

Viktoria MAITZ, BSc

# Untersuchung von Adsorbentien für die In-situ Entschwefelung

## MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer:

Dipl.-Ing. Moritz Husmann  
Institut für Wärmetechnik

Beurteiler:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer  
Institut für Wärmetechnik

Graz, im Jänner 2016

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

### *AFFIDAVIT*

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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

*I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.*

---

Datum / Date

---

Unterschrift / Signature

## Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einer experimentellen Versuchsreihe zum Thema In-situ Entschwefelung als Prozessschritt der Gasreinigung in der thermochemischen Vergasung. Speziell handelt es sich um eine Untersuchung von Adsorbentien und deren spezifischem Gleichgewicht bei Einsatz in der Hochtemperaturentschwefelung. Die Versuche wurden unter realen Prozessbedingungen mit einem Wirbelschichtvergaser durchgeführt. Als Brennstoff wurden Holzpellets verwendet. Um den Schwefelgehalt zu erhöhen wurde zusätzlich  $CS_2$  bzw.  $H_2S$  dem Reaktor zugegeben, ohne die Gaszusammensetzung in relevantem Maße zu verändern. Gemessen wurden die Schwefelkomponenten des Synthesegases mit einem Gaschromatographen, wobei die wichtigste Komponente  $H_2S$  ist.

Die maßgeblichen Versuche wurden mit Bariumoxid ( $BaO$ ), welches in Calciumoxid ( $CaO$ ) eingebettet ist, durchgeführt. Das Material, eine Mischung aus 90 mol%  $CaO$  und 10 mol%  $BaO$ , wird dem laufenden Vergasungsprozess zugeführt. Zuerst galt es, trotz Adsorbenszugabe stabile Bedingungen im Reaktor aufrecht zu erhalten. Dafür wurde das Pulver vorbehandelt und anschließend mit einem Trennmittel gegen Agglomerationen gemischt. Dadurch gelang es, die Wirbelschicht zu stabilisieren und den Austrag des Adsorbens aus der Wirbelschicht zu verringern. Außerdem wurden Versuche mit unterschiedlicher Zugabemenge durchgeführt. Diese zeigten, dass die Adsorbensmenge einen großen Einfluss auf den Gleichgewichtswert hat. Weiters wurde eine Leistungsvariation durchgeführt, die Umsätze von  $BaO$  zu  $BaS$  wurden berechnet und ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Vorversuchen wurde durchgeführt. In diesen Vorversuchen wurden kalziumbasierende Adsorbentien (Kalkstein, Branntkalk, Dolomit und gebrannter Dolomit) getestet. Die kalziumbasierenden Adsorbentien werden zum Beispiel viel schneller umgesetzt als die Mischung aus  $CaO$  und  $BaO$  ( $CaBa$ ). Außerdem sind die sich einstellenden Gleichgewichtswerte bei  $CaBa$  viel geringer als bei den kalziumbasierenden Adsorbentien. In der Realgasanwendung wurden derartige Versuche zum ersten Mal im Zuge dieser Diplomarbeit durchgeführt.

## Abstract

In this work an experimental test rig is presented that is suited for investigations of high temperature in-situ desulfurization as a process step of gas cleaning in the thermochemical gasification. Specially it is about the equilibrium of sorbents under real conditions of a fluidized bed gasifier. Gasification was performed using wood pellets as fuel. Further an amount of  $CS_2$  respectively  $H_2S$  was added to the reactor to raise the content of sulfur without significantly changing the composition of permanent gases. Measurements were based on gaschromatography of the synthesis gas covering the volatile gaseous sulfur components, the most important is  $H_2S$ .

The experiments were made with barium oxide which is embedded in calcium oxide. The material is a mixture of 90 mol% calcium oxide and 10 mol% barium oxide. The first challenge was to get stable conditions in the reactor despite addition of the sorbent. To circumvent this problem the powder has been pretreated and a separating agent has been added. After this processing a stable fluidized bed has been ensured. Then the discharge of the sorbent has been reduced. The variation of the added amount of sorbent showed a significant change of equilibrium. Further the residence time has been varied and the conversion of  $BaO$  to  $BaS$  has been calculated. Also a comparison with results from preliminary tests has been conducted. In this preliminary tests calcium based sorbents (limestone, lime, dolomite, fully calcined dolomite) have been tested. A high conversion has been achieved much faster with the calcium based sorbents than with the mixture of  $CaO$  and  $BaO$  ( $CaBa$ ). Then the reached equilibrium from  $CaBa$  is much lower than from the calcium based sorbents. Such experiments have been performed in the course of this thesis for the first time in real gas applications.

## Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit entstand in der Zeit von Juni 2015 bis Jänner 2016 am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Moritz Husmann, der mich während der gesamten Arbeit ständig unterstützt hat und mir mit Ratschlägen zur Seite gestanden ist. Außerdem konnte er mir viel wertvolles Wissen weitergeben.

Weiters möchte ich mich beim gesamten Institut für Wärmetechnik und besonders bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer für die Beurteilung der Arbeit bedanken. Außerdem freut es mich, dass ich die Möglichkeit hatte die experimentellen Versuche am Institut durchführen zu können.

Auch bedanken möchte ich mich beim gesamten Team der Werkstatt für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie und meinen Freunden, die im Laufe dieser Diplomarbeit hinter mir gestanden sind und mich auch während meiner gesamten Studienzeit begleitet haben.

---

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Theoretischer Hintergrund .....	3
	2.1 Biomassevergasung.....	3
	2.2 Wirbelschichtreaktoren.....	5
	2.2.1 Wirbelschichtverhalten.....	8
	2.3 Chemische Prozesse .....	11
	2.3.1 Gaszusammensetzung und Einflüsse auf das Produktgas .....	12
	2.4 Gasreinigung–Stand der Technik.....	16
	2.4.1 Heißgasentschwefelung .....	19
3	Material und Methoden .....	24
	3.1 Anlagenaufbau .....	24
	3.1.1 Reaktor .....	25
	3.1.2 Gasregelstrecke.....	33
	3.2 Analytik und Messmethoden .....	35
	3.2.1 Messung der Schwefelkomponenten.....	35
	3.2.2 Permanentgasmessung .....	36
	3.3 Verwendete Adsorbentien .....	36
	3.3.1 Kalkstein und Dolomit.....	37
	3.3.2 Bariumoxid.....	40
	3.4 Versuchsdurchführung .....	42
4	Versuchsergebnisse .....	43
	4.1 Gesamter Versuchsablauf.....	44
	4.2 Einfluss der Adsorbensmenge .....	46
	4.3 Vergleich unbehandeltes und behandeltes <i>CaBa</i> und Einfluss der Partikelgröße .....	50
	4.4 Thermodynamisches Gleichgewicht .....	52
	4.5 Variation der $H_2S$ -Konzentration .....	55
	4.6 Einfluss der Temperatur .....	56
	4.7 Vergleich Dolomit und <i>CaBa</i> .....	57
	4.8 Umsatzberechnung .....	58
5	Diskussion.....	60
	5.1 Fehlerdiskussion .....	73
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	75
7	Anhang.....	77
	7.1 Literaturverzeichnis .....	77
	7.2 Abbildungsverzeichnis .....	80

7.3 Tabellenverzeichnis ..... 82

## Abkürzungsverzeichnis

EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GC	Gaschromatographie
HCN	Wasserstoff-Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen
IWT	Institut für Wärmetechnik
MFC	Mass flow controller
PFPD	pulsed flame photometric detector
PTFE	Polytetrafluorethylen
VNC	Virtual Network Computing
VWZ	Verweilzeit

### Formelzeichen:

$a_1, a_2, a_3, \dots$	stöchiometrische Koeffizienten	
$A$	freie Energie bzw. Helmholtz Energie	[J]
$A$	präexponentieller Faktor	
$c_A$	Konzentration des Reaktanden A	[mol/m <sup>3</sup> ]
$d_p$	Partikeldurchmesser	[mm]
$D$	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$E_A$	Aktivierungsenergie	[J/mol]
$G$	Gibbs-Energie	[J]
$\dot{G}$	Volumenstrom des Gases	[m <sup>3</sup> /h]
$H$	Enthalpie	[J]
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[mol <sup>1-n</sup> /((m <sup>3</sup> ) <sup>n-1</sup> *s)]
$k'''$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf das Adsorbensvolumen	[mol <sup>1-n</sup> (m <sup>3</sup> ) <sup>n</sup> /(m <sup>3</sup> <sub>Ads</sub> *s)]

---

$K$	Gleichgewichtskonstante	
$m$	Masse	[kg]
$M$	molare Masse	
$Me$	Metall	
$n$	Reaktionsordnung	
$\dot{N}$	Molenstrom des Gases	[mol/h]
$r$	Radius	[mm]
$r_A$	Reaktionsgeschwindigkeit des Reaktanden A	[mol/m <sup>3</sup> *s]
$p$	Druck	[bar], [Pa]
$Q_A$	Stofffluss der Komponente A	[mol/s]
$R$	allgemeine Gaskonstante	8,314 [J/(mol*K)]
$S$	Entropie	[J/K]
$t$	Zeit	[s]
$T$	Temperatur	[°C], [K]
$U$	Innere Energie	[J]
$V_n$	Normvolumen	[m <sup>3</sup> /mol]
$w$	Wassergehalt	[%]
$x$	Molanteil	
$X$	Umsatz	[%]
$\sigma$	Dampfzahl	
$\phi$	Thiele Modulus	

## 1 Einleitung

Der Einsatz von regenerativen Ressourcen als Alternative zu fossilen Brennstoffen zur Energiegewinnung hängt maßgeblich von den erreichbaren Kosten dieser Technologien ab. Ein kompaktes und effizientes Verfahren zur Umwandlung von organischem Material in Energie stellt die allotherme Vergasung von Biomasse dar. Für dieses Verfahren gibt es bereits realisierte Anlagen [1]. Um das entstehende Produktgas sinnvoll zu nutzen, werden an den Brennstoff bzw. die Reinheit des Gases allerdings sehr hohe Anforderungen gestellt und ein effizientes und robustes Gasreinigungssystem ist erforderlich. Zu neuartigen Alternativen zur reinen Wärmeabgewinnung zählen zum Beispiel die Brennstoffzelle oder „Second Generation Fuels“ aus wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigem Synthesegas. Die Gasreinigung stellt allerdings noch eine große Herausforderung dar, vor allem bei Zielanwendungen die eine geringe Toleranz gegenüber Schadstoffen im Produktgas aufweisen.

Die technisch aufwändige Erzeugung von synthetischem Erdgas durch Holzvergasung schafft nur Leistungen von wenigen  $MW_{th}$  [2]. Im Gegensatz zur Nutzung von Erdgas ist sie außerdem teuer. Ein wichtiger Kostenfaktor ist der Brennstoff, wodurch der Einsatz eines billigen Brennstoffes bei der Biomassevergasung von großer Bedeutung ist. Zu billigeren Brennstoffen zählen zum Beispiel Holzabfälle oder auch Klärschlamm. Das Repertoire an alternativen Energieträgern ist sehr groß und in der Zusammensetzung sehr unterschiedlich. Das macht die Reinigung des daraus entstehenden Synthesegases nicht leicht. Wichtig ist neben der Erfüllung technischer Voraussetzungen, dass diese Form der Energieerzeugung nicht zur Vergasung von Nahrungsmitteln führt oder zur Abholzung von Regenwäldern um Plantagen zu errichten.

Neben erhöhten Asche- und Chloranteilen sind auch die Schwefelanteile der alternativen Energieträger erhöht. Der Schwefel wird während der Vergasung zu Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) umgesetzt. Die Schwefelanteile reichen dabei von 0,049 % bei Holz bis zu 2,61 % bei Klärschlamm oder Abfällen aus der Papier- und Zellstoffindustrie [3].

Um die nötigen Reinheitsgrade bezüglich  $H_2S$  für die Weiterverwendung des Gases zu erreichen, ist in den meisten Fällen eine katalytische Umsetzung notwendig [4].

Damit sich die niedrigeren Preise des Brennstoffes bewähren, müssen auch die Kosten der Entschwefelung gering gehalten werden. Das gelingt eigentlich nur mit Systemintegration, indem die notwendigen Prozessschritte in möglichst wenigen Anlagenteilen ablaufen [5]. Damit kann ein großer Teil der Materialkosten und der notwendigen Anlagenfläche eingespart werden. Eine Möglichkeit dafür stellt die In-situ Entschwefelung dar. Dabei werden Adsorbentien direkt in die Wirbelschicht eingebracht, an welche der Schwefel gebunden wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Adsorbentien den im Reaktor herrschenden Bedingungen standhalten müssen.

In dieser Diplomarbeit wird an einer Lösung gearbeitet um die In-situ Entschwefelung profitabler einsetzen zu können. Dafür wurden Versuche mit stabilisiertem Bariumoxid durchgeführt. Das Ziel war es eine Grobentschwefelung im Bereich bis zu 50 ppm<sub>v</sub>  $H_2S$  zu erreichen. Der genaue Versuchsablauf und die Ergebnisse werden in den nächsten Kapiteln beschrieben.

---

## 2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel werden die für diese Diplomarbeit benötigten theoretischen Hintergründe kurz beschrieben. Dazu zählen die Vergasung von Biomasse sowie der Aufbau und die Funktion des dazu benötigten Wirbelschichtreaktors. Außerdem werden die chemischen Vorgänge im Reaktor betrachtet.

### 2.1 Biomassevergasung

Unter Biomassevergasung versteht man die Umwandlung eines festen oder flüssigen Stoffes in ein Produktgas mit Hilfe eines Vergasungsmittels. Dieses kann Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid aber auch Wasserstoff sein. Das Produktgas besteht aus den typischen Komponenten  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  und wenn als Vergasungsmedium Luft verwendet wurde, auch aus relevanten Anteilen  $N_2$ . Für diesen Prozess werden Temperaturen von mindestens 800–1100 °C benötigt [6].

Man unterscheidet zwischen zwei unterschiedlichen Arten der Vergasung, der autothermen und der allothermen Vergasung. Bei der autothermen Vergasung wird dem Reaktor Sauerstoff zugeführt, wodurch ein Teil des Brennstoffes verbrennt und dadurch genug Wärme für die Vergasung vorhanden ist. Bei der allothermen Vergasung wird von außen, zum Beispiel über Wärmeübertrager dem Reaktor die benötigte Wärme zugeführt. ([6], [7])

Im Allgemeinen lässt sich die Vergasung in vier Abschnitte unterteilen: Trocknung, Pyrolyse, Oxidation und Reduktion, wie in Abbildung 1 zu erkennen ist.

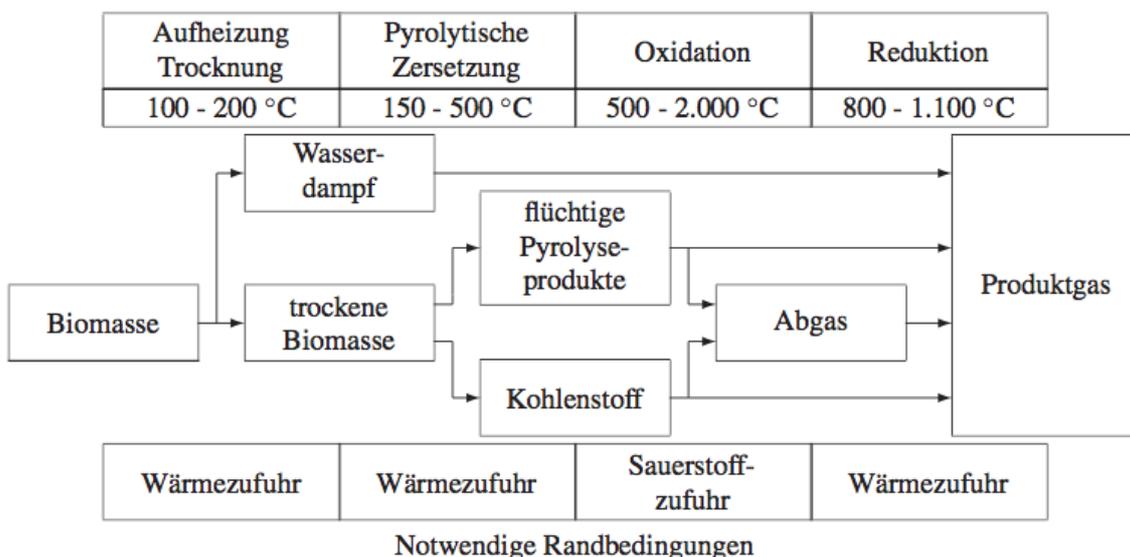


Abbildung 1: Teilschritte der Biomassevergasung [6]

**Trocknung:** Dieser Prozessschritt erfolgt bei Temperaturen bis maximal 200 °C. Der Brennstoff wird dabei erwärmt ohne, dass es zu chemischen Veränderungen kommt, aber das in der Biomasse enthaltene Wasser verdampft. Somit bestimmt der Feuchtigkeitsgehalt die Verweilzeit des Brennstoffes im Reaktor.

**Pyrolyse:** In der zweiten Stufe werden die Makromoleküle, aus denen die Biomasse besteht, zu einfacheren Molekülen zersetzt. Dazu zählen gasförmige Kohlenwasserstoffe, Pyrolysekoks und Pyrolyseöle.

**Oxidation:** Bei der Oxidation laufen vorwiegend folgende Reaktionen ab:



Diese beiden Reaktionen sind exotherm, wodurch Wärme frei wird, welche zum Beispiel bei der autothermen Vergasung genutzt werden kann.

**Reduktion:** Bei der Reduktion hingegen laufen endotherme Reaktionen ab, wie zum Beispiel:





Die Produkte dieser beiden Reaktionen bilden den Hauptteil der brennbaren Bestandteile des Produktgases [8].

Die Oxidation und die Reduktion laufen bei viel höheren Temperaturen als die ersten beiden Teilschritte, nämlich bei 1000–2000 °C ab. Neben den zuvor erwähnten Reaktionen laufen noch die folgenden vier ab:



Obwohl bei den ersten beiden Reaktionen (Gl. 5 und Gl. 6) ein Teil des gewünschten Produktes, nämlich Kohlenstoffmonoxid, vergast wird, sind diese Reaktionen nicht unerwünscht, da sie Wärme für die Vergasung bereitstellen. Die Oxidation von Kohlenmonoxid (Gl. 7) und die Knallgasreaktion (Gl. 8) sind dagegen unerwünscht, da durch sie der Heizwert sinkt. Auch die Oxidation von Methan unter Abspaltung von Wasserstoff zählt aus diesem Grund zu den unerwünschten Reaktionen [6].

## 2.2 Wirbelschichtreaktoren

Man unterscheidet zwischen drei unterschiedlichen Vergaserbauarten: Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromreaktoren. Die Festbettvergaser teilt man zusätzlich in Gleich- und Gegenstromprinzip und die Wirbelschichtverfahren in stationäre und zirkulierende Wirbelschicht ein. Da für diese Arbeit nur der Wirbelschichtreaktor von Bedeutung ist, wird auf die anderen Arten nicht näher eingegangen ([9], [10]).

Bei der Verwendung von Wirbelschichtreaktoren wird zusätzlich zum Brennstoff und zum Vergasungsmittel eine dritte Komponente, das Bettmaterial benötigt. Für dieses inerte Material wird häufig Sand bzw. Quarzsand verwendet. Es kann auch ein kata-

---

lytisch aktives Material, wie Olivin, Kalkstein oder Dolomit, verwendet werden. Der große Vorteil dieser Vergasungsmethode ist, dass sich der feinkörnige oder feinstückige Brennstoff sehr homogen mit dem Bettmaterial und dem Vergasungsmittel durchmischt. Das Vergasungsmedium strömt dafür vertikal von unten nach oben durch das Bettmaterial und ermöglicht somit eine gleichmäßige Stoff- und Wärmeverteilung für den Vergasungsprozess. Bei der stationären Wirbelschicht geschieht dies bei Geschwindigkeiten zwischen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit (auch Lockerungsgeschwindigkeit genannt) und der Austragsgeschwindigkeit, bei der zirkulierenden Wirbelschicht im Bereich der Austragsgeschwindigkeit ([9], [10]).

Bei der zirkulierenden Wirbelschichtvergasung bilden sich keine Reaktionszonen aus, die einzelnen Reaktionen laufen parallel im gesamten Reaktor ab. Bei der stationären Wirbelschicht kann zwischen zwei Reaktionszonen, der Wirbelschicht und dem Freeboard, unterschieden werden. Die Temperatur liegt dabei zwischen 700 und 900 °C. Auf Grund der intensiven Wärme- und Stoffübertragung durch die große spezifische Oberfläche der feinkörnigen Materialien und durch die Gasstromführung, betragen die erforderlichen Verweilzeiten im Reaktor nur wenige Minuten oder Sekunden. Dadurch kann die Größe des Reaktors eher klein gehalten werden [7].

Die Funktionsprinzipien einer stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht sind in Abbildung 2 dargestellt.

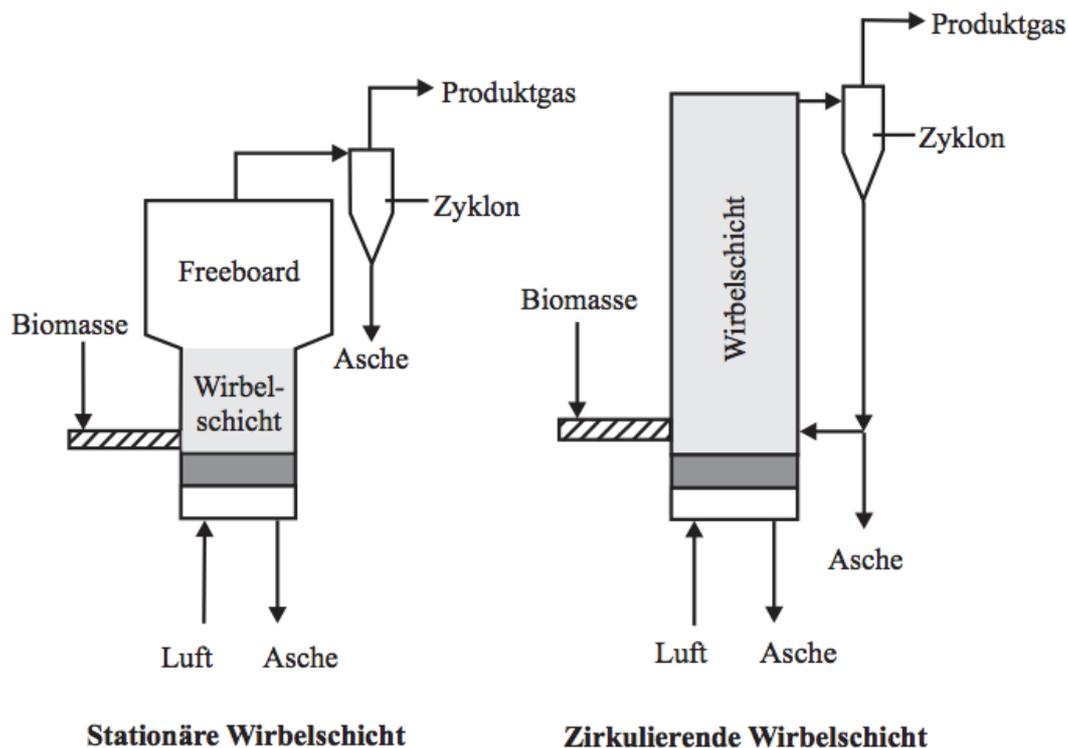


Abbildung 2: Stationäre und zirkulierende Wirbelschicht [6]

Bei der stationären Wirbelschicht vergrößert sich der Reaktorquerschnitt im oberen Teil, wodurch die Gasgeschwindigkeiten abnehmen. Dadurch ist der Austrag von Partikeln des Bettmaterials oder Brennstoffes geringer und es genügt ein einfacher nachgeschalteter Zyklonabscheider. Dieser obere Teil des Reaktors wird als Freeboard oder Freiraum bezeichnet. In diesem Freeboard reagiert das Gas mit mitgerissenen Koks- bzw. Kohlenstoffpartikeln weiter. Da sich das heiße Bettmaterial nur unten befindet, ist die Temperatur im Freeboard geringer als am Reaktorboden wenn keine zusätzliche Wärme zugeführt wird [11].

Bei der zirkulierenden Wirbelschicht sind die Gasgeschwindigkeiten im Gegensatz zur stationären viel höher. Es existiert dadurch auch keine Bettoberfläche. Das Bettmaterial dehnt sich bei dieser Form über den gesamten Reaktor aus. Dadurch wird im oberen Teil des Reaktors viel Bettmaterial ausgetragen. Dieses wird dann vom Gas meistens in einem Zyklon abgeschieden und dem Reaktor im unteren Teil wieder zugeführt. Bei der Verwendung dieses Reaktortyps müssen die Partikelgrößen des Bettmaterials, aber auch des Brennstoffes sehr klein sein (0,2–0,5 mm). Der Vor-

teil dieser Bauweise ist der hohe Brennstoffdurchsatz, wodurch solche Anlagen nur im höheren Leistungsbereich (10-100 MW<sub>th</sub>) sinnvoll einsetzbar sind ([7], [9]).

Zusätzlich zu diesen beiden üblichen Bauarten gibt es einen kombinierten Modus, die Zweibettwirbelschicht. Dabei wird der Brennstoff zuerst mit Wasserdampf bei 800 °C vergast. Danach wird der überbleibende Koks mit dem Bettmaterial in einen zusätzlichen Verbrennungsteil transportiert und durch die Reaktionen der Oxidation (Gl. 1 und Gl. 2) wird Wärme erzeugt. Die dabei erzeugte Wärme wird im Vergasungsteil benötigt. So ein Reaktortyp wird zum Beispiel beim Biomasse-Kraftwerk in Güssing großtechnisch eingesetzt [1].

### 2.2.1 Wirbelschichtverhalten

Das Verhalten einer Wirbelschicht lässt sich auf unterschiedliche Arten beschreiben. Eine davon ist die Einteilung in die Geldart-Gruppen. Dafür hat D. Geldart Wirbelschichten nach ihrem Fluidisierungsverhalten in vier Gruppen unterteilt. Für diese Unterteilung ist in einem doppellogarithmischen Diagramm der Dichteunterschied vom festen zum gasförmigen Stoff über dem Sauterdurchmesser aufgetragen (Abbildung 3).

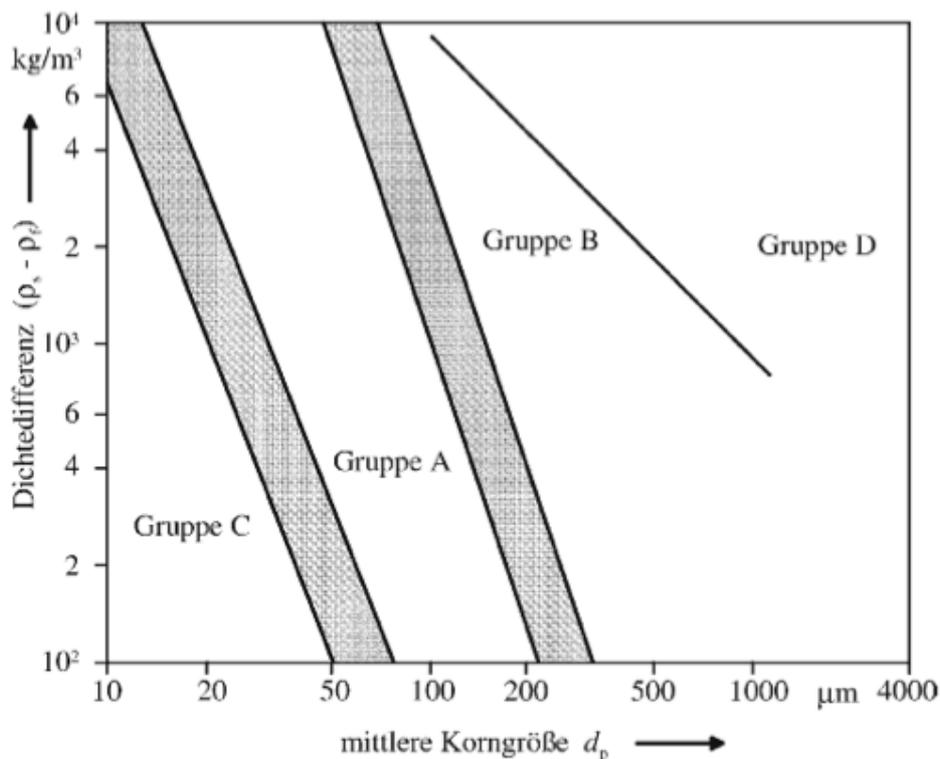


Abbildung 3: Wirbelschichtklassifizierung nach Geldart [12]

**Gruppe A (belüftend):** Die Wirbelschichten dieser Gruppe sind leicht zu fluidisieren. Sie haben kleine Partikelgrößen ( $20-100 \mu\text{m}$ ) und/oder geringe Dichten ( $< 1400 \text{ kg/m}^3$ ). Zuerst expandiert die Wirbelschicht bevor es zur Blasenbildung kommt. Ab einer bestimmten Betthöhe fällt dieses dann langsam zusammen.

**Gruppe B (blasenbildend):** Die Partikel dieser Gruppe haben einen mittleren Durchmesser ( $40-500 \mu\text{m}$ ) und/oder eine geringe Dichte ( $1400-4500 \text{ kg/m}^3$ ). Eine Expansion des Bettes ist vernachlässigbar klein, das Blasenwachstum setzt schon bei geringen Fluidisierungsgeschwindigkeiten ein. Die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen ist höher als die des Gases. Nach Abschalten des Fluidisierungsgases bricht die Wirbelschicht sofort zusammen.

**Gruppe C (kohäsiv):** Die Partikeldurchmesser ( $< 20-30 \mu\text{m}$ ) und die Dichten sind gering und das Material ist sehr kohäsiv. Es bilden sich Strömungskanäle aus, die vom Reaktorboden bis zur Bettoberfläche führen. Ohne Hilfsmittel (Vibrationen erzeugende Mittel) ist dadurch keine Fluidisierung möglich. Ist das Bett jedoch fluidisiert, defluidisiert dieses nur langsam.

**Gruppe D (auslaufend):** Dieser Gruppe gehören große, schwere Partikel ( $>600 \mu\text{m}$ ) an. Die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit ist dabei kleiner als die des Gases ([12], [13]).

Eine weitere Einteilung von Wirbelschichten erfolgt mit steigender Fluidisierungsgeschwindigkeit (Abbildung 4).

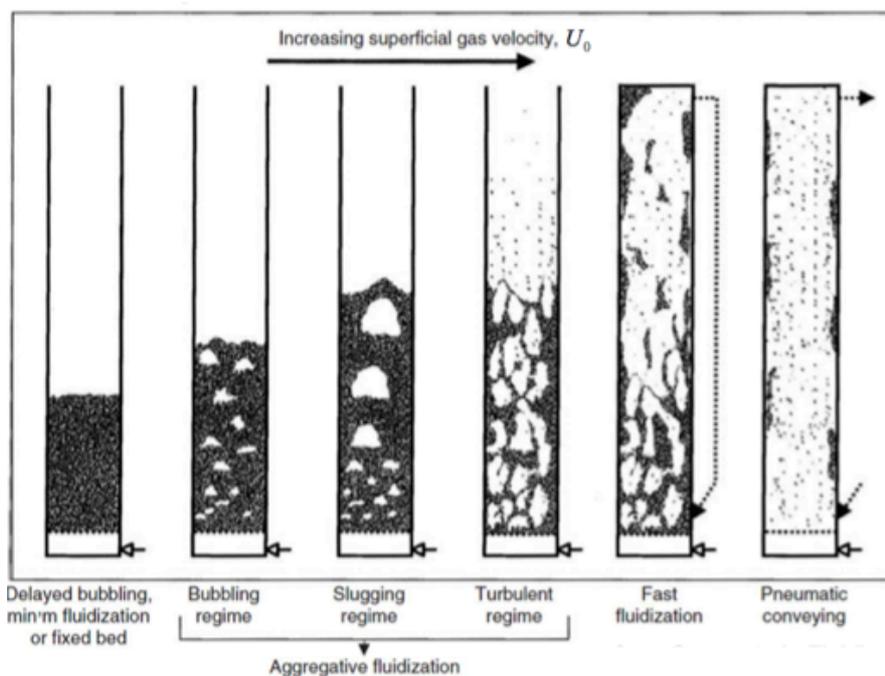


Abbildung 4: Wirbelschichten mit steigender Fluidisierungsgeschwindigkeit [13]

**Festbett:** Dabei ist die Geschwindigkeit des Vergasungsmittels geringer als die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit.

**Blasenbildende Wirbelschicht:** Druckschwankungen sind deutlich erkennbar, sie treten allerdings unregelmäßig auf. Die Blasengröße steigt mit der Fluidisierungsgeschwindigkeit und eine Bettoberfläche ist klar definiert.

**Stoßende Wirbelschicht:** Auch hier ist die Bettoberfläche klar definiert. Die Druckschwankungen sind größer und regelmäßig. Außerdem sind große Freiräume im Bettinneren erkennbar.

**Turbulente Wirbelschicht:** Die Druckschwankungen sind bei dieser Art sehr gering. Eine Bettoberfläche ist nicht mehr deutlich erkennbar und Partikel beginnen Cluster zu bilden.

**Schnelle Wirbelschicht:** Auch dabei ist keine Bettoberfläche erkennbar. Die Partikel bilden Cluster, werden im oberen Teil des Reaktors ausgetragen oder fallen am Rand nach unten [14].

## 2.3 Chemische Prozesse

Die wichtigsten chemischen Prozesse bei der allothermen Biomassevergasung lassen sich auf drei Reaktionsgleichungen zusammenfassen [15]:

1. Boudouard-Gleichung (Gl. 3)
2. Shift-Reaktion (Gl. 5)
3. Reformierungsreaktion  $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$  [Gl. 9]

Detaillierter betrachtet laufen allerdings auch alle unter Kapitel 2.1 beschriebenen Gleichungen ab. Die Gleichgewichtszusammensetzung des Gases ist erreicht, sobald diese Brutto-Reaktionsgleichungen (Gl. 3, Gl. 5 und Gl. 9) im Gleichgewicht sind, das heißt, dass sich die Konzentration der Produkte und Edukte nicht mehr verändert. In diesem Zustand sind die Änderung der Helmholtz-Energie und der Gibbs-Energie gleich null.

Die Helmholtz-Energie, oder freie Energie  $A$ , ist die Differenz aus der inneren Energie  $U$  und dem Produkt aus Temperatur  $T$  und Entropie  $S$ . Sie ist ähnlich wie die Entropie ein Maß für die Irreversibilität (Spontanität) einer thermodynamischen Zustandsänderung.

$$A = U - TS \quad [Gl. 10]$$

Die Gibbs-Energie  $G$  ist eine extensive Zustandsgröße und ist definiert durch:

$$G = H - TS \quad [Gl. 11]$$

In dieser Formel stellt  $H$  die Enthalpie,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie dar.

### 2.3.1 Gaszusammensetzung und Einflüsse auf das Produktgas

Aus dem oben beschriebenen Gleichgewicht der Vergasungsreaktionen ergibt sich, dass das aus dem Reaktor austretende Produktgas einerseits aus den brennbaren Gasen wie Methan ( $CH_4$ ), Wasserstoff ( $H_2$ ), Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) und kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen besteht. Damit das Produktgas sinnvoll eingesetzt werden kann, müssen diese Gase, außer den kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen, zu einem hohen Prozentsatz enthalten sein. Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen können beim Einsatz von Katalysatoren Probleme bereiten [4]. Andererseits besteht das Produktgas aus den nicht brennbaren Gasen, wie Wasserdampf ( $H_2O$ ), Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ). Diese Gase sind inert und verdünnen das Gas. Zusätzlich gibt es meist unerwünschte Verunreinigungen im Gas. Dazu zählen Partikel (Staub, Asche oder Bettmaterial), Alkalien (Natrium- und Kaliumverbindungen), Stickstoffverbindungen (Ammoniak  $NH_3$ , Wasserstoff-Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen  $HCN$ ), Teere, Halogenverbindungen (Chlorwasserstoff  $HCl$ , Fluorwasserstoff  $HF$ ) und Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff  $H_2S$ , Carbonylsulfid  $COS$ ) [7].

Wird der Brennstoff mit Hilfe von Wasserdampf vergast lässt sich die Synthesegasbildung folgendermaßen darstellen [16]:



Die genaue Gaszusammensetzung lässt sich aber kaum vorhersagen, da die Menge der Einflussfaktoren sehr groß ist. Dazu zählen:

- Art der Wärmebereitstellung
  - Allotherme oder externe Wärmezufuhr
  - Autotherme oder interne Wärmezufuhr [7]

- 
- Druck im Reaktor
    - Der Druck beeinflusst sowohl die thermodynamischen als auch die kinetischen Prozesse. Mit steigendem Druck steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit.
    - Steigender Druck senkt den Gasvolumenstrom und erhöht somit die Verweilzeit im Reaktor.
    - Das  $CO/CO_2$ -Verhältnis verschiebt sich mit steigendem Druck zugunsten von  $CO_2$ .
    - Langkettige Kohlenwasserstoffe werden mit steigendem Druck nicht mehr vollständig gecrackt, wodurch auch der Methangehalt im Produktgas steigt.
    - Während die Anteile von Methan und Kohlenstoffdioxid bei erhöhtem Druck steigen, sinkt der Anteil an Kohlenmonoxid [17].
  - Art und Form des Brennstoffes
    - Stückigkeit
    - Spezifische Oberfläche
    - Feuchtigkeit
    - Chemische Zusammensetzung
  - Anwesenheit eines Katalysators
    - Auch das Bettmaterial kann katalytisch aktiv sein. Wird zum Beispiel Nickel als Katalysator eingesetzt wirkt sich das positiv auf die Produktgasqualität aus, da Nickel eine Reformierung von Teeren bewirkt [4].
  - Temperaturverteilung im Reaktor
    - Die Temperatur ist eine wichtige Einflussgröße bezogen auf die Reaktionskinetik. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Reaktionsge-

schwindigkeit und die Reaktionen sind stärker thermodynamisch anstatt kinetisch kontrolliert [17].

- Mit zunehmender Temperatur steigt außerdem der rein gasförmige Teil des Produktgases. Auch der Anteil der brennbaren Gase steigt auf Grund der heterogenen Boudouard- (Gl. 3) und der heterogenen Wassergasreaktion (Gl. 4) (Abbildung 5) ([9], [18]).

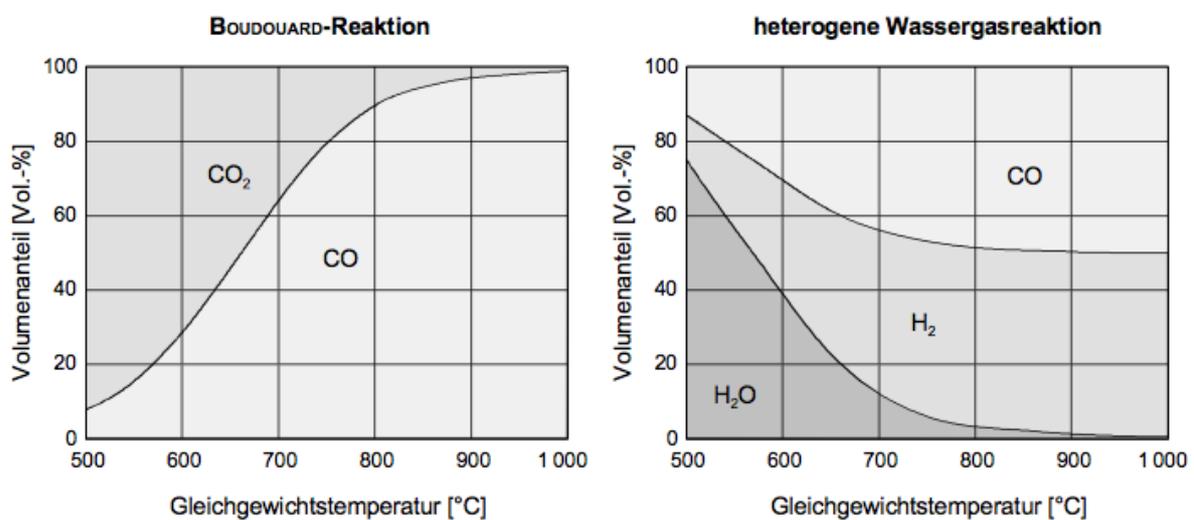


Abbildung 5: Änderung der Gaszusammensetzung nach der Temperatur [9]

Bei der homogenen Shift-Reaktion (Gl. 5) verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite der Edukte, zugunsten von Wasser und Kohlenmonoxid.

- Bauart des Vergasungsreaktors
  - Verweilzeit des Brennstoffes im Reaktor
  - Verweilzeit des Produktgases im Reaktor
  - Mischungsverhältnis Brennstoff und Vergasungsmedium

- Art und Menge des Vergasungsmedium [5]
  - Luft
  - Sauerstoff
  - Wasserdampf
    - Die Berechnung der Dampfzahl und somit der Dampfmenge ist in Kapitel 2.3.1.1 beschrieben.
  - Kohlendioxid

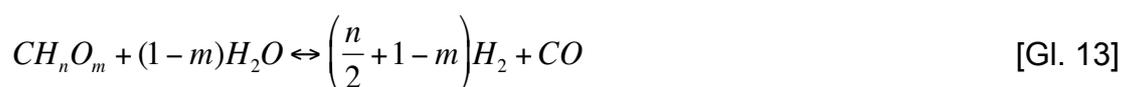
### 2.3.1.1 Berechnung der Dampfzahl

Da für diese Arbeit Wasserdampf als Vergasungsmedium verwendet wurde, wird in diesem Kapitel die Berechnung der Dampfüberschusszahl kurz erklärt.

Die Dampfüberschusszahl  $\sigma$  ist eine Kennzahl, die analog zu der in der Verbrennung üblichen Luftüberschusszahl  $\lambda$  ist. Sie stellt das Verhältnis der tatsächlich verwendeten Dampfmenge zu der minimal stöchiometrisch benötigten Dampfmenge zur vollständigen Vergasung dar.

$$\sigma = \frac{x_{H_2O, \text{tat}}}{x_{H_2O, \text{min}}} \quad [\text{Gl. 12}]$$

Die minimal stöchiometrisch benötigte Dampfmenge wird mit Hilfe der elementaren Zusammensetzung des Brennstoffes berechnet. Dieser Wert wird aus der Vergasungsreaktion (Gl. 13) ermittelt, aus welcher zu lesen ist, dass pro Mol trockenem Brennstoff ( $CH_nO_m$ )  $(1-m)$  Mol Wasser benötigt werden.



Um die Summenformel des Brennstoffes zu kennen, werden die Anteile von  $H$  und  $O$  auf den Anteil von  $C$  bezogen. Dadurch können die Konstanten  $n$  und  $m$  berechnet werden (Gl. 14 und 15).

$$n = \frac{x_H}{100 * M_H} * \frac{M_C}{\frac{x_C}{100}} \quad [\text{Gl. 14}]$$

$$m = \frac{x_O}{100 * M_O} * \frac{M_C}{\frac{x_C}{100}} \quad [\text{Gl. 15}]$$

$$M_{Br} = M_C + n * M_H + m * M_O \quad [\text{Gl. 16}]$$

$$x_{H_2O} = M_{Br} * \frac{M_{H_2O}}{(1 - m)} \quad [\text{Gl. 17}]$$

In diesen Formeln stellen  $x$  die Anteile des jeweiligen Elementes und  $M$  die molaren Massen dar. Der Index Br steht für Brennstoff.  $x_{H_2O}$  stellt den benötigten Wasseranteil bei trockenem Brennstoff dar. Die Feuchtigkeit des Brennstoffes reduziert diesen Wert nach folgender Gleichung, wobei  $w$  den Wassergehalt des Brennstoffes darstellt:

$$x_{H_2O, \min} = \left(1 - \frac{w}{100}\right) x_{H_2O} \quad [\text{Gl. 18}]$$

## 2.4 Gasreinigung–Stand der Technik

Die Anforderungen an die Gasreinigung sind je nach Art des Brennstoffes, der Vergaserbauart und nach dessen Durchsatzleistung sehr unterschiedlich. In jedem Fall muss allerdings darauf geachtet werden, dass mögliche Verunreinigungen im Produktgas keine Erosionen, Korrosionen oder Ablagerungen in nachgeschalteten Anlagenteilen verursachen. Auch umweltbelastende Emissionen durch Stickstoff-, Schwefel- oder Halogenverbindungen müssen den gesetzlichen Vorgaben entsprechen [7].

Die spezifischen Grenzwerte der erforderlichen Gasreinheit sind für die unterschiedlichen Anwendungen in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Grenzwerte der Gasverunreinigungen

	Gasturbine	Brennstoffzelle	Synthesereaktor
Teere	< 1 mg/m <sup>3</sup> [19]	< 0,1 mg/m <sup>3</sup> [19] < 100 mg/m <sup>3</sup> [20]	< 0,1 mg/m <sup>3</sup> [20]
Partikel	< 1 mg/m <sup>3</sup> [19] < 30 mg/m <sup>3</sup> [20]	< 10 mg/m <sup>3</sup> [19]	< 0,1 mg/m <sup>3</sup> [20]
Alkalien	< 0,1 ppm <sub>v</sub> [19] < 0,25 mg/m <sup>3</sup> [20]	< 0,1 ppm <sub>v</sub> [19]	< 10 ppb [20]
H <sub>2</sub> S	< 1 ppm <sub>v</sub> [19]	< 1 ppm <sub>v</sub> [19] < 200 ppm <sub>v</sub> [20]	< 0,1 ppm <sub>v</sub> [20]
HCl	< 1 ppm <sub>v</sub> [19]	< 1 ppm <sub>v</sub> [19]	< 0,1 ppm <sub>v</sub> [20]

Im Allgemeinen wird zwischen Kalt- und Heißgasreinigung unterschieden. Die Auswahl des geeignetsten Verfahrens hängt von der Gasnutzung (Verwendung für Gasturbinen oder –motoren, Brennstoffzellen oder für chemische Synthesen) ab. Da für diese Arbeit nur die Heißgasreinigung von Bedeutung ist, wird im Folgenden nur darauf eingegangen [11].

Um Verunreinigungen aus dem Produktgas zu entfernen kann entweder der Brennstoff vorbehandelt oder das Synthesegas nachbehandelt werden. Die Vorbehandlung des Brennstoffes besteht aus Auswaschen und Trocknen. Dabei können zum Beispiel wasserlösliche Alkalien aus Stroh sehr gut entfernt werden. Bei Brennstoffen wie Holz funktioniert das nur zu einem sehr geringen Teil, da die Alkalien organisch gebunden sind ([19], [21]). Die wichtigsten Schritte der Synthesegasnachbehandlung sind in Abbildung 6 dargestellt.

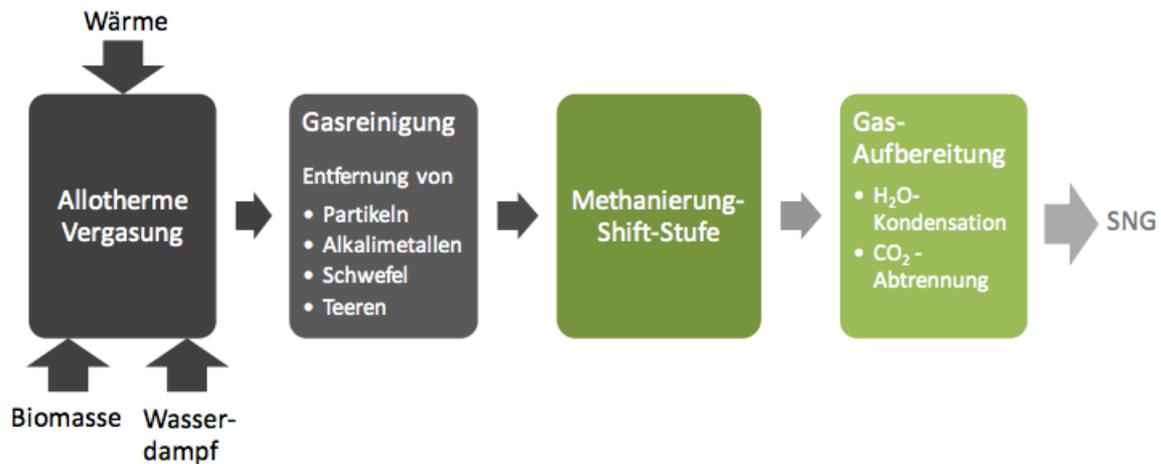


Abbildung 6: Synthesegasnachbehandlung [5]

- Partikelabscheidung:

Für die Entfernung von Partikeln aus einem Gas gibt es mehrere unterschiedliche Verfahren. Bei Synthesegasen aus Biomasse sind Zyklone und Filterkerzen am geeignetsten. Ein Zyklon befreit das Gas auch bei hohen Temperaturen zu 98 % von Partikeln >5 µm. Filterkerzen, aus gesintertem Metall oder Keramik, können nachgeschaltet Partikel >1 µm abscheiden. Außerdem kann die Filterkerze katalytisch beschichtet werden oder eine katalytische Schüttung eingebracht werden, womit gleichzeitig Partikel abgeschieden und Teere gecrackt werden können. Mit der Zeit muss allerdings der Filterkuchen entfernt werden, was durch Druckpulse in die entgegengesetzte Strömungsrichtung des Synthesegases gelingt [19].

- Teerentfernung:

Teere werden hauptsächlich durch Dampfreformierung oder partielle Oxidation gecrackt. Bei der Dampfreformierung werden Teere durch die Zugabe von Wasserdampf zu einem großen Teil zu CO und H<sub>2</sub> umgesetzt. Dieser Vorgang kann mit Hilfe eines Nickelkatalysators durchgeführt werden [4]. Bei der partiellen Oxidation wird Sauerstoff in den Reaktor eingebracht, wodurch die Teere verbrannt werden. Dabei sinkt allerdings der Heizwert des Produktgases ([5], [19]).

- Alkalien, Schwefel, Chlor und Schwermetalle:

Die Abscheidung dieser Verunreinigungen wird hauptsächlich durch Kondensation oder Wäsche durchgeführt. Dafür muss das Gas allerdings auf 350 °C bis 700 °C abgekühlt werden. Die dem Vergaser nachgeschalteten Anlagenteile nehmen für diese Verfahren einen Großteil der Anlagengesamtgröße ein, was zu einer massiven Erhöhung der Kosten beiträgt [19].

Die Forschung und Weiterentwicklung im Bereich der Gasreinigung ist dadurch sehr wichtig. Eine Möglichkeit der Heißgasreinigung ist die Kombination von Sorption und Filtration. Dabei werden Schwefel- und Alkaliverbindungen an das zugegebene Adsorbens gebunden und Partikel im nachgeschalteten Filter abgeschieden. Das Adsorbens muss dafür schnell umgesetzt werden und der Umsatz soll möglichst hoch sein. Es muss sowohl chemisch als auch mechanisch stabil sein und eine hohe Selektivität bezüglich der zu entfernenden Verunreinigungen besitzen. Außerdem muss es stabil und in großem Maße, sowie kostengünstig verfügbar sein [19].

### 2.4.1 Heißgasentschwefelung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Thema der Heißgasentschwefelung. Die Gasreinigung bei hohen Temperaturen dient hauptsächlich der Energieeffizienz. Da die Abkühlung des Produktgases bei dieser Reinigungsart entfällt, können höhere Wirkungsgrade und geringere Apparatelkosten erzielt werden [21]. Als Adsorbentien für die Heißgasentschwefelung werden hauptsächlich Metalloxide verwendet. Metalle besitzen die notwendigen thermodynamischen Eigenschaften und sind temperaturbeständig. Diese werden entweder in Reinform oder als Mischungen, um zum Beispiel die Entschwefelungseigenschaften oder die mechanische Stabilität zu verbessern eingesetzt.

Dabei laufen vorwiegend folgende chemische Reaktionen ab [22]:



Bei der Kalzinierung reagiert das Karbonat ( $MeCO_3$ ) zum Metalloxid ( $MeO$ ) [23]. Die Sulfidierung ist eine nichtkatalytische Reaktion zwischen dem Metalloxid und Schwefelwasserstoff. Die dafür am häufigsten verwendeten und getesteten Metalle sind in den nächsten Absätzen beschrieben ([24], [25]).

### **Eisen-basierende Materialien:**

Da eisenbasierende Stoffe geeignete thermodynamische Eigenschaften besitzen, gut regenerierbar und leicht und preisgünstig erwerbbar sind, werden sie schon seit den 1970er Jahren für die Heißgasentschwefelung gerne eingesetzt. Eisenoxide kommen je nach Temperatur und  $H_2$ - bzw.  $CO$ -Partialdruck in unterschiedlichen Arten ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ) vor. Ist  $Fe_3O_4$  stabil, lässt sich eine Entschwefelung bis zu 95 % in einem Temperaturbereich bis 700 °C erzielen. Ab dieser Temperatur verschlechtert sich die Entschwefelung allerdings rapide, da  $Fe_3O_4$  zu  $FeO$  reduziert wird. Diese Reduzierung ist auch der Grund, warum mit eisenbasierenden Stoffen als Adsorbens nicht mehrere Kreisläufe der Sulfidierung und Regenerierung durchgeführt werden können ([26], [27]).

### **Zink-basierende Materialien:**

Zinkoxid ( $ZnO$ ) besitzt ein sehr geeignetes thermodynamisches Gleichgewicht mit  $H_2S$ , wodurch sich zinkbasierende Materialien sehr gut für die Entschwefelung eignen. Bei Temperaturen bis zu 700 °C kann eine 95 %-ige Entschwefelung erreicht werden. Über dieser Temperaturgrenze besteht das Problem, dass es zu einer Verflüchtigung des Metalls kommt. Das bedeutet, dass eine gasförmige Phase entsteht ([26], [28]). Neben dem reinen Zinkoxid können Kombinationen wie zum Beispiel Zinkferrit ( $ZnFe_2O_4$ ) und Zinktitanat ( $ZnO \cdot xTiO_2$ ) eingesetzt werden. Zinkferrit kombiniert das gute thermodynamische Gleichgewicht von  $ZnO$  und die hohe Reaktivität von Eisenoxid. Dadurch kann der Schwefelgehalt im Produktgas auf wenige ppm<sub>v</sub> gesenkt werden. Zinkferrit ist allerdings anfällig dafür, dass bei hohen Temperaturen beide Bestandteile, zu  $FeO$  und elementarem gasförmigen  $Zn$ , reduziert werden ([27], [29]).

### **Kupfer-basierende Materialien:**

Das thermodynamische Gleichgewicht von Kupferoxid und  $H_2S$  ist über einen großen Temperaturbereich (bis 900 °C) sehr gut [22]. Das Problem der Verdampfung, wie bei Zinkoxid gibt es bei Kupfer auch, aber nicht so ausgeprägt. Die Stabilität von Kupferoxid dagegen ist eher gering und es bildet sich sehr leicht die metallische Form aus. Außerdem neigt Kupfer dazu, Sulfate bei niedrigeren Temperaturen zu bilden [27].

### **Cerium-basierende Materialien:**

Im Gegensatz zu den anderen Metalloxiden bildet Ceriumoxid mit Schwefelwasserstoff nicht ein Sulfid, sondern ein Oxysulfid ( $Ce_2O_2S$ ). Cerium liegt in seiner stabilen Form als  $CeO_2$  vor, welche allerdings sehr schlechte Entschwefelungseigenschaften besitzt. In seiner vollständig reduzierten Form ( $Ce_2O_3$ ) sind die Eigenschaften für eine Entschwefelung aber sehr gut. Ceriumoxid kann auch in einer teilweise reduzierten, nicht stöchiometrischen Form ( $CeO_{2-x}$ ), vorliegen. In dieser Art kann es gute Eigenschaften für eine Entschwefelung besitzen und der  $H_2S$ -Gehalt im Gas kann auf wenige ppm<sub>v</sub> gesenkt werden. Je stärker die Reduzierung ist, desto besser gelingt auch die Entschwefelung ([21], [30]). Der große Nachteil an diesem Material ist der Preis, Cerium ist sehr teuer.

### **Mangan-basierende Materialien:**

Über einer Temperatur von 400 °C kommt Mangan als Manganoxid ( $MnO$ ) vor. In dieser Form ist es bis über 1000 °C stabil und wird auch so für die Sulfidierung benötigt. Eine viel bessere Form für die Entschwefelung stellt  $Mn_3O_4$  dar, die ist aber nicht stabil [31]. Im gesamten Temperaturbereich kann eine 95 %-ige Entschwefelung erreicht werden [26]. Das gilt allerdings nicht bis in den einstelligen ppm<sub>v</sub>-Bereich ([28], [32]).

### **Kalzium-basierende Materialien:**

Da Kalzium leicht und preisgünstig erhältlich ist, wird es oft für die Entschwefelung eingesetzt. Der Schwefelgehalt lässt sich mit diesem Adsorbens allerdings nicht bis in den unteren ppm<sub>v</sub>-Bereich absenken. Der beste Temperaturbereich für eine Ent-

schwefelung mit kalziumbasierenden Materialien liegt zwischen 700 und 900 °C. Unter diesem Temperaturbereich beeinträchtigt die einsetzende Karbonatisierung die Entschwefelung. Über dieser Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der Sulfidierungsreaktion [19].

#### **Barium-basierende Materialien:**

Bariumoxid hat auch bei hohen Temperaturen eine sehr hohe Gleichgewichtskonstante. Bei Versuchen wurde ein  $H_2S$ -Wert unter 1 ppm<sub>v</sub> bei 850 °C erreicht [19]. Das Bariumoxid muss jedoch stabilisiert werden, damit sich nicht das Karbonat bildet. Eine erfolgreiche Regenerierung des Materials könnte durch eine Abkühlung erfolgen [19].

#### **Vergleich der oben erwähnten Materialien:**

Cerium kann über einen weiten Temperaturbereich bis in den untersten ppm<sub>v</sub>-Bereich entschwefeln. Auch kupferbasierende Materialien entschwefeln sehr gut, allerdings nur bei geringer Temperatur. Mangan- und Kalziumoxide sind noch im hohen Temperaturbereich stabil, schaffen es allerdings nicht, das Gas auf wenige ppm<sub>v</sub>  $H_2S$  zu entschwefeln. Zink-basierende Materialien müssen stabilisiert werden damit sie für eine Entschwefelung geeignet sind.

Wesentliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen dieser Diplomarbeit und den Ergebnissen anderer Arbeiten liegen in der Versuchsdurchführung und den Vergasungsbedingungen ([19], [21]). Die darin gezeigten niedrigen Restschwefelwerte wurden in Festbettreaktoren und mit flaschengemischtem Gas erreicht. Außerdem hat der Wasserdampfgehalt einen großen Einfluss auf den Schwefelgehalt. Die in Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse wurden mit einer Damp fzahl von 4 erreicht, was einem Wasserdampfgehalt von 40 % entspricht.

### 2.4.1.1 In-situ Entschwefelung

Ein Sonderfall der Heißgasentschwefelung ist die In-situ Entschwefelung. Dabei werden Adsorbentien, gemeinsam mit dem Brennstoff, der Brennkammer direkt zugegeben. Dieses Verfahren gewährleistet bereits im Reaktor eine Einbindung der bei der

Vergasung freiwerdenden Schwefelkomponente. Die dabei wichtigste Komponente ist der Schwefelwasserstoff. Die Vorteile dieses Verfahrens sind hauptsächlich die Kosten und der Verbrauch der Adsorbentien. Investitionen für nachgeschaltete Anlagenteile können eingespart werden. Auch die Größe der Anlage sinkt, wodurch der Platzbedarf verkleinert wird. Die Kette der Gasreinigung (Abbildung 6) kann mit diesem Verfahren verkürzt werden. Mit diesem Sonderfall der Heißgasentschwefelung beschäftigen sich die nächsten Kapitel dieser Arbeit.

### 3 Material und Methoden

In den folgenden Absätzen werden der Aufbau und die Funktion der Versuchsanlage, sowie die verwendeten Messmethoden beschrieben. Bei der Anlage handelt es sich um einen Biomassevergaser. Damit wird bei Standardbedingungen eine Leistung von 2,5 kW erreicht, was einem Brennstoffeintrag von 500 g/h entspricht. Der Vergaser ist am Institut für Wärmetechnik an der TU Graz aufgebaut. Dieser ist als Wirbelschichtvergaser ausgelegt. Zur Untersuchung der In-situ Entschwefelung bei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen und Betriebsbedingungen können dem Reaktor mit Hilfe einer Gasregelstrecke Schwefelwasserstoff oder andere gasförmige Komponenten zugeführt werden.

#### 3.1 Anlagenaufbau

Die Beschreibung der Anlage wird in den Reaktor mit seinen zugehörigen Komponenten sowie die Gasregelstrecke unterteilt [33]. Ein Fließbild ist in Abbildung 7 dargestellt.

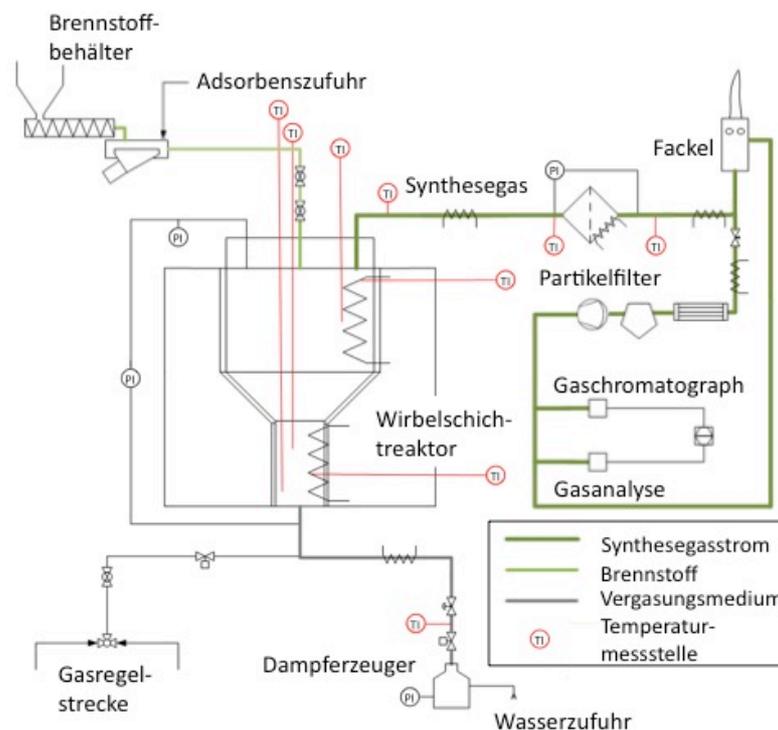


Abbildung 7: Fließbild der Versuchsanlage [34]

### 3.1.1 Reaktor

Der Reaktor selbst ist als allothermer stationärer Wirbelschichtvergaser ausgelegt, dessen Querschnittsfläche des oberen Teils, dem sogenannten Freeboard, größer ist als des unteren Teils. Der Reaktor ist aus austenitischem Stahl gefertigt. Seine wichtigsten Maße sind in Abbildung 8 skizziert. Auch die ungefähre Höhe des Bettmaterials und die Messstellen der Temperatursensoren sind darauf dargestellt.

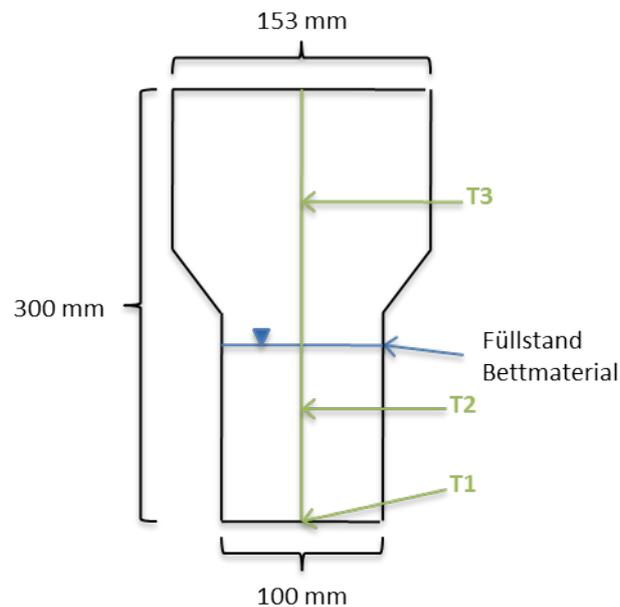


Abbildung 8: Reaktorskizze

Dieser Hauptteil des Reaktors ist von oben und unten mit einem Flansch an einer Stahlhülle befestigt.

Je nach Adsorbensmenge die zugegeben wird, werden zwischen 1400 und 1500 g Bettmaterial in den Reaktor gefüllt. Als Bettmaterial wird Olivin verwendet, dessen für diese Arbeit relevanten Eigenschaften und dessen Zusammensetzung in Tabelle 2 aufgelistet sind.

Tabelle 2: Eigenschaften und Zusammensetzung von Olivin

Korngrößen	200–300 $\mu\text{m}$
Feststoffdichte	2850 $\text{kg/m}^3$
<i>MnO</i>	50 wt%
<i>SiO<sub>2</sub></i>	42 wt%
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	8 wt%
<i>CaO</i>	In Spuren vorhanden
<i>NiO</i>	In Spuren vorhanden

Der Reaktor ist mit zwei Rohrheizungen ausgestattet, welche ungefähr Temperaturen von 950 °C erreichen können. Im unteren Teil des Reaktors befindet sich die Reaktorheizung, welche wie in Abbildung 9 sichtbar, sich von außen um die Reaktorwand wendet.



Abbildung 9: Reaktor mit Reaktorheizung

Um einen besseren Koksumsatz zu erzielen, gibt es zusätzlich eine Freeboardheizung im oberen Teil des Reaktors. Beide Heizungen sind mit einem Temperatursen-

sor ausgestattet. Außerdem gibt es einen Sensor, welcher den Differenzdruck über den Reaktor detektiert. Dieser Wert ist ein Maß für den Fluidisierungszustand im Reaktor und soll über die Dauer des Versuches konstant sein.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Sensoren gibt es drei Temperatursensoren, eine im Freeboard und zwei in der Wirbelschicht. Diese sind über eine Messlanze von oben in den Reaktor eingeführt. In Abbildung 8 sind die Messstellen dieser drei Sensoren mit T1, T2 und T3 dargestellt. Die Temperaturen T1 und T2 befinden sich in der Wirbelschicht und sind bei ausgeprägter Fluidisierung gleich. Die Temperatur T3 wird im Freeboard gemessen. Weiters gibt es einen Drucksensor, welcher den Überdruck im Reaktor misst. Dieser dient hauptsächlich als Sicherheit gegenüber Verstopfungen in der Abgasleitung. Bei zu hohem Reaktordruck wird die Anlage automatisch in einen Standby-Zustand geschaltet.

Der Brennstoff, wofür in dieser Arbeit handelsübliche Holzpellets (Zusammensetzung in Tabelle 3) verwendet werden, wird aus einem Brennstoffbehälter über eine elektrische Förderschnecke und eine Rüttelrinne von oben dem Reaktor zugeführt. Diese Förderschnecke kann auf den gewünschten Brennstoffmassenstrom kalibriert werden, wobei die Zeitabstände zwischen den Umdrehungen und die Dauer der Schneckenumdrehung variiert werden können. Danach gelangen die Pellets über ein senkrechttes Rohr und zwei pneumatische Kugelhähne in den Reaktor, wie in Abbildung 10 erkennbar ist. Diese schalten zeitversetzt. Dadurch tritt kein Gas aus dem Reaktor nach oben aus und die Sauerstoffzufuhr in den Reaktor ist gering.

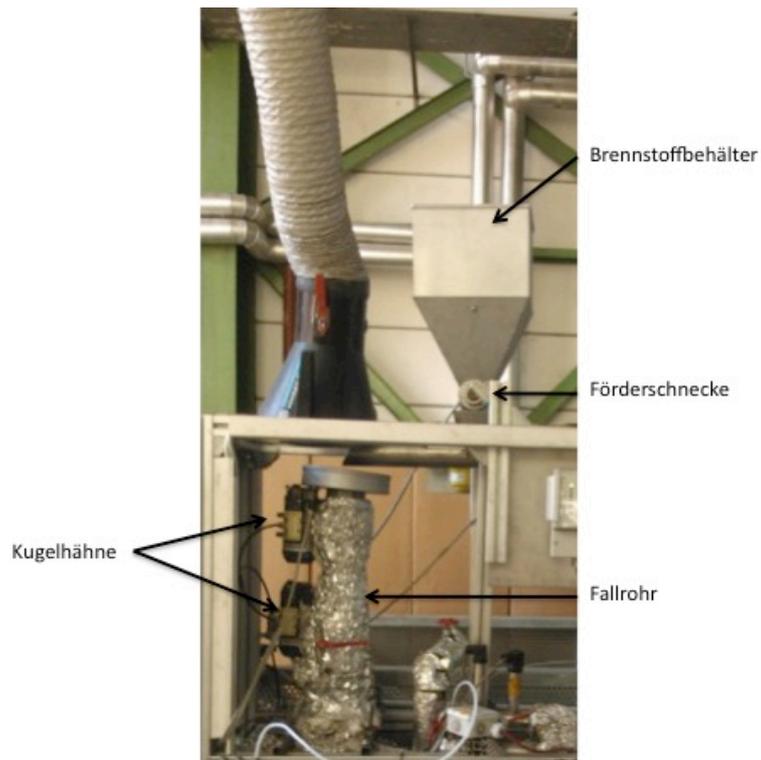


Abbildung 10: Brennstoffzufuhr

Tabelle 3: Zusammensetzung der Holzpellets [2]

<i>C</i>	wt%, trocken	51,2
<i>H</i>		6,1
<i>O</i>		42,8
<i>N</i>		0,36
<i>Cl</i>		0,03
<i>S</i>		0,16
<i>Ca</i>		0,91
<i>K</i>		0,32
<i>Mg</i>		0,13
<i>Na</i>		0,01
<i>P</i>		0,47
<i>Si</i>		0,15
Feuchtigkeit	wt%, feucht	8,4

Die Holzpellets wurden aufgrund ihrer Homogenität und ihrer geringen Aschebildung als Brennstoff gewählt. Dadurch werden lange stabile Vergaserbedingungen geschaffen.

Das Vergasungsmedium, der Wasserdampf, wird in einem Dampferzeuger hergestellt. Dieser Dampferzeuger ist direkt an der Wasserleitung angeschlossen, wobei ihm ein Deionatbehälter vorgeschaltet ist. Außerdem gewährleistet ein Magnetventil in Kombination mit einem Füllstandsensoren das automatische Nachfüllen des Dampferzeugers und eine Drossel sorgt dafür, dass dieser gleichmäßig befüllt wird und der Dampfstrom in den Reaktor somit nicht vom Befüllvorgang des Dampferzeugers abhängig ist. Um den Dampfmassenstrom zu steuern wird die Druckdifferenz über eine eingebaute Fixblende gemessen. Der Vordruck im Dampferzeuger ist temperaturabhängig. Zusätzlich gilt ein Drucksensor als Sicherheitsmaßnahme. Über ein weiteres Magnetventil kann die Dampfzufuhr zum Reaktor ein- und ausgeschaltet werden. Der Dampf wird dann über eine Leitung, welche mit einem Überhitzer ausgestattet ist, von unten in den Vergaser befördert. Dieser Überhitzer erzeugt eine Temperatur von ungefähr 650 °C. Die Dampfzufuhr am Reaktorboden ist in Abbildung 9 sichtbar. Der Dampf wird dort über eine Düse verwirbelt. Als Düse wird eine aufgebohrte Sechskantschraube verwendet. Die Schraube hat an allen sechs Kopfseiten eine Bohrung mit einem Durchmesser von 3 mm. Diese sind leicht nach unten geneigt, um eine bessere Verteilung des Dampfes über den gesamten Querschnitt und die Höhe zu bekommen. Über diese Schraube ist ein feines Metallgitter, mit einer Maschenweite von 100 µm angebracht, um einen Partikelaustrag des Bettmaterials, des Adsorbens oder des Brennstoffes nach unten auszuschließen.

Das Produktgas, welches aus dem Reaktor strömt, gelangt zuerst in einen Metallkerzenfilter, welcher dieses von Partikeln aus dem Gas abscheiden soll. Anschließend wird der Gasstrom aufgetrennt. Ein Teil gelangt über eine Messgasleitung zu den Analysegeräten und der zweite Teil wird aus Sicherheitsgründen in einer Fackel verbrannt (Abbildung 11). Auch wenn kein zündfähiges Gemisch aus dem Vergaser kommt, stellt ein Brenner, welcher mit Erdgas betrieben wird, eine Flamme sicher.



Abbildung 11: Gasleitung mit Fackel

Zusätzlich zu dieser Messgasleitung gibt es direkt nach dem Reaktor, noch vor dem Filter, einen Ausgang, bei dem über einen PTFE-Schlauch (Polytetrafluorethylen) das Gas zu den Analysegeräten geführt werden kann.

Alle Leitungen, durch welche das Gas strömt, werden auf 350 °C beheizt. Das soll verhindern, dass Teere auskondensieren und sich dadurch Verstopfungen bilden.

Bevor das Gas in die Messgeräte gelangt, wird es durch eine Reihe von Gaswaschflaschen geleitet. Das dient dazu, dass Verunreinigungen, hauptsächlich Teere, Wasser und Partikel, aus dem Gas gelöst werden und nur sauberes Gas in die Messgeräte gelangt. Die ersten drei Flaschen befinden sich bei Raumtemperatur in einem Wasserbad. Zwei davon sind mit Phosphorsäure angesäuertem Wasser befüllt und die dritte mit Rapsmethylester. Die nächsten drei Flaschen befinden sich in einem Isopropanolbecken, das auf -8 °C gekühlt ist. In zwei dieser Flaschen befindet sich Isopropanol. Zusätzlich sind Raschigringe für eine größere Oberfläche und einen dadurch besseren Stoffaustausch zwischen dem Gas und der flüssigen Phase in diesen Flaschen. In der sechsten und siebenten Flasche befindet sich Glaswolle,

wobei sich die siebente und letzte Flasche wieder bei Raumtemperatur befindet. Die Flaschen sind in Abbildung 12 dargestellt, wobei auf dem Bild die letzte Flasche fehlt und der Gasstrom von rechts nach links strömt.



Abbildung 12: Gaswaschflaschen

Dem Reaktor kann auch sehr einfach über ein Magnetventil Stickstoff zugeführt werden, wobei der Stickstoffstrom über ein Rotameter regelbar ist. Bei schlechter Fluidisierung im Reaktor können zum Beispiel Stickstoffpulse gegeben werden. Auch beim Hochfahren des Vergasers soll ein geringer Stickstoffstrom eingestellt werden. Dieser dient dazu, dass durch die hohen Temperaturen das Metallgitter über der Dampfeintrittsdüse nicht beschädigt wird.

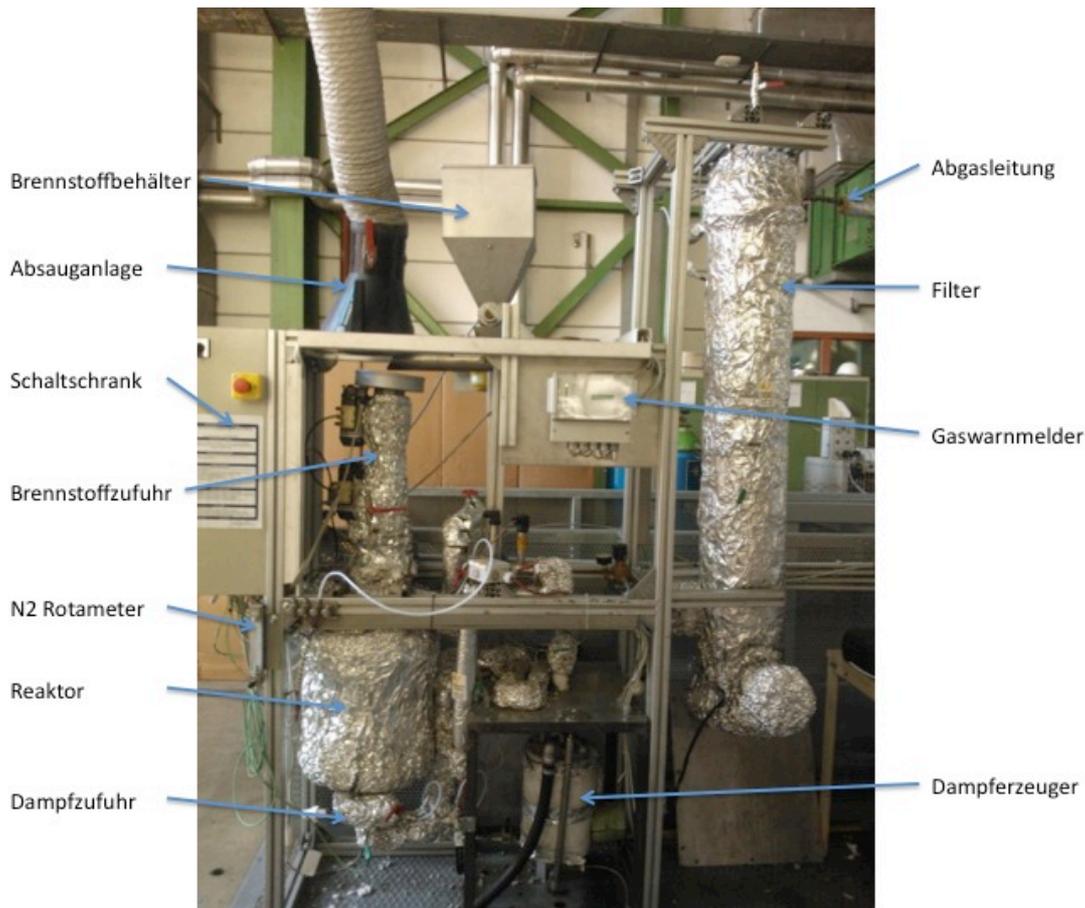


Abbildung 13: Gesamte Versuchsanlage

In Abbildung 13 ist ein Bild der Versuchsanlage mit den wichtigsten Komponenten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle Anlagenteile mit einer Wärmedämmung ummantelt sind, um Wärmeverluste an die Umgebung zu verringern. Außerdem ist das System mit einer Gaswarnanlage ausgestattet. Eine Absauganlage dient dazu, dass bei Öffnung der Kugelhähne während der Brennstoffzufuhr, das austretende Gas abgesaugt wird.

Der Vergaser kann über einen VNC-Viewer (Virtual Network Computing) gesteuert werden, was eine Fernwartung möglich macht. Die dafür benötigte Hardware stammt von der Firma Bernecker und Rainer Automatisierungstechnik. Die Bedienoberfläche dieses Programms ist in Abbildung 14 dargestellt.

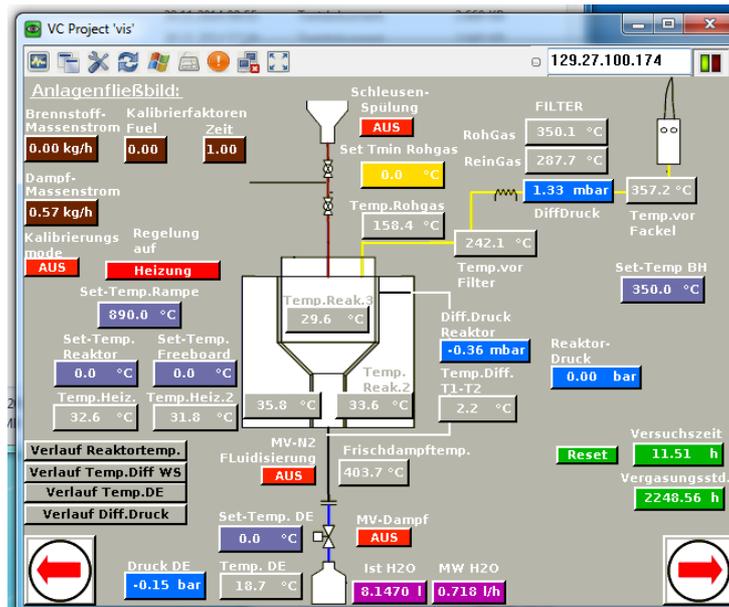


Abbildung 14: Bedienoberfläche des Steuerungsprogramms

Über dieses Steuerungsprogramm können die gewünschten Set-Temperaturen der Heizungen (violette Felder) und der Brennstoff- und Dampfstrom (braune Felder) eingestellt werden. Weiters können auf dieser Bedienoberfläche alle gemessenen Temperaturen (graue Felder) und Drücke (blaue Felder) abgelesen werden. Außerdem können die Magnetventile der Dampf- und Stickstoffzufuhr geschaltet werden (rote Felder). Neben den einzelnen Werten können auch Temperatur- und Druckverläufe angeschaut werden. Alle gemessenen Werte werden automatisch in einer Textdatei am Computer für weitere Auswertungen gespeichert.

### 3.1.2 Gasregelstrecke

Neben dem eigentlichen Vergaser wird noch eine Gasregelstrecke für die Versuche benötigt. Diese dient hauptsächlich dazu, den Schwefelgehalt im Gas zu erhöhen. Der  $H_2S$ -Gehalt von reinem Holzgas ist gering (ca. 20 ppm<sub>v</sub>). Da das Entschwefelungsgleichgewicht der meisten In-situ Adsorbentien über diesem Wert liegt, kann ohne Schwefelzugabe keine Entschwefelung erreicht werden. Ein Fließbild der Gasregelstrecke ist in Abbildung 15 dargestellt.

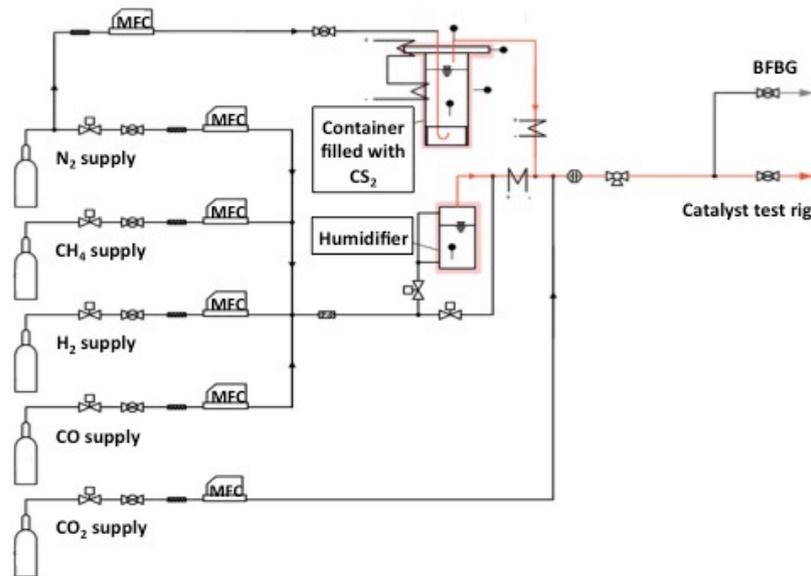


Abbildung 15: Fließbild der Gasregelstrecke [34]

Diese Gasregelstrecke besteht aus mehreren Gasflaschen, deren Gasströme über Massendurchflussregler (MFC, Mass flow controller) geregelt werden. Der Schwefel wird über Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ) dem Reaktor zugeführt, wofür ein  $\text{N}_2$ -Strom durch einen mit flüssigem  $\text{CS}_2$  befüllten Behälter strömt. Dieser Gasstrom reichert sich dadurch mit  $\text{CS}_2$  an. Außer durch die Massendurchflussregler wird der  $\text{CS}_2$ -Strom noch über die im Behälter herrschende Temperatur geregelt, da diese die Sättigung vorgibt. Dieser Gasstrom gelangt dann über die Dampfzufuhr in den Reaktor. Die tatsächlich zugegebene Schwefelmenge kann über die Massendifferenz des  $\text{CS}_2$ -Behälters und die Versuchszeit berechnet werden. Der Schwefelkohlenstoff reagiert im Reaktor bei Temperaturen über  $750\text{ °C}$  mit dem Dampf und den Permanentgasen sofort zu Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Bei einer gewünschten Beschwefelung unter  $100\text{ ppm}_v$   $\text{H}_2\text{S}$ , wird dem Reaktor im Gegensatz zur Beschwefelung mit  $\text{CS}_2$ , direkt  $\text{H}_2\text{S}$  als Reingas zugeführt. Der Vorteil dabei ist, dass bei diesen geringen Zielwerten die Reproduzierbarkeit besser gewährleistet ist. Die Verdünnung des Gases durch zusätzliches  $\text{N}_2$  einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Flasche mit  $3000\text{ ppm}_v$  ist vernachlässigbar.

## 3.2 Analytik und Messmethoden

Neben der Messung des Druckes und der Temperaturen im Reaktor, wird auch die Gaszusammensetzung des Produktgases gemessen. In diesem Kapitel werden die Messgeräte und –methoden sowie die Messdurchführung dafür beschrieben. Die wichtigste im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Messmethode ist die Gaschromatographie, mit welcher die Schwefelkomponenten des Produktgases bestimmt werden. Zusätzlich dazu werden mit einem Gasanalysator die Permanentgaskomponenten bestimmt.

### 3.2.1 Messung der Schwefelkomponenten

Die Schwefelkomponenten werden mit einem Gaschromatographen der Marke „Varian CP-3800“ detektiert. In diesem befindet sich ein PFPD (pulsed flame photometric detector). Die einzelnen Komponenten werden in einer GS-GasPro Säule aus Silica aufgespalten. Die damit gemessenen Schwefelkomponenten sind Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), Carbonylsulfid ( $COS$ ), Schwefelkohlenstoff ( $CS_2$ ) und Methylmercaptan

( $CH_3SH$ ). Eine Messung dauert 8,6 min, wobei nach 4,05 min die wichtigste Komponente, der Schwefelwasserstoff, detektiert wird. Nach dieser Messzeit folgt noch eine Reinitialisierung des Gerätes, die 3–4 min dauert, bevor die nächste Messung startet.



Abbildung 16:  
Dräger- Röh-  
chen

Zusätzlich zur Messung mit dem Gaschromatographen kann der  $H_2S$ -Gehalt des Gases auch mit Prüfröhrchen der Firma Dräger (Abbildung 16) gemessen werden. Diese Röhrchen sind mit einer Indikatorsubstanz gefüllt, deren Farbe sich bei Kontakt mit  $H_2S$  verändert. Die Röhrchen sind für die unterschiedlichsten Konzentrationsbereiche verfügbar. Um mit diesen Glasröhrchen eine Messung durchzuführen, werden die beiden Spitzen abgebrochen und danach mit Hilfe einer Spritze eine definierte Gasmenge durch das Röhrchen gezogen. Danach kann auf einer Skala am Röhrchen der

$H_2S$ -Wert in  $ppm_v$  abgelesen werde. In Abbildung 16 ist zum Beispiel gut erkennbar, dass in diesem gemessenen Gas 140  $ppm_v$   $H_2S$  enthalten sind.

### 3.2.2 Permanentgasmessung

Um die Komponenten des Produktgases zu bestimmen, gelangt das zuvor in den Waschflaschen gereinigte Gas durch zwei in Serie geschaltete Analysemodule. Diese messen Kohlenmonoxid ( $CO$ ), Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ), Methan ( $CH_4$ ) und Wasserstoff ( $H_2$ ). Das erste Modul, Caldos 17, ist hauptsächlich für die Messung des Wasserstoffes vorhanden. Dieses beruht auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsdetektion. Das zweite Modul, Uras 14, misst  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ . Dieses Modul beruht auf der nichtdispersiven Infrarot Absorption. Dabei kann aufgrund der Absorption einer spezifischen Wellenlänge mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz auf die Konzentration der Gaskomponenten geschlossen werden. Bezüglich der genauen Beschreibung der Funktionen sei an dieser Stelle auf die Bedienanleitung eines „ABB Advanced Optima 2020“ verwiesen [35]. Die laufend gemessenen Werte, werden auf einem Display angezeigt (Abbildung 17).



Abbildung 17: Anzeige der Permanentgaskomponenten

### 3.3 Verwendete Adsorbentien

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Beschreibung von Versuchen mit einer Mischung aus Calciumoxid ( $CaO$ ) und Bariumoxid ( $BaO$ ). In Vorversuchen wurden auch die Materialien Kalkstein, Branntkalk, Dolomit und gebrannter Dolomit verwendet. In diesem Kapitel werden diese verwendeten Adsorbentien beschrieben

---

und gegebenenfalls auch deren Verarbeitung erklärt. Bei der Wahl der Adsorbentien gibt es mehrere Anforderungen: Zusätzlich zu den für die Entschwefelung wichtigen Eigenschaften, wie ein hoher und schneller Umsatz, eine hohe Selektivität und chemische und mechanische Beständigkeit, spielen die Toxizität und wirtschaftliche Komponenten eine wichtige Rolle. Zu den wirtschaftlichen Komponenten zählen der Preis und ob das Adsorbens leicht verfügbar ist und/oder regenerierbar ist.

### 3.3.1 Kalkstein und Dolomit

Für die Vorversuche wurden Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), sowie Branntkalk ( $\text{CaO}$ ) und gebrannter Dolomit ( $\text{CaMgO}_2$ ) verwendet. Der Kalkstein und der Branntkalk stammen aus einer Mühle aus Peggau in der Steiermark. Diese Materialien wurden schon vor Beginn dieser Arbeit auf eine Größenfraktion von 80–500  $\mu\text{m}$  gebracht. Diese Korngrößen wurden deshalb gewählt, da dadurch die Strömungsgeschwindigkeit größer als die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ist und somit eine ausreichende Fluidisierung der Wirbelschicht möglich ist. Der Dolomit und der gebrannte Dolomit stammen aus Spessart in Deutschland. Diese beiden Materialien werden im Zuge dieser Arbeit mit einer Vibrationssiebmaschine (Abbildung 18) ebenfalls auf eine Fraktion von 80–500  $\mu\text{m}$  gebracht.



Abbildung 18: Vibrationssiebmaschine

Die genauen Zusammensetzungen dieser vier kalziumbasierenden Stoffe sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Den Rest stellen Sauerstoff und Spurenelemente dar.

Tabelle 4: Zusammensetzung der kalziumbasierten Adsorbentien in wt% [3]

	Kalkstein	Branntkalk	Dolomit	Gebannter Dolomit
Wasseranteil		9		7
<i>C</i>		0,7		1,7
<i>Al</i>	0,1	0,1	0,35	0,2
<i>Ba</i>	0	0	1,53	6,3
<i>Ca</i>	38,9	63,5	22,4	30,7
<i>Fe</i>	0,1	0,1	1,4	2,1
<i>K</i>	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1
<i>Mg</i>	0,2	0,3	9,8	14
<i>Mn</i>	< 0,1	< 0,1	0,9	1,2
<i>S</i>	< 0,1	0,1	0,3	1,6

<i>Si</i>	0,3	0,2	0,9	0,6
<i>Sr</i>	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2
Rest	~60	~34,7	~62,22	~41,3

Außerdem wurden die Korngrößenverteilungen der vier Adsorbentien betrachtet, da die Spanne zwischen 80 und 500  $\mu\text{m}$ , vor allem in Bezug auf die Korngrößen des Bettmaterials (200–300  $\mu\text{m}$ ), eher groß ist (Abbildung 19).

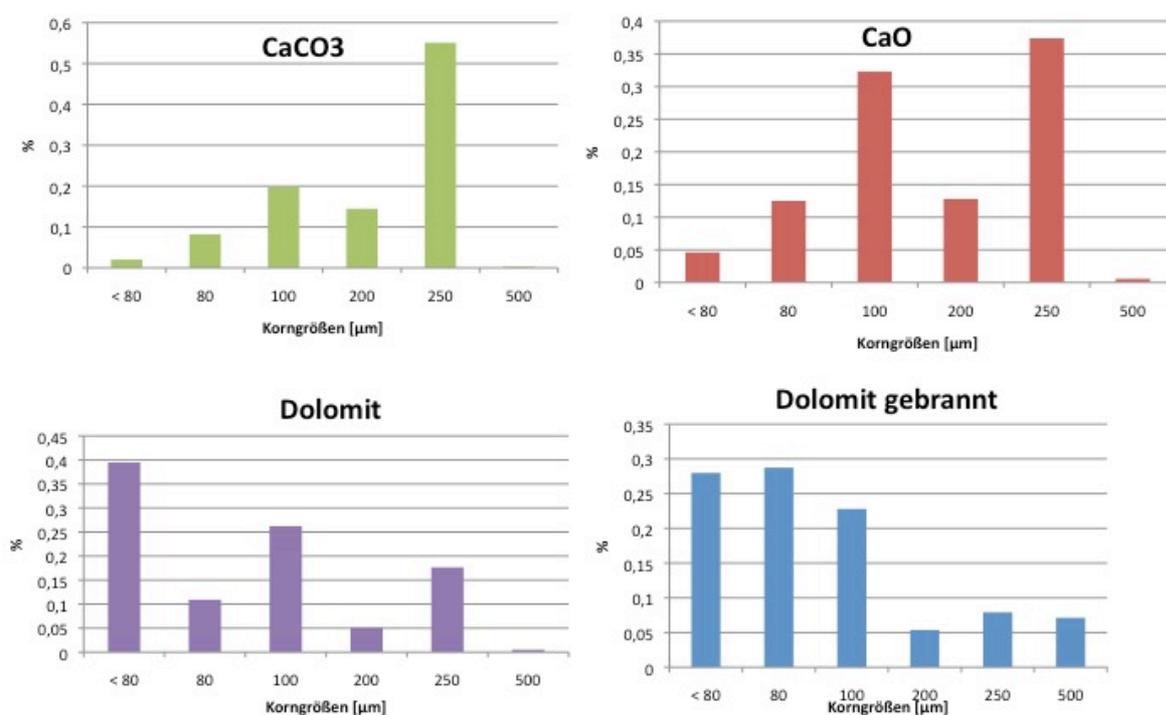


Abbildung 19: Korngrößenverteilungen der kalziumbasierenden Adsorbentien

Es ist deutlich erkennbar, dass der Feinanteil bei Dolomit und gebranntem Dolomit höher ist, als bei Kalk bzw. Kalkstein. Außerdem sind die Dolomitgesteine etwas härter und viel spröder als Kalk und Kalkstein.

### 3.3.2 Bariumoxid

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit wird auf das Material Bariumoxid gelegt. In Simulationen und praktischen Versuchen kann damit bei bestimmten Vergasungsbedingungen ein Schwefelgehalt von  $<1 \text{ ppm}_v$  erreicht werden [19]. Da Bariumoxid ( $BaO$ ) bei den Bedingungen im Vergaser erst bei ca.  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  vorliegt wird es in eine  $CaO$  Matrix eingebettet. Die Einbindung in eine  $CaO$  Matrix verhindert auch bei niedrigeren Temperaturen die Karbonatisierung. Das stabilisierte Adsorbens besteht dann aus  $90 \text{ mol}\%$   $CaO$  und  $10 \text{ mol}\%$   $BaO$  ( $CaBa$ ). Diese Mischung wird nach einem bestimmten Verfahren hergestellt [19]. Dafür werden  $90 \text{ mol}\%$   $CaCO_3$  und  $10 \text{ mol}\%$   $BaCO_3$  gemörsert, mit destilliertem Wasser angerührt und Körner mit einem Durchmesser von  $2\text{--}4 \text{ mm}$  geformt. Anschließend werden diese Körner auf  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und dann 10 Stunden an der Luft ausgelagert. Das soll die Reaktivität steigern und die Bildung feiner, reaktiver Oxidpartikel bei gleichzeitig hoher Kinetik bewirken. Das Verhältnis von 9 zu 1 ist durch die geringe Mischungslücke von  $BaO$  in  $CaO$  bedingt. Wäre der Anteil höher, fällt wieder Bariumcarbonat aus, welches für die Entschwefelung inaktiv ist. Hinterher getätigte BET-Messungen haben eine spezifische Oberfläche von  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  ergeben. Für die im nächsten Kapitel beschriebenen Versuchsergebnisse steht das Adsorbens nach dieser Herstellung zu Verfügung.

Um die ungefähre Größenverteilung zu kennen, wurde das Pulver zuerst gesiebt. Dabei stellte sich heraus, dass der Feinanteil ( $< 250 \text{ }\mu\text{m}$ ) überwiegt und massenbezogen ungefähr zwei Drittel beträgt. Auch die Härte ist sehr gering, und größere Partikel sind dadurch leicht zerreibbar. Um das Verhalten des Pulvers bei hohen Temperaturen zu kennen, wurden Untersuchungen diesbezüglich durchgeführt. Dafür wurden zwei Proben für vier Stunden in einen Ofen bei einer Temperatur von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  gestellt. Die erste Probe war das zur Verfügung stehende  $CaBa$ , für die zweite Probe wurde das  $CaBa$  in Tabletten mit einem Durchmesser von ungefähr einem Zentimeter und einer Höhe von einigen Millimetern gepresst.



Abbildung 20: CaBa nach Brennvorgang (links unbehandelt, rechts zu Tabletten gepresst)

Nach der Brennzeit agglomerierten beide Proben und es entstanden größere Körner mit Durchmessern von über einem Millimeter (Abbildung 20). Die Partikel der unbehandelten Probe waren allerdings immer noch sehr weich und zerreibbar, die Partikel der vorbehandelten Probe dagegen waren deutlich härter.

Um den Feinanteil des Pulvers zu verringern und die Härte zu erhöhen, wurden erneut ähnliche, aber größere, Tabletten erzeugt. Diese wurden wiederum im Ofen gebrannt, bei 800 °C für 30 Minuten. Das erhaltene Material war sehr hart, sodass es mit Hammer und Meißel und anschließend mit einem Mörser zerkleinert wurde und dann mit Sieben auf eine Fraktion zwischen 250  $\mu\text{m}$  und 1 mm gebracht wurde.



Abbildung 21: CaBa- Tabletten (vor und nach dem Brennvorgang)



Abbildung 22: CaBa nach Zerkleinerung mit Hammer und Meißel

### 3.4 Versuchsdurchführung

Die Versuche laufen so ab, dass zuerst stabile Bedingungen im Vergaser, bezüglich der Temperatur und einer fluidisierten Wirbelschicht, geschaffen werden. Auch die Schwefelmesswerte sollen einen konstanten Verlauf darstellen. Danach kann mit der Zugabe des Adsorbens begonnen werden. Von diesem wird eine definierte Menge gravimetrisch bestimmt und in kleine Papierstücke gewickelt, um Agglomerationen aufgrund des Kontaktes mit dem aufsteigenden feuchten Gas zu verhindern. In Bezug auf die Masse der Pellets ist die des Papieres zu vernachlässigen. Die Adsorbensmenge soll dabei im Reaktor überstöchiometrisch vorliegen. In definierten Zeitabständen erfolgt die Zugabe händisch über die Brennstoffzufuhr. Es muss darauf geachtet werden, dass durch die Zugabe die Wirbelschicht nicht gestört wird, die Kugeln sind im Gegensatz zu den Pellets eher groß. Auch ein Absinken der Temperatur im Reaktor muss verhindert werden indem diese gegebenenfalls nachgeregelt wird. Anschließend können mögliche Veränderungen und Variationen der Vergaserbedingungen durchgeführt werden. Die Standardbedingungen des Vergasers sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Einstellungen der Standardbedingungen

$T_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Freeboard}} [^{\circ}\text{C}]$	Brennstoffstrom [kg/h]	Dampfstrom [kg/h]	Sigma [-]	$T_{\text{Dampferzeuger}} [^{\circ}\text{C}]$
750	840	0,5	0,54	4	116

## 4 Versuchsergebnisse

In den nächsten Absätzen werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche erklärt. Die Versuche wurden alle mit dem zuvor beschriebenen Vergaser am Institut für Wärmetechnik der TU Graz durchgeführt.

Die Zusammensetzung des aus dem Vergaser austretenden Synthesegases ist in Tabelle 6 aufgelistet:

**Tabelle 6: Zusammensetzung des Synthesegases in vol%**

$N_2$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$	$H_2$
9,2	18,5	22,6	6,9	41,2

Die wichtigsten Daten der einzelnen durchgeführten Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Wenn zwei Werte in einer Zelle stehen, bedeutet das, dass diese Änderung während des Versuches durchgeführt wurde.

**Tabelle 7: Zusammenfassung der durchgeführten Versuche**

Versuch	Brennstoffstrom [kg/h]	Dampfstrom [kg/h]	Material	Zugabe [g]	Beschwefelung [ppm <sub>v</sub> ]	Trennmittelzugabe
V1	0,5	0,54	Unbehandelt > 250 $\mu\text{m}$	62,5	80	nein
V2	0,5	0,54	Unbehandelt > 250 $\mu\text{m}$	15,12	80	nein
V3	0,32	0,35	Unbehandelt > 250 $\mu\text{m}$	15,12	80	nein
V4	0,5	0,54	Behandelt 250 $\mu\text{m}$ – 1 mm	15,12	80	nein
V5	0,5 0,32	0,54 0,35	Behandelt 250 $\mu\text{m}$ – 1 mm	62,5	80	nein

V6	0,5	0,54	In WS		160	
V7	0,5	0,54	Behandelt 250 µm– 1 mm	62,5	-	ja
V8	0,5 0,32	0,4 0,35	Behandelt 250 µm– 1 mm	30	-	ja
V9	0,5	0,54	In WS		80 160	
V10	0,5	0,54	Behandelt 250 µm– 1 mm	15,12	80	ja

In Vorversuchen wurde das Verhalten vier kalziumbasierender Adsorbentien, Kalkstein, Branntkalk, Dolomit und gebrannter Dolomit, getestet. Die Erkenntnisse daraus sind maßgeblich in die Planung der durchgeführten Versuche mit *CaBa* eingegangen.

#### 4.1 Gesamter Versuchsablauf

Um einen Einblick in einen gesamten Versuch zu bekommen, werden die Ergebnisse eines Versuches im nächsten Absatz kurz erklärt. Danach sind die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Versuche dargestellt und werden detaillierter beschrieben.

In Abbildung 23 sind die Messwerte von vier Tagen, also eines gesamten Versuches, aufgetragen. Durch diese Zeitspanne wird klar, dass die Durchführung der Versuche sehr aufwändig ist und damit auch die für diese Arbeit durchführbare Anzahl an Versuchen begrenzt war.

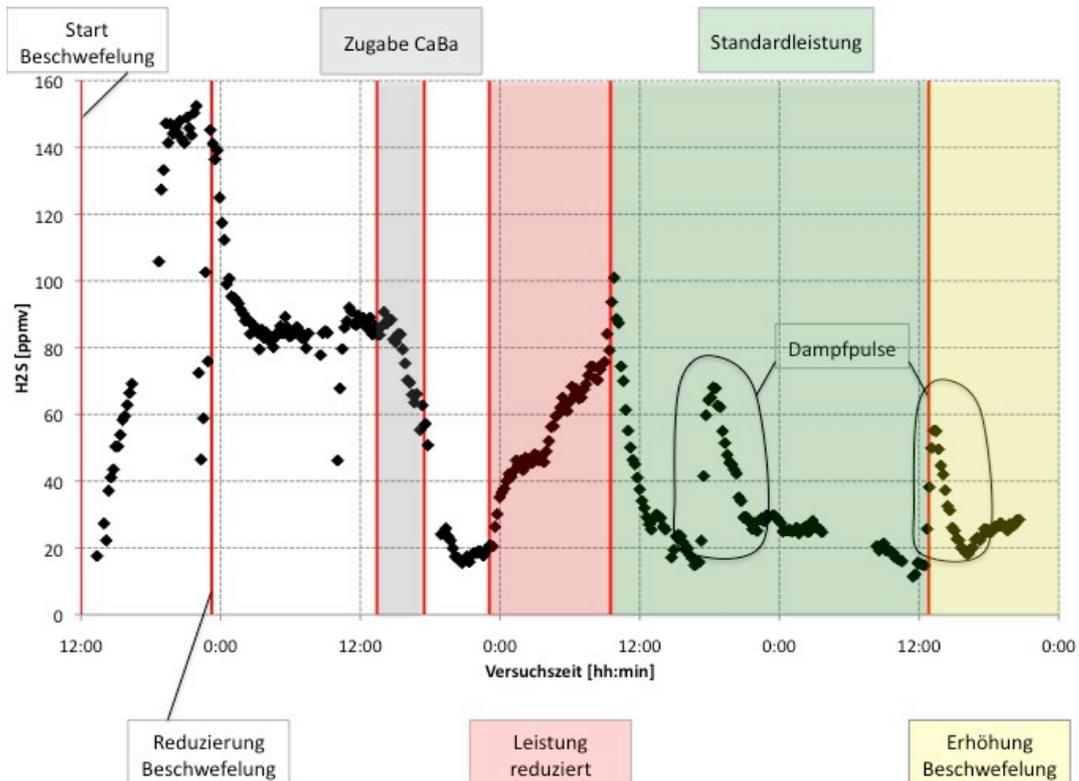


Abbildung 23: Messergebnisse der Versuche V5 und V6

Für eine bessere Übersichtlichkeit ist dieses Diagramm mit roten senkrechten Linien in die wichtigsten Abschnitte unterteilt. Zu Beginn des Versuches wurde die Beschwefelung gestartet und die  $H_2S$ -Werte stiegen auf ungefähr 150 ppm<sub>v</sub>. Da diese Beschwefelungseinstellung für den geplanten Versuch zu hoch war, wurde der Volumenstrom des dem Reaktor zugeführten Schwefels gegen 23:00 Uhr wieder reduziert und am nächsten Tag waren die Schwefelwerte konstant bei 85 ppm<sub>v</sub>. Der grau hinterlegte Bereich im Diagramm stellt die Zeit der *CaBa*-Zugabe dar. In Bezug auf die gesamte Versuchsdauer ist dieser Zeitraum nur sehr kurz. Ab der Zugabe sanken die  $H_2S$ -Werte auf ungefähr 15 ppm<sub>v</sub>. Danach wurde die Leistung reduziert, die Schwefelwerte stiegen sofort und die Wirbelschicht defluidisierte. Für einige Stunden stellte sich ein Wert bei ungefähr 45 ppm<sub>v</sub> ein. Am Morgen des nächsten und somit dritten Tages wurde die Leistung wieder auf die Standardbedingungen gesetzt. Die Schwefelwerte sind sofort gesunken, und auch die Wirbelschicht stabilisierte sich wieder. Am letzten Versuchstag wurde der Schwefelgehalt wieder erhöht.

Einzelne stark absinkende Werte, wie zum Beispiel am zweiten Versuchstag gegen 10 Uhr stammen vom Wechsel der Waschflaschen.

Die beiden im Diagramm gekennzeichneten Dampfpulse wurden getätigt, da die Wirbelschicht zu defluidisieren begann. Dabei ist gut erkennbar, dass die Auswirkungen durch eine minimale Störung des Systems über viele Stunden sichtbar sind und das System sehr träge ist.

Kleinere, kurzzeitige Erhöhungen oder Absenkungen der Schwefelwerte können unterschiedliche Ursachen haben. Eine davon ist, dass der Gasvolumenstrom aus dem Reaktor geringe Schwankungen aufweist. Strömt mehr Gas aus dem Reaktor und der zugeführte Schwefelstrom bleibt gleich, ist die gemessene Konzentration geringer und umgekehrt. Außerdem kann das Adsorbens Agglomerationen bilden, die während der Versuchszeit aufbrechen, wodurch schlagartig mehr reaktive Oberfläche vorhanden ist.

Nach ungefähr vier Versuchstagen beginnt die Wirbelschicht aufgrund der Adsorbenszugabe und Aschebildung zu defluidisieren. Auch der Druck im Reaktor steigt durch die Anzahl der Betriebsstunden da es zu Verstopfungen in den Leitungen kommt. Aus diesen Gründen ist eine Verlängerung der Versuchsdauer nicht sinnvoll.

Nach dieser kurzen Beschreibung eines exemplarisch ausgewählten Versuches werden in den folgenden Absätzen die Ergebnisse der durchgeführten Versuche im Detail beschrieben.

## 4.2 Einfluss der Adsorbensmenge

Um erste Ergebnisse des Verhaltens von *CaBa* (90 mol% *CaO* + 10 mol% *BaO*) zu erhalten, wurden in Zeitabständen von 10 min 2,5 g *CaBa* dem Reaktor so lange zugegeben, bis sich eine konstante  $H_2S$ -Konzentration einstellte. Dieser Versuch entspricht demnach V1 aus Tabelle 7 und die Messwerte des Gaschromatographen sind in Abbildung 24 (blaue Kurve) dargestellt.

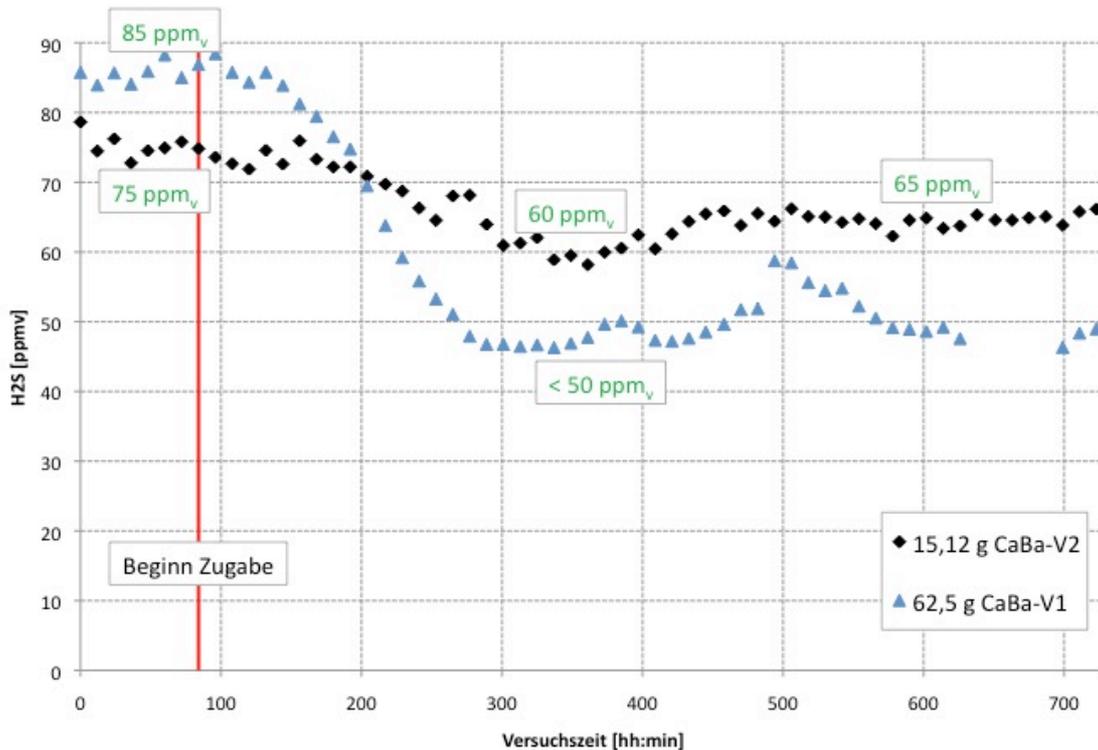


Abbildung 24: Vergleich unterschiedlicher Adsorbensmengen - Versuche V1 und V2

Die Beschwefelung bei diesem Versuch erfolgte auf 85 ppm<sub>v</sub>, die rote senkrechte Linie im Diagramm stellt den Beginnzeitpunkt der Zugabe dar. Eine Entschwefelung des Gases ist kurz nach diesem Zeitpunkt deutlich erkennbar. Es stellt sich ein Wert < 50 ppm<sub>v</sub> ein. Da dieser Wert über viele Stunden konstant blieb, war der Gedanke beim zweiten Versuch weniger Material zuzugeben und zu beobachten, wann der Ausgangsschwefelwert wieder erreicht ist. Es wurde ein Viertel der Adsorbensmenge im Vergleich zum ersten Versuch zugegeben. Die Messwerte des Versuches V2 sind in Abbildung 24 (schwarze Kurve) dargestellt. Die H<sub>2</sub>S-Werte sinken nicht unter 50 ppm<sub>v</sub> wie bei V1, eine Entschwefelung des Gases ist aber deutlich erkennbar. Zuerst stellt sich ein Wert von 60 ppm<sub>v</sub> für etwas mehr als eine Stunde ein, danach bleibt der Gleichgewichtswert von 65 ppm<sub>v</sub> wieder über viele Stunden konstant. Das entspricht allerdings nur einer Entschwefelung von 10 ppm<sub>v</sub>. Dieser Versuch zeigt, dass die Adsorbensmenge einen großen Einfluss auf die Entschwefelung hat.

In den nächsten beiden Diagrammen (Abbildung 25 und Abbildung 26) sind die Temperaturverläufe der Versuche V1 und V2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Wirbelbett bald nach Zugabebeginn defluidisiert. Dieser Zustand ist daran zu

erkennen, dass eine deutliche Spreizung der Temperaturen T1 und T2 in der Wirbelschicht zu sehen ist. Bei Versuch V2 ist die Defluidisierung geringer, da weniger *CaBa* zugegeben wurde.

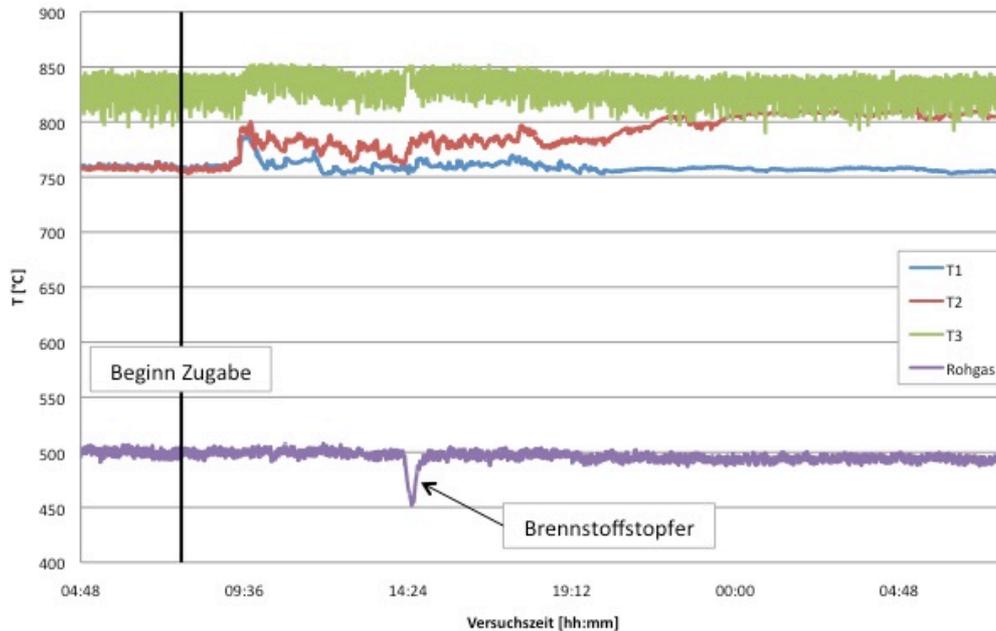


Abbildung 25: Temperaturverläufe Versuch V1

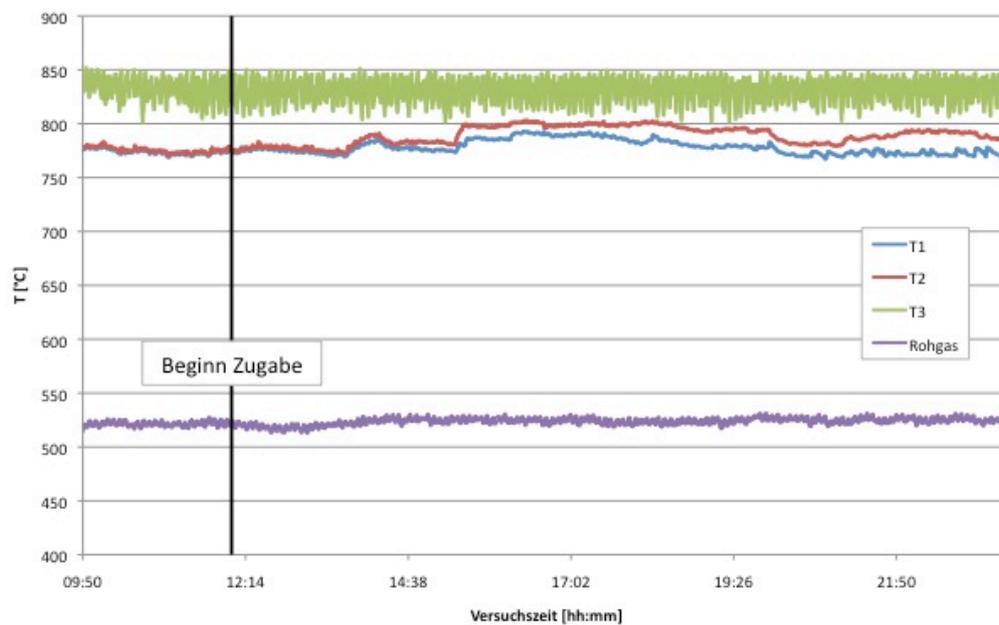


Abbildung 26: Temperaturverläufe Versuch V2

Der plötzliche Abfall der Rohgastemperatur in Versuch V1 stammt von einem Brennstoffstopfer. Das bedeutet, dass sich Pellets in der Brennstoffzufuhr verkeilen wodurch diese nicht mehr in den Reaktor fallen. Dadurch kann kein Brennstoff vergast werden und die Rohgastemperatur sinkt sehr schnell ab.

Eine defluidisierte Wirbelschicht stellt keine stabilen Vergaserbedingungen dar. Die beiden Diagramme (Abbildung 25 und Abbildung 26) zeigen, wie die Temperaturverläufe im Reaktor bei fluidisierter und defluidisierter Wirbelschicht aussehen. Eine Defluidisierung der Wirbelschicht kann unterschiedliche Gründe haben. Dazu zählen zum Beispiel ein geringerer Strom des Vergasungsmittels (bei reduzierter Leistung), die Korngrößen des Bettmaterials, des Adsorbens oder des Brennstoffes.

Da *CaBa* ohne Vorbehandlung in der Wirbelschicht sintert, wurden Brennversuche in einem Muffelofen durchgeführt um das Verhalten des Pulvers zu kennen. Das Material wurde in reiner Form und in einer Mischung mit *CaO* ausgeglüht. Folgende Kombinationen wurden getestet:

**Tabelle 8: Glühversuche mit *CaBa***

Material	Ausglühen bei 750 °C	Mörsern + erneutes Ausglühen bei 900 °C
2,5 g <i>CaBa</i>	Sintert	Keine Sinterung
2,5 g <i>CaBa</i> + 2,5 g <i>CaO</i>	Keine Sinterung	Keine Sinterung

Durch Ausglühen des Materials oder durch die Zugabe eines Trennmittels kann eine Sinterung und damit eine Defluidisierung der Wirbelschicht verhindert werden. Als Trennmittel wurde Branntkalk (*CaO*) verwendet. Dieser wurde mit *CaBa* im Verhältnis 1:1 gemischt.

### 4.3 Vergleich unbehandeltes und behandeltes *CaBa* und Einfluss der Partikelgröße

Vor Beginn des Versuches V3 war das *CaBa*-Pulver ungefähr 3 Tage, in Papier gewickelt, der Umgebungsluft ausgesetzt. Nach dieser Zeit war erkennbar, dass sich das Pulver veränderte. Vor allem die Feinheit war höher. Die Ergebnisse des Versuches mit diesem degradierten Pulver zeigten keine Entschwefelungswirkung. Das hängt damit zusammen, dass das unbehandelte *CaBa* sehr weich und leicht zerreibbar ist und ein Großteil des Materials aus dem Reaktor ausgetragen wurde. Aus diesem Grund wird eine Behandlung des Pulvers durchgeführt. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit Kalziumoxid und dem gebrannten Dolomit haben gezeigt, dass die Korngröße des Adsorbens einen wesentlichen Einfluss auf die Entschwefelung hat (Abbildung 27) und die erhöhte Verweilzeit der größeren Partikeln von größerer Bedeutung ist als die bessere Porendiffusion bei feineren Partikeln.

Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse eines Versuches, bei dem zuerst gebrannter Dolomit mit einer Partikelgröße zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$  zugegeben wurde. Es stellt sich ein  $H_2S$ -Wert von 700–750  $\text{ppm}_v$  ein. Nach anschließender Zugabe von  $\text{CaO}$ , ebenfalls 100–200  $\mu\text{m}$ , bleibt dieser Wert unverändert (Abbildung 27, schwarze Kurve). Dieser Versuch wurde bei gleichen Bedingungen wiederholt, mit dem Unterschied, dass  $\text{CaO}$  mit Korngrößen bis 500  $\mu\text{m}$  zugegeben wurde. Ab Beginn dieser Zugabe sinkt der  $H_2S$ -Wert auf 550  $\text{ppm}_v$  ab, was einem zuvor ermittelten Gleichgewichtswert entspricht. Der Gleichgewichtswert von 500–550  $\text{ppm}_v$  wurde in mehreren Versuchen getestet und reproduziert.

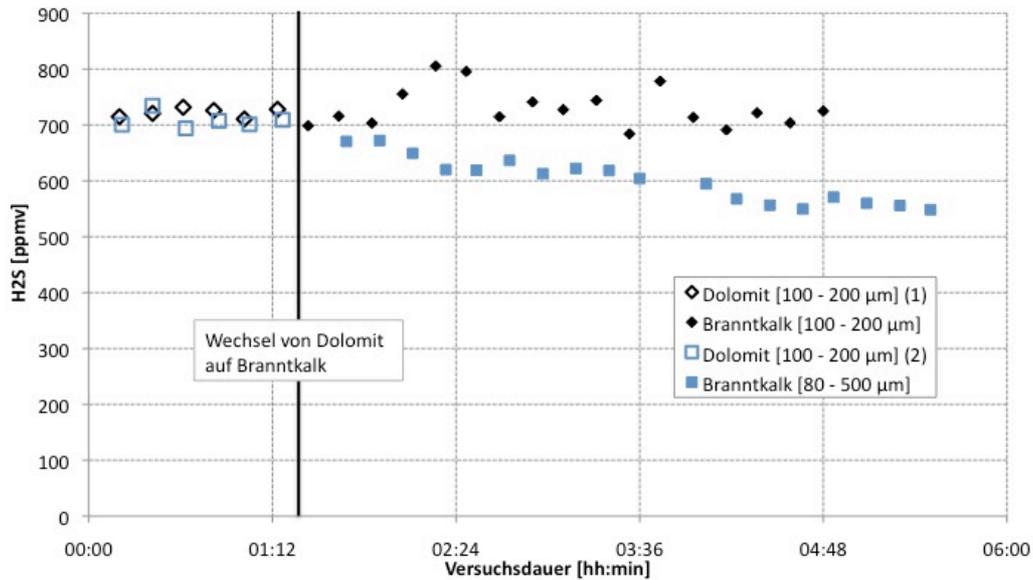


Abbildung 27: Einfluss der Korngrößen bei Dolomit und Brantkalk

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wird das *CaBa* auf eine Fraktion zwischen 250 µm und 1 mm gebracht. Dafür wird es, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, gepresst und gebrannt.

Um den Vergleich der unterschiedlich behandelten *CaBa*-Pulver zu verdeutlichen, sind in Abbildung 28 die Ergebnisse der Versuche V2, V4 und V10 dargestellt. Die Zugabemenge betrug bei jedem Versuch 15,12 g. (Tabelle 7). Es werden das unbehandelte, das behandelte *CaBa* und das *CaBa* mit dem Trennmittel CaO verglichen.

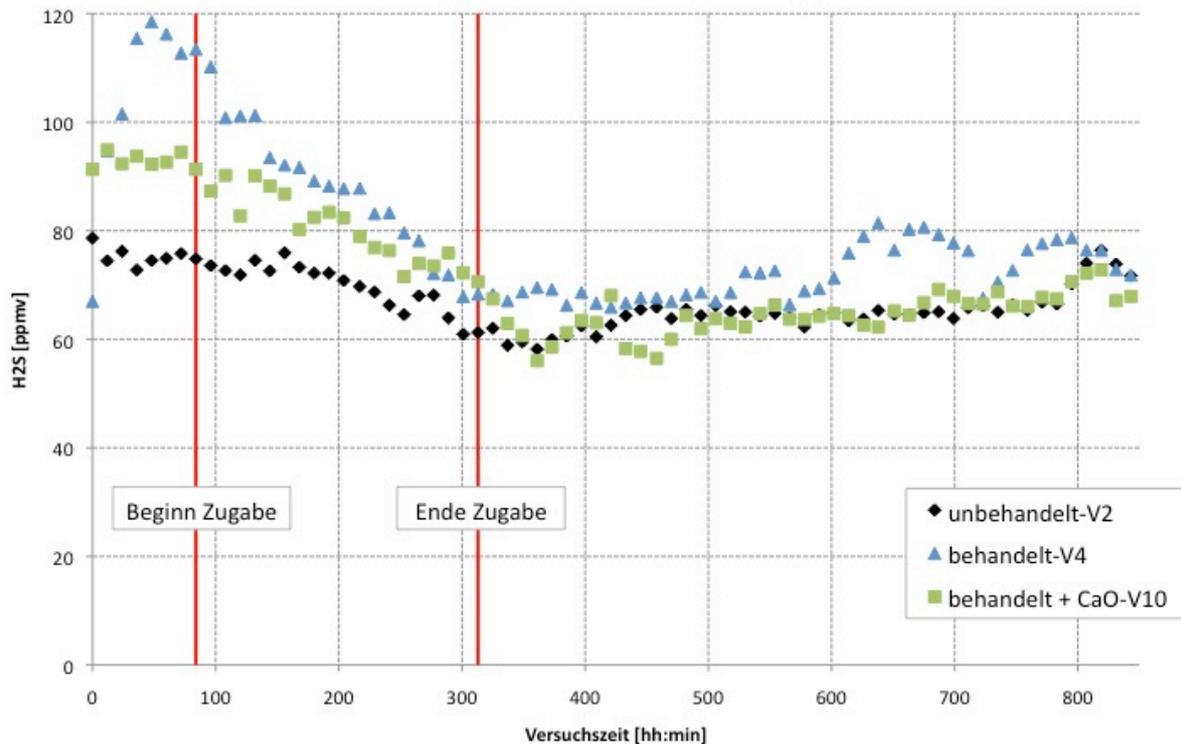


Abbildung 28: Vergleich unterschiedlich behandelter CaBa-Pulver (Versuche V2, V4 und V10)

Die Unterschiede dieser Kurven sind sehr gering. Der eingeschwungene Schwefelwert liegt bei allen drei Versuchen bei ungefähr 65 ppm<sub>v</sub>.

#### 4.4 Thermodynamisches Gleichgewicht

In den oben gezeigten Abbildungen ist ersichtlich, dass die Konzentrationsbereiche von  $H_2S$ , in denen CaBa und die anderen vier kalziumbasierenden Adsorbentien wirken, unterschiedlich sind. Bei der Zugabe von CaBa spielt sich der Vorgang bei Konzentrationen von unter 100 ppm<sub>v</sub> bis in den einstelligen ppm<sub>v</sub> Bereich ab. Die Versuche mit Kalkstein und Dolomit finden bei Konzentrationen zwischen 1000 und minimal 300 ppm<sub>v</sub> statt. Das bedeutet, dass bei den Entschwefelungsversuchen mit CaBa nicht nur das Kalziumoxid eine Wirkung zeigt, sondern auch das Bariumoxid einen sehr großen Einfluss hat bzw. hauptsächlich für die Entschwefelung verantwortlich ist.

---

Dass die beiden Konzentrationsbereiche in denen die Adsorbentien wirken unterschiedlich sind, hängt damit zusammen, dass die  $H_2S$ -Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht je nach Adsorbens verschieden ist. Eine chemische Reaktion befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn sich die Konzentrationen der Produkte und Edukte nicht mehr verändert. In diesem Zustand sind die Änderung der Helmholtz-Energie und der Gibbs-Energie gleich null, wie bereits im Theorieteil dieser Arbeit (Kapitel 2.3) beschrieben ist.

Bei Holzgas wird mit dem für diese Arbeit verwendeten Vergaser, ohne zusätzliche Beschwefelung, ein  $H_2S$ -Gehalt von ungefähr 20–25 ppm<sub>v</sub> gemessen. Da bei Versuchen mit dem behandelten *CaBa* und einer ausreichenden Zugabemenge des Adsorbens, bereits Messwerte unter diesem Wert detektiert wurden (V5), wurde als nächstes ein Versuch ohne Beschwefelung durchgeführt (V7). Unter Standardbedingungen wurden erneut 62,5 g *CaBa* in Papierkugeln zu je 2,5 g dem Reaktor zugegeben. Der Schwefelgehalt ist auf durchschnittlich 5 ppm<sub>v</sub> gesunken. Die Messwerte unterliegen in diesem Bereich allerdings einer relativ großen Schwankung. Da die Peakfläche der GC-Messungen abnimmt ist diese im Vergleich zum Grundrauschen des Messsignals klein, was die Schwankungen hervorruft. Das bedeutet, dass Werte zwischen 7 und 2 ppm<sub>v</sub> gemessen wurden, die im Mittel um einen Wert von 5 ppm<sub>v</sub> schwanken.

Ein Ziel dieses Versuches (V7) war es, zu testen ob der Schwefelgehalt im Produktgas durch weitere Adsorbensmenge noch weiter absinkt um ein nicht limitiertes Gleichgewicht zu erreichen. Dazu wurden weitere 30 g *CaBa* innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Im nächsten Diagramm ist erkennbar, dass der  $H_2S$ -Gehalt nicht mehr durch die Adsorbensmenge limitiert ist. Diese Aussage beruht darauf, dass sich der Schwefelwert von ungefähr 5 ppm<sub>v</sub> durch die weitere Zugabe nicht mehr ändert.

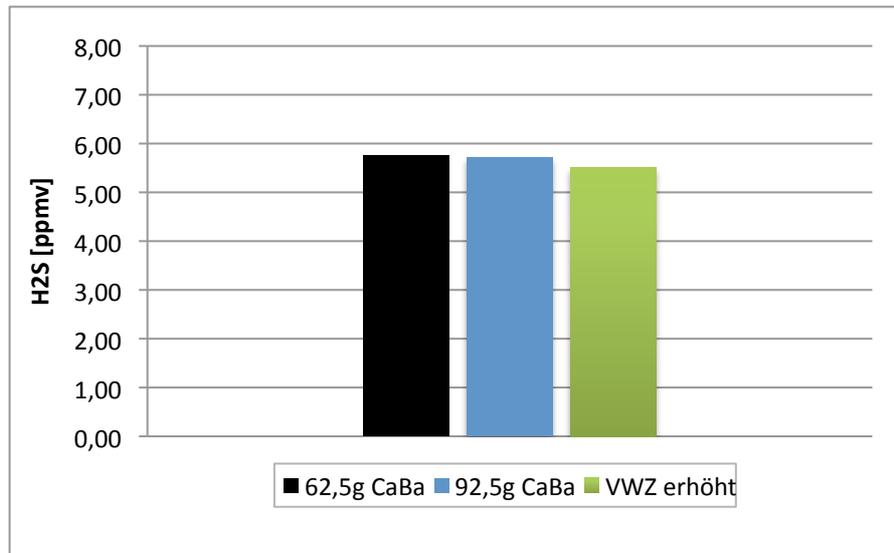


Abbildung 29: Ergebnisse des Versuches V7

Anschließend wurde die Leistung reduziert, beziehungsweise die Verweilzeit (VWZ) erhöht. Auch dadurch ändert sich der Wert von ungefähr 5 ppm<sub>v</sub> nicht. Die Unterschiede zwischen den Balken im Diagramm liegen im Bereich von 0,2 ppm<sub>v</sub>. Die Verweilzeit ist als Verhältnis des Reaktorvolumens zum Gasvolumenstrom definiert. Wenn die Leistung, also der Brennstoffmassenstrom und der Dampfmassenstrom, reduziert werden, erhöht sich die Verweilzeit des Gases im Reaktor. Dadurch verlängert sich die Reaktionszeit des Adsorbens mit dem Schwefel. Der Brennstoffmassenstrom wird für diesen Zustand auf 320 g/h und der Dampfmassenstrom auf 350 g/h reduziert.

Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Vorversuchen mit Kalkstein, Dolomit, Branntkalk und gebranntem Dolomit. Dabei wurde die Verweilzeit um +/- 10 % variiert. Der Schwefelgehalt änderte sich allerdings nur um +/- 5 %, was bei der großen Anzahl an Einflussfaktoren zu vernachlässigen ist. Dadurch kann man sagen, dass die Verweilzeit bei diesen vier kalziumbasierenden Adsorbentien keinen Einfluss auf die Entschwefelung hat. Die Wirbelschicht bei diesen vier Adsorbentien blieb, sowohl bei steigender als auch bei sinkender Leistung, fluidisiert.

## 4.5 Variation der $H_2S$ -Konzentration

Zusätzlich zur Adsorbensmenge kann auch die Schwefelkonzentration im Gas einen Einfluss auf die Entschwefelungseigenschaften der Adsorbentien haben. Das ist der Fall, wenn die Adsorption oder die Reaktion der limitierende Schritt ist. Um diesen Faktor zu überprüfen, werden wiederum zwei Kurven miteinander verglichen. Auch diese Versuche fanden bei Standardbedingungen im Reaktor statt. Der Gleichgewichtswert wird dabei nicht direkt nach der Adsorbenszugabe betrachtet, sondern am nächsten Tag, an dem das Adsorbens bereits in der Wirbelschicht war. Insgesamt wurden 62,5 g  $CaBa$  in den Reaktor gegeben. Der eingeschwungene Wert bei normaler Beschwefelung von 85 ppm<sub>v</sub> stellt sich bei etwas über 20 ppm<sub>v</sub>  $H_2S$  (Abbildung 30, 0,25 l/min  $H_2S$ , schwarze Kurve) ein.

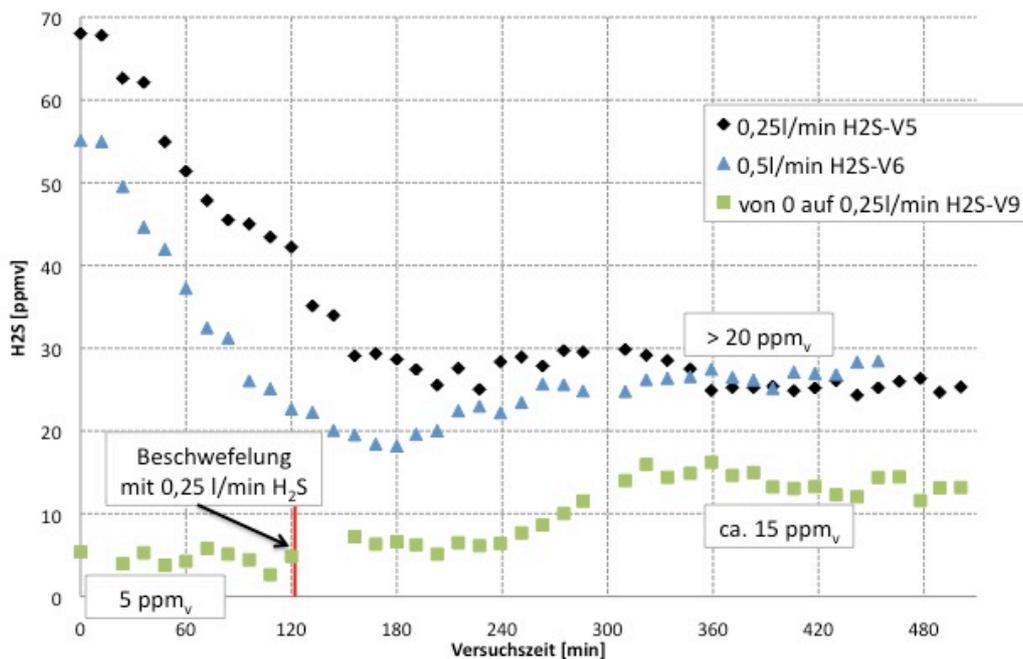


Abbildung 30: Vergleich der Versuche V5, V6 und V9

Anschließend wurde die zugegebene Schwefelmenge verdoppelt, was ohne Entschwefelung einer Zunahme von ungefähr 80 ppm<sub>v</sub>  $H_2S$  entspricht. Wie in Abbildung 30 erkennbar ist, stellt sich erneut ein Gleichgewichtswert bei ungefähr 20 ppm<sub>v</sub>  $H_2S$ ,

anstatt bei 100 ppm<sub>v</sub> (20+80) ein. Die Ergebnisse dieses Diagramms stammen von den Versuchen V5 und V6.

In einem weiteren Versuch (V9) sollte dieses Verhalten noch einmal überprüft werden. Bei einem Wert von 5 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S wurde ein Schwefelstrom zum Reaktor eingestellt. Der Schwefelstrom betrug wie bei Versuch V5 0,25 l/min H<sub>2</sub>S, was ohne Entschwefelung einem Wert von ca. 80 ppm<sub>v</sub> entspricht. Der H<sub>2</sub>S-Gehalt im Gas steigt danach auf einen Wert von ungefähr 15 ppm<sub>v</sub>. Dieser Wert liegt jedoch unter dem von Versuch V5. Der Unterschied zwischen diesen beiden Versuchen liegt darin, dass bei Versuch V9 92,5 g CaBa anstatt 62,5 g CaBa in die Wirbelschicht gegeben wurden.

## 4.6 Einfluss der Temperatur

In vergangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass eine Entschwefelung mit CaBa erst ab einer Temperatur von 820 °C funktioniert [19]. Die Zusammensetzung des dabei untersuchten Synthesegases war allerdings vor allem im Bezug auf den CO<sub>2</sub>-Gehalt anders als in dieser Arbeit. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt des damals vermessenen Gases war niedriger als bei den Versuchen dieser Arbeit.

Die Versuchsergebnisse dieser Diplomarbeit zeigen, dass eine Entschwefelung mit CaBa auch bei einer Temperatur von 775 °C im Reaktor sehr gut funktionieren kann.

Im Allgemeinen sind die Sulfidierungsreaktionen von der Temperatur abhängig. Eine Temperaturvariation mit den vier kalziumbasierten Adsorbentien, Kalkstein, Branntkalk, Dolomit und gebrannter Dolomit, zeigt, dass sich der Gleichgewichtswert in einem Temperaturbereich von 700 bis 775 °C nicht verändert. Für diese Variation wurde die Temperatur im Reaktor schrittweise um 25 °C erhöht. Bei allen vier eingestellten Temperaturzonen blieb der H<sub>2</sub>S-Wert bei 500–550 ppm<sub>v</sub>, was auch dem Wert bei Standardbedingungen entspricht. Im Freeboard war die Temperatur bei diesem Versuch konstant bei 775 °C. Da das Ergebnis auch dem bei Standardbedingungen im Reaktor (Reaktortemperatur 775 °C, Freeboardtemperatur 825 °C) entspricht, hat die Temperatur im Freeboard im untersuchten Temperaturbereich keinen Einfluss auf die Entschwefelung.

## 4.7 Vergleich Dolomit und *CaBa*

Um das Verhalten dieser beiden Adsorbentien besser vergleichen zu können, sind die Schwefelwerte von vier Versuchen in einem doppelachsigen Diagramm über der Versuchszeit aufgetragen. In diesem Diagramm werden gebrannter Dolomit ( $\text{CaMgO}_2$ ) und das unbehandelte *CaBa* verglichen. Da das Verhalten der vier kalziumbasierten Adsorbentien hinsichtlich der Entschwefelungswirkung sehr ähnlich ist, ist an dieser Stelle ein exemplarischer Vergleich mit Dolomit ausreichend.

Es muss beachtet werden, dass es sich bei den in Abbildung 31 dargestellten Versuchen um zwei verschiedene Konzentrationsbereiche handelt. Der Konzentrationsbereich bei Dolomit liegt zwischen 1500 und 600  $\text{ppm}_v$  und ist auf der linken Achse aufgetragen. Der Konzentrationsbereich bei *CaBa* liegt unter 90  $\text{ppm}_v$  und ist rechts aufgetragen. Da die Entschwefelungskurven von Kalkstein, Branntkalk und ungebranntem Dolomit der Kurve von gebranntem Dolomit sehr ähnlich sind, kann man diesen Vergleich auch auf die anderen drei Adsorbentien übertragen.

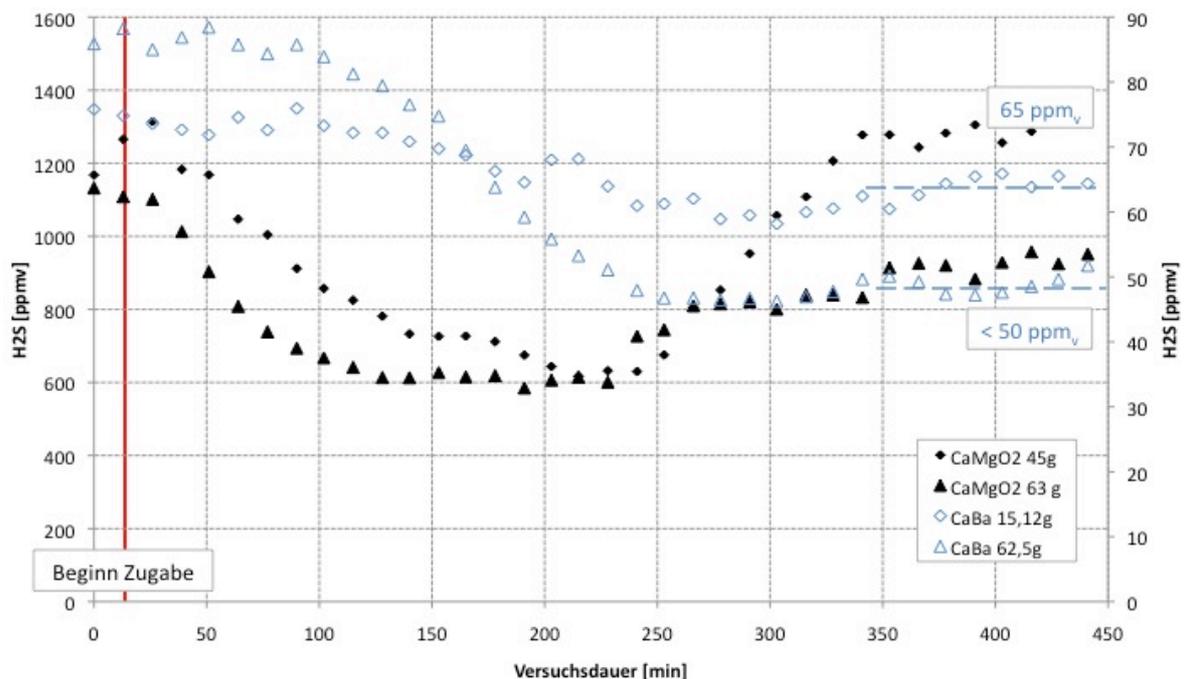


Abbildung 31: Vergleich der Adsorbentien Dolomit und *CaBa*

Das Diagramm zeigt die  $H_2S$ -Werte von vier Versuchen. Zwei Versuche wurden mit  $CaMgO_2$  und zwei mit  $CaBa$  durchgeführt, wobei die Zugabemengen unterschiedlich sind. Es ist zu erkennen, dass die  $H_2S$ -Konzentration bei größerer Zugabemenge  $CaBa$  weiter absinkt als bei geringerer Zugabemenge. Bei einer Menge von 15,12 g  $CaBa$  sinkt der Wert von 75 ppm<sub>v</sub> auf 65 ppm<sub>v</sub>. Bei der erhöhten Zugabemenge von 62,5 g  $CaBa$  sinkt der  $H_2S$ -Wert von 85 auf unter 50 ppm<sub>v</sub>. Beide eingeschwungenen Werte bleiben über viele Stunden konstant.

Bei den Versuchen mit gebranntem Dolomit hingegen ist zu erkennen, dass bei beiden ein minimaler Wert von 600 ppm<sub>v</sub> erreicht wird. Der Unterschied liegt hingegen darin, dass der Anfangswert von 1300 ppm<sub>v</sub> bei geringerer Zugabe von 45 g  $CaMgO_2$  nach etwas mehr als fünf Stunden wieder erreicht ist. Bei der erhöhten Zugabemenge von 63 g  $CaMgO_2$  dauert dies erheblich länger.

Ein weiterer Unterschied in den Ergebnissen von  $CaBa$  und  $CaMgO_2$  liegt darin, dass die  $H_2S$ -Werte nach Beginn der Adsorbenszugabe bei Dolomit sehr schnell zu sinken beginnen. Bei den Versuchen mit  $CaBa$  ist die Dauer dieser Zeit viel länger.

## 4.8 Umsatzberechnung

Zur Beurteilung von Entschwefelungsadsorbentien ist der Umsatz von  $MeO$  zu  $MeS$  (Gl. 20) ein weiterer wichtiger Wert. Vor allem aus wirtschaftlicher Sicht ist dieser Wert von Bedeutung. Für die Versuche V1 und V2 werden die Anteile an  $BaO$  berechnet, die zu  $BaS$  umgesetzt wurden. Für diese Berechnung wird die adsorbierte Molmenge Schwefel  $n_{H_2S}$  mit der gesamten zugegebenen Molmenge Adsorbens  $n_{BaO}$  verglichen. Da bekannt ist wie viel Adsorbens dem Reaktor zugegeben wurde, kann daraus die zugegebene Molmenge Adsorbens berechnet werden. Die adsorbierte Molmenge Schwefel wird so berechnet, dass die Fläche unter der Kurve der GC-Messwerte bestimmt wird. Das funktioniert so, dass der Mittelwert zwischen zwei gemessenen Werten  $\Delta H_2S$  mit der Zeitdifferenz  $\Delta t$  und dem Gasstrom  $G$  multipliziert wird. Die Summe aller berechneten Werte ergibt dann die adsorbierte Menge  $H_2S$  ( $H_2S_{ads}$ ). Diese wird mit der totalen Menge an adsorbiertem Schwefel gleichgesetzt.

$$H_2S_{ads} = \sum \dot{G}^* \Delta H_2S^* \Delta t \quad [Gl. 21]$$

---

$$X_{BaO} = \frac{n_{H_2S}}{n_{BaO}} \quad [\text{Gl. 22}]$$

Der Umsatz  $X_{BaO}$  beträgt bei einer Zugabemenge von 62,5 g unbehandeltem  $CaBa$  (V1) 136,2 %. Dass der Umsatz bei Versuch V1 über 100 % beträgt, hängt damit zusammen, dass sich der berechnete Umsatz nur auf  $BaO$  bezieht. Der  $CaO$  Anteil trägt entsprechend den Ergebnissen aus Vorarbeiten jedoch auch zur Entschwefelung bei [19].

## 5 Diskussion

Die Versuche mit *CaBa* zeigen nicht bei allen Veränderungen der Betriebsbedingungen gleiche Ergebnisse oder Tendenzen wie die vier kalziumbasierenden Adsorbentien. Außerdem gibt es Unterschiede zur Theorie und zu bereits publizierten Arbeiten. Einige Ergebnisse erfordern weitergehende Untersuchungen um offene Fragestellungen zu klären. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bereits kleine Veränderungen der Betriebsbedingungen einen großen Einfluss auf die Entschwefelung haben.

Im Diagramm des gesamten Versuchsablaufes (Abbildung 23) steigen die Schwefelwerte am dritten Versuchstag, gleich nach der Umstellung auf die Standardbedingungen, stark an. Das kann daher kommen, dass das Bettmaterial und der darauf liegende Koks aufgewirbelt werden. Der Koks gelangt dadurch näher an die Freeboardheizung. Durch die höhere Temperatur wird dann mehr Schwefel freigesetzt.

### **Einfluss der Adsorbensmenge:**

Dass die Menge des zugegebenen Adsorbens einen Einfluss auf die Entschwefelungseigenschaften hat (Abbildung 24), deutet darauf hin, dass die Reaktion von der Größe der spezifischen Oberfläche abhängig ist. Durch dieses Versuchsergebnis kann eine kinetische Limitierung angenommen werden.

Dass die Wirbelschichten der Versuche V1 und V2 defluidisierten, hängt damit zusammen, dass das *CaBa* agglomerierte und kleine Klumpen bildete. Diese Agglomerationen hatten Durchmesser von einigen Millimetern bis zu einem halben Zentimeter. Nach Versuchsende waren sie im Bettmaterial leicht zu erkennen. Diese großen Partikel sind zu schwer um einen fluidisierten Zustand zu erhalten.

### **Vergleich unbehandeltes und behandeltes *CaBa*:**

Die Ergebnisse aus Abbildung 28 zeigen keinen Unterschied im Verhalten des behandelten zum unbehandelten *CaBa*. Das Problem der Defluidisierung der Wirbelschicht konnte durch die Zugabe des Trennmittels *CaO* behoben werden. Da es keine deutliche Veränderung der Ergebnisse zwischen behandeltem und unbehandeltem Pulver gibt, kann zumindest davon ausgegangen werden, dass sich die Oberflächeneigenschaften durch das Pressen und/oder Brennen nicht verschlechtert haben.

Eine Verschlechterung könnte zum Beispiel durch Sinterung entstehen. Wäre das der Fall, wären die Entschwefelungseigenschaften viel schlechter als beim unbehandelten *CaBa*.

Die Erkenntnis, dass durch die zusätzliche Behandlung des *CaBa* und die Zugabe von *CaO* eine fluidisierte Wirbelschicht über die gesamte Versuchsdauer und somit stabile Bedingungen im Reaktor geschaffen wurden, ist sehr wichtig für weitere Versuche mit *CaBa* als Entschwefelungsmittel.

### **Einfluss der Partikelgröße:**

Die Versuche mit Branntkalk und gebranntem Dolomit weisen unterschiedliche Ergebnisse bei unterschiedlichen Korngrößen auf. Aus diesen Versuchen ist zu schließen, dass in den untersuchten Korngrößenbereichen, größere Partikel die Entschwefelung begünstigen. Dieses Verhalten widerspricht jedoch Untersuchungen anderer Forschungsgruppen ([36], [37], [38]). Es kann sein, dass die kleineren Partikel oben aus dem Reaktor ausgetragen werden. Diese müssten dann allerdings im Filterkuchen bleiben, was bei den Versuchen nicht deutlich erkennbar war. Eine weitere Erklärung ist, dass eine Klassierung im Reaktor stattfindet und sich die feinen Partikel eher im Freeboard befinden, wo der Stoffaustausch zwischen Adsorbens und Gas anscheinend nicht gleich gut, wie im unteren Teil des Reaktors ist. Der tatsächliche Grund für dieses Verhalten ist jedoch nicht bekannt.

Auch die Versuche V1 und V5, welche mit größerer Zugabemenge *CaBa* durchgeführt wurden, zeigen unterschiedliche Ergebnisse bei unterschiedlichen Korngrößen, beziehungsweise zwischen behandeltem und unbehandeltem Material. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden *CaBa*-Pulver ist unterschiedlich, die des unbehandelten ist vermutlich größer als die des behandelten Materials. Beim Versuch V1 sinkt der Schwefelgehalt schneller als bei Versuch V5, bei dem die Zugabemenge und die Zeitabstände der Zugabe gleich waren. Bei den drei Versuchen mit geringerer Zugabemenge (V2, V4, V10) ist das nicht eindeutig sichtbar, da der Anfangsschwefelgehalt bei allen drei Versuchen verschieden ist (Abbildung 28). Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_A$  ist wie folgt definiert:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k^* c_A^n \quad [\text{Gl. 23}]$$

In dieser Formel stellt  $c_A$  die Konzentration,  $t$  die Zeit,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante und  $n$  die Reaktionsordnung dar. Dieser Unterschied der beiden Pulver kann aufgrund unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit sein.

Wenn sich bei unterschiedlichen Korngrößen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben, dann ist die Reaktion auch von der Größe der Oberfläche abhängig und auch eine Beeinflussung durch Porendiffusion ist wahrscheinlich. Die Zusammenhänge zwischen dem Partikeldurchmesser und der Diffusionskontrolle sind in den folgenden Diagrammen dargestellt.

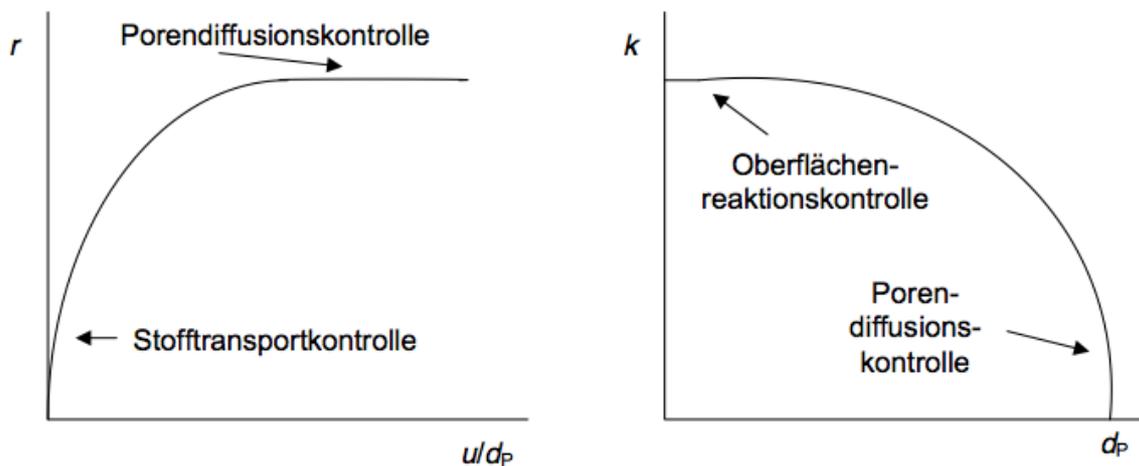


Abbildung 32: Zusammenhang zwischen Stofftransport-, Porendiffusions- und Oberflächenreaktionskontrolle [39]

Da die Variation des Partikeldurchmessers allerdings stark eingeschränkt ist, kann eine Überprüfung diesbezüglich nicht erfolgen. Zu große Partikel defluidisieren die Wirbelschicht und zu kleine Partikel werden aus dem Reaktor ausgetragen. Theoretisch könnte der Einfluss der Porendiffusion mit dem Thiele Modulus  $\phi$  beschrieben werden. Dieser berechnet sich nach folgender Formel:

$$\Phi = m * L = L * \sqrt{\frac{k'''}{D}} \quad [\text{Gl. 24}]$$

In dieser Formel stellt  $L$  die Porenlänge,  $k'''$  die Geschwindigkeitskonstante bezogen auf das Adsorbensvolumen und  $D$  den Diffusionskoeffizienten dar. Ist das Verhältnis

unter der Wurzel groß, ist die Reaktion porediffusionskontrolliert. Eine genaue Berechnung des Thiele Modulus ist mit den zur Verfügung stehenden Werten nicht möglich. Dadurch kann keine Erkenntnis bezüglich der Porediffusionskontrolle getroffen werden [40].

### **Thermodynamisches Gleichgewicht:**

Da sich durch die zusätzliche Adsorbenszugabe und durch die Leistungsvariation der Schwefelgehalt im Produktgas nicht änderte (Abbildung 29) kann daraus geschlossen werden, dass zu diesem Zeitpunkt ein Zustand nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht erreicht war (Versuch V7). Eine Abweichung von 0,2 ppm<sub>v</sub> ist eher auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen.

In anderen Arbeiten wurden Schwefelwerte unter 1 ppm<sub>v</sub> erreicht [19]. Bei diesen Versuchen waren aber andere Bedingungen, vor allem bezüglich des CO<sub>2</sub>-Gehaltes, vorherrschend. Außerdem war flaschengemischtes Gas und vor allem weniger Wasser vorhanden. Weiters wurden diese Versuche in einem Festbettreaktor durchgeführt. Das Wissen darüber, dass sich bei einer zugegebenen Menge von ungefähr 60 g *CaBa* der gleiche H<sub>2</sub>S-Wert einstellt, wie bei einer Menge von ungefähr 90 g, ist vor allem aus wirtschaftlicher Sicht wichtig. Um das Adsorbens im großtechnischen Stil einzusetzen, muss die minimale Zugabemenge für eine maximale Entschwefelung bekannt sein.

Dass der Schwefelgehalt bei einigen Versuchen bei reduzierter Leistung steigt, hängt damit zusammen, dass sich ein Festbett am Reaktorboden bildet. Das ist aus dem Temperaturverlauf und der daraus erkennbaren Defluidisierung sichtbar. In diesem Festbett wird das gesamte reaktive Material eingeschlossen und ein Stoffaustausch mit dem Gas kann nicht stattfinden. Bei den Versuchen mit Kalkstein und Dolomit funktionierten diese Leistungsvariationen deshalb, da die Korngrößen viel kleiner sind und die Wirbelschicht dadurch nicht so leicht defluidisiert.

### Variation der $H_2S$ -Konzentration:

Um die erhaltenen Ergebnisse besser beschreiben zu können, muss der limitierende beziehungsweise geschwindigkeitsbestimmende Schritt bekannt sein. Im Allgemeinen kann dieser die Adsorption, die Oberflächenreaktion oder die Desorption sein. Die Geschwindigkeiten aller drei Vorgänge sind im stationären Zustand gleich. Um die limitierende Komponente zu bestimmen wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeitskonstante betrachtet. Ist dieses groß, stellt dieser Schritt den geschwindigkeitsbestimmenden dar. Ist das Verhältnis klein, läuft der Vorgang schneller ab. Grundsätzlich ist der am langsamsten ablaufende Schritt für den gesamten Prozess geschwindigkeitsbestimmend. In Abbildung 33 ist die Reaktionsgeschwindigkeit über dem Partialdruck der adsorbierenden Komponente aufgetragen, wodurch sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt relativ einfach bestimmen lässt.

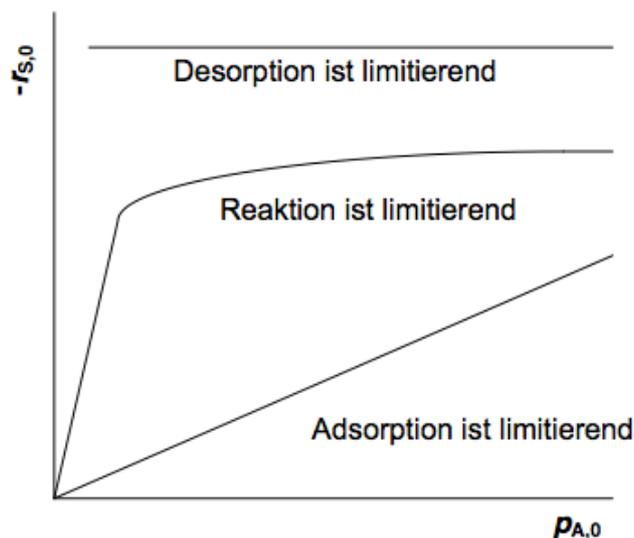


Abbildung 33: Unterschiede der geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge [39]

Die Ergebnisse der Versuche V5 und V9 sind unterschiedlich. Einmal bleibt der Schwefelgehalt im Produktgas bei stärkerer Schwefelzufuhr in den Reaktor gleich, beim zweiten Mal erhöht er sich. Er stellt sich aber ungefähr auf den gleichen Wert wie bei Versuch V5, bei gleicher Beschwefelung ein. Trotzdem lässt sich die Frage des limitierenden Schrittes, bezogen auf diese drei in Abbildung 33 gezeigten Mög-

lichkeiten, beantworten. Da beim Versuch V5 die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration beziehungsweise steigendem Partialdruck steigt (Abbildung 30) wird in diesem Fall die Adsorption limitierend sein.

Auch bei Versuch V9 steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem  $H_2S$ -Partialdruck. Dieses Verhalten ist nur nicht so leicht zu erkennen wie bei V5. Bei Versuch V9 herrschte zuerst eine Konzentration von 20 ppm<sub>v</sub>, die von reinem Holzgas. Diese wurde dann durch das *CaBa* auf 5 ppm<sub>v</sub> reduziert. Das entspricht einer Konzentrationsdifferenz von 15 ppm<sub>v</sub>. Danach wurde auf 85 ppm<sub>v</sub> beschwefelt, was im Gegensatz zu reinem Holzgas einer Differenz von 55 ppm<sub>v</sub> entspricht. Der Schwefelgehalt im gemessenen Gas stieg allerdings nicht um 55 ppm<sub>v</sub>, sondern nur um ca. 10 ppm<sub>v</sub>. Dadurch kann eindeutig festgestellt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Partialdruck steigt. Bei Versuch V9 steigt sie allerdings nicht so schnell wie bei Versuch V5. Dass der Schwefelgehalt bei Versuch V9 weiter sinkt als bei Versuch V5, wird von der erhöhten Zugabemenge abhängig sein. Wäre ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht, dürfte der Restschwefelgehalt trotz Änderung der Schwefelzufuhr nicht steigen. Das lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz und der daraus resultierenden Gleichgewichtskonstante  $K_{BaO}$  beschreiben.



$$K_{BaO} = \frac{p(H_2O)}{p(H_2S)} \quad [Gl. 26]$$

Die Gleichgewichtskonstante ist der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion. Sie ist für eine bestimmte Temperatur immer konstant. Auf diese Weise kann man das Verhältnis der Partialdrücke von  $H_2O$  zu  $H_2S$  ermitteln (Gl. 26). Ein effektives Adsorbens muss dabei eine möglichst große Gleichgewichtskonstante haben, damit der Partialdruck von  $H_2S$  im Gleichgewicht viel kleiner als der Partialdruck des Wassers ist. Darum beeinflusst bei ausreichender Adsorbenszugabe die Eingangsschwefelkonzentration auch nicht das Gleichgewicht, da sich der Partialdruck von  $H_2O$  nur im ppm Bereich ändert.

In einem Bereich sehr kleiner Schwefelkonzentrationen kann laut Abbildung 33 auch die Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. In vorigen Publikationen wird beschrieben, dass der limitierende Schritt auch von der Aktivierungsenergie ab-

hängt [37]. Ist diese niedrig, ist der Vorgang durch die chemische Reaktion kontrolliert. Bei hohen Aktivierungsenergien ist der Vorgang durch die Diffusion kontrolliert. Von niedrigen Aktivierungsenergien wird in dieser Arbeit [37] bei Temperaturen unter 600 °C gesprochen. Der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Temperatur wird mit der Arrhenius-Gleichung (Gl. 27) beschrieben.

$$k = A * e^{\frac{-E_A}{R*T}} \quad \text{[Gl. 27]}$$

In dieser Gleichung stellt  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $A$  einen präexponentiellen Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ],  $R$  die universelle Gaskonstante [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ] und  $T$  die Temperatur [K] dar.  $A$  und  $k$  besitzen dieselbe Dimension, die je nach Reaktionsordnung unterschiedlich ist.

Abgesehen von der bereits beschriebenen Differenzierung des limitierenden Schrittes kann zusätzlich die Diffusion betrachtet werden. Für diese Beschreibung gibt es unterschiedliche Modelle. Eines davon ist das Aschemodell. Dieses Modell beschreibt die Reaktionen in Feststoffteilchen sehr realitätsnahe [41]. In Publikationen über Versuche mit Kalkstein und Dolomit werden sehr ähnliche Modelle beschrieben ([42], [43]). Bei diesem Modell beginnt die Reaktion an der Teilchenoberfläche und schreitet radial bis zum Kern fort. Werden die Partikel idealerweise als Kugeln betrachtet, kann dieses Modell wie in Abbildung 34 graphisch dargestellt werden.

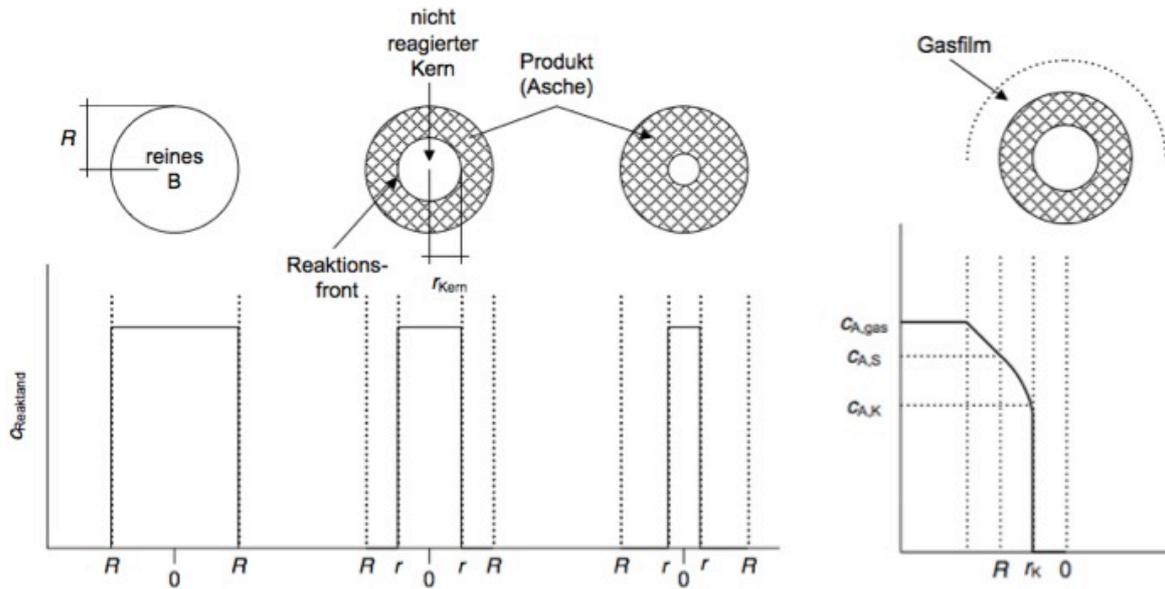


Abbildung 34: Querschnitt durch ein Partikel beim Aschemodell und Konzentrationsprofil [41]

Rechts im Bild ist zusätzlich das Konzentrationsprofil eines Partikels aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich an der Oberfläche des reinen Feststoffteilchens eine poröse Schicht bildet. Das Volumen des reinen Feststoffes B wird mit der Zeit kleiner und die Dicke der Ascheschicht vergrößert sich. Die Konzentration im Partikel nimmt zur Mitte hin ab.

Bei diesem Modell gibt es drei Vorgänge, welche die Geschwindigkeit bestimmen können.

- Diffusion der adsorbierenden Komponente A durch die Gasgrenzschicht
- Diffusion von A durch die Asche- bzw. poröse Schicht
- Chemische Reaktion

Die Konzentrationsprofile dieser drei Vorgänge sind in Abbildung 35 dargestellt.

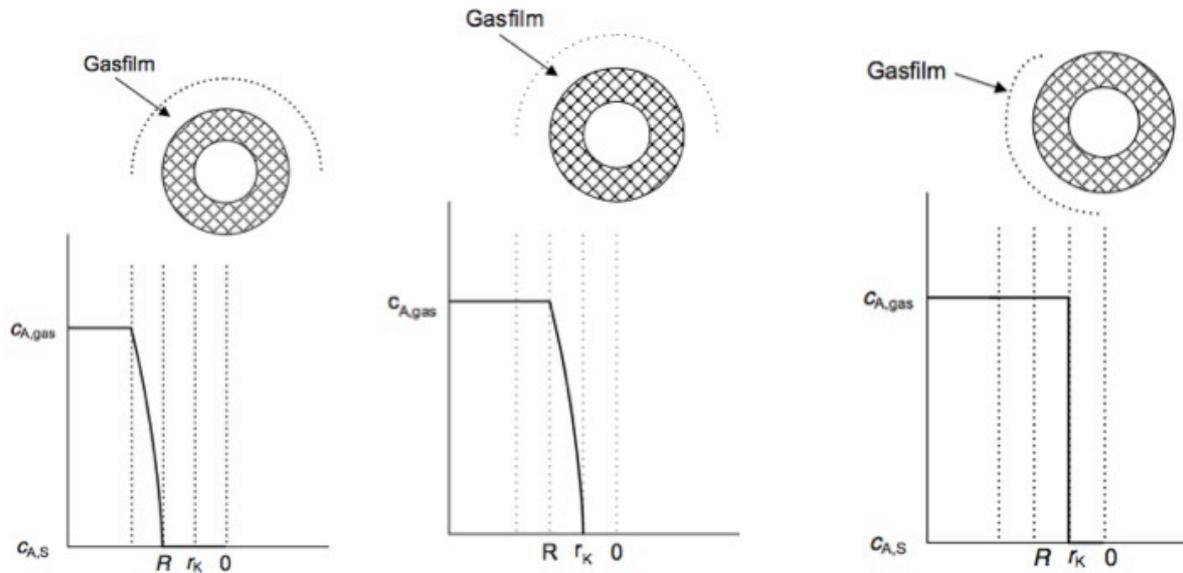


Abbildung 35: Konzentrationsprofile der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte [41]

Im ersten Profil sieht man, dass die Gaskonzentration bereits ab einem um das Partikel herrschenden Gasfilm zu sinken beginnt und bereits an der Oberfläche des Korn den minimalen Wert erreicht hat. Im zweiten Profil beginnt der Wert der im Gas herrschenden Konzentration erst ab dem Kontakt mit der Partikeloberfläche zu sinken. Der minimal erreichbare Wert kann bei dieser Form erst nach der Diffusion durch die Asche- oder poröse Schicht erreicht werden. Auch beim letzten Profil kann die Endkonzentration an der Grenze von poröser zu fester Schicht erreicht werden. Der Unterschied zum zweiten Profil ist, dass die Konzentration am gleichen Ort zu sinken beginnt, wo sie auch den Endwert erreicht.

Da die Reaktion als limitierende Komponente aufgrund der erhaltenen Versuchsergebnisse der  $H_2S$ -Variationen (Versuche V5 und V9) als unwahrscheinlich gilt, können nach diesem Modell noch die Diffusion durch die Ascheschicht oder die Diffusion durch den Gasfilm limitierend sein.

Da die Bindung des Schwefels an das Adsorbens durch Chemisorption funktioniert, ist es möglich, dass sich die intramolekularen Bindungen auflösen oder geschwächt werden und dadurch die Porosität erhöht wird. Aus diesem Grund wird die Reaktivität des Adsorbens weiter erhöht. Das würde allerdings bedeuten, dass die Entschwefelung über die Zeit besser wird. Da bei dem Versuch V2 mit der geringeren Zugabe-

menge von 15,12 g sich zuerst ein Wert von 60 ppm<sub>v</sub> und danach ein Wert von 65 ppm<sub>v</sub> einstellte, ist dieses Verhalten eher unwahrscheinlich.

In einer vorherigen Publikation [37] wird beschrieben, dass bei der Sulfidierung von Kalkstein die Diffusion durch die poröse Schicht bei hohen Temperaturen (700 °C) den limitierenden Schritt darstellt. Diese Erkenntnis wurde in dieser Arbeit [37] mit einem Elektronenmikroskop und mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen. Auch in anderen Publikationen liegen Ergebnisse vor, dass nur die äußere Schicht der Partikel mit Schwefel angereichert ist und dadurch die Diffusion durch die poröse Schicht limitierend ist [44].

Da diese Bestimmungen für die *CaBa*-Partikel im Zuge dieser Arbeit nicht möglich waren, kann nur aus den Ergebnissen von Kalkstein auf ein ähnliches Verhalten geschlossen werden. Die beiden Materialien haben auch andere ähnliche Eigenschaften, wie zum Beispiel ein ähnliches Verhalten bei unterschiedlichen Korngrößen. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, dass von dem Verhalten von Kalkstein auf jenes von *CaBa* geschlossen werden kann.

Da die Feststoffdichte des Partikels um den Faktor 1000 größer ist als die Gasdichte, kann der Vorgang dann vereinfacht als stationär betrachtet werden. Der Stofftransport kann dadurch mit dem 1. Fick'schen Gesetz (Gl. 28) für den Fall der äquimolaren Gegendiffusion beschrieben werden.

$$Q_A = D_{eff} * \frac{dc_A}{dr} \quad \text{[Gl. 28]}$$

In dieser Formel stellt  $Q_A$  den Stofffluss der Komponente A,  $D_{eff}$  den effektiven Diffusionskoeffizienten in m<sup>2</sup>/s,  $c_A$  die Konzentration und  $r$  die Richtung der Diffusion dar. Dabei liegt die Annahme vor, dass die Diffusion nur in die radiale Richtung  $r$  stattfindet [45].

Im Vorhinein Aussagen über mögliche Ergebnisse dieses Modells zu treffen ist sehr schwierig, da die Eigenschaften der Asche sehr empfindlich sind und kleine Abweichungen der Umgebungsbedingungen Änderungen hervorrufen können. Zu solchen Störungen zählt zum Beispiel die Sinterung der Ascheschicht, die nicht beschrieben werden kann.

### Einfluss der Temperatur:

Als weiterer Einflussfaktor der Entschwefelungseigenschaften wird in Kapitel 4.6 die Temperatur beschrieben. Dass die Entschwefelung mit *CaBa* im Gegensatz zu vorigen Arbeiten schon bei 775 °C funktioniert, hängt von den uneinheitlichen Vergasungsbedingungen ab.

Mit dem verwendeten Vergaser kann eine Variation der Temperatur nur in einem gewissen Bereich erfolgen. Nach unten ist die Temperatur durch die Kalzinierungstemperatur und die erforderliche Mindesttemperatur für einen vollständigen Koksumsatz beschränkt. Höhere Temperaturen sind aufgrund der Reaktorkonstruktion und der eingebauten Heizung nicht möglich.

In einer vorigen Arbeit wurden die Kalzinierungstemperatur von *CaO* und der erreichbare  $H_2S$ -Gehalt bei einer Entschwefelung mit Bariumoxid simuliert [46]. In jener Arbeit stellt sich die Kalzinierungstemperatur von *CaCO<sub>3</sub>* bei 760 °C ein. Das  $H_2S$ -Gleichgewicht mit *CaBa* beträgt 2,1 ppm<sub>v</sub>. Der Dampfgehalt in dieser Simulation betrug 40 % und die Temperatur 820 °C. Eine Entschwefelung bei Temperaturen unter 760 °C wird dadurch nicht möglich sein.

Da gezeigt wurde, dass sich bei den kalziumbasierenden Materialien in einem Temperaturbereich zwischen 700 und 775 °C im Reaktor und 825 °C im Freeboard nichts ändert, wurde bei *CaBa* auf einen Versuch mit Temperaturvariation verzichtet.

Zusätzlich zur Temperatur ist der Gleichgewichtswert von der Kalzinierungsreaktion und somit vom  $CO_2$ -Partialdruck abhängig ([46], [48]).

Um zu untersuchen ob die Kalzinierungsreaktion bei den im verwendeten Reaktor herrschenden Bedingungen abläuft, wurde der  $CO_2$ -Gehalt im Gas vor Zugabe von Kalkstein (*CaCO<sub>3</sub>*) und der Wert danach verglichen. Die Werte der Gasanalyse stammen aus einem Versuch bei einer Temperatur von 700 °C im Reaktor und 775 °C im Freeboard. Zur Plausibilitätskontrolle wurde die theoretische Erhöhung von  $CO_2$  außerdem berechnet.

Nach der Kalzinierungsreaktion und den molaren Massen der Moleküle ergibt sich die theoretische Zunahme von  $\text{CO}_2$ , bezogen auf die Masse.

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$$

$M(\text{CO}_2)$  ist die molare Masse von  $\text{CO}_2$ ,  $M(\text{CaO})$  jene von Kalziumoxid und  $M(\text{CaCO}_3)$  die von Kalkstein. Bei einer Zugabe von 150 g  $\text{CaCO}_3$  entstehen aufgrund der Kalzinierungsreaktion 66 g  $\text{CO}_2$ .

$$\frac{44}{100} = 0,44 = \frac{m_{\text{CO}_2}}{150} \quad [\text{Gl. 29}]$$

$$m_{\text{CO}_2} = 0,44 * 150 = 66 \text{ g} \quad [\text{Gl. 30}]$$

Der Volumenstrom des feuchten Gases beträgt ca.  $1,4 \text{ m}^3/\text{h}$  und die Brenndauer des Kalksteins im Reaktor zwei Stunden.

Das Gas wird für diese Berechnung als ideal angesehen, wodurch sich ein Molenstrom von  $0,6 \text{ mol/h}$  ergibt.  $G$  stellt in dieser Formel den Strom des feuchten Gases,  $V_n$  das Normvolumen und  $N$  den Molenstrom dar.

$$\dot{N} = \frac{\dot{G}}{V_n} = \frac{1,40}{2,24} = 0,63 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad [\text{Gl. 31}]$$

Multipliziert mit der molaren Masse und der Brenndauer kommt man durch die Berechnung auf einen Wert von  $55,3 \text{ g CO}_2$ , das durch die Kalzinierung entsteht.

$$m_{\text{CO}_2} = \dot{N} * M(\text{CO}_2) * t = 0,63 * 44 * 2 = 55,32 \text{ g} \quad [\text{Gl. 32}]$$

Dieser berechnete Wert stimmt mit dem tatsächlich gemessenen Wert aus der Gasanalyse sehr gut überein.

Der gemessene Mittelwert des Gehaltes an  $\text{CO}_2$  über die Zugabezeit beträgt  $19,3 \text{ vol\%}$ . Multipliziert mit dem Gasvolumenstrom und der Zeit ergibt das einen Wert von  $54,4 \text{ g CO}_2$ .

$$\dot{G}_{CO_2, gem} = \dot{G} * w = 1,4 * 0,193 = 0,27 \frac{m^3}{h} \quad [Gl. 33]$$

$$\dot{N}_{CO_2, gem} = \dot{G}_{CO_2, gem} * V_n = 0,27 * 2,24 = 0,61 \frac{mol}{h} \quad [Gl. 34]$$

$$m_{CO_2, gem} = \dot{N}_{CO_2, gem} * M(CO_2) * t = 0,61 * 44 * 2 = 53,58g \quad [Gl. 35]$$

Der Fehler zwischen dem berechneten Wert und dem Wert der Gasanalyse liegt bei ungefähr 3 %.

Bei den Versuchen mit Branntkalk und gebranntem Dolomit stiegen die  $CO_2$ -Gehalte im Gas durch die Zugabe nicht an.

### **Vergleich Dolomit und CaBa:**

Aus dem Vergleich der Adsorbentien gebrannter Dolomit und *CaBa* lassen sich unterschiedliche Schlüsse ziehen. Der größte Unterschied der beiden Pulver liegt darin, dass der erreichte Restschwefelgehalt bei Zugabe von Dolomit viel schneller erreicht ist als bei der Zugabe von *CaBa* (Abbildung 31). Das besagt, dass  $CaMgO_2$  schneller umgesetzt wird. Da sowohl die Temperatur als auch die Korngrößen der beiden Materialien gleich sind, kann die Oberflächenbeschaffenheit der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten sein. Auch die limitierende Komponente spielt eine wichtige Rolle bei der Entschwefelung. Die Dauer des limitierenden und langsamsten Schrittes ist bei Dolomit kürzer als bei *CaBa*, da der erreichte Restschwefelgehalt früher erreicht ist.

Dass bei einer größeren Zugabemenge von *CaBa* der Schwefelgehalt weiter absinkt, als bei geringerer Menge lässt, wie bereits beschrieben, darauf zurückführen, dass der Vorgang durch die Oberfläche des Adsorbens limitiert ist. Da der  $H_2S$ -Gehalt sehr lange in seinem eingeschwungenen Zustand bleibt, ist nicht von einem Austrag des Materials oder einer sinkenden Reaktivität der Oberfläche auszugehen. Die Zeit bis zu einem vollständigen Umsatz ist bei *CaBa* in der Versuchszeit nicht zu erreichen. Außerdem sinken die Schwefelwerte, bezogen auf den Anfangsschwefelgehalt, bei Dolomit stärker als bei *CaBa*. Bei Dolomit sinken die Werte von ca. 1300 ppm<sub>v</sub> auf 600 ppm<sub>v</sub>, was einer Abnahme von über 50 % entspricht. Bei Zugabe

von *CaBa* sinken die Werte von ungefähr 80 ppm<sub>v</sub> auf 65 bzw. ungefähr 50 ppm<sub>v</sub>. Prozentuell gesehen sinken die Werte dabei weniger als 40 % bzw. nur 20 %. Diese Werte sind allerdings davon abhängig, wie stark das Gas beschwefelt wird.

Dass die Werte der Schwefelkonzentrationen bei Dolomit schneller sinken als bei *CaBa*, besagt dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidierung bei Dolomit größer ist. In vorigen Arbeiten wird der Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstante und der Porosität beschrieben [37]. Dieser besagt, dass Partikel mit höherer Porosität schneller einen vollständigen Umsatz erreichen, also die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist. Wenn von dieser Aussage auf das Verhalten von Dolomit und *CaBa* geschlossen wird, bedeutet das, dass Dolomit eindeutig eine höhere Porosität als *CaBa* aufweist.

### **Umsatzberechnung:**

Die Berechnung des Umsatzes von *BaO* zu *BaS* zeigt, dass dieser über 100 % beträgt. Auch in vorigen Untersuchungen [19] wird gezeigt, dass sich bei der Verwendung von *CaBa* sowohl *BaS* als auch *CaS* bildet. Da Untersuchungen mit *Ca*-basierenden Adsorbentien zeigen (Abbildung 27), dass die erreichbare *H<sub>2</sub>S*-Konzentration bei Standardbedingungen bei ungefähr 500 ppm<sub>v</sub> liegt, bewirkt die Kombination der beiden Sulfidphasen oder lediglich *BaS* die hohe *H<sub>2</sub>S*-Aufnahme. Trotzdem ist die Präsenz des *CaO* entscheidend für die Entschwefelung (Kapitel 3.3.2).

## 5.1 Fehlerdiskussion

Wie bei allen experimentellen Untersuchungen weisen auch diese Ergebnisse eine gewisse Schwankungs- und Unsicherheitsbreite auf. Außerdem beeinflussen sehr viele Komponenten die Messung und damit mögliche Fehler. Zwischen den Versuchen wurden Kalibrierungen des Gaschromatographen und der zugeführten Dampf- und Brennstoffmenge durchgeführt. Diese Kalibrierungen dienen im Allgemeinen der Überprüfung der gemessenen Werte und gegebenenfalls einer Anpassung der Kalibrierkurven. Dadurch können systematische Fehler verringert werden.

Im Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten zum Themengebiet der In-situ Entschwefelung, wurden die Versuche mit einem Wirbelschichtvergaser und damit realen Bedingungen durchgeführt. Obwohl Holzpellets als Brennstoff eine hohe Homogenität aufweisen, kann zum Beispiel nicht von einer 100 %-igen Gleichheit der Zusammensetzung oder des Feuchtegehaltes über die Zeit aller Versuche ausgegangen werden. Außerdem wurden für diese Arbeit Messgeräte mit einer sehr hohen Sensitivität verwendet. Einerseits können diese Messgeräte die minimalen Änderungen der gemessenen Konzentrationen detektieren, andererseits sind sie gegen jede Störung im System empfindlich. Trotz der Unsicherheiten gibt die hohe Anzahl der Messwerte den gemessenen Tendenzen allerdings ihre Rechtfertigung. Auch durch Wiederholungen einiger Versuche konnte eine Reproduktion der Ergebnisse sichergestellt werden. Ein weiterer eintretender Fehler liegt in der Schwefelbilanz. Diese Bilanz kann nicht vollständig beschrieben werden, da sich eine unbekannte Menge an Schwefel an den metallischen Oberflächen ablagert. Diese Art der Fehler zählt zu den zufälligen oder statistischen Fehlern. Im Gegensatz zu den systematischen Fehlern hängen statistische Fehler nicht von Kalibrierungen oder Abnutzungen ab. Statistische Fehler werden durch nicht voraussehbare oder nicht beeinflussbare Veränderungen hervorgerufen. Da diese Art der Fehler nicht verhindert werden kann, muss darauf geachtet werden, dass sehr genau gearbeitet wird um zumindest systematische Fehler zu vermeiden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Konzept der In-situ Entschwefelung funktioniert so, dass in den Reaktor Adsorbentien zugegeben werden, die Schwefelkomponenten direkt in der Wirbelschicht adsorbieren. Dabei ist wichtig, dass durch die Zugabe die Bedingungen im Reaktor nicht verändert werden. Zu solchen Veränderungen zählen hauptsächlich eine Defluidisierung der Wirbelschicht und eine Temperaturabsenkung.

Getestet wurde ein Adsorbens, das aus einer Mischung aus 90 mol%  $\text{CaO}$  und 10 mol%  $\text{BaO}$  besteht. Am Beginn der Versuche bildete es Agglomerationen im Verbrennungsraum, wodurch die Wirbelschicht defluidisierte. Außerdem wurde ein Großteil des Materials aufgrund der Feinheit und Weichheit ausgetragen. Für diese beiden Probleme konnten Abhilfen geschaffen werden. Durch die Zugabe des Trennmittels  $\text{CaO}$  kann eine Sinterung und damit eine Defluidisierung verhindert werden. Außerdem wurde erreicht, dass durch eine Bearbeitung des Materials auch ein Austrag aus der Wirbelschicht zum Großteil verhindert werden kann. Auch eine Verschlechterung des  $\text{CaBa}$ -Pulvers kann aufgrund der Messergebnisse durch die Bearbeitung ausgeschlossen werden. Die Bearbeitung erfolgt durch Pressen und Brennen des Materials.

Durch diese erfolgreiche Bearbeitung und Schaffung stabiler Bedingungen konnten weiterhin Variationen der Betriebsbedingungen getestet werden. Dazu wurden Untersuchungen mit unterschiedlichen Zugabemengen gemacht. Die Zugabemenge des  $\text{CaBa}$  hat einen großen Einfluss auf die Entschwefelungswirkung. Außerdem wurde ein Zustand erreicht, der nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht liegt, da durch eine weitere Zugabe und durch eine Variation der Leistung keine Änderungen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Werte sichtbar waren. Bei der Berechnung des Umsatzes sieht man, dass dieser bei höherer Zugabemenge über einem Wert von 100 % liegt. Dass der berechnete Umsatz über 100 % liegt, hängt damit zusammen, dass auch  $\text{CaO}$  eine entschwefelnde Wirkung hat. Die Berechnung bezieht sich aber nur auf den Umsatz von  $\text{BaO}$  zu  $\text{BaS}$ .

Verglichen mit Vorversuchen mit den Adsorbentien Kalkstein, Branntkalk, Dolomit und gebrannter Dolomit wurde ein unterschiedliches Verhalten festgestellt. Die eingeschwungenen Schwefelkonzentrationen befinden sich in anderen Bereichen. Mit

$\text{CaO}$  kann bei Standardbedingungen eine Entschwefelung auf 500 ppm<sub>v</sub> erreicht werden, mit *CaBa* im besten Fall auf 5 ppm<sub>v</sub>. Weiters wird Dolomit zum Beispiel viel schneller umgesetzt als *CaBa*.

Zukünftig sollen noch Versuche mit einer Variation des Wassergehaltes durchgeführt werden. Durch eine Absenkung des Wassergehaltes werden noch niedrigere  $\text{H}_2\text{S}$ -Werte, als bis jetzt gemessen, erwartet. Dafür muss die Messmethode des Gaschromatographen an diesen Messbereich angepasst werden, damit das Rauschen der Werte abnimmt.

Die großen Nachteile des Adsorbens *CaBa* sind der etwas höhere Preis des Bariumoxids und vor allem die für den Menschen gesundheitsschädliche Komponente. Bariumoxid hat eine hohe Toxizität und wirkt ätzend, was zu Haut- und Augenschädigungen führen kann.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass *CaBa* gute Entschwefelungseigenschaften besitzt und durch die Bearbeitung und die Zugabe des Trennmittels auch stabile Bedingungen im Vergaser beibehalten werden können. Für den Einsatz der Biomassevergasung tun sich dadurch mögliche Verbesserungen auf. Vor allem der wirtschaftliche Einsatz von alternativen Brennstoffen, wie Ernteresten und Abfallstoffen, kann realisiert werden. Außerdem wurden im Zuge der durchgeführten Versuche deutlich geringere  $\text{H}_2\text{S}$ -Werte als die gewünschten 50 ppm<sub>v</sub> (Kapitel 1) erreicht.

## 7 Anhang

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] Rauch R., Hofbauer H.: *Biomasse-Kraftwerk in Güssing*. Science News. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften, TU Wien.
- [2] Van der Drift A., 2015: *Challenges in Biomass Gasification*. Regatec, Barcelona, 7.–8. Mai 2015.
- [3] Husmann M. et al., 2015: *Application of CaO - Sorbent for the Implementation and Characterization of an In-Situ Desulfurization Steam Blown Bubbling Fluidized-Bed Test Rig for Biomass Gasification*. Ind. Eng. Chem. Res. 54 (21) 5759–5768.
- [4] Kienberger T. et al., 2013: *Desulfurization and in situ tar reduction within catalytic methanation of biogenous synthesis gas*. Fuel 107 (2013) 102–112
- [5] Kienberger T., 2010: *Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die direkte Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen*. Dissertation. Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz
- [6] Wesselak, V. et al., 2013: *Regenerative Energietechnik*. 2. Auflage, Springer Vieweg, Berlin Heidelberg.
- [7] Kaltschmitt M. et al., 2009: *Energie aus Biomasse*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [8] Hederer H. 1989: *Trockenentschwefelung für Kombikraftwerke mit Kohlevergasung*. Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) Nr. 12, S. 948–952
- [9] Tepper H., 2005: *Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen*. Dissertation. Otto – von – Guericke – Universität Magdeburg.
- [10] Zeymer M. et al., 2013: *Kleintechnische Biomassevergasung – Option für eine nachhaltige und dezentrale Energieversorgung*. DBFZ Report Nr. 18.
- [11] Vogel A. et al., 2003: *Vergasung zur Kraftstoffbereitstellung – Grundsätzliche konzeptionelle Überlegungen*. Biomasse-Vergasung – Internationale Tagung Leipzig, Oktober 2003
- [12] Bachinger S., Niederer A., 2013: *Active Fluidisation Storage sandTES – Fluidisierungsverhalten von Quarzsand in Simulation und Experiment*. Bachelorarbeit. Technische Universität Wien.

- 
- [13] Radl S., 2013: *Vorlesung Partikelverfahrenstechnik 1*. Technische Universität Graz.
- [14] Grace J.R. et al., 1997: *Circulating Fluidized Beds*. Chapman and Hall. London.
- [15] Xiancai L. et al., 2007: *Studies on coke formation and coke species of nickel-based catalysts in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>*. Catalysis Letters, Vol. 118. Nos. 1–2. October 2007
- [16] Kienberger T., Karl J., 2010: *Substitute Natural Gas (SNG) – Stand der Technik, Theoretische Grundlagen, Forschung am Institut für Wärmetechnik*. 11. Symposium Energieinnovation. 10.–12.2.2010 Graz
- [17] Hofmann C.O., 2005: *Untersuchung landwirtschaftlicher Biomasse zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases*. Dissertation. Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät der Christian - Albrechts - Universität zu Kiel
- [18] Nussbaumer T., 1990: *Grundlagen der Holzvergasung*. Heizung Klima 7 1990, 52-60
- [19] Stemmler M., 2010: *Chemische Heißgasreinigung bei Biomassevergasungsprozessen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt / Energy and Environment. Band / Volume 90
- [20] Beining R. et al., 2010: *Stand und Perspektiven der Biomassevergasung*. Chemie Ingenieur Technik 2010, 82, Nr.11
- [21] Schweiger A., 2008: *Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen*. Dissertation. Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz.
- [22] Elseviers W. F. et al., 1996: *Thermodynamic simulations of lignite-fired IGCC with in situ desulfurization and CO<sub>2</sub> capture*. Fuel 1996 Volume 75 Number 12, 1449–1456
- [23] Yrjas P. et al. 1993: *Comparison of SO<sub>2</sub> capture capacities of limestones and dolomites under pressure*. Fuel Vol 74 No. 3. pp. 395–400, 1995
- [24] Meng X. et al., 2010: *In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review*. Fuel Processing Technology 91 (2010) 964–981
- [25] Dou B. et al., 2012: *Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: A review*. Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 1901–1917

- 
- [26] Westmoreland P. R., Harrison D. P., 1976: *Evaluation of Candidate for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases*. Environmental Science & Technology. Volume 10, Number 7.
- [27] Yi K., 2004: *Ceria-Zirconia Oxide High Temperature Desulfurization Sorbent*. Dissertation. Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.
- [28] Elseviers W. F., Verelst H., 1998: *Transition metal oxides for hot gas desulphurisation*. Fuel 78 (1999) 601–612
- [29] Van der Ham A. G. J. et al.: *Desulfurization of Hot Coal Gas*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998
- [30] Zeng Y. et al., 1999: *High temperature gas desulfurization with elemental sulfur production*. Chemical Engineering Science 54 (1999) 3007–3017
- [31] Bakker W. et al., 2003: *A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production: Conceptual process application to coal gas cleaning*. Chemical Engineering Journal 96 (2003) 223–235
- [32] Slimane R. B., Abbasian J., 2000: *Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures*. Advances in Environmental Research 4 (2000) 147–162
- [33] Binder G., 2012: *Screening von alternativen Brennstoffen für den Einsatz in einem Heatpipe-Reformer*. Diplomarbeit am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz
- [34] Husmann M., 2015: *Persönliche Mitteilung*. Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz.
- [35] <http://www.abb.at/product/ge/9AAC100047.aspx> (27.12.2015)
- [36] Alvarez-Rodriguez R., Clemente-Jul C., 2008: *Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification*. Fuel 87 (2008) 3613–3521
- [37] Adanez J. et al., 1998: *Kinetics of H<sub>2</sub>S Reaction with Calcined Calcium-Based Sorbents*. Energy and Fuels 1998, 12, 617–625
- [38] Borgwardt R. H., Roache N. F., 1984: *Reaction of H<sub>2</sub>S and Sulfur with Limestone Particles*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, 23, 742–748
- [39] Siebenhofer M. et al., 2014: *Skriptum Reaktionstechnik II*. Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz

- [40] Draxler J., Siebenhofer M., 2014: *Verfahrenstechnik in Beispielen - Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*. Springer Vieweg, Wiesbaden
- [41] Lux S., Siebenhofer M., 2014: *Skriptum Reaktionstechnik VA*. Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz
- [42] De Diego L.F. et al., 2004: *Simultaneous Calcination and Sulfidation of Calcium-Based Sorbents*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 3261–3269
- [43] Michele H., 1984: *Rauchgasreinigung mit trockenen Sorbentien – Möglichkeiten und Grenzen*. *Chem.-Ing.-Tech.* 56 (1984) Nr. 11, S. 819–829
- [44] Hartman M. et al., 2002: *Thermal Dissociation and H<sub>2</sub>S Reactivity of Czech Limestone*. *Chem. Pap.* 57(5) 309–316
- [45] Levenspiel O., 1999: *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition. John Wiley and Sons
- [46] Husmann M., Hochenauer C., 2014: *Evaluation of Sorbents for High Temperature In Situ Desulfurization of Biomass-Derived Syngas*. *Energy Fuels* 2014, 28, 2523–2534
- [47] Torres W. et al., 2007: *Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas*. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 49:4, 407–456
- [48] Furimsky E. et al., 1991: *Distribution of Volatile Sulphur Containing Products During Fixed Bed Pyrolysis and Gasification of Coals*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 69, 869–875
- [49] Central Research Institute of Electric Power Industry, *Clean Coal Technologies in Japan – Gas Cleaning Technology*
- [50] Stein R., Weisweiler W., 1986: *Modellversuche zur trockenen Rauchgas-Entschwefelung mit Dolomit und Dolomitkalk im Temperaturbereich von 350 bis 900 °C in einem Wirbelschichtreaktor*. *Chem.-Ing.-Tech.* 58 (1986) Nr. 1, S. 68–69
- [51] Fuertes A.B. et al., 1994: *Sulfation of dolomite particles at high CO<sub>2</sub> partial pressures*. *Thermochimica Acta* 254 (1995) 63–78

## 7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Teilschritte der Biomassevergasung [6] .....	4
Abbildung 2: Stationäre und zirkulierende Wirbelschicht [6] .....	7
Abbildung 3: Wirbelschichtklassifizierung nach Geldart [12] .....	9

---

Abbildung 4: Wirbelschichten mit steigender Fluidisierungsgeschwindigkeit [13] .....	10
Abbildung 5: Änderung der Gaszusammensetzung nach der Temperatur [9] .....	14
Abbildung 6: Synthesegasnachbehandlung [5] .....	18
Abbildung 7: Fließbild der Versuchsanlage [34] .....	24
Abbildung 8: Reaktorskizze .....	25
Abbildung 9: Reaktor mit Reaktorheizung .....	26
Abbildung 10: Brennstoffzufuhr .....	28
Abbildung 11: Gasleitung mit Fackel .....	30
Abbildung 12: Gaswaschflaschen .....	31
Abbildung 13: Gesamte Versuchsanlage .....	32
Abbildung 14: Bedienoberfläche des Steuerungsprogramms .....	33
Abbildung 15: Fließbild der Gasregelstrecke [34].....	34
Abbildung 16: Dräger- Röhrchen .....	35
Abbildung 17: Anzeige der Permanentgaskomponenten .....	36
Abbildung 18: Vibrationssiebmaschine.....	38
Abbildung 19: Korngrößenverteilungen der kalziumbasierenden Adsorbentien.....	39
Abbildung 20: <i>CaBa</i> nach Brennvorgang (links unbehandelt, rechts zu Tabletten gepresst).....	41
Abbildung 21: <i>CaBa</i> - Tabletten (vor und nach dem Brennvorgang).....	41
Abbildung 22: <i>CaBa</i> nach Zerkleinerung mit Hammer und Meißel .....	42
Abbildung 23: Messergebnisse der Versuche V5 und V6 .....	45
Abbildung 24: Vergleich unterschiedlicher Adsorbensmengen - Versuche V1 und V2 .....	47
Abbildung 25: Temperaturverläufe Versuch V1 .....	48
Abbildung 26: Temperaturverläufe Versuch V2.....	48
Abbildung 27: Einfluss der Korngrößen bei Dolomit und Branntkalk.....	51
Abbildung 28: Vergleich unterschiedlich behandelte <i>CaBa</i> -Pulver (Versuche V2, V4 und V10) .....	52
Abbildung 29: Ergebnisse des Versuches V7 .....	54
Abbildung 30: Vergleich der Versuche V5, V6 und V9 .....	55
Abbildung 31: Vergleich der Adsorbentien Dolomit und <i>CaBa</i> .....	57
Abbildung 32: Zusammenhang zwischen Stofftransport-, Porendiffusions- und Oberflächenreaktionskontrolle [39] .....	62
Abbildung 33: Unterschiede der geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge [39].....	64

---

Abbildung 34: Querschnitt durch ein Partikel beim Aschemodell und Konzentrationsprofil [41].....	67
Abbildung 35: Konzentrationsprofile der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte [41] .....	68

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Grenzwerte der Gasverunreinigungen.....	17
Tabelle 2: Eigenschaften und Zusammensetzung von Olivin.....	26
Tabelle 3: Zusammensetzung der Holzpellets [2] .....	28
Tabelle 4: Zusammensetzung der kalziumbasierten Adsorbentien in wt% [3] .....	38
Tabelle 5: Einstellungen der Standardbedingungen.....	42
Tabelle 6: Zusammensetzung des Synthesegases in vol% .....	43
Tabelle 7: Zusammenfassung der durchgeführten Versuche.....	43
Tabelle 8: Glühversuche mit <i>CaBa</i> .....	49