschflaschenanordnung dargestellt, die sich als am besten geeignet erwiesen hat und die nach Meinung des Autors für weitere Probenahmen verwendet werden sollte.

**Tabelle 5-3: Waschflaschenanordnung bei der Flüssigprobenahme**

<b>Wasch- flasche</b>	<b>Volumen der Gaswaschflasche [ml]</b>	<b>Füllung der Gas- waschflasche</b>	<b>Temperatur des Beckens [°C]</b>
1	250	leer	4 bis 6
2	100	50 ml Isopropanol	4 bis 6
3	100	50 ml Isopropanol	4 bis 6
4	100	50 ml Isopropanol	-12 bis -15
5	100	50 ml Isopropanol	-12 bis -15
6	100	50 ml Isopropanol	-12 bis -15

Die verwendete Probenahmeapparatur ist in Abbildung 5-13 dargestellt.



**Abbildung 5-13: Probenahmeeinheit mit Gasverdichter**

Nach der Waschflaschenkolonne strömt das Gas durch zwei Trockenkolonnen, die mit Silicagel befüllt sind. Danach befindet sich der Probenahmeverdichter. Dabei handelt es sich um einen zweistufigen Membranverdichter. Danach ist ein Schwebekörper-Durchflussmesser mit einem Drosselventil eingebaut, damit kann der Volumenstrom durch die Kolonne eingestellt werden. Die Messung des durch die Gaswaschflaschen gesaugten Volumens erfolgt mit einem Balgengaszähler. Am Gasaustritt aus dem Balgengaszähler wird die Temperatur des Gasstroms gemessen. Mit dieser Temperatur und dem aktuellen Luftdruck erfolgt die Umrechnung des mit dem Balgengaszähler bestimmten Volumens in das Volumen bei Standardbedingungen (0 °C, 1013,25 mbar).

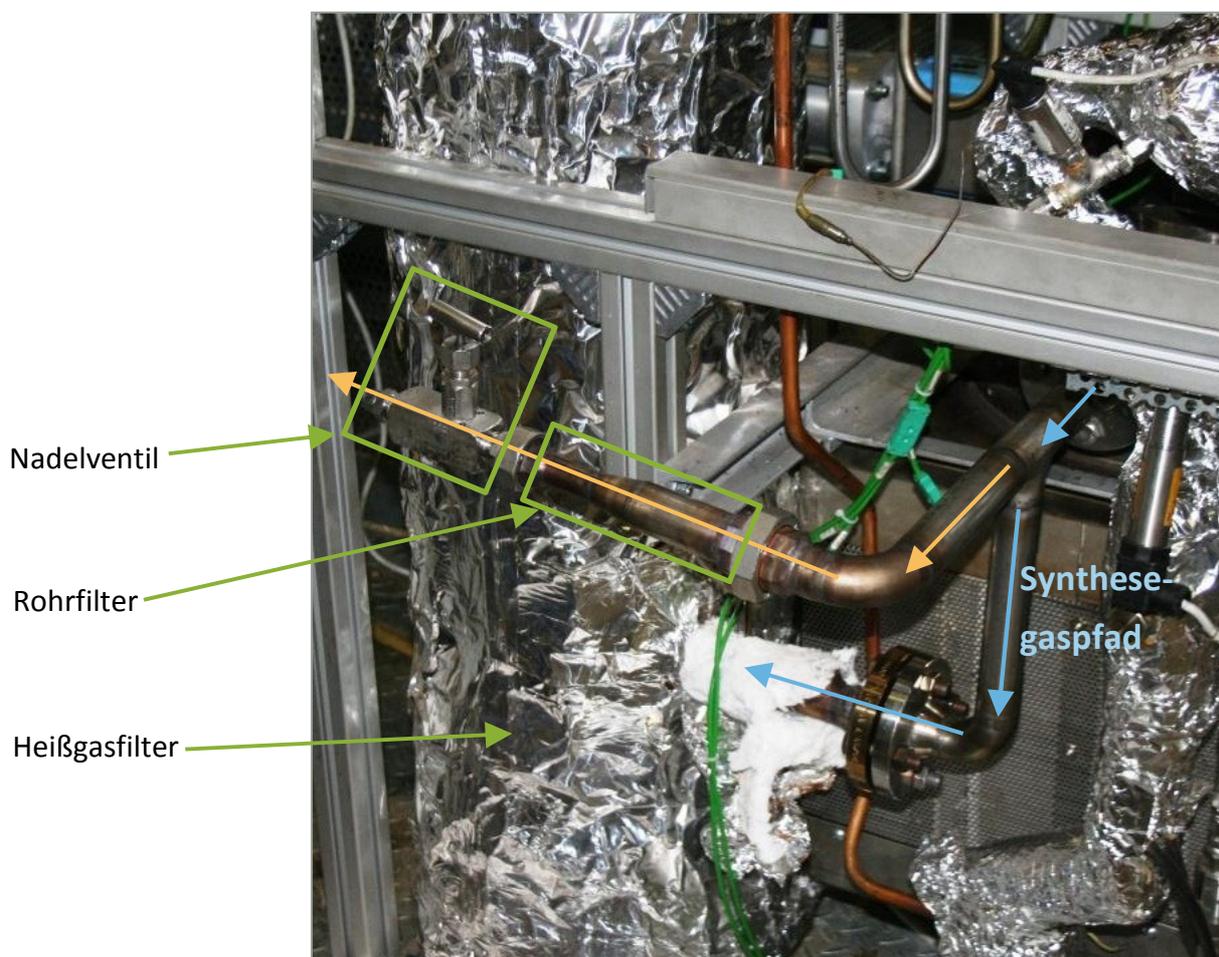
Der Vergaser wurde bei den Flüssigprobenahmen immer in jenem Betriebspunkt betrieben, der auch bei den Langzeitversuchen zur Teerwäsche und katalytischen Teereinigung

verwendet wird (siehe Diplomarbeit Novosel [14]). Die Daten des Betriebspunkts sind in Kapitel 5.6 angeführt.

### 5.3 Bau der Probenahmestelle vor dem Filter des Vergasers

Zur Messung nach dem Filter des Vergasers war bereits eine Probenahmestelle (II) vorhanden, die sich nach dem Druckhalteventil der Anlage befindet.

Um die Messung von Gaszusammensetzung, Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas des Laborvergasers vor dem Filter zu ermöglichen, war der Einbau einer Heißgasprobenahmestelle vor dem Filter des Vergasers erforderlich. Der Probenahmestutzen wurde in die Rohgasleitung zwischen Reaktor und Filter eingebaut, befindet sich also im druckaufgeladenen Teil des Vergasers. Dazu wurde ein Teil der Rohrleitung neu gefertigt, dieser Teil ist in Abbildung 5-14 ungedämmt zu sehen.

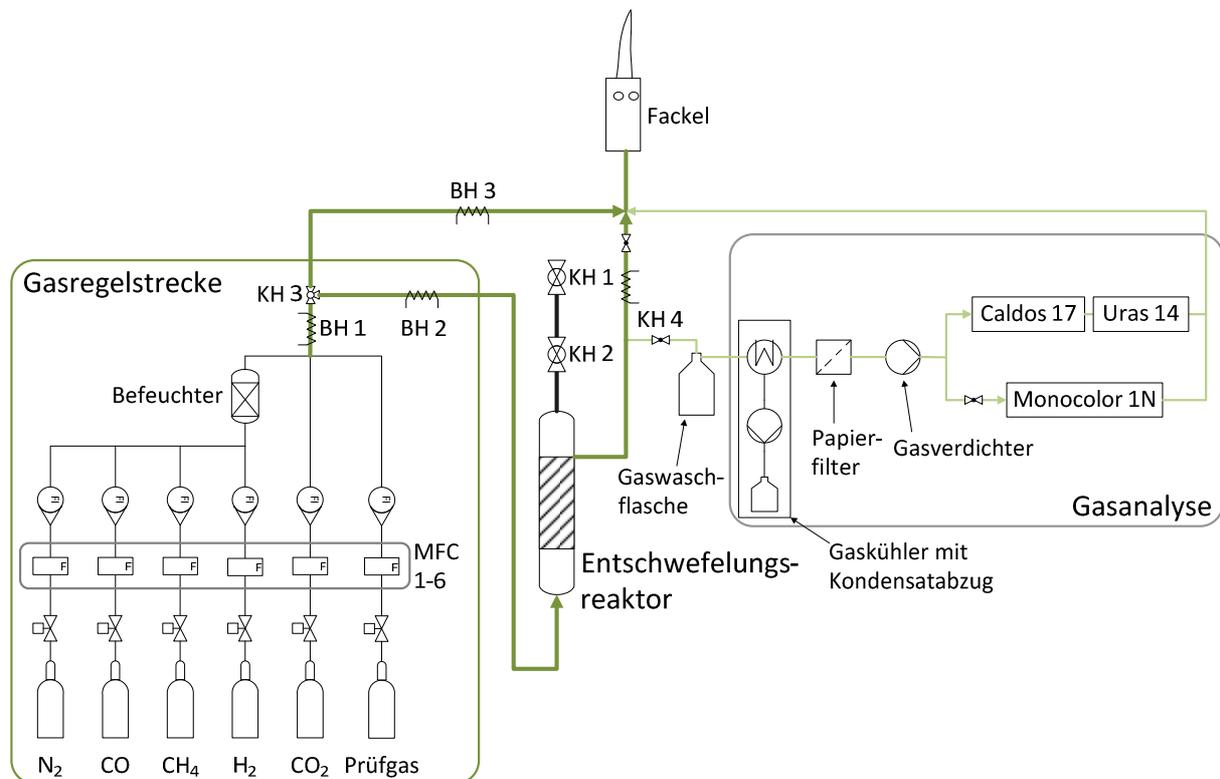


**Abbildung 5-14: Probenahmestelle 1 vor dem Filter des Laborvergasers**

Zur Druckminderung und Einstellung des Volumenstroms zur Gasanalyse und Probenahme kommen zwei Hochtemperatur-Nadelventile zum Einsatz. Da das Gas an dieser Stelle mit Partikeln beladen ist, wurde vor den Nadelventilen ein Filter eingebaut. Dieser Filter besteht aus einem Rohr, das an beiden Enden mit einer Holländerverschraubung geöffnet werden kann und somit leicht zugänglich ist. Das Filterrohr ist mit Glaswolle gefüllt, die die Partikel zurückhält. Um die Kondensation von Teeren zu vermeiden ist die gesamte Probenahmestelle bis zur Anbindung an die weiterführende Messgasleitung mit elektrischen Heizschnüren auf 350 °C beheizt.

## 5.4 Aufbau des Entschwefelungs-Versuchsstandes

Abbildung 5-15 zeigt ein Fließbild des Versuchsaufbaus. Die Gasversorgung erfolgt durch eine mobile Gasregelstrecke, die in Abbildung 5-16 dargestellt ist.



**Abbildung 5-15: Fließschema des Entschwefelungsversuchsstands**

Mit der Gasregelstrecke können die Flaschengase Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan, Wasserstoff und H<sub>2</sub>S-Prüfgas gemischt und befeuchtet werden. Für die Regelung der Volumenströme der Permanentgase werden Massendurchflussregler (MFC) eingesetzt. Der Befeuchter ist ein mit Wasser gefüllter, beheizter Behälter. Die Einstellung des Wasseranteils des Gasgemisches der Gasregelstrecke erfolgt durch die automatische Anpassung der Befeuchtertemperatur an den eingegebenen Soll-Wasseranteil. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Gas den Befeuchter im gesättigten Zustand verlässt. Bei der Regelung der Befeuchtertemperatur wird auch berücksichtigt, dass die Gase Kohlendioxid und Prüfgas nicht durch den Befeuchter strömen, sondern erst nach dem Befeuchter dem Gasstrom aus dem Befeuchter beigemischt werden. Das ist notwendig, weil diese Gase im Wasser des Befeuchters gelöst werden können und damit die Gaszusammensetzung verfälscht werden würde.

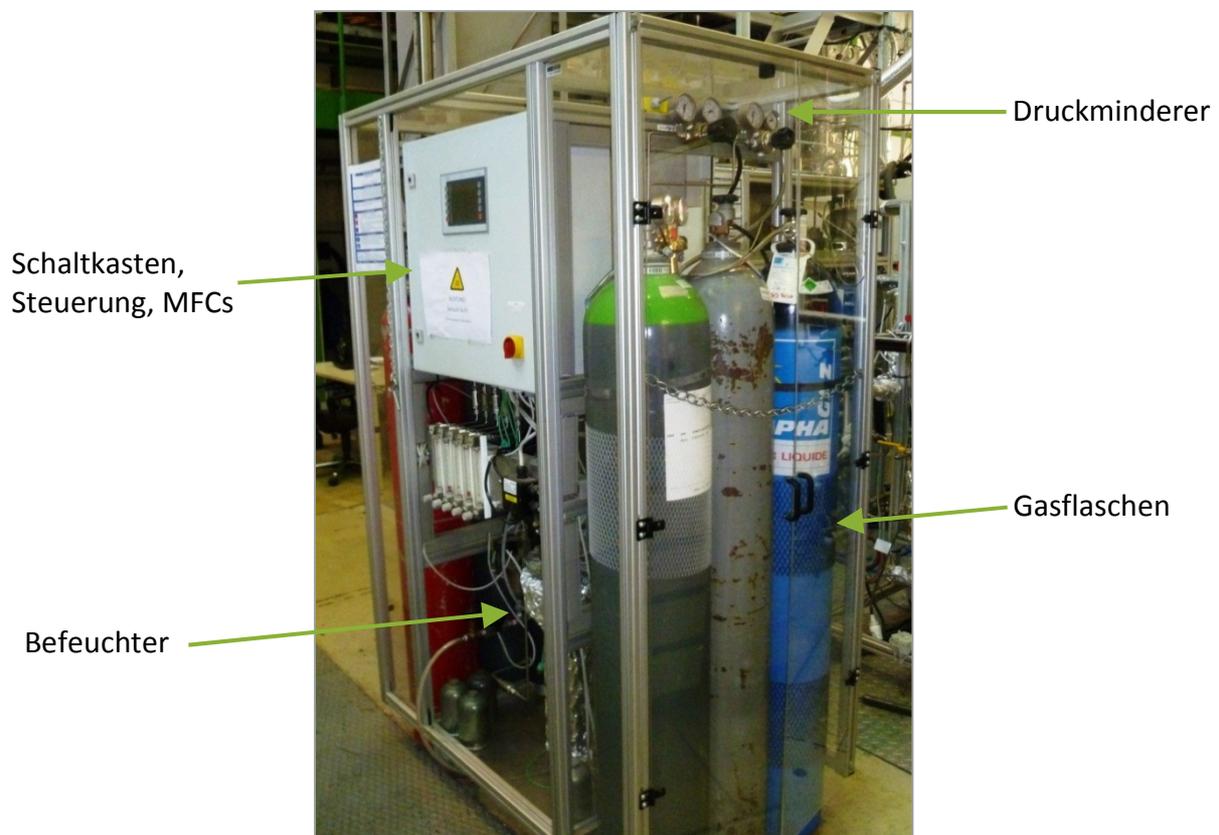
Die Steuerung der Gasregelstrecke erfolgt mit einer Industriesteuerung (Bernecker & Rainer), was auch einen Fernbetrieb ohne direkte Aufsicht ermöglicht. Durch einen pneumatischen Kugelhahn (KH 3) kann der Gasstrom zwischen dem Entschwefelungsreaktor und

dem Bypass zur Fackel umgeschaltet werden. Die Leitungen zur Fackel und zum Entschwefelungsreaktor werden mit elektrischen Heizbändern (BH 1-3) auf 100 °C beheizt um eine Überhitzung des Wasseranteils im Gas sicherzustellen.

Die Volumenströme der MFCs (MFC 1-6) der Gasregelstrecke wurden vor der Durchführung der Versuche mit Hilfe des Gilibrators (siehe Kapitel 5.7.3) nachgemessen, um die genaue Gaszusammensetzung des verwendeten Gasgemisches zu kennen.

In Abbildung 5-15 sind auch die Kugelhähne zur Befüllung des Reaktors (KH 1 & 2) zu sehen, der Aufbau des Entschwefelungsreaktor ist im folgenden Kapitel 5.5 beschrieben. Nach dem Reaktor gelangt das Gas durch eine beheizte Leitung zur Fackel wo es verbrannt wird.

Direkt nach dem Reaktorausritt wird ein Teil des Gasstroms zur Gasanalyse abgezogen. Das Wasser im Gas wird zuerst in einer Gaswaschflasche kondensiert. Danach kommt es in einen Gaskühler, der auf 3 °C temperiert ist. Das Gas wird von einer Membranpumpe durch den Papierfilter gesaugt. Der Gaskühler und der Filter haben den Zweck, die Analysegeräte vor Verschmutzung durch Teere und Partikel zu schützen. Die beiden Permanentgasanalysatoren Caldos 17 und Uras 14 sind in Serie geschaltet, die Durchströmung des H<sub>2</sub>S-Messgeräts Monocolor 1N erfolgt parallel dazu.



**Abbildung 5-16: mobile Gasregelstrecke**

## 5.5 Bau eines Hochtemperatureschwefelungsreaktors

Die Versuche zur H<sub>2</sub>S-Adsorptionsfähigkeit von Koks wurden in einem Temperaturbereich zwischen 350 °C und 850 °C durchgeführt. Die Anforderungen an den Reaktor waren:

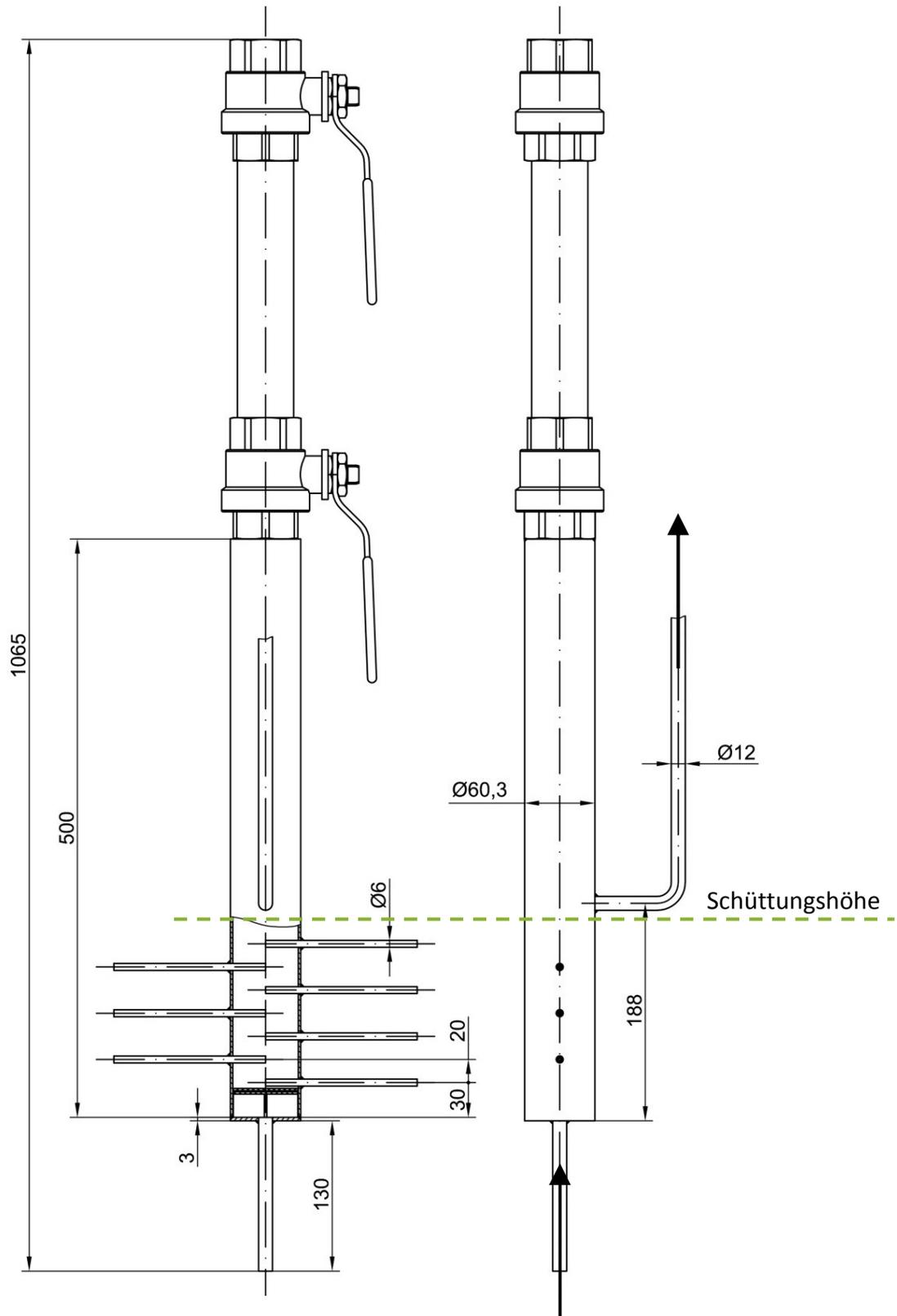
- Der Reaktor soll in den am IWT vorhandenen Methanierungsprüfstand eingebaut werden, weil in diesem Prüfstand die notwendige Peripherie wie Temperaturregler, Gaszufuhr, Datenaufzeichnung und ähnliches bereits vorhanden sind.
- Die Temperatur im Kern der Schüttung soll über die gesamte Schüttungshöhe gemessen werden können.
- In Vorversuchen wurde beobachtet, dass ein aus Edelstahl gebauter Reaktor Schwefelwasserstoff adsorbiert. Die vom Reaktor und den Rohrleitungen aufgenommene H<sub>2</sub>S-Menge hängt von der Temperatur der Bauteile ab. Um bei den Versuchen zur H<sub>2</sub>S-Adsorption an der Aktivkohle den Quereinfluss der Adsorption am Edelstahl des Entschwefelungsreaktor ausschließen zu können, ist es notwendig den Reaktor während der Durchströmung mit Gas bei der jeweiligen Betriebstemperatur mit Restkoks zu befüllen.
- Die Entleerung des Reaktors sollte einfach möglich sein, um unnötig lange Standzeiten durch Umbauten zwischen den Versuchen zu vermeiden.

Entsprechend diesen Anforderungen wurde der in Abbildung 5-17 und Abbildung 5-18 dargestellte Reaktor gebaut.

Der gebaute Reaktor ist für ein Füllvolumen von 340 ml Restkoks dimensioniert. Das Gas tritt von unten in den Reaktor ein. Um eine gleichmäßige Durchströmung des Festbettes zu gewährleisten ist im Eintrittsbereich eine Gasberuhigungszone durch einen Einbau vorgesehen, der aus Lochblech gefertigt ist. Unter dem Lochblech ist ein Gitter (Maschenweite ca. 1 mm) angeordnet, das verhindert, dass feine Kokspartikel in den Gasberuhigungsraum fallen können.



**Abbildung 5-17: Hochtemperatureschwefelungsreaktor**



**Abbildung 5-18: Zeichnung des Hochtemperatureschwefelungsreaktors**

Die Messung der Schüttungstemperatur erfolgt durch ein Thermoelement, das in die seitlich in der Reaktorwand eingeschweißten Schutzrohre eingeführt wird. Für die Temperierung des Reaktors wird ein ca. 3 cm breites Hochtemperatur-Heizband (Grenztemperatur 900 °C,

Heizleistung 350 W) verwendet. In der Breite des Heizbandes ist auch die versetzte Anordnung der Thermoelementschutzrohre begründet. Der Reaktor wird auf die Temperatur eines Thermoelementes geregelt das direkt an der Außenwand des Reaktors anliegt. Der Gasaustritt befindet sich direkt oberhalb der Schüttung. Nach dem Austritt werden ca. 0,9 l/min Gas für die Gasanalyse abgezweigt, der Rest des vorgegebenen Volumenstroms von ca. 2,2 l/min strömt zur Fackel.

Die Befüllung des Reaktors erfolgt mit Hilfe zweier Kugelhähne, die als Schleuse dienen. Die Schleuse hat ebenfalls ein Fassungsvermögen von 340 ml, sodass der Restkoks für einen Versuch mit einem Befüllvorgang eingebracht werden kann. Die verwendeten Kugelhähne sind nicht temperaturbeständig. Um eine Beschädigung des unteren Kugelhahns auf Grund der thermischen Belastung zu verhindern, ist dieser ca. 300 mm oberhalb der Schüttung angebracht. Der Reaktor ist im Bereich zwischen Gaseintritt und knapp oberhalb des Gasaustrittes mit Keramikfasermatten gedämmt worden. Der darüber liegende Bereich ist wie in Abbildung 5-17 zu sehen ungedämmt. Bei den Versuchen mit einer Reaktortemperatur von 850 °C war der untere Kugelhahn (KH 2) einer Temperatur von ca. 130 °C ausgesetzt.

Die Entleerung des beladenen Restkoks ist ohne Ausbau des Reaktors möglich. Der Koks wird dabei von oben mit einem Staubsauger und einem dünnen, flexiblen Schlauch aus dem Reaktor gesaugt.

## 5.6 Erzeugung von Restkoks mit dem Laborvergaser

Wie bereits eingangs erwähnt soll der Koks, der bei im Laborvergaser entsteht, auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff hin untersucht werden. Dazu wurde mit dem Laborvergaser Restkoks hergestellt.

### 5.6.1 Vorgehensweise

Der in Abbildung 5-19 dargestellte Laborvergaser ist ein allothermer Wirbelschichtvergaser mit einer Brennstoffleistung von bis zu 5 kW. Der eingesetzte Brennstoff sind Holzpellets. Die Elementarzusammensetzung der verwendeten Holzpellets ist in Kapitel 7.8.3 auf Seite 107 der Arbeit zu finden. Als Vergasungsmedien können Luft oder Wasserdampf eingesetzt werden, als Bettmaterial kommt Olivin zum Einsatz. Um die Druckverluste von nachgeschalteten Anlagen zu überwinden, wird der Vergaser unter Druck betrieben. Die gesamte Anlage ist auf einen maximalen Betriebsdruck von 5 bar über Atmosphäre ausgelegt. Für genauere Angaben zum Versuchsstand und dem verwendeten Betriebspunkt sei auf [11] und [26] verwiesen.



**Abbildung 5-19: Laborvergaser**

Die Anlage wird meist als Gasquelle für Langzeitversuche zur Teerwäsche oder der katalytischen Gasreinigung und Methanierung genutzt. Der Betrieb erfolgt bei diesen Versuchen meist bei folgendem Betriebspunkt:

- Brennstoffleistung: 1,5 kW, entspricht  $\dot{m}_{Br} = 0,3 \text{ kg/h}$
- Vergasungsmedium Dampf, Damp fzahl  $\sigma = 4$ , entspricht  $\dot{m}_{Dampf} = 0,34 \text{ kg/h}$
- Anlagenüberdruck 1 bar
- Vergasungstemperatur in der Wirbelschicht 820 °C
- Stickstoffspülung Brennstoffbehälter  $\dot{m}_{N_2} = 0,15 \text{ kg/h}$

Bei diesem Betriebspunkt kommt es im stationären Betrieb zu einem fast vollständigen Koksumsatz.

Um genügend Restkoks aus den Holzpellets zu erzeugen wurde der Vergaser mit einer Brennstoffleistung von 4 kW betrieben. Die Wirbelschicht wurde dabei mit einem Dampf-massenstrom von  $\dot{m}_{\text{Dampf}} = 0,25 \text{ kg/h}$  fluidisiert. Das entspricht einer Dampfzahl von  $\sigma = 1,2$ . Die erhöhte Brennstoffleistung des Vergasers führt zu einer Verringerung der Verweilzeit im Reaktor, weshalb mit einer erhöhten Teerkonzentration im Synthesegas zu rechnen ist. Um eine Teerkondensation zu vermeiden, fand eine Erhöhung der Solltemperatur der Begleitleitungen des Filters und der Synthesegasleitungen des Vergasers auf 400 °C statt. Die Vergasungstemperatur, der Druck und die Stickstoffspülung wurden nicht verändert.

Bei diesem Betriebspunkt wird der Vergaser für etwa 12 bis 20 Stunden betrieben. Nach dem Ausschalten der Anlage wird der Reaktor mit Stickstoff gespült. Nach dem Abkühlen des Vergasungsreaktors unter Stickstoffspülung auf etwa 50 °C wird der Brennstoffzufuhrstutzen in den Reaktor des Vergasers geöffnet. Mit einem zuvor sauber gereinigten Staubsauger kann der auf dem Bettmaterial liegende Restkoks aus dem Reaktor gesaugt werden. Der Feinanteil des Koks und der Wirbelschichtsand werden mit einem Sieb von den Kokspellets getrennt.

Die für die Versuche benötigten 6 l Restkoks wurden so hergestellt, je Durchlauf konnte ca. 1 l Koks aus dem Vergaser entnommen werden.

Der gesamte, aus dem Vergaser entnommene Restkoks wurde vermischt, um einen Einfluss auf die Adsorptionsversuche durch Schwankungen in der Zusammensetzung des Koks ausschließen zu können.

### 5.6.2 Eigenschaften des Restkoks

Der entnommene Restkoks weist eine durchschnittliche Dichte von  $0,19 \text{ kg/dm}^3$  auf.

Der Restkoks aus dem Vergaser wurde einer BET-Oberflächenanalyse (siehe Kapitel 3.2.4) unterzogen. Die Bestimmung der inneren Oberfläche wurde zweimal von der Firma Porotec GmbH durchgeführt.

Die erste Analyse ergab eine spezifische Oberfläche von  $322 \text{ m}^2/\text{g}$ , die zweite Analyse lieferte mit  $403 \text{ m}^2/\text{g}$  ein ähnliches Ergebnis.

Das Volumen der Mikroporen wurde bei der ersten Analyse mit  $0,095 \text{ cm}^3/\text{g}$  bestimmt, die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Mesoporen ergab  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ . In der Literatur werden Werte für das Volumen der Mikroporen bei Aktivkohlen von  $0,25\text{-}0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  und  $10\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Oberfläche der Mesoporen angegeben [27]. Vergleicht man diese Werte mit den Ergebnissen der Analyse, so sieht man, dass der Restkoks aus dem Laborvergaser weniger Mikroporen als eine typische kommerzielle Aktivkohle und mehr Mesoporen hat.

Nach der mündlichen Auskunft des Analyselabors sollte der Restkoks wegen der hohen spezifischen Oberfläche und der vorhandenen Porengrößenverteilung gut für die Adsorption von Schwefel geeignet sein.

Abbildung 5-20 zeigt ein Bild des mit dem Vergaser erzeugten Restkoks.



**Abbildung 5-20: Restkoks aus dem Laborvergaser**

## 5.7 Verwendete Messinstrumente

Bei der Messung von einzelnen Spezies eines Synthesegases, das aus Permanentgasen und Verunreinigungen wie Teeren, Schwefel- und Chlorverbindungen besteht, müssen Verfahren verwendet werden, die selektiv auf die entsprechende Molekül- oder Atomspezies sind. Der Gaschromatograph zur Analyse der in flüssigen Proben gelösten Schwefelverbindungen wurde bereits in Kapitel 5.1 ausführlich erklärt. Zur Messung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Synthesegas wird, wie bereits bei der Erklärung des Messprinzips in Kapitel 3.4 erwähnt, ein Onlinegasanalysator vom Typ Sick Monocolor 1N verwendet. Neben den üblichen Messgeräten zur Temperatur-, Druck- und Durchflussmessung wurden auch weitere Messinstrumente wie ein Permanentgasanalysator, ein Volumenstrommessgerät und Dräger-Kurzzeitröhrchen verwendet, die in weiterer Folge kurz beschrieben werden.

### 5.7.1 ABB Gasanalysator

Der zur Messung der Gaskomponenten verwendete Gasanalysator ist vom Typ ABB Advance Optima 2020. Dieser besteht aus zwei Modulen. Ein Modul enthält die Elektronik und einen Wärmeleit-Analysator Caldos 17, im anderen ist ein Infrarot-Analysatormodul Uras 14 eingebaut. Die Messprinzipien der Module sind in Folge erklärt. In Abbildung 5-21 ist das verwendete Gerät abgebildet. Die Abweichung des Gasanalysators liegt unter 2 %.



**Abbildung 5-21: Gasanalysator ABB AO2020**

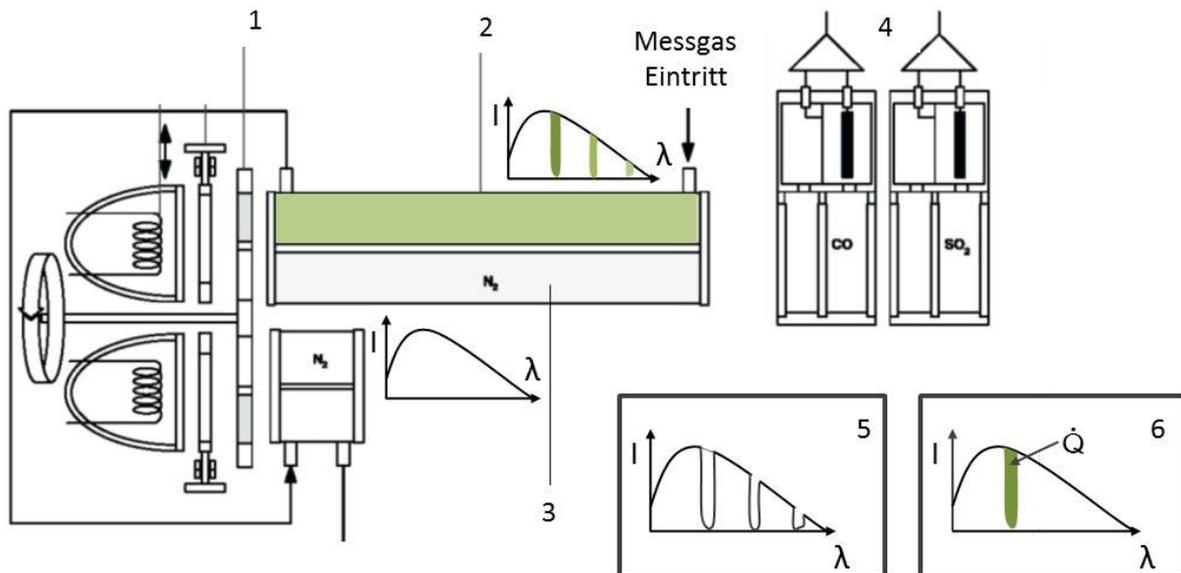
#### Uras 14

Vergl. [28]

Mit dem Uras 14 werden die Gaskomponenten CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gemessen. Das Messprinzip des Geräts beruht auf der Nicht-Dispersiven Infrarot-Adsorption, kurz NDIR. In Abbildung 5-22 ist der schematische Aufbau des Uras 14-Moduls dargestellt.

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch Gase. Mit einem thermischen Strahler wird Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 2 und 12 µm erzeugt, die durch eine Blende und ein sich drehendes Blendenrad (1) hindurch wechselweise die Messküvette (2) und die Referenzküvette (3) durchstrahlt. Die Mess- und Referenzküvette sind in einem Rohr untergebracht, das in der Mitte durch einen Steg geteilt ist. Die Messküvette wird vom Messgas durchströmt, die Referenzküvette ist mit Stickstoff gefüllt.

Jede Gaskomponente in der Messküvette absorbiert einen gewissen Wellenlängenbereich der Infrarotstrahlung, das Spektrum hinter der Messküvette kann zum Beispiel eine wie in (5) dargestellte Form haben. Das Spektrum des Lichts durch die Referenzküvette wird nicht verändert, weil Stickstoff in diesem Wellenlängenbereich keine Strahlung absorbiert.



**Abbildung 5-22: Messprinzip des NDIR nach [28] und [11]**

Das Infrarotlicht hinter den Küvetten hat also je nach Blendenradstellung ein von der Absorption in der Messküvette beeinflusstes Spektrum oder das vollständige Spektrum des Strahlers. Dieses Licht trifft auf den Empfänger (4), darin befindet sich in einer Kammer die zu messende Gaskomponente. Wenn die Strahlung zuvor durch die Messküvette geleitet wurde, so ist ein Teil der Strahlung bereits absorbiert worden, der Rest der Strahlung im Wellenlängenbereich des Messgases wird im Empfänger absorbiert. Die Absorption der Strahlung setzt im Empfänger Wärme frei. Wenn das Blendenrad an einer anderen Position steht wird das Gas nur durch die Vergleichsküvette geleitet und das gesamte Spektrum des Strahlers trifft auf den Empfänger. Nun wird im Empfänger die gesamte Strahlung im Absorptionsbereich des zu messenden Gases in Wärme umgewandelt, siehe (6). Im Empfänger tritt eine mit der Frequenz des Blendenrades schwankende Wärmefreisetzung auf, die sich in dadurch entstehenden Druckschwankungen im geschlossenen Empfänger abbildet.

Diese Druckschwankungen werden mit einem Membrankondensator aufgenommen und durch einen angeschlossenen Messverstärker in ein elektrisches Signal umgewandelt. Je größer die auftretenden Druckschwankungen in der Zelle sind, umso größer ist der Anteil der

zu analysierenden Komponente im Messgas. Wenn keine Druckschwankungen auftreten befindet sich die zu bestimmenden Gaskomponente nicht im Messgas.

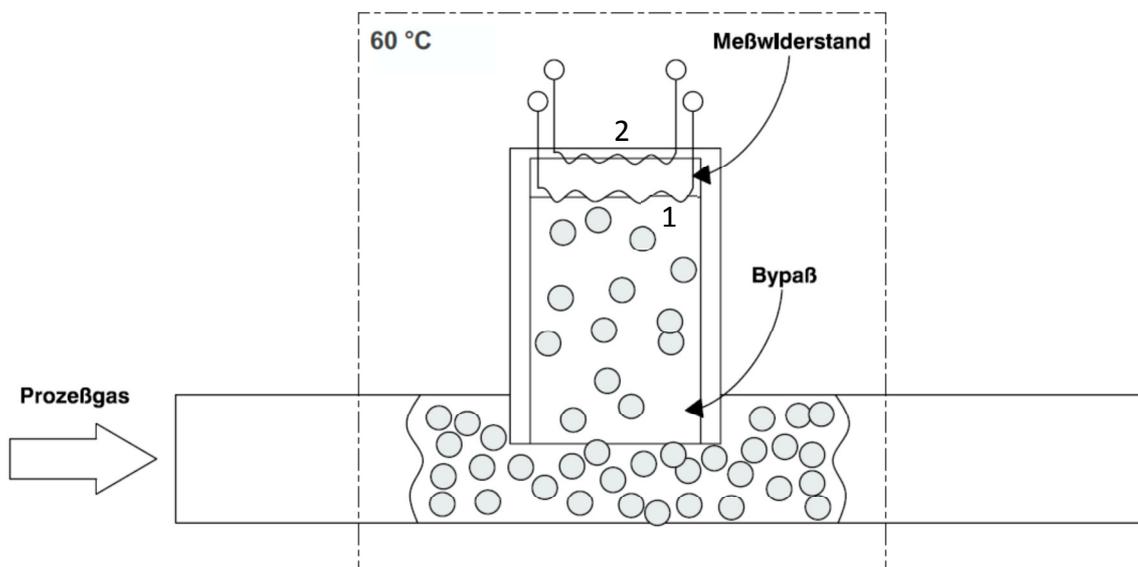
Es können bis zu zwei Empfänger, die hintereinander angeordnet sind, die gleiche Mess- bzw. Referenzküvette nutzen. Im verwendeten Gerät sind üblicherweise zwei Küvetten parallel angeordnet, womit vier Gaskomponenten gemessen werden können.

### Caldos 17

Vergl. [28]

Mit dem Caldos 17 wird die Konzentration der Gaskomponente  $H_2$  gemessen. Er arbeitet nach dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung des Gases. Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Das Messgas diffundiert in die temperierte Messkammer.

In der Messkammer befindet sich der Wärmeleitfähigkeitssensor. Der mittlere Teil des Sensors besteht aus einer Membran, auf der zwei Dünnschichtwiderstände aufgebracht sind. Ein Messwiderstand (1) steht mit dem Messgas in direktem Kontakt. Je mehr Wärme das Messgas dem Widerstand entzieht, umso mehr muss der Messwiderstand beheizt werden. Der Differenzstrom, der für die Temperierung der beiden Widerstände notwendig ist, ist ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des Gases in der Messkammer. Die Wärmeleitfähigkeit des Gases hängt primär vom Wasserstoffgehalt des Gases ab, weil die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff um eine Größenordnung größer ist als die von anderen Permanentgasen. Die vom Modul Uras gemessenen Konzentrationen der anderen Komponenten werden vom Caldos 17 rechnerisch kompensiert.



**Abbildung 5-23: Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitssensors [28]**

### 5.7.2 Monocolor 1N

Das Messprinzip des Sick Maihak Monocolor 1N ist bereits in Kapitel 3.4 erklärt worden, hier wird auf das verwendete Gerät und dessen Kalibrierung eingegangen.

Das Messgerät ist mit zwei Messbereichen ausgestattet, die Umschaltung zwischen den Messbereichen erfolgt von Hand. Die voreingestellten Messbereiche konnten  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen von 0–8 ppm und von 0–32 ppm messen. Da die Entschwefelungsversuche mit einer Eingangskonzentration von ca. 150 ppm durchgeführt wurden, mussten die Messbereiche des Geräts angepasst werden.

Der Messbereich hängt vom Volumenstrom des Messgases durch die Messzelle ab. Der Gaslaufplan des Monocolor 1N ist in Abbildung 5-24 dargestellt. Direkt nach dem Messgaseintritt strömt ein Teil des Messgases durch ein an den Vordruckregler angepasstes Überströmventil über den Bypass und verlässt das Messgerät. Die Volumenstromregelung im Messgerät erfolgt durch je ein verstellbares Drosselventil pro Messbereich. Der mechanische Vordruckregler prägt der jeweiligen Drossel einen konstanten Vordruck von ca. 50 mbar auf. Die Umschaltung des Gasstroms auf die jeweilige Drossel erfolgt mit einem 3-Wege-Magnetventil. Bei konstanter Drosselstellung fließt also ein konstanter Volumenstrom durch die Messzelle.

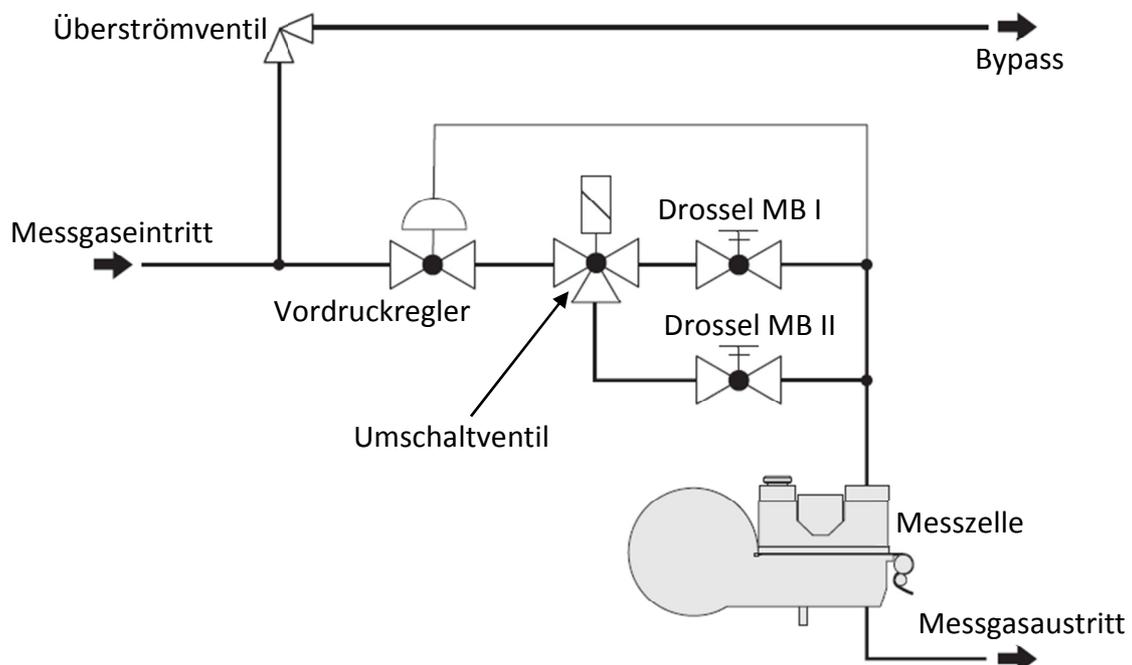


Abbildung 5-24: Gaslaufplan des Monocolor 1N nach [10]

Um den Messbereich zu verändern, wurden somit die beiden Drosselventile auf neue Volumenströme eingestellt. Eine Verringerung des Durchflusses bedeutet dabei eine Vergrößerung des Messbereichs, da weniger Gas in die Messzelle strömt und sich das Reagenzpapier bei gegebener Konzentration weniger stark verfärbt. Die Kalibrierung des Geräts erfolgt durch eine Nullpunkteinstellung (Offset) und dem Einstellen der Sensitivität des Messverstärkers (Verstärkung).

Die neu kalibrierten Messbereiche des Monocolor 1N sind in Tabelle 5-4 angeführt.

**Tabelle 5-4: kalibrierte Messbereiche des Monocolor 1N**

Messbereich	Volumenstrom [ml/min]	Messbereichsgrenzen [ppm]
I	25,0	0-32
II	2,5	0-320

Während den Versuchen wurden zwei Formen von systematischen Messabweichungen in den Messwerten des Monocolor 1N beobachtet. Der gemessene Wert veränderte sich über längere Zeit (mehrere Tage), dies lässt sich auf die Veränderung des Volumenstroms durch die Messzelle zurückführen. Diese Abweichung kommt sehr wahrscheinlich von einer Veränderung des offenen Querschnitts des Drosselventils durch Schwankungen der Umgebungstemperatur oder andere Einflüsse. Das geräteinterne Drosselventil für den Messbereich II ist auf Grund des geringen Durchflusses sehr weit geschlossen, darum haben kleine Veränderungen des Querschnitts einen merkbaren Einfluss auf den Durchfluss. Ein leicht vom Sollwert abweichender Volumenstrom durch die Messzelle wirkt sich linear auf den angezeigten Messwert aus. Dieser Effekt wurde bei der Auswertung der Versuche durch die lineare Umskalierung der Messwerte mit der Abweichung des Wertes direkt nach der Gasregelstrecke vom bekannten Sollwert berücksichtigt.

Außerdem traten Schwankungen im Messsignal von einigen Prozent des Messwertes auf, deren Ursache Unstetigkeiten im Papiervorschub des Messgerätes sind. Durch die Mittelung der Messwerte und die lange Dauer der Versuche kann ein Einfluss auf die Ergebnisse aber weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die Messabweichung des Messgeräts beträgt ca. 10 % des Messbereichsendwertes. Wie bereits oben erwähnt, wird die systematische Abweichung bei der H<sub>2</sub>S-Messung bei den Entschwefelungsversuchen korrigiert.

### 5.7.3 Gilibrator

Vergl. [29]

Zur Kalibrierung der Durchflüsse der Gasregelstrecke und zur Einstellung der Durchflüsse durch die Messzelle des Monocolor 1N wurde ein Sensidyne Gilian Gilibrator 2 verwendet. Das Gerät ist ein Primärstandard für die Kalibrierung von Volumenströmen. Der Gilibrator besteht aus einer Kontrolleinheit verbunden mit je einer der drei verfügbaren Messzellen für unterschiedliche Volumenstrombereiche, siehe Abbildung 5-25. Die Messzelle wird auf der Kontrolleinheit montiert und mit einem Kabel verbunden. Der zu messende Volumenstrom wird von unten nach oben durch die Messzelle geleitet. Die Messzelle besteht aus einem Glaszylinder, ober- und unterhalb des Zylinders befindet sich ein Gasraum, durch den das Gas zu- bzw. abgeführt wird. Seitlich neben dem Messzylinder sind Infrarotsensoren angebracht.

In den unteren Gasraum der Messzelle wird Seifenwasser gefüllt, durch Betätigung eines Blasenerzeugers entsteht im Messzylinder eine Seifenblase, die sich mit dem Gas nach oben bewegt. Die Seifenblase wird von den beiden Infrarotsensoren detektiert. Die Kontrolleinheit misst die Zeitdifferenz zwischen dem Ansprechen des unteren und des oberen Sensors. Das Volumen des Messzylinders zwischen den beiden Sensoren ist genau bekannt, womit der Volumenstrom geräteintern errechnet werden kann. Der gemessene Volumenstrom wird mit den parallel gemessenen Werten von Umgebungstemperatur und Luftdruck in den zumeist einzustellenden Volumenstrom im Normzustand umgerechnet. Die Abweichung des Geräts weniger als  $\pm 1\%$ .



**Abbildung 5-25: Gilibrator 2**

### 5.7.4 Dräger-Kurzzeitröhrchen

Dräger-Kurzzeitröhrchen sind Einwegröhrchen zur Messung von Gaskomponenten. Es sind Röhrchen für über 500 verschiedene Verbindungen verfügbar. Die Röhrchen sind aus Glas und durch Abschmelzen luftdicht verschlossen. In den Röhrchen befindet sich eine chemische Substanz auf einem Trägermaterial. Vor der Messung werden die Enden des Röhrchens

abgebrochen. Mit einer Handpumpe wird ein vorgegebenes Volumen an Gas durch das Röhrchen gesaugt. Durch Kontakt mit der jeweils zu messenden Gaskomponente läuft eine chemische Reaktion ab, die eine Farbänderung der Substanz im Röhrchen hervorruft. Durch eine Skala auf dem Röhrchen oder einen Farbvergleich kann die Konzentration der zu messenden Komponente im Gas abgelesen werden.

Dräger-Kurzzeitröhrchen sind zur Messung von Schwefelwasserstoff verwendet worden, vor allem um nach der Kalibrierung des Monocolor 1N die Plausibilität der Messwerte bei schwankenden H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Gas zu überprüfen. Bei der Messung von H<sub>2</sub>S mit den verwendeten Dräger-Kurzzeitröhrchen tritt laut Datenblatt eine Standardabweichung von  $\pm 5...10$  % des Messwertes auf.

## 6. Bestimmung organischer Schwefelverbindungen im Synthesegas des Laborvergasers mit GC-PFPD

Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich in zwei Kapitel. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Messung der organischen Schwefelverbindungen vor und nach dem Filter des Vergasers.

Die Versuche zur Bestimmung der H<sub>2</sub>S-Adsorptionsfähigkeit von Restkoks bilden den zweiten Teil der experimentellen Arbeit und sind in Kapitel 7 zu finden.

### 6.1 Vorgehensweise bei der flüssigen Probenahme

Um eine aussagekräftige Flüssigprobe der Teere und organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas nehmen zu können, muss sich der Vergaser in einem stabilen Betriebspunkt befinden. Empfehlenswert ist eine Mindestbetriebsdauer von 5-10 h vor der Probenahme. Der Aufbau der Probenahmeapparatur ist in Kapitel 5.2 beschrieben. Eine Flüssigprobenahme dauert 2-4 h, die Vorgehensweise ist folglich beschrieben:

1. Reinigung und Befüllen der Waschflaschen nach Tabelle 5-3
2. Einfüllen von Eiswürfeln in das Wasserbecken
3. Einbau der Gaswaschflaschen, Deckel auf Kühlbecken montieren, Montage der Verbindungen und Schläuche
4. Start des Probenahmeverdichters. Das Drosselventil wird so eingestellt, dass 80 bis 100 ml/min durch die Kolonne gesaugt werden.
5. Dichtheitsprobe der Gaswaschflaschenkolonne, der Eingang der ersten Waschflasche wird mit einer Schlauchklemme verschlossen. Der Durchfluss durch die Kolonne muss gegen 0 ml/min absinken.
6. Notieren des Zählstandes des Balgengaszählers
7. Anschließen der Gaswaschflaschenkolonne an die beheizte Probenahmeleitung
8. Start der Probenahme:
  - a. Einschalten des Probenahmeverdichters
  - b. Öffnen der Ventile:
    - Probenahme nach Filter: Öffnen des Ventils in der Probenahmeleitung
    - Probenahme vor Filter: Das Drosselventil nach der Pumpe wird vollständig geöffnet, der Volumenstrom wird durch die zwei direkt an der Probenahmestelle ange-

brachten Nadelventile eingestellt. Bei einer Drosselung nach dem Verdichter kann es zu einem Überdruck in den Gaswaschflaschen kommen.

9. Aufzeichnen der Temperaturen in den Kühlbecken, des Umgebungsdrucks und der Temperatur nach dem Balgengaszähler.
10. Beenden der Probenahme:
  - a. Ausschalten des Probenahmeverdichters
  - b. Verschließen der Ventile bei der jeweiligen Probenahmestelle
11. Demontieren der Verbindungen, Ausbau der Gaswaschflaschen
12. Die Gaswaschflaschen werden entleert. Die Waschflaschen, Waschflascheneinsätze und Verbindungsleitungen werden mit Isopropanol gereinigt, bei kondensierten Teeren wird Aceton verwendet, weil die Teere mit Aceton mit weniger Einsatz von Lösungsmittel gelöst werden können. Das gesamte beladene Lösungsmittel wird gesammelt. Die gesamte Lösungsmittelmenge liegt meist bei 1 l.
13. Das Volumen der Flüssigprobe wird bestimmt.
14. Die Flüssigprobe wird mit einem Magnetrührer für ca. 30 min gerührt, um eine homogene Durchmischung zu erreichen.
15. Vor allem bei der Probenahme vor dem Filter des Vergasers kann es vorkommen, dass sich feine Partikel in der Probe befinden. Darum wird die Probe in einem dicht verschlossenen Gefäß für einige Stunden gelagert, damit sich Festkörper absetzen können.
16. Ein Teil der Probe wird mit einer Pipette abgezogen und in einem Probengefäß aufbewahrt, der Rest kann entsorgt werden.

In Abbildung 6-1 sind zwei Flüssigproben in den Aufbewahrungsgefäßen zu sehen.



**Abbildung 6-1: Flüssigproben des Vergasergases**

## 6.2 Analyse der Flüssigproben

Die flüssigen Proben werden im GC-PFPD mit der in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Methode analysiert. Dabei wird je 1 µl der Probe in den Injektor des GC injiziert. Jede Flüssigprobe wurde mindestens dreifach analysiert, um eine Fehlmessung ausschließen zu können.

Der GC muss mindestens eine Stunde vor der Analyse in Betrieb genommen werden, damit sich die Temperaturen der beheizten Teile (Injektor, Säulenofen, Detektor) stabilisieren können, bei häufiger Verwendung des GC sollte das Gerät dauerhaft in Betrieb bleiben.

Die Komponenten wurden mit flüssigen Standards kalibriert, darum werden die Ergebnisse von der GC-Software als Konzentration in der Flüssigphase  $y_{\text{Probe}}$  in µl/l Lösungsmittel bzw. als Massenkonzentration in der Flüssigphase  $c_{\text{Probe}}$  in µg/l Lösungsmittel ausgegeben. Diese muss in eine Konzentration in der trockenen Gasphase umgerechnet werden.

### Umrechnung der Konzentration der Komponenten in der Flüssigprobe in eine Stoffmengenkonzentration in der Gasphase

Die Konzentration  $y_{\text{Probe}}$  der Verbindungen Thiophen, 2-Methylthiophen und 3-Methylthiophen wird von der GC-Software in µl/l Flüssigprobe ausgegeben. Bei der Komponente Benzothiophen erfolgt die Angabe der Konzentration  $c_{\text{Probe}}$  in µg/l weil dieser Stoff bei Raumtemperatur fest vorliegt und die Mischung der Standards durch Auflösen einer definierten Masse in Lösungsmittel hergestellt wurden.

Das Volumen der Flüssigprobe bzw. des Gases werden nach Gl. 6-1 und Gl. 6-2 in die Stoffmenge  $n$  in mol umgerechnet.

In Gl. 6-1 wird der Einfluss der von den Standardbedingungen abweichenden Temperatur und des Drucks sowie der Einfluss von gelösten Verbindungen auf die Dichte und die Molare Masse von Isopropanol vernachlässigt, weil sie als gering in Bezug auf andere Messabweichungen angenommen werden.

$$n_{\text{Probe}} = \frac{V_{\text{Probe}} \cdot \rho_{\text{IPA}}}{M_{\text{IPA}}} \quad \text{Gl. 6-1}$$

$n_{\text{Probe}}$       Stoffmenge der Flüssigprobe [mol]

$V_{\text{Probe}}$       Volumen der Flüssigprobe [ml]

$\rho_{\text{IPA}}$       Dichte von Isopropanol bei Standardbedingungen [g/ml]

$M_{\text{IPA}}$       Molare Masse von Isopropanol [g/mol]

Die Berechnung der Stoffmenge des durch die Probenahmekolonne gesaugten Gases aus dem Volumen erfolgt mit dem idealen Gasgesetz nach Gl. 6-2:

$$n_{Gas} = \frac{V_{Gas} \cdot p_{amb}}{R \cdot T_{amb}} \quad \text{Gl. 6-2}$$

$n_{Gas}$	Stoffmenge des Gases [mol]
$V_{Gas}$	Volumen des abgesaugten Gases [m <sup>3</sup> ]
$p_{amb}$	Umgebungsdruck [Pa]
$T_{amb}$	Umgebungstemperatur [K]
$R$	allgemeine Gaskonstante [J/mol K]

Die Umrechnung in den Stoffmengenanteil  $x$  in ppm erfolgt für die Komponenten Thiophen, 2-Methylthiophen und 3-Methylthiophen nach Gl. 6-3. Dazu werden die Stoffmengen der Flüssigprobe  $n_{Probe}$  und die Stoffmenge des durch die Flüssigprobe gesaugten Gases  $n_{Gas}$  ins Verhältnis gesetzt. Die Umrechnung der Größe  $y_{Probe}$  [μl/l] in den Stoffmengenanteil  $x$  [mol/mol] erfolgt mit der molaren Masse und der Dichte von Isopropanol und der jeweiligen Komponente.

$$x = \frac{y_{Probe} \cdot n_{Probe}}{n_{Gas}} \cdot \frac{M_{IPA}}{\rho_{IPA}} \cdot \frac{\rho_{Komponente}}{M_{Komponente}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

$x$	Stoffmengenanteil der Komponente im Gas [ppm]
$y_{Probe}$	Volumenkonzentration der Komponente in der Flüssigprobe [μl/l]
$M_{IPA}$	Molare Masse von Isopropanol [g/mol]
$M_{Komponente}$	Molare Masse der Komponente [g/mol]
$\rho_{Komponente}$	Dichte der Komponente [g/ml]
$\rho_{IPA}$	Dichte von Isopropanol [g/ml]

Analog dazu erfolgt die Umrechnung für die Komponente Dibenzothiophen nach Gl. 6-4:

$$x = \frac{c_{Probe} \cdot n_{Probe}}{n_{Gas}} \cdot \frac{M_{IPA}}{\rho_{IPA}} \cdot \frac{1}{M_{Benzothiophen}} \quad \text{Gl. 6-4}$$

$c_{Probe}$	Massenkonzentration von Dibenzothiophen in der Flüssigprobe [μg/l]
-------------	--

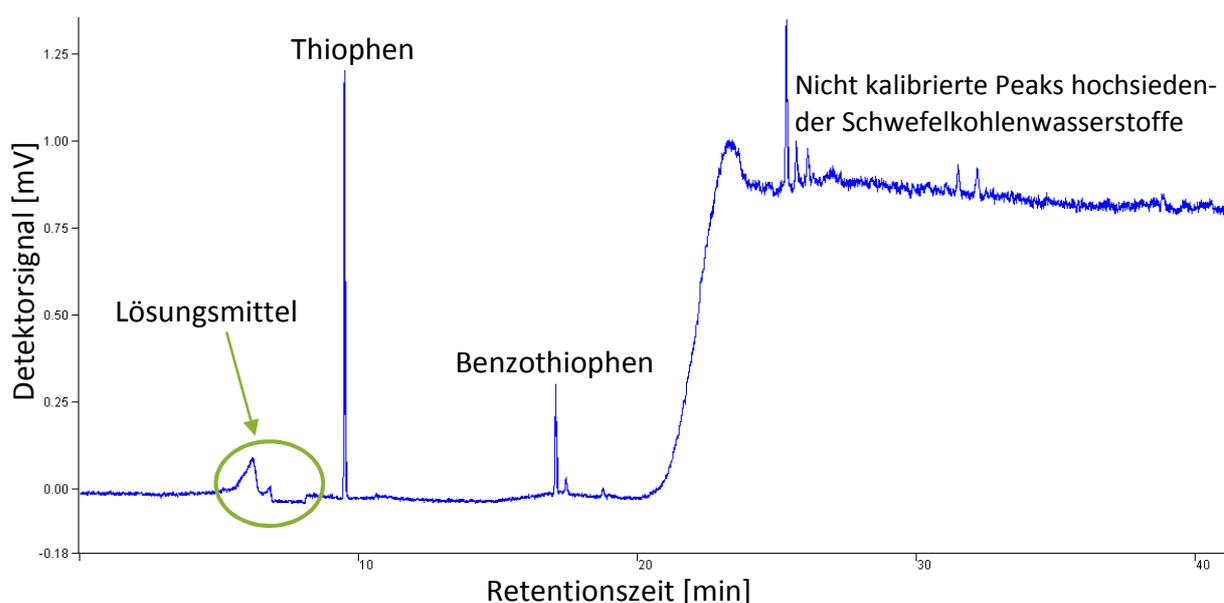
Die verwendeten Stoffwerte der Stoffe sind in Tabelle 6-1 zu finden, die Werte sind [25] entnommen worden.

**Tabelle 6-1: verwendete Stoffwerte**

Komponente	Dichte [g/ml]	Molare Masse [g/mol]
Isopropanol	0,78	60,10
Thiophen	1,06	84,14
2-Methylthiophen	1,014	98,17
3-Methylthiophen	1,016	98,17
Benzothiophen	-	134,2

### Beispielchromatogramm

In Abbildung 6-2 ist ein Beispiel für ein Chromatogramm einer Analyse einer Flüssigprobe aus der Probenahme nach dem Filter des Vergasers dargestellt. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten während dem Ablauf der Analysemethode aufgetragen, auf der Ordinate ist das Detektorsignal in mV zu dargestellt. Bei dieser Analyse wurden die Peaks von Thiophen und Benzothiophen detektiert. Die Schwankungen des Detektorsignals nach 7 Minuten sind auf das Lösungsmittel Isopropanol zurückzuführen. Nach ca. 22 Minuten kommt es zum Anstieg des Signals, was mit dem Aufheizen der Säule zusammenhängt. Die Peaks nach dem Anstieg des Signals sind hochsiedende organische Schwefelverbindungen wie Dibenzothiophen, die aber nicht kalibriert werden konnten (siehe Kapitel 5.1.4).



**Abbildung 6-2: Chromatogramm einer Analyse**

### 6.3 Messungen vor dem Filter

An der in Kapitel 5.3 beschriebenen Probenahmestelle vor dem Heißgasfilter des Vergasers wurden drei Flüssigproben genommen. Die Daten der Probenahmen sind in Tabelle 6-2 angeführt.

**Tabelle 6-2: Flüssigprobenahmen vor dem Filter**

Probennummer	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Temperatur Probenahmestelle [°C]	330	320	336
Dauer der Probenahme [min]	85	290	200
Temperatur Wasserbecken [°C]	5	6	12
Temperatur Isopropanolbecken [°C]	-12	-15	-14
Abgesaugtes Gasvolumen [l]	98,6	231,2	297,0
Volumen Lösungsmittel [ml]	930	1100	905
Verhältnis Gas zu Flüssigkeit [l/l]	106	210	328
Anmerkung	2 Waschflaschen in Wasserbecken, Fritte in letzter Waschflasche verwendet	Fritten in jeweils letzter Waschflasche in Wasser- und Isopropanolbecken	nur Kühlakus, kein Eis in Wasserbecken

Bei den ersten beiden Probenahmen sind zur Erhöhung der Stoffaustauschfläche Fritten in den Gaswaschflaschen verwendet worden. Die Fritten froren durch die Kondensation von Teeren in den Fritten manchmal zu, darum wurde bei den weiteren Probenahmen auf den Einsatz von Fritten verzichtet.

Die Ergebnisse der Analysen der drei Proben sind in Tabelle 6-3 bis Tabelle 6-5 dargestellt. Die einzelnen Proben wurden mehrfach analysiert, um Fehlmessungen auszuschließen. Aus

den einzelnen Analyseergebnissen wurden nach Gl. 6-5 und Gl. 6-6 jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gl. 6-5}$$

$\bar{x}$  arithmetischer Mittelwert [ppm]

n Anzahl der durchgeführten Analysen [-]

$x_i$  Ergebnis der Analyse i [ppm]

Gl. 6-6

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

s empirische Standardabweichung [ppm]

**Tabelle 6-3: Ergebnisse GC-Analyse Probe 1**

Schwefelkomponente	Thiophen	2-Methyl- thiophen	3-Methyl- thiophen	Benzothio- phen
Ergebnis Analyse 1 [ppm]	0,43	0,00	0,00	0,09
Ergebnis Analyse 2 [ppm]	0,35	0,00	0,00	0,06
Mittelwert $\bar{x}$ [ppm]	0,39	0,00	0,00	0,08
Standardabweichung s [ppm]	0,057	0,000	0,000	0,020

**Tabelle 6-4: Ergebnisse GC-Analyse Probe 2**

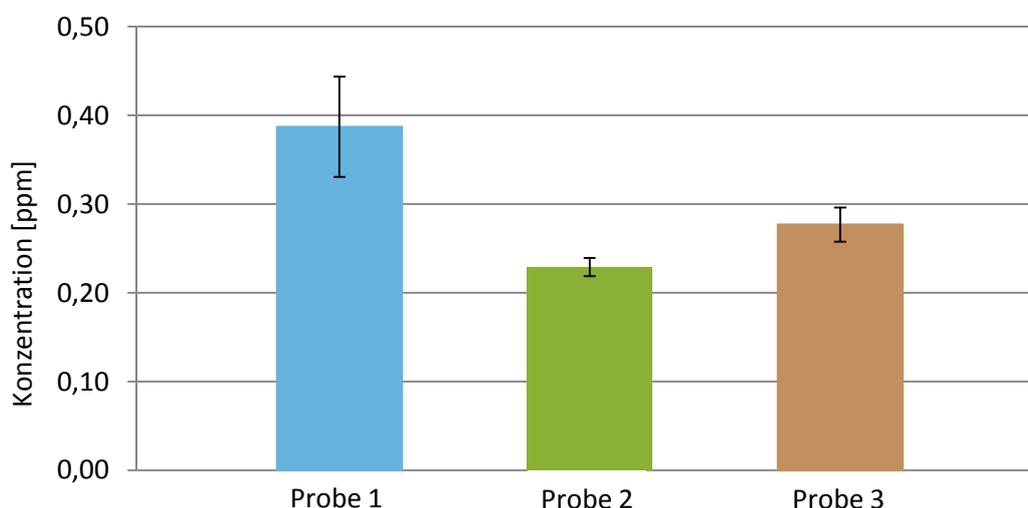
Schwefelkomponente	Thiophen	2-Methyl- thiophen	3-Methyl- thiophen	Benzothio- phen
Ergebnis Analyse 1 [ppm]	0,24	0,00	0,00	0,06
Ergebnis Analyse 2 [ppm]	0,22	0,00	0,00	0,04
Ergebnis Analyse 3 [ppm]	0,22	0,00	0,00	0,04
Ergebnis Analyse 4 [ppm]	0,23	0,00	0,00	0,05
Mittelwert $\bar{x}$ [ppm]	0,23	0,00	0,00	0,05
Standardabweichung s [ppm]	0,010	0,000	0,000	0,008

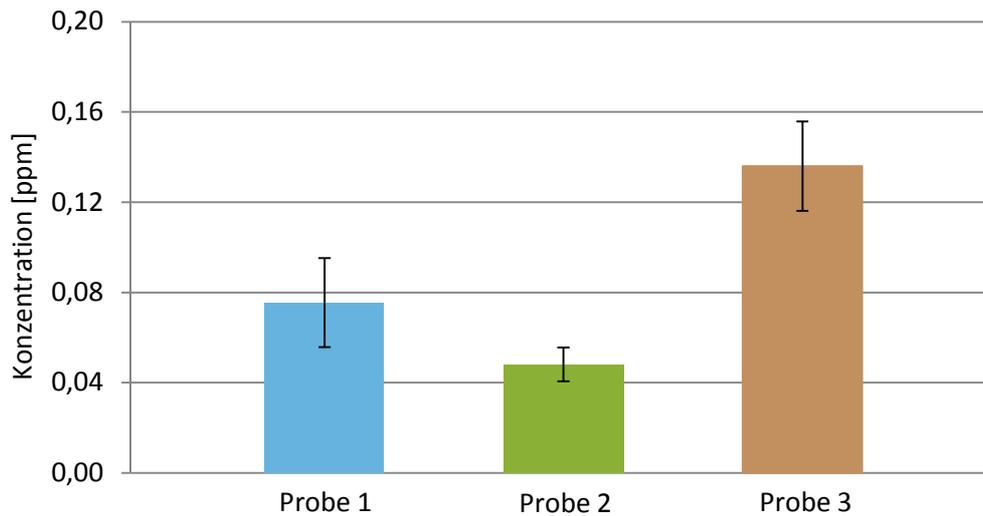
**Tabelle 6-5: Ergebnisse GC-Analyse Probe 3**

Schwefelkomponente	Thiophen	2-Methylthiophen	3-Methylthiophen	Benzothiophen
Ergebnis Analyse 1 [ppm]	0,30	0,00	0,03	0,12
Ergebnis Analyse 2 [ppm]	0,26	0,00	0,00	0,14
Ergebnis Analyse 3 [ppm]	0,27	0,00	0,00	0,16
Mittelwert $\bar{x}$ [ppm]	0,28	0,00	0,01	0,14
Standardabweichung $s$ [ppm]	0,019	0,000	0,017	0,020

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, dass die Komponenten Thiophen und Benzothiophen in messbaren Konzentrationen im Synthesegas vor dem Filter des Vergasers auftreten. Die Konzentrationen der Komponenten 2- und 3-Methylthiophen im Gas sind sehr gering und mit dieser Methode nicht messbar.

In Abbildung 6-3 sind die gemessenen Konzentrationen von Thiophen in den drei Proben vor dem Heißgasfilter des Vergasers dargestellt. Die Werte liegen zwischen 0,23 und 0,39 ppm. Ebenfalls dargestellt sind die Standardabweichungen aus den Analysen der Proben. Bei Probe 1 wurden nur zwei Analysen durchgeführt, weshalb die Standardabweichung im Vergleich zu den Proben 2 bzw. 3 größer ist.

**Abbildung 6-3: Konzentration von Thiophen im Synthesegas vor dem Filter**



**Abbildung 6-4: Konzentration von Dibenzothiophen im Synthesegas vor dem Filter**

Abbildung 6-4 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der Konzentrationen von Dibenzothiophen anhand der Proben vor dem Filter des Vergasers. Die gemessenen Werte sind deutlich geringer als jene von Thiophen und bewegen sich zwischen 0,05 und 0,14 ppm.

Die Probenahmen erfolgten zu unterschiedlichen Zeitpunkten, dennoch konnten Schwefelkonzentrationen gemessen werden, die in der gleichen Größenordnung liegen. Das Produktgas des Laborvergasers enthält also bei stabilem Betrieb vor dem Heißgasfilter typischerweise die oben ersichtlichen Konzentrationen an organischen Schwefelverbindungen.

## 6.4 Messungen nach dem Filter

Die zweite Probenahmestelle befindet sich nach dem Filter des Vergasers. Die Probenahmen an dieser Stelle sind wie in Tabelle 6-6 angegeben durchgeführt worden, es wurden wie vor dem Filter drei Proben genommen.

**Tabelle 6-6: Flüssigprobenahmen nach dem Heißgasfilter**

Probennummer	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Dauer der Probenahme [min]	111	216	196
Temperatur Wasserbecken [°C]	22	5	5
Temperatur Isopropanolbecken [°C]	-18	-20	-13
Abgesaugtes Gasvolumen [l]	65,0	199,0	208,2
Volumen Lösungsmittel [ml]	730	1000	970
Verhältnis Gas zu Flüssigkeit [l/l]	89	199	215
Anmerkung	2 Waschflaschen in ungekühltem Wasserbecken, Fritte in letzten beiden Waschflaschen verwendet	2 Waschflaschen in Wasserbecken, Fritte in letzten beiden Waschflaschen verwendet	

Bei den ersten beiden Probenahmen kam es zu Problemen mit den Fritten in den Gaswaschflaschen. Wenn der Volumenstrom abnahm, wurde die Probenahme unterbrochen, die Waschflascheneinsätze mit Fritten wurden mit Aceton gespült bevor die Probenahme fortgesetzt wurde. Bei Probe 4 kam es zu einer Unterbrechung, bei Probe 5 zu zwei Unterbrechungen.

Die Ergebnisse der Analysen der einzelnen Proben sind in Tabelle 6-7 bis Tabelle 6-9 zu sehen.

**Tabelle 6-7: Ergebnisse GC-Analyse Probe 4**

<b>Schwefelkomponente</b>	<b>Thiophen</b>	<b>2-Methyl- thiophen</b>	<b>3-Methyl- thiophen</b>	<b>Benzothio- phen</b>
Ergebnis Analyse 1 [ppm]	0,69	0,00	0,00	0,11
Ergebnis Analyse 2 [ppm]	0,78	0,00	0,00	0,12
Ergebnis Analyse 3 [ppm]	0,74	0,00	0,00	0,08
Mittelwert $\bar{x}$ [ppm]	0,74	0,00	0,00	0,10
Standardabweichung $s$ [ppm]	0,046	0,000	0,000	0,022

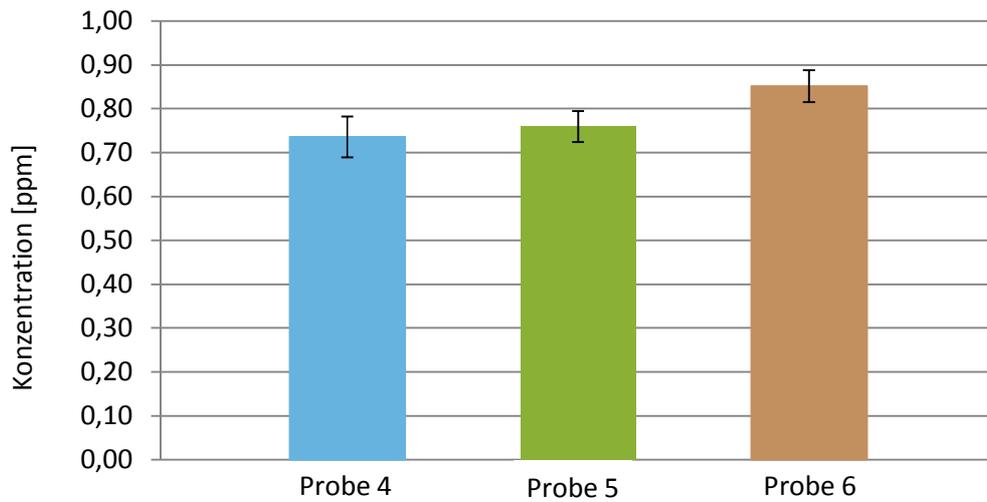
**Tabelle 6-8: Ergebnisse GC-Analyse Probe 5**

<b>Schwefelkomponente</b>	<b>Thiophen</b>	<b>2-Methyl- thiophen</b>	<b>3-Methyl- thiophen</b>	<b>Benzothio- phen</b>
Ergebnis Analyse 1 [ppm]	0,72	0,00	0,00	0,15
Ergebnis Analyse 2 [ppm]	0,75	0,00	0,00	0,15
Ergebnis Analyse 3 [ppm]	0,76	0,01	0,07	0,22
Ergebnis Analyse 4 [ppm]	0,81	0,01	0,07	0,19
Mittelwert $\bar{x}$ [ppm]	0,76	0,01	0,04	0,18
Standardabweichung $s$ [ppm]	0,035	0,006	0,042	0,036

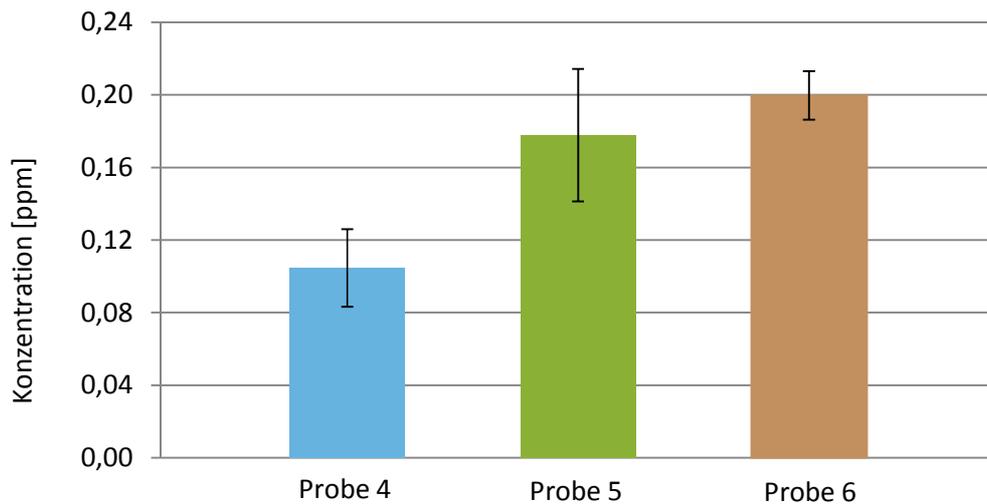
**Tabelle 6-9: Ergebnisse GC-Analyse Probe 6**

<b>Schwefelkomponente</b>	<b>Thiophen</b>	<b>2-Methyl- thiophen</b>	<b>3-Methyl- thiophen</b>	<b>Benzothio- phen</b>
Ergebnis Analyse 1 [ppm]	0,90	0,01	0,04	0,22
Ergebnis Analyse 2 [ppm]	0,84	0,00	0,00	0,19
Ergebnis Analyse 3 [ppm]	0,85	0,00	0,00	0,19
Ergebnis Analyse 4 [ppm]	0,82	0,00	0,00	0,19
Mittelwert $\bar{x}$ [ppm]	0,85	0,00	0,01	0,20
Standardabweichung $s$ [ppm]	0,037	0,007	0,020	0,013

Wie in den Proben vor dem Filter des Vergasers treten 2- und 3-Methylthiophen nur in sehr geringen oder nicht messbaren Konzentrationen auf. Thiophen und Benzothiophen können, wie in Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6 zu sehen ist, reproduzierbar gemessen werden.



**Abbildung 6-5: Konzentration von Thiophen im Synthesegas nach dem Filter**



**Abbildung 6-6: Konzentration von Dibenzothiophen im Synthesegas nach dem Filter**

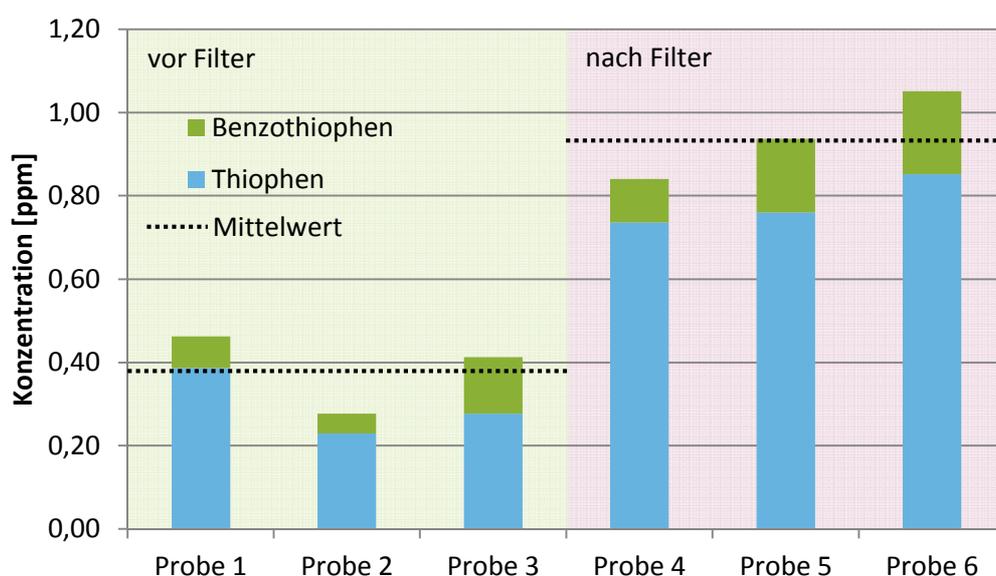
Die Konzentration von Thiophen liegt zwischen 0,74 und 0,85 ppm, die von Benzothiophen zwischen 0,10 und 0,20 ppm.

## 6.5 Vergleich der Messergebnisse vor und nach dem Filter

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde neben den organischen Schwefelverbindungen auch die Konzentration von Schwefelwasserstoff im Synthesegas vor und nach dem Filter des Vergasers gemessen. Die Ergebnisse der  $H_2S$ -Messungen werden ergänzend zu den Messungen von organischen Schwefelverbindungen in diesem Kapitel gegenübergestellt und diskutiert.

### 6.5.1 Organische Schwefelverbindungen

Der Vergleich der Konzentrationen von organischen Schwefelverbindungen vor und nach dem Heißgasfilter des Vergasers zeigt wie in Abbildung 6-7 zu sehen, dass die Konzentrationen vor dem Filter des Vergasers im Mittel um mehr als 50 % geringer sind als nach dem Filter des Vergasers.



**Abbildung 6-7: Vergleich der Konzentrationen organischer Schwefelverbindungen vor und nach dem Heißgasfilter**

Das heißt, dass sich im Filter die Konzentration der organischen Schwefelverbindungen erhöht. Der Heißgasfilter des Vergasers hat ein Volumen von 28 l [26], was eine Verweilzeit des Gases im Filter bei 350 °C von ca. 2 min ergibt. Die Verweilzeit des Synthesegases im Vergaser beträgt laut [11] ca. 30 s. Die Temperatur im Freeboard des Vergasers beträgt zwischen 750 °C und 800 °C.

Der Anstieg der Konzentration organischer Schwefelverbindungen kann mit folgenden Einflussgrößen zusammenhängen:

- Verändertes chemisches Gleichgewicht bei 350 °C im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht bei 750 bis 800 °C im Freeboard des Vergasers
- Relativ lange Verweilzeit im Heißgasfilter des Vergasers
- Reaktiver Koks im Filter

### 6.5.2 Schwefelwasserstoff

Die Gaszusammensetzung und die Konzentration von Schwefelwasserstoff wurden vor und nach dem Filter gemessen. Es wurden zwei Messungen über jeweils mehrere Stunden durchgeführt, dabei befand sich der Vergaser im Standardbetriebspunkt. Die Permanentgaszusammensetzung änderte sich zwischen den Messpunkten vor und nach dem Heißgasfilter nur in geringem Ausmaß. Die in der Analyse der Gaszusammensetzung auftretenden Schwankungen waren bei der Analyse nach dem Filter viel kleiner, denn im Filter kommt es zu einer Durchmischung des Gases.

Die gemessene H<sub>2</sub>S-Konzentration ist bei beiden Messungen vor dem Filter um 1 ppm höher als danach. Die H<sub>2</sub>S-Konzentration nach dem Filter beträgt bei den Messungen 21,8 ppm und 16,5 ppm. Die beiden Messungen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt, dazwischen lag ein Zeitraum von mehreren Wochen. Werte in dieser Größenordnung werden auch im Langzeitbetrieb des Vergasers üblicherweise gemessen. Das deutet darauf hin, dass im Filter Schwefelwasserstoff vom Koks adsorbiert wird oder sich der Schwefelwasserstoff in organische Schwefelverbindungen umwandelt.

Der Schwefelwasserstoffgehalt im Gas ändert sich zwar während des Vergasungsbetriebs über einen Zeitraum von mehreren Tagen. Die H<sub>2</sub>S-Messungen vor und nach dem Filter wurden aber direkt aufeinanderfolgend innerhalb weniger Stunden durchgeführt. In diesem Zeitraum ändert sich der durchschnittliche H<sub>2</sub>S-Anteil im Synthesegas nicht signifikant. Nach der Messung an der ersten Messstelle wurde das Gas an der zweiten Messstelle gemessen. Um zu überprüfen, dass der H<sub>2</sub>S-Gehalt stabil blieb wurde danach noch eine kurze Kontrollmessung an der ersten Messstelle durchgeführt. Damit kann das Ergebnis der Messungen als signifikanter Unterschied bezeichnet werden, obwohl die Langzeitschwankungen der Messwerte an den Messstellen größer sind als der gemessene Unterschied zwischen den beiden Messstellen. Da die Messung mit demselben Gerät und demselben Messaufbau durchgeführt wurde, hat eine eventuell auftretende Messunsicherheit des Geräts keinen Einfluss auf das Ergebnis.

## 7. Versuche zur Hochtemperaturentschwefelung mit Restkoks aus dem Vergasungsprozess

Die Versuche zur Untersuchung der Entschwefelung mit Restkoks aus dem Vergasungsprozess wurden bei Temperaturen zwischen 350 und 850 °C durchgeführt. Des Weiteren wurde bei einem Versuch der Wasseranteil des Gases verändert, um einen möglichen Einfluss der Dampfzahl beim Vergasungsprozess zu eruieren.

Es wurden auch Versuche mit schwefelfreiem Gas durchgeführt, um die Schwefelbeladung des Restkoks und der Holzpellets zu bestimmen.

### 7.1 Versuchsmatrix

Die Versuche zur Hochtemperaturentschwefelung (HTES) sind nach der in Tabelle 7-1 dargestellten Versuchsmatrix abgewickelt worden. Die Versuche HTES 01 bis HTES 05 sind Versuche zur Beladung von Restkoks mit Schwefelwasserstoff bei konstantem Wasseranteil. HTES 07 ist ein Versuch zur thermischen Desorption ohne Schwefelwasserstoff im Gas. Beim Versuch HTES 08 wurde der Wasseranteil des Gasgemisches verringert. Der Versuchsaufbau und der Aufbau des Reaktors sind in den Kapiteln 5.4 und 5.5 beschrieben. Die Erzeugung des verwendeten Restkoks ist in Kapitel 5.6 dargestellt.

**Tabelle 7-1: Versuchsmatrix bei den Entschwefelungsversuchen**

Versuch	Reaktor- temperatur [°C]	Wasseranteil im Gasge- misch [%]	H <sub>2</sub> S-Konzentration im Gasgemisch [ppm]	Anmerkung
HTES 01	850	34,8	147,6	
HTES 02	750	34,8	147,6	
HTES 03	650	34,8	147,6	
HTES 04	550	34,8	147,6	
HTES 05	450	34,8	147,6	
HTES 06	350	34,8	147,6	
HTES 07	350	34,8	0,0	Desorption
HTES 08	350	20,0	147,6	Verringerung H <sub>2</sub> O
HTES 09	850	35,0	0,0	Vergasung Restkoks
HTES 10	850	35,0	0,0	Vergasung Holzpellets

HTES 09 und HTES 10 sind keine Entschwefelungsversuche im engeren Sinn. Bei diesen Versuchen wurden Restkoks bzw. Holzpellets in den Reaktor gefüllt und unter einer Stickstoff-Wasserdampfatmosfera bei 850 °C Reaktortemperatur vergast. Bei diesen Versuchen soll die bei der Vergasung entstehende H<sub>2</sub>S-Menge ermittelt werden.

## 7.2 Zusammensetzung des Gasgemisches

Die Versuche werden wie bereits erwähnt mit einem Gasgemisch durchgeführt, das mit einer mobilen Gasregelstrecke hergestellt wird. Die Funktionsweise und der Aufbau der Gasregelstrecke sind bereits in Kapitel 5.4 beschrieben.

Die bei den Versuchen verwendete Gaszusammensetzung entspricht der typischen Gaszusammensetzung des Synthesegases aus dem Laborvergaser. Der Gasvolumenstrom entspricht einem Fünftel des Volumenstroms des Laborvergasers. Der verringerte Volumenstrom wurde gewählt, um im Entschwefelungsreaktor bei hohen Temperaturen ein homogeneres Temperaturprofil zu erreichen, denn in der Zuleitung kann das Gas nur auf 400 °C vorgewärmt werden. Außerdem erhöht sich durch den reduzierten Volumenstrom die Verweilzeit im Entschwefelungsreaktor, es sinkt der Gasverbrauch bei den Versuchen.

Das H<sub>2</sub>S-Prüfgas weist eine H<sub>2</sub>S-Konzentration von 2943 ppm auf (siehe Anhang). Die Konzentration von H<sub>2</sub>S im trockenen Gasgemisch wurde mit 147,6 ppm festgelegt, da ein Wert in dieser Größenordnung bei der Vergasung von Holzhackschnitzel zu erwarten ist.

In Tabelle 7-2 ist die verwendete Gaszusammensetzung dargestellt. Neben dem vorgegebenen Volumenstrom sind auch die tatsächlich auftretenden Volumenströme und die prozentuelle Zusammensetzung des trockenen und feuchten Gases angeführt.

**Tabelle 7-2: Gaszusammensetzung bei den Versuchen HTES 01 bis HTES 08**

Gas	Eingestellter Volumenstrom [Nl/min]	Gemessener Volumenstrom [Nml/min]	Trockene Gas- zusammensetzung [%]	Feuchte Gas- zusammensetzung [%]
N <sub>2</sub>	0,39	412,7	19,33	12,60
CO	0,22	232,2	10,88	7,09
CO <sub>2</sub>	0,43	461,4	21,61	14,09
H <sub>2</sub>	0,77	803,8	37,65	24,55
CH <sub>4</sub>	0,11	117,8	5,52	3,60
Prüfgas	0,10	107,1	5,01	3,27
Wassergehalt	34,8 %			34,80

Die verwendete Gaszusammensetzung mit einem Volumenstrom von 2,17 NI/min ergibt eine Raumgeschwindigkeit GHSV (Gas Hourly Space Velocity) von ca.  $600 \text{ h}^{-1}$  im Entschwefelungsreaktor.

### 7.3 Vorgehensweise bei den HTES-Versuchen

Vor dem Start des Versuchs sollte überprüft werden, ob die Füllung der Gasflaschen für die Durchführung des Versuchs ausreichend ist.

Zuerst werden die Heizung des HTES-Reaktors und die Begleitheizungen der Rohrleitungen auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Nachdem die Temperatur im Reaktor stabil ist, wird die Gasregelstrecke in Betrieb genommen. Nach dem Öffnen der Ventile der Gasflaschen wird der Niederdruck der Druckminderer auf ca. 5 bar eingestellt.

An diesem Punkt seien auch einige Sicherheitsaspekte im Umgang mit den verwendeten Gasen erwähnt. Die Dichtheit der Flaschen muss nach jedem Flaschenwechsel und auch während des Betriebs regelmäßig überprüft werden. Explosionsgefahr geht von Wasserstoff und Methan aus. Insbesondere bei den giftigen Gasen Kohlenmonoxid und dem Prüfgasgemisch ist besondere Vorsicht geboten. Bei Kohlenmonoxid kann die Überprüfung des CO-Gehalts in der Luft mit einem mobilen CO-Sensor erfolgen. Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von ca. 3000 ppm im Prüfgas ruft innerhalb weniger Minuten lebensbedrohliche Vergiftungserscheinungen hervor. Schwefelwasserstoff hat jedoch einen sehr üblen, stechenden Geruch nach „faulen Eiern“ und eine geringe Geruchsschwelle. Die menschlichen Geruchsrezeptoren werden ab einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von 200 ppm betäubt, ab einer Konzentration von 100 ppm kommt es zu ersten Vergiftungserscheinungen. Bei der Wahrnehmung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruchs sind darum sofort Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen.

Der aktuelle Luftdruck muss eingegeben werden, dieser wird für die Regelung des Befeuchters der Gasregelstrecke benötigt. Die Einstellung der Volumenströme erfolgt nach Tabelle 7-2 am Touchpanel der Gasregelstrecke. Danach wird der gewünschte Wasseranteil im Gasgemisch eingegeben. Nachdem die Werte stabil sind, kann nach dem Öffnen der Kugelhähne in den Leitungen zum Entschwefelungsreaktor und vom Reaktor zur Fackel der Gasstrom auf den Reaktor geleitet werden.

Die Gasanalyse nach dem HTES-Reaktor wird gestartet, in dem die Gaspumpe und der Monocolor 1N (Messbereich II, 0-320 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ) eingeschaltet werden. Der Entschwefelungsreaktor muss jetzt für einige Stunden beschwefelt werden. Wenn der Wert des Schwefelwasserstoffs 3-4 h konstant ist und der Ausgangskonzentration entspricht, kann der Versuch gestartet werden.

Der Restkoks wird vor dem Einschleusen abgewogen. Je Versuch werden 340 ml Restkoks in den Reaktor gefüllt. Beim Einschleusen des Restkoks wird dieser durch den oberen Kugelhahn der Schleuse am HTES-Reaktor eingefüllt, der obere Kugelhahn der Schleuse wird wieder verschlossen, damit kein Gas austreten kann. Durch Öffnen des unteren Kugelhahns fällt der Restkoks in den Entschwefelungsreaktor. Wie bereits erwähnt tritt im Messsignal des H<sub>2</sub>S-Messgerätes ein Zeitverzug auf. Beim Einschleusen des Koks gelangt etwas Luft mit in den Reaktor, durch die Verdünnung des Gases im Reaktor wird die H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gas geringer, was das Messergebnis verfälschen würde. Darum muss direkt nach dem Einschleusen des Koks der Messgasstrom zum Monocolor 1N am Drosselventil auf null gestellt werden. Wenn der Sauerstoffwert des Gasanalysators denselben Wert wie vor dem Einschleusen erreicht hat, was nach ca. 4-6 min der Fall ist, wurde das gesamte verdünnte Gas durch die Leitungen des Gasanalysators gesaugt. Jetzt kann der Monocolor wieder mit Messgas durchströmt werden. Diese Vorgehensweise hat auf Grund der im Vergleich langen Versuchsdauer keine Auswirkung auf das Messergebnis. Wenn aber verdünntes Messgas in den Monocolor gelangt, dann sind auf Grund der kleinen Volumenströme im Gerät die Auswirkungen auf den Messwert sehr groß und die Messung liefert keine aussagekräftigen Ergebnisse.

Nach dem Einschleusen des Restkokes läuft der Versuch mindestens so lange bis die zuvor gemessene H<sub>2</sub>S-Ausgangskonzentration wieder erreicht wird. Während des Versuchs wird das Temperaturprofil über den Reaktor aufgenommen, um die tatsächlich in der Schüttung auftretende Temperatur zu ermitteln.

Beim Beenden des Versuchs werden die Gasanalyse und die Gasströme abgeschaltet. Das in den Leitungen der Gasregelstrecke verbleibende Gas wird in die Fackel abgelassen. Der Reaktor wird unter Stickstoffspülung abgekühlt, die Spülung verhindert, dass Luft in den Reaktor gelangt und sich der heiße Restkoks entzündet.

Wenn der Reaktor ausgekühlt ist, kann der Restkoks aus dem Reaktor gesaugt werden.

## 7.4 Auswertung der Ergebnisse bei den Entschwefelungsversuchen

### Korrektur der Messwertabweichung des Monocolor 1N

Wie bereits in Kapitel 5.7.2 diskutiert, trat bei den Versuchen eine Abweichung des Messwertes des H<sub>2</sub>S-Messgerätes Monocolor 1N auf Grund der Veränderung des Volumenstroms durch die Messzelle auf. Bei der Auswertung der Versuche wurde diese Abweichung berücksichtigt. Die Korrektur erfolgte mit Hilfe des Mittelwertes des vom Messgerät angezeigten H<sub>2</sub>S-Anteils bei der Begasung des Reaktors  $x_{H_2S,Beg}$  und dem bekannten Istwert des H<sub>2</sub>S-Anteils im Gasgemisch  $x_{H_2S,ist}$  (siehe Kapitel 7.2). Die Berechnung des korrigierten, wirklich auftretenden Wertes  $x_{korrr,Drift}$  für die gesamte Versuchsdauer erfolgt nach Gl. 7-1:

$$x_{korrr,Drift} = x_{H_2S} \cdot \frac{x_{H_2S,ist}}{x_{H_2S,Beg}} \quad \text{Gl. 7-1}$$

$x_{korrr,Drift}$	um den Langzeitdrift korrigierter H <sub>2</sub> S-Anteil [ppm]
$x_{H_2S}$	aktuell auftretender H <sub>2</sub> S-Anteil [ppm]
$x_{H_2S,ist}$	Istwert des H <sub>2</sub> S-Anteils im Gasgemisch [ppm]
$x_{H_2S,Beg}$	gemessener Mittelwert des H <sub>2</sub> S-Anteils bei der Begasung [ppm]

### Korrektur der Veränderung der Gasmenge

Bei den Entschwefelungsversuchen mit hoher Temperatur im HTES-Reaktor wird der Restkoks teilweise und bei den Vergasungsversuchen vollständig vergast, was zu einer Erhöhung des Gasvolumenstroms führt. Der Anteil von Schwefelwasserstoff wird im Gas nach dem Reaktor gemessen, dessen Volumenstrom nicht direkt bekannt ist. Zur Berechnung des absolut adsorbierten H<sub>2</sub>S-Volumens aus Konzentration und Versuchszeit ist aber die genaue Kenntnis des Bezugs-Gasvolumenstroms erforderlich. Der Volumenstrom des Gases aus der Gasregelstrecke  $\dot{V}_{Gas}$  vor dem Entschwefelungsreaktor ist genau bekannt. Aus diesem Grund wird der nach dem Reaktor gemessene H<sub>2</sub>S-Anteil auf den Anteil im Gasgemisch vor dem HTES-Reaktor umgerechnet. Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe des Anteils des Stickstoffs im Gasgemisch. Der Stickstoff ist inert und passiert den Reaktor ohne Beteiligung an ablaufenden Reaktionen. Damit ist der Stickstoffanteil im Gas ein direktes Maß für den Gasvolumenstrom. Nimmt zum Beispiel der gemessene Stickstoffanteil im Gasgemisch auf die Hälfte des Ausgangswertes ab, so kann daraus geschlossen werden, dass der Gasvolumenstrom auf den doppelten Wert gestiegen ist. Vor dem Versuchsstart wird der leere

Entschwefelungsreaktor begast, der gemessene mittlere Stickstoffanteil im Gas  $x_{N_2, Beg}$  während dieses Vorgangs wird berechnet. Die Umrechnung auf die Konzentration vor dem Entschwefelungsreaktor  $x_{korr, Drift, N_2}$  aus dem bereits um den Langzeitdrift des Messgerätes korrigierten H<sub>2</sub>S-Anteil  $x_{korr, Drift}$  erfolgt nach Gl. 7-2:

$$x_{korr, Drift, N_2} = x_{korr, Drift} \cdot \frac{x_{N_2, Beg}}{x_{N_2}} \quad \text{Gl. 7-2}$$

$x_{korr, Drift, N_2}$  um Langzeitdrift und Gasmenge korrigierter H<sub>2</sub>S-Anteil [ppm]

$x_{N_2, Beg}$  gemessener Mittelwert des Stickstoffanteils bei der Begasung [%]

$x_{N_2}$  Istwert des Stickstoffanteils [%]

#### Berechnung der Beladung des Restkoks mit Schwefelwasserstoff

Bei den Entschwefelungsversuchen an Restkoks wird die Beladung als Massenanteil des adsorbierten H<sub>2</sub>S am eingebrachten Restkoks berechnet.

In einem ersten Schritt wird der Mittelwert des adsorbierten Schwefelwasserstoffs  $x_{ads, mittel}$  über den betrachteten Versuchszeitraum  $\tau$ , in dem eine H<sub>2</sub>S-Adsorption auftritt, aus dem oben korrigierten H<sub>2</sub>S-Anteilen  $x_{korr, Drift, N_2}$  berechnet.

Nach Gl. 7-3 ergibt sich daraus das adsorbierte H<sub>2</sub>S-Volumen.

$$V_{ads} = \dot{V}_{Gas} \cdot \frac{x_{ads, mittel}}{10^6} \cdot \tau \quad \text{Gl. 7-3}$$

$V_{ads}$  adsorbiertes Volumen Schwefelwasserstoff [NI]

$\dot{V}_{Gas}$  Volumenstrom des Gasgemisches [NI/min]

$x_{ads, mittel}$  Mittelwert adsorbierte H<sub>2</sub>S-Konzentration über  $\tau$  [ppm]

$\tau$  Betrachteter Zeitraum [min]

Die Berechnung der Masse des Schwefelwasserstoffs erfolgt mit Gl. 7-4.

$$m_{ads} = V_{ads} \cdot \rho_{H_2S} \quad \text{Gl. 7-4}$$

$m_{ads}$  adsorbierte Schwefelwasserstoffmasse [g]

$\rho_{H_2S}$  Dichte von H<sub>2</sub>S [g/l] (1,54 g/l)

Mit Gl. 7-5 wird die Massenbelastung des Restkoks mit adsorbiertem Schwefelwasserstoff berechnet:

$$w_{H_2S} = \frac{m_{ads}}{m_{Koks}} \cdot 10^3 \quad \text{Gl. 7-5}$$

$m_{Koks}$       Masse des Koks im Entschwefelungsreaktor [g]

$w_{H_2S}$       Massenanteil von adsorbiertem  $H_2S$  am Restkoks [mg/g]

Die Berechnung der desorbierten  $H_2S$ -Menge und der Ausgangskonzentration bei den Versuchen HTES 10 und HTES 11 erfolgt analog der oben angegebenen Berechnung.

## 7.5 Versuche zur Untersuchung des Temperatureinflusses

In dieser Versuchsgruppe (HTES 01-07) ist die Adsorption von Schwefelwasserstoff an Restkoks bei verschiedenen Temperaturen und bei konstantem Wasseranteil im Gas untersucht worden.

### 7.5.1 Versuch HTES 01

Der Versuch wurde durchgeführt um die Adsorption von Schwefelwasserstoff an Restkoks bei über 800 °C zu untersuchen. Während dem Versuch ist der Restkoks im Reaktor allerdings in einem Zeitraum von 10 h wegen der hohen Temperatur vollständig vergast. Es kann keine Aussage über die Beladung des Koks getroffen werden, darum wird der Versuch hier auch nicht angeführt.

### 7.5.2 Versuch HTES 02

Dieser Versuch wurde bei einer vorgegebenen Temperatur von 750 °C mit 34,8 % Wasseranteil im Gas durchgeführt. Es wurden 340 ml Restkoks mit einer Masse von 67,5 g in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde mit dem Gas 9 h lang begast (vor Versuchszeit 0 h), der H<sub>2</sub>S-Gehalt am Ausgang des Reaktors blieb 4,5 h lang konstant. In Abbildung 7-1 und allen folgenden Diagrammen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur der wichtigste Ausschnitt der H<sub>2</sub>S-Konzentration während des Versuchs dargestellt. Nach dem Einfüllen des Restkoks bei Versuchsstunde 0 sank die Konzentration von H<sub>2</sub>S auf ca. 100 ppm ab.

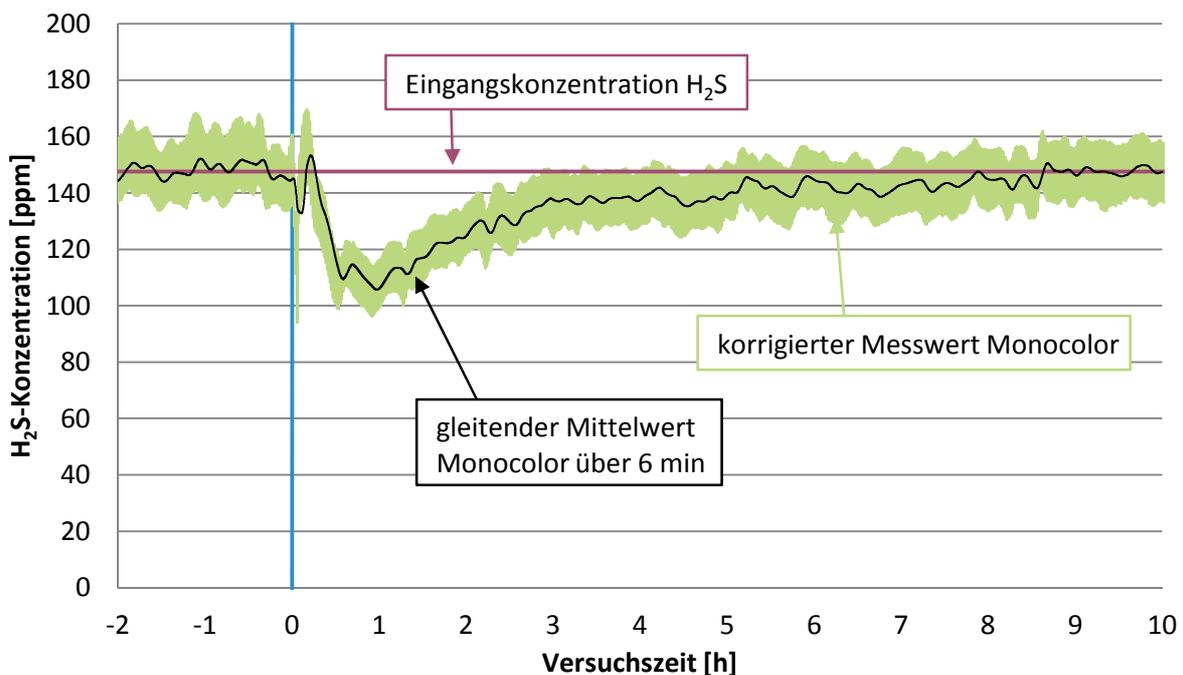


Abbildung 7-1: H<sub>2</sub>S-Konzentration HTES 02

Die Adsorption von Schwefelwasserstoff dauerte ca. 9 h an, wobei in den ersten 2 h nach dem Einschleusen des Koks bei Versuchsstunde 0 die größte Menge an H<sub>2</sub>S adsorbiert wurde. 12,6 h nach dem Einschleusen des Koks wurde der Versuch beendet.

Anhand von Abbildung 7-2 ist zu sehen, dass sich die Gaszusammensetzung nach dem Einschleusen des Koks veränderte. Zu Beginn steigen der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt im Gas kurz an, weil durch das Einschleusen des Koks Luft in den Reaktor gelangt. Im weiteren Verlauf werden flüchtige Bestandteile des Koks ausgetrieben, was zu einem kurzzeitigen Anstieg von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid führt. Während des gesamten Versuchs sind die Anteile von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> höher als vor dem Versuch, der CO- und N<sub>2</sub>-Anteil im Gas sinken hingegen leicht ab. Die Verringerung der inerten Komponente Stickstoff lässt darauf schließen, dass sich die trockene Gasmenge im Reaktor erhöht hat. Das heißt, dass während dem Versuch Koks vergast wurde. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 7.5.7 bei der Diskussion des Temperatureinflusses näher eingegangen. Die Erhöhung der Gasmenge wird in der Berechnung der adsorbierten H<sub>2</sub>S-Menge, wie in Kapitel 7.4 erklärt, berücksichtigt. Diese Korrektur ist ebenso wie die Korrektur des Langzeitdrifts des Messgeräts im in Abbildung 7-1 dargestellten Verlauf von Schwefelwasserstoff nach dem Reaktor bereits miteinbezogen.

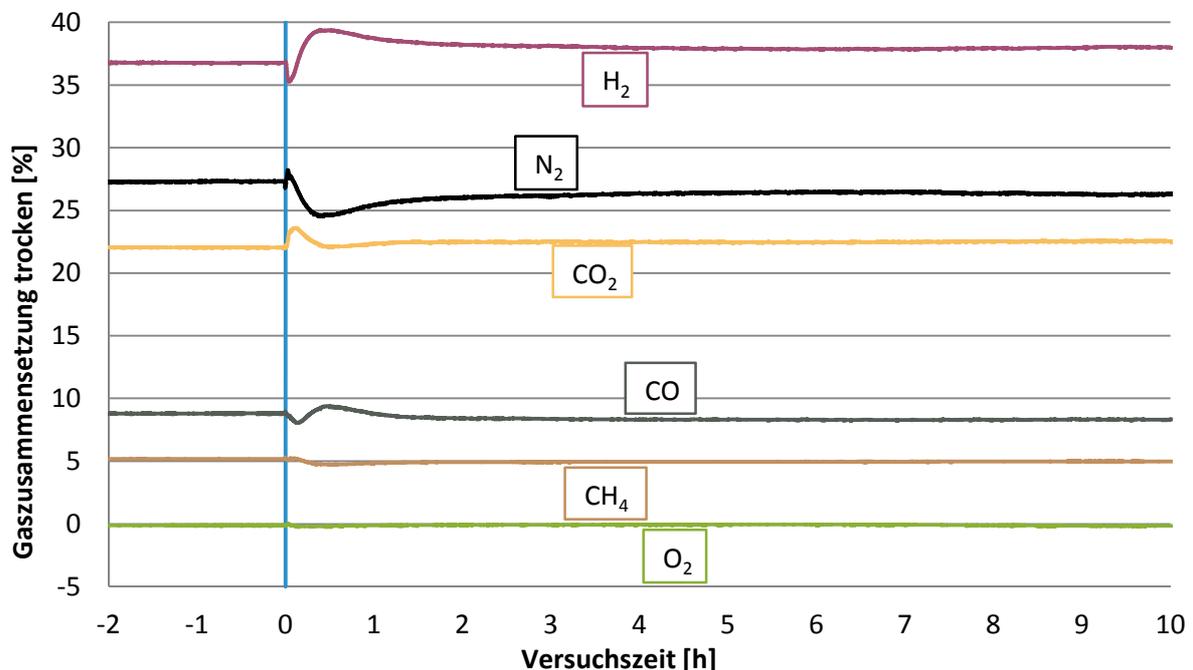
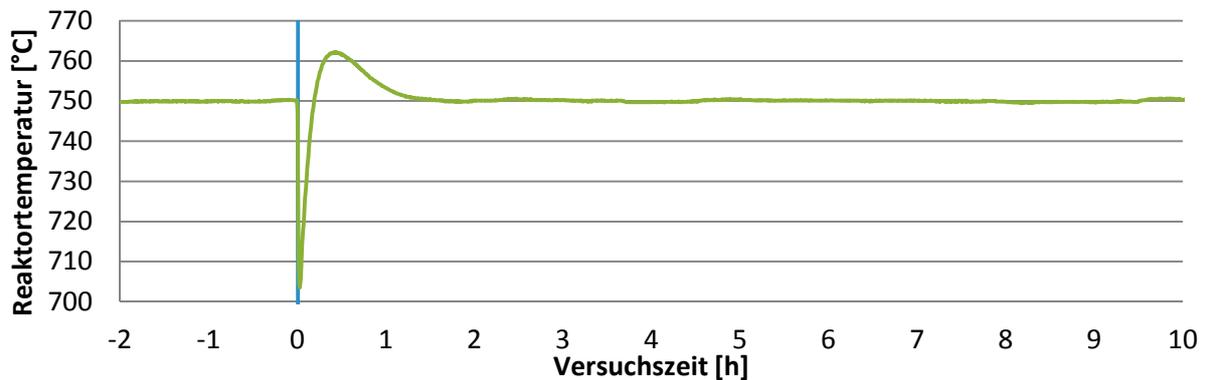


Abbildung 7-2: Gaszusammensetzung HTES 02

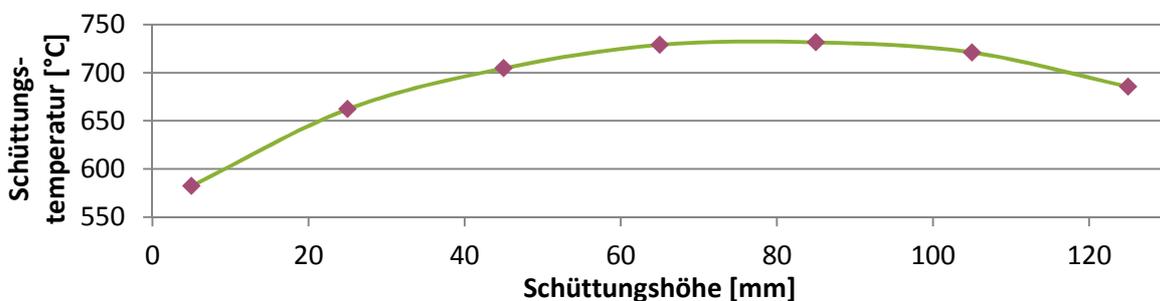
In Abbildung 7-3 ist der Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors während des Versuchs dargestellt, auf die die Heizung des Reaktors geregelt wird. Die Temperatur fällt

nach dem Einschleusen des Koks auf 705 °C ab, beim Aufheizen des Reaktors kommt es zu einem Überschwingen der Temperatur um 10 °C, nach einer Stunde ist die Temperatur im Reaktor wieder stabil. Der Temperaturabfall nach dem Einschleusen ist bei diesem Versuch am stärksten ausgeprägt, weil die Temperatur im Reaktor am höchsten ist und damit eine größere Temperaturdifferenz zum kalten Restkoks auftritt. Bei den anderen Versuchen zur Schwefeladsorption (HTES 03 bis HTES 06) tritt dieser Temperaturabfall in ähnlicher, aber etwas abgeschwächter Form auf. Die Verläufe der Reaktortemperatur der weiteren Versuche sind im Anhang zu finden.



**Abbildung 7-3: Reaktortemperaturverlauf HTES 02**

Der Temperaturverlauf im Kern der Schüttung des Entschwefelungsreaktors ist in Abbildung 7-4 zu sehen. Die maximale Temperatur liegt bei 730 °C. Am unteren Ende der Schüttung ist die Schüttungstemperatur 580 °C, weil dort das Gas mit 400 °C in den Reaktor eintritt. Die Temperatur in der Schüttung ist wegen der Gasaufwärmung nach dem Eintritt und den Wärmeverlusten des Reaktors nicht homogen. Über die Schüttung ergibt sich eine mittlere Temperatur von 688 °C.



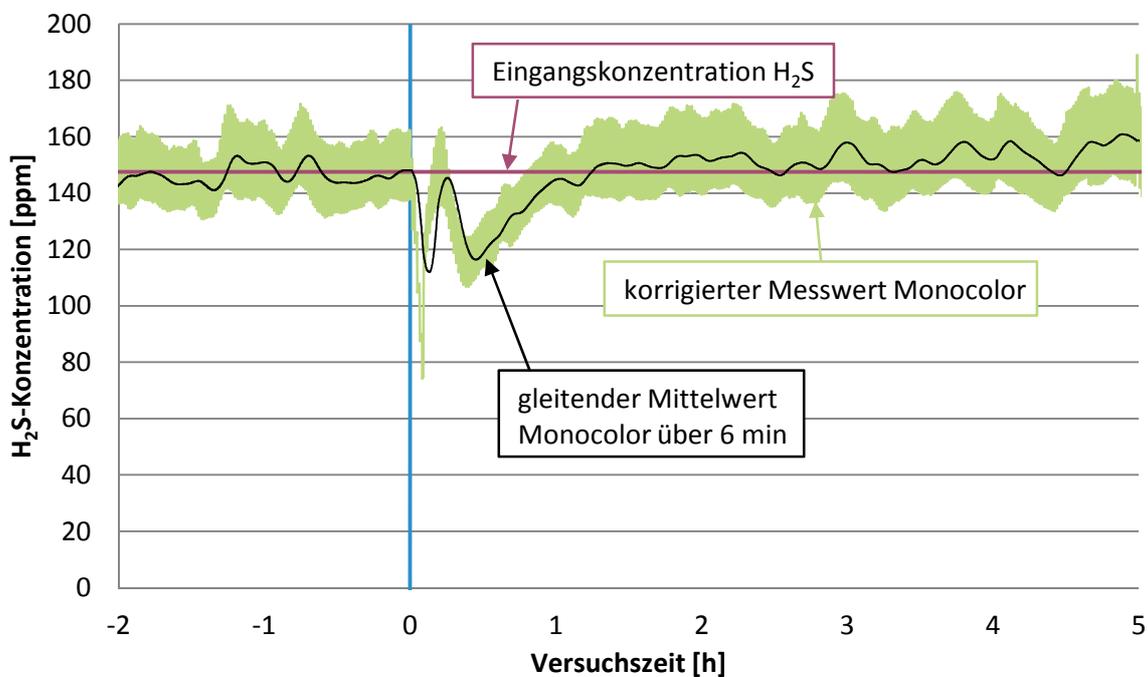
**Abbildung 7-4: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 02**

Die Auswertung der Ergebnisse wie in Kapitel 7.4 beschrieben liefert eine Beladungskapazität des Restkoks von 0,295 mg H<sub>2</sub>S/g Koks.

### 7.5.3 Versuch HTES 03

Der Versuch HTES 03 wurde bei einer Reaktortemperatur von 650 °C abgewickelt, der Wasseranteil im Gas war 34,8 %. Der Reaktor wurde über 10 h beschwefelt, vom Beschwefelungsvorgang sind 2 h in Abbildung 7-5 dargestellt. Es wurden 340 ml (75,2 g) Restkoks in den Reaktor gefüllt.

Nach dem Einschleusen des Restkoks sank die H<sub>2</sub>S-Konzentration auf 115 ppm, der Anstieg auf die Eingangskonzentration erfolgte im Vergleich zu HTES 02 sehr schnell, nach 1,5 Stunden ist vom Restkoks kein Schwefelwasserstoff mehr adsorbiert worden.



**Abbildung 7-5: H<sub>2</sub>S-Konzentration HTES 03**

Die trockene Gaszusammensetzung veränderte sich wie in Abbildung 7-6 zu sehen mit dem Versuchstart nur geringfügig, es ist wiederum ein leichter Anstieg von Wasserstoff um 0,6 Prozentpunkte und von Kohlendioxid um 0,7 Prozentpunkte feststellbar, die Konzentration von Kohlenmonoxid sinkt hingegen um ca. 0,9 Prozentpunkte.

Bei diesem Versuch konnte aus technischen Gründen kein Temperaturprofil aufgenommen werden. Die mittlere Temperatur im Reaktor wurde auf Grund der mittleren Schüttungstemperaturen der Versuche HTES 02 und HTES 03 mit 595 °C abgeschätzt.

Die adsorbierte H<sub>2</sub>S-Menge fällt bei diesem Versuch wie bereits in Abbildung 7-5 ersichtlich sehr gering aus. Die Auswertung ergibt eine Beladung des Restkoks mit Schwefelwasserstoff von 0,022 mg H<sub>2</sub>S/g Koks. Dieser Wert ist um eine Größenordnung geringer als jener bei Versuch HTES 02 mit einer um 100 K höheren Temperatur.

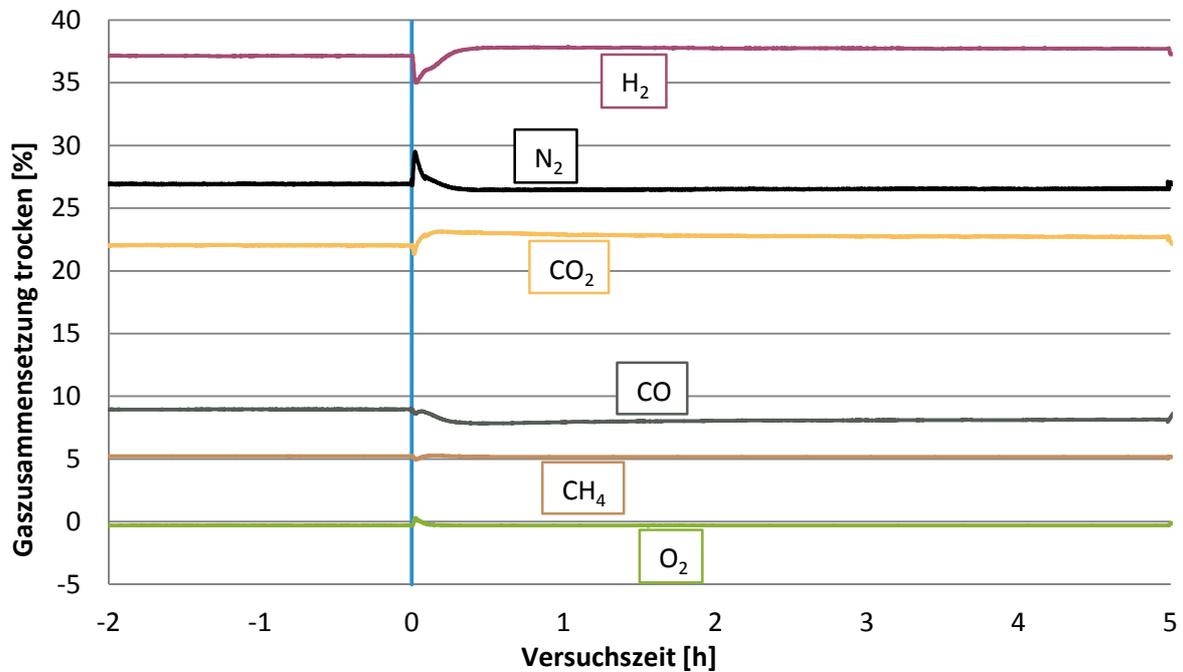


Abbildung 7-6: Gaszusammensetzung HTES 03

### 7.5.4 Versuch HTES 04

Die Vorgabetemperatur bei diesem Versuch ist 550 °C. Abbildung 7-7 zeigt die Konzentration von H<sub>2</sub>S während des Versuchs. Die Beschwefelung des Reaktors ist über einen Zeitraum von 15 h erfolgt, wovon 2 h in Abbildung 7-7 dargestellt sind. Nach dem Einschleusen von 340 ml (75,2 g) Restkoks in den Reaktor sank die H<sub>2</sub>S-Konzentration auf rund 90 ppm ab.

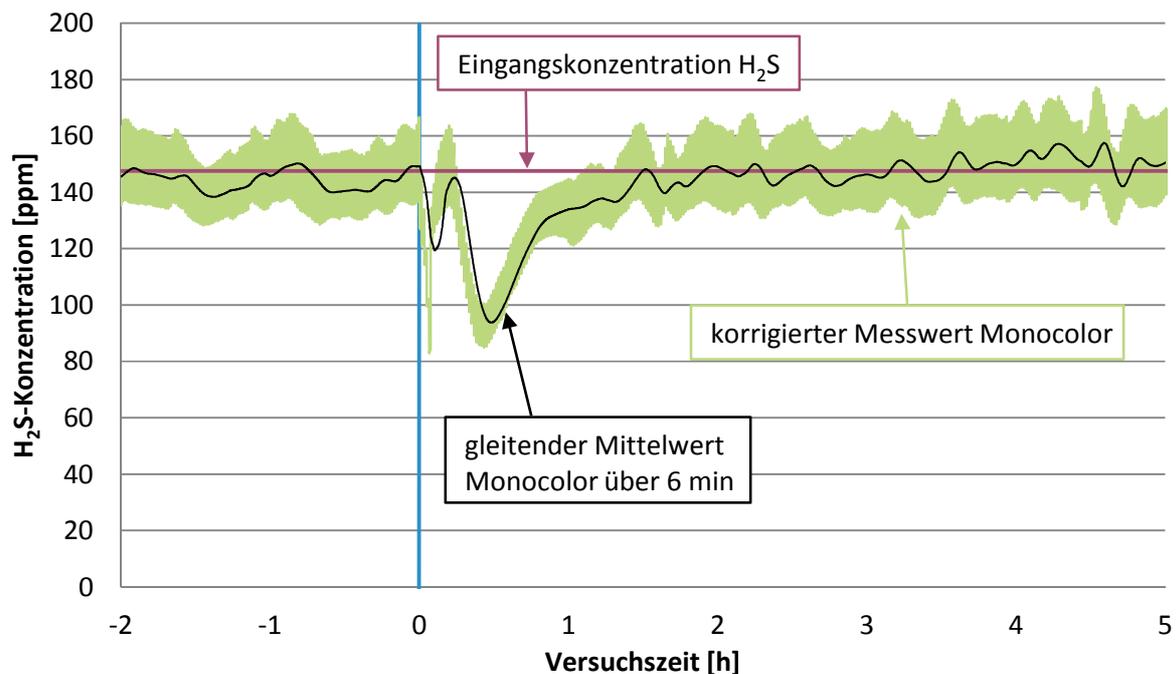


Abbildung 7-7: H<sub>2</sub>S-Konzentration HTES 04

Die mittlere Temperatur in der Schüttung des Reaktors liegt bei 510 °C, siehe Abbildung 7-8. Die Gaszusammensetzung hat sich bei diesem Versuch und bei den folglich beschriebenen Versuchen HTES 05 und 06 wegen der geringeren Reaktivität auf Grund der niedrigen Temperatur nicht verändert, warum diese hier nicht dargestellt werden. Die Diagramme der gemessenen Gaszusammensetzungen während der Versuche sind zur Vollständigkeit der Daten im Anhang zu finden.

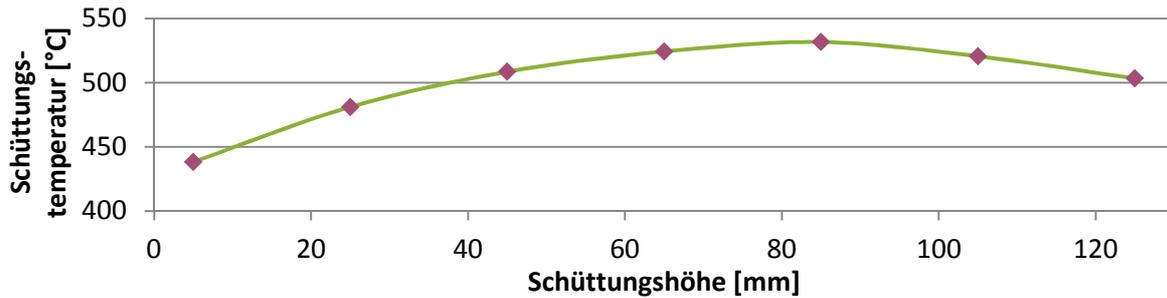


Abbildung 7-8: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 04

Die Auswertung ergab eine Beladung des Restkoks von 0,082 mg H<sub>2</sub>S/g Koks, was einem Anstieg im Vergleich zum Versuch HTES 03 bei 650 °C bedeutet.

### 7.5.5 Versuch HTES 05

Die Reaktortemperatur wurde bei diesem Versuch mit 450 °C vorgegeben, 340 ml (64,8 g) Restkoks sind in den Reaktor gefüllt worden. Die adsorbierte Menge an H<sub>2</sub>S ist deutlich größer als bei den beiden vorangegangenen Versuchen, wie in Abbildung 7-9 ersichtlich ist. Die Konzentration von Schwefelwasserstoff fällt auf unter 90 ppm ab, der Anstieg bis zum Erreichen des Ausgangswerts dauert 2 h.

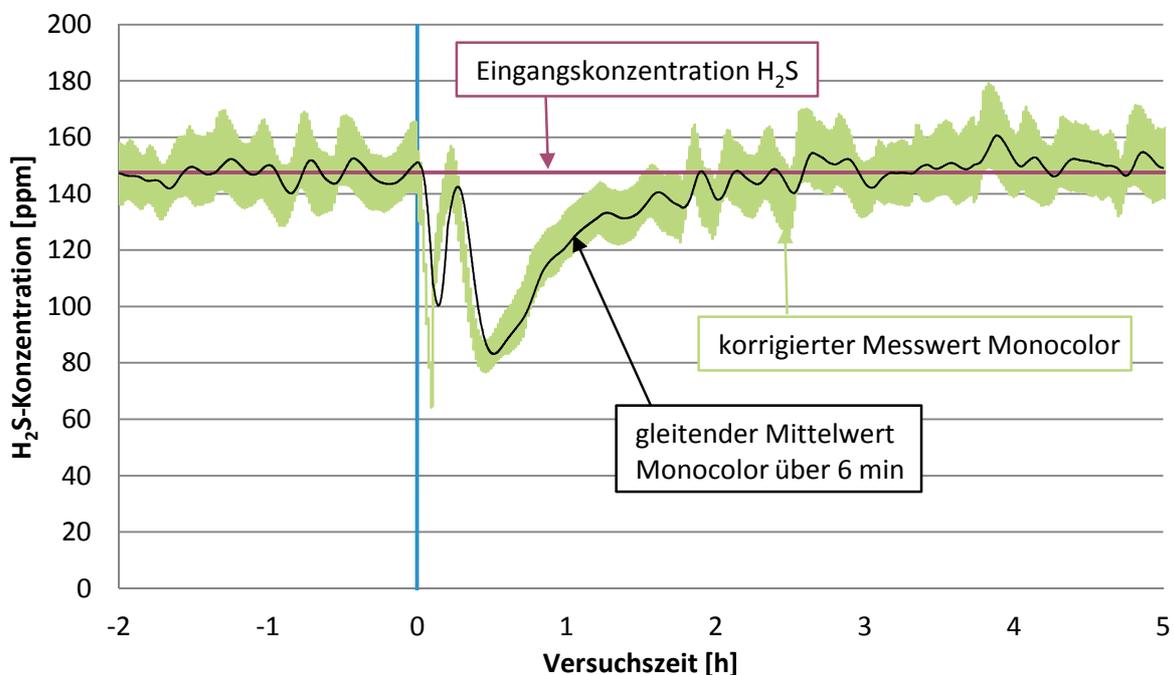


Abbildung 7-9: H<sub>2</sub>S-Konzentration HTES 05

Die mittlere Temperatur des Koks während des Versuchs ist wie in Abbildung 7-10 zu sehen ca. 410 °C. Es ist eine H<sub>2</sub>S-Beladung des Koks von 0,137 mg H<sub>2</sub>S/g Koks errechnet worden.

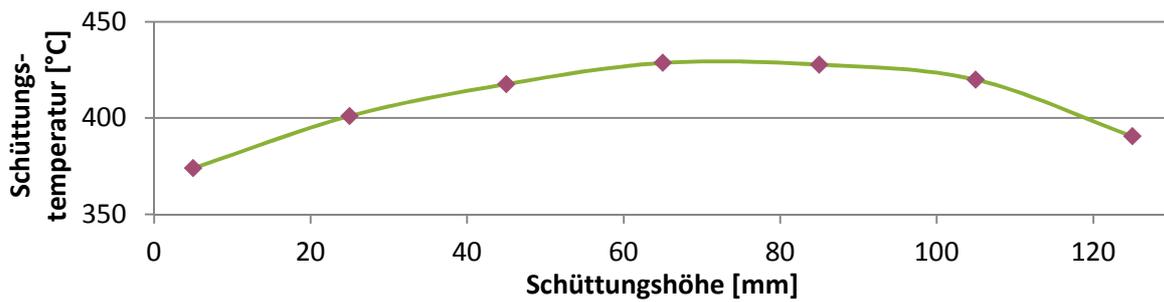


Abbildung 7-10: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 05

### 7.5.6 Versuch HTES 06

Der letzte Versuch der Versuchsreihe zur  $H_2S$ -Adsorption an Restkoks bei 34,8 % Wasseranteil im Gasgemisch wurde bei 350 °C durchgeführt. Der Reaktor wurde 3 h lang beschwefelt, die eingefüllte Restkoksmasse war 63,7 g (340 ml). Die  $H_2S$ -Konzentration nach dem Versuchsstart sank auf 60 ppm ab, was auf eine Verbesserung der Adsorptionsleistung des Restkoks gegenüber den vorherigen Versuchen hinweist, siehe Abbildung 7-11.

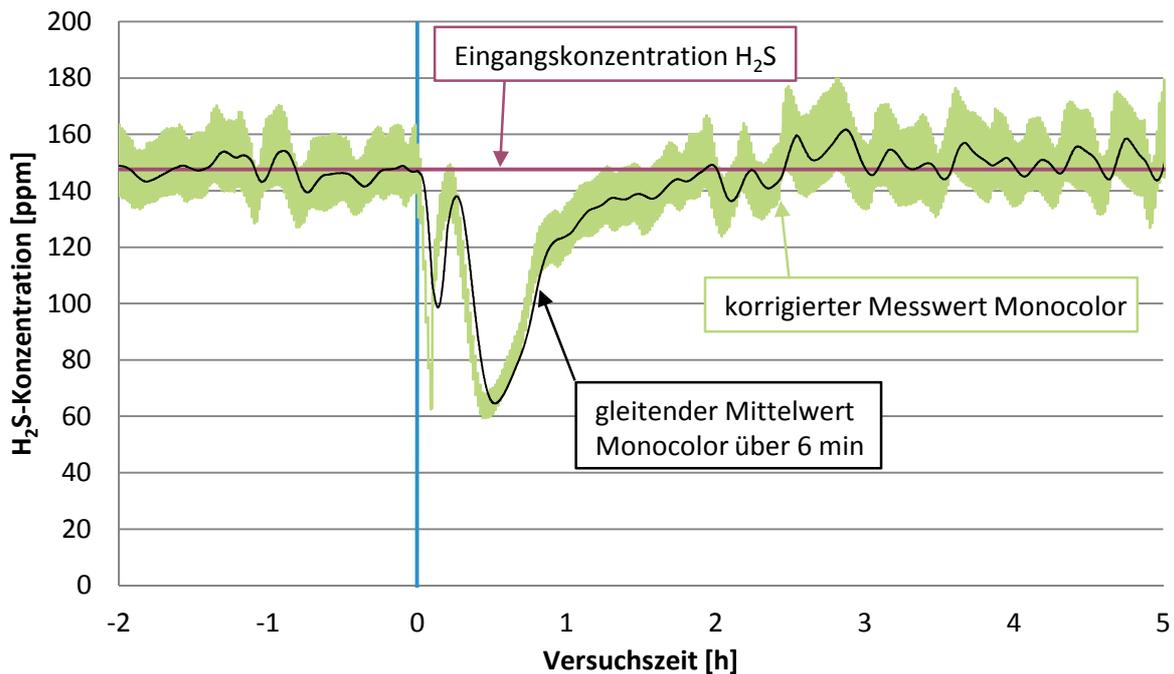
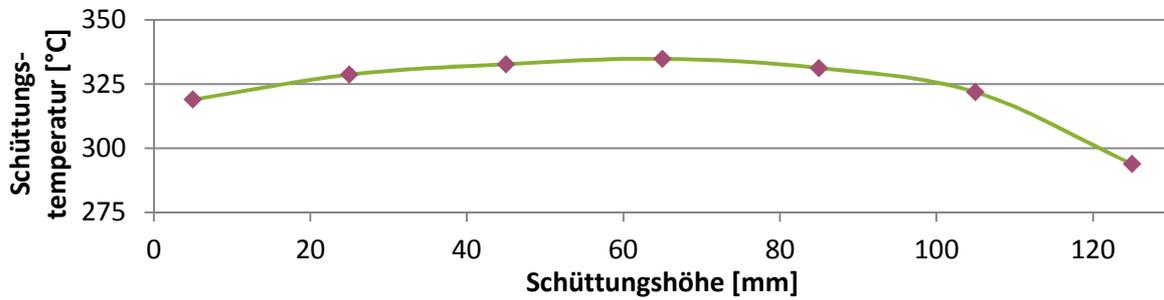


Abbildung 7-11:  $H_2S$ -Konzentration HTES 06

Das Gasgemisch ist in der Leitung vor dem Entschwefelungsreaktor auf 350 °C vorgewärmt worden. Darum ist die Temperatur nach dem Eintritt des Reaktors bei diesem Versuch nicht so stark abgefallen als bei den Versuchen mit höheren Reaktortemperaturen (Abbildung

7-12). Die mittlere Schüttungstemperatur beträgt 323 °C. Die Auswertung der H<sub>2</sub>S-Adsorptionskapazität bei diesem Versuch ergab einen Wert von 0,153 g H<sub>2</sub>S/g Koks.



**Abbildung 7-12: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 06**

### 7.5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff auf Restkoks sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst. Es ist jeweils die mittlere Temperatur im Kern der Restkoksschüttung im Reaktor angegeben. Beim Versuch HTES 03 ist kein Temperaturprofil im Reaktor aufgenommen worden, die mittlere Schüttungstemperatur ist mit 595 °C abgeschätzt worden. Alle Versuche sind mit 340 ml Restkoks durchgeführt worden. Obwohl der Restkoks vor den Versuchen durchgemischt worden ist, schwankt die Dichte des Koks und damit die Masse des Restkoks im Reaktor zwischen 64 g und 75 g. Für die Berechnung der Beladung des Restkoks ist die Masse des Restkoks beim jeweiligen Versuch verwendet worden.

**Tabelle 7-3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zum Temperatureinfluss**

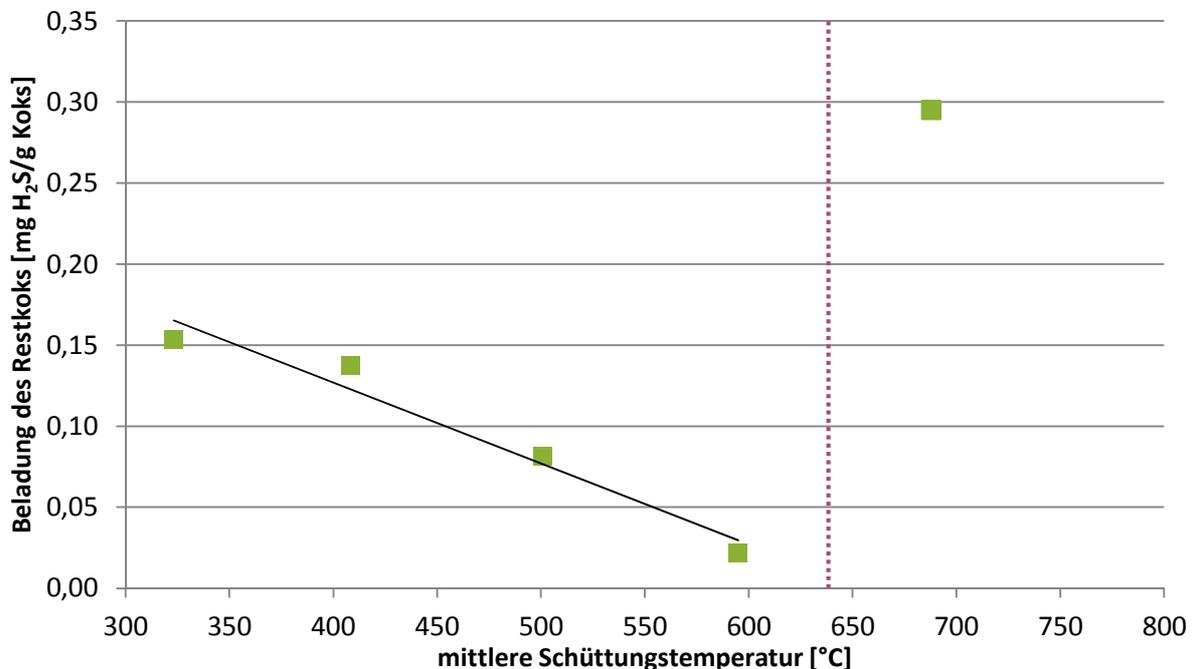
Versuch	HTES 06	HTES 05	HTES 04	HTES 03	HTES 02
Solltemperatur des Entschwefelungsreaktors [°C]	350	450	550	650	750
Mittlere Schüttungstemperatur [°C]	323	409	501	ca. 595	688
Koksmasse $m_{\text{Koks}}$ [g]	63,7	64,8	75,2	75,2	67,5
Adsorbierte H <sub>2</sub> S-Masse $m_{\text{ads}}$ [mg]	9,77	8,90	6,14	1,62	19,90
Beladung des Restkoks $w_{\text{H}_2\text{S}}$ [mg H <sub>2</sub> S/g Koks]	0,1534	0,1374	0,0816	0,0216	0,2950

In der Literatur sind keine Ergebnisse beschrieben, die Angaben zur H<sub>2</sub>S-Adsorptionskapazität von Aktivkohle über den gesamten betrachteten Temperaturbereich machen.

Die adsorbierte H<sub>2</sub>S-Masse nimmt mit steigender Temperatur ab, ist jedoch beim Versuch mit 750 °C Reaktortemperatur weitaus höher als bei den übrigen Versuchen. Das spiegelt sich auch in der Beladung des Restkoks mit Schwefelwasserstoff wieder. Wie in Abbildung 7-13 zu sehen, ist ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Adsorptionsfähigkeit feststellbar. Die Adsorptionskapazität des Restkoks sinkt mit steigender mittlerer Schüttungstemperatur zwischen 320 °C und 600 °C annähernd linear von 0,15 mg H<sub>2</sub>S/g Koks auf 0,02 mg H<sub>2</sub>S/g Koks.

Bei einer mittleren Restkokstemperatur von 700 °C übersteigt die Kapazität des Restkoks aber auch den Wert bei 320 °C um das Doppelte. Das weist auf eine Änderung des Adsorptionsmechanismus zwischen 600 °C und 700 °C hin. Bei HTES 02 (700 °C) wurde der Schwefelwasserstoff im Gas 9 h lang adsorbiert, wogegen der Adsorptionsvorgang bei den Versuchen mit geringerer Temperatur nach nur 2-3 h endete.

Die Bilanzierung der Gaszusammensetzung vor und nach dem HTES-Reaktor ergab, dass der Restkoks während dem Versuch HTES 02 teilweise vergast wurde. Die Bilanz ergibt einen vergasten Kohlenstoffmassenstrom von 0,7 g/h. Möglicherweise werden durch die teilweise Vergasung des Koks neue ungesättigte Adsorptionsstellen am Restkoks frei und führen zur hohen Adsorptionskapazität des Koks bei 700 °C.



**Abbildung 7-13: Beladung des Koks über der mittleren Schüttungstemperatur**

Im oberen Bereich des Reaktors im Laborvergaser liegt der Restkoks bei ca. 750 °C bis 800 °C vor, das sind ähnliche Bedingungen wie bei HTES 02 (700 °C). Es ist also möglich, dass bei nicht vollständigem Koksumsatz im Vergasungsreaktor Schwefelwasserstoff adsorbiert wird.

## 7.6 Variation des Wasseranteils - Versuch HTES 08

Dieser Versuch entspricht bis auf den Wassergehalt im Gas dem Versuch HTES 06, darum wird er hier anschließend angeführt.

Der Versuch wurde mit einem verringerten Wasseranteil im Gasgemisch von 20 %, anstelle von 34,8 % bei HTES 06, durchgeführt, um einen möglichen Einfluss des Wasseranteils im Gas zu eruieren. Die Raumgeschwindigkeit GHSV ist bei diesem Versuch wegen dem geringeren Wasseranteil etwas geringer und beträgt ca.  $460 \text{ h}^{-1}$ . Die Volumenströme der Gasregelstrecke wurden nicht erhöht, um bei allen Versuchen die genau gleiche  $\text{H}_2\text{S}$ -Eingangskonzentration im Gasgemisch zu gewährleisten.

Der Versuch wurde gestartet, nachdem die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration am Ausgang des Reaktors über 5 h konstant war. Es wurden 340 ml (63,9 g) Restkoks in den Reaktor gefüllt. Nach dem Befüllen adsorbierte der Restkoks, wie in Abbildung 7-14 zu sehen, für ca. 2 h Schwefelwasserstoff, bevor die Ausgangskonzentration wieder erreicht wurde. Neben dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Verlauf nach dem Reaktor während des Versuchs ist zum Vergleich auch der gleitende Mittelwert der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration bei Versuchs HTES 06 dargestellt. Vergleicht man den  $\text{H}_2\text{S}$ -Verlauf von HTES 08 mit dem von HTES 06, so sieht man, dass die Verläufe sehr ähnlich sind. Das spiegelt sich auch in der Beladung des Restkoks wieder, bei diesem Versuch ergibt sich ein Wert von  $0,155 \text{ g H}_2\text{S/g Koks}$ . Dieser Wert ist fast identisch mit dem von HTES 06.

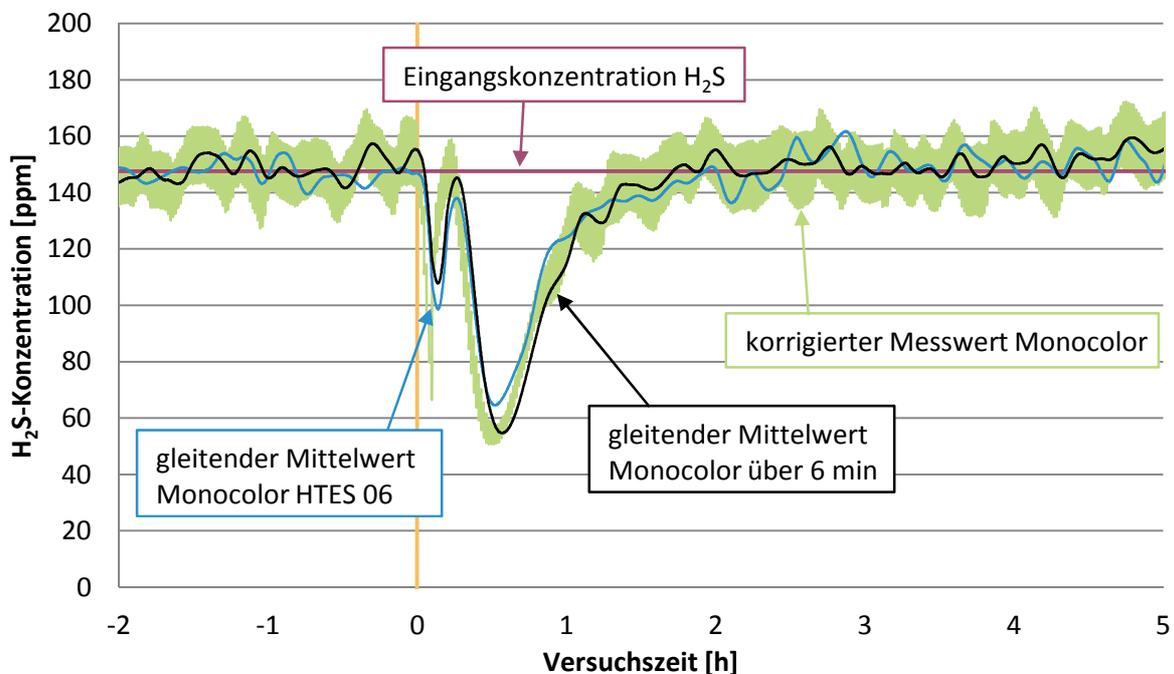
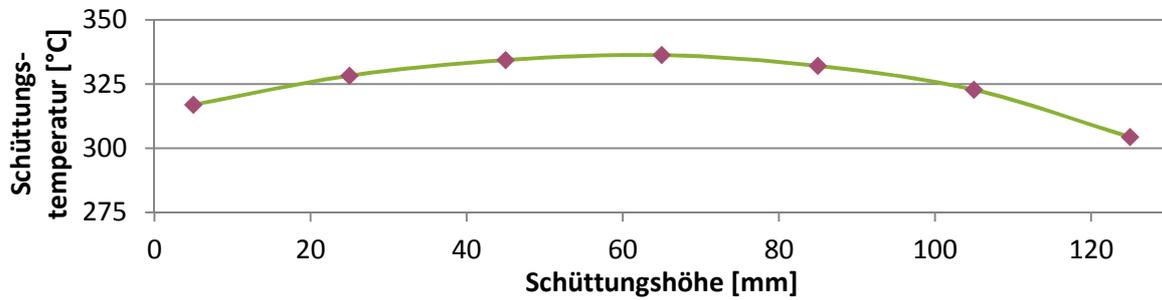


Abbildung 7-14:  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration HTES 08

Der Temperaturverlauf in der Schüttung während dem Versuch (Abbildung 7-15) ist nahezu ident mit jenem bei Versuch HTES 06, die mittlere Temperatur in der Schüttung ist 325 °C.



**Abbildung 7-15: Temperaturverlauf im Kern der Schüttung bei HTES 08**

Durch diesen Versuch wurde kein signifikanter Einfluss des Wasseranteils im Gas auf die Adsorption festgestellt.

## 7.7 Versuch zur thermischen Desorption - HTES 07

Dieser Versuch wurde durchgeführt, um festzustellen ob der Restkoks aus dem Laborvergaser bei 350 °C in H<sub>2</sub>S-freier Atmosphäre Schwefel desorbiert. Der Versuch wurde vor allem durchgeführt, weil die adsorbierten H<sub>2</sub>S-Mengen bei den Adsorptionsversuchen an Restkoks sehr gering waren.

Bei diesem Versuch ist kein H<sub>2</sub>S-Prüfgas verwendet worden, weshalb der Stickstoffstrom entsprechend erhöht wurde, um die gleiche Gasmenge und somit eine konstante Verweilzeit im Reaktor zu gewährleisten. Die Gaszusammensetzung entspricht ansonsten der in Tabelle 7-2 aufgelisteten.

Der HTES-Reaktor wurde vor dem Versuch 10 h lang mit dem Gasgemisch durchströmt. Das H<sub>2</sub>S-Messgerät wurde mit dem Messbereich I (0-32 ppm) betrieben, weil die zu erwartenden Konzentrationen gering waren. Trotz der langen Spülung mit dem Gasgemisch ist die Konzentration nach dem Entschwefelungsreaktor, wie in Abbildung 7-16 zu sehen, nicht auf 0 ppm gesunken, sondern hat sich um 2-3 ppm bewegt, was darauf zurückzuführen ist, dass der Edelstahl des HTES-Reaktor konstant Schwefelwasserstoff desorbiert hat. Ein Offset auf Grund eines Messfehler kann ausgeschlossen werden, weil das Messgerät bei der Messung von schwefelfreiem Gas vor dem Versuch einen Wert von annähernd 0 ppm anzeigte.

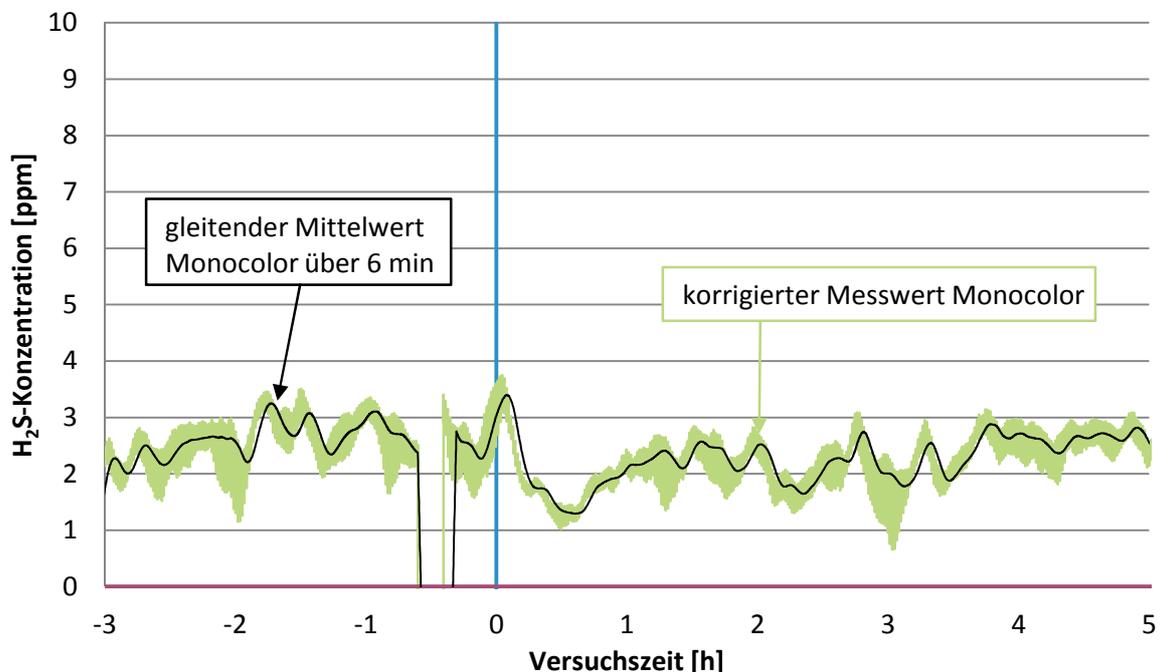


Abbildung 7-16: H<sub>2</sub>S-Konzentration HTES 07

40 min vor dem Versuchsbeginn kam es zu einer kurzen Unterbrechung des Versuchs, weil eine Betriebsstörung der Fackel auftrat. Nachdem der Schwefelwasserstoffwert nach der Unterbrechung wieder den Ausgangswert erreicht hatte, wurde der Versuch gestartet. Dabei wurden 340 ml (64,3 g) Restkoks in den Reaktor geschleust. Das Messsignal änderte sich nicht merkbar. Der Abfall der H<sub>2</sub>S-Konzentration nach dem Start des Versuchs kommt von der Verdünnung des Gases mit Luft beim Einschleusen, weil auf das Schließen des Ventils zum Monocolor verzichtet wurde. Nachdem der Messwert über weitere 5 h unverändert blieb, ist der Versuch beendet worden.

Es ist zu keiner messbaren thermischen Desorption von Schwefelwasserstoff vom Restkoks gekommen. Daraus lässt sich schließen, dass am Restkoks aus dem Vergaser kein Schwefel in Form von physikalisch adsorbiertem Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Dieser wäre auf Grund der niedrigen H<sub>2</sub>S-Konzentration bei diesem Versuch desorbiert.

## 7.8 Vergasungsversuche

Um die Entstehung von Schwefelwasserstoff bei der Vergasung von Restkoks und Holzpellets zu untersuchen, wurden Vergasungsversuche im Entschwefelungsreaktor durchgeführt. Die Versuche wurden mit einem trockenen Stickstoffstrom von 2,3 NI/min mit 35 % Wasseranteil durchgeführt. Die Begleitheizung der Leitung zum Reaktor wurde auf 400 °C und der HTES-Reaktor auf 850 °C temperiert.

### 7.8.1 Restkoks – Versuch HTES 09

Beim Versuch zur Vergasung von Restkoks wurde der Reaktor 10 h vor dem Einfüllen des Restkoks mit Stickstoff gespült, dabei erfolgte auch die Messung der Gaszusammensetzung und der Schwefelwasserstoffkonzentration. In den Abbildungen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht die ganze Vorlaufzeit bis zum Versuchsbeginn dargestellt. Der Restkoks wurde 6 h vor dem Einschalten des Befeuchters der Gasregelstrecke in den Reaktor geschleust, um herauszufinden, ob bei der erhöhten Temperatur eine thermische Desorption von auf dem Restkoks gebundenen Schwefelwasserstoff stattfindet. Unmittelbar nach dem Einschleusen von 340 ml (65,9 g) Koks wurden geringe Mengen flüchtiger Bestandteile des Restkoks ausgegast, wie in Abbildung 7-17 zu erkennen ist. Die H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gas änderte sich, wie in Abbildung 7-18 ersichtlich, nicht. Das heißt, dass durch die Temperaturerhöhung des Restkoks auf 800 °C wie schon beim vorher beschriebenen Versuch (HTES 07, 350 °C) kein Schwefelwasserstoff desorbiert wird.

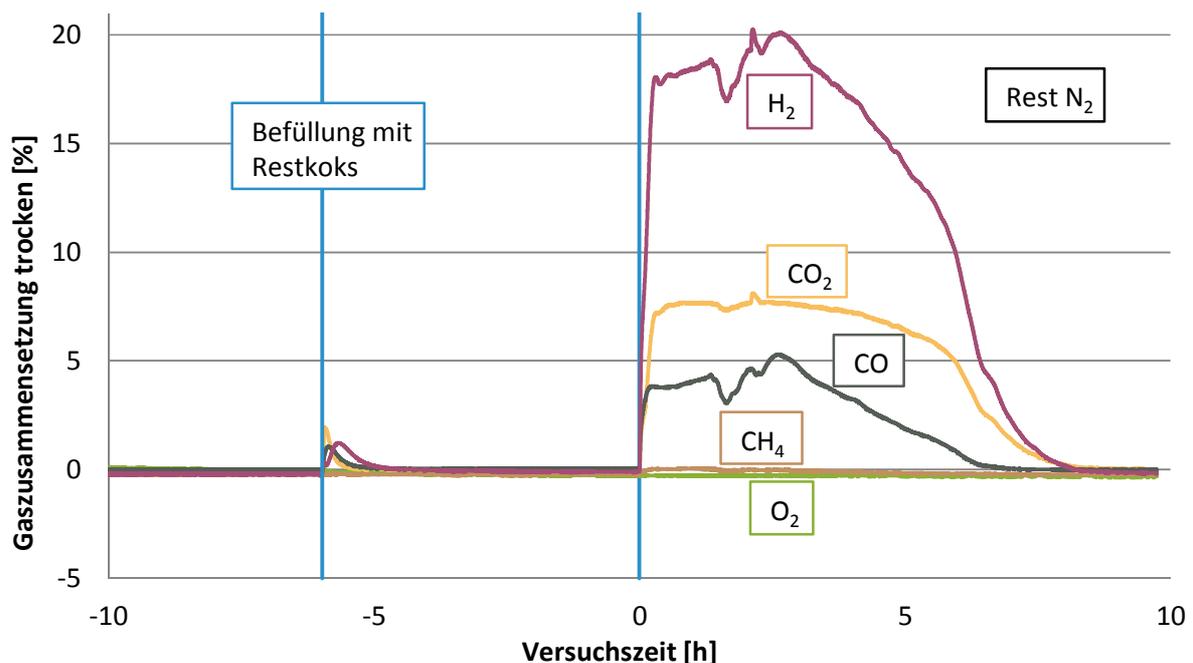


Abbildung 7-17: Gaszusammensetzung HTES 09

Zu Versuchsbeginn (Stunde 0) wurde der Befeuchter der Gasregelstrecke eingeschaltet und der Wasseranteil im Gas auf 35 % gestellt. Der Restkoks ist innerhalb von 8,5 h vollständig vergast. Die kurzzeitigen Schwankungen in der Gaszusammensetzung und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration während des Vorgangs treten wegen Temperaturschwankungen im Reaktor auf.

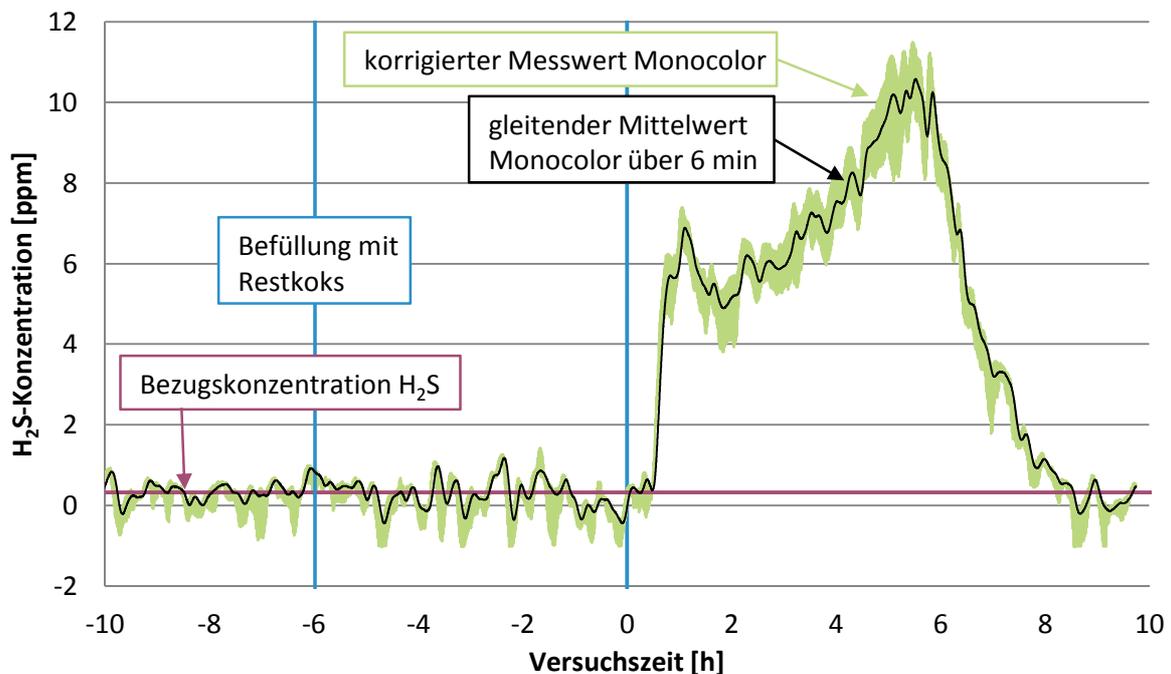
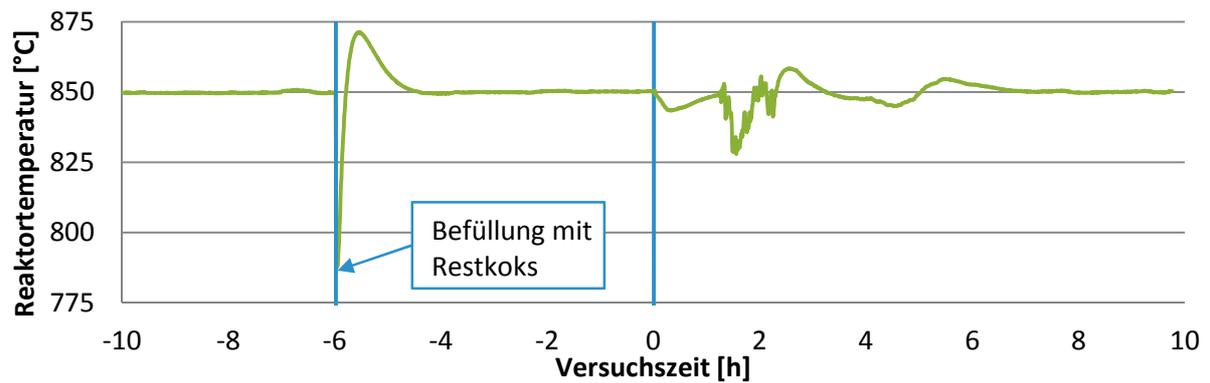


Abbildung 7-18:  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration HTES 09

Der Verlauf des Schwefelwasserstoffgehalts nach dem Reaktor zeigt eine etwas andere Charakteristik als die Verläufe der Vergasungsprodukte in Abbildung 7-17. Am Beginn der Ausgasung ist ein relativ rascher Anstieg der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration auf 6 ppm zu erkennen. Zum höchsten  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil im Gas kommt es erst nach über 5 h, wenn die Anteile der Vergasungsprodukte schon wieder abnehmen. Die dargestellte Konzentration ist bereits auf die Konzentration im konstanten Stickstoffvolumenstrom umgerechnet.

Der Temperaturverlauf des Reaktors ist in Abbildung 7-19 dargestellt. Nach dem Einschleusen des Koks kam es zu einem Abfall der Reaktortemperatur. Beim Versuchsstart sank die Temperatur im Reaktor wegen der größeren Gasmenge und der endothermen Vergasung des Koks leicht ab. Wie bereits erwähnt traten jedoch ca. 1,5 h nach dem Start des Versuchs auf Grund eines Anlagenfehlers Schwankungen in der Reaktortemperatur auf. Nach diesem Fehler schwankte die Temperatur im Reaktor um maximal 10 K um den Sollwert. Auf das Versuchsergebnis hat dies keinerlei Auswirkungen, erklärt aber die kurzfristigen Schwankungen in der Gaszusammensetzung 2 h bis 3 h nach dem Versuchsstart.



**Abbildung 7-19: Reaktortemperaturverlauf HTES 09**

Die Auswertung des Versuchs ist analog zu den Adsorptionsversuchen erfolgt, mit dem Unterschied, dass die desorbierte  $\text{H}_2\text{S}$ -Masse berechnet worden ist. Die Auswertung hat eine Beladung des Restkoks aus dem Vergaser von  $0,147 \text{ mg H}_2\text{S/g Koks}$  ergeben und es sind  $9,7 \text{ mg H}_2\text{S}$  entstanden.

### 7.8.2 Pellets – Versuch HTES 10

Der Versuch zur Ermittlung des entstehenden Schwefelwasserstoffs bei der Vergasung von Pellets wurde bei 850 °C Reaktortemperatur durchgeführt. Bei diesem Versuch wurde eine separate Leitung zur Fackel verwendet, weil mit der Entstehung von Teeren beim Versuch zu rechnen war und die Leitungen des Methanierungsprüfstands nicht mit Teer verschmutzt werden sollten. Vor dem Einschleusen der Pellets bei Versuchsstunde 0 wurde der Reaktor über 4 h lang mit Stickstoff mit 35 % Wasseranteil gespült. Beim Versuchsstart wurden 340 ml (210,7 g) Pellets in den Reaktor geschleust. Daraufhin gaben die flüchtigen Bestandteile der Pellets aus, wie in Abbildung 7-20 zu sehen ist. Ca. 15 Minuten nach dem Start des Versuchs kam es zu einer Verstopfung der unbeheizten Messgasleitung auf Grund der hohen Teerkonzentration im Produktgas. Der Schlauch wurde erneuert, darum traten die starken Schwankungen in der Gaszusammensetzung zu Beginn des Versuchs auf. Danach wurden die Pellets im Reaktor innerhalb von 6 h vergast.

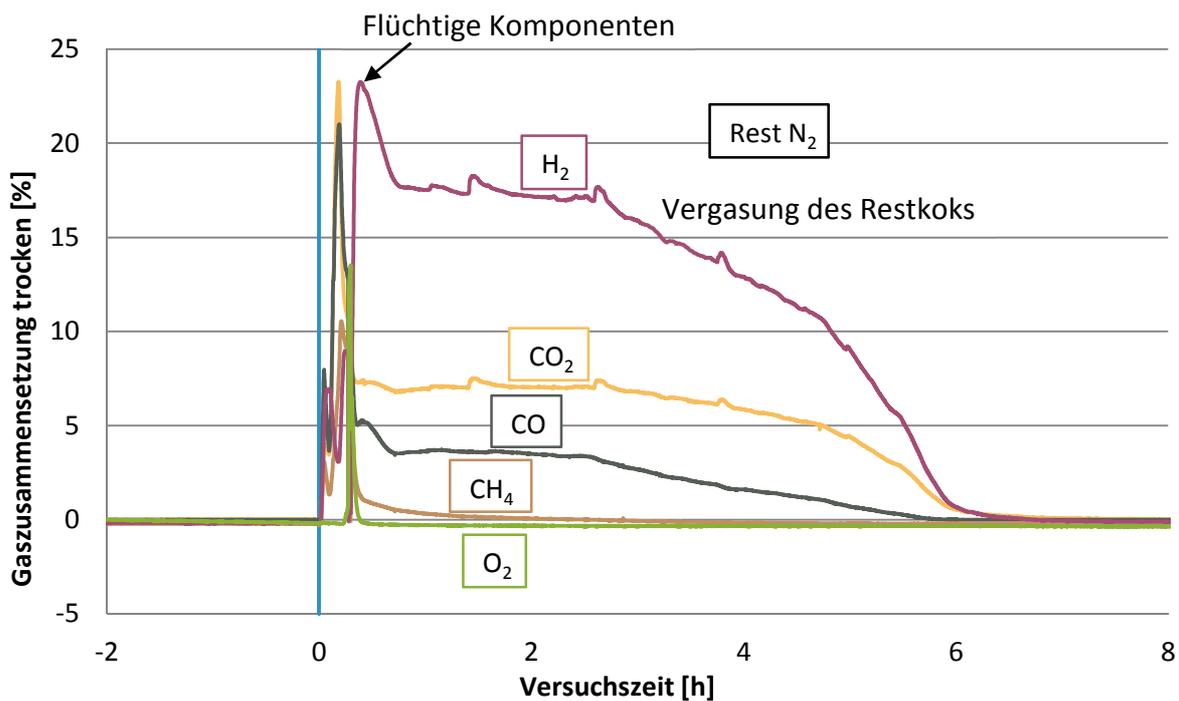
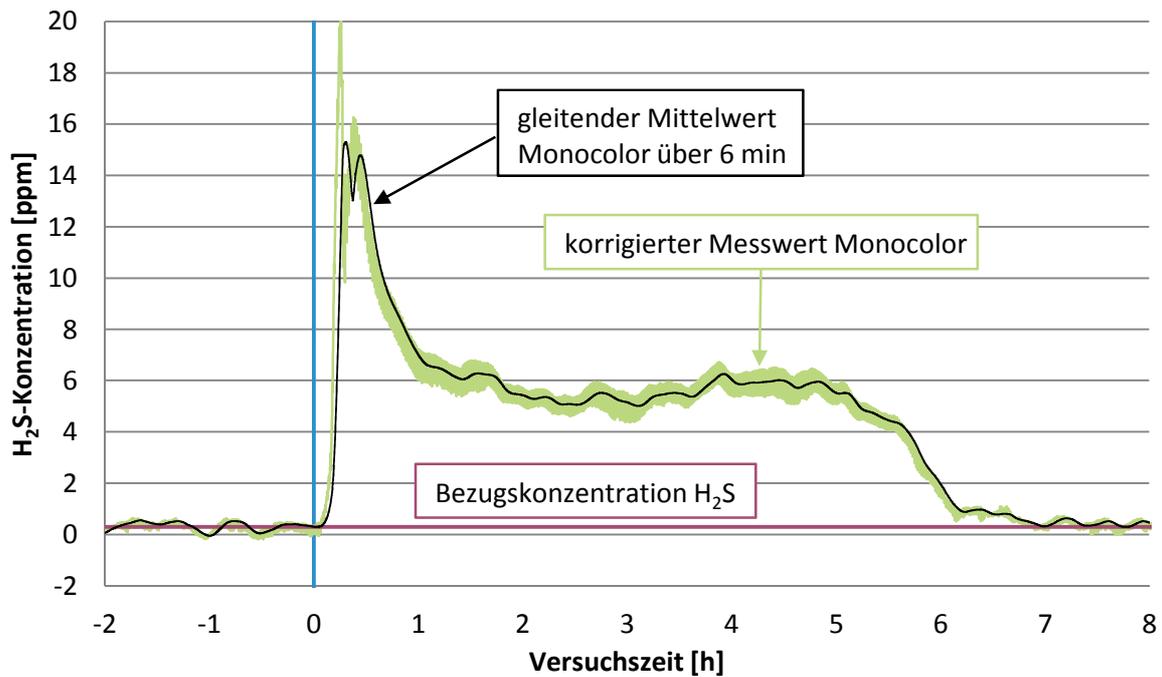


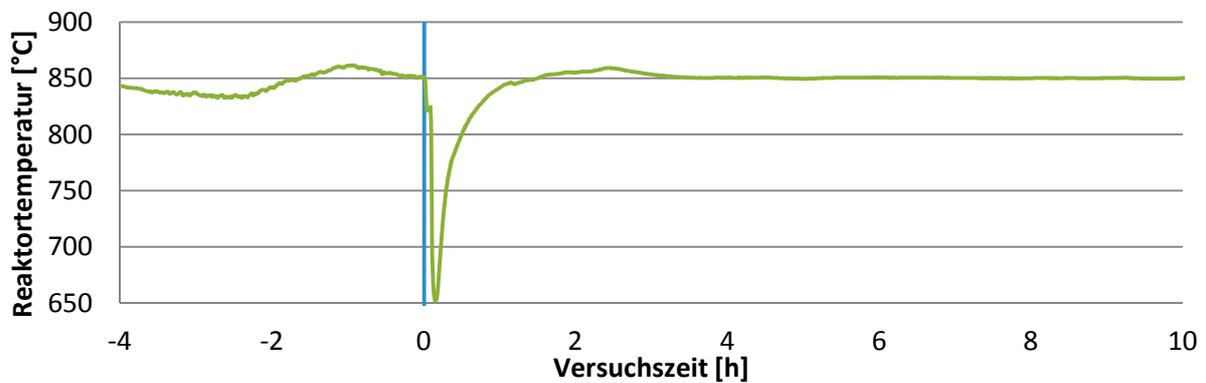
Abbildung 7-20: Gaszusammensetzung HTES 10

Die Verstopfung des Schlauches zur Gasanalyse wirkte sich auch auf den  $\text{H}_2\text{S}$ -Messwert beim Versuch aus (siehe Abbildung 7-21). Darum konnte der Maximalwert der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration im Gas nicht ermittelt werden. Nach der hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von vermutlich weit über 20 ppm zu Beginn des Versuchs hat sich diese für einige Stunden bei 5 bis 6 ppm eingependelt.



**Abbildung 7-21: H<sub>2</sub>S-Konzentration HTES 10**

Die Reaktortemperatur sank zu Beginn des Versuchs wie in Abbildung 7-22 zu sehen auf 650 °C, wegen der geringen Vergasungstemperatur kam es auch zur starken Teerbildung. Nach ca. 1 h pendelte sich die Temperatur bei der Solltemperatur von 850 °C ein.



**Abbildung 7-22: Reaktortemperaturverlauf HTES 10**

Die Auswertung des Versuchs hat eine Entstehung von Schwefelwasserstoff bezogen auf die Pelletsmasse von 0,036 mg H<sub>2</sub>S/g Pellets (d.h. insgesamt 7,5 mg H<sub>2</sub>S) ergeben.

### 7.8.3 Elementaranalysen

Die verwendeten Holzpellets und der daraus mit dem Laborvergaser erzeugte Restkoks wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert. Die Analysen sind von der Firma ASG Analytik-Service durchgeführt worden.

#### Pellets

Die Analyseergebnisse in Tabelle 7-4 sind von Holzpellets des gleichen Herstellers wie die im Laborvergaser verwendeten, jedoch von einer anderen Charge.

**Tabelle 7-4: Ergebnis der Analyse der Holzpellets**

Prüfparameter	Prüfergebnis	Einheit
Oxidasche (550 °C)	0,4	Massen-% TS
flüchtige Bestandteile	83,4	Massen-% TS
Kohlenstoffgehalt	51,2	Massen-% TS
Wasserstoffgehalt	6,10	Massen-% TS
Stickstoffgehalt	<0,20	Massen-% TS
Sauerstoffgehalt	42,8	Massen-% TS

Um den Wassergehalt und den Schwefelgehalt der im Laborvergaser verwendeten Pellets genau zu kennen, sind diese Analysen für die verwendete Pellets-Charge erneut durchgeführt worden. Dabei hat sich ein Wassergehalt von 6,5 Massen-% der Originalsubstanz ergeben. Der Schwefelgehalt des Brennstoffs ist mit 0,030 Massen-% der Trockensubstanz bestimmt worden, was einem Wert von 0,281 mg S/g Pellets in der Originalsubstanz entspricht.

#### Restkoks

Die Ergebnisse der Analyse des Restkoks aus dem Laborvergaser sind in Tabelle 7-5 dargestellt. Der Schwefelgehalt des Koks ist mit 0,008 % in der Trockensubstanz angegeben, das entspricht 0,079 mg S/g Koks in der Originalsubstanz des Restkoks.

**Tabelle 7-5: Ergebnis der Analyse des Restkoks**

<b>Prüfparameter</b>	<b>Prüfergebnis</b>	<b>Einheit</b>
Wassergehalt	1,3	Massen-% OS
Oxidasche (550 °C)	4,9	Massen-% TS
Flüchtige Bestandteile	0,0	Massen-% TS
Kohlenstoffgehalt	90,6	Massen-% TS
Wasserstoffgehalt	0,97	Massen-% TS
Stickstoffgehalt	0,33	Massen-% TS
Sauerstoffgehalt	0,8	Massen-% TS
Schwefelgehalt	0,008	Massen-% TS
Chlorgehalt	0,036	Massen-% TS
Natriumgehalt	630	mg/kg TS
Kaliumgehalt	5800	mg/kg TS

Der Restkoks aus dem Vergaser enthält keine flüchtigen Bestandteile mehr und besteht zu über 90 % aus Kohlenstoff.

#### **7.8.4 Schlussfolgerungen aus den Vergasungsversuchen**

##### Vergleich der Schwefelanteile aus den Analysen von Holzpellets und Restkoks

Der Restkoks aus dem Laborvergaser weist laut Elementaranalyse einen Schwefelanteil von 0,079 mg S/g Koks auf. Wenn man die Annahme trifft, dass der mittels Elementaranalyse bestimmte Schwefel im Brennstoff beim Vergasungsprozess am Koks gebunden bleibt und den Schwefelanteil des Brennstoffs unter Berücksichtigung der flüchtigen Bestandteile auf den Restkoksanteil im Brennstoff umrechnet, so ergibt sich ein hypothetischer Wert von 1,693 mg S/g Koks. Der Vergleich mit dem tatsächlichen Schwefelgehalt des Restkoks aus der Elementaranalyse von 0,079 mg S/g Koks zeigt, dass nur ein kleiner Teil (ca. 5 %) des im Brennstoff vorhandenen Schwefels am entstehenden Restkoks gebunden ist.

Vergleich des Schwefelanteils des Restkoks aus der Elementaranalyse mit dem Vergasungsversuch HTES 09

Beim Versuch HTES 09 wurde die Entstehung von H<sub>2</sub>S bei der Vergasung des Restkokes untersucht. Dabei konnte eine spezifische H<sub>2</sub>S-Masse im Restkoks von 0,147 mg H<sub>2</sub>S/g Koks ermittelt werden. Die Umrechnung auf den Schwefelanteil im Koks mit Hilfe der molaren Massen von Schwefel und Schwefelwasserstoff ergibt 0,138 mg S/g Koks (Gl. 7-6).

$$w_S = w_{H_2S} \cdot \frac{M_S}{M_{H_2S}} \quad \text{Gl. 7-6}$$

w<sub>S</sub>            Massenanteil von Schwefel [mg S/g]

w<sub>H<sub>2</sub>S</sub>        Massenanteil von Schwefelwasserstoff [mg H<sub>2</sub>S/g]

M<sub>S</sub>            molare Masse von Schwefel [g/mol]

M<sub>H<sub>2</sub>S</sub>        molare Masse von Schwefelwasserstoff [g/mol]

Dieser Wert ist fast doppelt so groß als das Ergebnis der Elementaranalyse mit 0,079 mg S/g Koks und stellt somit einen Widerspruch dazu dar. Die große Abweichung der Werte kann nicht erklärt werden. Mögliche Gründe für die Abweichung sind:

- Messfehler bei der Durchführung von HTES 09
- Messfehler bei der Analyse des Restkoks
- Inhomogene Verteilung des Schwefels im Restkoks

Jedenfalls kann aus diesem Versuch geschlossen werden, dass ein Großteil des am Restkoks gebundenen Schwefels bei der Vergasung des Koks in Form von Schwefelwasserstoff ins Gas übergeht. Eine thermische Desorption des Schwefelwasserstoffs tritt, wie in den Versuchen HTES 07 und HTES 09 gezeigt werden konnte, nicht auf.

Vergleich des Schwefelanteils der Pellets aus der Elementaranalyse mit dem Vergasungsversuch HTES 10

Der Versuch HTES 10 ergibt eine Schwefelwasserstoffbeladung der Pellets von 0,036 mg H<sub>2</sub>S/g Pellets. Die Umrechnung liefert eine Schwefelbeladung, die bei der Vergasung in Form von H<sub>2</sub>S im Gas auftritt, von 0,034 mg S/g Pellets. Der Wert aus der Elementaranalyse der Pellets zeigt 0,281 mg S/g Pellets.

Beim Pelletsvergasungsversuch wurden somit nur 12 % des Schwefels im Brennstoff in Form von Schwefelwasserstoff im Gas gemessen. Bei HTES 10 konnte die maximal aufgetretene H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gas wegen der verstopften Leitung nicht gemessen werden. Das heißt, dass der ermittelte Wert von 0,034 mg S/g im Vergleich mit dem tatsächlich auftretenden Wert mit großer Wahrscheinlichkeit niedriger ist. Bei dem Versuch ist eine sehr große Menge an Teer entstanden, darum kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil des Schwefels in den Teeren gebunden ist. Des Weiteren kann ein Teil des entstandenen Schwefels in den Edelstahlleitungen des Reaktors adsorbiert worden sein.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts mit der Vergasung der Pellets liefert also keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die Elementaranalyse des Brennstoffs sollte hingegen verlässliche Aussagen über die Zusammensetzung des Brennstoffs liefern.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen, die während dieser Diplomarbeit durchgeführt worden sind, zusammengefasst. Weiters wird ein kurzer Ausblick auf weitere Untersuchungen zum Thema Entschwefelung bei der Biomassevergasung gegeben.

### 8.1 Ergebnisse der Messung organischer Schwefelverbindungen

Die Messung organischer Schwefelverbindungen durch die Analyse von Flüssigproben mit einem GC-PFPD ergab, dass nach dem Filter zur Entfernung der Partikel aus dem Synthesegas des Laborvergasers die gemessenen organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas eine höhere Konzentration aufweisen als vor dem Filter (siehe Abbildung 6-7, Seite 78). Vor dem Filter beträgt die durchschnittliche Summenkonzentration von Thiophen und Benzothiophen 0,39 ppm, nach dem Filter 0,94 ppm. Die Konzentration von Schwefelwasserstoff sinkt hingegen im Filter um ca. 1 ppm, wobei die Konzentration nach dem Filtern im Bereich von 15 bis 25 ppm liegt.

Das lässt sich durch folgende Vorgänge erklären. Im Filter des Vergasers reagiert ein Teil des Schwefelwasserstoffs mit höheren Kohlenwasserstoffen im Produktgas zu organischen Schwefelverbindungen. Das kann wie bereits erwähnt an einer Veränderung der Lage des chemischen Gleichgewichts bei der niedrigeren Temperatur und an der langen Gasverweilzeit im Filter liegen. Ein Teil des  $H_2S$  kann wie in den Entschwefelungsversuchen gezeigt worden ist vom Restkoks im Filter bei 350 °C adsorbiert werden. Die adsorbierbare Schwefelmenge ist aber auch bei dieser Temperatur mit 0,15 mg/g sehr gering. Die Reduktion des Schwefelwasserstoffs durch diesen Effekt liegt bei der Annahme eines Koksumsatzes von 90 % und dem Austrag des gesamten Restkoks vom Reaktor in den Filter bei ca. 0,5 ppm. Eine Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration ist somit im geringen Ausmaß möglich.

### 8.2 Versuchsergebnisse bei der Entschwefelung an Restkoks

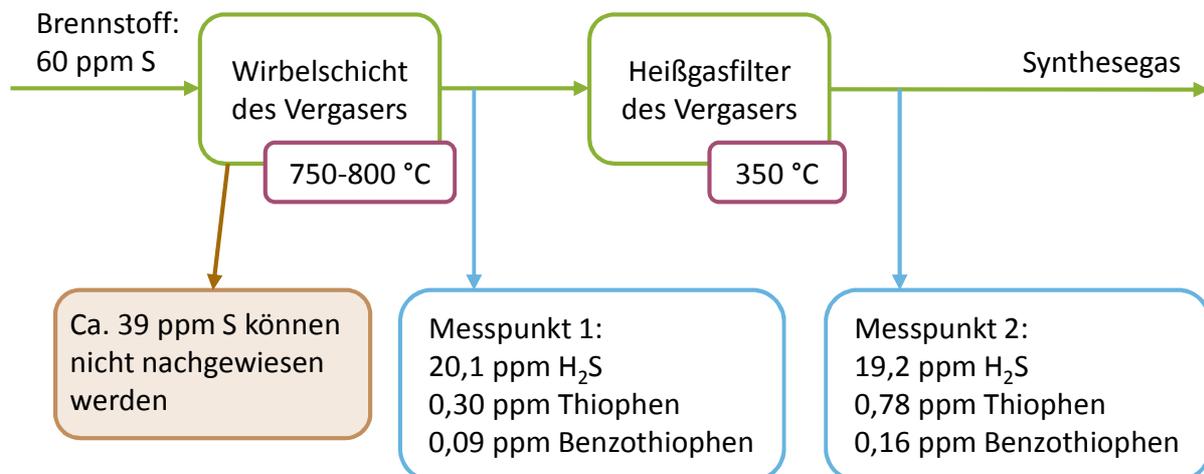
Die Versuche zur Adsorption von Schwefelwasserstoff am Restkoks zeigten, dass der Restkoks aus dem Laborvergasers  $H_2S$  adsorbieren kann, jedoch nur in sehr begrenztem Ausmaß. Im Temperaturbereich zwischen 350 und 650 °C wurde festgestellt, dass die Adsorptionsfähigkeit des Koks mit steigender Temperatur sinkt. Die errechneten Beladungen des Restkoks liegen unter 0,16 mg  $H_2S$ /g Koks. Bei 700 °C dagegen ist die adsorbierte  $H_2S$ -Menge mit 0,30 mg  $H_2S$ /g Koks jedoch viel höher. Das kann in der Veränderung des Adsorptionsmechanismus bei höheren Temperaturen liegen. Die beobachtete teilweise Vergasung

des Restkoks bei diesem Versuch kann dabei eine Rolle spielen weil dadurch neue aktive Oberflächen in der Aktivkohle entstehen und eine erhöhte Adsorptionskapazität des Restkoks verursachen.

Durch die Veränderung des Wasseranteils im Gasgemisch von 35 auf 20 % bei 350 °C wurde keine Veränderung in der Beladung des Restkoks festgestellt.

### 8.3 Schwefelbilanz des Laborvergasers

Der Vergaser wird im Standardbetriebspunkt mit einem Brennstoffmassenstrom von 300 g/h betrieben. Weil die Messung der Schwefelkomponenten in ppm erfolgte, wurde zweckmäßigerweise der mit dem Brennstoff eingebrachte Schwefel auf einen Anteil im Synthesegas umgerechnet. Die Umrechnung des mit dem Brennstoff eingebrachten Schwefels mit dem Schwefelgehalt aus der Elementaranalyse der Pellets (Kapitel 7.8.3) und dem aus der Anlagenbilanz bekannten Gasvolumenstrom auf eine Konzentration in der Gasphase ergibt ca. 60 ppm Schwefelverbindungen mit einem S-Atom (z.B. H<sub>2</sub>S) im Synthesegas. Die gemessenen Schwefelkonzentrationen sind zur Übersicht in Abbildung 8-1 dargestellt.



**Abbildung 8-1: gemessene Schwefelwerte im Gas des Laborvergasers**

Im Synthesegas des Vergasers wird im Betrieb zwischen 15 ppm und 25 ppm Schwefelwasserstoff gemessen. Die Adsorption von großen Mengen an Schwefel am Restkoks kann wegen der bei den Entschwefelungsversuchen geringen erreichten Beladungen des Koks ausgeschlossen werden. Die gemessenen organischen Schwefelverbindungen Thiophen und Benzothiophen treten im Synthesegas in Konzentrationen unter 1 ppm auf.

Die Komponenten CS<sub>2</sub> und COS im Synthesegas des Vergasers wurden von einem externen Partner mit einem Micro-GC gemessen. Dabei sind keine messbaren Konzentrationen im

Synthesegas aufgetreten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Komponenten in keinen signifikanten Konzentrationen im Synthesegas auftreten.

Wie in Abbildung 8-1 deutlich zu sehen ist, sind die Konzentrationen der im Synthesegas des Vergasers gemessenen Schwefelverbindungen um ungefähr zwei Drittel geringer als die mit dem Brennstoff eingebrachte Schwefelmenge vermuten lassen würde. Der Grund für diesen Umstand ist noch nicht geklärt.

## 8.4 Ausblick auf weitere Versuche und Analysen

Der Verbleib des mit dem Brennstoff zugeführten Schwefels im Vergaser konnte nicht geklärt werden, dazu sollten weitere Untersuchungen folgen. Die Adsorption von Schwefel am Nickel im Edelstahl der Anlage kann eine Erklärung sein, jedoch müsste es dabei über lange Versuchszeiten zu einer Sättigung kommen, was bis jetzt nicht beobachtet worden ist, obwohl der Laborvergaser bereits seit 4000 h im Vergasungsbetrieb ist. Trotzdem kann das durch einen einfachen Versuch überprüft werden. Folgende Untersuchungen sollten nach Meinung des Autors durchgeführt werden:

### 1. Untersuchung von Filterasche und Bettmaterial

Nach den Versuchen ist der Filter des Vergasers wegen Wartungsarbeiten geöffnet worden, der Filterrückstand besteht aus Asche, Bettmaterial und Restkoks. Diese Filterasche sollte auf ihre Zusammensetzung und vor allem auf den Schwefelgehalt hin untersucht werden. Es ist denkbar, dass der Calciumanteil in der Asche Schwefel bindet. Möglicherweise können daraus weitere Erkenntnisse für die Bilanzierung des Schwefels in der Anlage gewonnen werden.

Die Zusammensetzung des Bettmaterials und der Asche aus der Wirbelschicht des Laborvergasers nach längerem Betrieb sollte ebenfalls analysiert werden.

### 2. Untersuchung der Schwefeladsorption am Edelstahl der Anlage

Der Laborvergaser besteht wie bereits erwähnt aus Edelstahl, der über 20 % Nickel enthält. Die Beschickung des Laborvergasers mit einem Gasgemisch mit bekannter Schwefelbeladung kann Aufschluss über die Adsorption von Schwefelverbindungen in der Anlage geben. Mit der Gasregelstrecke soll ein dem Synthesegas in Zusammensetzung und Volumenstrom entsprechendes Gasgemisch hergestellt werden. Der H<sub>2</sub>S-Anteil im Gasgemisch sollte 60 ppm betragen, das entspricht dem aus der Brennstoffanalyse zu erwartenden Schwefelgehalt. Dieses Gasgemisch wird bei den üblichen Betriebstemperaturen (Reaktor: 820 °C, Filter: 350 °C) in den Reaktor des Laborvergasers geleitet. Durch die Analyse des Synthesegases vor und nach dem Filter des Vergasers kann sowohl der Einfluss des Vergasungsreaktors als auch des Filters auf den Schwefelgehalt im Synthesegas ermittelt werden. Das Bettmate-

rial sollte bei diesem Versuch aus dem Laborvergaser entfernt werden, um einen Einfluss des Bettmaterials ausschließen zu können.

Der Versuch kann mit Bettmaterial im Reaktor wiederholt werden, um einen möglichen Einfluss des Bettmaterials zu eruieren.

Laut Meng et al. [4] besteht die Möglichkeit durch calciumhaltige Bettmaterialzusätze die Schwefeleinbindung in der Wirbelschicht des Vergasungsreaktors zu verbessern. Es können natürliche Materialien wie Dolomit oder Kalkstein. Effizienter sind jedoch synthetische Zusätze wie Calciumacetat oder Calciummagnesiumacetat. Es sollten Versuche mit Bettmaterialzusätzen im Laborvergaser durchgeführt werden, um eine mögliche in situ-Entschwefelung des Synthesegases zu untersuchen.

Ein weiterer möglicher Punkt ist die Untersuchung der Veränderung der organischen Schwefelverbindungen an Restkoks bei 350 °C mit Idealgasversuchen, denn die Messung vor und nach dem Vergaser des Filters hat eine Veränderung der Konzentration der organischen Schwefelverbindungen im Synthesegas gezeigt.

Die Kalibrierung der GC-Methode kann bei Bedarf erweitert werden. Es kann sinnvoll sein weitere Komponenten wie CS<sub>2</sub> zu kalibrieren, wenn Proben aus dem Synthesegas anderer Brennstoffe mit dieser Methode untersucht werden sollten. Die Methode kann auch hinsichtlich der Dauer einer Analyse optimiert werden.

Versuche zur Reduktion der Gesamtschwefelbeladung im Synthesegas mit nachgeschalteten Stufen ist geplant, dabei soll vor allem die Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen und die Feinentschwefelung des Gases untersucht werden.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] **Capros, P., Mantzos, L., Tasios, N., De Vita, A. und Kouvaritakis, N.** *EU energy trends to 2030 - UPDATE 2009*. Europäische Kommission. Luxemburg : Publications Office of the European Union, 2010.
- [2] **agnion Technologies GmbH.** [www.agnion.de](http://www.agnion.de). [Online] [Zitat vom: 28. 06 2012.]
- [3] **Karl, J.** *Dezentrale Energiesysteme*. München Wien : Oldenbourg, 2006. ISBN 3-486-57720-0.
- [4] **Meng, X., De Jong, W., Pal, R. und Verkooijen, A. H. M.** In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification. *Fuel Processing Technology*. 2010, 91.
- [5] **Biollaz, S.** *PSI's Tool Box for Synthesis Gas Characterisation*. Villingen : PSI, 2007.
- [6] **Bathen, D. und Breitbach, M.** *Adsorptionstechnik*. Berlin : Springer-Verlag, 2001. ISBN 3-540-41908-X.
- [7] **Atkins, P.W. und de Paula, J.** *Physikalische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2006. ISBN-13: 978-3-527-31546-8.
- [8] **Seifert, W.** <http://www.areameter.de>. [Online] [Zitat vom: 02. 07 2012.]  
<http://www.areameter.de/pages/de/messanordnung.php>.
- [9] **McNair, H.M. und Miller, J.M.** *Basic Gas Chromatography*. Hobokon, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2009. ISBN 978-0-470-43954-8.
- [10] **Maihak AG.** Betriebsanleitung für den MONOCOLOR 1N. Hamburg : s.n., 1995. Ausgabe 2.2.
- [11] **Kienberger, T.** *Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen*. Dissertation, TU Graz : VDI-Verlag, 2010. ISBN 978-3-18-359506-8.
- [12] **Irschara, F.** *Entschwefelung von biogenen Produktgasen*. Graz : Diplomarbeit, TU Graz, 2009.
- [13] **Westmoreland, P.R. und Harrison, D.P.** Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases. *Environmental Science & Technology*. 1976, Bd. 10, 7.

- [14] **Novosel, K.** *Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Katalysatordeaktivierung bei der Methanierung biogener Synthesegase.* Graz : nicht veröffentlichte Diplomarbeit, TU Graz, 2012.
- [15] **Schweiger, A.** *Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen.* Graz : Dissertation, TU Graz, 2008.
- [16] **Hederer, H.** Trockenentschwefelung für Kombikraftwerke mit Kohlevergasung. *Chem.-Ing.-Tech.* 61, 1989, 12.
- [17] **Puri, B.R. und Hazra, R.S.** Carbon-Sulphur Surface Complexes on Charcoal. *Carbon.* 1971, 9.
- [18] **Cal, M.P., Strickler, B.W., Lizzio, A.A. und Gangwal, S.K.** High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon; II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. *Carbon.* 2000, 38, S. 1767-1774.
- [19] **García, G., Cascarosa, E., Ábrego, J., Gonzalo, A. und Sánchez, J.L.** Use of different residues for high temperature desulphurization of gasification gas. *Chemical Engineering Journal.* 2011, 174.
- [20] **Itaya, Y., Kawahara, K., Lee, C., Kobayashi, J., Kobayashi, N., Hatano, S. und Mori, S.** Dry gas cleaning process by adsorption of H<sub>2</sub>S into activated cokes in gasification of carbon resources. *Fuel.* 2009, 88.
- [21] **Cal, M.P., Strickler, B.W. und Lizzio, A.A.** High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon; I. Effects of gas composition and metal addition. *Carbon.* 2000, 38, S. 1757-1765.
- [22] **Rabou, L.P. und Bos, L.** High efficiency production of substitute natural gas from biomass. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2012, 111-112.
- [23] **Amirav, A. und Jing, H.** Pulsed Flame Photometer Detector for Gas Chromatography. *Analytical Chemistry.* 1995, Bd. 67, 18.
- [24] **Varian Inc.** Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD) for CP-3800 - Operators Manual. Walnut Creek, USA : Varian, Inc., 2001. 03-914657-00:REV 4.
- [25] **National Institute of Standards and Technology.** [webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/). [Online] 2011. [Zitat vom: 04. 07 2012.]
- [26] **Terkovics, E.** *Optimierung einer allothermen Laborwirbelschichtvergasungsanlage.* Graz : Diplomarbeit, TU Graz, 2011.

- [27] **Universität des Saarlandes.** Vorlesungsskriptum Technische Chemie 2 - Adsorption. [Online] 2012. [Zitat vom: 09. 08 2012.] [http://www.uni-saarland.de/fak8/heinzle/de/teaching/Bioverfahrenstechnik\\_P/TC1\\_Adsorption.pdf](http://www.uni-saarland.de/fak8/heinzle/de/teaching/Bioverfahrenstechnik_P/TC1_Adsorption.pdf).
- [28] **ABB Analytical.** Advance Optima Systembeschreibung. Frankfurt am Main : ABB Automation Products GmbH. 30/24-110-1 DE.
- [29] **Sensidyne.** Gilian Gilibrator 2, Operation & Service Manual. Clearwater : Sensidyne. Revision H.

## 10. Anhang

### Prüfzertifikat H<sub>2</sub>S-Gasgemisch



#### CRYSTAL-Gemisch

Air Liquide Austria GmbH

A.erf. Schwechat

Auftrag: **27303274/123411007**

Sendnergasse 30

Mat-Nr/Vol : **KON1G/50 L**

2320 SCHWECHAT

RLZ : **DEF2/AT** / **19.03.2012**

Bestell-Nr. 34286/39703

Nr. **9330719001**Flaschen-Nr. : **518952**

Bestandteile	Sollwerte	Istwerte	Meßunsicherheit* ±% rel.
SCHWEFELWASSERSTOFF N18 STICKSTOFF N50	3000	(2943 ± 88) Vol-ppm Rest	3

Angabe der Istwerte in: Volumenanteilen ; Bezugsgröße : 0 Grd.C, 1013 mbar

\* Unsicherheitsangaben: ± 2 Sigma (coverage factor K=2)

#### Zertifikat

Flaschenvolumen :  
50 L

Ventil :  
PRUEFGAS EDELSTAHL

Fülldruck bei 15°C :  
ca. 150 Bar

Lagertemperatur :  
-10 bis 50 °C

Min. Verwendungsdruck:  
2 Bar

Verwendbar bis:  
19.03.2013

Ausstelldatum :  
19.03.2012

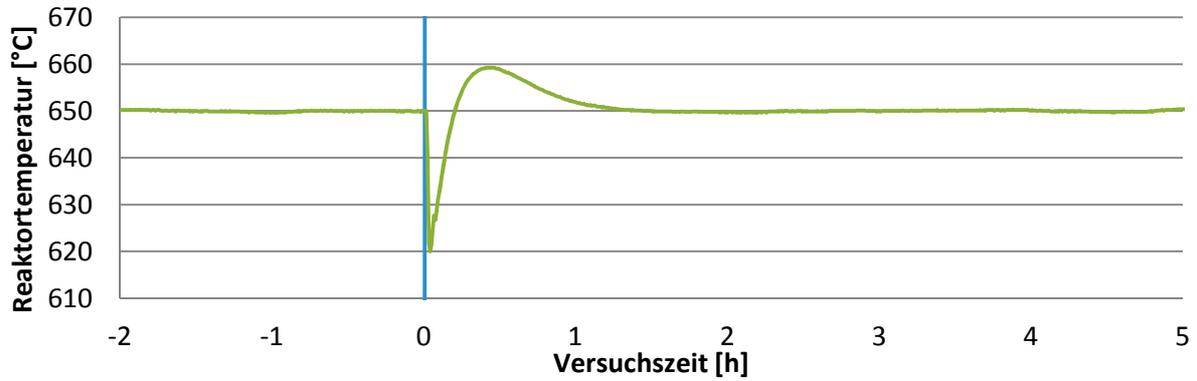
AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Spezialgaswerk  
Bataverstr. 47  
47809 Krefeld

Verantwortlich  
KIK

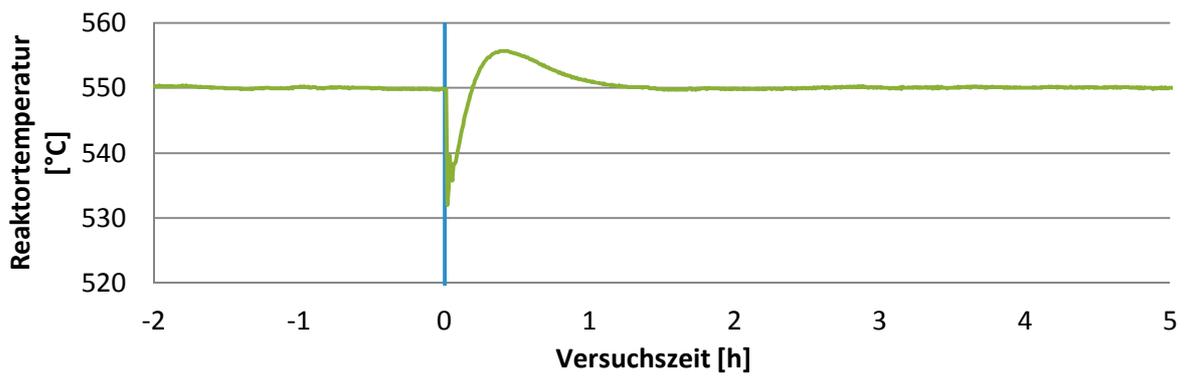
Es handelt sich um ein durch EDV erstelltes Zertifikat, das ohne Unterschrift gültig ist.

79510652

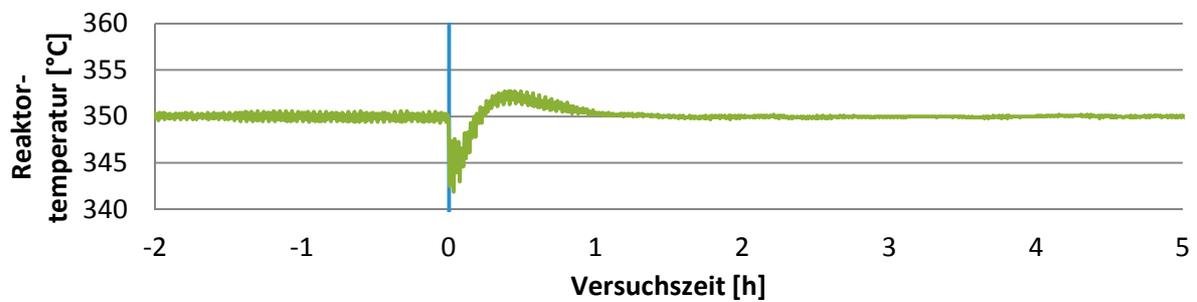
## Reaktortemperaturverlauf bei HTES 03, 04, 06 und 08



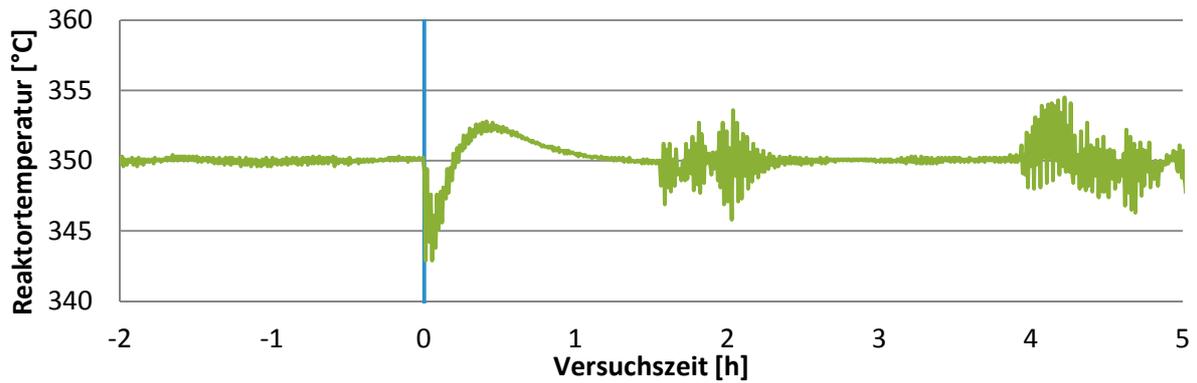
*Reaktortemperaturverlauf HTES 03*



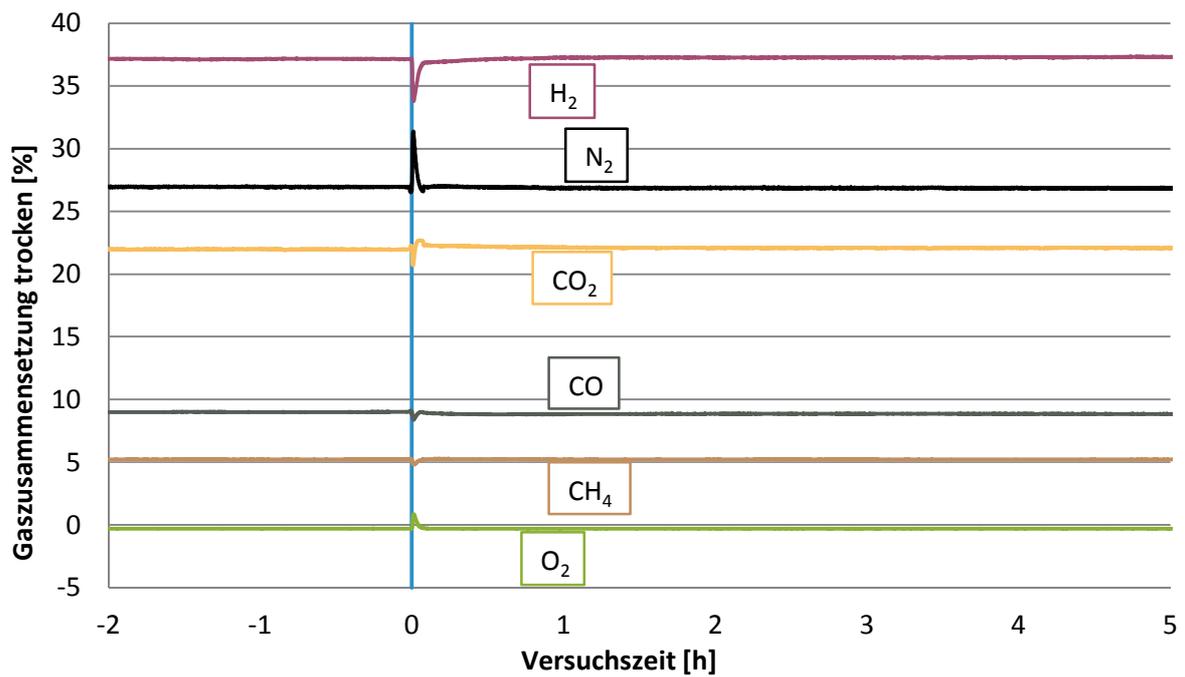
*Reaktortemperaturverlauf HTES 04*

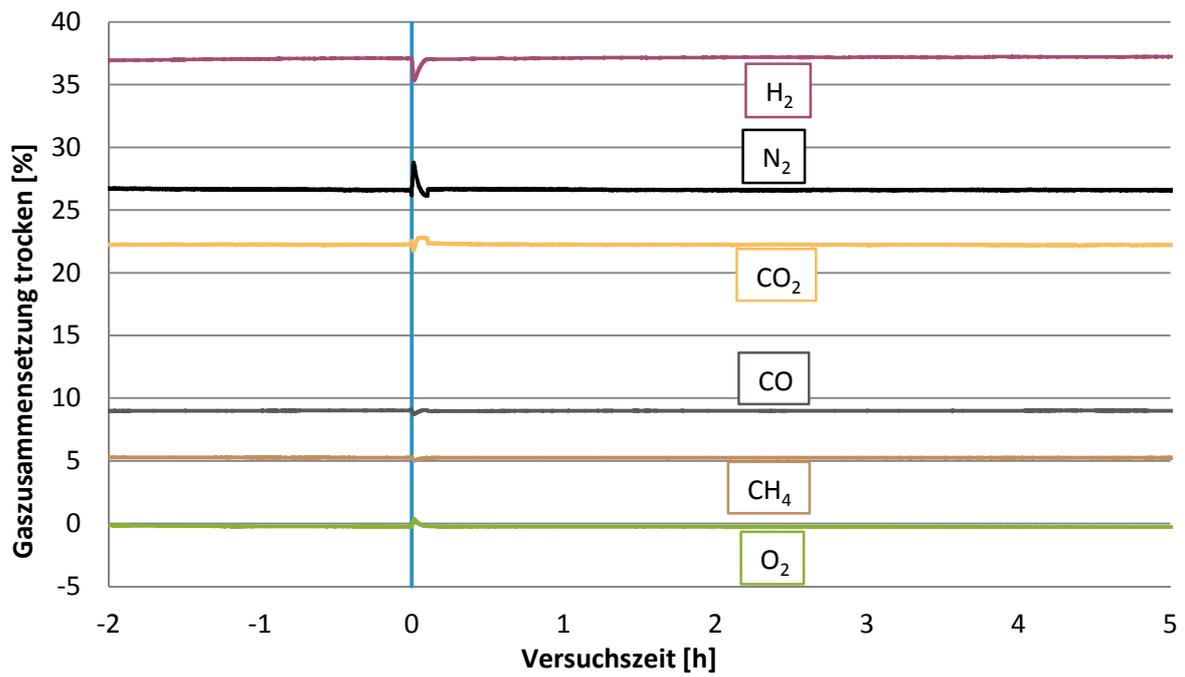
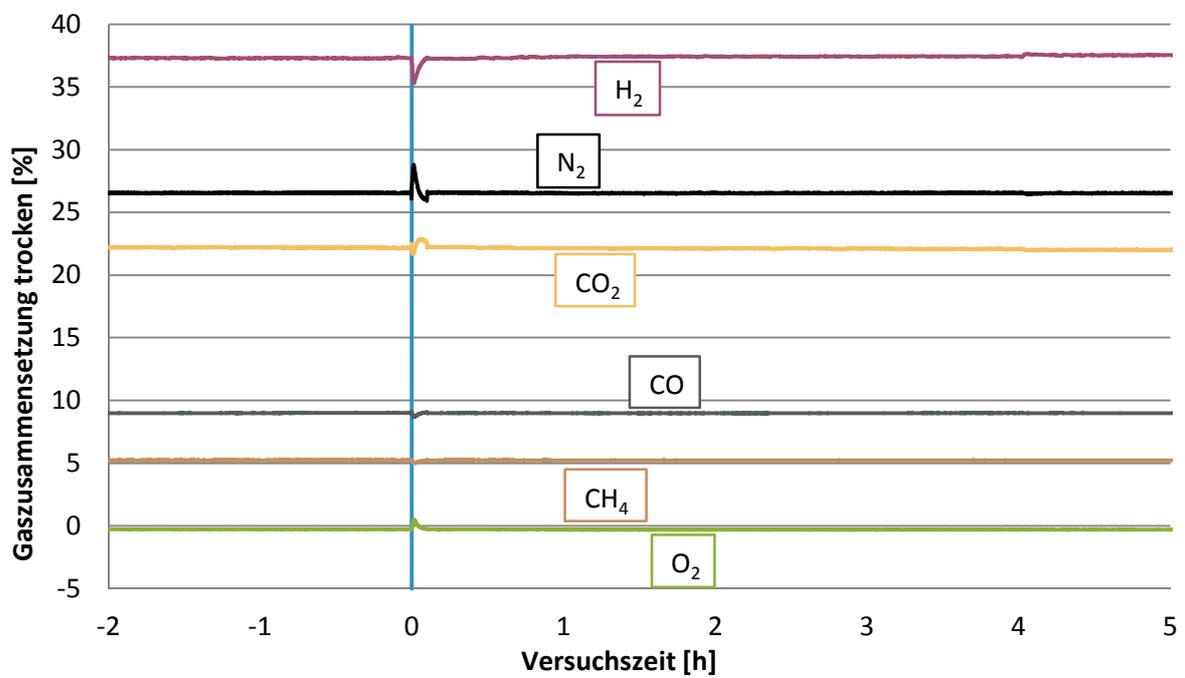


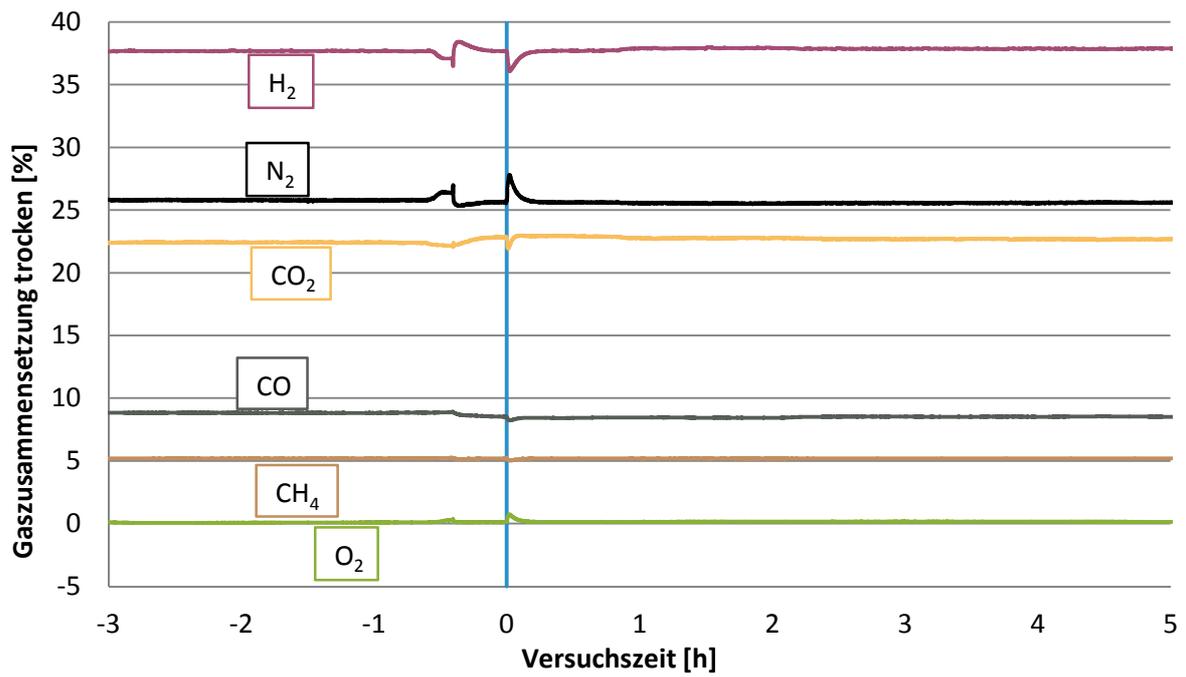
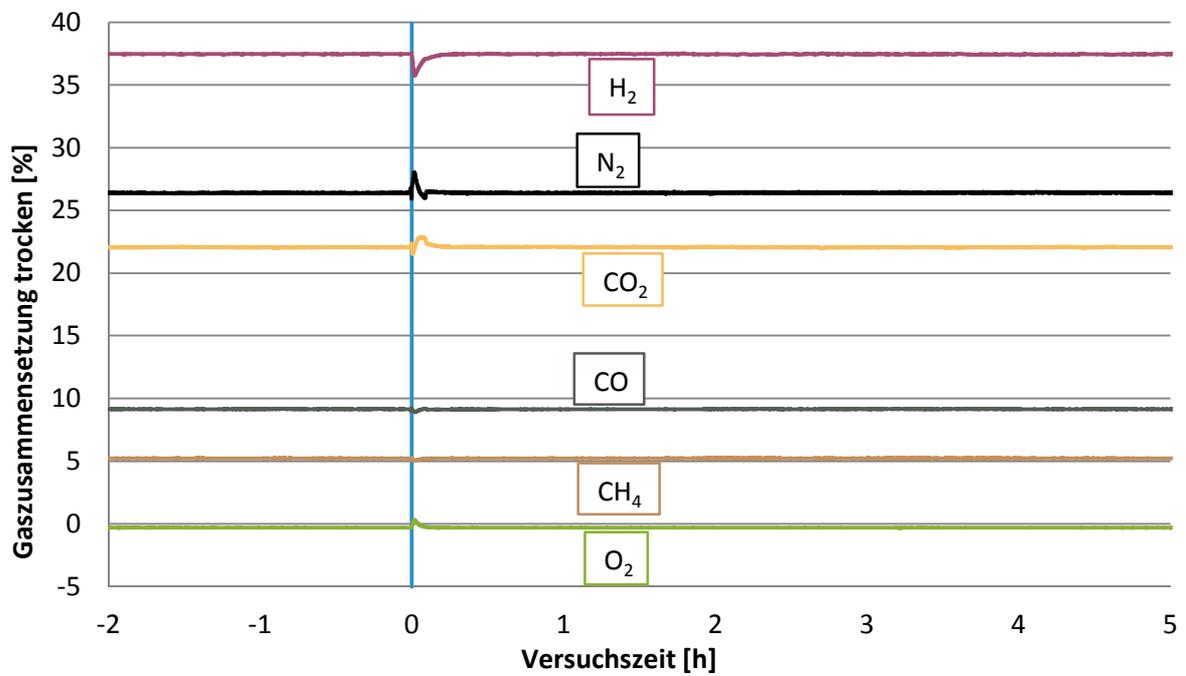
*Reaktortemperaturverlauf HTES 06*

*Reaktortemperaturverlauf HTES 08*

### Gaszusammensetzung bei HTES 04 – HTES 08

*Gaszusammensetzung HTES 04*

*Gaszusammensetzung HTES 05**Gaszusammensetzung HTES 06*

*Gaszusammensetzung HTES 07**Gaszusammensetzung HTES 08*