

Schwefelfänger für die Biomassenutzung

Capturing Sulfur for Enhanced Use of Biomass

Moritz Husmann

Eine vielseitige Möglichkeit zur energetischen Nutzung von Biomasse besteht in der thermischen Vergasung von Biomasse. Je nach Zielanwendung und Art der eingesetzten Biomasse muss das entstehende Gas entsprechend gereinigt werden. Am Institut für Wärmetechnik (IWT) der TU Graz forschen wir an Konzepten, um diese Gasreinigung zu vereinfachen und damit die Erzeugung von biogenem Erdgas wirtschaftlich attraktiv zu machen.

Erzeugung von biogenem Erdgas aus Biomasse

Neben der Verbrennung als der simpelsten Form der energetischen Nutzung von Biomasse besteht die Möglichkeit, durch Vergasung ein erdgasähnliches Produktgas zu erzeugen, welches das Einsatzspektrum hinsichtlich Strom und Wärmeerzeugung gegenüber der Verbrennung deutlich erweitert. Eine mögliche Technologie ist die allotherme Vergasung, bei der die Vergasung durch externe Energiezufuhr ermöglicht wird und durch Wasserdampf als Vergasungsmedium ein stickstoffarmes, wasserstoffreiches Synthesegas entsteht. Dieses eignet sich nach Aufbereitung zur Einspeisung in das Erdgasnetz oder zur Weiterverwendung in der chemischen Industrie zur Produktion von Biokraftstoffen („biofuels“). Zwar ist die allotherme Vergasung von Holzhackschnitzeln mit Wasserdampf Stand der Technik, jedoch ohne Förderung nicht wirtschaftlich, da Holz ein zu kostspieliger Brennstoff ist. Aus diesem Grund wird am IWT an Lösungskonzepten gearbeitet, das Brennstoffspektrum in Richtung niederwertiger Brennstoffe zu erweitern. Neben Kriterien wie Aschegehalt und Zusammensetzung stellt vor allem die im Regelfall deutlich erhöhte Belastung des Gases mit Chlor und Schwefel ein Problem dar, da die Kosten für eine aufwendige Gasreinigung den Vorteil günstigerer Brennstoffe schnell zunichtemachen können. Am IWT werden neben der Teerreformierung vor allem Entschwefelungskonzepte untersucht, die durch eine Kombination aus verschiedenen Reinigungsstufen sowohl die Verbrauchskosten als auch den erreichten Restschwefelgehalt reduzieren sollen (vgl. Abbildung 1). >

A versatile tool for energetic use of biomass is the gasification of biomass. Depending on the target application and the type of biomass used, the produced gas needs further treatment. At the Institute of Thermal Engineering (IWT) of Graz University of Technology, we are conducting research to simplify the concepts of this gas purification method and thus to make the production of biogenic natural gas economically more attractive.

Production of biomass derived substitute natural gas

In addition to incineration as the simplest form of the energetic use of biomass, it is possible to generate a gas which is similar to natural gas by means of gasification. This significantly extends the range of pathways in terms of current and heat generation over mere combustion. One possible technology is allothermal gasification, in which the gasification is made possible by an external supply of energy and steam as the gasifying medium leading to the formation of a nitrogen-poor, hydrogen-rich synthesis gas. After further purification and conversion steps this gas is suited for injection into the natural gas grid or for further use in the chemical industry for the production of “biofuels”. Although the allothermal gasification of wood chips with steam is state of the art, it is not economically feasible without subsidies, since wood is an overly expensive fuel. For this reason we are working on solutions to expand the range of fuels towards lower quality fuels and residues. In addition to limiting criteria such as ash content and composition, syngas derived from such low grade biomass and residues tends to contain a considerably increased fraction of chlorine and sulfur. This is problematic, since the cost of a more expensive gas cleaning can easily negate the advantage of cheaper fuels. Besides investigations on tar reforming, new concepts for desulfurization in particular which should reduce both the consumption costs and the achieved residual sulfur by a combination of different purification steps are being investigated at the IWT (see Figure 1). >



Moritz Husmann studierte Verfahrenstechnik in Erlangen und beschäftigt sich im Rahmen seiner Dissertation an der TU Graz mit der In-situ-Entschwefelung von Synthesegas aus thermischer Vergasung von Biomasse.

Moritz Husmann studied process engineering in Erlangen and is currently working on his PhD at Graz University of Technology in research on the in-situ desulfurization of synthesis gas derived from thermal gasification of biomass.

Abbildung 1:
Angestrebtes modulares Konzept zur gestuften Entschwefelung mit den jeweiligen Zielwerten am Auslass der einzelnen Entschwefelungsstufen (HDS – Hydrodesulfurierung).

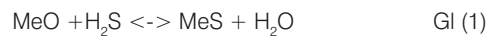
Figure 1:
Pursued concept of gas cleaning for high sulfur-containing fuels with optional steps such as hydrodesulfurization (HDS). The displayed values for sulfur content represent the outlet margins of each process step.

Literatur/Reference:

Husmann, M.; Hoehenauer, C.; Meng, X.; Jong, W. de; Kienberger, T. Evaluation of Sorbents for High Temperature In Situ Desulfurization of Biomass-Derived Syngas. *Energy Fuels* 2014, 28 (4), 2523–2534.

Innovative Gasreinigung: In-situ-Entschwefelung

Ein neuartiges Konzept ist hierbei unter anderem die In-situ-Grobentschwefelung, die durch Zugabe von Adsorbentien in das Bettmaterial der Wirbelschicht bereits im Reaktor eine Einbindung des bei der Vergasung als Schwefelwasserstoff (H_2S) frei werdenden Schwefels gewährleisten soll. Hierfür werden Metalloxide (MeO) eingesetzt, welche nach folgender Entschwefelungsreaktion (Gl 1) unter Bildung von Wasser sulfidiert werden.

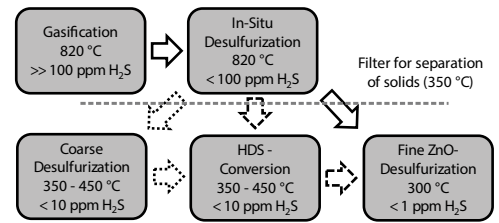


In einem ersten Schritt wurden die im Reaktor vorherrschenden Bedingungen in einer Simulation (Software: FactSage) nachgebildet, um die theoretisch erreichbaren chemischen Gleichgewichte (GGW) für verschiedene MeO zu ermitteln. Die in Abbildung 2 dargestellten Ergebnisse der Simulation zeigen die thermodynamisch erreichbaren Restschwefelgehalte im Synthesegas für verschiedene Adsorbentien.

Es zeigt sich (Abbildung 2), dass unter den Bedingungen im Vergasungsreaktor für die meisten Adsorbentien der erreichbare Restschwefelgehalt dem in Abbildung 1 dargestellten Benchmark-Kriterium für eine In-situ-Entschwefelung nicht genügt. Auffällig ist hingegen eine Schmelzphase von Calciumoxid (CaO) und Bariumoxid (dargestellt als BaO), deren thermodynamisches Gleichgewicht unter $5 \text{ ppm}_v H_2S$ liegt. Würden Restschwefelgehalte in dieser Größenordnung erreicht, wäre die Anforderung an eine Grobentschwefelung mehr als erreicht und ein wichtiger Schritt in Richtung des ökonomischen Einsatzes alternativer Brennstoffe in der Biomassevergasung getan.

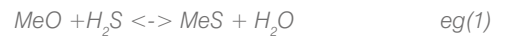
Von der Theorie zur Praxis

Um die in der Theorie vielversprechenden Ergebnisse auch auf ihre Umsetzung in der Praxis hin zu überprüfen, wurde eine am IWT bestehende Vergasungsanlage für die Untersuchung der In-situ-Entschwefelung umgebaut. Dadurch ist es möglich, den Schwefelgehalt im Gas bei der Vergasung von Holzpellets durch die Zufuhr von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) variabel anzuheben, um somit chemische Gleichgewichte der Entschwefelung in einem breiten Spektrum sichtbar zu machen. Die Analyse von Schwefelwasserstoff und



Innovative gas cleaning: in-situ desulfurization

A novel approach includes as a first step the in-situ coarse desulfurization. The concept is a capture of sulfur that is released during gasification as hydrogen sulfide (H_2S) by the addition of sorbents within the bed material of the fluidized bed reactor. For this purpose, metal oxides (MeO) are applied which are sulfided according to the following desulfurization reaction (Eq 1) under formation of water.



In a first step, the prevailing conditions in the reactor were simulated (Software: FactSage) to determine the theoretically achievable chemical equilibria (CEQ) for various MeO . Results of the simulation are depicted in Figure 2 and show the thermodynamically achievable residual sulfur content in the synthesis gas for various sorbents.

As can be seen in Figure 2 most sulfur sorbents do not meet the benchmark for residual sulfur content depicted in Figure 1 for in-situ desulfurization. In striking contrast, a melting phase of calcium oxide (CaO) and barium oxide (shown as BaO) shows a thermodynamic equilibrium below $5 \text{ ppm}_v H_2S$ for the conditions prevailing in the gasification reactor. If residual sulfur contents in this range could be achieved, the requirement for a coarse desulfurization would be more than met and an important step towards the economical use of alternative fuels in the field of biomass gasification would be accomplished.

Bringing theory to application

To verify the promising theoretical results by experimental investigation, a gasification reactor at IWT has been adapted for process application of in-situ desulfurization sorbents. For this purpose a fluidized bed reactor for the gasification of wood pellets has been connected to a test gas rig in order to adjust the sulfur content in the gas by the

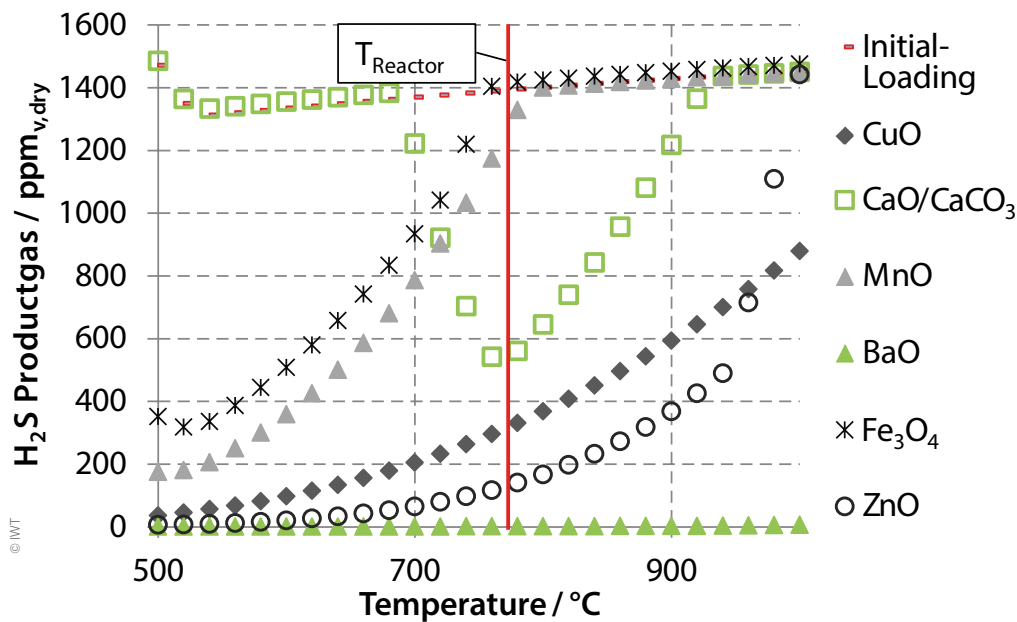


Abbildung 2:
Thermodynamisches Gleichgewicht der Entschwefelungsreaktion (Gl 1) hinsichtlich der im Produktgas vorliegenden Restbelastung an H_2S in Abhängigkeit der Temperatur (simulierte Werte für 40% H_2O).

Figure 2:
Thermodynamic equilibrium of the desulfurization reaction (Eq 1) for various desulfurization sorbents showing the residual content of H_2S in the gas in dependence on temperature. (Simulated values for 40% H_2O).

anderen flüchtigen Schwefelkomponenten erfolgt durch gasförmige Probenahme online über einen Gaschromatographen. Die Untersuchung des Teergehaltes und des Anteils an schwefelhaltigen Teerbestandteilen erfolgt über extraktive Probenahme durch Analyse von Flüssigproben. Die Bandbreite der am IWT vorhandenen Gasanalytik, in Kombination mit einer Vielzahl an langzeitstabilen Vergasungsanlagen verschiedener Leistungsklassen, macht das Institut zu einem besonders geeigneten Standort für die Untersuchung und Weiterentwicklung innovativer Gasreinigungskonzepte. Untersuchungen zur In-situ-Entschwefelung zeigen vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis, wobei eine erste Untersuchungsreihe mit CaO als Adsorbentium durchgeführt wurde und eine Entschwefelung von 1500 auf 500 ppm_v gezeigt werden konnte. Derzeit laufende Untersuchungen mit einem Bariumoxid-basierten Adsorbentium zeigen eine ähnliche Tendenz, wobei bereits eine Entschwefelung von 80 auf unter 60 ppm_v erreicht wurde. ■

supply of carbon disulfide (CS_2). Like this it is possible to investigate chemical equilibria of the desulfurization reaction (Eq 1) in a broad spectrum of sulfur content. The analysis of hydrogen sulfide and other volatile sulfur compounds is carried out by online gaseous sampling using a gas chromatograph. The investigation of the tar content and the proportion of sulfur-containing tar components is carried out by extractive sampling through analysis of liquid samples. The range of the gas analysis infrastructure available at IWT, in combination with a variety of long-term stable gasification plants of different performance scales, qualify the institute as a particularly suitable location for the investigation and development of innovative gas cleaning concepts. Studies on the in-situ desulfurization show promising results regarding the agreement between theory and practice, and a first series of studies using calcium oxide as sorbent was performed and a desulfurization of 1500 to 500 ppm_v could be shown. Ongoing studies using a barium oxide-based sorbent show a similar trend, achieving a desulfurization of 80 to below 60 ppm_v . ■